

**THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE DE LYON**

Délivrée par

**l'École Centrale de Lyon****Spécialité : Matériaux**

Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon

Soutenue publiquement le 15 avril 2016 par

**Mounia BOUSLAH**

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR 5513 CNRS

---

**Elaboration et caractérisation d'une mousse syntactique à base de résine phénolique pour la protection de conduites en acier dans l'industrie pétrolière**

---

*Composition du jury :*

<b>F. JACQUEMIN</b>	Professeur, Université de Nantes	Rapporteur
<b>K. BENZARTI</b>	Directeur de recherche, IFSTTAR	Rapporteur
<b>G. BOITEUX</b>	Directeur de recherche CNRS, Polytech Lyon	Examinateur
<b>M. SALVIA</b>	Maître de conférences, HDR, Ecole Centrale de Lyon	Directeur
<b>I. DESCHERES</b>	Enseignant-chercheur, ITECH-Lyon	Co-directeur
<b>S. BENAYOUN</b>	Professeur, Ecole Centrale de Lyon	Co-directeur
<b>F. METAFIOT</b>	Ingénieur développement, Prezioso Linjebygg	Invité
<b>H. BAURIER</b>	Ingénieur, Metravib, Groupe ACOEM	Invité









## REMERCIEMENTS

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Ce projet de recherche a été proposé par la direction technique du groupe Prezioso Linjebygg à l'initiative du directeur technique Stéphane Randu que je remercie pour la confiance qu'il m'a accordée. Je remercie également le directeur technique du service revêtement Mr Christophe Le Cloarec et l'ingénieur de développement Mr. Franck Métafiot pour leur encadrement. Je suis très reconnaissante envers ce dernier pour son dévouement et son aide lors de la conception des éprouvettes et prototypes industriels, qui ne fut pas une tâche facile.

La thèse a été réalisée en collaboration avec le laboratoire LDTS de l'Ecole Centrale de Lyon et l'Institut Textile et Chimique de Lyon (ITECH).

Je souhaiterais alors vivement remercier ma directrice de thèse, Madame Michelle Salvia, pour son appui scientifique, l'attention qu'elle a apportée au bon déroulement de ce travail et les nombreux conseils qu'elle a su me promulguer pour la rédaction de ce manuscrit. Je n'oublierai pas sa disponibilité et son aide jusqu'au dernier moment, en particulier pour le « marathon » de la dernière semaine. Enfin, je lui suis doublement reconnaissante pour m'avoir permis d'étoffer et de diversifier ma formation initiale n'étant au départ qu'une chimiste. J'ai eu la chance d'avoir une expérience dans l'enseignement grâce à son implication dans l'obtention du poste d'ATER pour finaliser la thèse.

Je tiens aussi à remercier Madame Isabelle Deschères, qui a assuré son rôle de co-directrice de thèse, pour son aide scientifique, ses conseils si précieux et qui a été toujours là à mon écoute, pour me soutenir.

Je remercie également le Professeur S. Benayoun d'avoir été présent pendant ces années de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs F. Jacquemin, professeur à l'Université de Nantes, et K. Benzarti, directeur de recherche à l'IFSTTAR, d'avoir donné de leur temps et disponibilité pour évaluer et corriger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie aussi Madame G. Boiteux pour l'honneur qu'elle me fait d'être dans mon jury de thèse.

Par ailleurs, je remercie aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin dans ce travail. Même s'ils sont très nombreux, je tiens à les citer pour leur faire part de ma gratitude : Messieurs Hugues Baurier et Patrice Dorey, ingénieurs de la société METRAVIB du groupe ACOEM pour l'utilisation de leur montage HFC200 mis au point récemment dans le suivi de polymérisation de la résine phénolique ; Le responsable laboratoires analyses de l'ITECH Mr. Sébastien Mehlen, pour m'avoir

## Remerciements

---

donné toute la liberté d'utilisation de l'analyseur thermogravimétrique ; La technicienne de laboratoire de l'ENTPE Mme Laureen Giraud pour m'avoir accordé de son temps quant à l'utilisation de leur appareil de mesure de la conductivité thermique ; Les différents techniciens de Prezioso pour la conception des bancs d'essai pour la réalisation de tests au feu ; Le centre de formation des pompiers GESIP pour l'utilisation de leur plateforme pour réaliser l'essai d'orientation jet-fire dans les conditions optimales de sécurité ; Au sein de l'équipe du laboratoire LTDS : Notre chef d'équipe Mr. Siegfried Fouvry pour la mise à disposition des équipements nécessaires pour l'accomplissement de ce travail ; Le responsable technique Mr. Bernard Beaugiraud (MEB, infrarouge, diffraction RX) pour son aide technique ; Le technicien de recherche Mr Bernard Jeanpierre pour toutes les pièces, les montages et les découpes de matériaux réalisés, sa réactivité légendaire et sa gentillesse ; La gestionnaire Dominique Vincentelli pour sa convivialité et sa réactivité dans les démarches administratives ; Le stagiaire Kevin Hurion pour son aide en modélisation numérique ; La collègue devenue depuis docteur Camille Flament pour avoir pris le temps de me former sur son montage thermique qu'elle a conçu durant sa thèse ; Le post-doc et cher ami Réda Ourahmoune pour son aide infaillible durant la totalité de la durée de la thèse : formation, relecture de manuscrit, encouragements et ses précieux conseils humains et techniques.

Je n'oublierai jamais les bons moments passés au côté des membres du LTDS en particulier du bâtiment D4, tous les collègues et amis qui m'ont soutenu, encouragé, aidé, accueilli, avec lesquels j'ai eu des échanges fructueux pendant ces années de thèse. Merci à (dans un ordre aléatoire) Sana, Réda, Camille, Fathia, Julie, Pierre, Abdel, Laura, Odin, Anna, Eric, Alix, Sabrina, Julie, Ariane, Matthieu, Mehdi, ...Je remercie aussi les amis hors laboratoire qui m'ont permis de m'échapper de temps en temps et me changer les idées.

Durant ces années de travail acharné, ma famille a été d'une importance capitale ; grâce à leur soutien, leur compréhension et leur affection, ils m'ont aidé à avancer. Merci Papa, Merci Maman, à qui je dédie ce travail, Merci mes sœurs Moufida et Samira et mon frère Hassan pour tout leur amour.

Enfin, je remercie tout spécialement l'homme qui est devenu mon mari bien-aimé, Walid Darwich, pour sa patience, son soutien sans faille, ses encouragements et de m'avoir supporté pendant toutes ces années de thèse. Je le remercie pour avoir toujours trouvé les mots justes dans les moments difficiles et m'avoir apporté le réconfort dont j'avais besoin. Nous attendons avec impatience le joli cadeau de la vie qui arrivera dans quelques mois...

*Mounia Bouslah*





# *Sommaire*

<b>Introduction</b>		<b>7</b>
<b>Chapitre I</b>	<b>Cadre de l'étude</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre II</b>	<b>Formulation des résines phénoliques de type résol</b>	<b>51</b>
<b>Chapitre III</b>	<b>Caractérisation des propriétés thermo-mécaniques des mousses syntactiques</b>	<b>131</b>
<b>Chapitre IV</b>	<b>Evaluation de la performance au feu des mousses syntactiques phénoliques</b>	<b>193</b>
<b>Chapitre V</b>	<b>Essai au feu sur prototype industriel et modélisation numérique</b>	<b>241</b>
<b>Conclusion générale</b>		<b>277</b>
<b>Annexes</b>		<b>285</b>



# Introduction



Les plateformes pétrolières, constructions marines servant à l'exploitation d'un gisement pétrolier, comportent principalement les dispositifs nécessaires pour la phase de forage et d'extraction du pétrole, mais parfois également des équipements destinés à assurer une présence humaine à bord.

Les normes de sécurité liées à la fabrication, l'installation et la mise en œuvre de ces plateformes se sont développées depuis les années 1980, suite à différents accidents mortels liés à l'embrasement de sites dû à des feux torches.

Dans l'environnement industriel, les feux torches appelés également jets enflammés (jet fire) peuvent survenir suite à des fuites accidentelles de fluides inflammables ou à des évacuations intentionnelles de produits résiduels par l'intermédiaire de torchères. Celles-ci sont couramment utilisées dans l'industrie pétrolière pour évacuer sans danger d'importantes quantités de vapeurs inflammables en excès. Ce sont des feux torches contrôlés par l'industriel et qui, par conséquent, représentent peu de dangers pour l'environnement.

En revanche, les feux torches accidentels, résultats de l'inflammation de fuites accidentelles de gaz ou de liquide non contrôlés, peuvent être très dévastateurs en milieu industriel. Ces feux torches éjectent un gaz enflammé à de très grande vitesse générant un effet abrasif et donnant naissance à des flux de chaleur convectif et radiatif intenses. En particulier, ils conduisent à des déformations plastiques et de fluage des structures métalliques qui s'effondrent. Les accidents récents ont conduit les compagnies pétrolières à apporter des solutions de prévention et de protections vis-à-vis de ce risque. Entre autres, l'application d'un revêtement de protection isolante et passive contre l'incendie aux endroits stratégiques paraît être une solution adéquate pour limiter la propagation du feu et retarder l'effondrement de la structure métallique.

L'objectif de la thèse a été de développer une mousse syntactique pour un système d'isolation thermique sandwich multicouche permettant d'assurer la protection de conduites (pipelines) en acier. La matrice de la mousse syntactique choisie est une résine phénolique car elle a une excellente tenue thermique et au feu avec une très faible quantité de fumées et d'émanations toxiques émises. Par ailleurs, sa tendance naturelle à la carbonisation avec la formation d'une structure charbonneuse ou char en fait un bon isolant qui protège le matériau sous-jacent.

Trois problématiques se sont posées afin d'évaluer la performance de la mousse syntactique phénolique et de garantir l'intérêt quant à son utilisation dans le système à développer :

- Maîtrise de sa mise en œuvre ;

- Détermination des propriétés mécaniques, thermiques et thermomécaniques dans les conditions normales d'utilisation ;
- Evaluation de son comportement au feu, soit seul ou intégré dans le système complet sous l'impact d'un feu torche.

En réponse à ces problématiques, le travail de recherche s'est orienté sur une caractérisation complète d'une mousse syntactique phénolique pour laquelle une formulation a été retenue. Les différentes caractéristiques obtenues ont permis d'alimenter un modèle numérique afin de prédire le niveau de protection atteint par le système développé face à un feu torche. Afin de mieux clarifier la démarche suivie dans cette étude, le manuscrit a été divisé en cinq chapitres différents :

Le **Chapitre I** présente le cadre de l'étude, c'est-à-dire l'environnement industriel d'une plateforme offshore pétrolière en introduisant les risques d'incendie et la description du phénomène de feu torche.

Le **Chapitre II** s'intéresse au mécanisme de réticulation du système phénolique afin de pouvoir adapter la formulation aux exigences de mise en œuvre et contrôler la qualité et les performances finales de la mousse syntactique phénolique fabriquée.

Le **Chapitre III** est dédié à la caractérisation thermique, mécanique et thermomécanique de la mousse syntactique dont une formulation adéquate a été retenue. Elle s'est basée sur une étude de la relation microstructure-propriété c'est-à-dire sur l'effet de la présence des microsphères sur le comportement du matériau phénolique.

Le **Chapitre IV** est consacré exclusivement à l'étude du comportement au feu de la mousse syntactique phénolique.

Le **Chapitre V** finalise le projet en étudiant la performance au jet fire d'un prototype industriel multicouche complet. Un banc d'essai instrumenté a donc été mis au point en respectant les exigences imposées par une norme afin de simuler simultanément en condition réelle une sollicitation thermique et mécanique résultant d'une flamme jet de gaz de propane à haute pression. Un modèle numérique a été proposé comparativement aux résultats de cet essai.

# Chapitre I : Cadre de l'étude



1. CONTEXTE INDUSTRIEL .....	15
1.1. L'exploitation pétrolière offshore.....	15
1.2. Risques d'incendie sur les plateformes offshore .....	18
1.3. Description du phénomène de feu torche ou jet fire.....	20
1.3.1. Conditions d'occurrence d'un jet fire.....	20
1.3.2. Impact d'un feu torche sur l'environnement .....	21
1.4. Influence du feu sur le comportement mécanique des structures métalliques.....	23
1.5. Moyens de protection vis-à-vis du feu .....	24
2. SYSTEME D'ISOLATION THERMIQUE DE PROTECTION PASSIVE INCENDIE.....	26
2.1. Descriptif.....	26
2.2. Cahier des charges pour un système PPI.....	27
3. ETAT DE L'ART DE LA COUCHE D'ISOLATION THERMIQUE EN MILIEU OFFSHORE .....	30
3.1. Introduction .....	30
3.2. Transferts de chaleur des matériaux isolants.....	31
3.3. Systèmes isolants thermiques en milieu offshore.....	32
3.4. Mousse syntactique phénolique.....	41
3.4.1. Généralités.....	41
3.4.2. Microsphères en verre creuses.....	42
3.4.3. Choix de la composition de la mousse syntactique phénolique .....	44
3.4.4. Procédé de mise en œuvre .....	44
4. POSITIONNEMENT DE LA PROBLEMATIQUE DE LA THESE.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	48



Ce chapitre a pour objectif de présenter le contexte industriel et les risques d'incendie sur une plateforme offshore. Il s'agit d'évaluer l'impact du phénomène du feu torche sur les structures métalliques afin de proposer une solution adéquate quant à leur protection. L'étude sera axée sur les conduites en acier non immergées. Pour cela, un état de l'art sur les systèmes isolants thermiques utilisés en milieu offshore a été réalisé. Il a permis de montrer l'intérêt de l'utilisation de la mousse syntactique phénolique dans un système isolant ignifuge.

### 1. CONTEXTE INDUSTRIEL

#### 1.1. L'exploitation pétrolière offshore

Face à la croissance de la demande mondiale d'hydrocarbures, l'industrie pétrolière s'est lancée dans la conquête des fonds marins. L'exploitation offshore des hydrocarbures remonte aux années 1930 dans la lagune de Maracaibo (Venezuela) et sur les côtes américaines du golfe du Mexique. La forte élévation des cours mondiaux des hydrocarbures, à partir de 1973 après le premier choc pétrolier, a rentabilisée l'exploitation sous-marine, pourtant cinq à six fois plus coûteuse que celle des gisements continentaux les plus favorables. Ces gisements très spécifiques sont devenus un enjeu clé de l'augmentation de la production.

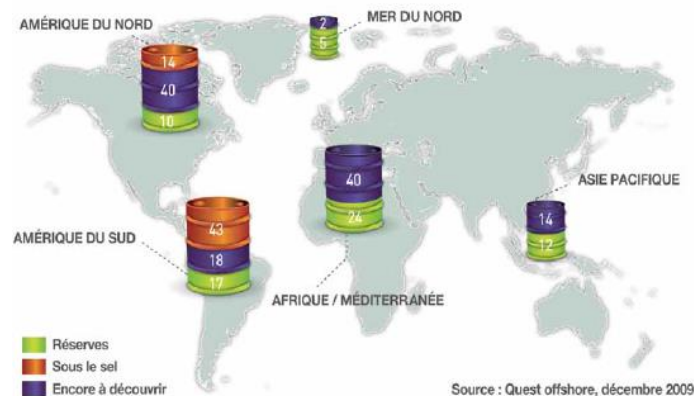


Figure 1 – Réserves mondiales en offshore (en milliards de barils).

L'offshore représente 20 % des réserves mondiales de pétrole et 30 % de celles de gaz (Figure 1). Initiée dans les années 1980, l'exploration de l'offshore profond a commencé à porter ses fruits au tournant du siècle. Depuis, la production de ce pétrole des grandes profondeurs n'a cessé de croître. La production offshore actuelle représente 30 % de la production mondiale de pétrole (avec 25 millions de barils par jour) et 27 % de celle de gaz.

Ce vaste territoire du « grand profond » est encore peu exploré mais présente un potentiel extraordinaire. Les bassins sédimentaires à potentiel pétrolier (épaisseur de sédiment supérieure à 2000

m) correspondent à environ :

- 12 % de la surface de la Terre en ce qui concerne l'onshore ;
- 7 % pour l'offshore jusqu'à 1500 m de profondeur d'eau ;
- 4 % pour l'offshore au-delà de 1500 m de profondeur d'eau ;

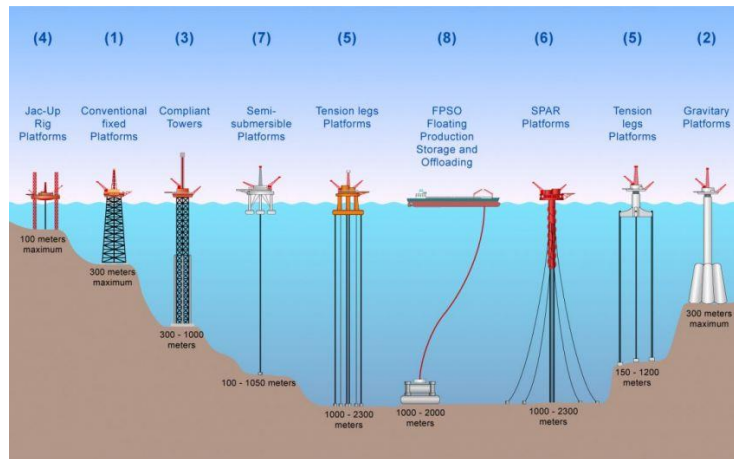
Les potentialités pétrolières de l'offshore profond sont principalement situées au niveau du Golfe du Mexique, de la marge atlantique du centre du Brésil, du Nigeria, de l'Angola et de l'Égypte (Delta du Nil). Environ 450 champs ont été découverts, dont 38 % dans le golfe du Mexique aux États-Unis, 26 % dans le golfe de Guinée en Afrique et 18 % au Brésil.

Lors de forages offshore, une plateforme est mise en place, c'est une unité permettant à la fois d'extraire, produire ou stocker le pétrole et/ou le gaz situés en haute mer (Figure 2). Elle supporte principalement les dispositifs nécessaires pour la phase de forage et d'extraction du pétrole, ainsi que parfois des équipements destinés à assurer un hébergement du personnel d'exploitation. Certaines plateformes permettent de transformer le pétrole, le gaz ou les condensats de gaz naturel extraits, de façon à ce qu'ils soient plus faciles à transporter.



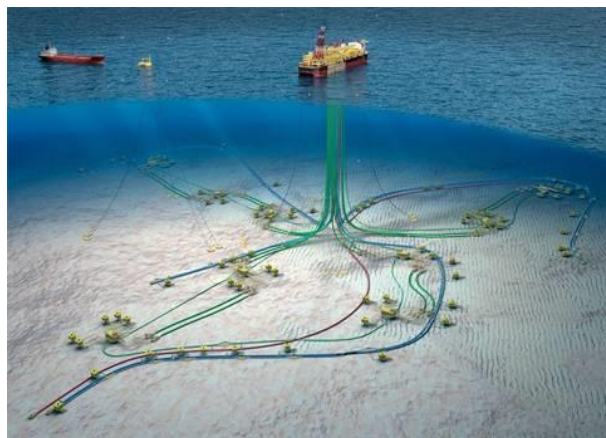
**Figure 2 – La plateforme de forage pétrolier de la société Lukoil au nord de la mer Caspienne [1].**

Les risers sont des composants clés du système de forage puisqu'ils relient le fond de la mer à la plateforme pétrolière afin de faire remonter le pétrole ou le gaz exploité à la surface. La configuration des risers diffère suivant les types de plateformes qui sont adaptés en fonction de la profondeur du gisement (Figure 3). La plupart des plateformes fixes sont utilisées en mer peu profonde. Ces plateformes s'appuient sur le fond et peuvent donc être reliées de façon rigide aux têtes de puits et aux pipelines. Au-delà de 300 m de profondeur, l'exploitation se fait avec des installations flottantes. Dans ce cas de figure, les installations de tête de puits lui sont reliées par des risers flexibles.



**Figure 3 – Les différents types de plateformes offshore en fonction de la profondeur du gisement [2].**

Un riser peut donc être rigide (tube en acier) ou flexible (tuyau armuré). Il existe aussi des risers combinant les technologies de conduite rigide et de conduite flexible que l'on appelle les risers hybrides. La Figure 4 illustre le plan de développement du champ de Dalia, Bloc 17 de la société Total en Angola avec la présence des types de conduites.



**Figure 4 – Schéma de développement du champ de Dalia, Bloc 17 en Angola (Image Total).**

A la surface, suivant le type de plateforme, différentes unités, fixes ou flottantes, peuvent subsister. Elles permettent selon leur rôle de traiter le pétrole et le gaz du fond afin de permettre leur séparation avant de les envoyer vers une unité de stockage ou vers un pipeline d'exportation. Lorsque les hydrocarbures sont amenés à la surface, une unité de traitement permet de séparer les phases liquides et gazeuses et d'enlever l'eau de la phase liquide. Une fois le gaz et le pétrole séparés, il faut les rendre propres au transport par pipeline ou par tanker de stockage pour les acheminer vers une raffinerie. Ces services sur site conduisent alors en surface à un réseau de conduites de plusieurs dizaines de kilomètres (Figure 5).



Figure 5 – Unité de traitement d'eau (Image Suez Environnement – Degrémont).

### 1.2. Risques d'incendie sur les plateformes offshore

Les risques potentiels dans le milieu offshore sont nombreux et peuvent rapidement dégénérer en accident grave : les éruptions sous-marines, la fuite d'un riser ou d'un pipeline, un incendie, les explosions, les collisions avec des navires, les accidents d'hélicoptère, la chute d'objet, les défaillances structurales, ou encore le chavirement de la plateforme. Parmi tous les événements accidentels, l'incendie est le plus fréquemment rapporté [3, 4].

Le haut degré de risque associé aux incendies dans le domaine des plateformes pétrolières est dû à leur situation insulaire, leur aménagement congestionné, les voies d'issues de secours difficiles et bien sûr à l'inflammabilité des produits extraits, les hydrocarbures. Depuis la destruction de la plateforme Piper Alpha (Occidental Petroleum) en mer du Nord en 1988 avec 167 employés tués [5], de nombreuses études sur les feux spécifiques aux plateformes offshore ont été réalisées [6]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence la dangerosité du feu dit torche ou « jet fire » du fait de sa puissance.

Ce type de feu est une flamme de diffusion turbulente résultant de la combustion d'hydrocarbures libérés en continu dans une direction particulière avec une importante quantité de mouvement [7]. Les deux paramètres importants d'un tel phénomène sont clairement exprimés dans sa définition : une direction et une vitesse significative. Ce feu génère des effets convectifs et radiatifs intenses conjugués à un effet abrasif d'une torchère pouvant alors endommager et remettre en cause l'intégrité des installations structurales soumises à cette flamme. Le flux radiatif émis par la flamme peut aller jusqu'à 300 kW/m<sup>2</sup>.

Les feux torches proviennent en général suite à l'inflammation de fuites accidentelles de fluides inflammables à un raccord ou à une vanne, de parois perforées ou de ruptures de canalisation provoquées par exemple par une corrosion de conduite et/ou des contraintes mécaniques trop fortes ou par une fissure de soudure. La défaillance peut être également humaine provenant de travaux de

maintenance et d'exploitation comme une vanne de purge restée ouverte. La caractéristique particulière du feu torche réside dans sa propension à entraîner des effets dominos sur les équipements alentour par la propagation de l'incendie en occasionnant de graves avaries sur le reste des installations. A titre d'illustration, il peut être à l'origine d'accidents aux conséquences dramatiques tels que le BLEVE (« Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion ») de réservoirs (libération brutale d'une masse de gaz liquéfié en état d'ébullition sous pression, suite à l'éclatement ou la perforation d'une enveloppe de stockage générant des boules de feu), l'explosion de conduites ou la projection de missiles (fragments de canalisation...) à plusieurs centaines de mètre (Figure 6 et Figure 7).

Parmi les conséquences les plus critiques, il convient de citer des pertes humaines et matérielles (effets dominos) pouvant entraîner une perte de production, et plus grave une propagation à d'autres installations [8, 9]. Les impacts économiques et environnementaux sont donc considérables.

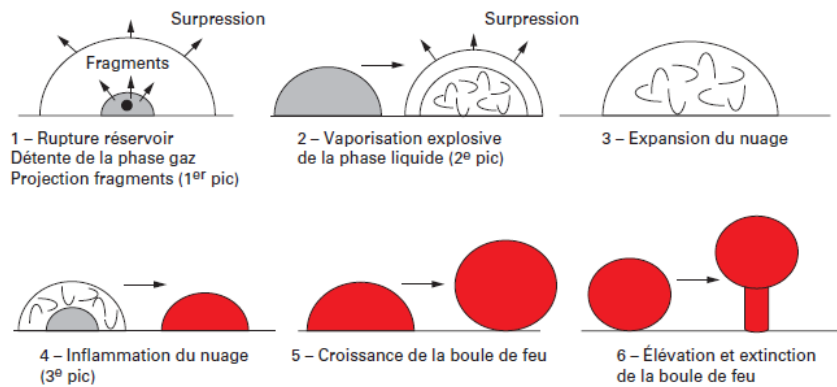


Figure 6 – Déroulement du phénomène de BLEVE (« Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion ») [9].

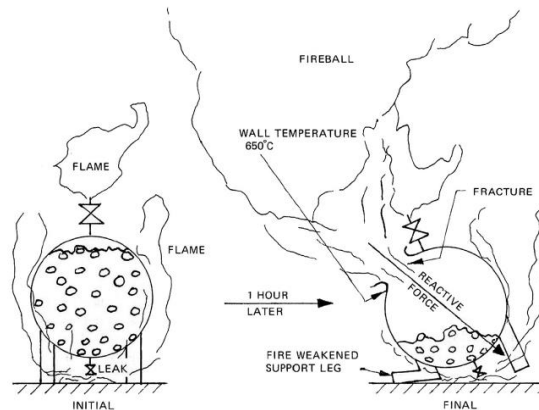


Figure 7 – Illustration du phénomène de BLEVE (« Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion ») [10].

### 1.3. Description du phénomène de feu torche ou jet fire

#### 1.3.1. Conditions d'occurrence d'un jet fire

Lorsqu'un jet liquide ou gazeux de combustible issu d'une fuite accidentelle émerge d'une canalisation ou d'un orifice et pénètre dans l'air ambiant au repos, l'air se mélange au combustible par l'effet d'entraînement et de diffusion. Si ce mélange s'enflamme, le feu torche prend naissance sous la forme d'une flamme de diffusion turbulente (Figure 8).

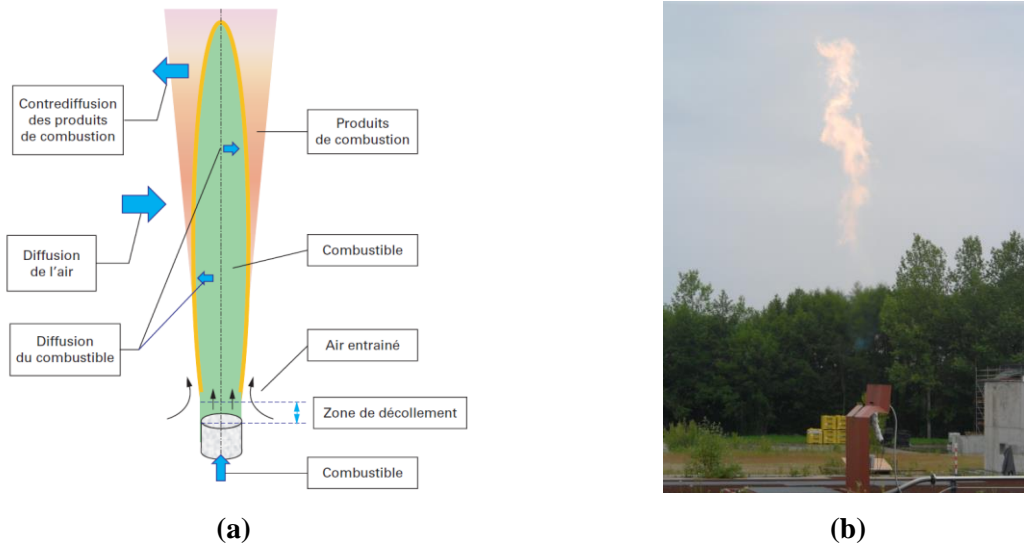


Figure 8 – (a) Schématisation d'une flamme de diffusion [11] et (b) Photographie prise d'un feu torche sur la base d'essai du laboratoire EFECTIS.

Les produits enflammés sont divers et peuvent être des gaz tels que l'hydrogène, le propane, l'acétylène ou l'huile de lubrification [8]. A 1 m du point d'éjection, la vitesse de la flamme peut garder une vitesse de 14 à 20 m/s [12] ce qui implique un grand nombre de Reynolds  $Re$  du fait des très faibles viscosités dynamiques des gaz considérés, et donc un régime turbulent. Ce critère a pour équation :

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad Eq. 1$$

Avec

- $\rho$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg/m}^3$ )
- $v$  : vitesse du fluide (m/s)
- $D$  : diamètre de l'orifice de sortie (m)
- $\mu$  : viscosité dynamique (Pa.s)

Dans ces conditions, le nombre de Nusselts, lié au coefficient de transfert thermique par convection  $h$  ( $\text{W/m.K}$ ), pour un écoulement turbulent autour d'une conduite tubulaire s'écrit [13] :

$$Nu = 0,43 + 0,0265 Re^{0.81} Pr^{0.31} \quad Eq. 2$$

Avec le nombre de Prandtl :

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad Eq. 3$$

- Et
- $\lambda$  : conductivité thermique du gaz considéré (W/m.K)
  - $c_p$  : capacité thermique massique du gaz (J/kg.K)
  - D : diamètre de l'orifice de sortie (m)
  - $\mu$  : viscosité dynamique (Pa.s)

Pour un feu torche de propane, les caractéristiques sont référencées dans le Tableau 1.

Propriétés du gaz de propane	
Masse volumique	1,8988 kg/m <sup>3</sup>
Chaleur spécifique à pression constante $c_p$	74,3 J/mole.K
Chaleur spécifique à volume constant $c_v$	65,4 J/mole.K
Masse molaire	44,096 g/mole
Viscosité dynamique	7,47 $\mu$ Pa.s
Conductivité thermique	15,65 mW/m.K
Coefficient de convection thermique	127,3 W/m <sup>2</sup> .K

Tableau 1 – Propriétés du gaz de propane [14].

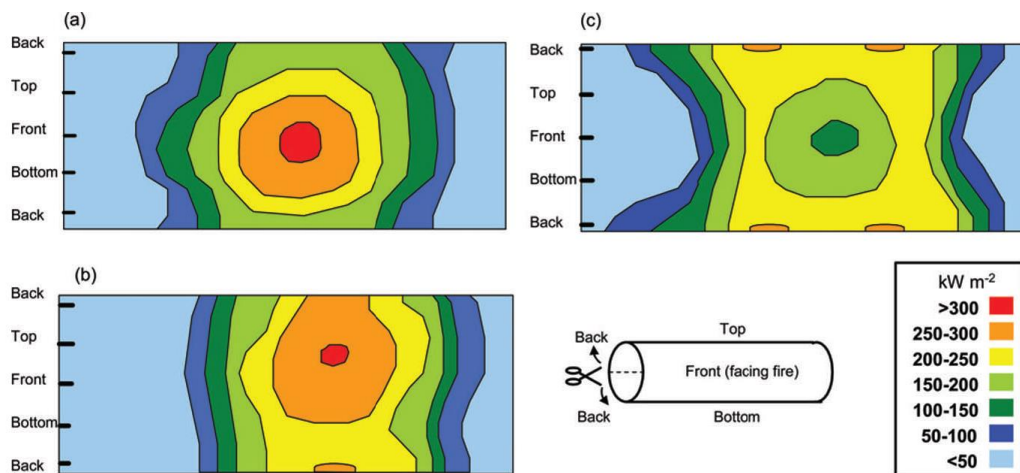
### 1.3.2. Impact d'un feu torche sur l'environnement

Un feu torche, de par sa forte puissance thermique, est susceptible d'avoir des effets dévastateurs sur des cibles environnantes (structures, personnes), même éloignées. Afin de déterminer ces effets, il faut tenir compte des deux modes de transfert de chaleur caractéristiques de ce type de feu que sont le rayonnement et la convection forcée liée à la quantité de mouvement du jet en sortie d'orifice.

La fraction radiative émise par une flamme de diffusion turbulente est généralement inférieure à la fraction convective. Elle varie suivant la nature du combustible et la vitesse du jet en sortie d'orifice. Par ailleurs, un combustible susceptible de former une grande quantité de suie aura une fraction radiative plus élevée du fait de la propension des suies à rayonner. En effet, le rayonnement issu d'une flamme provient essentiellement des suies incandescentes portées à haute température. Lorsque la turbulence d'un jet de gaz s'accroît, la fraction radiative du feu de torche qui en résulte diminue pour deux raisons :

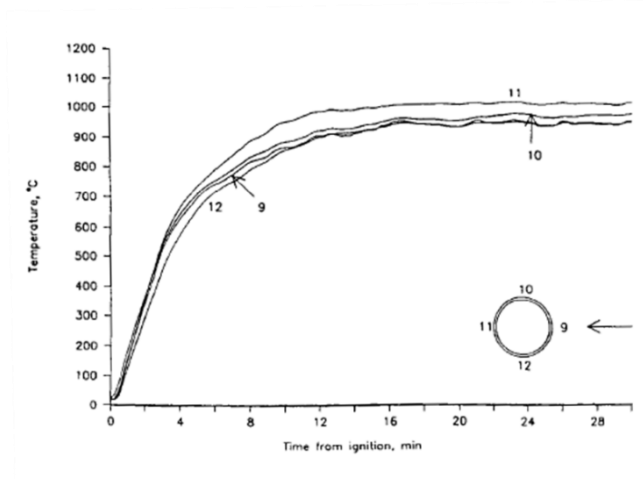
- d'une part, les transferts thermiques convectifs avec le milieu ambiant sont favorisés ;
- d'autre part, une meilleure combustion du gaz est favorisée, ce qui freine la formation de suie.

Si la cible (humaine ou matérielle) n'est pas dans l'environnement proche de la flamme celle-ci ne reçoit qu'un flux radiatif, alors que dans le cas où une cible est directement touchée par la flamme celle-ci est soumise à la fois aux flux radiatifs et convectifs. Le flux de chaleur total subi par une cible dépend de la distance qui sépare la cible de la flamme et la configuration de la cible. La Figure 9 montre, par exemple, le flux de chaleur total subi par un cylindre horizontal (pipeline) atteint perpendiculairement par un jet de flamme horizontal de gaz à haute pression pour différentes distances (entre la cible et l'orifice de sortie de la flamme) [15]. La surface cylindrique est présentée plate en déroulant le cylindre par une découpe à l'arrière. Lorsque la conduite est située à 21 m (vers l'extrémité de la flamme), les flux de chaleur maximums sont observés au point d'impact sur la partie avant de la conduite ; à 15 m, les charges thermiques sont relativement uniformes autour du tuyau alors qu'à 9 m, les flux de chaleur sont plus importants à l'arrière du point d'impact de la flamme due au rayonnement important de l'extrémité de la flamme.



**Figure 9 – Variation du flux de chaleur total sur la surface d'une conduite selon la distance de sortie de la flamme (a) conduite à 21 m ; (b) conduite à 15 m ; (c) conduite à 9 m [15].**

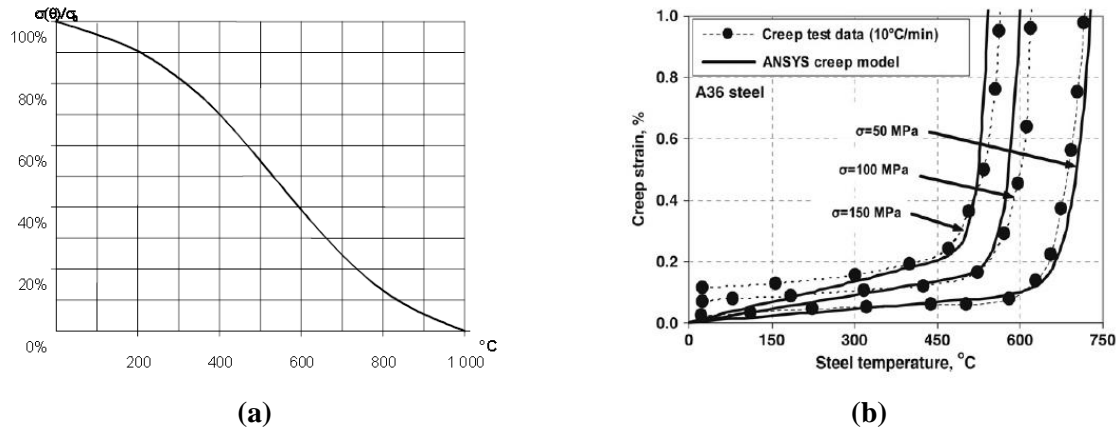
Ce dernier résultat est confirmé [7] par le suivi de température le long d'un pipeline à proximité de la source en fonction du temps. En effet, comme en témoignent les températures plus élevées sur la Figure 10, la partie arrière de la cible tubulaire (position 11) reçoit un flux de chaleur incident plus important.



**Figure 10 – Suivi de la température en fonction du temps à différentes positions d'un pipe dévoré par les flammes d'un feu torche [7].**

### 1.4. Influence du feu sur le comportement mécanique des structures métalliques

Les structures métalliques en acier constituent les installations majeures des plateformes offshore (équipements, pipeline, charpente...). L'acier est incombustible, mais possède une forte conductivité thermique ( $\lambda_{\text{acier}} = 45 \text{ W/m/K}$ ) ce qui conduit, en cas d'incendie, à un échauffement rapide de l'ensemble. Les caractéristiques mécaniques des aciers sont dépendantes de la température. La Figure 11 – (a) représente, par exemple, pour un acier de construction l'évolution du rapport entre la limite d'élasticité à une température donnée et celle à la température ambiante en fonction de la température [16]. Cette figure montre qu'à  $T = 450^\circ\text{C}$  la limite d'élasticité diminue d'environ 40 %. Sous l'effet de températures suffisamment élevées, les structures métalliques peuvent donc subir une déformation plastique, mais aussi des déformations de fluage (Figure 11 – (b)). Le fluage d'un acier c'est-à-dire sa capacité à se déformer plastiquement dans le temps sous charge statique même inférieure à la limite d'élasticité est négligeable à température ambiante. En revanche, le fluage doit être pris en considération dès que la température est de l'ordre ou supérieure à  $0,3 T_f$  (où  $T_f$  est la température de fusion de l'alliage) [17]. Les déformations se développent d'autant plus rapidement que les contraintes appliquées sont élevées et le processus de fluage peut éventuellement conduire à la rupture. La structure en acier soumise à haute température ( $>450\text{-}500^\circ\text{C}$ ) n'assurera plus sa fonction portante et s'effondrera [18, 19]. Le cas le plus connu médiatiquement associé à cet effet est l'effondrement des tours jumelles à New-York (2011).



**Figure 11 – Effets de la température (a) sur la limite d'élasticité ( $\sigma$ ),  $\sigma_0$  représente cette valeur dans les conditions ambiantes [16] et (b) sur la résistance à la déformation due au fluage d'un acier courant de construction [17].**

### 1.5. Moyens de protection vis-à-vis du feu

Au cours d'un accident associé à un feu, des moyens de protection peuvent être mis en place par les services de secours ou même directement par les employés travaillant sur l'installation :

- Coupure de l'alimentation en produits inflammables ;
- Mise en place d'un périmètre de sécurité et évacuation ;
- Refroidissement des structures situées autour par des lances d'incendie déjà installées ou par les avions bombardiers d'eau.

Cependant, ces moyens ne sont pas suffisants. En raison de l'environnement encombré d'une plateforme offshore et de sa situation isolée en pleine mer, l'arrivée des secours et l'évacuation du personnel est souvent tardive. Des effets dominos peuvent avoir lieu pouvant aller jusqu'à l'effondrement complet de la structure métallique de la plateforme.

L'accident de la plateforme Deepwater Horizon en avril 2010 dans le Golfe du Mexique est un exemple récent pour lequel le forage d'un puits d'exploration a été brusquement interrompu par l'explosion et l'incendie de la plateforme (Figure 12). Cette catastrophe a entraîné la mort de onze employés, et la plus grande marée noire de l'histoire de l'industrie pétrolière avec 780 000 m<sup>3</sup> de pétrole rejetés, un coût global pour la compagnie BP estimé entre 31 et 48 milliards de dollars pour couvrir notamment l'indemnisation des plaignants, le coût de l'endigement et du nettoyage de la marée noire, et le montant des amendes.



**Figure 12 – Explosion de la plateforme Deepwater Horizon (BP) en avril 2010 dans le Golfe du Mexique [20].**

Cet accident a mis en évidence la nécessité de revoir en profondeur les risques associés au forage offshore et a conduit les compagnies pétrolières à modifier leurs pratiques de sécurité. Des progrès ont été réalisés dans la gestion des risques liés à ces activités, notamment par les retours d'expériences sur de telles catastrophes.

Une des solutions pour assurer la sécurité des personnes et des matériels au sein d'une plateforme pétrolière est alors d'appliquer une protection isolante et passive contre l'incendie dite PPI (Protection Passive Incendie) aux endroits stratégiques (pipelines en particulier). La protection passive doit permettre de limiter la propagation du feu, sa durée mais aussi par sa fonction isolante de retarder l'effondrement de la structure en acier en maintenant pour une durée suffisante sa température en-deçà d'une température critique. En outre, elle doit faire face à l'effet abrasif d'un feu torche.

L'objet de la thèse a alors consisté à développer un nouveau système d'isolation PPI en particulier pour les risers et les pipelines non immergés (Figure 13) en se référant aux règles récentes de conception concernant les PPI établies par un des principaux groupes pétroliers [16].



**Figure 13 – Une partie de riser non immergée [21].**

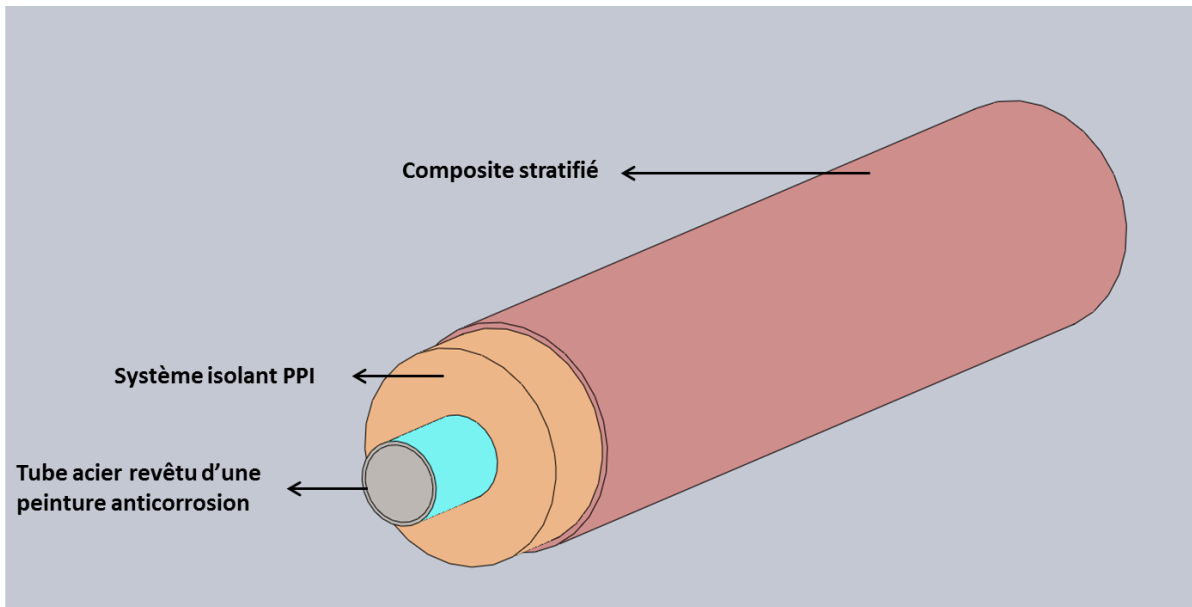
## 2. SYSTEME D'ISOLATION THERMIQUE DE PROTECTION PASSIVE INCENDIE

### 2.1. Descriptif

Les systèmes de revêtement des pipelines pour la protection incendie sont des structures sandwichs qui se composent principalement de trois ensembles (Figure 14) :

- **Un revêtement (primaire) appliqué** directement sur le pipeline en acier **dont la fonction est d'assurer la protection anticorrosion de celui-ci;**
- **Un système isolant et ignifuge** (cœur) qui peut être constitué de différents matériaux assemblés entre eux.
- **Une couche protectrice en composite stratifié** qui possède le rôle de **bouclier thermique et mécanique.**

La Figure 14 présente une représentation 3D du système d'étude.



**Figure 14 – Représentation 3D du système d'isolation thermique PPI.**

La conception de ces protections passives incendie (PPI) doit répondre à différents critères pour satisfaire les contraintes associées à l'environnement et l'exploitation dans le cadre d'une exploitation pétrolière en milieu offshore [16]. Un cahier des charges fonctionnel présenté ci-après a donc été établi.

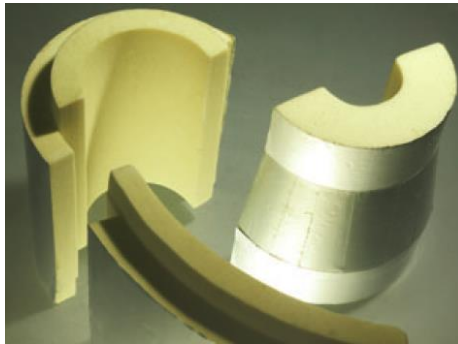
### 2.2. Cahier des charges pour un système PPI

#### Mise en œuvre

La mise en œuvre d'un système PPI doit être simple, rapide en limitant autant que possible les phases manuelles afin d'obtenir le meilleur rendement de production et des caractéristiques mieux contrôlées. Le système doit pouvoir être directement mis en œuvre sur site ou en atelier (Figure 15), avec éventuellement un cœur préfabriqué sous forme de demi-coquilles qui seront ensuite directement posées et collées sur les conduites tubulaires (Figure 16). Le processus final doit être réalisé à température ambiante, aucun moyen de chauffage ne pouvant être employé. Par ailleurs, les travaux de maintenance (réparation) devront être aisés en cas de défauts (fissures) ou de corrosion du pipeline revêtu. Enfin, le choix des matériaux doit prendre en compte les risques HSE associés à leur utilisation aussi bien vis-à-vis de l'opérateur que de l'environnement.



**Figure 15 – Atelier dédié à la pré-isolation de lignes de GNL (Gaz Naturel Liquéfié) à base de mousse de polyuréthane (Image Prezioso Linjebygg).**



**Figure 16 – Demi-coquilles en mousse de polyuréthane pour l'isolation de lignes de GNL (Image Prezioso Linjebygg).**

#### Masse ajoutée

La masse ajoutée par le système PPI devra être limitée afin de ne pas surcharger les lignes de risers déjà très lourdes en employant des matières à faible masse volumique en quantité minimale.

### **Propriétés dans les conditions normales d'utilisation**

Les systèmes PPI doivent en condition normale d'utilisation satisfaire à différents critères thermique et mécanique.

#### *Isolation thermique*

La température des fluides (pétrole brut) sortant du gisement peut atteindre près de 150°C. Durant le transport via les pipelines, ces effluents pétroliers doivent rester à une température supérieure à 40°C afin d'éviter la formation d'hydrates de méthane (complexe CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O) et de bouchons de paraffine et d'asphaltènes associée à une baisse de viscosité due au refroidissement de ces effluents. Ainsi, afin de minimiser la dissipation de chaleur pour garder une viscosité du fluide transporté la plus faible possible, le revêtement des conduites doit remplir la fonction d'isolant thermique (isolation passive). Cela évite la mise en place d'un nombre important de pompes de reprise et permet le maintien d'un débit suffisant et durable (« flow assurance »).

#### *Tenue mécanique*

Le système PPI doit pouvoir supporter durant les opérations de mise en œuvre et en service en milieu marin des contraintes mécaniques fortes (marées, tempêtes, houle, courants, vent, vagues, vibrations induites par l'écoulement, chute d'objet). Les critères de résistance à la traction, à la compression, à la flexion et au choc sont à considérer, ainsi que l'adhérence entre les couches.

Compte tenu des coûts et de la difficulté d'accès aux équipements offshore, tout doit être mis en œuvre pour garantir la durée de vie des infrastructures offshore et donc des systèmes d'isolation PPI. Elle est définie à 20 ans. La durabilité est donc un paramètre crucial, mais difficile à appréhender, surtout pour de telles durées de vie, des effets couplés associés aux différentes contraintes à la fois mécaniques et environnementales pouvant intervenir. Un des mécanismes principaux qui gouvernent les propriétés à long terme des structures offshore et qui doit être analysé est le comportement au fluage des revêtements. En effet, ceux-ci peuvent subir des contraintes en compression dues au poids de l'acier dans le cas d'un pipeline horizontal (Figure 17), ou au niveau des supports et en flexion entre ces appuis, pouvant conduire à des déformations (Figure 18) et éventuellement des dommages sévères.

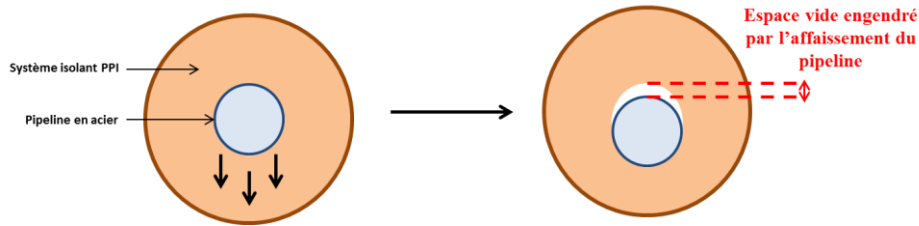


Figure 17 – Phénomène de fluage en compression du système isolant PPI sous la charge du pipeline en acier.

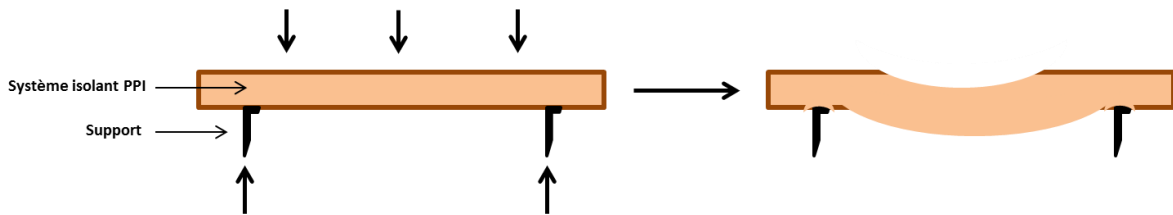


Figure 18 – Phénomène de fluage en flexion du pipeline protégé par le système isolant PPI au niveau l'appui des deux supports et du poids du pipeline.

### Comportement au feu pendant un jet fire

Les principales caractéristiques qui doivent être analysées afin d'optimiser le comportement au feu d'un système PPI sont :

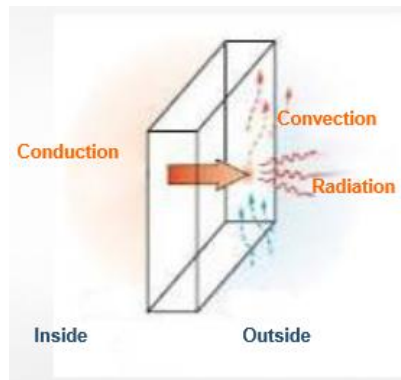
- *La réaction au feu* qui intègre les différentes propriétés d'un matériau contribuant au développement d'un incendie : la combustibilité, l'inflammabilité, la production de particules et/ou gouttelettes enflammées ainsi que le dégagement de gaz et de fumées. Concernant les fumées, deux critères essentiels sont à prendre en compte : l'opacité et la toxicité de celles-ci. En effet, dans la grande majorité des cas, l'intoxication par inhalation de fumées est la principale cause de mortalité chez les victimes d'incendie. L'évacuation doit se faire dans une atmosphère respirable et claire.
- *La résistance au feu* qui caractérise le temps pendant lequel les éléments de protection conservent leurs caractéristiques mécaniques et d'isolation afin que la stabilité des éléments de structures soit assurée pendant toute la durée nécessaire pour l'arrivée des secours et l'évacuation complète du personnel avant l'effondrement de la structure métallique. Ce temps doit être au moins de 2 heures. Par conséquent, en cas d'incendie, le système PPI doit :
  - résister aux contraintes mécaniques liées principalement au choc thermique, à l'impact de la flamme de et aux différences de coefficients de dilatation des différentes couches et à l'érosion apportée par la flamme jet fire.

- conserver un fort pouvoir isolant c'est-à-dire une conductivité thermique très faible jusqu'à des températures élevées afin de protéger le substrat en acier pour qu'il ne dépasse pas la température maximale de surface de 200°C.

### 3. ETAT DE L'ART DE LA COUCHE D'ISOLATION THERMIQUE EN MILIEU OFFSHORE

#### 3.1. Introduction

Les échanges thermiques sont des phénomènes de transfert d'énergie sous forme de chaleur. Ils peuvent se faire selon trois modes : la conduction, la convection et le rayonnement, chaque mode de transport de chaleur étant caractérisé par une équation de flux de chaleur (Figure 19).



**Figure 19 – Mécanismes de transfert de chaleur.**

- Le mode de transmission par conduction caractérise essentiellement les transferts de chaleur dans les corps solides sans déplacement appréciable des particules par contact d'atome à atome ou entre corps solides en contact de proche en proche.
- La convection est le transfert de chaleur d'un point à un autre dans un fluide avec déplacement de matières, des efforts de faible intensité étant suffisants à mettre en mouvement les particules constituant le fluide. La convection intervient entre une paroi et le fluide environnant.
- Le rayonnement thermique est un transfert de chaleur d'un corps à un autre, sans aucun contact entre eux. En effet, il s'agit d'un rayonnement électromagnétique et par conséquent ne nécessite pas de support pour la propagation (peut avoir lieu dans du vide). Les caractéristiques du rayonnement dépendent de la température et des propriétés physiques et de l'état de la surface émettrice (émissivité).

### 3.2. Transferts de chaleur des matériaux isolants

Un matériau isolant réduit, par sa présence, les échanges thermiques à travers la paroi sur laquelle il est placé. Au sein d'un tel matériau les trois mécanismes de transfert de chaleur peuvent avoir lieu.

Pour un milieu matériau solide homogène à l'échelle microscopique et isotrope, le phénomène se réduit à la conduction thermique. La transmission de la chaleur se fait de la partie chaude à la partie froide. Elle s'appuie sur la loi de Fourier énonçant que « flux surfacique est proportionnel au gradient de la température », ce qui se traduit en chaque point d'un corps par la relation :

$$\Phi = -\lambda \frac{\delta T}{\delta x} \quad \text{Eq. 4}$$

Avec  $\Phi$  : densité de flux thermique (W/m<sup>2</sup>)  
 $T$  : température (K)  
 $\lambda$  : conductivité thermique du matériau considéré (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

La conductivité thermique  $\lambda$  est une caractéristique intrinsèque du matériau contrairement à la mesure du coefficient de transfert thermique qui caractérise la perte thermique globale d'un système isolant (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering). Elle peut dépendre d'une multitude de facteurs : la nature des matériaux, la température, la pression, l'humidité, etc. À noter que plus un matériau est isolant, plus sa conductivité thermique est faible.

Le flux de chaleur  $\Phi$  traversant une paroi d'épaisseur  $e$  et de surfaces  $S$  maintenues à la température  $T_c$  et  $T_f$  est en régime permanent égal à :

$$\Phi = \lambda \frac{S}{e} (T_c - T_f) = \frac{S}{R} (T_c - T_f)$$

Avec  $R=e/\lambda$  : résistance thermique (m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup>) qui traduit la capacité d'un matériau à résister à la transmission de chaleur.

Dans le cas des matériaux solides homogènes à l'échelle microscopique non conducteurs, comme les céramiques ou les polymères, le mode principal de transmission de la chaleur est assuré par le mouvement des atomes c'est-à-dire par la structure du matériau. Ce mouvement induit des modes propres de vibration des atomes ou phonons (quantum d'énergie). La conductivité thermique augmente avec le libre parcours moyen des phonons entre deux collisions. Le libre parcours moyen est limité par les collisions des phonons avec la surface, les défauts (les interfaces, les impuretés, les défauts cristallins (dans le cas des cristaux) et les phonons eux-mêmes [22]. Il diminue aussi en présence de désordre à l'échelle atomique ; c'est la raison pour laquelle la conductivité thermique est

plus faible (de l'ordre de 10 fois) dans le cas de matériaux amorphes (verre inorganique, polymères,...).

Les fluides du type gaz dont l'air ( $\lambda_{\text{air}} = 0.02\text{W/m.K}$ ) sont les substances présentant les conductivités thermiques les plus faibles. C'est la raison pour laquelle les systèmes isolants sont principalement des matériaux hétérogènes avec une phase solide à faible  $\lambda$  et un gaz interstitiel en fraction volumique importante, sous forme de structures poreuses. Cependant, la conduction thermique d'un isolant hétérogène poreux n'est pas uniquement fonction de celles de ces constituants et de leurs fractions. Elle dépend aussi, en particulier, de l'organisation du réseau poreux, de la taille et de la forme des pores. En effet, des mouvements de convection naturelle peuvent avoir lieu au sein d'une porosité (cellule, volume d'air ou autre gaz) en présence d'une différence de température, ce qui aura pour effet d'augmenter le transfert thermique. Par ailleurs, l'air est transparent au rayonnement. L'architecture du matériau isolant poreux (porosité, degré de division de la phase solide, résistance thermique de contact entre particules et ou fibres, ...) doit donc être optimisée de manière à ce que la phase solide puisse jouer le rôle d'écran au rayonnement et gêner au maximum le développement de mouvements thermoconvectifs [23, 24]. Différents auteurs ont montré que pour éviter ces mouvements, il faut soit augmenter la masse volumique, soit diminuer la taille des porosités. Pour les isolants alvéolaires classiques, même pour les matériaux à fort taux de porosité et de faible masse volumique, l'expérience montre que l'influence de la convection naturelle est pratiquement négligeable sur l'augmentation du transfert de chaleur.

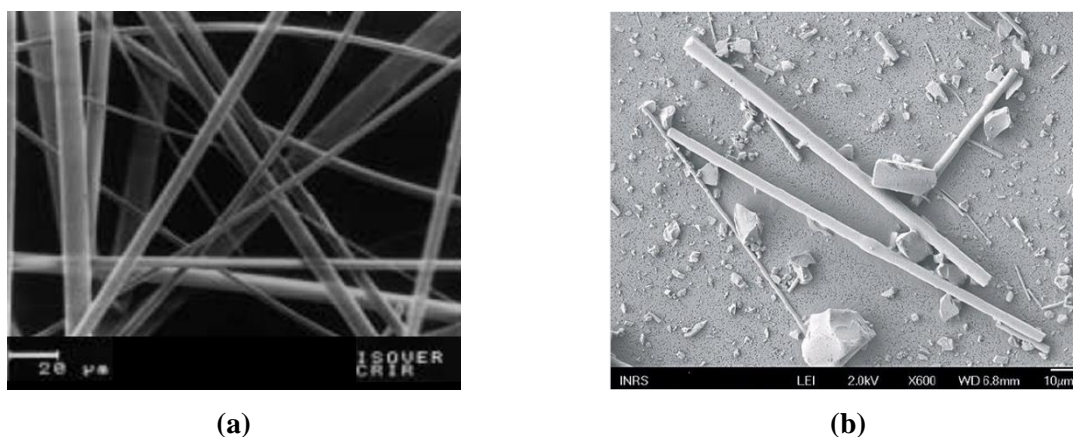
### 3.3. Systèmes isolants thermiques en milieu offshore

La principale propriété des systèmes de protection passive contre l'incendie est la capacité à maintenir les infrastructures en acier des plateformes offshore en-dessous des températures pouvant conduire à l'écroulement de la plateforme. Les systèmes isolants passifs les plus utilisés en milieu offshore se présentent sous forme de structures fibreuses, cellulaires ou granulaires. Ces structures doivent être en outre ignifuges. Pour le choix du système, il faut également prendre en compte la force de la flamme d'un jet fire et l'environnement agressif (corrosion, climat).

- **Isolants à structure fibreuse** [23-30]

Les matériaux isolants fibreux dans le cas des milieux offshore sont réalisés à partir de laine minérale ou de fibres céramiques (Figure 20). Les laines minérales sont obtenues par fusion à 1 450°C, à partir de mélange de sable et de verre recyclé (laines de verre) ou de roches volcaniques (basalte, laines de roche) suivi d'un processus de centrifugation et d'étirage conduisant à des fibres discontinues de diamètre moyen 3 à 7  $\mu\text{m}$  et de longueur moyenne 250  $\mu\text{m}$  [28]. Les fibres peuvent être conditionnées

sous forme d'un matelas de fibres arrangées de manière aléatoire en utilisant un liant organique en général de type formo-phénolique ou en vrac. Les matelas peuvent être empilés les uns sur les autres ou transformés en modules divers (coquille par exemple) par compactage, pressage, ... Les fibres en vrac sans liant peuvent être utilisées en pulvérisation (flocage). Les fibres céramiques sont élaborées par fusion d'un mélange d'oxydes (alumine et silice) dans la gamme 1540-2090°C ou d'argiles qui est transformé en fibres par centrifugation ou soufflage. Celles-ci sont ensuite refroidies très rapidement de manière à être amorphes, et donc présenter un caractère isolant supérieur. Elles sont ensuite conditionnées soit sous forme de nappes aiguilletées ou en vrac. Les fibres ont des diamètres moyens de 1 à 3  $\mu\text{m}$  et de longueur variable [28].



**Figure 20 – Matériaux fibreux : (a) laine de verre [23] (b) fibres céramiques [30].**

Le type de matériau constituant la fibre, la longueur et le diamètre des fibres déterminent les caractéristiques thermiques du revêtement. Quelle que soit la méthode de mise en place sur les structures à protéger, les fibres sont positionnées de manière aléatoire les unes par aux autres principalement dans un plan parallèle à la surface à protéger. Il en résulte un système alvéolaire anisotrope de très faible masse volumique et très faible conductivité moyenne de 0,04 W/m.K [29]. La Figure 21 donne la conduction thermique apparente verticale  $\lambda_v$  (écoulement perpendiculaire au plan de l'isolant) d'une laine de verre à l'état sec en fonction de sa masse volumique (ou sa porosité) à température ambiante. Elle montre l'importance des contributions relatives de la conduction gazeuse interstitielle, de la conduction solide et du rayonnement interstitiel qui augmente avec la porosité. La conduction thermique apparente horizontale  $\lambda_h$  (écoulement parallèle au plan de l'isolant) est plus élevée que  $\lambda_v$  et la différence augmente avec la masse volumique du fait d'une contribution croissante de la phase solide [24].

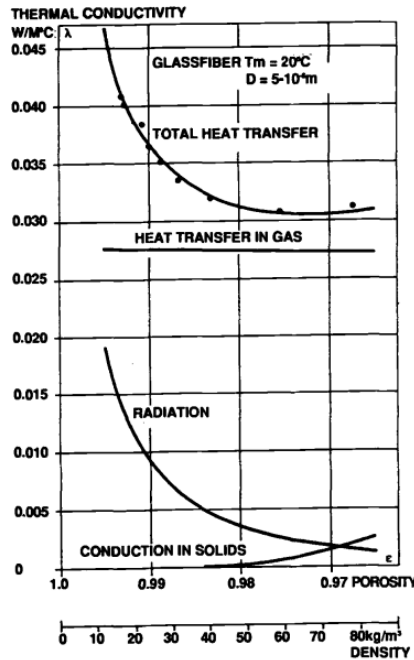


Figure 21 – Décomposition de la variation de la conductivité thermique d’une laine de verre en fonction de la porosité suivant les trois contributions : conduction dans le gaz, conduction solide (dans les fibres) et rayonnement [29].

Ces fibres sont incombustibles et ne contribuent pas à la propagation des incendies ; les laines minérales sont utilisables jusqu’à 850°C et la fibre céramique jusqu’à une température d’environ 1000°C au-delà de laquelle elles recristallisent. Les laines minérales sont non hydrophiles et non capillaires. Elles reprennent faiblement l’humidité et donc conservent leur conductivité en milieu humide. En revanche, pour une utilisation en tant qu’isolant thermique extérieur, il est préférable qu’elles soient revêtues d’un voile de verre non tissé qui empêche le passage des infiltrations d’eau liquide accidentelles ou d’impuretés qui ont tendance à diminuer la résistance thermique. La présence de la couche de verre permet aussi d’augmenter les propriétés mécaniques qui sont relativement faibles (résistance à la compression : 50 à 100 kPa pour une déformation de 10 %).

Elles sont principalement utilisées comme systèmes d’ignifugation passive lorsque l’isolation thermique est une exigence supplémentaire. Cependant, les principaux inconvénients de ces isolants sont les risques de toxicité et cancérigènes qui se sont avérés récemment entraînant une utilisation de plus en plus restreinte.

- **Isolants à structure granulaire** : Produits cimentaires légers [31-33]

Ces produits dits « bétons légers » sont des matériaux composites formés de ciment (gypse, plâtre, silicate de calcium), d’eau et d’agrégats légers (perlite et vermiculite). Ces bétons légers sont projetés

directement sur le substrat en acier ou posés en bloc. La vermiculite est un minéral hydraté en feuillet (silicates d'aluminium-fer-magnésium) qui s'exfolie lorsqu'il est chauffé au-dessus de 900 à 1000°C. Il en résulte un matériau stratifié de couches parallèles avec de l'air entre celles-ci de faibles masse volumique (60-80 kg/m<sup>3</sup>) et conductivité thermique (0,062W/mK). La perlite est une roche volcanique siliceuse amorphe dont le volume augmente jusqu'à 4 à 20 fois lorsque le matériau est chauffé au-delà de 1000°C par vaporisation de l'eau (2 à 5 % d'eau). Il en résulte un matériau poreux de faible masse volumique (32-150 kg/m<sup>3</sup>) et conductivité thermique (0,035-0,06 W/mK).

Exposés au feu, ces produits réagissent par vaporisation de l'eau retenue dans le revêtement sous l'effet de la chaleur et permettent ainsi de maintenir la température à environ 100°C jusqu'à ce que toute l'eau s'évapore. Ensuite, ils agissent comme un isolant thermique. Etant essentiellement inorganiques, ces matériaux ne brûlent pas et ne produisent pas de fumées ou de vapeurs toxiques. Cependant, lors de la déshydratation, ils se rétractent et aux dilatations différentielles des constituants solides s'ajoutent les surtensions créées par la formation et la migration de la vapeur d'eau. Ils peuvent présenter des phénomènes d'éclatement, ce qui en fait de mauvais candidats dans le choix d'un système isolant PPI pouvant subir un jet fire. A la mise en œuvre de ce type de revêtement, lors de l'étape du séchage par évaporation de l'eau, les risques de fissurations sont importants et difficilement contrôlables. Un test sur la fabrication d'un ciment phosphatique inorganique a abouti à un matériau fortement endommagé (Figure 22). De plus, son poids reste trop élevé vis-à-vis du cahier des charges.



**Figure 22 – Mise en œuvre d'un revêtement à base de ciment phosphatique inorganique.**

- **Isolants à structure cellulaire :** Mousses expansées

Il s'agit de matériaux, verre inorganique ou polymères expansés. La méthode la plus classique consiste à mélanger au polymère, prépolymères ou verre un système chimique qui libère un gaz (CO<sub>2</sub>).

Le comportement des matériaux cellulaires en compression s'avère remarquable comparé à leur masse volumique très faible. Leur légèreté s'explique par le fort taux volumique de porosité du matériau qui peut être déterminé par la relation suivante :

$$\phi = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_s} \quad \text{Eq. 5}$$

Avec  $\rho_m$  : masse volumique de la mousse  
 $\rho_s$  : masse volumique du solide qui la compose.

Ils montrent une grande capacité d'absorption. Les réponses typiques en compression de trois types de mousse à fort taux de porosité : élastomère, élastoplastique et fragile sont présentées dans la Figure 23.

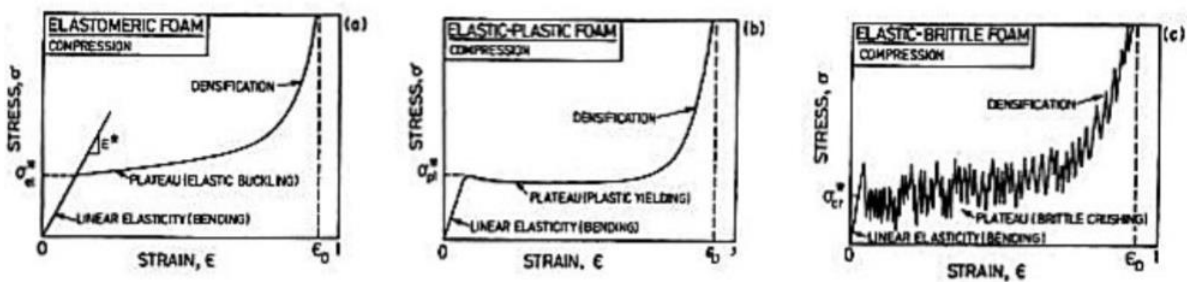
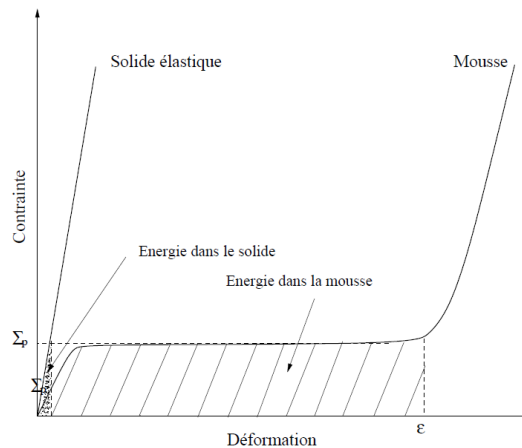


Figure 23 – Courbes schématiques de compression sur différents types de mousse [34].

Les trois comportements montrent une première région linéaire suivie d'un plateau de contrainte avec un léger durcissement et enfin une région où la contrainte augmente considérablement [34].

- Le premier domaine, de faible déformation (moins de 5 % de déformation), est souvent qualifié d'élastique linéaire. Il est associé à une montée initiale relativement raide jusqu'à une charge critique. A partir d'observations microscopiques, Gibson et Ashby [34] ont constaté que dans ce domaine, le mécanisme de déformation prédominant est la flexion des arêtes et l'étirement des parois si les cellules sont fermées.
- Le second domaine est caractérisé par une chute de contrainte plus ou moins importante, liée à la rupture simultanée de plusieurs cellules. Cela est alors suivi d'une succession de flambages élastiques et de ruptures fragiles, la contrainte oscillant autour d'une valeur moyenne avec une légère augmentation. Ce plateau de contrainte, durant lequel les cellules sont successivement rompues (les débris comblant la porosité dans le volume d'échantillon intact), est aussi appelé "palier d'écrasement". L'effondrement des cellules par écrasement fragile est en lien avec la stabilité des structures minces.

De ce fait, c'est le long plateau de la courbe contrainte-déformation qui permet une grande absorption d'énergie à contrainte presque constante. Il s'agit de l'énergie par unité de volume nécessaire pour déformer un matériau jusqu'à une valeur donnée  $\varepsilon$  et elle correspond à l'aire sous la courbe contrainte-déformation jusqu'à cette valeur  $\varepsilon$ . La Figure 24 est un schéma où sont représentées les réponses en compression d'un solide élastique dense et d'une mousse fabriquée à partir de ce solide. Les énergies absorbées par unité de volume sont les aires hachurées. On voit que pour une même contrainte, une mousse absorbe une quantité d'énergie beaucoup plus importante que celle absorbée par le solide qui la compose. Ce qui implique que, pour la même quantité d'énergie absorbée, la mousse produit un moindre pic de contrainte.



**Figure 24 – Schéma de courbes de contrainte-déformation d'un solide élastique et d'une mousse du même solide, montrant l'énergie par unité de volume absorbée à la contrainte du plateau [35].**

- Enfin, le dernier domaine observé sur les courbes contrainte-déformation correspond à une phase de densification où toutes les cellules se sont écroulées sur elles-mêmes. Les arêtes et les parois des cellules entrent en contact, et la mousse approche le comportement du matériau dense, la porosité étant complètement comblée.

Le verre cellulaire est très utilisé dans l'isolation thermique de conduites. Sa structure est caractérisée par de fines parois de cellules de verre hermétiquement closes (Figure 25) ce qui en fait à la fois un matériau très léger et un très bon isolant thermique étanche à l'eau [36, 37].

Il peut aussi assumer le rôle de pare-vapeur en empêchant le cheminement et la condensation de la vapeur d'eau dans les parois qui pourrait faire perdre sa qualité isolante. Il est incombustible grâce à sa composition en verre pur et ne dégage aucune fumée toxique. Son étanchéité à l'air est aussi un frein à la propagation du feu (pas d'effet de cheminée).

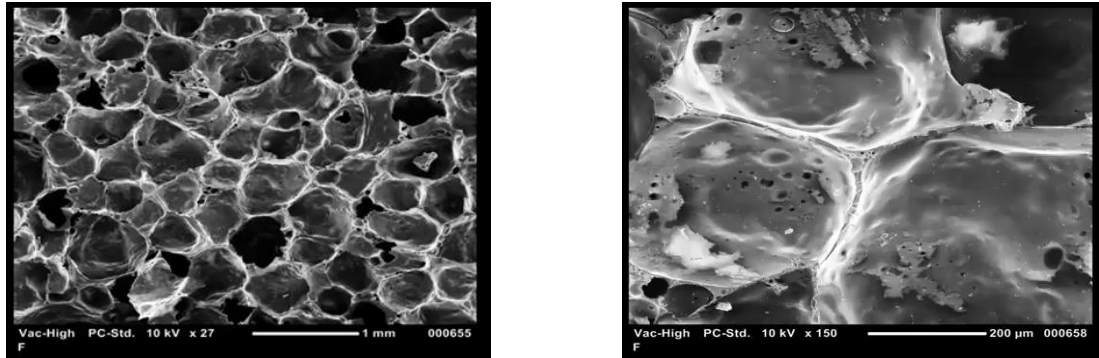


Figure 25 – Microstructure du verre cellulaire par microscopie électronique à balayage [38].

Par ailleurs, il présente un comportement élasto-fragile en compression [34, 39]. Il se déforme considérablement à faible niveau d'effort. La Figure 26 présente les étapes associées au comportement d'un matériau cellulaire fragile à la compression uni-axiale.

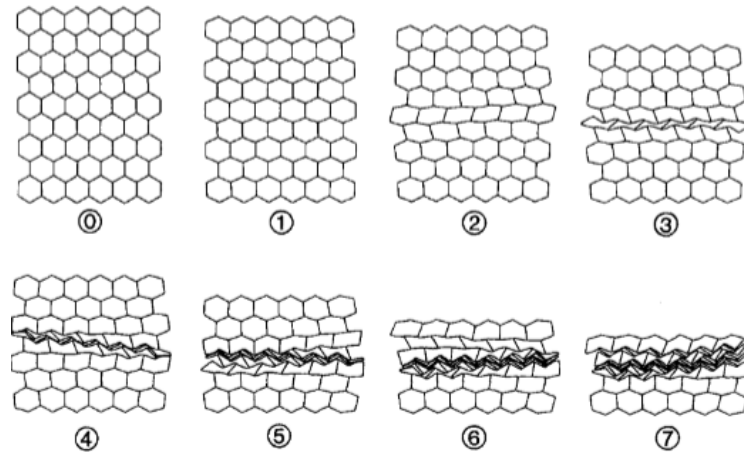
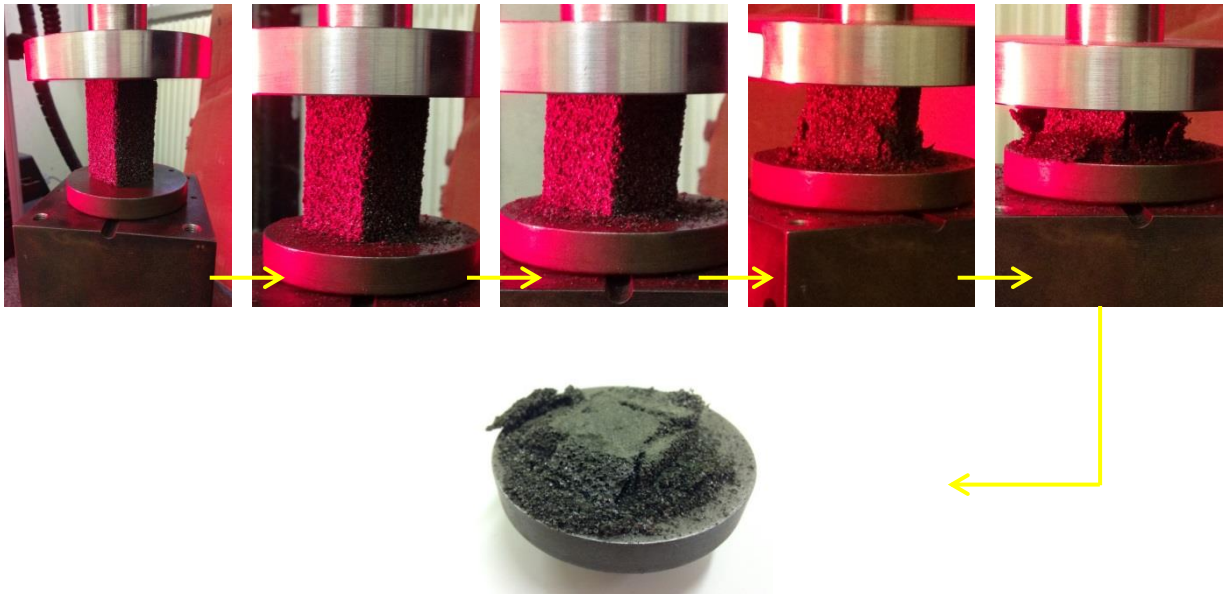


Figure 26 – Etapes associées au comportement d'un matériau cellulaire fragile à la compression uni-axiale [34].

Sa réaction face à l'écrasement est bénéfique dans le cas de notre configuration car en cas d'un impact de flamme issue du jet fire, le matériau cellulaire ne s'effondre pas, il subit un écrasement avec compactage et reste en place. Aucun flambement n'a lieu pour lequel le matériau a tendance à fléchir et à se déformer dans une direction perpendiculaire à l'axe de compression. Ce comportement est par ailleurs favorisé par l'aspect confiné du système. Cependant, il reste très fragile, son utilisation seule est donc compromise même avec un stratifié pour supporter l'impact d'une flamme issue d'un jet fire.

Un essai de ce type a été réalisé sur un verre cellulaire commercial (Figure 27).

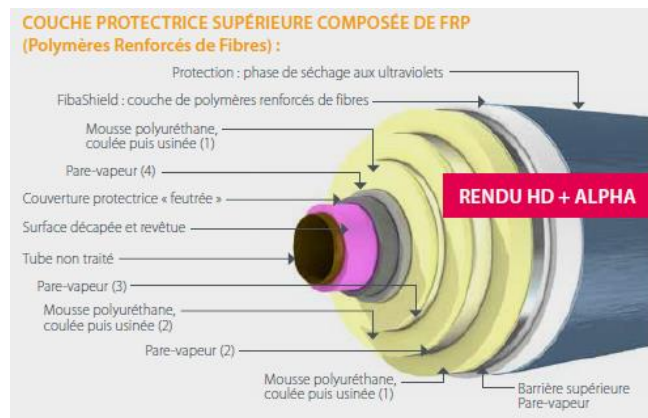


**Figure 27 – Evolution des dimensions et de l'aspect de l'éprouvette de verre cellulaire au cours de l'essai de compression uni-axiale.**

Les mousses organiques telles que les mousses rigides à alvéoles fermées de polyuréthane (PUR) et polyisocyanurate (PIR) [40, 41] sont relativement présentes dans le milieu offshore pour l'isolation thermique des pipelines en raison de leurs faibles masses volumiques. Ces mousses rigides sont principalement utilisées comme matériaux d'âmes en plusieurs couches coulées sur le pipeline en rotation puis expansées (Figure 28) ou déposées en bloc rigide. Néanmoins, ces matériaux sont combustibles et se décomposent à 200°C-250°C avec un dégagement de fumées toxiques. Sans renfort, ils ne présentent aucune résistance face à la force abrasive d'une flamme de jet-fire. Ils sont souvent protégés de pare-vapeur et de composites stratifiés (tissu de verre imprégné de résine époxy) qui empêchent le passage de l'humidité entre les couches de PIR/PUR et peuvent se comporter comme une première barrière mécanique et thermique (Figure 29). L'ajout d'additifs ignifugeants dans les polymères permet d'améliorer leur comportement au feu mais l'absence de renfort ne garantit pas une forte résistance au jet fire.



**Figure 28 – Application en coulée et expansion de la mousse PIR (Image Prezioso Linjebygg).**



**Figure 29 – Système d'isolation thermique développé par Prezioso Linjebygg.**

La mousse phénolique présente le meilleur choix dans l'emploi des mousses alvéolaires pour son excellente tenue thermique. Du fait de sa forte teneur en cycles aromatiques, la résine phénolique a une tendance naturelle à la carbonisation avec la formation d'une structure charbonneuse poreuse ou char qui isole et protège le matériau sous-jacent [42]. Par ailleurs, elle est auto-extinguible et dégage de très faible quantité de fumées et d'émanations toxiques à l'exposition du feu [43]. Ces caractéristiques en font un système idéal pour la protection contre le feu. Néanmoins, le char mécaniquement fragile nécessite l'introduction de charges renforçantes afin d'assurer une intégrité structurale à haute température sous l'effet d'un jet fire.

Aujourd'hui, deux revêtements de protection ignifuges émergent sur le marché offshore pour leur excellent comportement au feu. Il s'agit des matériaux intumescents [44], qui s'expansent sous l'effet de la chaleur mais qui ne sont pas destinés à l'isolation thermique dans les conditions de service, et les mousses syntactiques phénoliques.

Un système bicouche constitué d'une mousse syntactique et d'un stratifié phénolique s'est révélé être efficace dans la protection de risers non immergés contre le jet fire. En revanche, la formulation de la mousse conduit à une pâte dont l'application est réalisée manuellement par l'opérateur (Figure 30). Cela implique un travail lent et fastidieux. Le projet de thèse s'intéresse donc à la formulation et la mise en œuvre d'une mousse syntactique phénolique coulable afin de pouvoir l'injecter dans un moule autour du tuyau à protéger.



Figure 30 – Application manuelle de la mousse syntactique phénolique [45].

### 3.4. Mousse syntactique phénolique

#### 3.4.1. Généralités

Une mousse syntactique (du grec « sun-taktikos » qui signifie « avec ordre » [46]) est composée de charges sphériques creuses et de matrices variables selon l'application souhaitée. Elle a donc une structure différente d'une mousse obtenue par expansion. C'est une mousse solide rigide dont les cavités, appelées microbulles [47], sont limitées par des parois et donc isolées les unes des autres (porosité fermée et non connectée, diamètres de 10 à 200 microns). La Figure 31 présente la structure d'un échantillon de mousse syntactique par reconstruction 3D des images de tomographie 3D-RX.

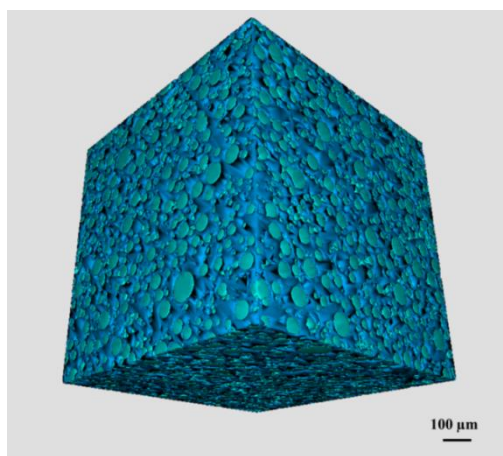


Figure 31 – Reconstruction 3D des images de tomographie 3D-RX de la mousse syntactique d'étude.

Les mousses syntactiques en particulier à microsphères de verre sont largement utilisées depuis plusieurs décennies dans les industries navale et pétrolière pour leurs propriétés de bonne tenue à la pression et de flottabilité [47, 48]. Les cavités d'air présentes au sein des charges sphériques (diamètre de l'ordre de quelques dizaines de microns et épaisseurs de paroi de l'ordre du micron) confèrent également à la mousse syntactique de bonnes propriétés d'isolation thermique, ce qui en fait un matériau de choix pour l'isolation de pipelines. Dans l'industrie aéronautique, elles servent de

matériaux de densification ou bien de planches usinables pour la fabrication de moules pour composites structuraux polymérisés en autoclave.

Les microsphères creuses peuvent être en verre, en polymères, en céramique, en carbone ou même en métal [49] et de différents diamètres. Les mousses obtenues à partir de microsphères en polymère ont des propriétés mécaniques peu satisfaisantes. En effet, la charge et la matrice ont des propriétés trop proches pour que la charge joue son rôle de renfort. Les microsphères céramiques existantes dans le marché ont une masse volumique trop élevée ( $2,4 \text{ g/cm}^3$ ) et ne sont pas appropriés malgré leur forte résistance à la compression ( $> 415 \text{ MPa}$ ) et à haute température ( $> 1000^\circ\text{C}$ ). Les microsphères en carbone appelées carbosphères sont encore peu commercialisées. Elles sont pour la plupart obtenues à partir de la carbonisation de microsphères phénoliques leur conférant une masse volumique très faible de  $0,15 \text{ g/cm}^3$  mais une résistance mécanique inférieure aux microsphères en verre. Le choix s'est donc porté sur ces microsphères en verre largement commercialisées.

En ce qui concerne les matrices, elles peuvent être des thermoplastiques (polyéthylène, polypropylène,...) ou des thermodurcissables (époxy, polyuréthane, polyimide, organosilicone, phénolique ou oligoester, voire des caoutchoucs) [48].

Ruckebusch [47] évoque deux types de méthode possibles de fabrication. La méthode classique consiste à mélanger les microsphères et la matrice dans un réacteur et à couler ensuite ce mélange dans un moule. Une autre technique consiste à remplir le moule avec les microsphères et injecter ensuite la matrice sous vide, à travers la charge.

### 3.4.2. *Microsphères en verre creuses*

Les microsphères en verre creuses sont la base des mousses syntactiques. La technologie de fabrication a été développée par la société 3M<sup>TM</sup> dans les années 1960, et aujourd'hui ce matériau est utilisé dans les systèmes aérospatiaux et militaires, dans les peintures et les revêtements, les structures marines, l'exploration et la production de gaz et de pétrole (Figure 32).

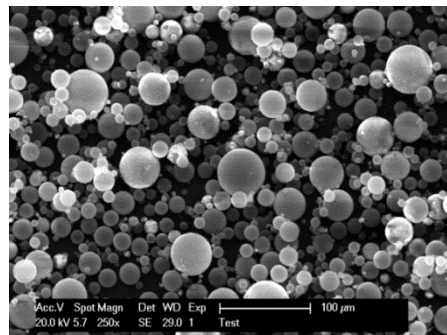
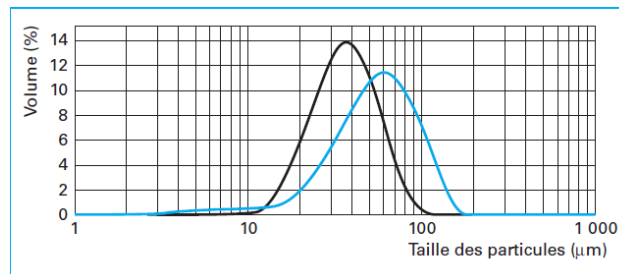


Figure 32 – Image MEB de microsphères en verre creuses.

Différents procédés de fabrication existent [47]. Une technique classique consiste à faire fondre une pâte d'un verre de borosilicate de sodium et de chaux dans un four à verre classique à environ 1000°C et à introduire un agent d'expansion avant un refroidissement rapide. Les grains de verre obtenus sont ensuite broyés jusqu'à obtenir la répartition granulométrique voulue. La poudre de verre est ensuite projetée dans une flamme. Les particules se ramollissent et l'agent d'expansion contenu dans chaque particule de verre se décompose pour former un gaz à l'intérieur du verre pâteux. Ce dernier expande les particules pour former des sphères creuses qui sont ensuite refroidies dans l'air puis collectées dans des cyclones avant passage sur un tamis pour la sélection granulométrique.

Le facteur d'empilement, qui caractérise la compacité d'un échantillon de microsphères est fonction de la répartition granulométrique. Il s'agit d'un facteur sans dimension qui décrit le rapport du volume réel qu'occupe un échantillon sur le volume apparent (volume global). En raison du procédé de fabrication, la taille des particules n'est pas unique (Figure 33). Par analogie avec la cristallographie, des sphères de diamètres identiques présentent une compacité maximale de 0,74 lorsqu'elles sont empilées dans un système soit cubique à faces centrées (cfc), soit hexagonal compact (hc). Tenant compte du fait que les microsphères de petit diamètre vont occuper l'espace laissé entre les particules de plus grand diamètre, une optimisation de la distribution de taille de particule peut se traduire par un facteur d'empilement allant jusqu'à 0,8 - 0,85.



**Figure 33 – Distributions granulométriques typiques de deux échantillons de microsphères 3M™ déterminées par granulométrie laser Mastersizer – Malvern [47].**

Différents grades de microsphères de verre sont disponibles et diffèrent en fonction de leur masse volumique, leur distribution granulométrique et leur résistance mécanique.

On peut noter que, globalement, il y a une relation directe entre la masse volumique réelle des microsphères et leur résistance à la pression isostatique. Elle est liée à l'épaisseur de la paroi de verre des microsphères, fonction croissante de leur masse volumique, selon la relation :

$$e/r = [1 - (\rho_M/\rho_{verre})]^{1/3} \quad \text{Eq. 6}$$

Avec	$e$ :	paroi de verre des microsphères creuses
	$r$ :	rayon moyen de toutes les microsphères
	$\rho_M$ :	masse volumique réelle des microsphères
	$\rho_{verre}$ :	masse volumique réelle du verre (2,54 g/m <sup>3</sup> [50])

La résistance à la pression isostatique augmente donc avec la masse volumique. Les microsphères à haute masse volumique ont des parois épaisses et sont donc plus résistantes que les microsphères légères qui à l'opposé ont des parois minces. Cette notion est également à prendre en compte dans le choix des billes et un compromis doit être pris entre résistance mécanique et masse volumique des microsphères afin de concevoir le produit final avec les propriétés visées.

### ***3.4.3. Choix de la composition de la mousse syntactique phénolique***

Le choix du polymère phénolique paraît être un meilleur compromis par rapport à son comportement au feu. En effet, il possède un fort taux de carbone qui permet de lier les charges sphériques lors de la pyrolyse avec le coke solide (40 à 60 % de la masse initiale), maintenant une certaine intégrité structurale à haute température [42].

La résine phénolique doit avoir une faible viscosité afin que la mousse syntactique soit coulable et une réactivité telle que la mise en œuvre de la mousse syntactique puisse être réalisée à température ambiante par l'opérateur. Un catalyseur acide sera donc ajouté au moment de l'application et la durée de vie en pot du matériau, lié au point de gel de la résine, ne devra pas être inférieure à une heure.

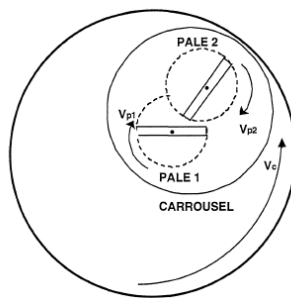
### ***3.4.4. Procédé de mise en œuvre***

La mise en œuvre de la mousse syntactique se déroule en deux étapes. La première consiste au malaxage des différents constituants de la mousse syntactique phénolique (résine, charges, additifs) en un mélange visqueux mais coulable. L'utilisation d'un malaxeur à mouvement planétaire avec deux doubles rubans hélicoïdaux est adaptée pour ce type de mélange (Figure 34).



**Figure 34 – Photographie du mélangeur à mouvement planétaire avec deux doubles rubans hélicoïdaux utilisés pour la fabrication de la mousse syntactique dans le cadre de la thèse.**

Ce mélangeur est nommé ainsi du fait de son double niveau de rotation sur lui-même et autour de la cuve, l'intégralité de la cuve étant alors balayée par l'agitateur [51]. Son système d'engrenage comme décrit sur la Figure 35 permet de développer une grande puissance d'agitation qui est un avantage certain pour le mélange de milieu visqueux. Il permet ainsi une bonne homogénéisation de l'ensemble.



**Figure 35 – Représentation schématique d'un malaxeur à mouvement planétaire [52].**

Le type d'agitateur choisi est le double ruban hélicoïdal (Figure 36) qui permet de mélanger à vitesse lente à faible cisaillement évitant ainsi la rupture des microsphères et du bas vers le haut empêchant l'incorporation de bulles d'air. La présence d'un racloir en bord supplémentaire avec une bande en caoutchouc permet d'éviter le dépôt de matière sur les bords de la cuve qui pourrait donc ne pas être mélangée avec le reste de la formulation. Dans notre cas, la vitesse d'agitation est d'environ de 20 tours par minute.



**Figure 36 – Exemple d'un double ruban hélicoïdal [51].**

La partie haute du mélangeur doit être confinée pour éviter la « projection » de billes dans l'air.

Une fois le mélange terminé, une pompe péristaltique est utilisée pour assurer le transfert et l'injection continu de la mousse syntactique vers un moule fermé autour de la conduite préalablement revêtu de verre cellulaire (Figure 37). Le débit utilisé est de 60 L/h dans notre cas.



Figure 37 – Pompage (a), transfert et injection (b) du mélange de mousse syntactique phénolique.

#### 4. POSITIONNEMENT DE LA PROBLEMATIQUE DE LA THESE

Le projet de la thèse a consisté au développement d'un système d'isolation thermique sandwich à base de mousse syntactique phénolique. Il doit permettre d'assurer la protection de conduites en acier contre l'incendie et l'impact d'une flamme issue d'un feu torche. Le travail de thèse a été essentiellement axé sur l'étude de l'efficacité de la mousse syntactique phénolique à partir d'une analyse de la relation microstructure-propriété.

L'objectif sera surtout d'optimiser les critères suivants :

- ❖ assurer la protection contre l'incendie et l'impact d'une flamme issue d'un jet fire afin de limiter les conséquences du sinistre ;
- ❖ maintenir un rendement thermique à long terme sur des durées d'exploitations longues ;
- ❖ garantir la tenue mécanique, l'étanchéité et l'intégrité du système d'isolation thermique.

La problématique de ce travail s'est ainsi orientée autour de 4 axes principaux :

- **La maîtrise de la formulation et de la mise en œuvre de la mousse syntactique phénolique ;**
- **L'acquisition d'une base de données sur coupons de la mousse syntactique phénolique à partir de la formulation retenue,** l'objectif étant de déterminer les propriétés thermique, thermomécanique, mécanique et au feu de ce matériau. Différents états sont considérés :
  - Etat brut de livraison : état de la mousse syntactique après fabrication ;
  - Etat stabilisé : état de la mousse syntactique soumis à une condition de vieillissement donnée pour évaluer le comportement à long terme de ce composite ;
  - Etat carbonisé : état de la mousse syntactique soumis à un feu.
- **Le passage de l'échelle « coupon » à l'échelle « structure » avec la mise au point d'un essai instrumenté** visant à étudier la performance au jet fire d'un prototype industriel multicouche.
- **Le développement et la validation d'un modèle numérique** alimenté par les essais coupons et prenant en compte le couplage des différents phénomènes physico-chimiques. Il permet de prédire le niveau de protection atteint par le système développé face à un feu torche. La comparaison simulations/expériences à partir d'un essai de feu torche sur prototype est indispensable pour vérifier la validité du modèle numérique.

Tous ces éléments permettront non seulement de discuter de la performance du système d'isolation multicouche avec des voies d'optimisation dont l'étude a été entamée, mais aussi d'établir un modèle de prévision sur la résistance au jet fire du système complet.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Fotin, I. and V. Kulikov, *High-accuracy simulator trains offshore oil platform operators*, in *Offshore Magazine*. 2014.
2. Fondation d'entreprise Alcen pour la Connaissance des Energies. *Plateformes pétrolières*. 2014 [18/09/2015]; Available from: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/plateformes-petrolieres>.
3. Pula, R., et al., *Revised fire consequence models for offshore quantitative risk assessment*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2005. **18**(4–6): p. 443-454.
4. Krueger, J. and D. Smith, *A practical approach to fire hazard analysis for offshore structures*. Journal of Hazardous Materials, 2003. **104**(1–3): p. 107-122.
5. Gautier, Y. *Explosion de Piper Alpha*. 2015 [28 février 2016]; Available from: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/explosion-de-piper-alpha/>.
6. Bull, D. and P. Renwick. *A critical review of post Piper-Alpha developments in explosion science for the offshore industry*. in *Major hazards offshore. Conference*. 2000.
7. Johnson, A., L. Cowley, and H.S. Executive, *OTI 92596: Oil and gas: fires characteristics and impact*. 1992.
8. INERIS, *Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques accidentels (DRA-35), Feu torche*. 2003. p. 72.
9. Iddir, O., *BLEVE - Causes et mesures de prévention*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2015. 21.
10. Marshall, V.C., *Major Chemical Hazards*. 1987: Prentice Hall.
11. Leroy, G., *Feu torche - Accidentologie, description, modélisation*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2010. 12.
12. EFECTIS, *Resistance to jet fires of passive fire protection materials - Numerical evaluation of thermal loads*. 2014.
13. Bianchi, A., Y. Fautrelle, and J. Etay, *Transferts thermiques*. 2004: PPUR presses polytechniques.
14. Air Liquide. *L'encyclopédie des gaz*. 10/09/2015]; Available from: <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?LanguageID=2&CountryID=19&Formula=&GasID=53&UNNumber=>.
15. Lowesmith, B.J., et al., *An Overview of the Nature of Hydrocarbon Jet Fire Hazards in the Oil and Gas Industry and a Simplified Approach to Assessing the Hazards*. Process Safety and Environmental Protection, 2007. **85**(3): p. 207-220.
16. Total, *GS EP SAF 337 - Passive Fire Protection: Basis of design*, in *Exploration & Production - General specification - Safety*. 2012.
17. Kodur, V.K.R. and M.M.S. Dwaikat, *Response of steel beam-columns exposed to fire*. Engineering Structures, 2009. **31**(2): p. 369-379.
18. National Research Council of Canada, *National Building Code of Canada - Revisions and Errata*. 2010.
19. Kelly, F.S. and W. Sha, *A comparison of the mechanical properties of fire-resistant and S275 structural steels*. Journal of Constructional Steel Research, 1999. **50**(3): p. 223-233.
20. AFP, in *Belga News Agency*. 2010.
21. Aker Solutions. *Riser and umbilical analysis*. 18/09/2015]; Available from: <http://www.akersolutions.com/en/Global-menu/Products-and-Services/Maintenance-modifications-and-operations/Technology-services/Riser-and-umbilical-analysis/>.
22. Bonnelle, C., et al., *Les isolants: physique de la localisation des porteurs de charge: applications aux phénomènes d'endommagement*. 2010: Lavoisier.
23. Langlais, C. and S. Klarsfeld, *Isolation thermique à température ambiante. Isolants*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2004. 12.
24. Langlais, C. and S. Klarsfeld, *Isolation thermique à température ambiante. Transferts de chaleur*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2004. 17.
25. Gordon, J., *How to specify intumescent coatings*. Building Engineer, 2008. **83**(9): p. 12-13.
26. Garrett, E.L., *Ceramic fibre materials for fire protection*. Insulation, 1978. **22**(2).
27. Parlor, W.R., *The Utilisation of Mineral Wool for Offshore Fire Protection*. Plastics and Rubber Institute, 1987: p. 26.
28. Barriat, V., *Remplacer l'amiante : nouveaux matériaux, nouveaux risques?* 2003, Fondation Travail Université.
29. Bankvall, C., *Heat transfer in fibrous materials*. Journal of Testing and Evaluation, 1973. **1**(3): p. 235-243.

30. Kerbaol, G., *Fibres autres que l'amiante*, INRS, Editor. 2015.
31. Smith, R., *Sprayed mineral coatings and intumescent coatings for the fire protection of structural steel*. Journal of protective coatings & linings, 2003. **20**(4): p. 12-21.
32. Barber, P., *Offshore Cementitious Passive Fire Protection--a Proven and Cost Effective Solution*. Plastics and Rubber Institute, 1987: p. 8.
33. Shoub, H. *Early history of fire endurance testing in the United States*. in *Symposium on Fire Test Methods*, ASTM STP. 1961.
34. Gibson, L.J. and M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*. Second Edition ed. 1999: Cambridge University Press. 510.
35. Laroussi, M., *Modélisation du comportement des mousses solides à porosité ouverte : une approche micromécanique*. 2002, Ecole des Ponts ParisTech. p. 170.
36. Shaw, M.C. and T. Sata, *The plastic behavior of cellular materials*. International Journal of Mechanical Sciences, 1966. **8**(7): p. 469-478.
37. Gellert, R., *Inorganic mineral materials for insulation in buildings*, in *Materials for Energy Efficiency and Thermal Comfort in Buildings*, M.R. Hall, Editor. 2010, Woodhead Publishing. p. 193-228.
38. Pittsburgh Corning. [cited 2015; Available from: [http://www.industry.foamglas.com/fr/french\\_lt](http://www.industry.foamglas.com/fr/french_lt).
39. Meille, S., et al., *Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(15): p. 3959-3967.
40. Biron, M., *Thermosets and Composites: Technical Information for Plastics Users*. 2003: Elsevier Science. 536.
41. Marotel, Y., *Polyuréthanes*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2000. 18.
42. Mouritz, A.P. and A.G. Gibson, *Thermal Decomposition of Composites in Fire*, in *Fire Properties of Polymer Composite Materials*. 2006, Springer Netherlands. p. 19-58.
43. Mouritz, A.P. and A.G. Gibson, *Fire Reaction Properties of Composites*, in *Fire Properties of Polymer Composite Materials*. 2006, Springer Netherlands. p. 59-101.
44. Goode, M., *Fire protection of structural steel in high-rise buildings*. 2004: Civil Engineering Research Foundation.
45. Advanced Insulation. [cited 2015; Available from: <http://www.aisplc.com/topside.aspx>.
46. Fonblanc, G., *Mousses syndactiques : matériaux composites pour grandes profondeurs*. 1986, Université Bordeaux 1. p. 148.
47. Ruckebusch, J.M., *Microsphères Creuses de Verre Pour Mousses Syntactiques*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2009. 8.
48. John, B. and C.P.R. Nair, *Update on Syntactic Foams*. 2010: iSmithers Rapra Publishing.
49. Shutov, F.A., *Syntactic Polymer Foams*, in *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, D. Klemmner, Editor. 1991, Hanser Publishers. p. 355-374.
50. Lemaitre, C., *Mise en oeuvre et emploi des matériaux de construction*. 2012: Eyrolles. 268.
51. Guntzburger, Y., *Une méthode expérimentale d'évaluation globale du pompage d'un agitateur-application au mélangeur Maxblendtm en milieux newtonien et non-newtonien*. 2012, École Polytechnique de Montréal.
52. Bertrand, F., *Modélisation tridimensionnelle du procédé de malaxage à mouvement planétaire de fluides visqueux rhéologiquement complexes*. 1995.



# Chapitre II : Formulation des résines phénoliques de type résol



1. MATERIAUX THERMODURCISSABLES : EVOLUTION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES LORS DE LA MISE EN ŒUVRE .....	58
1.1. Les polymères thermodurcissables .....	58
1.1.1. Généralités .....	58
1.1.2. Formation des réseaux tridimensionnels macromoléculaires .....	58
1.2. Transformations physiques lors de la formation des réseaux thermodurcissables .....	59
1.2.1. La gélification ou transition sol-gel .....	59
1.2.1.1. Généralités .....	59
1.2.1.2. La théorie de Flory .....	61
1.2.1.3. La théorie de la percolation .....	61
1.2.2. La vitrification .....	62
1.2.3. Le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) .....	63
1.3. Méthodes de suivi de la polymérisation .....	64
1.3.1. Méthodes chimiques .....	65
1.3.2. Méthodes physiques .....	65
1.3.2.1. Suivi des masses moléculaires .....	65
1.3.2.2. Mesures de solubilité .....	65
1.3.2.3. Suivi des propriétés diélectriques .....	65
1.3.2.4. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage .....	65
1.3.2.5. Suivi des propriétés mécaniques .....	67
2. LES RESINES PHENOLIQUES DE TYPE RESOL .....	72
2.1. Chimie des résines phénoliques .....	72
2.1.1. Introduction .....	72
2.1.2. Synthèse du phénoplaste .....	73
2.1.2.1. Matières premières .....	73
2.1.2.1.1. Phénol .....	73

2.1.2.1.2. Formaldéhyde .....	74
2.1.2.2. Polymérisation du phénol-formaldéhyde.....	74
2.1.3. Propriétés.....	78
3. METHODES EXPERIMENTALES .....	79
3.1. Description des constituants retenus.....	79
3.1.1. Résine phénolique .....	79
3.1.2. Catalyseurs acides .....	81
3.1.3. Microsphères en verre creuses.....	81
3.2. Méthodes d'optimisation de la formulation.....	83
4. ETUDE CINETIQUE.....	90
4.1. Analyse dynamique par DSC des systèmes réactifs .....	90
4.2. Suivi de réticulation par analyse couplée calorimétrie-DMA sur la matrice phénolique ..	93
4.2.1. Description des phénomènes .....	93
4.2.2. Influence du taux de catalyseurs.....	97
4.2.3. Influence de la variation de la température ambiante.....	102
4.2.4. Influence du volume du mélange réactionnel.....	104
4.3. Suivi de réticulation par analyse couplée calorimétrie-DMA sur la mousse syntactique phénolique .....	106
4.3.1. Influence de la présence de microsphères en verre creuses.....	106
4.3.2. Influence du taux de catalyseurs.....	110
4.3.3. Influence de la température ambiante.....	112
4.3.4. Influence du volume du mélange réactionnel.....	112
4.4. Caractérisation de l'état d'avancement de réticulation des systèmes phénoliques résol	113
4.4.1. Caractérisation de l'état de réticulation par DSC .....	113
4.4.2. Caractérisation de l'état de réticulation par DMA.....	116
4.4.2.1. Matrice phénolique .....	116
4.4.2.1.1. Description des phénomènes .....	116
4.4.2.1.2. Influence des catalyseurs et conversion mécanique .....	120
4.4.2.2 Mousse syntactique phénolique.....	122

## Chapitre II : Formulation des résines phénoliques de type résol

---

4.4.2.1.3. Analyse des phénomènes.....	122
4.4.2.1.4. Influence des catalyseurs.....	123
5. CONCLUSION .....	124
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	127



Le cahier des charges comme précisé dans le Chapitre I a permis d'établir les contraintes techniques pour la mise en œuvre de la mousse syntactique. Cette mise en œuvre doit être plus simple et plus rapide que la technique utilisée à l'heure actuelle qui consiste à déposer manuellement autour du riser un mélange de résine et de charges sous forme de pâte. La facilité de la mise en œuvre et un meilleur rendement de production sont donc les deux principaux paramètres recherchés dans ce travail. La mousse syntactique doit pouvoir être conçue par coulage du mélange soit directement sur le site pétrolier offshore dans un coffrage servant de moule disposé autour du riser à protéger soit en atelier dans des moules spécifiques pour des demi-coquilles qui seront ensuite disposées sur le riser. Dans les deux cas, le durcissement de la résine phénolique doit avoir lieu à la température ambiante, aucun moyen de chauffage ne pouvant être employé. Le mélange doit conserver sa coulabilité au moins pendant une heure après sa préparation pour pouvoir être injecté dans le moule autour du pipeline via une pompe péristaltique. Ce critère est défini par une donnée essentielle dans la mise en œuvre des composites à matrice thermodurcissable. Il s'agit du temps de gélification,  $t_{gel}$ , qui indique la durée de vie en pot (pot-life), c'est-à-dire le temps pendant lequel le mélange reste utilisable pour la coulée. La gélification est associée à un changement majeur du comportement rhéologique, le milieu passant de l'état de solution à celui d'un gel élastique. Ce phénomène est irréversible et se caractérise par le début de la formation d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible.

Par conséquent, une bonne compréhension du mécanisme de réticulation du système phénolique est essentielle pour prévoir et contrôler la qualité et les performances de la mousse syntactique. Elle nécessite donc d'identifier les paramètres influant la réactivité de la résine phénolique afin de comprendre leur effet et de prédire la composition de la formulation en fonction des conditions de fabrication. L'accès à ces paramètres peut être rendu possible par l'utilisation de différentes techniques et en particulier par l'analyse couplée calorimétrie-analyse mécanique dynamique (DMA). Dans un premier temps, le Chapitre II détaille de manière générale l'évolution des propriétés rhéologiques lors de la mise en œuvre des matériaux thermodurcissables puis décrit la chimie des résines phénoliques en particulier de type résol. L'étude de la réticulation de la résine choisie est ensuite menée expérimentalement par l'observation de l'influence du taux de catalyseurs, de la quantité de système réactif ainsi que la présence de microsphères de verre sur l'évolution des propriétés thermiques et thermomécaniques en cours de polymérisation et après polymérisation de la résine en conditions ambiantes. Les données recueillies permettent ensuite de mieux appréhender les facteurs influençant la réactivité de la résine et d'adapter la formulation aux conditions d'exploitation lors de la fabrication de la mousse syntactique sur site ou en atelier.

## 1. MATERIAUX THERMODURCISSABLES : EVOLUTION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES LORS DE LA MISE EN ŒUVRE

L'utilisation de composites à matrice thermodurcissable implique une bonne compréhension du comportement de la résine au cours de la transformation, notamment par rapport aux différentes transitions qui ont lieu pendant le processus de réticulation [1-4].

Dans le cadre de notre étude, les matrices utilisées sont des systèmes phénoliques réactifs thermodurcissables.

### 1.1. Les polymères thermodurcissables

#### 1.1.1. Généralités

A la différence de la transformation par ramollissement/fusion des polymères thermoplastiques, les polymères thermodurcissables ne préexistent pas à la pièce. Ces polymères sont réalisés à partir de systèmes réactifs qui polymérisent et réticulent au cours de sa mise en œuvre pour former un réseau tridimensionnel. Un tel réseau est constitué de liaisons chimiques covalentes et irréversibles issues de la réaction entre plusieurs sites fonctionnels. Le matériau final n'est plus alors ni fusible ni soluble. La transformation est donc unique et donne lieu à une pièce définitive. Les caractéristiques finales du polymère sont directement dépendantes du taux de liaisons formées ou densité de réticulation.

#### 1.1.2. Formation des réseaux tridimensionnels macromoléculaires

Les liaisons chimiques qui s'établissent entre les différents monomères et prépolymères conduisent, à l'établissement d'un réseau irréversible tridimensionnel. La formation d'une telle structure est un phénomène complexe. La relation entre l'architecture macromoléculaire et les propriétés physiques finales du matériau a fait également l'objet de nombreux travaux.

Une première approche consiste à identifier quatre éléments principaux, classés selon leur positionnement dans le réseau (Figure 1) :

- le sol qui correspond aux monomères ou oligomères qui ne présentent aucune connexion avec le corps du réseau.
- les chaînes latérales qui appartiennent au réseau et qui présentent une seule et unique connexion avec la structure infinie du gel. Elles conservent ainsi une certaine mobilité et agissent sur les propriétés macroscopiques du système en croissance (viscosité notamment).
- les chaînes élastiquement actives assurant la majeure partie de la structure du réseau. Elles sont connectées à exactement deux macromolécules infinies.
- les nœuds de réticulation connectés à au moins trois macromolécules infinies.

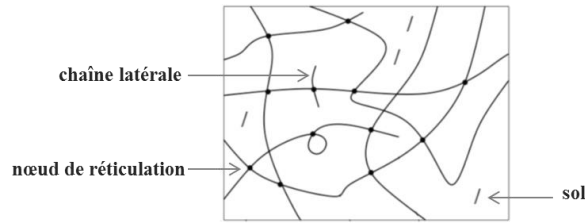


Figure 1 – Représentation schématique d'un réseau tridimensionnel [1].

### 1.2. Transformations physiques lors de la formation des réseaux thermodurcissables

Lors de la mise en œuvre des systèmes réactifs, les processus chimiques sont accompagnés de transformations physiques ou changements d'état. En particulier, le mélange réactif, initialement à l'état liquide, se transforme en un réseau tridimensionnel solide. Au travers de cette évolution, on peut distinguer deux principaux phénomènes : la gélification et la vitrification. La connaissance réelle de la mise en œuvre du matériau doit donc tenir compte des changements structuraux importants qui ont lieu, afin de mieux maîtriser le temps nécessaire et/ou disponible pour chaque étape du processus en fonction des conditions de fabrication. Il s'agit alors d'optimiser le dosage des différents composés actifs et additifs.

#### 1.2.1. La gélification ou transition sol-gel

##### 1.2.1.1. Généralités

La gélification est une étape caractéristique de la réticulation des systèmes thermodurcissables, qui intervient en début de transformation à un moment précis de l'avancement de la réaction appelé degré de gel  $x_{gel}$ . Il s'agit d'une transformation irréversible du milieu qui passe de l'état de solution ou sol à celui d'un gel élastique chimique, par l'établissement de liaisons entre les molécules de la solution. Ce phénomène de gélification est régi par des lois d'échelle et correspond à l'apparition d'une molécule tridimensionnelle de dimension infinie (Figure 2).

Lors du passage du sol au gel, le produit initialement à l'état de fluide visqueux se transforme brutalement en un solide doué d'élasticité :

- Pendant les premières phases de la réticulation, la viscosité augmente progressivement et le module d'élasticité est nul : le système est alors un mélange polymoléculaire de polymères branchés non réticulés (amas) de taille finie (Figure 2 – (b)).
- Au moment de la formation du gel, il y a apparition d'un amas de taille «infinie» (comparée à l'échelle moléculaire) liant un bout à l'autre le milieu (Figure 2 – (c)). La formation du réseau en trois dimensions est possible si l'un des composés réactifs comporte plus de deux groupements réactifs. La viscosité  $\eta$  augmente alors brutalement et diverge vers l'infini et le matériau présente une réponse élastique (module d'élasticité) (Figure 3). A ce moment, dit temps de gélification ou point de gel,  $t_{gel}$ , la réaction atteint un taux d'avancement critique fixe

$x_{gel}$  qui dépend du système réactif. Ce temps de gélification est une donnée essentielle dans la mise en œuvre des composites à matrice thermodurcissable. Il indique la durée de vie en pot (pot-life), c'est-à-dire le temps pendant lequel le mélange reste utilisable pour l'imprégnation ou l'injection, le phénomène étant irréversible. En effet, au-dessus de  $x_{gel}$ , le matériau a perdu sa capacité d'écoulement.

Des mesures de masse moléculaire montrent qu'à ce temps  $t_{gel}$ , la masse moléculaire moyenne en poids tend vers l'infini et l'on observe en même temps l'apparition d'une fraction insoluble [2]. A ce stade, on a un mélange de sol (masse molaire de taille finie, constitué de monomères, de dimères, de trimères) et de gel (masse molaire infinie, constituée d'une macromolécule de très grande taille). La vitesse de la réaction de réticulation reste inchangée.

- Après la gélification, la fraction soluble disparaît progressivement et le taux de pontage ou taux de réticulation augmente avec le temps.

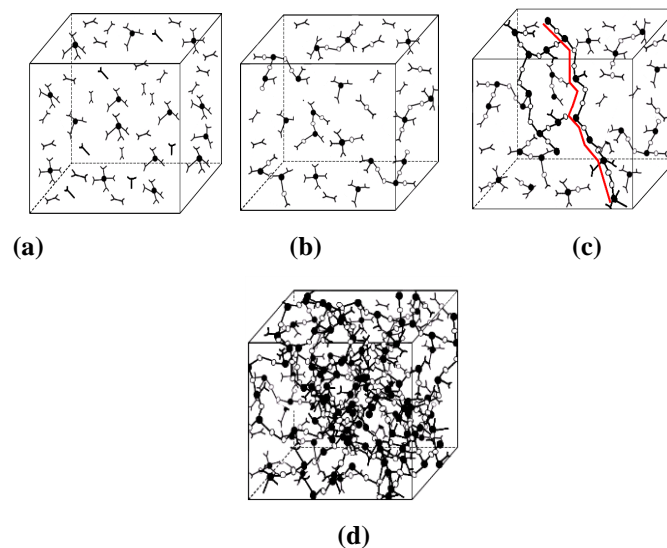


Figure 2 – Etapes successives du processus de polymérisation d'un système thermodurcissable : (a) Composés non réagis ; (b) Croissance linéaire et ramification de chaîne ; (c) Formation du gel ; (d) Réseau complètement réticulé [3].

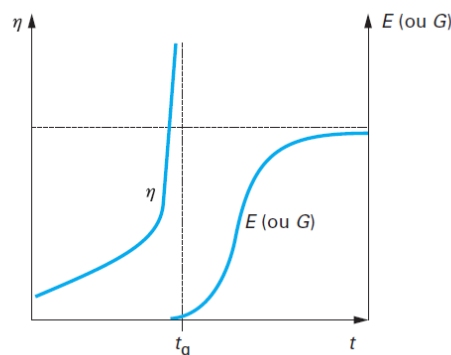


Figure 3 – Evolution dans le temps de la viscosité  $\eta$  et du module d'Young (ou de cisaillement G) au cours du processus de réticulation [4].

L'étude de la formation des réseaux chimiques lors de la réticulation est essentielle pour optimiser la mise en œuvre des matériaux phénoliques. De nombreux modèles théoriques ont été proposés dans la littérature pour décrire le phénomène critique qu'est la gélification :

- la théorie statistique classique (connue aussi sous le nom de théorie de Flory [5]) ;
- la théorie de la percolation [6];
- la théorie cinétique [7];

### 1.2.1.2. La théorie de Flory

La théorie classique permet une prédiction du taux d'avancement critique et de l'évolution des divers paramètres moléculaires comme les degrés de polymérisation en nombre et en masse, la fraction gel, la densité de réticulation, etc... Nous ne rappellerons, qu'à titre indicatif, la loi comportementale de Macosko-Miller [8] en admettant les hypothèses simplificatrices de la théorie de Flory [5]. Cette loi, permettant de calculer le degré de conversion au gel  $x_{gel}$  des réactions de polycondensation entre un prépolymère et un réactif de fonctionnalité égale ou supérieure à 2, a été obtenue par approche récursive :

$$rx_{gel}^2 \frac{1}{(\overline{F}_w - 1)(\overline{G}_w - 1)} \quad \text{Eq. 1}$$

Avec  $r$  : rapport stœchiométrique en fonction des deux réactifs  
 $\overline{F}_w$  : fonctionnalité moyenne en poids du prépolymère  
 $\overline{G}_w$  : fonctionnalité moyenne en poids du second réactif réticulant

### 1.2.1.3. La théorie de la percolation

La théorie de la percolation, quant à elle, développée en 1957 (Hammersley) permet une description statistique d'un système composé d'un grand nombre d'objets qui peuvent être connectés. La transition sol-gel peut être considérée comme une transition de la connectivité [9]. La théorie de la percolation peut donc être utilisée pour décrire les propriétés des polymères branchés au voisinage du point de gel. Dans ce modèle, on considère un réseau dont les nœuds peuvent être, de façon aléatoire, soit vides, soit occupés par des sites. Au-delà d'un certain pourcentage d'occupation, on peut en partant d'un bord et en ne se déplaçant que sur les sites, atteindre le bord opposé. En parallèle, au-delà d'un certain pourcentage de liaisons, il existe un chemin continu de liens connectant un bord du réseau à l'autre. Le modèle de la percolation des liens est bien adapté pour décrire la croissance des polymères. Dans ce cas, les monomères occupant des sites de dimension  $d$  se lient aléatoirement avec une probabilité  $p$ . Lorsque  $p$  est faible, on a formation de dimères ou de trimères et au fur et à mesure que  $p$  augmente, des amas plus gros apparaissent, la masse diverge. C'est le point de gel qui correspond au seuil de percolation  $p_c$  (Figure 4). Par une analogie électrique, on peut illustrer cette transition : si les liaisons covalentes étaient des conducteurs électriques, c'est l'état dans lequel le

milieu, initialement non conducteur, deviendrait conducteur. Ainsi, au-dessus de  $x_{gel}$ , les très gros amas se connectent à l'amas infini pour former un réseau à l'intérieur duquel nagent les amas finis dont la taille diminue lorsque  $x$  approche de l'unité. Eloundou [10] reprend de manière très claire les différentes relations entre les paramètres structuraux en régime statique et dynamique.

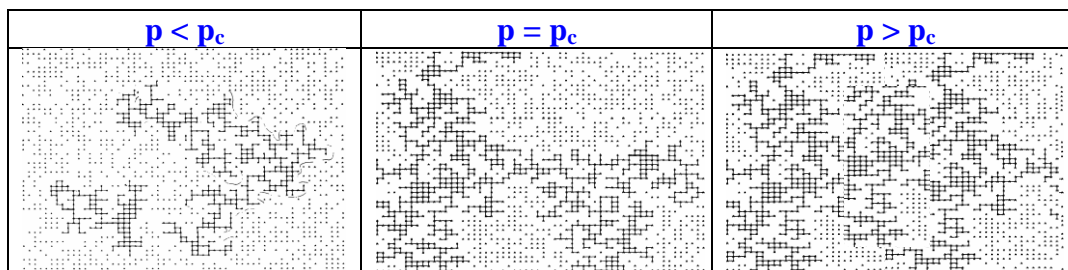


Figure 4 – Etapes de la formation d'un amas infini dans un réseau bidimensionnel [3]

Après l'étude sur la gélification, il est également essentiel de s'intéresser à la vitrification, paramètre important de la réticulation. En effet, elle a un impact sur la cinétique chimique et marque « la fin » ou du moins le ralentissement de la réaction.

### 1.2.2. La vitrification

La vitrification est une transformation réversible d'un liquide visqueux ou d'un gel viscoélastique en un solide viscoélastique vitreux. Le temps de vitrification,  $t_{vit}$ , est souvent associé en industrie au temps nécessaire avant démoulage, la pièce finie étant rigide.

Dans le cas des systèmes réactifs polymères, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du système augmente à partir de  $T_{g0}$ , température de transition vitreuse du mélange initial (taux de conversion = 0) [11, 12]. La température de transition vitreuse  $T_g$  correspond pour un polymère amorphe ou pour la phase amorphe dans le cas de polymères semi-cristallins à un changement de mobilité moléculaire (passage du liquide figé à la libre organisation des chaînes). La masse moléculaire et la densité de réticulation d'un système réactif augmentent avec l'avancement de réaction. Par conséquent, l'évolution de la transition vitreuse est due à la réduction du volume libre et donc de la mobilité du système associée à la formation de ponts de réticulation (Figure 5).

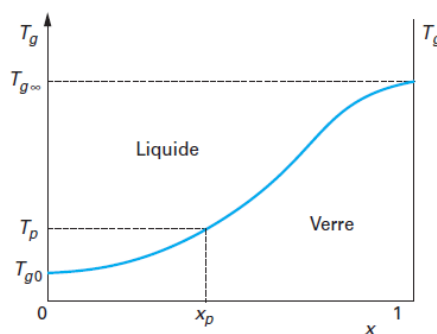


Figure 5 – Variation de la température de transition vitreuse  $T_g$ , avec le taux d'avancement de la polymérisation [13].

Le phénomène de vitrification apparaît lorsque la  $T_g$  du système devient égale à la température de réaction  $T_r$  (du milieu réactionnel) ou du moins est du même ordre. En dessous d'une certaine température dite  $T_{g\text{gel}}$ , qui correspond à la transition vitreuse du polymère au point de gel, la vitrification peut avoir lieu avant la gélification. Cette zone de température doit être évitée lors de la mise en œuvre. En effet, après vitrification, la cinétique de la réaction est contrôlée par la diffusion des espèces réactives. Les mouvements moléculaires sont réduits, limités en raison de la diminution du volume libre et on assiste alors à un ralentissement de la cinétique et l'arrêt de la réaction n'indique pas forcément que le degré d'avancement est optimal. Afin de poursuivre la réticulation, il est possible d'augmenter la température de cuisson au-dessus de la température de transition vitreuse du réseau final  $T_{g\infty}$ . Le phénomène de vitrification n'apparaît pas si la température de mise en œuvre est supérieure à  $T_{g\infty}$ , le matériau demeurant à l'état caoutchoutique.

### 1.2.3. Le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT)

Gilham [14] a proposé le diagramme TTT (temps-température-transformation) qui résume pour un système donné les grandeurs issues de réactions isothermes : les changements d'états, la gélification et la vitrification mais également la réticulation totale et la dégradation (Figure 6). Cet outil très intéressant se lit suivant des droites horizontales et permet de déterminer le domaine de mise en œuvre d'un polymère thermodurcissable. Ainsi, on peut identifier le temps nécessaire pour atteindre un événement donné au cours d'une réaction de réticulation. La position de ces frontières peut être établie expérimentalement par des mesures rhéologiques et physico-chimiques.

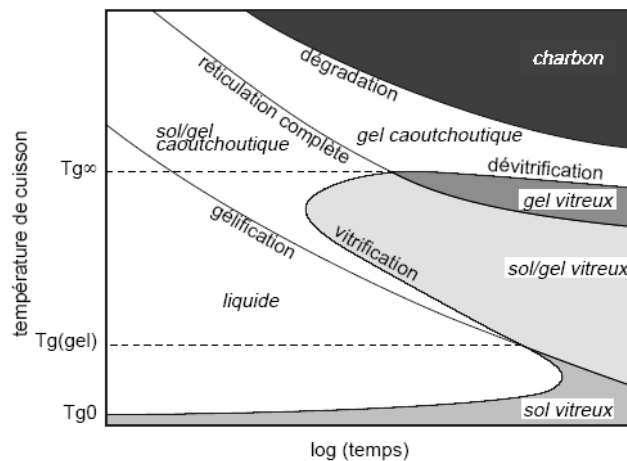


Figure 6 – Diagramme théorique temps-température-transformation (TTT) d'un système réactif [14].

Trois températures particulières ainsi que des domaines de températures de cuisson sont définies (Figure 6) :

- $T_{g0}$  : Il s'agit de la température de transition vitreuse correspondant à un taux de réticulation nul du système. Lorsque la température est inférieure à  $T_{g0}$ , le polymère ne subit aucune transformation et reste vitreux. La mobilité moléculaire est faible et la vitesse de réticulation

est contrôlée par la diffusion des espèces. Le système peut être conservé pour une longue durée à cette température.

- $T_{\text{ggel}}$  : Il s'agit de la température pour laquelle la gélification et la vitrification se produisent simultanément ; elle correspond à la température de transition vitreuse au point de gel. Pour une température comprise entre  $T_{g0}$  et  $T_{\text{ggel}}$  les réactions chimiques sont contrôlées par la cinétique chimique, la vitrification se produisant avant la gélification.
- $T_{g\infty}$  : C'est la température de transition vitreuse maximale du système correspondant à un taux de réticulation complet. La courbe de « réticulation complète » du digramme TTT représente le temps nécessaire, pour une température de cuisson donnée, pour que  $T_g$  atteigne  $T_{g\infty}$ .
- Pour une température de réticulation  $T_r$  comprise entre  $T_{\text{ggel}}$  et  $T_{g\infty}$ , le système gélifie avant de se vitrifier. A la vitrification, la température de transition vitreuse du système (sol-gel caoutchoutique) devient égale à la température de cuisson du fait que la réaction chimique reste incomplète. La réticulation complète ( $\alpha = 1$ ) nécessite une température de réticulation supérieure à  $T_{g\infty}$  ou du moins une post-cuisson ; pour les systèmes polymérisant à très hautes températures (bismaléimide) cela n'est pas toujours possible à cause de la dégradation thermique du système réactif. En général, l'effet de l'exothermie de la réaction n'est pas négligeable surtout dans le cas des échantillons épais où la vitesse de la réaction est plus importante que la vitesse de dissipation de la chaleur [15]. Dans ce cas, la température au sein de l'échantillon peut être supérieure à la température imposée ; ce qui conduit éventuellement à une réticulation complète, bien que la température de consigne soit en dessous de  $T_{g\infty}$ .
- La dégradation thermique peut être de deux types. Le premier type correspond à une diminution de la densité de réticulation et donc de  $T_g$  due à des réactions de coupures de chaînes et/ou la formation de plastifiants. Le second type correspond à une densification par réaction de réticulation parasite ou à une volatilisation de plastifiants [12] et peut conduire à une augmentation de  $T_g$ .

### 1.3. Méthodes de suivi de la polymérisation

Afin de corréliser la théorie de formation des réseaux ou réticulats à la réalité de la mise en œuvre des systèmes thermodurcissables ou de ses composites, il est nécessaire de recourir à des techniques de mesures quantitatives donnant accès à certains paramètres caractéristiques de l'évolution des systèmes réactifs.

Différentes techniques existent et elles peuvent être classées comme méthodes chimiques ou physiques suivant qu'elles sont basées sur le suivi de l'apparition et/ou la disparition d'espèces chimiques lors de la transformation chimique ou sur les manifestations associées à ces transformations.

### 1.3.1. Méthodes chimiques

En principe, toutes les méthodes d'analyses quantitatives classiques telles que le dosage chimique, les méthodes chromatographiques (CPG, HPLC, GC-MS), la spectroscopie RMN, la spectroscopie Raman et la spectrométrie infrarouge,... peuvent être utilisées pour quantifier l'évolution de la concentration en groupements réactifs au cours de la réticulation.

Cependant, deux difficultés propres aux résines thermodurcissables doivent être prises en compte :

- (i) Les interprétations sont souvent délicates en raison d'interférences entre groupements réactifs de nature différente et/ou de la polydispersité du mélange réactionnel ;
- (ii) Après gélification, une fraction croissante du mélange devient insoluble et ne peut donc être analysée par les méthodes nécessitant une solubilisation préalable de l'analyte dans un solvant (CPG, HPLC).

### 1.3.2. Méthodes physiques

#### 1.3.2.1. Suivi des masses moléculaires

Les mesures de masse moléculaire ( $M_w$ ) par chromatographie par exclusion stérique (SEC) sont utilisées pour mettre en évidence la gélification, qui est associée à une augmentation brutale de la masse molaire moyenne en poids  $M_w$  correspondant à l'apparition d'une molécule de taille infinie [3].

#### 1.3.2.2. Mesures de solubilité

Les mesures de solubilité du mélange, sont des techniques efficaces pour déterminer le point de gel correspondant au temps au bout duquel les premiers insolubles associés à la formation du gel apparaissent. Cette méthode nécessite une extraction dans un solvant, la plupart du temps le THF (tétrahydrofurane) [3, 16].

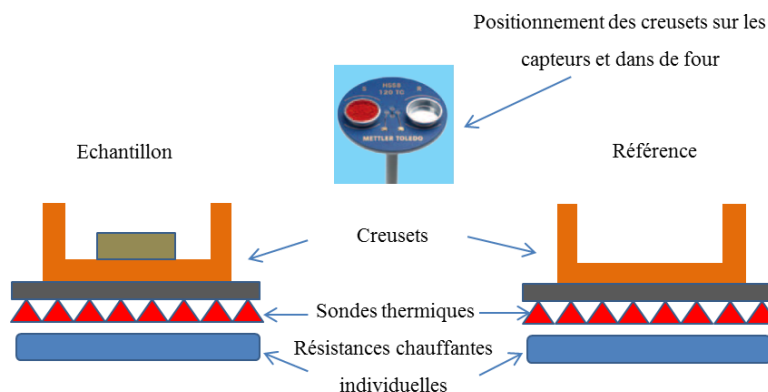
#### 1.3.2.3. Suivi des propriétés diélectriques

De nombreux auteurs [17-19] ont mis en évidence la potentialité d'analyser les propriétés diélectriques pour suivre la formation des réseaux des systèmes réactifs en fonction du temps. Les paramètres électriques examinés sont principalement la conductivité et la permittivité. Il a été montré que l'évolution de la conductivité reflète celle de la viscosité du système réactif. Certains critères comme le maximum de fluidité et la vitrification peuvent être identifiés à partir de l'analyse de la courbe de conductivité en fonction du temps. En revanche, il n'y a pas de manifestation de la gélification sur les courbes diélectriques [20].

#### 1.3.2.4. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer les changements d'états physiques ainsi que les cinétiques des réactions chimiques qui se traduisent par une absorption

ou un dégagement de chaleur dans le matériau en fonction de la variation de la température. Le principe repose sur la mesure des gradients de puissance électrique nécessaires pour maintenir l'échantillon et une référence (creuset vide) à une température identique, soit en condition isotherme, soit en imposant une rampe de température (Figure 7). La variation des puissances électriques correspond aux modifications d'enthalpies des matériaux liées à des changements de leurs propriétés physiques et chimiques en fonction de la température ou du temps.



**Figure 7 – Principe schématique de la DSC [21].**

La technique de DSC permet en principe de déterminer la température de transition vitreuse des polymères. Le flux de chaleur est directement proportionnel à la chaleur spécifique ou  $c_p$  (quantité d'énergie nécessaire pour augmenter de 1K la température de 1 g de matière). Les transitions du second ordre sont caractérisées par une déflexion de la ligne de base du flux de chaleur ou du  $c_p$  sans retour à la ligne droite de la position initiale (marche). La transition vitreuse est une pseudo-transition de second ordre. Elle a lieu sans libération ou absorption de chaleur latente comme les transitions du second ordre classiques (transition ferromagnétique par exemple) et donc est associée à une variation de  $c_p$ . Cependant la vitesse de trempe conditionne la température à laquelle se fige le matériau. Plus la vitesse de mesure est élevée plus la  $T_g$  aura tendance à se décaler vers les hautes températures, les longues molécules entre nœuds ne pouvant répondre instantanément à un changement de température.

Cette technique a l'avantage d'être simple, rapide et ne nécessite qu'une faible quantité de matière.

Dans le cas de la présence d'une réaction exo/endothermique possédant une seule étape réactionnelle, le flux de chaleur est directement proportionnel à la vitesse de la réaction :

$$\frac{dH}{dt} = \Delta H_0 \frac{dx}{dt} \quad \text{Eq. 2}$$

Avec  $\Delta H_0$  : enthalpie de réaction totale (J/g)

Lorsqu'il s'agit d'un mécanisme réactionnel mettant en jeu plusieurs étapes, le flux de chaleur peut être exprimé comme la somme des contributions de chaque étape telle que :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \Delta H_0^i \left( \frac{dx}{dt} \right)_i \quad \text{Eq. 3}$$

Le taux de conversion est déduit de l'enthalpie résiduelle  $\Delta H_{res}$  par l'équation :

$$x_{DSC} = 1 - \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_0} \quad \text{Eq. 4}$$

La gélification, ne peut pas être détectée par DSC car la vitesse de réticulation reste inchangée au moment du point de gel, le degré d'avancement  $x_{gel}$  étant fixe. En revanche, la vitrification étant une transition thermique d'un état caoutchoutique à un état solide vitreux, elle peut être mise en évidence par la DSC. Le temps de vitrification est donné par l'apparition d'un décalage de la ligne de base du flux de chaleur ou du  $c_p$ . Cependant, ce phénomène est en général masqué par l'exothermie de la réaction. Cependant, la vitrification et la réticulation (réaction) étant deux processus thermodynamiques différents (respectivement inversible et non inversible), les signaux relatifs à ces deux phénomènes peuvent être séparés par l'utilisation de la DSC à modulation de température (TMDSC) [22, 23] (Annexe I).

### 1.3.2.5. Suivi des propriétés mécaniques

Avant le point de gel, le mélange est un liquide, les molécules, quelle que soit leur taille, sont indépendantes et donc libres de se mouvoir les unes par rapport aux autres. A partir du point de gel, un réseau apparaît qui se densifie au fur et à mesure que de nouvelles liaisons se créent. Les propriétés mécaniques du milieu réactionnel changent au cours de la formation d'un réseau tridimensionnel [34] et les mesures de la viscosité et des caractéristiques viscoélastiques sont donc susceptibles de donner des informations.

- **Mesure de la viscosité en cisaillement en mode continu**

Les viscosimètres opèrent en écoulement continu (cylindres coaxiaux, cône-plan, plan-plan) et donnent accès à la viscosité de cisaillement ( $\eta$ ) qui est en première approximation (liquide newtonien) le rapport entre la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) et la vitesse de déformation ( $\dot{\gamma}$ ) en cisaillement (loi de Newton  $\tau = \eta\dot{\gamma}$ ). Cette technique permet d'avoir accès au point de gel à partir duquel la viscosité  $\eta$  tend vers l'infini (Figure 3). Cependant, l'architecture moléculaire est très fragile au niveau du gel et peut être détruite, ce qui peut avoir comme conséquence une surestimation du temps de gel. Pour suivre l'ensemble du processus, il faut faire appel à des techniques travaillant à faible niveau de sollicitation et ayant accès à la composante élastique du matériau.

- **Analyses mécaniques dynamiques**

L'analyse du comportement viscoélastique d'un matériau à l'état solide ou liquide par spectrométrie dynamique ou analyse mécanique dynamique (DMA : Dynamic Mechanical Analysis) est basée sur l'étude de la réponse de ce matériau soumis à une force ou un déplacement sinusoïdal de faible

amplitude. L'excitation et la réponse sinusoïdale sont en phase si le matériau présente un comportement purement élastique. Cela signifie que l'énergie emmagasinée lors d'un chargement est immédiatement restituée dès que la sollicitation est retirée. En réalité ce comportement est purement théorique. Tout matériau va s'échauffer sous une sollicitation mécanique et donc dissiper une partie, même très faible de l'énergie appliquée. Dans le cas d'un comportement purement visqueux (cas de certains liquides) l'excitation et la réponse seront en quadrature de phase (déphasage de  $\pi/2$ ). Toute l'énergie est stockée et ne sera pas restituée. Pour les matériaux ayant un comportement viscoélastique l'excitation et la réponse sont en déphasage d'un angle  $\delta$  compris entre 0 et  $\pi/2$  (Figure 31). Une partie seulement de l'énergie est restituée et le reste est dissipé sous forme de chaleur. Par conséquent, si on applique une force  $F$  sinusoïdale de fréquence  $\omega$  à un tel matériau, on peut alors écrire :

$$F(t) = F_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 5}$$

Avec  $F_0$  : amplitude du cycle de force

Le signal de réponse en déplacement est déphasé soit :

$$x(t) = x_0 \cdot \sin(\omega t - \delta) \quad \text{Eq. 6}$$

Avec  $x_0$  : amplitude du cycle de déplacement

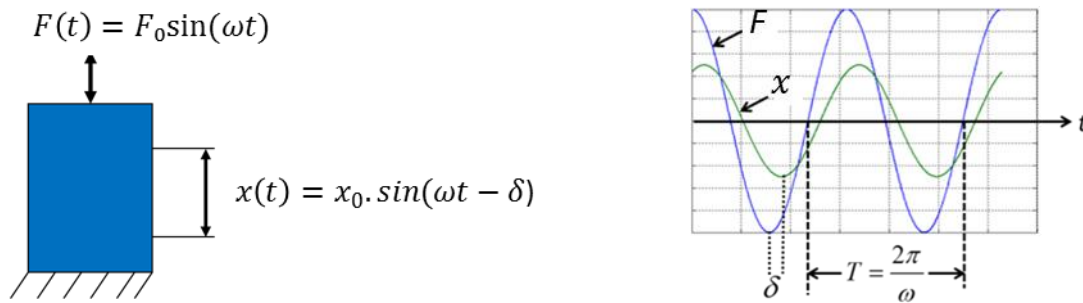


Figure 8 – Profils d'excitation et de réponse pour un test de DMA.

A partir des relations précédentes, et en considérant la loi de Hooke ( $F = K \cdot x$ ), la raideur du matériau peut s'écrire :

$$K^* = \frac{F}{x} = \frac{F_0}{x_0} e^{j\delta} = \frac{F_0}{x_0} (\cos(\delta) + j \sin(\delta)) = K' + jK'' = K'(1 + j \tan(\delta)) \quad \text{Eq. 7}$$

Avec  $K^*$  : raideur complexe de l'échantillon en matériau viscoélastique

$K' = \frac{F_0}{x_0} \cos \delta$  : partie réelle de la raideur complexe ou raideur de conservation ; cette grandeur caractérise la partie de la réponse en phase avec l'excitation

$K'' = \frac{F_0}{x_0} \sin \delta$  : partie imaginaire de la raideur complexe ou raideur de perte ; cette grandeur caractérise la partie de la réponse en quadrature de phase avec l'excitation.

Le rapport  $K''/K'$ , appelé amortissement ou facteur de perte caractérise la capacité d'amortissement du matériau. Suivant le mode de sollicitation et connaissant la géométrie, les modules de traction ( $E^*$ ) ou de cisaillement ( $G^*$ ) peuvent être déduits.

La technique d'analyse DMA est largement utilisée pour l'étude des structures et du comportement viscoélastique des matériaux polymères et composites. Cette technique permet d'étudier le phénomène de relaxation primaire  $\alpha$ , associé à la transition vitreuse, ainsi que les relaxations secondaires  $\beta$  associées aux mouvements locaux. L'analyse des variations isochrones du module réel  $E'$  et de l'amortissement  $\tan \delta = E''/E'$  du matériau en fonction de la température permet leur mise en évidence (Figure 9).

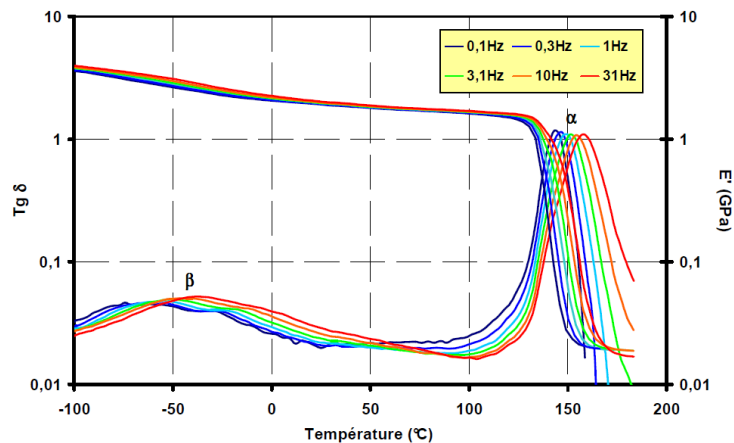


Figure 9 – Spectres thermomécaniques d'une résine solide époxy [3].

Cette méthode permet, en outre, de suivre les différentes étapes de la polymérisation d'un système réactif depuis l'état liquide jusqu'à l'état solide pendant la formation d'un réseau en isotherme ou en dynamique (balayage de température) éventuellement à différentes fréquences : point de gel et vitrification. Le module de cisaillement complexe  $G^*$  d'un système réactif est classiquement mesuré en fonction du temps à l'aide d'un rhéomètre oscillant cône-plan ou plan-plan, ou avec une technique de pompage annulaire. Le suivi de la formation du réseau peut se faire en utilisant des supports le plus souvent une mèche en verre (braid). Dans ce cas, les mesures sont la plupart du temps réalisées en torsion ( $G_c^*$ ) soit en oscillations libres (Torsional Braid Analysis ou TBA) [24, 25] ou en oscillations forcées [26, 27]. Des auteurs ont récemment adapté cette dernière technique à la mesure du module de Young  $E_c^*$  en flexion [28, 29] ou traction-compression [3].

Le phénomène de gélification, ou point de gel qui survient à un degré de conversion fixe pour un système donné n'est pas dépendant de la fréquence d'essai. Il peut être détecté suivant différents critères suivant le test et la nature des systèmes thermodurcissables :

**1. Intersection entre les courbes G' et G''**

A l'état initial et avant gélification, le comportement du système est celui d'un liquide viscoélastique ce qui implique que le module de perte G'' est supérieur au module élastique G'. Après la gélification, G'' est inférieur à G'. Tung et Dynes [30] ont montré sur différents systèmes thermodurcissables (époxydes, silicones, ...) étudiés par rhéométrie à plateaux que le point de gel correspondait au croisement des courbes G''(t) et G'(t). Cependant, cette observation n'est pas généralisée pour tous les systèmes thermodurcissables. En effet, pour beaucoup de systèmes, ce point de concours, s'il existe, est fréquentiel [31].

**2. Indépendance fréquentielle du facteur de perte [31]**

Les mesures rhéologiques ont montré que le module au point de gel varie avec la fréquence ω suivant une loi puissance :

$$G(\omega) \propto \omega^{-n} \tag{Eq. 8}$$

Au voisinage du point de gel, les deux modules G' and G'' suivent une loi de puissance en fonction de la fréquence :

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^{-n} \tag{Eq. 9}$$

$$\text{et } \frac{G''}{G'} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right) \tag{Eq. 9}$$

avec  $0 < n < 1$ .

Le facteur de perte  $\tan \delta = G''/G'$  est alors indépendant de la fréquence. La détermination du point de gel se traduit par un croisement des courbes  $\tan \delta$  obtenues à différentes fréquences en fonction du temps de réaction (Figure 10). Ce critère met en évidence l'indépendance du temps de gel avec la fréquence de mesure. Si  $n=1/2$ , ce critère est identique au croisement des courbes de G' et G''.

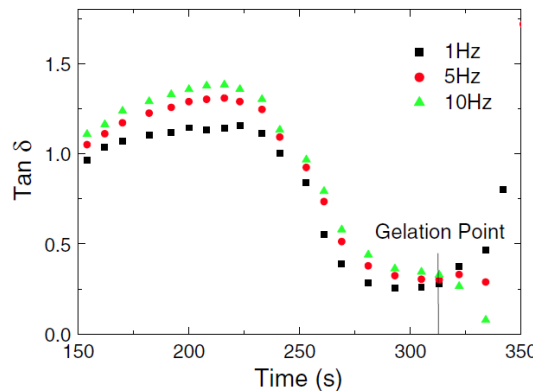


Figure 10 – Identification du temps de gel en DMA par le point de croisement des courbes de tan δ en fonction du temps, mesurées à différentes fréquences sur un adhésif époxyde (100°C) [32].

3. Pic de  $\tan \delta$  et premier changement de pente (onset) de  $G'_c$  ou  $E'_c$  [24]

Dans le cas de la mesure d'un système composite (mèche ou pré-imprégné), les méthodes précédentes ne sont pas applicables. Le point de gel est associé à un pic de  $\tan \delta$  du composite, indépendant de la fréquence (Figure 11). Ce pic correspond au premier changement de pente (onset) de  $G'_c$  ou  $E'_c$  et est dû à la réponse élastique du renfort. Ceci peut être également observé pour des systèmes composites bois/résine phénolique/bois testés en flexion 3-points (Figure 12) [33].

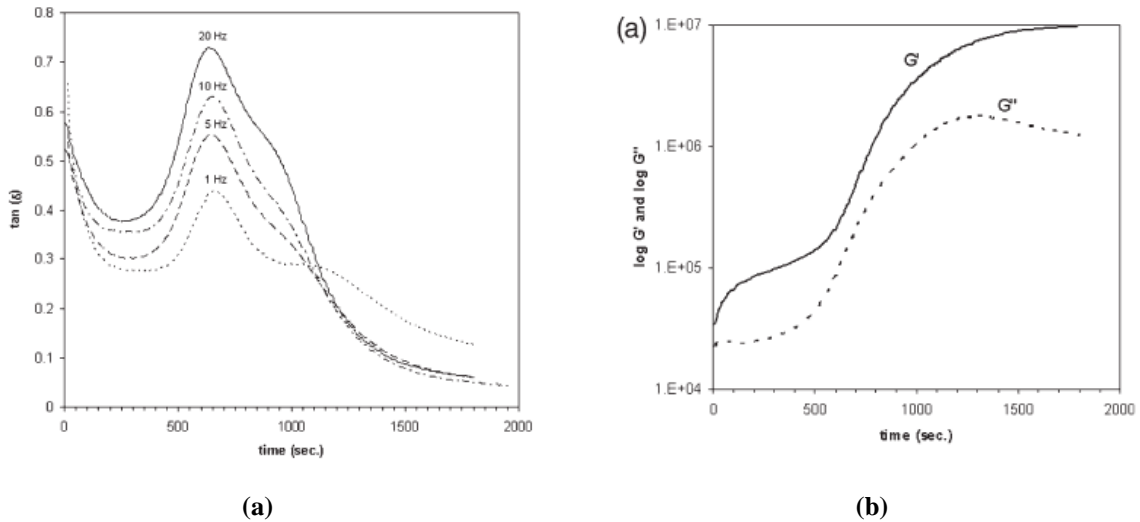


Figure 11 – Identification du temps de gel (a) en DMA par le premier pic de  $\tan \delta$  indépendant de la fréquence (b) impossible par le critère de croisement des courbes  $G'$  et  $G''$  à 1 Hz d'un pré-imprégné époxy/verre [34].

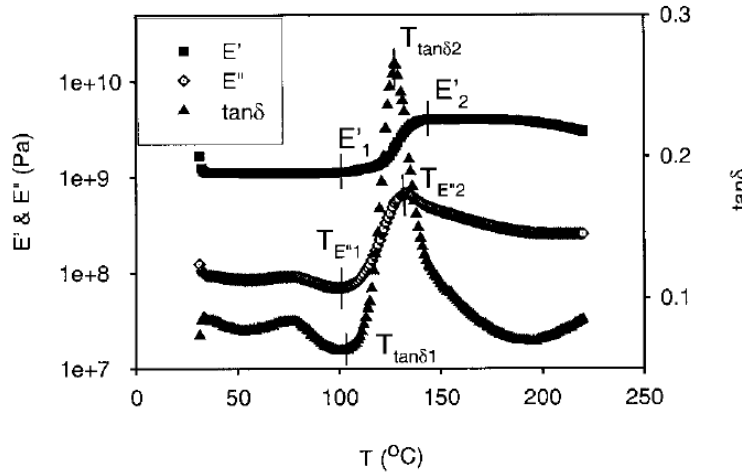


Figure 12 – Identification du temps de gel par le premier pic de  $\tan \delta$  et au niveau de l'augmentation rapide (onset) du module d'élasticité  $E'$  à 1 Hz d'une résine phénolique résol en sandwich entre deux couches de bois [33].

La DMA est une technique classique pour déterminer également le phénomène de vitrification. Les temps de relaxation des motifs constitutifs, très faibles à l'état liquide, deviennent très longs à la fin de la réaction. La vitrification correspond au moment où le temps de relaxation  $\tau$  c'est-à-dire le temps que les chaînes retournent à l'équilibre, atteint la période d'observation :

$$\omega\tau = 1 \tag{Eq. 10}$$

On observe alors un maximum de  $\tan \delta$  qui apparaîtra d'autant plus tôt pendant la réticulation que la fréquence de mesure sera élevée. La Figure 13 illustre la détection du phénomène de vitrification, pour un système époxy-amine, par l'apparition d'un pic sur les courbes de  $\tan \delta$ , qui est dépendant de la fréquence [35]. La vitrification se manifeste après le phénomène de gélification défini par le point de croisement des variations du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction du temps mesurées à différentes fréquences.

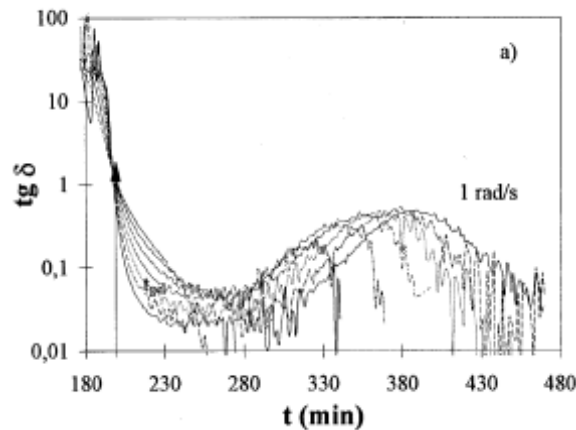


Figure 13 – Identification du phénomène de vitrification par la présence de pic de  $\tan \delta$ , se distinguant par une dépendance aux fréquences mesurées pour un système époxy-amine à 150°C [35].

## 2. LES RESINES PHENOLIQUES DE TYPE RESOL

### 2.1. Chimie des résines phénoliques

#### 2.1.1. Introduction

Les résines phénoliques sont des polymères thermodurcissables obtenus par polycondensation d'un phénol et d'un aldéhyde avec élimination d'eau et formation d'un réseau tridimensionnel. Le phénol et le formaldéhyde sont les produits le plus couramment utilisés, mais certains phénols substitués (crésol, résorcinol, etc.) peuvent conduire à des résines particulières.

Les résines phénoliques ont été découvertes en 1872 par le chimiste allemand Von Bayer. En 1907, Leo Baekeland, chimiste américain d'origine belge, met au point la Bakélite, nom commercial de la première résine phénolique [36]. Le développement de la bakélite aux propriétés intéressantes marque le début de l'industrie des polymères qui se développera au cours du XX<sup>e</sup> siècle. Les travaux théoriques sur la constitution et le mécanisme de formation des résines phénoliques durant la deuxième guerre mondiale puis les années suivantes par Von Euler, Hultsch, Megson et Ziegler ont permis d'élargir son utilisation dans de nouveaux domaines d'application. Leur grand intérêt industriel réside dans le fait qu'elles ont de bonnes propriétés d'isolation thermique et mécaniques. Elles sont utilisées sous forme de poudre à mouler pour fabriquer du matériel électrique (pour le bâtiment,

l'électroménager), de résines liquides pour obtenir des stratifiés, de liants ou adhésifs (pour la fabrication de bois agglomérés ou de matériaux composites renforcés de fibres de verre, par exemple). Elles ont également la particularité d'avoir une structure chimique unique qui leur confère un excellent comportement au feu. Elles dégagent de très faibles quantités de fumées et d'émanations toxiques à l'exposition des flammes et ont une tendance naturelle à la carbonisation avec la formation d'une substance charbonneuse ou « char » poreuse et isolante. C'est la raison pour laquelle ces résines sont utilisées en tant que matrice des composites pour les transports civils (ferroviaires, aéronautiques et navales, exemples : aménagements intérieurs et sièges, pièces d'avion), les plateformes offshore (protection des infrastructures en acier) ou encore dans l'industrie aérospatiale (tuyères de propulseurs à poudre en composites avec fibres de carbone) [37].

### 2.1.2. Synthèse du phénoplaste

#### 2.1.2.1. Matières premières

##### 2.1.2.1.1. Phénol

Le phénol se présente sous forme de prismes incolores qui deviennent progressivement roses au contact de l'air et fondent à 41°C. Il n'est que partiellement miscible à l'eau à température ambiante. Il possède trois liaisons C-H réactives : deux en position ortho et une en position para (Figure 14).

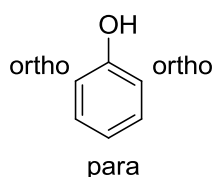


Figure 14 – Schéma d'un phénol.

Certains phénols monosubstitués peuvent être employés pour la synthèse des résines phénoliques. L'utilisation de phénols substitués permet de réduire la valence moyenne du précurseur et donc la densité de réticulation du matériau final ; ces modifications structurales conduisent à une amélioration de la ténacité de la résine. Parmi les phénols substitués utilisés [38] on trouve le crésol, le résorcinol, le p-alkylphénol, le p-phénylphénol et le bisphénol A (Figure 15).

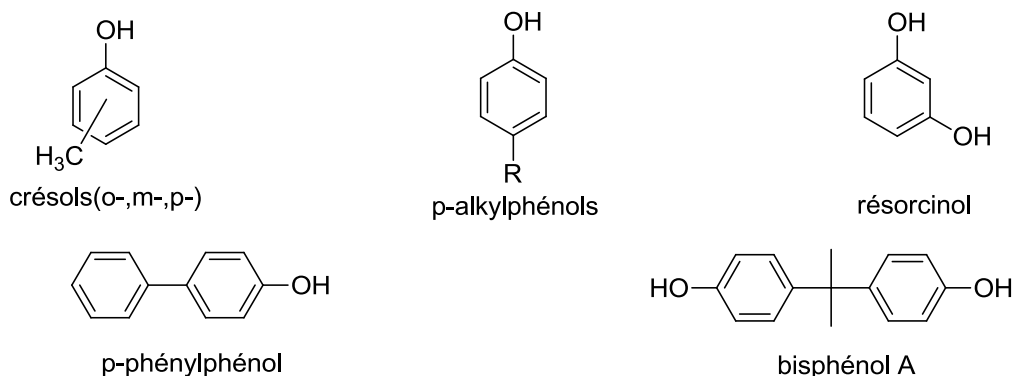


Figure 15 – Les différents phénols substitués.

Par ailleurs, le nombre significatif de positions réactives du phénol pouvant réagir avec le formaldéhyde conduit à l'existence d'un grand nombre d'isomères pour une longueur de chaîne donnée. Cela a pour conséquence de rendre très complexe la chimie de ces réactions et donc particulièrement difficile une étude cinétique.

Parfois, les matériaux phénoliques ont tendance après fabrication à se colorer en rose. Cette coloration est due à l'oxydation du phénol résiduel au contact de l'air qui passe par la formation de radicaux libres phénoxyes relativement stables (Figure 16), qui évoluent pour former du quinone (ou benzoquinone) (Figure 17) [39]. Ce phénomène est révélateur d'un mauvais mélange et d'une réticulation incomplète. Les récipients contenant ce réactif doivent donc être soigneusement conservés à l'abri de l'air.

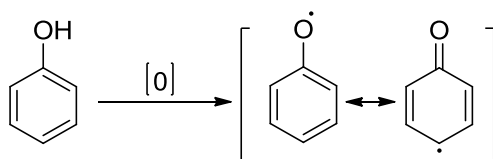


Figure 16 – Mécanisme d'oxydation du phénol.

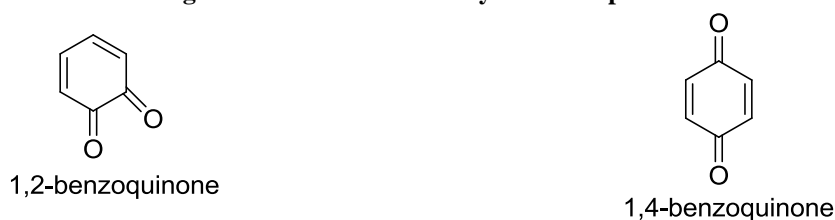


Figure 17 – Représentations moléculaires de la quinone.

### 2.1.2.1.2. *Formaldéhyde*

Le formaldéhyde appelé aussi formol ( $\text{CH}_2=\text{O}$ ) est un gaz à la température ambiante (température d'ébullition :  $-21\text{ }^\circ\text{C}$ ). Le formol commercial utilisé pour la fabrication des résines phénoliques est une solution aqueuse contenant généralement 37 à 52 % de formol, stabilisée par du méthanol [40].

En raison de leur toxicité et de leur propriété hautement irritante, la manipulation de résines phénoliques qui peuvent contenir du phénol et du formol libres doit s'effectuer avec précautions. En particulier, l'inhalation de vapeurs de phénol et formol ainsi que le contact de la peau sont à éviter. Il est donc essentiel de prévoir une aspiration des vapeurs et une ventilation efficace des ateliers ou du lieu de mise en œuvre ainsi que le port d'EPI (équipements de protection individuelle) adaptés.

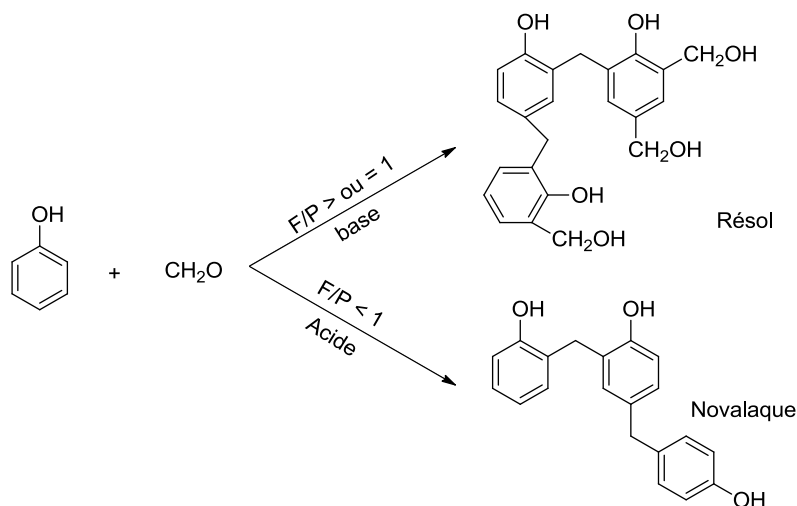
### 2.1.2.2. *Polymérisation du phénol-formaldéhyde*

La réaction entre le phénol et le formaldéhyde est une réaction de polycondensation. Comme l'avait montré Baekeland [36], la réaction, exothermique, dépend du pH et du rapport molaire des réactifs. Ce dernier exerce une influence déterminante sur la structure et la densité du réseau de la résine, sa réticulation, et la teneur en monomère résiduel.

Selon les proportions de phénol et de formaldéhyde et suivant l'alcalinité ou l'acidité du système catalytique qui induit la polycondensation, on obtiendra un résol ou un novolaque [41, 42] :

- Les résols sont synthétisés en milieu alcalin sous excès de formaldéhyde ;
- Les novolaques sont synthétisés en milieu fortement acide sous excès de phénol.

La Figure 18 présente les deux voies principales de la formation des résines phénoliques.



**Figure 18 – Les deux voies d'élaboration des résines phénoliques : les résols et les novolaques.**

Dans le cadre de l'étude, les résines utilisées sont à base de résol. Il n'existe pas de résines novolaques polymérisant à l'ambiante. Seul le mécanisme de synthèse du résol sera donc décrit.

### Polycondensation en milieu alcalin : les résols

Les résols sont des résines phénoliques réactives obtenues en milieu alcalin ( $\text{pH} \geq 8$ ), lorsque le milieu réactionnel contient plus d'une mole de formol pour une mole de phénol (généralement 1,5 pour 1). La synthèse des résols débute par la fixation de formol sur le phénol, conduisant à un mélange de phénols alcools qui réagissent entre eux pour aboutir à la formation d'un réseau tridimensionnel.

Le catalyseur alcalin le plus courant est l'hydroxyde de sodium, mais sont également utilisés d'autres hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux ou des amines basiques, telles que la triéthylamine ou l'hexaméthylènetétramine. Dans un tel milieu, le phénol est présent sous la forme d'ion phénolate.

La formation du réseau est donc basée sur deux types de réaction :

1. Addition nucléophile du formol ( $+\text{CH}_2\text{O}$ ) sur les positions ortho et para libres de l'ion phénolate formant des mono-, di- et triméthylolphénol intermédiaires (Figure 19).

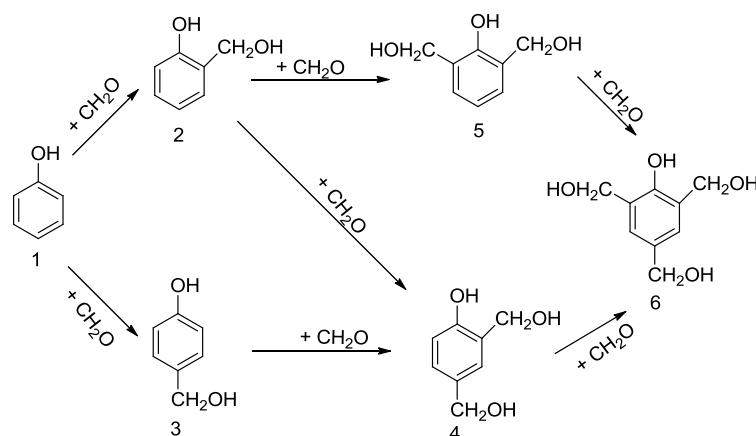


Figure 19 – Mécanisme réactionnel de l'addition du formaldéhyde sur les cycles phénoliques.

2. Réactions de condensation à partir des phénols substitués entre un groupement méthylol et une position libre des cycles phénoliques donnant lieu à des ponts méthylènes ou entre deux groupements méthylol formant des liaisons diméthyl éthers avec libération d'eau (Figure 20). Ces dernières peuvent être également converties en ponts méthylènes avec l'élimination du formaldéhyde.

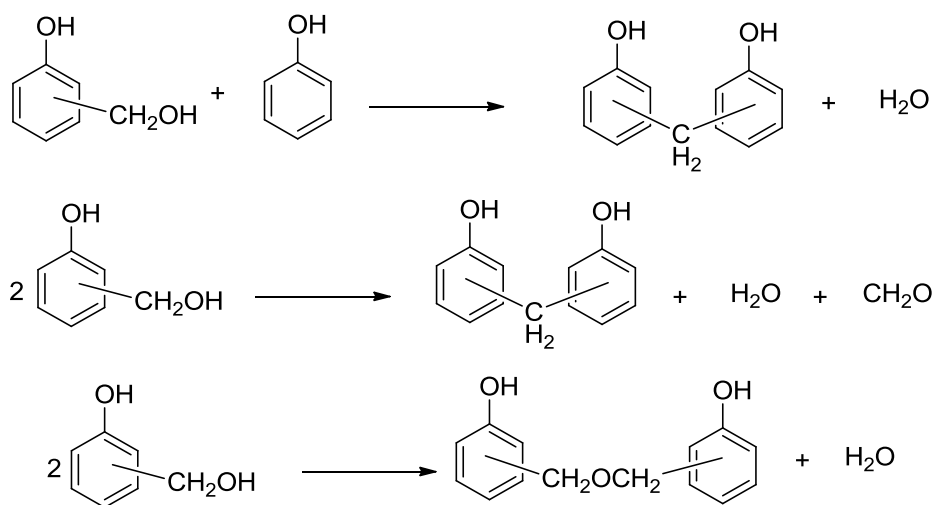
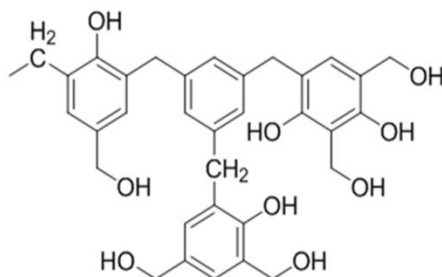


Figure 20 – Mécanismes réactionnels des réactions de condensation dans la préparation du résol.

Celui-ci peut réagir à nouveau avec un noyau phénolique.

Ces réactions de condensation conduisent donc directement à un réseau tridimensionnel (Figure 21) d'où la dénomination des résols en « one step ». Ces résols renferment donc des groupements méthylol (-CH<sub>2</sub>OH) et des ponts diméthyl éther (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-).



**Figure 21 – Réseau tridimensionnel des oligomères de la résine résol.**

Lors de la synthèse, le degré de polycondensation de la résine phénolique de type résol peut être figé volontairement par un refroidissement énergétique de façon à obtenir un prépolymère de viscosité adaptée à l'emploi chez l'utilisateur final. Ce prépolymère est donc constitué d'un mélange de phénol alcool, d'oligomères et de quantités résiduelles de phénol et de formaldéhydes. Comme le résol contient assez de formol pour conduire la condensation phénol-formol à son terme, il suffit pour achever ultérieurement l'opération, de faire redémarrer la polycondensation soit par élévation de la température, soit à l'aide d'un catalyseur adéquat (acide ou basique). La durée de stockage d'une telle résine dépend donc de la température de stockage.

Suivant le degré d'avancement de la polycondensation au moment de l'arrêt de la synthèse, il est possible d'obtenir des résines ou prépolymères :

- à faible masse moléculaire ; hautement réactives, ces résines sont liquides (résines aqueuses). Leur durée de conservation est limitée (quelques semaines à quelques mois) pour une température de stockage comprise entre 5 et 10°C ; elles doivent donc être stockées en chambre froide.
- à masse moléculaire plus élevée ; ces résines sont utilisées en solution, généralement alcoolique (méthanol, éthanol, isopropanol, butanol, alcool furfurylique). La solubilité dans les solvants varie suivant la masse moléculaire de la résine et la nature du solvant. Certaines contiennent des ignifugeants, des agents mouillants, des colorants ou des plastifiants. Leurs conditionnements sont du même type que ceux des résines liquides. Leur durée de conservation est également limitée et elles peuvent être conservées au maximum six mois à une température de 5 à 15°C ; il est donc aussi recommandé de conserver ces résines en chambre froide.
- à masse moléculaire très élevée ; ces résines sont solides broyables. Elles sont donc commercialisées sous forme de poudre, d'écaillés, de pastilles ou de morceaux.

La masse moléculaire varie de 125 à 150, pour les premières, à plus de 1 000 pour les résines solides. Leurs présentations différentes (liquide, en solution, pâteuses, solides) permettent de les adapter à un nombre étendu d'applications.

Les catalyseurs utilisés pour la réticulation finale des résols sont généralement des produits du type acide phénol sulfonique ou phosphorique et suivant la réactivité de la résine, la réticulation peut commencer à température ambiante.

### 2.1.3. Propriétés

Après réticulation complète, les résines phénoliques conduisent à des matériaux à haut module, avec une densité de réticulation élevée et une transition vitreuse  $T_g$  proche de  $150^\circ\text{C}$ . Elles ont une faible déformation à la rupture en raison de leur structure chimique et ne peuvent pas être fondues et recyclées du fait de leur caractère thermodurcissable. Par ailleurs, les matériaux phénoliques résistent bien à la chaleur et ne commencent à se décomposer qu'aux environs de  $300^\circ\text{C}$ . Ils ont naturellement (sans ajout d'agents ignifugeants) un bon comportement au feu avec une faible émission de fumées. Ils présentent également une excellente résistance à l'humidité, en particulier surtout ceux qui ont été élaborés à partir du crésol. Les propriétés électriques sont très bonnes. L'industrie électrique est un des plus grands consommateurs de résines phénoliques. Ces caractéristiques associées à un aspect économique attractif sont les facteurs de motivation quant à l'utilisation des composés phénoliques dans de nombreuses applications.

En revanche, l'inconvénient de la synthèse par condensation des résines phénoliques est la production d'eau lors de la réticulation (polycondensation). Ce produit de réaction est très difficile à éliminer totalement. Il reste souvent des poches d'eau liquide dans le matériau qui se traduisent par des bulles et cavités pouvant fragiliser le matériau. De même, l'évaporation de l'eau lors du séchage conduit à l'apparition des tensions internes en son sein et le matériau qui est peu déformable a tendance à se fissurer.

Par ailleurs, les résines phénoliques ont une faible stabilité aux rayons UV et les objets en matériaux phénoliques s'assombrissent à la lumière en raison de la présence d'un nombre important de cycles aromatiques. La coloration est due à ces cycles aromatiques qui sous l'oxydation conduisent à des structures quinoniques, chromophores absorbant dans l'UV (Figure 22).

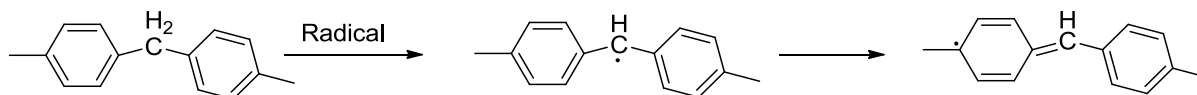


Figure 22 – Oxydation par UV des cycles aromatiques en structures quinoniques.

Comme expliqué précédemment, le phénol libre résiduel dans le matériau a tendance à s'oxyder au contact de l'air pour donner des traces de quinones qui le colorent en rose.

### 3. METHODES EXPERIMENTALES

Cette partie décrit le choix des différents constituants retenus pour la formulation de la mousse syntactique et les méthodes employées afin de suivre la réticulation de la résine phénolique.

#### 3.1. Description des constituants retenus

##### 3.1.1. Résine phénolique

La mise en œuvre de la mousse syntactique est réalisée soit directement sur site ou en atelier. Le système phénolique doit donc pouvoir réticuler à température ambiante et le mélange être préparé de manière simple sans risque d'erreur. Dans ce but, les systèmes nécessitant un mélange de plusieurs résines ont été écartés, même s'ils permettent une meilleure optimisation en ce qui concerne la viscosité et la réactivité du système. La résine choisie est une résine de type résol en solution aqueuse, de très faible viscosité, polymérisable à température ambiante par ajout de catalyseurs acides. Le choix d'une faible viscosité est dû à la nécessité d'incorporer une forte concentration de microsphères tout en conservant une bonne coulabilité du mélange. Cependant la viscosité étant liée à la masse moléculaire, la résine retenue est faiblement condensée (faible masse molaire) et donc très réactive. Sa durée de conservation est limitée à 6 mois pour une température de stockage optimale entre 5 et 10°C. Des conditions de stockage drastiques ont donc été employées afin de bloquer la poursuite de la condensation et de conserver une viscosité adaptée à l'emploi. Par ailleurs, pour améliorer la conservation de la résine, celle-ci a été neutralisée (pH neutre).

Les caractéristiques de la résine sont décrites sur le Tableau 1. L'extrait sec en masse qui correspond à la matière non volatile obtenue par évaporation a été déterminé en se référant à la norme NF EN ISO 325 [43]. Il est de 72 %.

Propriétés	Valeurs	Méthodes
Viscosité	221 mPa.s	25°C, viscosimètre à chute de bille Höppler
Masse moléculaire moyenne	370 g/mol	GPC
pH	7,5	pHmètre
Extrait sec (matière non volatile)	72,0 %	3g, 135°C, 60 min
Teneur en eau	17,0 %	Karl Fisher
Teneur en phénol libre	9,19 %	CPG
Teneur en formaldéhyde	< 1 %	Donnée de la fiche de sécurité du fournisseur

Tableau 1 – Caractéristiques de la résine phénolique d'étude (données fournisseur sauf masse moléculaire et extrait sec).

Du fait de sa réactivité, la résine phénolique non polymérisée doit être contrôlée périodiquement afin de suivre la cinétique d'apparition ou de disparition de groupements réactifs lors de la conservation. La spectroscopie FT-IR a été utilisée dans ce but même si la caractérisation par cette technique est réputée complexe pour ce type de résine. En effet, la résine est fortement branchée avec une grande distribution d'isomères et surtout la présence de groupes hydroxyles associés à l'eau interfère avec ceux de la résine. Une analyse a été réalisée en réflexion ATR (Attenuated Total Reflectance) et la Figure 23 présente le spectre obtenu. Malgré la complexité que présente la région du spectre dite « empreinte digitale » (1600 à 650  $\text{cm}^{-1}$ ), il est possible d'affecter approximativement quelques bandes d'absorption représentatives du système phénolique présentées sur le Tableau 2 en se basant sur les travaux de Holopainen et al. [44].

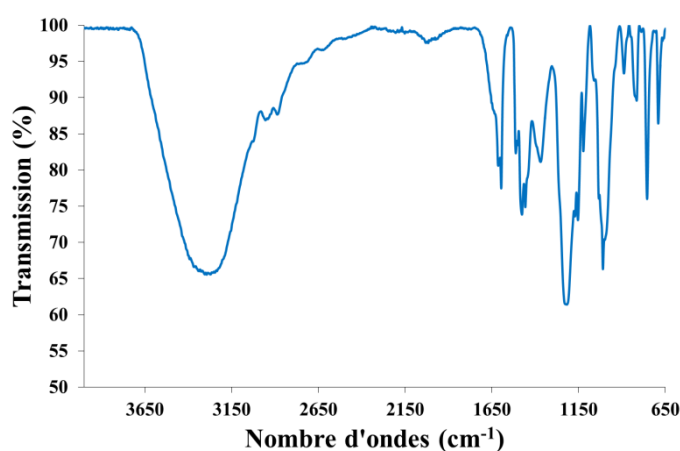


Figure 23 – Spectre ATR de la résine phénolique d'étude.

Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution des pics
<b>3296</b>	élongation des OH du cycle phénolique et du groupement méthylol (large bande avec forte interférence des OH de l'eau)
<b>2946 et 2892</b>	élongation des CH du cycle phénolique
<b>2725</b>	méthylène aliphatique ( $-\text{CH}_2-$ )
<b>2640</b>	pont diméthyle éther ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ )
<b>1610 et 1595</b>	élongation des C=C du cycle phénolique
<b>1232</b>	élongation des C-O du cycle phénolique et du pont diméthyle éther
<b>1020</b>	élongation des C-O des groupements méthylol
<b>1480 et 756</b>	substitution ortho et para
<b>891, 827 et 691</b>	élongation des CH (hors du plan)

Tableau 2 – Bandes d'absorption IR caractéristiques des résines phénoliques.

### 3.1.2. Catalyseurs acides

Un mélange de deux catalyseurs acides est utilisé pour permettre la réticulation de la résine phénolique à l'ambiante sans source de chaleur. Il s'agit de :

- L'acide paratoluènesulfonique **A** (APTS) : il est présent sous forme d'une solution aqueuse à 65 %, de pH 1,5-1,7. C'est un acide fort ( $pK_a = 2,8$ ) [45] qui est largement utilisé pour réticuler les résols à température ambiante (Figure 24 – (a)).
- L'ester phosphorique **B** (C3-9-alkyl ester) : catalyseur acide de pH 1,5 ; il est également retenu pour son rôle d'agent ignifugeant pour les résines phénoliques en système aqueux (Figure 24 – (b)). Il confère au matériau fini une meilleure résistance au feu avec la formation d'un char plus rigide. Comparativement aux autres additifs ignifugeants, il présente l'avantage de ne pas avoir d'impact sur la santé et l'environnement lors de la combustion (il ne contient pas d'halogènes et il n'émet aucune fumée). Par ailleurs, étant en solution aqueuse à 80 %, il est donc facile à incorporer et permet de fluidifier le mélange sans altérer le caractère coulable nécessaire pour l'injection du mélange de mousse syntactique.

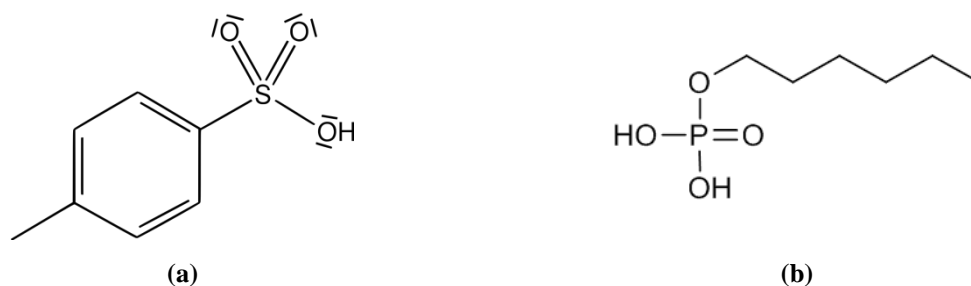


Figure 24 – Formule moléculaire de (a) l'acide paratoluènesulfonique (APTS) et de (b) l'ester phosphorique.

### 3.1.3. Microsphères en verre creuses

Le choix du type de microsphères résulte d'un compromis entre une bonne résistance à la compression et une faible masse volumique des microsphères. En effet, comme mentionné dans le Chapitre I, plus les microsphères sont légères, plus l'épaisseur des parois sont faibles et donc plus leur résistance à la pression isostatique est réduite. Le Tableau 3 donne les caractéristiques géométriques et mécaniques de différents grades de microsphères de verre commerciales disponibles. Pour les raisons évoquées précédemment, le grade G a été retenu.

Grade	Tenue à la compression (10-20 % de sphères cassées)	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	Taille des particules (µm)			
			Distribution en volume			Coupe effective (95 %)
			10 %	50 %	90 %	
<b>A</b>	1,7	0,125	30	65	110	120
<b>B</b>	2,1	0,15	30	60	105	115
<b>C</b>	3,4	0,20	30	65	110	120
<b>D</b>	5,2	0,25	25	55	95	105
<b>E</b>	14,0	0,32	20	40	75	80
<b>F</b>	21,0	0,37	20	40	80	85
<b>G</b>	28,0	0,38	15	40	75	85
<b>H</b>	42,0	0,46	15	40	70	80
<b>I</b>	69,0	0,60	11	30	50	60
<b>J</b>	124,0	0,60	11	30	50	60

Tableau 3 – Caractéristiques typiques de microsphères creuses de verre borosilicate de soude et de chaux (données fournisseur).

Le Tableau 4 présente les caractéristiques données par le fournisseur des microsphères choisies.

Propriétés	Valeurs	
Tenue à la compression (10-20 % de sphères cassées)	28,0 MPa	
Masse volumique réelle	0,38 g/cm <sup>3</sup>	
Taille des particules (µm) (distribution en volume/granulomètre laser)	10 %	15
	50 %	40
	90 %	75
Taux de flottaison en volume	94 %	
Surface spécifique	0,526 m <sup>2</sup> /g	
Facteur d'empilement	62 %	
Température de ramollissement	600°C	

Tableau 4 – Caractéristiques des microsphères en verre creuses de grade G.

Leur pH a été mesuré en se référant à la norme NF EN ISO 787-9 [46] afin de connaître leur influence sur la réactivité des résols en présence de catalyseur acide. Les microsphères ont un caractère basique de pH 9,4, elles peuvent donc avoir un rôle inhibiteur sur l'action catalytique des catalyseurs acides.

Afin de déterminer le taux volumique optimal de microsphères à incorporer dans la résine phénolique pour allier à la fois coulabilité du mélange et propriétés finales recherchées (isolation thermique et légèreté), la prise d'huile des charges a été évaluée dans un premier temps. Il s'agit de déterminer la concentration pigmentaire volumique critique CPVC des charges pour laquelle la résine à l'extrait sec correspondant remplit exactement le volume laissé disponible entre les charges supposées au contact [47]. En d'autres termes, il faut que le taux volumique des microsphères qui seront incorporées dans la résine phénolique soit tel que la résine puisse enrober la totalité des particules et « remplir » les vides qui existent entre elles. A la CPVC, les microsphères forment le réseau de compactage le plus dense. Cette valeur s'obtient par la méthode de la prise d'huile de lin (NF EN ISO 787-5 [48]) et s'exprime par la relation :

$$CPVC = \frac{100/\rho_p}{\left(\frac{100}{\rho_p} + \frac{P_{dh}}{\rho_h}\right)} \times 100 \quad \text{Eq. 11}$$

Avec :  $P_{dh}$  : prise d'huile de la charge exprimée en grammes d'huile pour 100 g de charges  
 $\rho_p$  et  $\rho_h$  : masses volumiques respectives de la charge et de l'huile ( $\text{g/cm}^3$ )

En plus de sa forte influence sur les propriétés rhéologiques du mélange, la concentration volumique en microsphères a également un effet sur les propriétés mécaniques et thermiques du produit fini. Si le taux dépasse la valeur de CPVC, la continuité du renfort à la matrice est physiquement moins bien assurée avec la formation de porosités. Les propriétés mécaniques de la mousse syntactique sont diminuées. Cependant, son caractère isolant (diminution de la conductivité thermique) et sa légèreté (diminution de la masse volumique) sont améliorés.

Dans le cas des microsphères retenues, la CPVC calculée est de 66 % pour la résine phénolique à l'extrait sec. En considérant la résine phénolique dans sa composition intégrale (avec la matière volatile), cette valeur est abaissée à 47,5 %. Le taux volumique choisi pour la fabrication de la mousse syntactique est donc établi à 45 %. Des essais de mélange pour vérifier la coulabilité avec un test d'injection sur une pompe péristaltique ont permis de valider ce choix.

### 3.2. Méthodes d'optimisation de la formulation

Dans cette partie, la résine phénolique de type résol ainsi que son composite chargé de microsphères de verre ont été préparées en faisant varier les taux de catalyseurs (A et B) de manière croissante en se basant sur un taux massique minimal de référence de 0,75 % A et 0,5 % B. Le dosage en A est plus important que celui de B en raison de la différence du nombre de fonction OH par molécule participant à la catalyse par la perte d'un proton. Il est respectivement de 1 et 2 pour les catalyseurs A et B, un équilibrage a été imposé arbitrairement imposé à un facteur de 1,5 entre les deux concentrations. Le but de cette phase est d'observer l'influence du taux de catalyseurs, de la quantité de système réactif ainsi que la présence de microsphères de verre sur l'évolution des propriétés thermiques,

thermomécaniques en cours de polymérisation et après polymérisation des résines en conditions ambiantes. L'étude a été menée en trois étapes :

1. Dans un premier temps, des essais en condition dynamique par DSC ont été réalisés sur les mélanges réactifs afin de tenter d'identifier les phénomènes physico-chimiques, de quantifier la réaction chimique (enthalpie) pour permettre un suivi de cinétique ultérieur (taux de réticulation). La quantité de matière admissible pour la DSC ne permet pas d'initier la polymérisation en condition isotherme à température ambiante.
2. La deuxième phase est le suivi de la cinétique de polymérisation en fonction du temps à température ambiante avec la caractérisation des points clefs tels que la gélification et la vitrification. Dans cette étape, la caractérisation a été menée à l'aide de techniques de spectrométrie mécanique avec mesure simultanée de la température du mélange et dans certaines conditions du flux thermique.
3. Enfin, la dernière étape consiste à caractériser l'état d'avancement de la réticulation après cuisson sur des échantillons prélevés au cœur des matériaux polymérisés. Les types d'analyse thermique décrits précédemment, la DSC et la spectrométrie dynamique ont été utilisées en rampe de température.

- **Analyse DSC**

Les essais de DSC sont menés à l'aide du calorimètre différentiel à balayage DSC1 STARe System développé par METTLER-TOLEDO® (Figure 25). Les échantillons (matrice et mousse syntactique dans les deux états : système réactif et durci) de masse comprise entre 10 et 20 mg sont placés dans des creusets en aluminium de 40  $\mu$ l qui servent aussi de référence. Les matériaux ont été soumis à un balayage en température de -50°C à 250°C pour les formulations à l'état non réticulé et de -50°C à 450°C pour les systèmes durcis sous atmosphère inerte ( $N_2$ ). Dans ce travail, la détermination de la température de la transition vitreuse est basée sur la méthode dite « règle du point d'inflexion ». La  $T_g$  correspond au point médian (midpoint ASTM) qui se situe sur la tangente d'inflexion et est définie par le point d'inflexion à la moitié de la hauteur de marche. Cette dernière est définie comme la distance verticale entre l'onset et l'endpoint (Figure 26). La transition vitreuse ayant en outre un caractère cinétique, tous les essais ont été réalisés à la même vitesse soit 10 K/min.

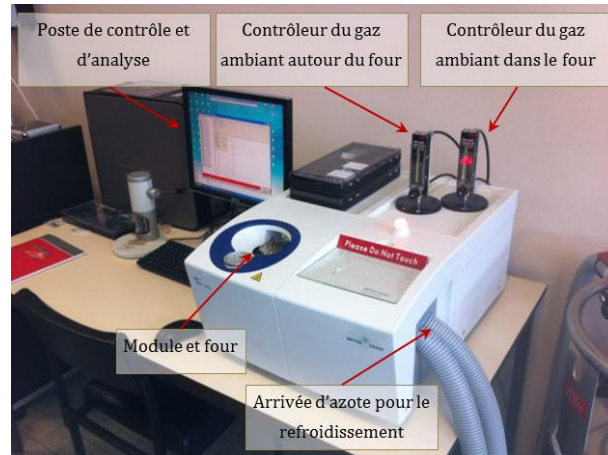


Figure 25 – Calorimétrie différentielle à balayage METTLER-TOLEDO® DSC1 STARe System [21].

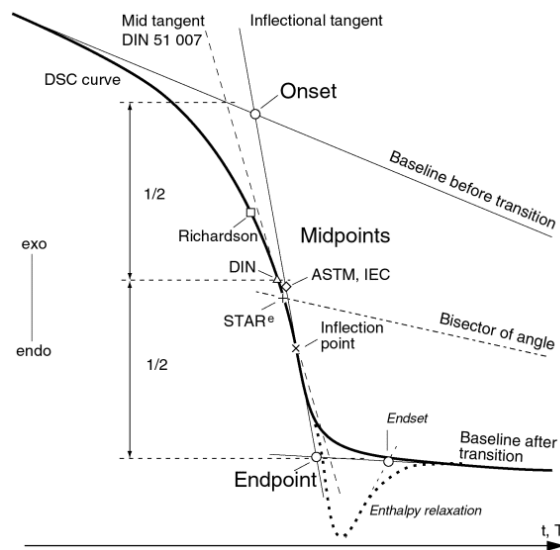
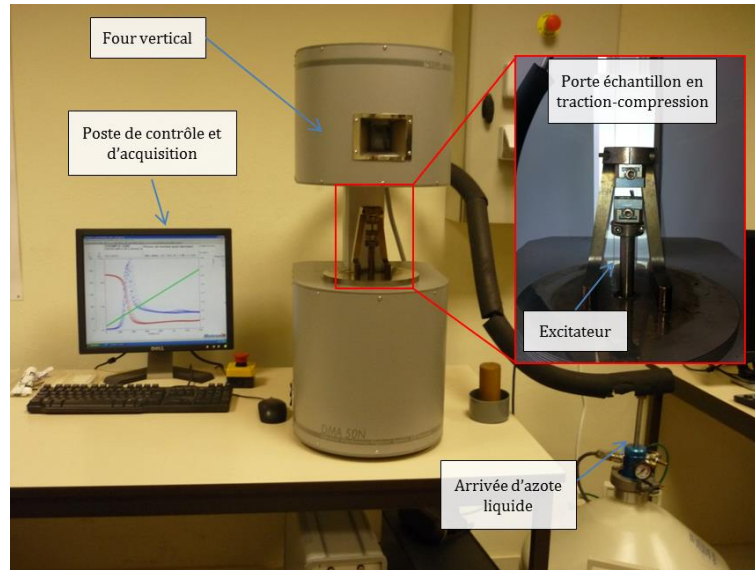


Figure 26 – Différents points de détermination de la transition vitreuse par DSC (Source METTLER-TOLEDO® STARe Documentation).

- **Spectrométrie dynamique (DMA)**

L'analyse thermomécanique des matériaux a été effectuée à l'aide de viscoanalyseurs développés par la société METRAVIB (ACOEM).

Le moyen d'essai utilisé pour les systèmes après réticulation est le DMA50N (Figure 27).



**Figure 27 – Photographie descriptive de l'appareil DMA50 de METRAVIB [21].**

Il permet d'imposer des sollicitations sinusoïdales pour des fréquences comprises entre 0,1 et 100 Hz et pour des températures allant de -100°C à 600°C avec une charge admissible de 50 N. Différentes configurations de tests sont possibles : traction/compression, flexion trois-points, flexion trois-points bi-encastrée, cisaillement...etc. Dans notre cas, les essais ont été menés en traction-compression à déplacement imposé de  $\pm 5.10^{-6}$  m (domaine de déformation linéaire) en rampe de température de 1 K/min dans la gamme de fréquence 0,1 Hz - 30 Hz sur des échantillons parallélépipédiques 28x5x4 mm<sup>3</sup>. La plage de température est de -100 /-50°C à 250/350°C suivant les cas.

Dans le cadre de ce travail, la résine phénolique est réticulée à température ambiante. La réaction est exothermique et par conséquent la température associée à la réaction va participer au temps de durcissement. Il est donc nécessaire de connaître simultanément le comportement mécanique et les phénomènes thermiques associés à la réticulation de la résine. Dans ce but, les essais cinétiques en conditions ambiantes sont réalisés à l'aide de l'appareil METRAVIB DMA+450. Cet appareil peut accueillir une cellule spéciale (appelée par la suite HFC200), mise au point récemment chez le constructeur pour le suivi de polymérisation [49] (Figure 28). Ce nouveau dispositif permet des mesures thermiques et mécaniques dynamiques simultanées.

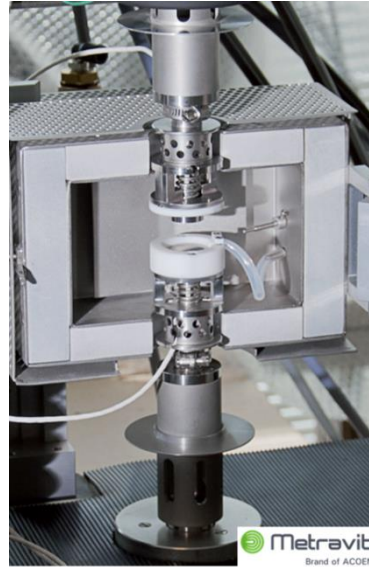


Figure 28 – Cellule de flux de chaleur mise en place sur un appareil de DMA de la série METRAVIB DMA+ [49].

Cette cellule est constituée d'un plateau du côté de l'excitateur électrodynamique et d'une cavité fermée (volume : 5 mL) du côté du bâti (partie fixe) du DMA dans laquelle le mélange réactif liquide peut être directement injecté à la température de polymérisation choisie (Figure 29). Entre la cellule et le DMA, un capteur de flux thermique est placé de chaque côté. La température et le flux de chaleur sont ainsi directement contrôlés par ces capteurs étalonnés, qui délivrent un signal électrique proportionnel à la densité de flux thermique ( $W/m^2$ ) passant à travers eux. Une bague en PTFE couvre la bordure des deux parties pour permettre l'isolation de l'échantillon vis-à-vis de l'environnement extérieur et minimiser les effets thermiques indésirables. La sollicitation mécanique est réalisée à déplacement imposé en traction – compression.

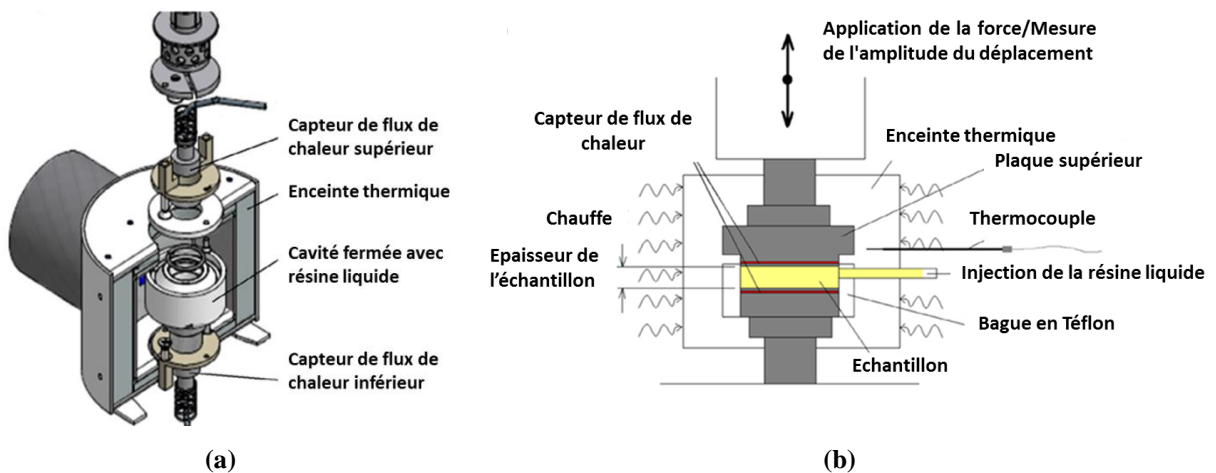
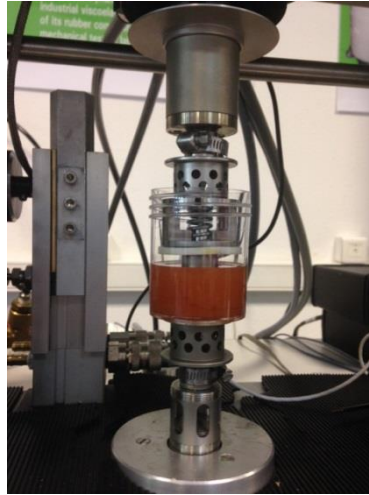


Figure 29 – Cellule de flux de chaleur HFC200 sur un appareil de DMA : (a) Conception du dispositif et (b) Principe de fonctionnement [50].

Pour les volumes supérieurs à 5 mL, la cellule peut être adaptée avec des récipients plus grands mais la mesure du flux thermique est seulement réalisée par le plateau supérieur. Dans ce travail, les essais ont été menés, dans une salle régulée en température aux alentours de 23° C, sans enceinte thermique, ce

qui a permis de suivre la progression de la réaction par un suivi visuel grâce à l'utilisation d'une cellule transparente (Figure 30). Dans cette configuration, les essais sont réalisés avec un déplacement imposé de  $\pm 1 \mu\text{m}$  et des fréquences variant entre 1 et 20 Hz.

Cette analyse couplée DMA-calorimétrie permet donc le suivi simultané de la raideur complexe du mélange, de l'exothermie et mais aussi de la contraction associée à la réticulation en fonction du temps même si du fait de la complexité de la géométrie de la cellule il n'est pas possible d'en déduire la valeur du retrait (effet de bord, emplacement du plateau supérieur approximatif).

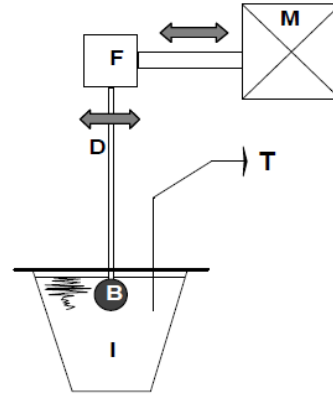


**Figure 30 – Photographie représentative d'un essai de suivi de la réticulation de la résine phénolique pour un volume de 50 mL sur la cellule HFC200.**

Pour les volumes plus grands que 50 mL, le suivi de la polymérisation du mélange réactionnel a été effectué à l'aide d'un « suiveur de viscosité » commercialisé sous le nom de Trombomat<sup>®</sup> (PRODEMAT). Il sera utilisé que pour les mélanges avec microsphères. Une bille de diamètre 16 mm plongée dans le milieu liquide est animée d'un mouvement horizontal alternatif, d'amplitude et de fréquence constantes (Figure 31). Un capteur de force en liaison avec la tige de 120 mm mesure en continu la force exercée par le milieu sur la bille. Cette force représente la raideur du système réactif, exprimée en une unité arbitraire VCU (Viscosité Consistance Unité). Le point de gel est défini en tant que tangente du point d'inflexion de la courbe de raideur (Figure 32). Un thermocouple plongé dans le milieu réactionnel donne l'évolution de la température du produit pendant l'essai afin d'évaluer l'exothermie.



(a)



(b)

Figure 31 – (a) Photo et (b) Principe schématique du « suiveur de viscosité » Trombomat®.

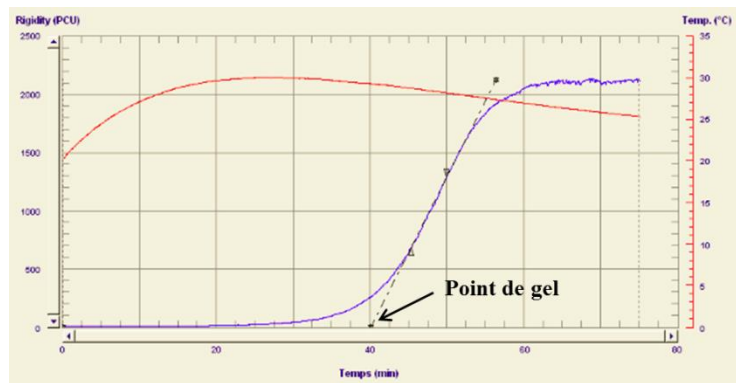


Figure 32 – Méthode de détermination du point de gel à partir du « suiveur de viscosité » Trombomat®.

- **Formulations étudiées et critères d'influence**

Afin de mieux comprendre la réaction de réticulation du résol, l'influence de différents paramètres de formulation et de conditions de mélange sur la réactivité de la résine a été étudiée. Différents critères ont été pris en compte et sont regroupés respectivement dans le Tableau 5 et le Tableau 6 pour la matrice (formulation sans microsphères) et la mousse syntactique (formulation avec microsphères). Le taux massique de catalyseurs étant établi à 0,75 % A et 0,5 % B, un facteur multiplicatif de 2 à 16 a été appliqué sur le taux global. L'influence de la température aux alentours de l'ambiante ainsi que la quantité de matière (réaction exothermique) sont également analysées.

*Formulations sans microsphères*

Formulation d'étude	Référence	Taux massique de catalyseurs		Volume du mélange réactionnel	Type d'essai employé
		APTS (A)	Ester phosphorique (B)		
MAT-1	MAT-1-50	0,75 %	0,5 %	50 mL	DMA-calorimètre, DMA
MAT-2	MAT-2-50	1,5 %	1 %	50 mL	
MAT-4	MAT-4-5	3 %	2 %	5 mL	
	MAT-4-25	3 %	2 %	25 mL	
	MAT-4-50	3 %	2 %	50 mL	
MAT-8	MAT-8-50	6 %	4 %	50 mL	DSC dynamique, DMA
MAT-dsc		2 %	1 %	/	

**Tableau 5 – Formulations d'étude de la matrice.**

*Formulations avec microsphères*

Formulation d'étude	Référence	Taux massique de catalyseurs		Volume du mélange réactionnel	Type d'essai employé
		APTS (A)	Ester phosphorique (B)		
MS-8	MS-8-50	6 %	4 %	50 mL	DMA-calorimètre, DMA
MS-11,2	MS-11,2-50	8 %	4 %		
MS-12	MS-12-50	9 %	6 %		
MS-16	MS-16-50	12 %	8 %		
MS-8	MS-8-500	6 %	4 %	500 mL	Trombomat
MS-dsc		7 %	5 %	/	DSC dynamique

**Tableau 6 – Formulations d'étude de la mousse syntactique.**

## 4. ETUDE CINÉTIQUE

### 4.1. Analyse dynamique par DSC des systèmes réactifs

La température de transition vitreuse de la résine correspondant à une réticulation nulle ( $x = 0$ ) du système soit  $T_{g0}$  a été déterminée par une mesure DSC en l'absence de catalyseurs pour annuler tout effet parasite lié à leur présence (Figure 33).

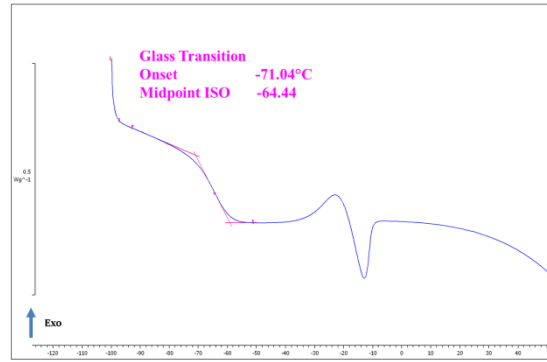


Figure 33 – Détermination de la température de transition vitreuse à réticulation nulle  $T_{g0}$  du résol en l'absence de catalyseurs par mesure DSC.

Sur le thermogramme de la Figure 33, une déflexion de la courbe du flux de chaleur est observée avec un non-retour à un alignement avec la ligne de base. Il s'agit de la transition vitreuse, passage de l'«état vitreux» à l'«état liquide» de la résine non réticulée, qui est de l'ordre de  $-64^{\circ}\text{C}$ . En dessous de cette valeur, la résine est dans un état dit "non réactif" et ne subit aucune transformation quel que soit le temps de sollicitation thermique. La cinétique de réaction est contrôlée par la diffusion. Dans le cadre de l'étude, la température de réticulation est largement au-dessus de cette température critique.

Entre  $-35^{\circ}\text{C}$  et  $-5^{\circ}\text{C}$ , le thermogramme présente un pic exothermique et un pic endothermique consécutifs avec des aires similaires. Dans cette gamme de température, la résine résol en solution aqueuse subit une cristallisation et une fusion successives.

La réticulation des résols sans et avec microsphères en verre creuses a été ensuite analysée sur les systèmes catalysés référencés MAT-dsc et MS-dsc. La Figure 34 montre les thermogrammes obtenus.

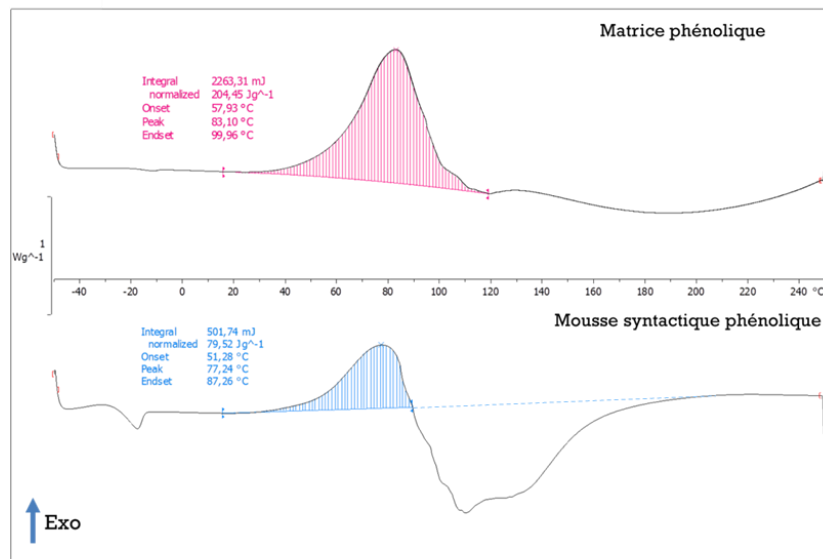


Figure 34 – Thermogrammes DSC de la réticulation de la matrice phénolique MAT-dsc et de la mousse syntactique phénolique MS-dsc sur un domaine de température de  $-50$  à  $250^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Les courbes montrent clairement un pic exothermique associé au processus de condensation (réaction chimique) qui débute à environ 15°C pour les deux systèmes. L'intensité de la réaction reste cependant quasi négligeable en dessous de 25°C. En dessous de cette température, la mobilité des molécules est très faible et la cinétique évolue très peu, même en présence de catalyseurs pour la masse analysée.

En revanche, l'allure et les données caractéristiques du pic exothermique sont différentes entre la matrice et la mousse syntactique. Pour la matrice, ce pic est très large et s'étend jusqu'à environ 120°C avec une température au maximum égale à  $T_{\max} : 83,1^{\circ}\text{C}$ . La fin (partie droite) du pic est relativement perturbée (oscillations) et de plus un second pic exothermique de faible amplitude attendant au précédent est observé entre 120°C et 170°C. Pour le mélange avec les renforts, un pic endothermique de grande amplitude chevauche le pic exothermique ( $T_{\max} = 77,2^{\circ}\text{C}$ ). Ce pic s'étend entre environ 90°C à 180°C avec un maximum aux alentours de 110°C. L'intégration du pic principal pour la résine seule donne une enthalpie totale de polymérisation de  $\Delta H = 204,45 \text{ J/g}$ . Pour le mélange l'intégration du pic exothermique donne un  $\Delta H$  associé à la polymérisation de la résine =  $79,52 \text{ J/g} / (1 - X_r) = 100,44 \text{ J/g}$  où ( $X_r$ ) est la fraction massique des microsphères.

Ces résultats i.e. l'allure complexe des thermogrammes et la valeur très faible de l'enthalpie sous le pic d'exothermie pour le mélange avec les microsphères sont dues à la compétition à partir d'environ 90°C entre deux phénomènes : la réaction de polycondensation (exothermique) et l'évaporation (endothermique) de l'eau initialement présente dans la résine et dans les solutions aqueuses d'acide et aussi de l'eau qui est le sous-produit du processus de polycondensation pendant la cuisson. Des traces de formaldéhydes peuvent également se volatiliser dans cette gamme de température. Le thermogramme de la résine est moins affecté que celui du mélange. Les oscillations observées sur la partie haute température du pic exothermique principal, ainsi que son dédoublement sont probablement associés aux processus d'évaporation des substances volatiles. Dans le cas du mélange, la réaction est ralentie et l'énergie dégagée par la réaction de condensation est réduite (bien que le taux de catalyseur introduit soit plus important pour la mousse syntactique) par la présence des microsphères. Celles-ci absorbent une partie de la chaleur dégagée par la réaction de polycondensation et de plus pour une masse de produit analysée quasi-identique pour la résine seule et avec les microsphères, la masse de résine est plus faible pour le mélange. Le phénomène lié à l'évaporation masque donc plus le pic exothermique dans ce dernier cas.

La DSC à modulation de température (Annexe I) ne permet pas de séparer les phénomènes du même type inversible ou non inversible se produisant simultanément comme ceux associés à la réaction chimique et à l'évaporation de l'eau qui sont tous deux non inversibles.

Certains auteurs utilisent des creusets étanches, permettant de reculer l'évaporation de l'eau [51, 52]. Cette technique, qui nécessite de sceller le creuset est complexe à mettre en place. D'autres utilisent

l'analyse thermogravimétrique (ATG) en considérant que seule la perte d'eau est uniquement associée à de l'eau produite par post-cuisson [53, 54]. C'est envisageable pour des résines qui ne sont pas en suspension aqueuse comme les novolacs par exemple, mais pas pour les résines de type résol.

Dans la suite, l'analyse DSC sera utilisée sur les échantillons à l'état solide pour la mise en évidence d'une éventuelle sous-cuisson et la détermination de la position de la température de transition vitreuse. Le taux de conversion sera estimé par la mesure des modules au plateau caoutchoutique (§4.4.2.1.2 et §4.4.2.1.4)

#### 4.2. Suivi de réticulation par analyse couplée calorimétrie-DMA sur la matrice phénolique

Les temps caractéristiques des phénomènes de gélification et de vitrification sont des paramètres clés pour la maîtrise du procédé de mise en œuvre. Pour l'industriel, ils caractérisent respectivement la fin de l'utilisation du mélange et le démoulage de la pièce. Ces temps ont été estimés à l'aide de l'analyse DMA.

Pour chaque essai, les raideurs de conservation ( $K'$ ) et de perte ( $K''$ ), le facteur de perte ( $\tan \delta = K''/K'$ ), le déplacement statique (contraction), la température du mélange et le flux de chaleur dégagé sont mesurés.

##### 4.2.1. Description des phénomènes

La Figure 35 présente la raideur complexe et le facteur de perte ( $K'$ ,  $K''$ ,  $\tan \delta$ ) obtenus en fonction du temps sur la référence MAT-4-50 pour un suivi de polymérisation à la température de 24,8°C.

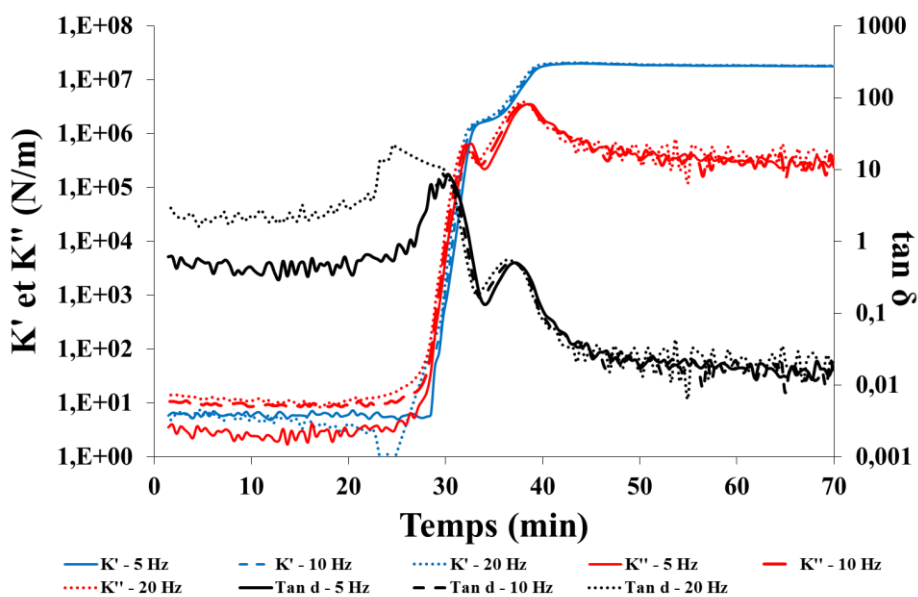


Figure 35 – Evolution des modules de raideur ( $K'$  et  $K''$ ) et de la tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ) à différentes fréquences en fonction du temps.

La Figure 35 montre que la croissance des raideurs  $K'$  et  $K''$  ne sont pas monotones. Trois zones sont à distinguer sur l'évolution de la raideur  $K'$  en fonction du temps.

Après une période de latence, la raideur  $K'$  augmente en deux étapes. Elle est dans un premier temps quasi-stable ( $\sim 10$  N/m) pendant un temps de l'ordre de  $\sim 20$  min. La réponse est à ce stade légèrement bruitée, due probablement à la viscosité très faible du mélange. La raideur élastique croît ensuite très rapidement puis s'infléchit et semble atteindre un premier palier vers environ  $10^6$  N/m.  $K'$  augmente ensuite de nouveau jusqu'à un palier final de l'ordre de  $1,8 \cdot 10^7$  N/m.

Dans le même temps la raideur de perte  $K''$  également très faible au départ croît ensuite rapidement en fonction du temps, jusqu'à atteindre un premier palier suivi d'une faible diminution. Enfin, la raideur imaginaire augmente de nouveau avec une pente plus faible que dans la première période avant de passer par un maximum et ensuite d'atteindre un second palier.

L'amortissement est quasi-stable pendant un temps qui correspond à la période de latence observée sur la raideur, avant d'augmenter simultanément à la raideur, et enfin de diminuer de manière notable. Un croisement des courbes de  $\tan \delta$  est observé à environ 30,5 min. Ensuite, un pic dépendant de la fréquence apparaît sur les courbes de  $\tan \delta$ . Les sommets de ces pics sont décalés vers des temps d'autant plus courts que la fréquence de mesure est élevée ( $t_{\max} = 35,9$  min pour 20 Hz et  $t_{\max} = 37,4$  min pour 5 Hz).

L'analyse de la variation du déplacement statique présenté sur la Figure 36, au début de la réaction met en évidence que celui-ci est quasi-stable pendant un temps de 30,5 min, qui correspond au croisement de courbes de  $\tan \delta$ . Pendant un temps de l'ordre de quelques minutes, le déplacement statique commence par croître, puis décroît rapidement. La vitesse de contraction ralentit ensuite au niveau de la zone de temps correspondants aux pics de  $\tan \delta$  et se stabilise en fin de réaction.

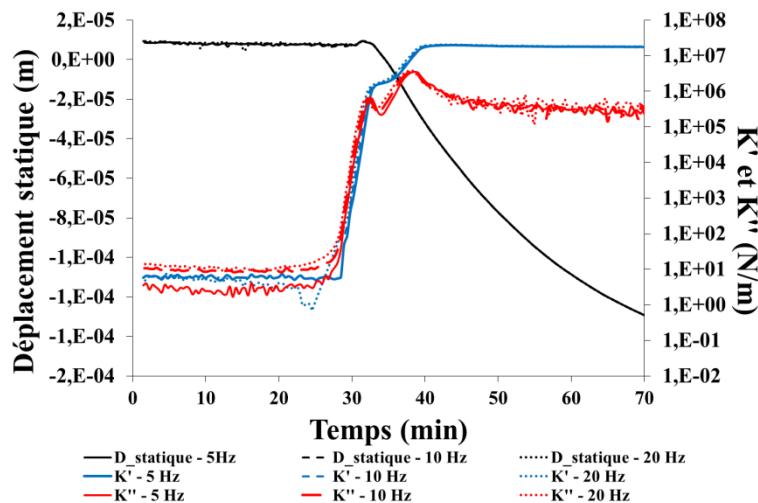


Figure 36 - Evolution du déplacement statique et des modules de raideur ( $K'$  et  $K''$ ) à différentes fréquences du système MAT-4-50 en fonction du temps.

La Figure 36 présente la contraction mesurée par le déplacement statique et l'évolution de la température du mélange réactionnel et du flux de chaleur dégagé en fonction du temps.

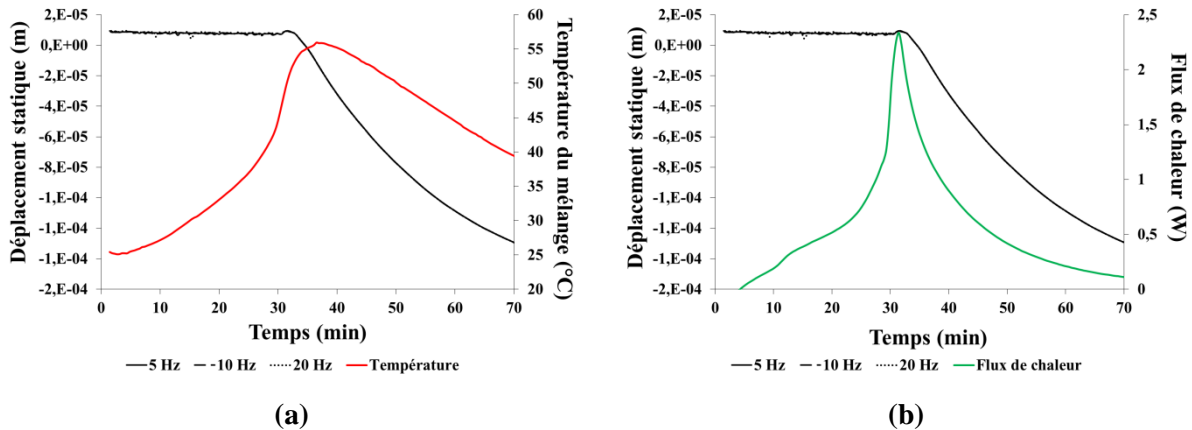


Figure 37 – Evolution du déplacement statique et (a) de la température du mélange réactionnel et (b) du flux de chaleur dégagé en fonction du temps.

La température et le flux de chaleur du milieu réactionnel augmentent tout de suite après le mélange de manière continue jusqu'à atteindre un maximum. La réaction est exothermique avec une température au maximum de l'ordre de 55°C. Le maximum pour le flux thermique correspond à peu près au maximum du déplacement statique. Le pic associé à la température est plus étendu que celui du flux thermique et le maximum du pic est décalé vers les grands temps, du fait du caractère isolant du système et de la masse du mélange.

Au début de la réaction, les molécules (oligomères) sont de petites tailles ( $M_w$  faible). Dans le cas de la cellule utilisée, la sollicitation est complexe, mais le mélange réactionnel n'est pas contraint (confiné) et donc la raideur mesurée est très faible. Au cours de la polymérisation, les chaînes s'allongent et interagissent entre elles. La raideur du mélange augmente. Enfin le développement du réseau tridimensionnel se produit à partir du point de gel (transition liquide – solide caoutchoutique). Cet instant est associé à une contraction dite chimique du matériau. L'analyse conjointe du déplacement statique et de l'amortissement en fonction du temps, et des paramètres thermiques permet de déterminer le temps de gel dans notre cas. En effet, tant que le matériau est à l'état liquide la mesure du déplacement statique est peu sensible aux variations de volume qui peuvent s'effectuer librement en dehors de la zone sollicitée. Dès que le gel apparaît, les conditions aux limites sont changées et la mesure du déplacement statique devient sensible aux variations de volume du matériau. Ce moment correspond au croisement des courbes d'amortissement. Deux effets sont en compétition au début : une dilatation associée à l'augmentation de la température et une contraction due à la formation du gel. Au moment où le flux thermique diminue et la montée en température ralentit, la contraction prend le pas sur la dilatation. Le critère évoqué au paragraphe §1.3.2.5 du croisement des composantes élastique et visqueuse n'est pas valable dans ce cas. En effet, le point de concours existe mais il est fréquentiel et a lieu juste après le point de gel ce qui est cohérent avec un amortissement élevé au point

de croisement des courbes de  $\tan \delta$  ( $n$  : exposant de la loi puissance  $\sim 0,9$  (Eq. 9)) [31]. Juste après le point de gel, une diminution de  $K''$  et une stabilisation du module élastique  $K'$  sont observées avant une remontée au moment de la vitrification. Ce phénomène comme évoqué au §1.3.2.5 est associé à un pic de  $\tan \delta$  dont la position dépend de la fréquence et d'un passage par un maximum pour  $K''$ . La vitrification est également responsable de la diminution de la vitesse de contraction. En effet, pendant le suivi de réticulation, la  $T_g$  du système réactif évolue avec le temps et augmente progressivement d'une  $T_g$  inférieure ( $T_{g0}$ ) à la température de cuisson ( $T_c$ ) à une température supérieure à la  $T_c$ , à partir de laquelle les réactions chimiques sont fortement ralenties par manque de mobilité des segments de chaînes macromoléculaire. La réticulation est alors incomplète et à partir de ce moment, la cinétique est contrôlée par la diffusion des espèces réactives. Après cette seconde phase de transformation, la pièce étant rigide peut être démoulée.

Une analyse d'images (Figure 39) effectuée lors du suivi de réticulation du système MAT-4-25 réalisé à la température de  $28,5^\circ\text{C}$  (Figure 38) illustre l'évolution visuelle de la polymérisation de la résine phénolique. Dans le cas de ce système, la gélification et la vitrification se déroulent respectivement à  $\sim 33$  min et  $\sim 53$  min (10 Hz), avec un pic exothermique de  $44,5^\circ\text{C}$  à  $\sim 36,9$  min. La solution au départ limpide devient après le point de gel de plus en plus trouble en raison de la formation d'une fraction croissante d'insolubles. Au passage de la vitrification, un solide totalement opaque est obtenu, sa coloration évolue progressivement vers le rose en raison de l'oxydation des traces de phénol et dérivés n'ayant pas réagi.

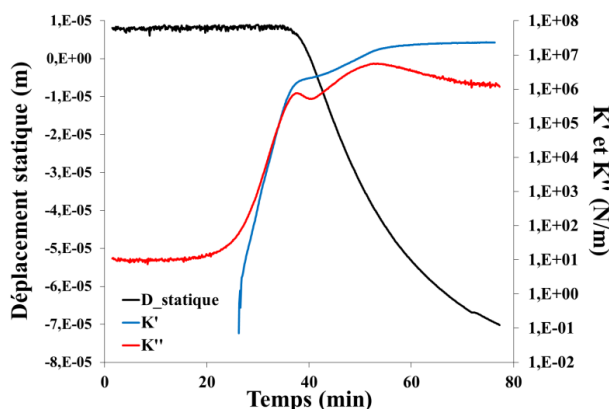


Figure 38 – Evolution du déplacement statique et des modules de raideur ( $K'$  et  $K''$ ) à 10 Hz en fonction du temps lors du suivi de réticulation du système MAT-4-25.

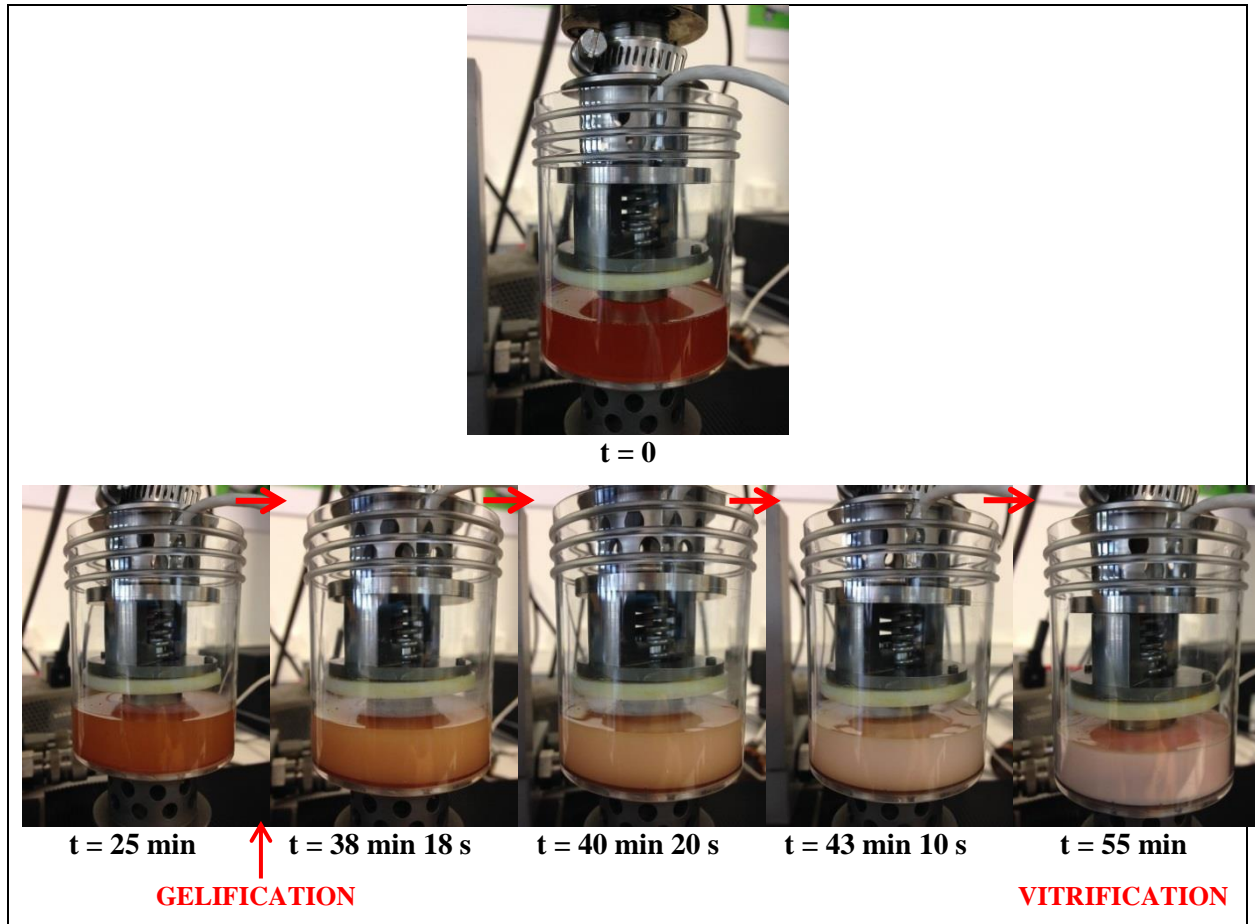


Figure 39 – Images représentatives de l'évolution visuelle de la réticulation de la matrice phénolique MAT-4-25.

Pour la suite de l'étude, le point de gel sera défini par le temps à partir duquel le déplacement statique évolue et le temps de vitrification sera déterminé par l'apparition du pic de  $\tan \delta$  à la fréquence de 10 Hz.

#### 4.2.2. Influence du taux de catalyseurs

Une compréhension du mécanisme réactionnel demande une connaissance du rôle des catalyseurs dans la réaction représentés par l'APTS (A) et l'ester phosphorique (B). Dans le cas des systèmes phénoliques, le catalyseur agit en abaissant le seuil d'énergie d'activation de la réaction et donc en augmentant sa vitesse. Ici, leur action implique le transfert de proton, il ne fait pas donc pas partie des réactifs et ne modifie pas la structure tridimensionnelle.

La Figure 40 illustre les résultats sur l'étude de l'influence du taux massique de catalyseurs sur la réactivité de la résine phénolique. Les essais ont été réalisés sur un volume de 50 mL à une température extérieure moyenne de 25,5°C. Quatre taux de catalyseurs ont été choisis avec un facteur de 2, 4 et 8 à partir du taux de catalyseur de référence établi à 0,75 % A et 0,5 % B (MAT-1-50, MAT-2-50, MAT-4-50 et MAT-8-50).

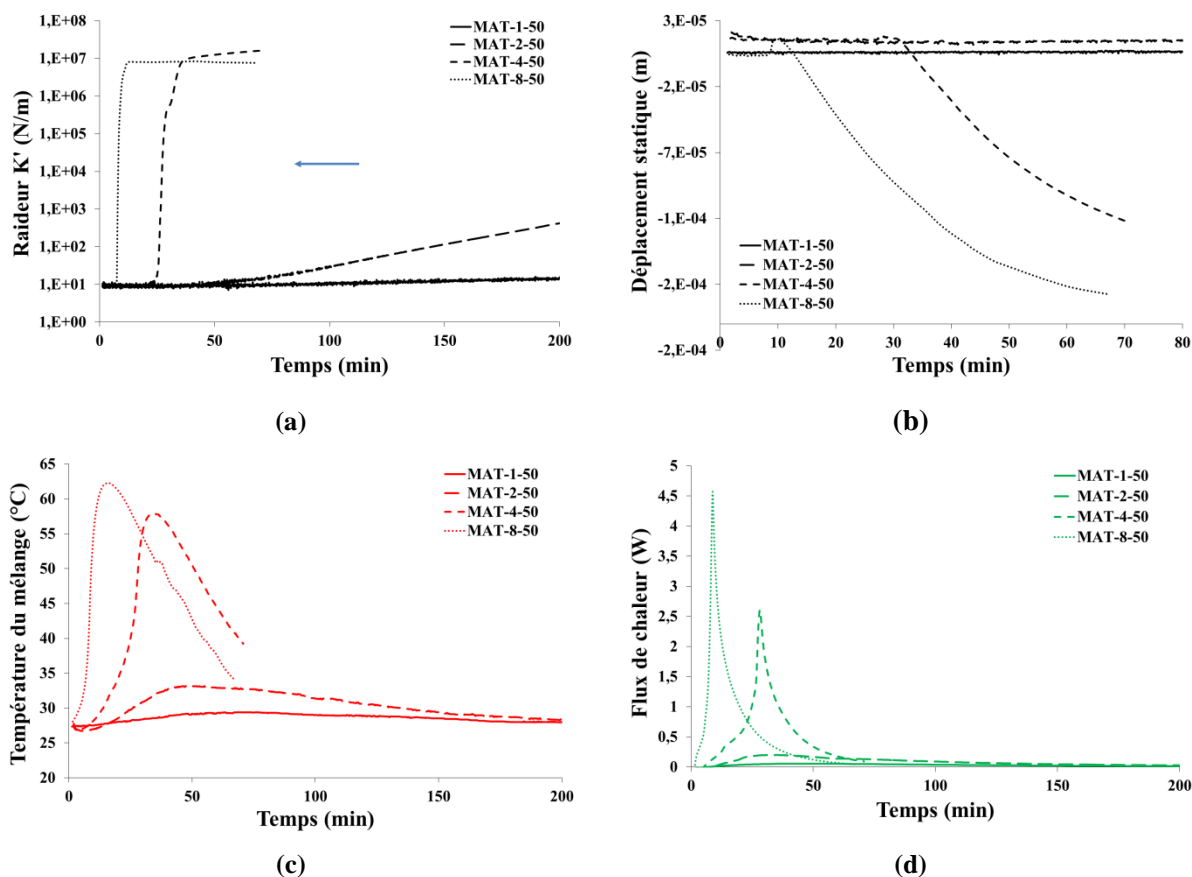


Figure 40 – Effet du taux massique de catalyseurs sur l'évolution (a) de la raideur ( $K'$ ) à 10 Hz (b) du déplacement statique (contraction), (c) de la température du mélange réactionnel et (d) du flux de chaleur généré en fonction du temps.

Pour le plus faible taux de catalyseurs (référence : MAT-1-50), la gélification n'est pas atteinte au bout de 600 min (10h). Une augmentation très lente de la raideur  $K'$  est observée avec une vitesse de 0,08 N/m/min. Pour ce volume (50 mL), la quantité de catalyseur introduite dans le mélange est insuffisante pour activer la réaction de polycondensation et permettre de finaliser la réticulation dans un délai raisonnable de fabrication industrielle. Ce constat peut être corrélé avec les résultats thermiques puisque la température a légèrement augmenté de 2°C et le flux de chaleur de 0,132 W après mélange.

Ce constat est quasiment identique pour la référence MAT-2-50 pour laquelle l'augmentation n'est que de 6°C et le temps de gel de 610 min.

Pour les taux de catalyseurs quatre (MAT-4-50) et huit (MAT-8-50) fois plus importants que le taux le plus faible, la gélification est atteinte au bout d'environ 30,5 et 9 min respectivement. La température au pic exothermique est de l'ordre de 60°C dans les deux cas et se produit après la vitrification. Le délai entre la gélification et la vitrification est plus faible pour le taux le plus élevé, la vitesse d'augmentation de la température étant plus grande pour ce dernier.

Le Tableau 7 résume les données sur le point de gel, le temps de vitrification, la température du pic exothermique et le flux de chaleur maximal généré pour les différentes formulations.

Systèmes	Point de gel $t_{gel}$ (min)	Temps de vitrification $t_{vit}$ à 10 Hz (min)	Température du pic exothermique		Flux de chaleur maximal	
			Température (°C)	Temps (min)	Flux (W)	Temps (min)
<b>MAT-1-50</b>	>> 600	>> 600	29,4	75,0	0,06	57
<b>MAT-2-50</b>	610	>> 610	33,2	50,0	0,2	35,2
<b>MAT-4-50</b>	30,5	32,5	57,9	34,4	2,6	28,2
<b>MAT-8-50</b>	9	10	62,3	15,5	4,6	8,7

**Tableau 7 – Données sur le point de gel, le temps de vitrification, la température du pic exothermique et le flux de chaleur maximal dégagé par la réticulation de la résine phénolique en fonction du taux massique de catalyseurs.**

Le temps de gélification diminue avec le taux de protons suivant une décroissance exponentielle (Figure 41). Pour la température ambiante, l'activité catalytique n'est pas suffisante pour que le processus de polymérisation soit activé dans un temps raisonnable en-dessous d'un certain niveau de concentration en catalyseur (0,75 % A et 0,5 % B). Pour les concentrations les plus élevées, un double effet cinétique est observé. En effet, la réaction étant exothermique (Figure 40 – (b)), le processus est ensuite thermiquement activé. Lorsque la température du milieu augmente, l'énergie thermique fournie aux molécules réactives accroît leur mobilité et la probabilité de rencontre des réactifs (collisions efficaces) et, engendre ainsi une réaction plus rapide. Cette dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la température est habituellement décrite par la loi d'Arrhénius (1882) [55, 56] suivant l'équation :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 12}$$

Avec

- k : constante de vitesse
- T : température du milieu réactionnel (K)
- R : constante des gaz parfait (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)
- $E_a$  : énergie d'activation d'Arrhénius (J.mol<sup>-1</sup>)
- A : facteur pré-exponentiel tenant compte de la fréquence des collisions entre les groupements réactifs et des effets stériques.

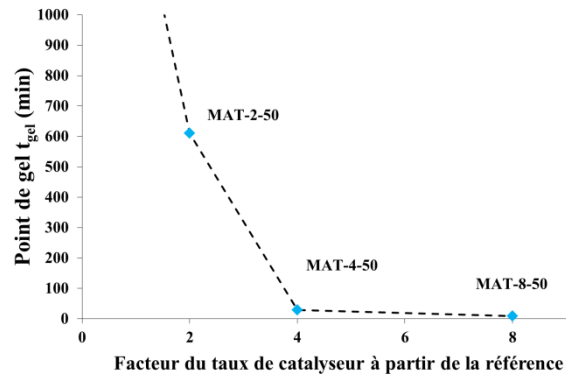
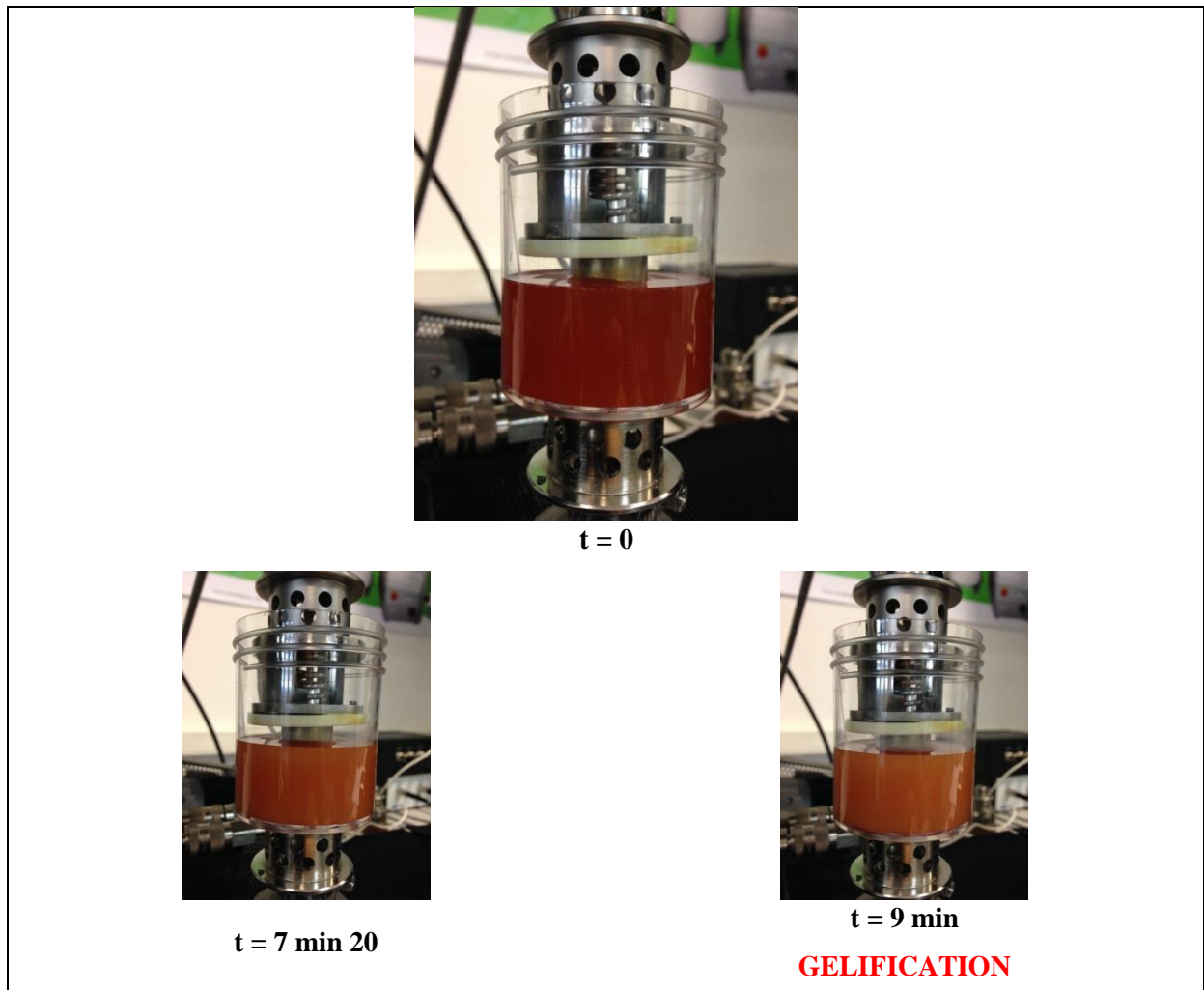
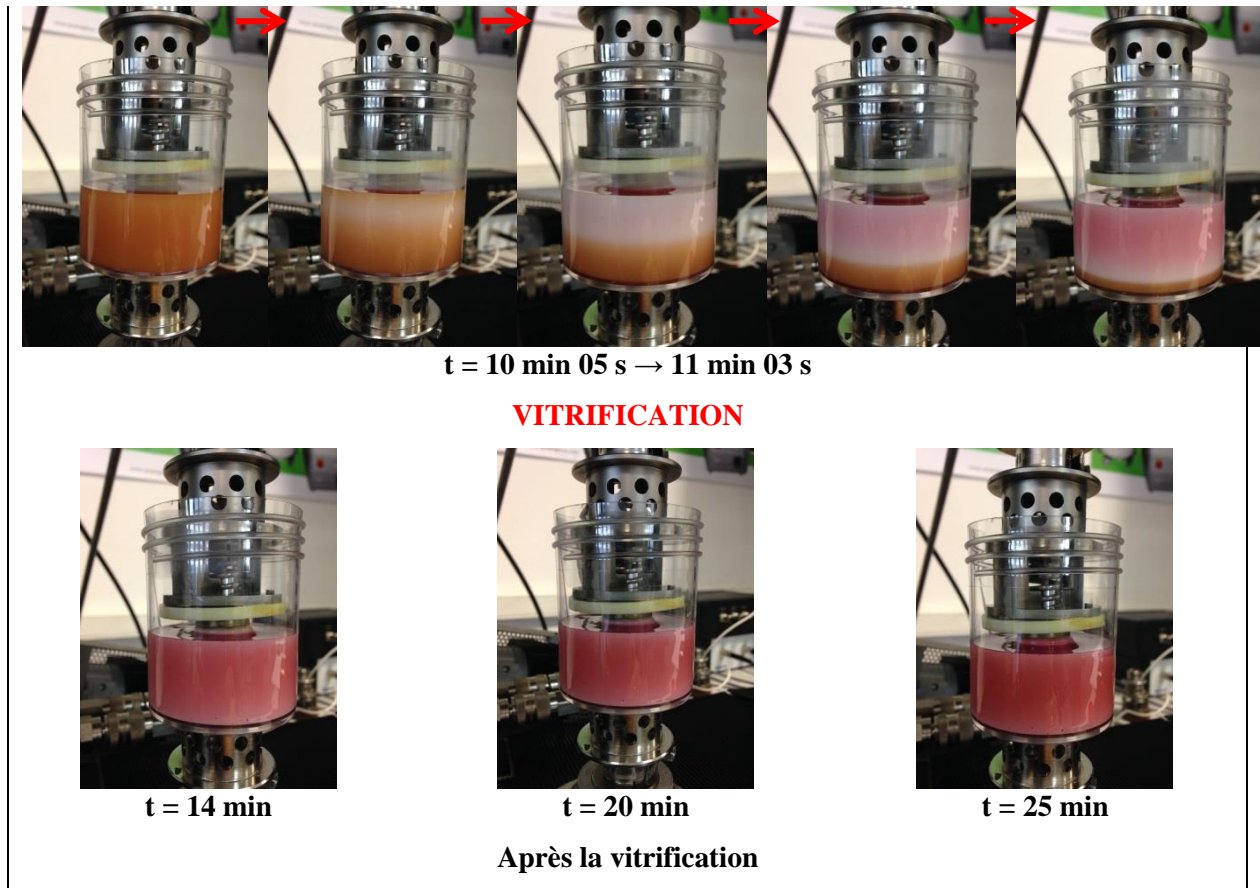


Figure 41 – Evolution du point de gel en fonction du taux de catalyseurs.

Le suivi optique au cours du temps de la cuisson du système MAT-8-50 pour lequel le temps de gel est atteint en moins de 10 min est donné Figure 42.





**Figure 42 – Images représentatives de l'évolution visuelle de la réticulation très rapide de la résine phénolique MAT-8-50.**

A la gélification, le mélange liquide devient trouble par la formation des insolubles. Par la suite, l'avancement de la réaction n'est plus homogène dans la cellule, probablement dû à un effet de gradient thermique dans l'épaisseur de la résine. La réaction avance en produisant de l'eau puisqu'il s'agit d'une réaction de condensation. La réaction est exothermique, mais l'exothermie est réduite par le produit de la réaction, ce qui a tendance à ralentir la vitesse de cuisson. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'avoir des acides suffisamment forts pour assurer une vitesse de réaction suffisante. L'effet de l'eau et donc le ralentissement de la réaction est plus notable dans la partie inférieure de la cellule, l'eau étant bloquée, par les bords de la cellule. Dans la partie supérieure l'exothermie est suffisante pour faire diffuser une partie de l'eau en surface. Le matériau se vitrifie au préalable sur la partie supérieure du matériau puis se développe au fur et à mesure vers la partie inférieure.

Lorsque la masse molaire augmente et le réseau se densifie, l'eau initialement présente dans la résine et produite pendant la réaction devient incompatible avec la résine et des domaines d'eau se forment. Les pores sont classiquement observés dans les résines phénoliques (taille de quelques micromètres à quelques mm) [57, 58]. La taille dépend de la tension de surface, de la vitesse de la réaction et du taux de conversion. L'ensemble des micro-vides peut représenter jusqu'à 20 % de la résine polymérisée.

Dans notre cas, des porosités de tailles très importantes sont observées dans la partie supérieure de l'éprouvette du fait du processus de vitrification qui a lieu très rapidement (Figure 43).

La cuisson se produisant très en-dessous de la température de 100°C, l'eau est retenue dans le matériau. Dans les polymères hydratés, l'eau est sous deux formes principales : eau libre et eau liée. Les chaînes polymères n'occupent pas toute la totalité du volume. Dans le volume dit libre, les molécules d'eau peuvent se loger. Cette eau « libre » ne participe pas au gonflement des polymères, ni au processus de plastification. Dans le polymère phénolique, de l'eau libre est aussi présente dans les porosités suite au changement de phase. L'eau dite liée par liaisons hydrogènes aux chaînes polymère du fait de la présence des groupes hydroxyles va jouer un rôle de plastifiant, participer au gonflement et nécessite plus d'énergie pour s'évaporer. L'eau diffuse ensuite lentement du matériau à une vitesse qui dépend de la température, de l'humidité relative et l'épaisseur du composite. En particulier, l'eau libre peut s'évaporer lentement pour des températures assez faibles.

La coloration rose très prononcée du matériau en fin de process indique la présence significative d'espèces réactives comme le phénol ou des dérivés s'oxydant à l'air qui n'ont pas réagi, probablement du fait de la vitrification rapide.

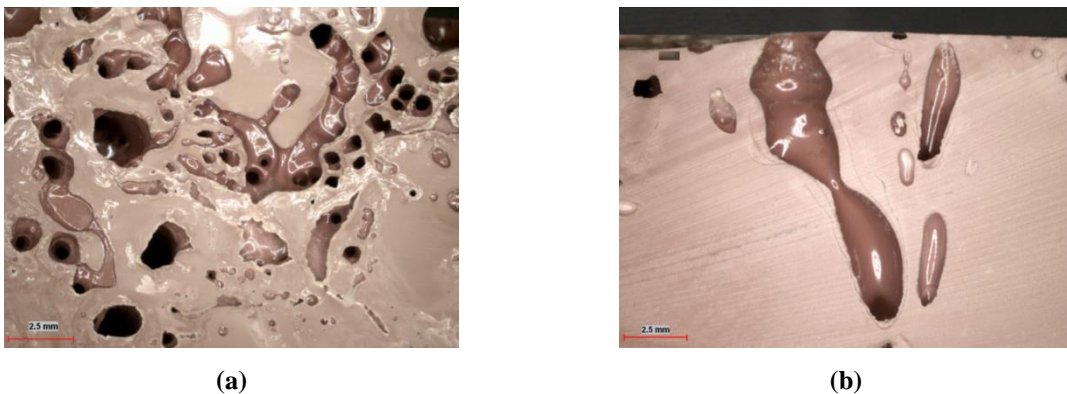
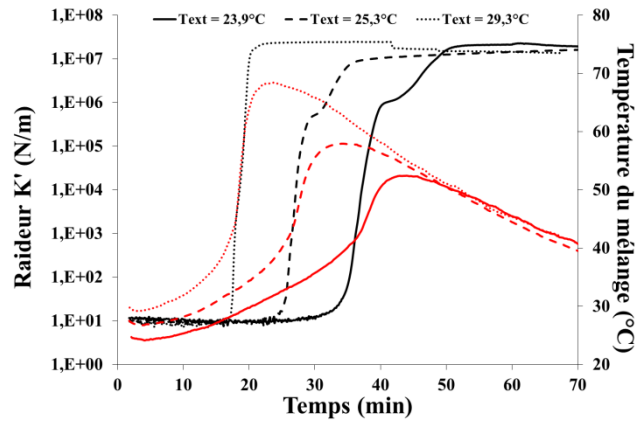


Figure 43 – Vue en (a) coupe et (b) en surface dans la partie supérieure d'un échantillon de matrice phénolique réticulé très rapidement MAT-8-50.

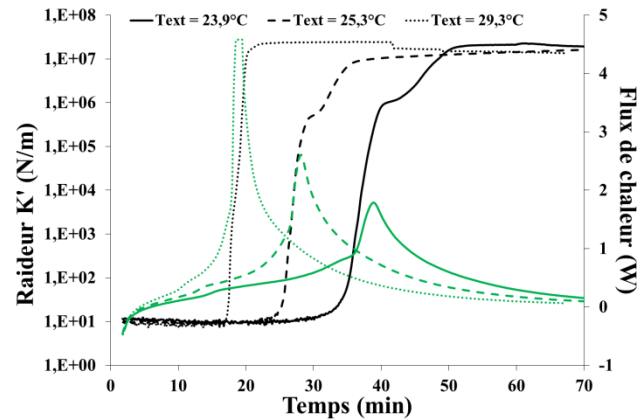
### 4.2.3. Influence de la variation de la température ambiante

La fabrication est réalisée sur site ou en atelier dans les conditions de température ambiante. Il faut donc prendre en compte la température du milieu extérieur pendant la fabrication dans le choix de la formulation.

Les essais ont été réalisés sur la formulation MAT-4-50 à 3 températures ambiantes différentes : 23,9, 25,3 et 29,3°C. Les Figure 44 et 48 montrent respectivement l'effet de la variation de la température extérieure sur la réactivité du résol et les temps caractéristiques (temps de gel, vitrification) déterminés à partir de l'évolution du déplacement statique et de  $\tan \delta$ .



(a)



(b)

Figure 44 – Effet de la variation de la température ambiante extérieure  $T_{ext}$  sur l'évolution de la raideur ( $K'$ ) à 10 Hz et (a) de la température du mélange réactionnel et (b) du flux de chaleur généré en fonction du temps pour le système MAT-4-50.

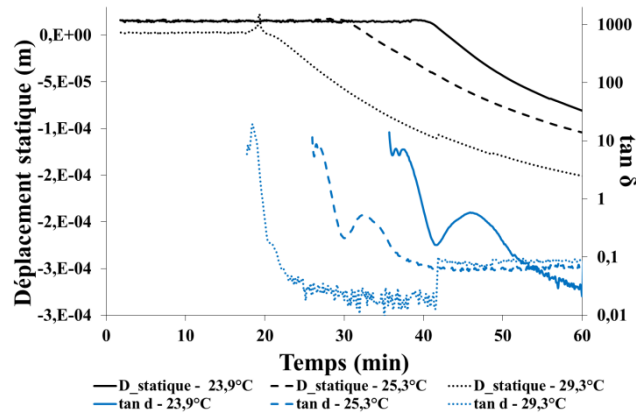


Figure 45 – Effet de la température ambiante extérieure sur l'évolution de  $\tan \delta$  et du déplacement statique (contraction) en fonction du temps pour le système MAT-4-50.

Le Tableau 8 résume les données sur le temps de gel, le temps de vitrification, la température du pic exothermique et le flux de chaleur maximal généré pour les différentes températures.

Température ambiante extérieure $T_{ext}$ (°C)	Point de gel $t_{gel}$ (min)	Temps de vitrification $t_{vit}$ à 10 Hz (min)	Température du pic exothermique		Flux de chaleur maximal	
			Température (°C)	Temps (min)	Flux (W)	Temps (min)
23,9	39,6	45,9	52,4	43,8	1,8	38,8
25,3	29,5	32,6	57,9	34,4	2,6	28,2
29,3	19,3	21	68,4	23,7	4,6	19

**Tableau 8 – Données sur le temps de gel, le temps de vitrification, la température du pic exothermique et le flux de chaleur maximal généré par la réticulation à froid de la résine phénolique MAT-4-50 en fonction de la température ambiante extérieure.**

La réaction est très sensible à la variation de la température extérieure à laquelle le matériau est élaboré. En effet, entre 23,9°C et 29,3°C soit pour une différence de 5,4°C, le temps de gel est divisé par 2 puisqu'il passe de 39,6 min à 19,3 min avec une pente de la raideur  $K'$  en fonction du temps plus élevée. Le temps de vitrification passe d'environ 45,9 min à 26 min. Par conséquent, l'augmentation de la température permet une augmentation de l'activité catalytique, toutes choses étant égales par ailleurs.

#### **4.2.4. Influence du volume du mélange réactionnel**

Les structures à protéger (pipelines, vannes, raccords T, coudes, supportages) sont de dimensions différentes ce qui implique une quantité de matière et donc un volume du revêtement différents suivant l'étendue de la surface à recouvrir. Le critère du volume de la pièce à fabriquer est alors à prendre en compte dans l'adaptation de la formulation de la résine phénolique.

La Figure 46 montre l'influence du volume du mélange réactionnel sur la réactivité du résol. Les essais ont été réalisés sur la formulation MAT-4 à la température moyenne de 26,5°C. La raideur  $K'$  débute à une valeur plus élevée dans le cas de 5 mL car la cellule utilisée est différente de celle des volumes de 25 mL et 50 mL (milieu plus confinée - Figure 29).

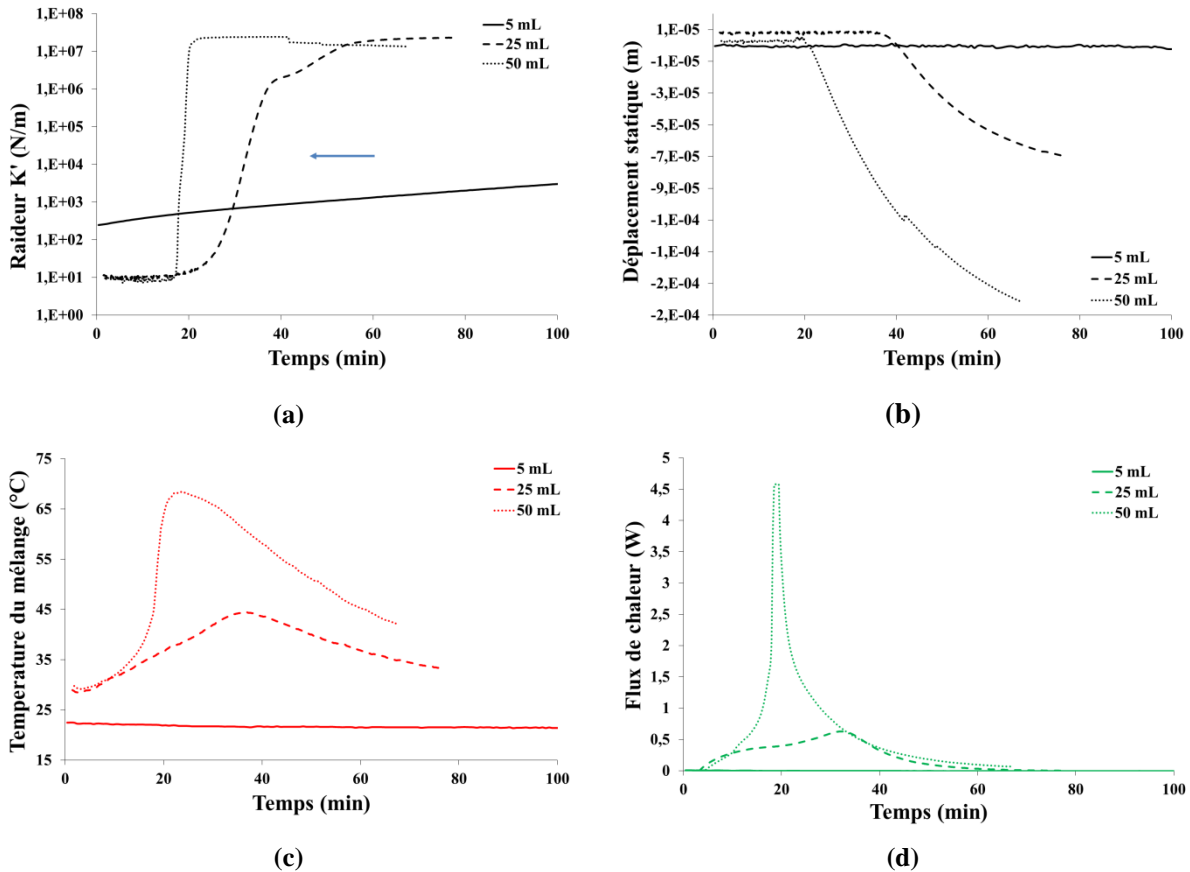


Figure 46 – Effet de la variation du volume du mélange réactionnel sur l'évolution (a) de la raideur (K') à 10 Hz, (b) du déplacement statique, (c) de la température du mélange et (d) du flux de chaleur généré en fonction du temps pour la formulation MAT-4.

Le Tableau 9 fournit les données sur le temps de gel, le temps de vitrification, la température du pic exothermique et le flux de chaleur maximal généré par les différents volumes.

Volume du mélange réactionnel (mL)	Point de gel $t_{gel}$ (min)	Temps de vitrification $t_{vit}$ à 10 Hz (min)	Température du pic exothermique		Flux de chaleur maximal	
			Température (°C)	Temps (min)	Flux (W)	Temps (min)
5	>>120	>>120	26,5	/	0,00	/
25	35,8	49,3	44,5	36,9	0,7	32,8
50	19,7	21	68,4	23,7	4,6	19

Tableau 9 – Données sur le point de gel, la période de vitrification, la température du pic exothermique et le flux de chaleur maximal généré par la réticulation à froid de la résine MAT-4 en fonction du volume du mélange réactionnel.

Plus le volume est important, plus la gélification se produit rapidement. Le module de la raideur augmente sur un intervalle de temps plus court avant stabilisation, et l'exothermie est plus marquée. La formulation de 5 mL présente un temps de gel qui est supérieur à 2h (temps de l'essai) ; L'augmentation de la raideur est très lente (26 N/m/min) et le durcissement n'a été obtenu qu'au bout

de plusieurs jours. Aucune évolution de la température ou du flux de chaleur significatif n'est détectée pendant le temps de l'essai avec le capteur utilisé.

Pour les plus grands volumes (2 ou 10 fois plus importants), les phénomènes thermiques sont significatifs avec un flux de chaleur maximal qui augmente de manière exponentielle (Figure 47). Ce dernier augmente d'un facteur 7 entre un volume de 25 et 50 mL.

La réaction avec le formaldéhyde et le phénol est exothermique, même si la réaction procède par condensation avec élimination de molécules d'eau. Par conséquent plus le volume est important et plus l'énergie libérée cumulée est élevée. Il conduit alors à l'augmentation de la température du milieu réactionnel, ce qui entraîne une activation thermique du processus. En l'absence d'énergie suffisante, la reprise de la polymérisation de la résine résol n'a pas été activée, la réticulation est donc très lente. Dans ce cas, le taux de catalyseur n'est pas adapté pour le plus petit volume à cette température.

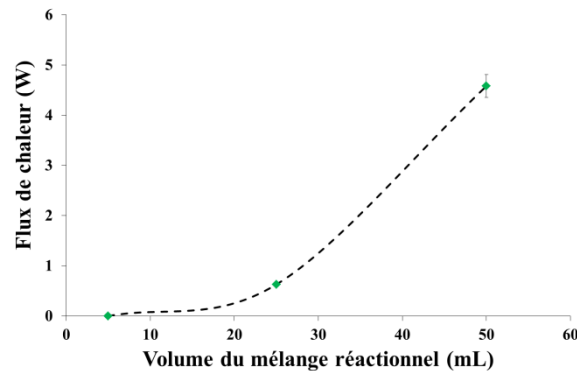


Figure 47 – Evolution du flux de chaleur généré en fonction du volume du mélange réactionnel pour la formulation MAT-4.

### 4.3. Suivi de réticulation par analyse couplée calorimétrie-DMA sur la mousse syntactique phénolique

#### 4.3.1. Influence de la présence de microsphères en verre creuses

Différents travaux ont été menés sur l'influence de la présence de charges sur la polymérisation des systèmes réactifs à base de résine époxyde. Suivant le système réactif, la nature de la charge (type et traitement de surface) et sa concentration, ainsi que les conditions environnementales, les charges peuvent avoir soit un effet catalytique ou inhibiteur sur la réaction [59, 60].

Les premiers essais ont été réalisés sur la formulation de type MS-8-50 (taux massique de catalyseurs de 6 % A et 4 % B dans la résine). La température d'essai est de 25°C.

Les résultats sont regroupés Figure 48 et comparés à ceux obtenus sur la matrice MAT-8-50 dans les conditions identiques (taux de catalyseur, conditions environnementales).

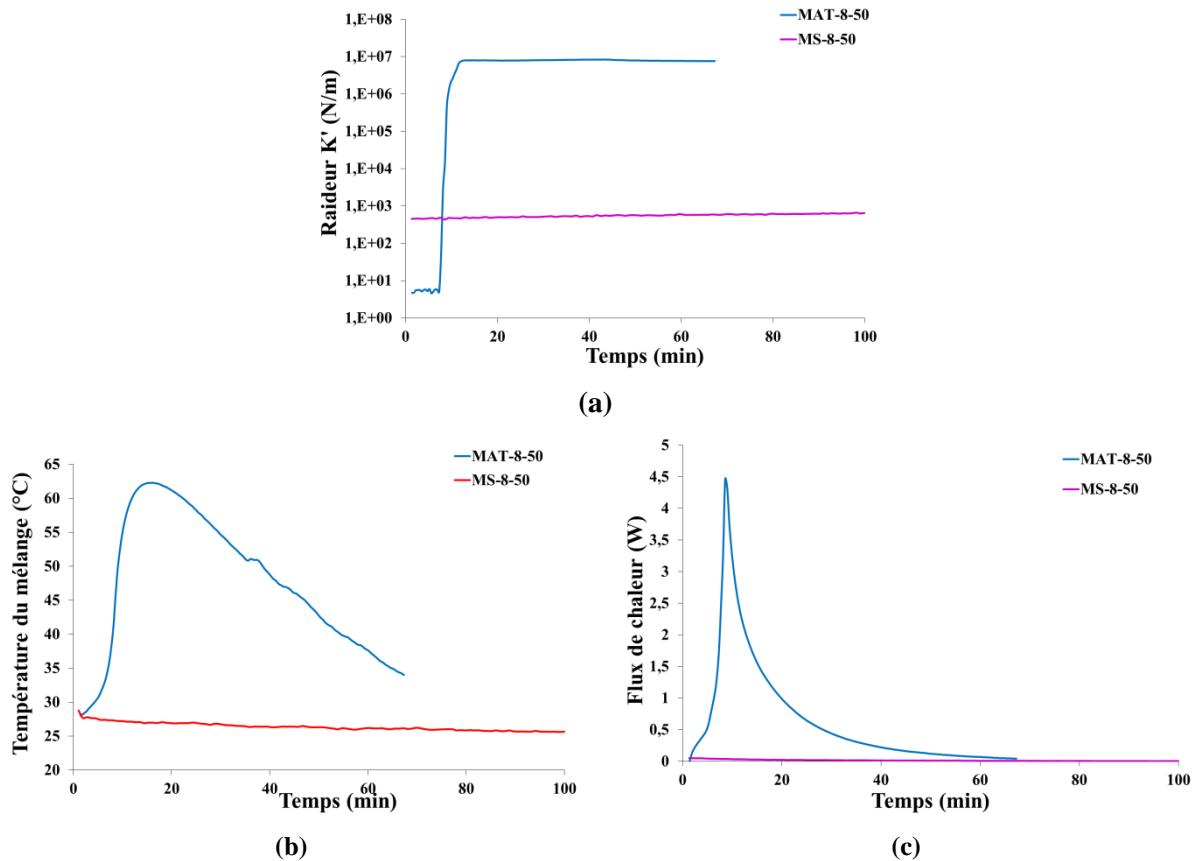


Figure 48 – Effet de la présence de microsphères en verre creuses sur l'évolution (a) de la raideur ( $K'$ ) à 5 Hz, (b) de la température du mélange réactionnel et (c) du flux de chaleur généré en fonction du temps.

Le rapport entre le module initial de la raideur du mélange avec les renforts (notée  $|K_{MS}|$ ) et celui de la matrice (notée  $|K_{MAT}|$ ) seule  $\frac{|K_{MS}|}{|K_{MAT}|}$  est d'environ 300, ce qui correspond en première approche au rapport de viscosité du système. Cet effet est dû à la présence des microsphères. Différents auteurs ont travaillé sur l'influence du taux de charges sur la viscosité des suspensions. Einstein [61] a montré que la viscosité en cisaillement d'une suspension  $\eta$  avec une fraction volumique  $\phi$  de charges peut être reliée à la viscosité du liquide suspensé  $\eta_L$  par la relation suivante :

$$\eta = \eta_L (1 + K_E \phi) \quad \text{Eq. 13}$$

avec  $K_E$ , coefficient d'Einstein, qui est égal à 2,5 pour les charges sphériques.

Cette équation ne convient que pour les particules rigides en solution très diluée. Il existe de nombreuses relations reliant la viscosité en cisaillement d'une suspension et le taux de charges pour des concentrations élevées comme par exemple l'équation de Mooney [62] :

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_L}\right) = \frac{K_E \phi}{1 - \phi/\phi_{max}} \quad \text{Eq. 14}$$

Où  $\phi_{max}$  représente la fraction volumique qu'il est possible d'atteindre.

La théorie prévoit pour les sphères de même dimension dans le cas d'un empilement hexagonal : 0,74. Le plus souvent l'arrangement se fait au hasard, et la fraction volumique est plus faible. Dans le cas de ce travail,  $\phi_{max}$  a été déterminée expérimentalement par CPVC et est égale à 66 %. Le calcul donne pour la suspension considérée un rapport prévisionnel entre la viscosité en cisaillement de la résine et du mélange de l'ordre de 35. Pour l'essai considéré, la viscosité mesurée est plus proche de la viscosité élongationnelle. Pour un fluide newtonien ou en viscoélasticité linéaire et pour des petites déformations, il existe une relation linéaire entre les viscosités élongationnelle et de cisaillement (rapport de 3 - relation de Trouton). En revanche, la viscosité élongationnelle peut augmenter avec la déformation pour certains systèmes polymères. De plus, pour la cellule, des effets de bords peuvent avoir un effet plus important dans le cas de la mousse syntactique que pour la résine seule, du fait de la raideur du système (transfert de charge). Ces constatations peuvent probablement expliquer le rapport élevé constaté.

Les courbes de la Figure 48, mettent en évidence que la réaction est très ralentie en présence des charges. En effet, après 100 minutes pratiquement aucune modification de la raideur (réelle) n'est observée en présence de charges. L'analyse de la variation de la température montre au tout départ une légère diminution de celle-ci ( $\sim 2^{\circ}\text{C}$ ) avant une stabilisation qui dure jusqu'à la fin de l'essai (20h).

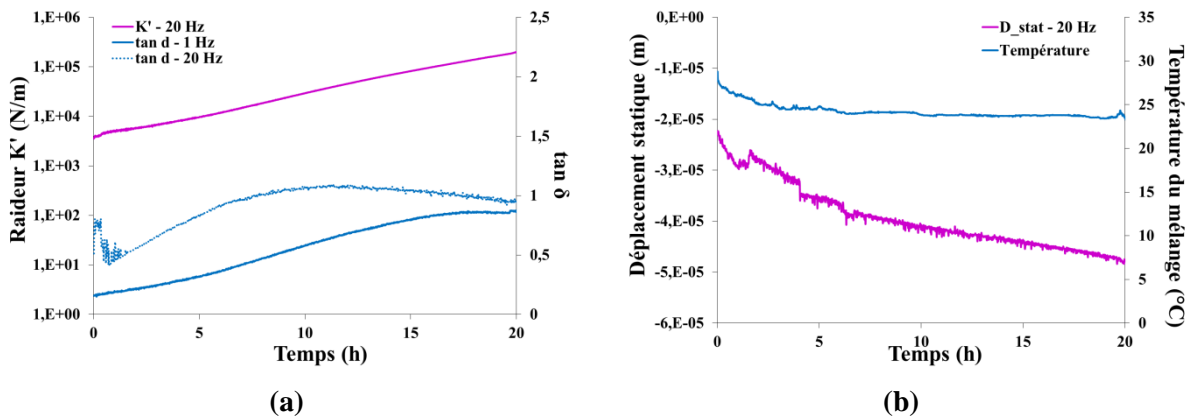


Figure 49 – Evolution de (a) la raideur  $K'$  et  $\tan \delta$  et de (b) la température et du déplacement statique en fonction du temps pour la formulation MS-8-50.

La Figure 49 donne l'évolution de la raideur  $K'$  et de  $\tan \delta$  ainsi que le déplacement statique et la température de la formulation de la mousse syntactique. La raideur du mélange augmente lentement de manière continue et évolue de  $3.10^3$  à  $2.10^5$  N/m au bout de 20 h. Le pic de  $\tan \delta$  décalé vers les grands temps lorsque la fréquence diminue est observé, mais aucun croisement des courbes n'est mis en évidence dans le temps de l'essai.

La variation de la température au tout début de l'essai est probablement associée à la réaction. En effet, il a été déjà mentionné, la réaction de polycondensation est exothermique, mais le sous-produit de cette condensation, l'eau, a tendance à limiter l'augmentation de la température. Du fait de la

présence des billes qui gêne la diffusion de l'eau la température diminue. La réaction est très lente et ensuite un équilibre entre les deux phénomènes : exothermie et production d'eau s'établit. Il est probable que le pic de  $\tan \delta$  soit dû à un gel physique associé à ce réseau de particules [63]. La gélification n'est pas atteinte en fin d'essai. Par extrapolation des courbes de  $\tan \delta$  vers les grands temps et en considérant comme pour la résine que le croisement des courbes de  $\tan \delta$  est associé au point de gel celui-ci est estimé aux alentours de 22h.

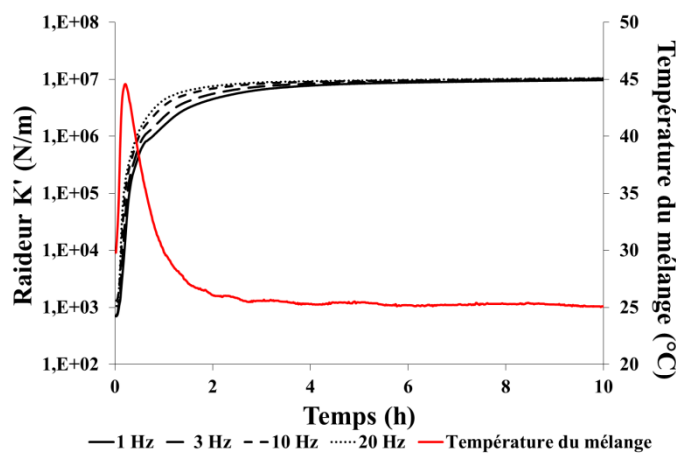
Ces résultats mettent en évidence un effet inhibiteur des charges sur le processus de polymérisation. Ce résultat a probablement différentes origines :

- Les propriétés physico-chimiques de surface des charges (pH basique) qui réduisent le rôle de catalyseur acide de l'APTS et de l'ester phosphorique ;
- La dilution du renfort qui diminue la puissance calorifique chimique : l'introduction des charges réduit la masse de la résine et la quantité de catalyseur devient donc insuffisante pour avoir une réactivité identique à celle d'une formulation sans charges ;
- Les microsphères isolantes qui peuvent absorber la chaleur dégagée par la réaction.

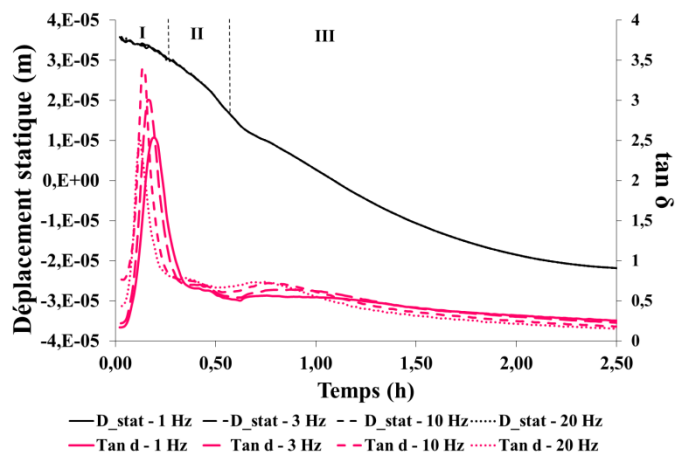
Ainsi, afin d'obtenir une réactivité plus importante, un taux de catalyseurs plus élevé doit être employé dans le cas de la fabrication de mousse syntactique à volume et température donnés.

Des essais ont donc été effectués avec un taux massique de catalyseurs multiplié par un facteur de 12 par rapport à la référence (MAT-1-50), soit 9 % A et de 6 % B pour un volume de mélange de 50 mL (MS-12-50). La température de l'essai est de 25,5°C.

La Figure 50 donne les variations de la raideur réelle, de la température (a) et du déplacement statique et de  $\tan \delta$  (b) en fonction du temps.



(a)



(b)

Figure 50 – Evolution du déplacement statique et de  $\tan \delta$  en fonction du temps lors du suivi de réticulation du système MS-12-50.

La Figure 50 – (a) montre que, comme pour la résine phénolique seule, la raideur  $K'$  augmente en deux étapes même si le premier plateau est peu défini, du fait de la présence des renforts. La raideur finale  $K'$  est atteinte au bout de plusieurs heures (6h) ce qui confirme l'effet ralentissant des billes sur la cinétique. Le palier final est de l'ordre de  $10^7$  N/m. La détermination du temps de gel est plus délicate que dans le cas de la résine seule du fait de la présence du réseau de particules qui interfère avec le processus de transformation sol-gel associée à la résine. Contrairement à ce qui est observé pour la résine seule et comme ce qui a été mis en évidence pour le plus faible taux de catalyseur, le déplacement statique est sensible aux processus de polymérisation dès les premiers instants du fait de la présence des billes (transfert de charge). L'analyse de la variation du déplacement statique (Figure 50 – (b)) peut être séparée en trois phases. Dans la phase I, une contraction continue a lieu. Le moment où un changement de pente se produit (début de la zone II) correspond à la gélification. Ce temps concorde avec le croisement des courbes de  $\tan \delta$  c'est-à-dire le point auquel elles deviennent indépendantes de la fréquence. Il est égal à 17 min pour le système MS-12-50.

De la même manière que pour la matrice phénolique, la gélification est suivie par le phénomène de vitrification qui se distingue par l'apparition d'un pic dépendant de la fréquence et corrélé à diminution de la pente du déplacement statique (zone III). Pour ce système, il se manifeste au bout de 46 min à 10 Hz.

#### 4.3.2. Influence du taux de catalyseurs

L'influence du taux de catalyseur sur la réactivité des résines phénoliques en présence de microsphères en verre creuses est similaire aux formulations sans charges. Pour que les phénomènes de gélification se produisent dans un temps raisonnable après le mélange, la quantité de catalyseur utilisée est supérieure à celle utilisée pour la matrice phénolique (2 à 8 fois plus importante). Les essais ont été effectués sur un volume de 50 mL à 25°C en moyenne. Les résultats caractéristiques obtenus sont

présentés dans le Tableau 10. Comme pour la résine seule, les temps de gel sont atteints plus rapidement et l'exothermie associée à la réaction est plus importante avec l'augmentation du taux de catalyseurs.

Systèmes	Point de gel $t_{gel}$ (min)	Temps de vitrification $t_{vit}$ à 10 Hz (min)	Température du pic exothermique		Flux de chaleur maximal	
			Température (°C)	Temps (min)	Flux (W)	Temps (min)
MS-8-50	>> 20 h	>> 20 h	/	/	/	/
MS-11,2-50	219	~470	31,42	22,7	0,2	6,2
MS-12-50	17	46	44,6	12,8	1,6	6,6
MS-16-50	4,8	10,8	48,9	8,4	3,6	3,1

Tableau 10 – Données sur le point de gel, le temps de vitrification, la température du pic exothermique et le flux de chaleur maximal généré par la réticulation à froid de la mousse syntactique phénolique en fonction du taux massique de catalyseurs.

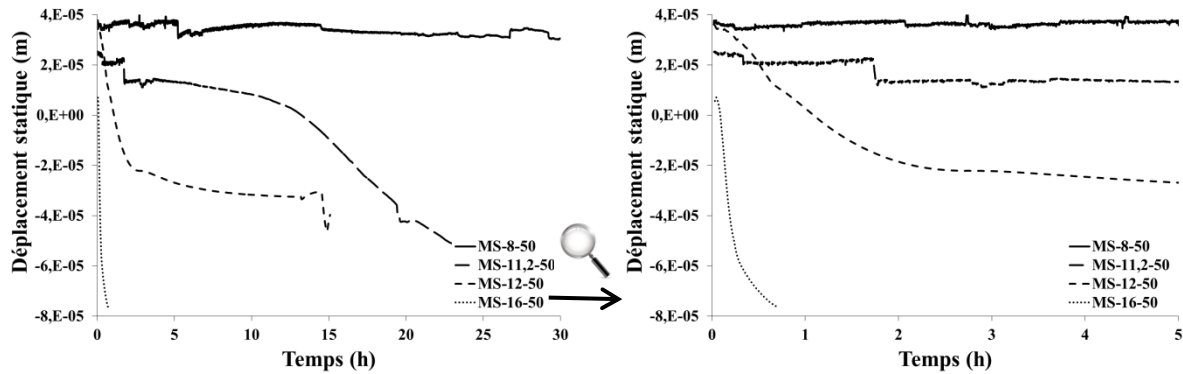


Figure 51 – Effet du taux massique de catalyseurs sur l'évolution de la contraction (déplacement statique) en fonction du temps.

Comme pour la matrice phénolique, une élévation de la température, même si elle est plus faible que pour la matrice seule du fait de la présence des charges, et le processus de réticulation qui se produit très vite induisent une contraction chimique et thermique plus importante (Figure 51). Elles peuvent alors également engendrer des hétérogénéités pouvant altérer les propriétés finales du matériau. En particulier, à la gélification et lors du retour à température ambiante du matériau composite, l'apparition de contraintes internes générant des défauts au sein du matériau est plus problématique en présence de charges. En effet, la différence de coefficient de dilatation thermique entre la résine et les billes de verre est non négligeable et peut entraîner des contraintes à l'interface matrice/microsphères, la matrice possédant un coefficient de dilatation thermique deux fois supérieur à celui de la microsphère en verre ( $\sim 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} > 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , voir Chapitre III). La contraction à la fois thermique et chimique de la matrice peut se traduire par le développement de contraintes radiales à l'interface microsphère/bille.

Ainsi, la vitesse de réaction et la température du mélange doivent être telles que les performances de la mousse syntactique ne soient pas affectées par la création de défaut lors de la mise en œuvre de la pièce. Ce contrôle s'effectue par un choix adapté du taux de catalyseur sur la formulation de la mousse syntactique en fonction des conditions de fabrication.

### 4.3.3. Influence de la température ambiante

Comme pour les formulations non renforcées, la température ambiante extérieure est aussi un facteur ayant une très grande influence sur la vitesse de réticulation. Le Tableau 11 montre les résultats de l'effet de la variation de la température ambiante sur les temps caractéristiques de la réticulation pour la résine phénolique en présence de microsphères en verre creuses, ainsi que les données sur la température et le flux thermique. Les essais ont été réalisés sur la formulation MS-12-50 à deux températures différentes : 23,1 et 25,5°C.

Pour une différence de moins de 3 degrés, le temps de gel est divisé par 10. Il passe de 180 min à 23,1°C à 14 min à 25,5°C. Le dégagement de chaleur est multiplié par 5, la réaction étant plus exothermique. La température du pic exothermique du milieu réactionnel passe de 30,7°C à 44,6°C. La réticulation de la résine phénolique même en présence de charges reste fortement sensible aux fluctuations de la température extérieure. Ce paramètre est délicat et l'opérateur doit adapter sa formulation en fonction de la température à l'instant t. Les températures trop basses ou l'exothermie sont les plus problématiques car la réaction peut être radicalement stoppée ou s'emballer thermiquement de manière excessive avec perte de contrôle.

Température ambiante extérieure $T_{ext}$ (°C)	Point de gel $t_{gel}$ (min)	Temps de vitrification $t_{vit}$ à 10 Hz (min)	Température du pic exothermique		Flux de chaleur maximal	
			Température (°C)	Temps (min)	Flux (W)	Temps (min)
23,1	175	480	30,7	24,8	0,3	7
25,5	17	46	44,6	12,8	1,6	6,6

**Tableau 11 – Données sur le point de gel, le temps de vitrification, la température du pic exothermique et le flux de chaleur maximal généré par la réticulation à froid de la mousse syntactique phénolique MS-12-50 en fonction de la température ambiante extérieure.**

### 4.3.4. Influence du volume du mélange réactionnel

Afin d'appréhender un mélange de volume plus important dépassant les volumes de laboratoire (> 50 mL), le Trombomat® a été utilisé. La formulation MS-8 a été étudiée pour un volume de 50 et de 500 mL à environ 25°C. L'étude précédente (§4.3.1) par analyse couplée calorimétrie-DMA a montré pour le système MS-8-50 une réticulation très lente avec une gélification aux alentours de 22h. En revanche, pour un volume 10 fois plus important soit 500 mL, le temps de gel déterminé par la méthode des tangentes sur la courbe de raideur passe à 42 min avec un pic exothermique de 53°C au

bout de 1h03min (Figure 52). Une augmentation de la température extérieure à 29,3°C fait diminuer le temps de gel à 29 min avec une forte élévation de température à 79,24°C, également néfaste pour la qualité du matériau final.

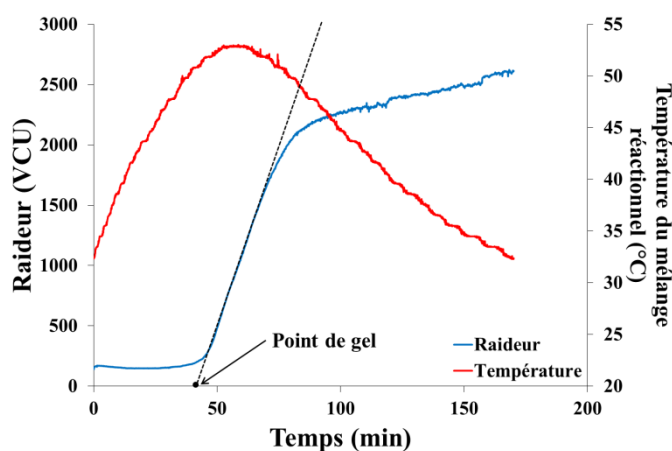


Figure 52 – Evolution de la raideur et de la température du mélange réactionnel lors du suivi de réticulation du système MS-8-500 par Trombomat®.

L'ajout de microsphères ralentit fortement la réticulation de la résine phénolique aux conditions de fabrication. Du fait de la forte sensibilité de la réactivité de la résine vis-à-vis du volume de la pièce à fabriquer ou de la température ambiante, un réajustement du taux de catalyseurs est nécessaire pour atteindre des temps de gélification et de vitrification convenables et l'obtention de la pièce finale dépourvue de défauts critiques compromettant ses performances recherchées.

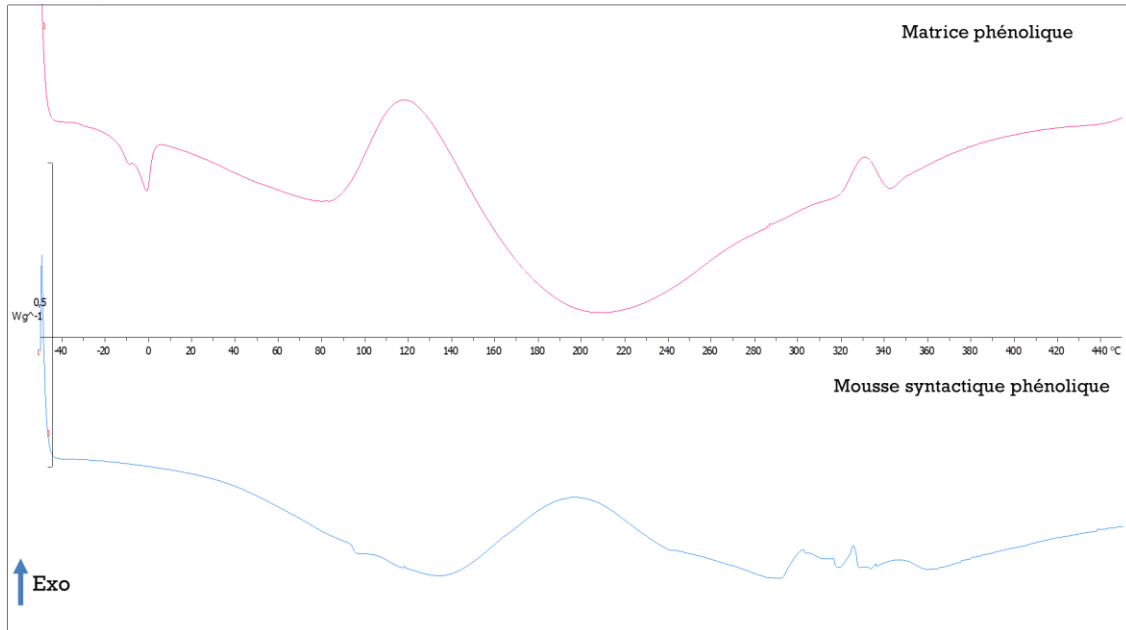
La deuxième difficulté réside dans la détermination du taux d'avancement de la réticulation en fonction du temps de réaction. En effet, les mesures réalisées par DSC ont montré que des phénomènes parasites (évaporation de l'eau) viennent perturber les mesures de flux de chaleur et ne peuvent pas être dissociés de la réaction chimique, même par DSC à modulation de température. L'établissement de modèles rhéocinétiques est donc complexe, d'autant plus que le nombre de paramètres qui rentrent en jeu dans la réticulation du résol est important.

Néanmoins, afin d'estimer l'état d'avancement de ces matériaux réticulés et de caractériser leur comportement thermomécanique, deux rampes consécutives en température en DSC et DMA ont donc été réalisées sur des échantillons prélevés au cœur de ces éprouvettes issues de l'étude précédente.

#### 4.4. Caractérisation de l'état d'avancement de réticulation des systèmes phénoliques résols

##### 4.4.1. Caractérisation de l'état de réticulation par DSC

La Figure 53 représente les thermogrammes obtenus par l'analyse thermique de la matrice phénolique (MAT-dsc) et la mousse syntactique (MS-dsc) réticulées à l'ambiante. Les essais ont été menés de -50°C à 450 à 10°C/min sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>).



**Figure 53 – Thermogramme DSC de la matrice phénolique (MAT-dsc-dyn) et de la mousse syntactique phénolique (MS-dsc-dyn), réticulées à température ambiante, sur un domaine de température de -50 à 450°C à 10°C/min.**

Les courbes mettent en évidence pour les deux systèmes, après une décroissance de la ligne de base, la superposition de deux pics entre la température ambiante et 200°C. Le pic exothermique est associé à la réticulation résiduelle du matériau phénolique. Le pic endothermique est lié à l'évaporation de l'eau (et autres volatils) contenue dans le matériau ainsi que celle produite par la post-cuisson. Les autres phénomènes au-dessus de 300°C sont reliés à la décomposition du polymère.

La présence du pic exothermique de post-cuisson rend difficile la détermination de la transition vitreuse du système. Des essais en DSC en modulation de température (TOPEM<sup>®</sup>) ont été réalisés pour tenter de déterminer la Tg des matériaux (matrice et composites). En effet, le phénomène de transition vitreuse est un processus thermodynamique différent (réversible) de la réaction chimique et de l'évaporation (non-réversible), et son signal peut être séparé par l'utilisation de la DSC à modulation de température.

La Figure 54 présente les flux de chaleur séparés pour la matrice phénolique entre 0 et 300°C. La courbe de flux de chaleur non-réversible montre les phénomènes de post-cuisson et de volatilisation comme attendu. La courbe de flux de chaleur réversible observée sur la résine pure met en évidence une marche d'escalier associée à la transition vitreuse même si son amplitude est faible du fait de la faible mobilité moléculaire atténuée par la présence de cycles benzéniques. L'utilisation de la méthode dite « du point d'inflexion » (Figure 26) donne une température de transition vitreuse à environ 45°C. En revanche, pour la mousse syntactique (Figure 55) cette déflexion est encore moins accentuée du

fait de la présence des charges qui réduit l'amplitude de la transition vitreuse et la température de transition vitreuse n'est pas facilement détectable.

Par ailleurs, un petit pic endothermique apparaît dans le cas de la matrice vers  $-10^{\circ}\text{C}$ , ce qui confirme la présence d'eau libre dans le polymère après cuisson. Ce pic n'est pas visible sur le thermogramme de la mousse syntactique. Pour ce matériau, il est probable que l'eau libre a plus de facilité de migrer par capillarité autour des microsphères.

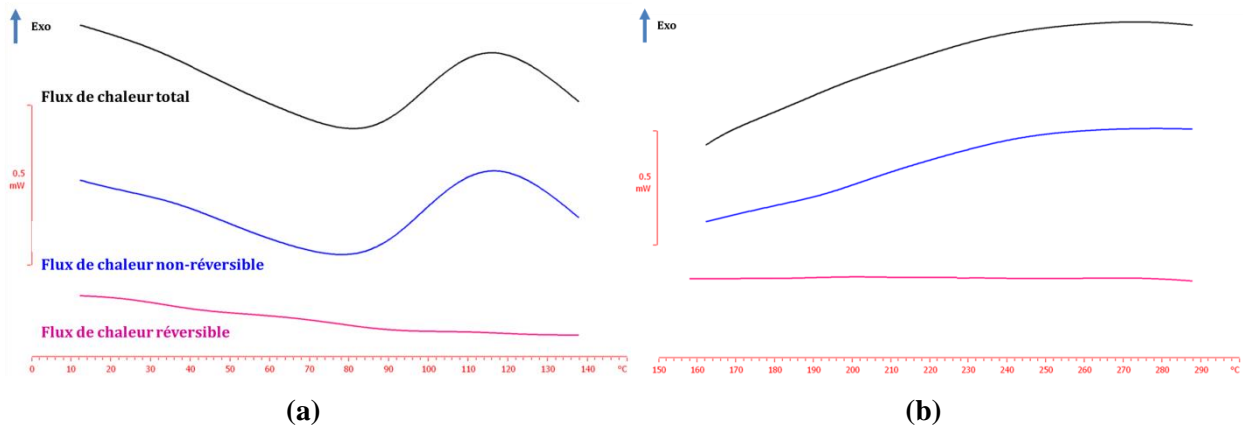


Figure 54 – Thermogrammes DSC modulée de la matrice phénolique (MAT-dsc) réticulée à température ambiante, sur un domaine de température de (a) 0 à  $150^{\circ}\text{C}$  et (b) 150 à  $300^{\circ}\text{C}$  à  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

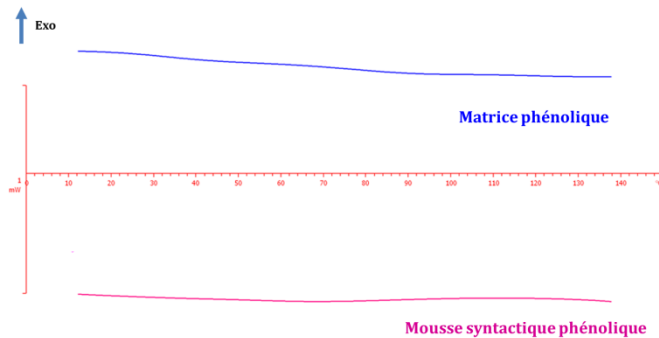
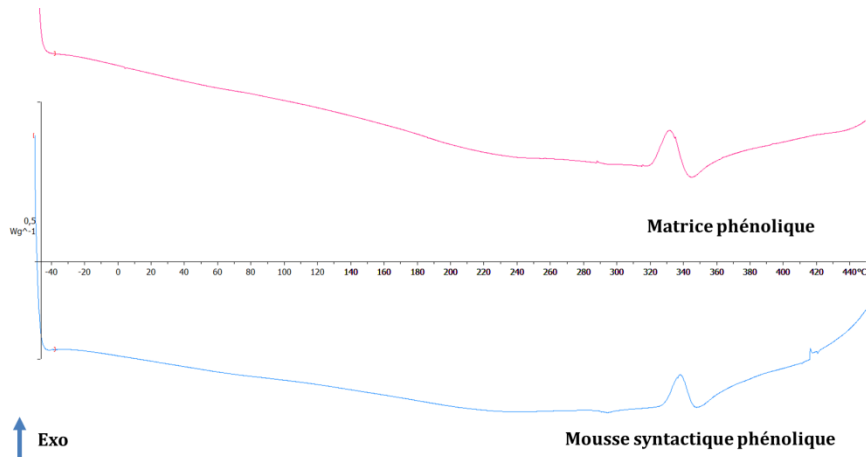


Figure 55 - Thermogramme DSC modulée (flux de chaleur réversible) de la matrice phénolique (MAT-dsc) et de la mousse syntactique (MS-dsc), réticulée à température ambiante, sur un domaine de température de 0 à  $150^{\circ}\text{C}$  à  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Après un premier balayage en température sur ces deux systèmes jusqu'à  $250^{\circ}\text{C}$  afin d'éviter d'amorcer le phénomène de dégradation, les échantillons ont été soumis à un autre balayage de  $-50$  à  $450^{\circ}\text{C}$  avec une rampe de température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) (Figure 56). Les différents pics révélés précédemment ont disparu et seul le pic exothermique associé à la décomposition à environ  $330^{\circ}\text{C}$  subsiste. Cela signifie que les matériaux, au préalable sous-réticulés et humides, sont complètement réticulés et secs. Une faible déflexion de la courbe de chaleur montre la transition vitreuse autour de  $155^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 56 – Thermogramme DSC de la matrice phénolique (MAT-dsc) et de la mousse syntactique phénolique (MS-dsc), réticulées à température ambiante, sur un domaine de température de -50 à 450°C à 10°C/min après un 2<sup>ème</sup> balayage en température (-50 à 250°C, 10°C/min).**

Afin de palier la difficulté d’observer la transition vitreuse par DSC, des essais de spectrométrie mécanique (DMA) ont été réalisés sur les échantillons réticulés afin de mettre en évidence la relaxation  $\alpha$  associée à la transition vitreuse. L’état sous-réticulé des matériaux phénoliques réticulés à l’ambiante et la présence d’eau peuvent également être mis en évidence par cette technique.

### 4.4.2. Caractérisation de l’état de réticulation par DMA

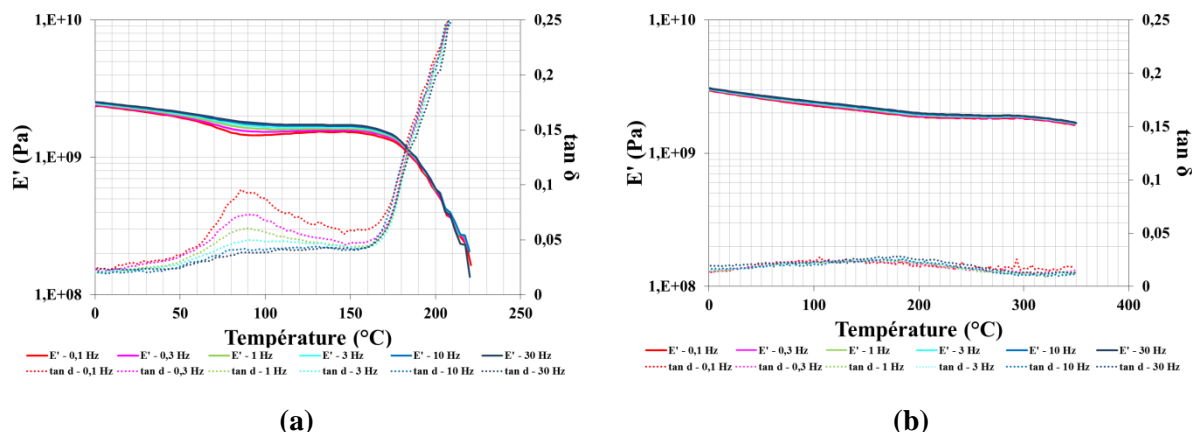
La caractérisation du comportement viscoélastique des matériaux (matrice phénolique et la mousse syntactique) après cuisson est réalisée par mesures isochrones afin de mettre en évidence l’influence des paramètres de la formulation et des conditions de mise en œuvre sur le matériau final. Ces essais donnent alors accès à l’évolution des modules réel ( $E'$ ), et imaginaire ( $E''$ ), à la tangente de l’angle de pertes ( $\tan\delta=E''/E'$ ) représentative de l’énergie dissipée par frottement interne (donc de la mobilité moléculaire) en fonction de la température. Dans tous les cas un deuxième balayage est réalisé sur chacune des éprouvettes.

Les éprouvettes sont sollicitées en traction/compression dans le domaine de comportement linéaire à déplacement dynamique imposé ( $\pm 5\mu\text{m}$ ). Les balayages ont été réalisés à différentes fréquences (0,1 à 30 Hz), à la vitesse de chauffage de 1K/min sur un intervalle de température allant de 0° ou -100°C à 250°C pour le premier balayage afin d’éviter une éventuelle dégradation du matériau et jusqu’à 350°C pour le second balayage.

#### 4.4.2.1. Matrice phénolique

##### 4.4.2.1.1. Description des phénomènes

Les Figure 57 – (a) et – (b) donnent respectivement la variation du module complexe ( $E'$  et  $\tan \delta$ ) en fonction de la température et de la fréquence pour la référence MAT-dsc au cours du premier balayage et du second balayage, après une maturation de 1 mois à température ambiante.

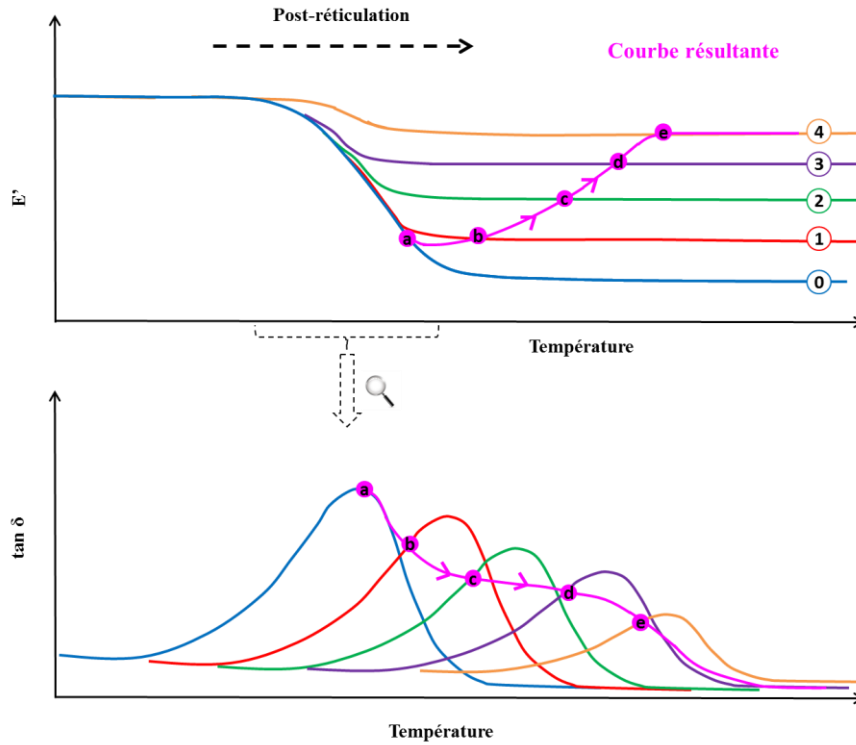


**Figure 57 – Evolution du module d’Young ( $E'$ ) et de  $\tan \delta$  en fonction de la température à différentes fréquences pour une matrice phénolique réticulée MAT-dsc à température ambiante (a) pour un premier passage entre 0°C et 250°C et (b) pour un deuxième passage entre 0°C et 350°C à 1°C/min.**

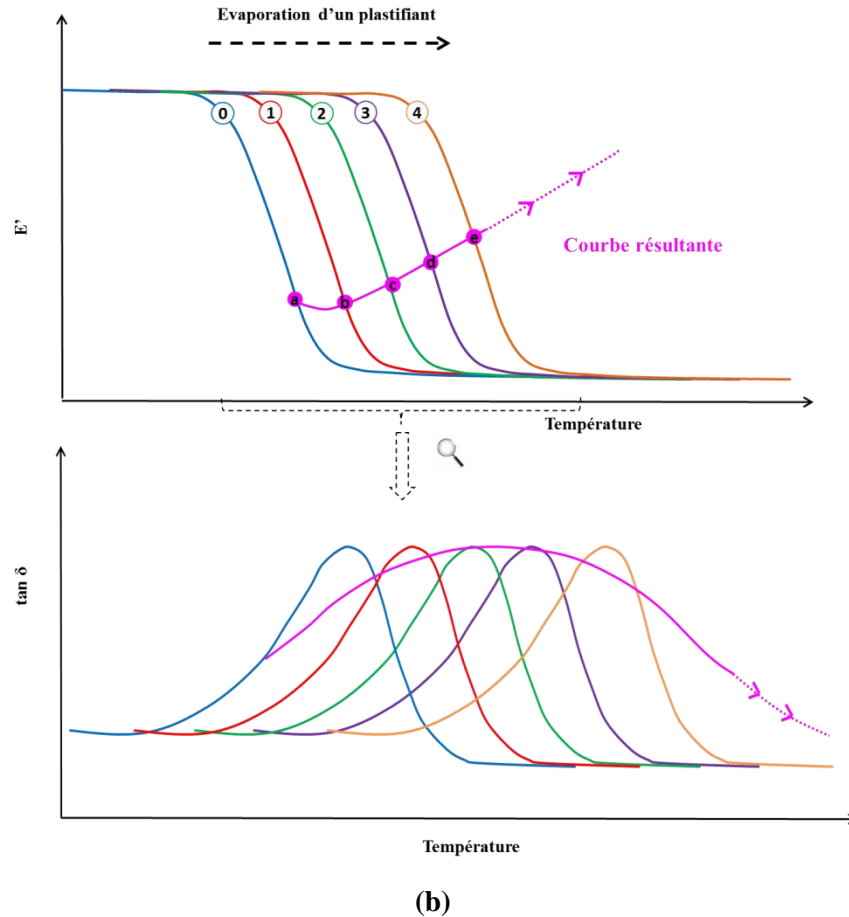
La Figure 57 – (a) correspondant au premier balayage présente, dans la gamme de température étudiée, un pic de  $\tan \delta$  qui s’étend sur un large intervalle de températures d’environ  $\Delta T=100^\circ\text{C}$ . Dans cet intervalle, une chute de module réel  $E'$  associée à l’augmentation de  $\tan \delta$  est d’abord observée à partir de 40°C pour 0,1 Hz et 50°C pour 30 Hz. La température au maximum du pic est en revanche quasi-indépendante de la fréquence (90°C). L’amplitude de la chute est d’autant plus faible que la fréquence est élevée. En outre, pour les fréquences les plus faibles après une stabilisation une légère augmentation du module  $E'$  est observée. En fait, dans cet intervalle, plusieurs phénomènes sont en compétition. Le début de la variation du module complexe est associé à la relaxation  $\alpha$  ou relaxation primaire liée à la transition vitreuse du matériau après cuisson. La relaxation  $\alpha$  correspond à des déplacements de chaînes entre les nœuds chimiques et fait intervenir des mouvements coopératifs d’énergie d’activation apparente élevée. Dès que la température dépasse la température de transition vitreuse, la mobilité moléculaire devient suffisante (dévitrification) pour que le processus de réticulation puisse se poursuivre si le matériau est sous-réticulé. Cette post-réticulation conduit à l’augmentation de la densité de réticulation du réseau et une réduction du volume libre. Ceci se traduit par une augmentation de la température de la relaxation  $\alpha$  et affecte le module  $E'$  au plateau caoutchoutique qui dépend pour les systèmes tridimensionnels du taux de réticulation de ceux-ci [64].

Un autre phénomène peut aussi intervenir. En effet, une partie de l’eau résiduelle (eau liée) et autres solvants agissent aussi comme des plastifiants [65]. Ils écartent les chaînes et augmentent ainsi les distances entre elles. Les chaînes ont donc la possibilité de glisser plus facilement les unes par rapport aux autres, et donc la mobilité moléculaire est augmentée. Ces solvants contribuent à décaler la relaxation  $\alpha$  associée à la température de transition vitreuse du matériau à l’état initial vers les basses températures, et leur évaporation au renforcement des interactions inter-chaînes et donc à une augmentation de  $T_{\alpha}$ .

Ainsi, la relaxation caractérisée par un pic de  $\tan \delta$  à 90 °C résulte de la compétition entre deux facteurs : une diminution de la raideur due à une augmentation des mouvements thermiques des segments causée par une température croissante (processus fréquentiel) et une augmentation de la raideur due aux réactions de pontages et pour une part (vers 100°C) à la perte de substances volatiles (processus non fréquentiels). Ainsi, l'évolution du module  $E'$  et de  $\tan \delta$  observée est issue de la somme de tous les phénomènes qui ont lieu comme illustré sur la Figure 58.



(a)



**Figure 58 – Evolution du module  $E'$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température suivant les phénomènes de (a) post-réticulation et de (b) évaporation d'un plastifiant.**

L'énergie d'activation apparente associée à la relaxation  $\alpha$  a été approximée à partir des températures au changement de pente de la courbe du module ( $T_{\text{onset}}$ ) pour chaque isochrone. L'hypothèse a été faite que dans la gamme de fréquence considérée ici, le logarithme de la fréquence peut être considéré comme linéaire avec  $1/T$  (loi d'Arrhénius), bien que les processus soient associés à la relaxation primaire (en réalité dans le domaine de la relaxation  $\alpha$ , les phénomènes suivent une loi de type WLF ou Vogel–Fulcher–Tamman). L'énergie d'activation apparente  $E_a$  pour la formulation MAT-dsc après cuisson est de l'ordre de grandeur de 270 kJ/mol.

A partir de 150°C, une diminution du module et une augmentation de l'amortissement sont amorcées. Au-delà de cette température, les essais n'ont pas été exploités car une forte contraction de l'échantillon se produit due principalement à la post-cuisson et le serrage dans les mors du porte-échantillon n'est plus suffisant. Après ce premier balayage, la perte de masse observée est d'environ 15 %, principalement associée à l'évaporation de l'eau et autres substances volatiles.

Lors du second balayage (Figure 57 – (b)), une relaxation dépendante de la fréquence et de faible amplitude apparaît à haute température avec un maximum de  $\tan \delta$  à  $T \sim 134^\circ\text{C}$  à 0,1 Hz associé à une faible chute de module jusqu'au plateau caoutchoutique. Ce processus est lié à la relaxation principale

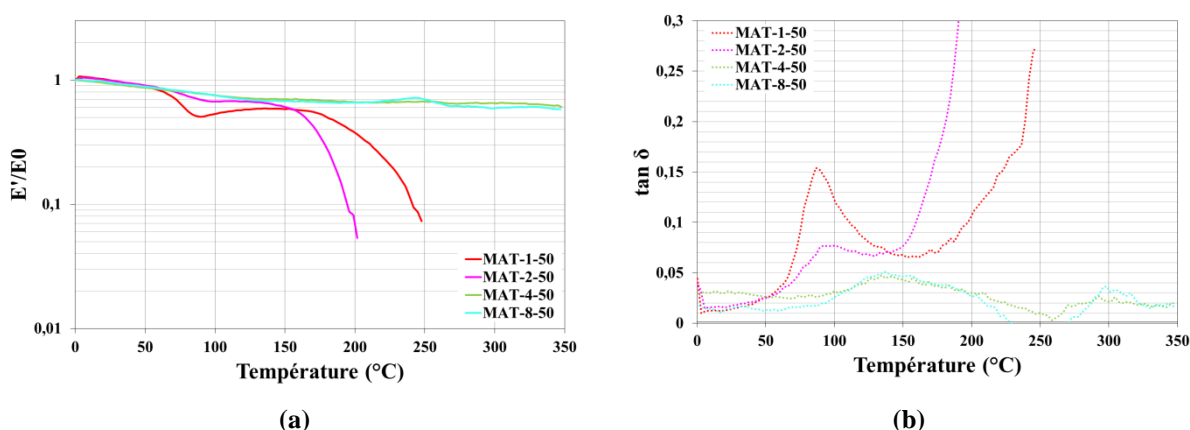
de la résine phénolique. L'énergie d'activation au niveau de la relaxation  $\alpha$  est dans ce cas de l'ordre de 320 kJ/mol. Ces résultats confirment la post-cuisson du matériau lors du premier balayage. Le module  $E'$  reste quasi-constant jusqu'à la température de 350°C, au-delà, le matériau commence à se dégrader. Il est néanmoins intéressant de noter que le pic de relaxation est très large, ce qui évoque une certaine hétérogénéité du réseau.

### 4.4.2.1.2. Influence des catalyseurs et conversion mécanique

La Figure 59 représente l'influence du taux de catalyseurs sur le comportement viscoélastique de matrices phénoliques réticulées à température ambiante en fonction du temps, issues des essais réalisés à l'aide de la cellule HFC200 ( $T_{\text{ext}} = 25,5^\circ\text{C}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ) et maturés pendant 1 mois à température ambiante. Pour s'affranchir d'éventuelles hétérogénéités (vides), la comparaison est faite sur le rapport des modules ( $E'(T) / E'(T=0^\circ\text{C})$ ). Plus le taux de catalyseurs est important, plus :

- la chute du module et l'amplitude de l'amortissement associées à la relaxation primaire de la résine sont faibles ;
- le début de la chute de module et le maximum de  $\tan \delta$  sont reculés vers les hautes températures ;
- l'aire sous la courbe du pic d'amortissement est réduite.

Ces constatations sont caractéristiques de mouvements moléculaires qui deviennent plus restreints dû à un taux de réticulation de l'échantillon qui augmente avec le taux de catalyseurs. Ces résultats sont cohérents avec ceux de l'analyse cinétique qui ont mis en évidence une réactivité plus importante de la résine avec l'augmentation du taux de catalyseurs.



**Figure 59 – Evolution (a) du module normalisé ( $E'/E_0'$ ) et (b) de  $\tan \delta$  à 0,1 Hz en fonction de la température pour la matrice phénolique réticulée à différents taux de catalyseurs issue de l'essai réalisé sur la cellule HFC200 ( $T_{\text{ext}} = 25,5^\circ\text{C}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ).**

Les essais de DSC n'ont pas permis de déterminer le taux de conversion du fait des problèmes d'évaporation de l'eau au cours de la cuisson et post-cuisson (§4.1 et §4.4.1). Certains auteurs [66-68]

utilisent un taux de conversion mécanique qui est déterminé à partir d'essais DMA pour le suivi de cuisson par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{E'(t) - E'_0}{E'_{max} - E'_0} \quad \text{Eq. 15}$$

Avec  $E'_0$  : module de conservation à un taux de conversion nul (état initial)  
 $E'_{max}$  : module de conservation à taux de conversion de 100 %  
 $E'(t)$  : module de conservation à un instant t du processus de conversion

La conversion mécanique est en général peu sensible au début de la réaction jusqu'au point de gel, comparé à la conversion chimique puis augmente rapidement jusqu'à un palier lorsque le taux de pontage tend vers son maximum.

Cette technique a été appliquée dans notre cas pour déterminer le taux de conversion mécanique obtenu après cuisson suivant le taux de catalyseur en utilisant les modules au plateau caoutchoutique. En effet, seul le module au plateau caoutchoutique peut être considéré quand on s'intéresse aux taux de pontages. En effet, au plateau vitreux les liaisons faibles sont fortement impliquées dans la valeur du module qui est peu sensible à la topologie du réseau. Au plateau caoutchoutique, le module de Young est relié au taux de réticulation. Dans le cas des réseaux faiblement réticulés la relation suivante, établie pour les élastomères, est en bon accord avec l'expérience :

$$E_c = 3n_eRT \quad \text{Eq. 16}$$

Avec  $n_e$  : taux de pontages  
 $R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )  
 $T$  : température absolue (K)

Pour les réseaux fortement réticulés le problème est plus complexe, car les concepts de déformation entropique qui sont à la base de la relation précédente ne sont pas forcément adaptés. Cependant, une corrélation linéaire entre le module au plateau caoutchoutique et le taux de réticulation a aussi été montrée pour les réticulats en particulier par Nielsen [69].

Le module pour le taux de conversion de 100 %,  $E'_{max}$  est celui de la formulation MAT-dsc post-cuite (Figure 57 – (b)) et la température choisie pour le calcul est de  $200^\circ\text{C}$  (plateau caoutchoutique bien établi pour cette formulation). Le module initial c'est-à-dire pour un taux de conversion nul est estimé comme étant négligeable au vu des essais de cuisson.

Pour chaque formulation, quatre hypothèses ont été faites :

- le module au minimum de la courbe juste avant la remontée est considéré comme étant le début du module au plateau caoutchoutique ce qui signifie que la post-cuisson est estimée

comme négligeable à ce stade. C'est la raison pour laquelle seule la fréquence la plus faible (0,1 Hz) a été utilisée ;

- le module au plateau caoutchoutique est supposé linéaire avec la température (Eq. 16) ; une estimation du module à la température de 200°C que le matériau aurait eu s'il n'y avait pas eu d'évolution a été faite dans ce sens ;
- le module au plateau vitreux (à 0°C en première approximation) est considéré comme peu sensible au taux de réticulation; pour s'affranchir d'erreurs dues à la géométrie des éprouvettes ou à des défauts (porosités), le module ramené à celui au module au début de l'essai ( $E_0$  à 0°C) est utilisé ;
- l'évaporation de l'eau (liée) se produit après l'apparition du minimum dans tous les cas (vers 100°C).

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Matériau post-cuit	MAT-8-50	MAT-4-50	MAT-2-50	MAT-1-50
100	97,3	98,4	90,2	65,0

Cette analyse met bien en évidence que pour les plus faibles taux de catalyseurs, la réactivité très faible de la résine ne permet pas d'obtenir des taux de conversion élevés. Par ailleurs, l'apparition très rapide de la vitrification diminue les processus de diffusion et gêne la croissance du réseau, d'où probablement la raison d'une conversion légèrement supérieure pour la référence MAT-4-50, que pour MAT-8-50.

### 4.4.2.2 Mousse syntactique phénolique

#### 4.4.2.1.3. Analyse des phénomènes

La Figure 60 – (a) montre le résultat obtenu pour la mousse syntactique (MS-8-50) pour le premier balayage en température après une maturation de 1 mois à température ambiante. Cette figure semble présenter dans la gamme de température en partant des basses températures trois pics de relaxation. Plusieurs phénomènes de relaxation semblent avoir lieu.

Le pic à très basse température ( $T \sim -76^\circ\text{C}$  à 0,1 Hz) correspond à la relaxation secondaire ( $\beta$ ) de la résine PF (mouvements locaux probablement des cycles phénoliques autour des ponts méthylène) ; ce pic est associé à une chute du module de conservation de très faible amplitude. L'énergie d'activation est caractéristique d'une relaxation secondaire 67 kJ/mol.

Entre la température ambiante et la fin de l'essai (250°C) deux pics apparaissent qui ne sont pas fréquentiels. Dans cet intervalle, une chute rapide de module réel  $E'$  est observée qui commence vers

40°C, d'amplitude d'autant plus faible que la fréquence est élevée. Ce changement de pente sur la courbe de module est associé au début de la relaxation primaire  $\alpha$ . Une augmentation du module  $E'$  suivie d'une nouvelle décroissance du module apparaissent ensuite. Comme pour la matrice, ce comportement est associé au fait que le système est en pleine évolution et les caractéristiques mesurées sont issues de la somme de tous les phénomènes qui sont en compétition avec la relaxation  $\alpha$  (post-réticulation et puis évaporation d'eau liée (plastifiant)). Au-delà d'environ 200°C, le module est quasi-stable. La présence de microsphères en verre diminue notablement la contraction en volume [70, 71] qui reste en place dans le porte-échantillon jusqu'à la fin de l'essai. La perte de masse à l'issue de ce premier passage est de 4,7 %. L'énergie d'activation associée à la relaxation  $\alpha$  n'a pas été calculée dans ce cas. En effet, contrairement au cas de la matrice seule, le début du changement de pente associé au module n'est pas fréquentiel. Cette constatation indique probablement que l'état de la résine est inhomogène.

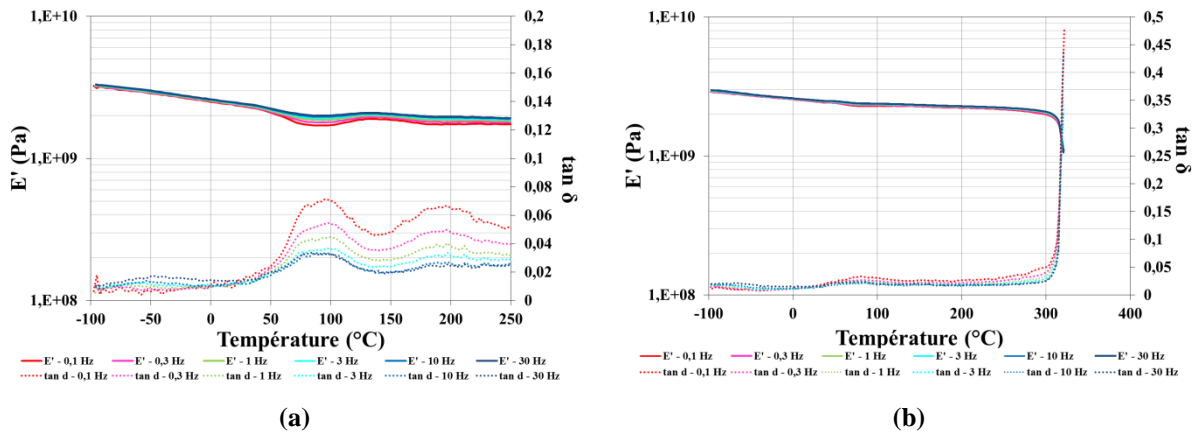


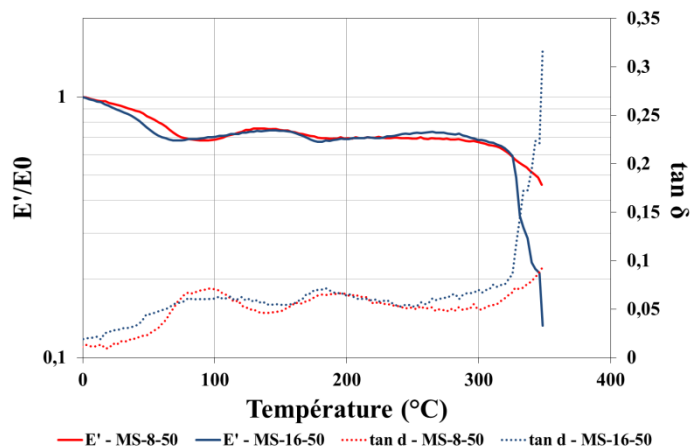
Figure 60 – Evolution du module d'Young ( $E'$ ) et de  $\tan \delta$  en fonction de la température à différentes fréquences pour une mousse syntactique phénolique réticulée à température ambiante (MS-8-50) (a) pour un premier passage entre -100°C et 250°C et (b) pour un deuxième passage entre -100°C et 350°C à 1°C/min.

Lors du second balayage (Figure 60 – (b)), et contrairement au cas de la matrice la forme des courbes de module  $E'$  et de  $\tan \delta$  sont similaires au premier passage même si les amplitudes des phénomènes observés sont plus faibles que lors du balayage initial. Il est clair que le matériau a subi une post-cuisson (la température de début de changement de pente a légèrement augmenté (~10°C) et les pics sont de faible amplitude). Cependant l'effet est beaucoup moins net que pour la matrice, et même une légère remontée du module est observée lors du second passage. Ce phénomène est dû à la présence des billes qui diminue la conductivité du système et peut pour une part empêcher l'eau associée à la condensation de diffuser.

#### 4.4.2.1.4. Influence des catalyseurs

La Figure 61 représente l'influence du taux de catalyseurs sur le comportement viscoélastique de mousses syntactiques réticulées à température ambiante en fonction du temps, issues des essais sur la cellule HFC200 (MS-8-50 et MS-16-50) après maturation de 1 mois à température ambiante. L'allure

est similaire dans les deux cas mais le début de la transition primaire  $\alpha$  apparaît plus tôt pour la référence MS-16-50, ce qui évoque un taux de réticulation plus faible. Ce résultat peut être associé à une vitrification observée plus rapidement dans ce cas. Ce résultat est cohérent avec la coloration rose observée lors du suivi in-situ de la polymérisation.



**Figure 61 – Evolution du module normalisé ( $E'/E_0'$ ) et de  $\tan \delta$  en fonction de la température à 0,1 Hz pour la mousse syntactique phénolique réticulée à différents taux de catalyseurs issue de l'essai réalisé sur la cellule HFC200 ( $T_{\text{ext}} = 25,5^\circ\text{C}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ).**

## 5. CONCLUSION

Un système de type mousse syntactique avec comme matrice une résine phénolique et comme renforts des microsphères en verre creuses a été retenu comme système d'isolation de la structure protégeant les pipelines pour l'isolation et la protection au feu. Le cahier des charges impose que la mousse syntactique doit pouvoir être directement mise en œuvre par coulage du mélange et polymérisable à l'ambiante. La résine choisie est une résine de type résol et la réaction est activée par l'addition de catalyseurs acides à température ambiante. Cette même résine sera utilisée en tant que matrice de la structure composite protégeant la mousse (Chapitres I et V). Différentes méthodes permettant de mettre en évidence les paramètres clef de la cinétique de polymérisation ont été utilisées et optimisées pour notre application. Il s'agit d'une réaction exothermique associée au processus de polycondensation avec le développement d'un réseau tridimensionnel à partir du point de gel qui se traduit par une contraction dite chimique du matériau. Cette exothermie est par ailleurs limitée par la production d'eau lors de la réaction. La vitrification intervient ensuite conjuguée à une diminution de la vitesse de contraction. Par ailleurs, la présence d'eau dans la résine résol et l'eau produite lors de la réaction conduisent à la formation d'un matériau poreux.

Plusieurs facteurs qui interviennent directement sur la formulation ou qui sont liés aux conditions de mise en œuvre ont une influence notable sur le temps d'apparition de ces phénomènes et donc sur la vitesse de réaction :

- Le catalyseur acide permet d'augmenter la vitesse de réaction avec une augmentation de l'exothermie. Cependant, l'activité catalytique n'est suffisante qu'à partir d'un certain niveau de concentration pour que le processus de polymérisation soit activé.
- La réaction de polycondensation est fortement sensible aux fluctuations de la température extérieure à laquelle le matériau est élaboré. L'augmentation de la température permet l'augmentation de la vitesse. C'est un paramètre très délicat. L'opérateur doit adapter sa formulation en fonction de la température à l'instant t. Les températures trop basses ou l'exothermie sont les plus problématiques car la réaction peut être soit radicalement stoppée ou soit être trop rapide ce qui ne permettrait plus le démoulage dans des temps raisonnables.
- Plus le volume de la pièce à fabriquer est important, plus la vitesse de réaction et l'exothermie augmentent à taux de catalyseur et température extérieure constants. Si le taux de catalyseur n'est pas adapté, l'énergie libérée cumulée n'est pas suffisante pour activer thermiquement le processus de polymérisation.
- La présence de microsphères a un effet inhibiteur sur la réticulation. Son pH basique, son caractère absorbant l'énergie dégagée par la réaction et son effet diluant ralentissent significativement la vitesse de réaction.
- Les élévations de température et l'augmentation de la vitesse de réaction induisent des contractions chimiques et thermiques plus importantes. Elles doivent donc être contrôlées afin d'éviter la formation de défauts lors de la mise en œuvre de la pièce pouvant altérer les performances recherchées du matériau final.

L'étude réalisée par DSC et DMA sur matériaux après cuisson a permis de mettre en évidence l'état sous-réticulé des matériaux phénoliques réticulant à l'ambiante et la présence d'eau retenue dans le matériau. La caractérisation DMA en fonction de la formulation (taux de catalyseurs) permet de mettre en évidence les mouvements moléculaires qui sont en lien avec le taux de réticulation du matériau. Ils montrent majoritairement une augmentation avec le taux de catalyseur. Cependant, si la vitrification se produit trop rapidement, un taux de réticulation plus faible est obtenu car elle diminue les processus de diffusion et gêne donc la croissance du réseau.

Une analyse rigoureuse des conditions de fabrication doit permettre d'ajuster le taux de catalyseur sur la formulation de la mousse syntactique et de la résine. Dans la suite de la thèse, la fabrication d'éprouvettes ou de prototypes industriels ont pris en compte ces critères.

Une caractérisation thermique, mécanique et thermomécanique des matériaux est nécessaire afin de vérifier le comportement des matériaux vis-à-vis du cahier des charges défini. C'est l'objet du chapitre suivant. En raison du caractère évolutif du matériau phénolique (matériau vivant) avec la température et le temps, du fait de son état de sous-réticulation et d'hydratation, résultant des

conditions de mise en œuvre, les caractérisations physico-chimiques ultérieures ont été étudiées sur deux états :

- Le premier état correspond à l'état des matériaux phénoliques après fabrication et stockée un mois à 23°C et 50 % HR en moyenne (maturation) (état brut).
- Le deuxième état correspond à l'état stabilisé. Les matériaux ont été soumis à un traitement thermique à 60°C jusqu'à stabilisation de la masse avant caractérisation. Cette température correspond à la température maximale pouvant être atteinte sur une plateforme en plein soleil (état stabilisé).

Les caractérisations DMA pour les deux états sont données sur la Figure 63. Ces essais mettent en évidence une post-cuisson évidente pour la résine phénolique après traitement thermique. Pour la mousse syntactique, une post-cuisson est observée mais elle est moins nette que pour la matrice, et continue pendant le balayage. Les raisons sont celles évoquées précédemment.

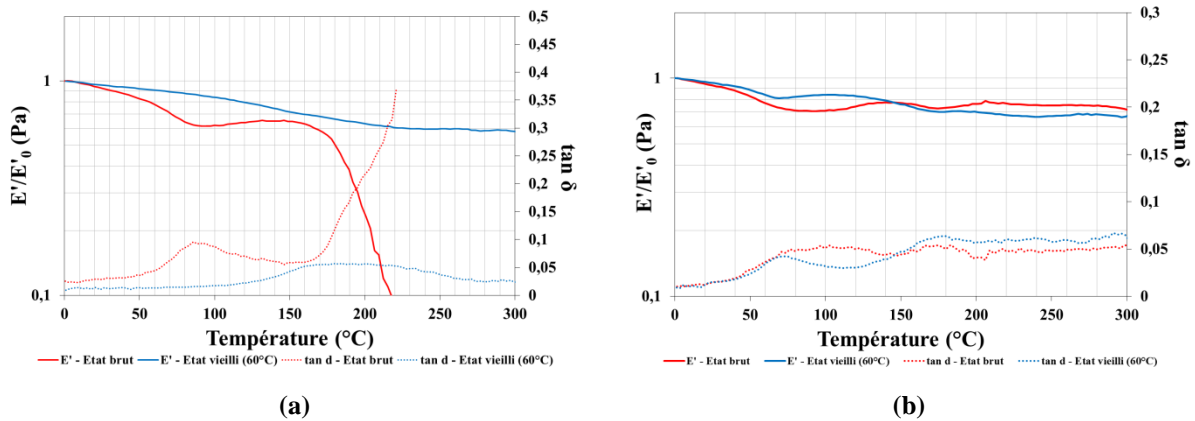


Figure 62 – Evolution du module normalisé ( $E'/E'_0$ ) et de  $\tan \delta$  à 0,1 Hz pour (a) la résine seule et (b) la mousse syntactique pour les deux états brut et stabilisé.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Durand, D., *Les réseaux macromolécules et les gels*, in *Groupe français d'étude et d'application des polymères*. 1990. p. 121-182.
2. Pascault, J.P., et al., *Gelation and Network Formation*, in *Thermosetting Polymers*. 2002, CRC Press. p. 67-118.
3. Jellid, J., *Suivi du cycle de vie d'un composite CFRP hybride par mesure de résistance électrique*. 2009, Ecole centrale de Lyon. p. 215.
4. Verdu, J. and X. Colin, *Structures macromoléculaires tridimensionnelles*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2008. 16.
5. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*. 1953: Cornell University Press.
6. de Gennes, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*. 1979: Cornell University Press.
7. Ziff, R.M., *Aggregation kinetics via Smoluchowski's equation*, in *Kinetics of Aggregation and Gelation*, F.F.P. Landau, Editor. 1984, Elsevier: Amsterdam. p. 191-199.
8. Macosko, C.W. and D.R. Miller, *A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers*. *Macromolecules*, 1976. **9**(2): p. 199-206.
9. de Gennes, P., G., *Percolation : Quelques systèmes nouveaux*. *J. Phys. Colloques*, 1980. **41**(C3): p. C3-17-C3-26.
10. Eloundou, J.P., *Gélification de systèmes époxy-amine : Etude cinétique, rhéologique et diélectrique*. 1996, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. p. 220.
11. Dibenedetto, A.T. and L. Dilandro, *Correlation of glass transition temperature and molecular weight: A model based on the principle of corresponding states*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1989. **27**(7): p. 1405-1417.
12. Dibenedetto, A.T., *Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1987. **25**(9): p. 1949-1969.
13. Verdu, J., *Polymérisation sous rayonnement - Principes*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2000. 8.
14. Enns, J.B. and J.K. Gillham, *Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983. **28**(8): p. 2567-2591.
15. Simon, S.L. and J.K. Gillham, *Thermosetting cure diagrams: Calculation and application*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994. **53**(6): p. 709-727.
16. Mathieu, C., *Analyse microdiélectrique de la polymérisation de systèmes époxy-amine*. 1993, Université de Lyon 1. p. 1 vol. (194 p.).
17. Eloundou, J.P., *Étude diélectrique de systèmes époxy-amine. 2. Cinétique chimique et conductivité*. *European Polymer Journal*, 1999. **35**(8): p. 1481-1489.
18. Challis, R.E., et al., *Following network formation in an epoxy/amine system by ultrasound, dielectric, and nuclear magnetic resonance measurements: A comparative study*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **88**(7): p. 1665-1675.
19. Boiteux, G., et al., *Dielectric and viscoelastic studies of curing epoxy-amine model systems*. *Polymer Bulletin*, 1993. **30**(4): p. 441-447.
20. Eloundou, J.P., *Étude diélectrique de systèmes époxy-amine. 1. Conductivité et gélification*. *European Polymer Journal*, 1999. **35**(8): p. 1473-1480.
21. Ourahmoune, R., *Contribution à la compréhension de la fonctionnalisation mécanique de surface des composites à matrice thermoplastique (PEEK) destinés à l'assemblage par collage*. 2012, Ecole Centrale de Lyon. p. 285.
22. Bilyeu, B., W. Brostow, and K.P. Menard, *Separation of gelation from vitrification in curing of a fiber-reinforced epoxy composite*. *Polymer Composites*, 2002. **23**(6): p. 1111-1119.
23. Gracia-Fernández, C.A., et al., *A vitrification and curing study by simultaneous TMDSC-photocalorimetry*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010. **102**(3): p. 1057-1062.

24. Gillham, J.K., *Formation and properties of network polymeric materials*. Polymer Engineering & Science, 1979. **19**(10): p. 676-682.
25. Gillham, J.K., *The TBA torsion pendulum: a technique for characterizing the cure and properties of thermosetting systems*. Polymer International, 1997. **44**(3): p. 262-276.
26. Lee, C.Y.C. and I.J. Goldfarb, *Torsion impregnated cloth analysis (TICA): A forced torsion technique to study resins supported by inert substrate*. Polymer Engineering & Science, 1981. **21**(7): p. 390-397.
27. Cavaille, J.Y., M. Salvia, and P. Merzeau, *Un nouvel outil d'analyse de spectrométrie mécanique: le Micromecanalyser. Application à la caractérisation dynamique des matériaux métalliques, polymères et composites*. Vol. 16. 1988, Vandoeuvre-les-Nancy, FRANCE: Spectra 2000.
28. Xie, M., et al., *A new method to characterize the cure state of epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis*. Thermochemica Acta, 2009. **487**(1–2): p. 8-17.
29. Wang, J., M.G. Laborie, and M.P. Wolcott, *Kinetic analysis of phenol–formaldehyde bonded wood joints with dynamical mechanical analysis*. Thermochemica Acta, 2009. **491**(1–2): p. 58-62.
30. Tung, C.M. and P.J. Dynes, *Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems*. Journal of Applied Polymer Science, 1982. **27**(2): p. 569-574.
31. Winter, H.H., *Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the  $G' - G''$  crossover?* Polymer Engineering & Science, 1987. **27**(22): p. 1698-1702.
32. Yu, H., et al., *Time–temperature transformation (TTT) cure diagram of a fast cure non-conductive adhesive*. Thin Solid Films, 2006. **504**(1–2): p. 331-335.
33. He, G. and B. Riedl, *Phenol-urea-formaldehyde cocondensed resol resins: Their synthesis, curing kinetics, and network properties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003. **41**(16): p. 1929-1938.
34. Hayaty, M., M. Beheshty, and M. Esfandeh, *A new approach for determination of gel time of a glass/epoxy prepreg*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **120**(3): p. 1483-1489.
35. Eloundou, J.P., O. Ayina, and J.N. Ngamveng, *Etude comparée de deux systèmes époxy-amine par rhéologie au voisinage du point de gel*. European polymer journal, 1998. **34**(9): p. 1331-1340.
36. Baekeland, L.H., *The Synthesis, Constitution, and Uses of Bakelite*. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 1909. **1**(3): p. 149-161.
37. Taylor, J.G., *Composites*, in *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato, Editor. 2010, Springer Berlin Heidelberg. p. 263-306.
38. Fontanille, M. and Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*. 2e édition ed. Sciences sup. 2009, Paris: Dunod. 1 vol. (X-546 p.).
39. Kowatsch, S., *Mineral Wool Insulation Binders*, in *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato, Editor. 2010, Springer Berlin Heidelberg. p. 209-242.
40. Chevalier, M., *Phénoplastes ou phénols-formols PF*, ed. T.d. l'Ingénieur. 1991. 21.
41. Gardziella, A., L. Pilato, and A. Knop, *Phenolic Resins: Chemistry, Reactions, Mechanism*, in *Phenolic Resins*. 2000, Springer Berlin Heidelberg. p. 24-82.
42. Pilato, L., *Resin Chemistry*, in *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato, Editor. 2010, Springer Berlin Heidelberg. p. 41-91.
43. AFNOR, *NF EN ISO 3251 - Détermination de l'extrait sec*, in *Peintures, vernis et plastiques*. 2008.
44. Holopainen, T., et al., *IR spectroscopy as a quantitative and predictive analysis method of phenol–formaldehyde resol resins*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **69**(11): p. 2175-2185.
45. Guthrie, J.P., *Hydrolysis of esters of oxy acids: pKa values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids;*

- and a linear relationship between free energy of hydrolysis and  $pK_a$  holding over a range of 20pK units. *Canadian Journal of Chemistry*, 1978. **56**(17): p. 2342-2354.
46. AFNOR, *NF EN ISO 787-9 - Détermination du pH d'une suspension aqueuse*, in *Méthodes générales d'essai des pigments et matières de charge*. 1995.
  47. Laout, J., *Formulation des peintures : Physico-chimie et matières pulvérulentes*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2005. 17.
  48. AFNOR, *NF EN ISO 787-5 - Détermination de la prise d'huile*, in *Méthodes générales d'essai des pigments et matières de charge*. 1995.
  49. Metravib HFC 200 - *Heat flux cell for coupled Calorimetry-DMA analysis*. 2.
  50. Billotte, C., F.M. Bernard, and E. Ruiz, *Chemical shrinkage and thermomechanical characterization of an epoxy resin during cure by a novel in situ measurement method*. *European Polymer Journal*, 2013. **49**(11): p. 3548-3560.
  51. Lisperguer, J., et al., *Differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis of phenol-resorcinol-formaldehyde resins*. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2005. **50**: p. 451-453.
  52. Vick, C.B. and A.W. Christiansen, *Cure of phenolformaldehyde adhesive in the presence of CCA-treated wood by differential scanning calorimetry*. *Wood and Fiber Science*, 1993. **25**: p. 77-77.
  53. Tabaddor, P.L., et al., *Thermal Analysis Characterization of a Commercial Thermoplastic/Thermoset Adhesive*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **59**(1): p. 559-570.
  54. Menczel, J.D. and R.B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. 2014: Wiley.
  55. Henri, F., *Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique (2e éd.)*. 2012: Lavoisier. 800.
  56. Soustelle, M., *Mécanismes réactionnels et cinétique chimique*. 2011: Hermes Science Publications. 275.
  57. Pilato, L., *Phenolic resins: a century of progress*. 2010: Springer.
  58. Feih, S., et al., *Influence of water content on failure of phenolic composites in fire*. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. **93**(2): p. 376-382.
  59. Harsch, M., J. Karger-Kocsis, and M. Holst, *Influence of fillers and additives on the cure kinetics of an epoxy/anhydride resin*. *European Polymer Journal*, 2007. **43**(4): p. 1168-1178.
  60. Laza, J.M., et al., *Influence of fillers on the properties of a phenolic resin cured in acidic medium*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **108**(1): p. 387-392.
  61. Einstein, A., *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. *Annalen der Physik*, 1906. **324**(2): p. 289-306.
  62. Mooney, M., *The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles*. *Journal of Colloid Science*, 1951. **6**(2): p. 162-170.
  63. Grossiord, J.L. and A. Ponton, *La mesure en rhéologie - des avancées récentes aux perspectives: des avancées récentes aux perspectives*. 2014: EDP Sciences.
  64. Pascault, J.P., et al., *Thermosetting Polymers*. 2002: CRC Press. 496.
  65. Trotignon, J.-P., et al., *Précis matières plastiques - Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation*, ed. N. AFNOR. 2006. 230.
  66. Vázquez, G., et al., *Curing process of phenol-urea-formaldehyde-tannin (PUFT) adhesives*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **82**(1): p. 143-149.
  67. Ramis, X., et al., *Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC*. *Polymer*, 2003. **44**(7): p. 2067-2079.
  68. Martin, J.S., et al., *Study of the curing process of a vinyl ester resin by means of TSR and DMTA*. *Polymer*, 2000. **41**(11): p. 4203-4211.
  69. Landel, R. and L. Nielsen, *Mechanical properties of polymers and composites*. 1993: CRC Press.

70. Baroudi, K., et al., *Shrinkage behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction*. Journal of Dentistry, 2007. **35**(8): p. 651-655.
71. Mousavinasab, S.M., *Effects of Filler Content on Mechanical and Optical Properties of Dental Composite Resin*, in *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, J. Cuppoletti, Editor. 2011.

# **Chapitre III : Caractérisation des propriétés thermo-mécaniques des mousses syntactiques**



1. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE .....	134
1.1. Comportement mécanique des mousses syntactiques .....	134
1.2. Dilatation et contraintes thermiques dans les composites isotropes .....	137
1.3. Transferts thermiques .....	138
1.4. Conclusion.....	139
2. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE .....	139
3. ETUDE INITIALE DES MATERIAUX PHENOLIQUES ET SYNTACTIQUES .....	140
3.1. Aspect microstructural.....	140
3.1.1. Morphologie .....	140
3.1.2. Masse volumique.....	143
3.2. Propriétés thermo-mécaniques .....	144
3.2.1. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) .....	144
3.2.2. Comportement au fluage .....	149
3.2.3. Détermination de la capacité thermique massique .....	151
3.2.4. Détermination de la conductivité thermique .....	152
3.2.5. Détermination du coefficient de dilatation thermique par stéréo-corrélation d'images	156
3.3. Propriétés mécaniques .....	161
3.3.1. Comportement à la traction .....	161
3.3.2. Comportement à la compression uni-axiale .....	164
3.3.3. Comportement à la flexion .....	174
3.3.4. Comportement au choc.....	178
4. CONCLUSION .....	188
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	190

A partir de la formulation retenue définie dans le Chapitre II, les propriétés thermiques, mécaniques et thermomécaniques de la mousse syntactique sont caractérisées. Elles permettent d'évaluer et de vérifier ses capacités à conserver ses rôles fonctionnels durant la durée de service sur une plateforme offshore. Les essais expérimentaux ont été menés de manière à étudier l'effet de la présence des microsphères sur le comportement du matériau phénolique. Le chapitre propose une synthèse bibliographique sur ces thématiques puis décrit les résultats obtenus suivant la présence ou non de microsphères et l'état de vieillissement du matériau.

### 1. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

#### 1.1. Comportement mécanique des mousses syntactiques

Le comportement mécanique des mousses syntactiques ou de structures en sandwich avec un cœur en mousse syntactique a été largement étudié au cours de la dernière décennie, essentiellement en compression [1-13] majoritairement pour les applications marines ou aéronautiques.

La structure cellulaire de la mousse syntactique est différente de celle dans les mousses alvéolaires conventionnelles. Les porosités sont associées à la présence de particules sphériques rigides creuses, et par conséquent isolées les unes des autres. Il est alors possible de prédéterminer et de contrôler la taille et la répartition des charges sphériques creuses en fonction des propriétés physiques ou mécaniques recherchées. Les mousses syntactiques sont des matériaux isotropes étant donné la forme sphérique de la charge et la distribution normale des billes au sein du matériau.

- Rôle des microsphères

Le facteur de forme  $\eta$  défini par le rapport de l'épaisseur de la paroi de verre sur le rayon extérieur «  $e/r$  » joue un rôle prépondérant dans le comportement mécanique de la mousse syntactique. Ce facteur est relié à la masse volumique réelle des microsphères  $\rho_{m\_réelle}$ , [14] comme il a été vu au Chapitre I :

$$e/r = 1 - [1 - (\rho_{m\_réelle}/\rho_{verre})]^{1/3} \quad \text{Eq. 1}$$

Avec

- e : épaisseur de la paroi de verre des microsphères
- r : rayon des microsphères
- $\rho_{verre}$  : masse volumique du verre (2,54 g/cm<sup>3</sup>)

Il existe une valeur critique  $\eta_c$  au-dessus de laquelle les microsphères ont un rôle de renfort et apportent de la rigidité à la structure [14]. En dessous de cette valeur critique, le module est inférieur à celui de la matrice pure. De nombreux modèles analytiques ont été développés pour la prévision des modules de composites à renforts sphériques et creux. Ces approches considèrent toutes une interface parfaite entre la charge et la matrice et sont résumées dans l'Annexe II. La plus classique est basée sur une loi des mélanges :

$$E'_{MS} = (1 - \chi_m) \cdot E'_{MAT} + \chi_m \cdot E'_m \quad \text{Eq. 2}$$

Avec Indices  $MS, MAT, m$  : représentant respectivement la mousse syntactique, la matrice et la microsphère en verre creuse

$\chi_m$  : fraction volumique de la microsphère

Le module homogénéisé de la microsphère en verre creuse peut être déterminé par le modèle de Nielsen [15-18] :

$$E'_m = \frac{E'_{verre}(1 - 2\nu_{verre})(1 - (r_i/r)^3)}{(1 - 2\nu_{verre}) + (\frac{1 + \nu_{verre}}{2})(r_i/r)^3} \quad \text{Eq. 3}$$

Avec  $E'_{verre}$  : module du verre (borosilicate de sodium) égal à 70 GPa

$\nu_{verre}$  : coefficient de Poisson du verre égal à 0,21

$r_i, r$  : rayon interne, rayon externe des microsphères de verre

L'évolution du module de Young  $E$  du matériau en fonction de la fraction de renfort et du paramètre  $\eta$  est représentée sur la Figure 1 [19].

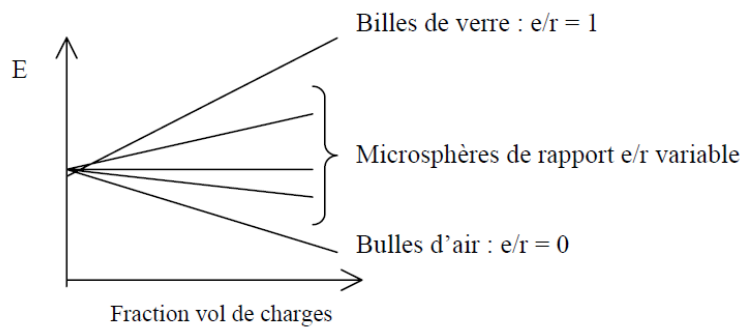


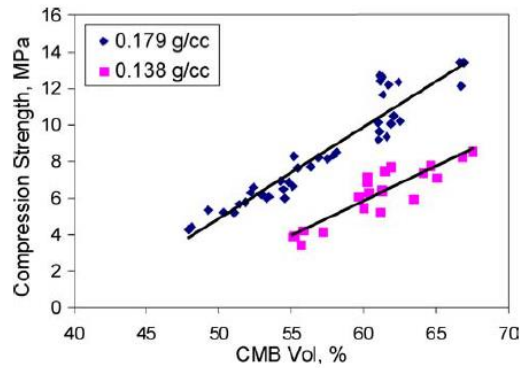
Figure 1 – Schéma illustrant les différents cas de figure selon le rapport  $e/r$  et la fraction volumique dans la matrice des microsphères ajoutées [19].

Le mode de rupture des microsphères est le micro-flambage de la paroi en verre. Cette limite de flambage est atteinte d'autant moins facilement que l'épaisseur des parois augmente. La résistance à la compression progresse avec la masse volumique réelle pour une même distribution granulométrique.

Plusieurs études ont mis en évidence l'importance du rapport  $e/r$  sur le comportement mécanique à partir d'essais mécaniques sur des mousses syntactiques [2, 7, 8].

L'effet du rayon interne des charges sphériques sur les propriétés en compression des mousses syntactiques a été étudié par Gupta et al. [2]. A partir de cinq types de microsphères en verre de même rayon extérieur, ils ont montré que lorsque le rayon interne des charges diminue, le module de Young et la contrainte en compression uni-axiale des mousses syntactiques augmentent.

L'importance de la masse volumique des microsphères en carbone sur la tenue en compression sur des mousses syntactiques à matrice bismaléimide (BMI) a été étudiée par Gladysz et al. [8]. Ils ont mis en évidence que la résistance à la compression augmente avec la masse volumique des microsphères (Figure 2).



**Figure 2 – Influence de la densité des microsphères de deux types de mousses syntactiques sur la résistance à la compression [8].**

- Rôle de la matrice

La nature de la matrice joue également un rôle prépondérant dans la tenue mécanique de la mousse syntactique. Adrien et al. [10] ont étudié le comportement en compression confinée de mousses syntactiques pour trois types de matrice : époxyde (EP), polypropylène (PP) et polyuréthane (PU) (éprouvette cylindrique de 6 mm de diamètre et 7 mm de hauteur) par tomographie à rayons X qui permet de suivre l'endommagement au cœur du matériau. Etant respectivement de nature rigide-fragile, élastomère et élasto-plastique, la déformation et les mécanismes de rupture sont alors différents. La Figure 3 – (a) met en évidence la différence de comportement mécanique des mousses syntactiques suivant la nature de la matrice employée. Les images 3D qui résultent des scans tomographiques permettent une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement selon le type de matrice (Figure 3 – (b)). Les auteurs ont ainsi mis en évidence que les mousses à matrice PP et PU présentent des endommagements similaires, répartis de manière homogène avec principalement des ruptures des microsphères de plus grande taille. Pour la mousse à matrice EP, la rupture se produit pour des contraintes plus élevées et est beaucoup plus localisée.

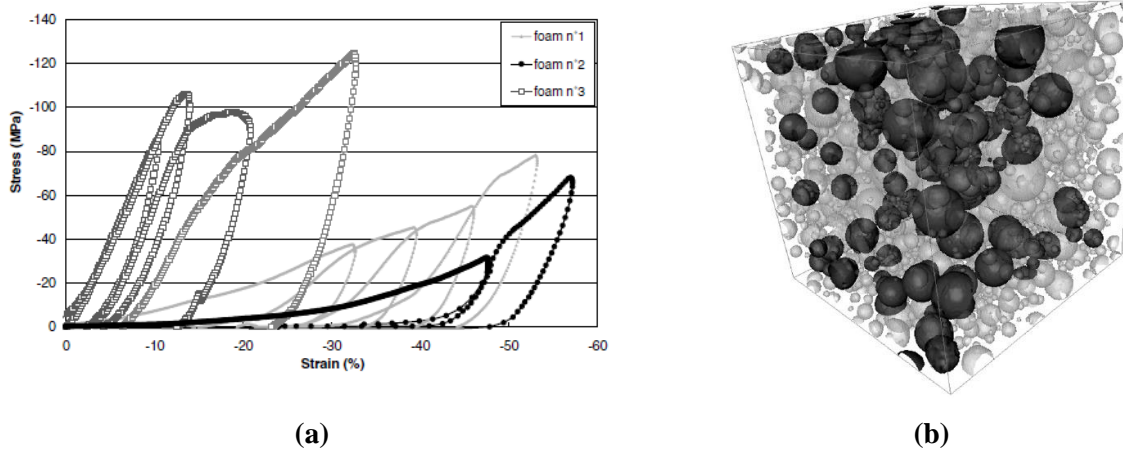


Figure 3 – (a) Courbes de contrainte-déformation pour trois types de mousse syntactique en compression confinée ; (b) Vue 3D d'une mousse syntactique PP/verre après compression. Les sphères cassées sont représentées en noir et les sphères intactes en clair [10].

- Modes de rupture

Les modes de rupture des mousses syntactiques dépendent des sollicitations mécaniques auxquelles elles sont soumises. Plusieurs phénomènes peuvent intervenir comme la rupture aux interfaces ou la rupture des microsphères. Dans le cas d'une sollicitation en traction la décohésion à l'interface matrice/microsphère et la présence de porosités ont une influence négative sur le comportement mécanique à rupture [12]. Dans le cas de la compression, la rupture des sphères est le dommage le plus rencontré [3, 10, 12].

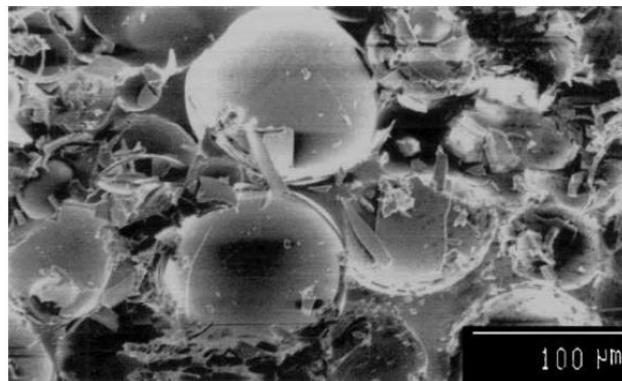


Figure 4 – Faciès de rupture d'une mousse syntactique EP/microsphères de verre après compression [10].

### 1.2. Dilatation et contraintes thermiques dans les composites isotropes

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ de température homogène, il se déforme sous l'effet de la température. En thermoélasticité linéaire, les déformations thermiques  $\varepsilon$  sont directement proportionnelles à la variation de température  $\Delta T$ . La proportionnalité s'exprime via le tenseur de dilatation [CET] [20] :

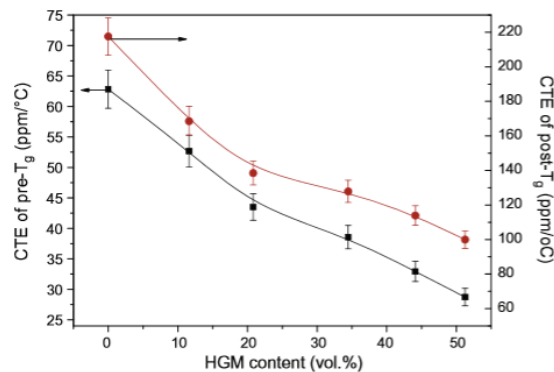
$$\varepsilon = [CET] \cdot \Delta T \quad \text{Eq. 4}$$

Dans le cas des matériaux isotropes, un seul coefficient d'expansion thermique décrit le comportement sous sollicitation thermique. Il s'agit de la variation relative de la longueur et donc de volume en fonction de la variation de la température.

Le coefficient de dilatation d'un matériau peut être mesuré avec une variété de techniques telles qu'un dilatomètre, ou des techniques optiques comme l'interférométrie [21, 22]. L'utilisation de jauges de déformation est également possible pour mesurer le CET d'un matériau [23, 24] mais des précautions doivent être prises pour compenser la dilatation thermique de la jauge elle-même. De plus, ces mesures sont en général possible que jusqu'à 120°C avec des jauges standards. La mesure de champ de déformations sous sollicitation thermique par stéréo-corrélation d'images devient de plus en plus appliquée et semble incontournable surtout pour les matériaux complexes, de grandes dimensions [25-27].

Les différentes études expérimentales ont montré que la mousse syntactique a une meilleure stabilité dimensionnelle que la matrice polymère sans charges aux températures élevées [28-31]. La présence d'une fraction volumique significative de microsphères en verre creuses dans sa microstructure permet de réduire le coefficient de dilatation thermique du composite, celui du verre borosilicaté ( $3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [32] étant plus faible que celui des polymères non renforcés ( $\sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) (Figure 5).

Le coefficient de dilatation thermique des mousses syntactiques peut être contrôlé simultanément par deux paramètres : la fraction volumique et l'épaisseur de la paroi des microsphères creuses [30, 31].



**Figure 5 – Evolution du coefficient de dilatation thermique de la mousse syntactique à matrice époxy en fonction du taux volumique de microsphères en verre creuses avant et après T<sub>g</sub> [31].**

#### 1.3. Transferts thermiques

Pour les matériaux poreux, le transfert thermique est principalement dû à la conduction. Le mode de transfert par convection et rayonnement ne sera pas considéré dans la suite de cette étude.

L'évolution de la conductivité thermique de la mousse syntactique en fonction de la fraction volumique, de la taille et de la densité des microsphères a été largement étudiée [33-37]. Elle diminue

avec le taux volumique des charges creuses (Figure 6) et le diamètre extérieur des microsphères pour une épaisseur de paroi constante. Plus la densité des microsphères à diamètre extérieur constant augmente, plus l'épaisseur de la paroi augmente et donc plus la conductivité thermique croît.

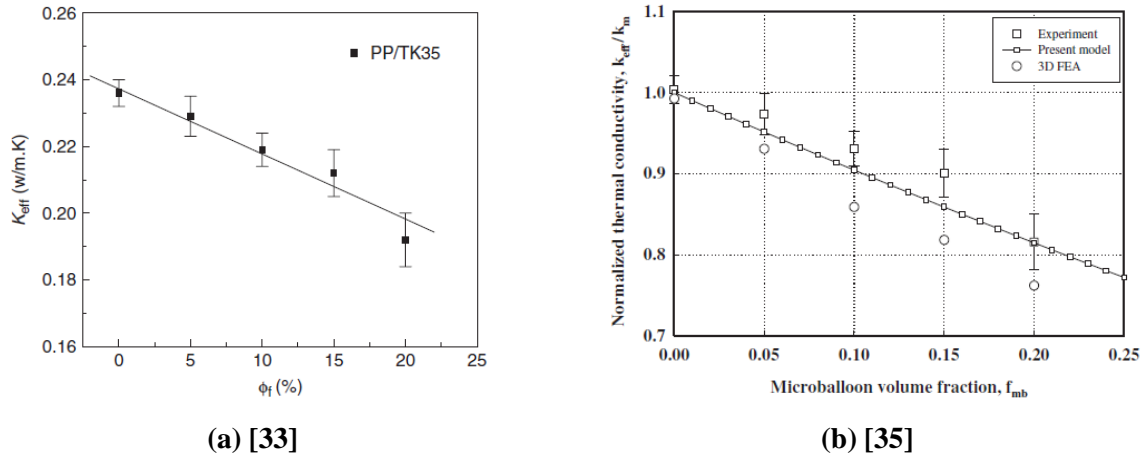


Figure 6 – Evolution de la conductivité thermique d’une mousse syntactique polypropylène en fonction du taux volumique de microsphères en verre creuses.

#### 1.4. Conclusion

Le choix des microsphères, pour une matrice donnée, résulte d’un compromis entre la valeur du module de Young, la résistance des microsphères mais également de la conductivité thermique. Une microsphère avec une valeur de  $\eta$  élevée confère à la mousse syntactique de meilleures propriétés mécaniques et un faible coefficient de dilatation mais accroît la conductivité thermique et alourdit le système.

## 2. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Afin de comprendre au mieux le comportement thermique, mécanique et thermomécanique de la mousse syntactique phénolique, une étude expérimentale complète a été réalisée sur la formulation retenue, à 45 % en volume de microsphères en verre creuses. Les caractérisations ont été effectuées vis-à-vis du cahier des charges défini dans le Chapitre I. Ces différents essais permettent également d’élaborer une base de données indispensable à l’établissement d’un modèle de comportement thermique et thermomécanique afin de prédire le niveau de protection atteint par le système développé en cas d’un jet fire (Chapitre V).

Les essais menés au Chapitre II, ont mis en évidence que la mousse syntactique ayant réticulé à température ambiante est sous-réticulée et est susceptible d’évoluer avec le temps et/ou la température. Un état stabilisé a été défini au chapitre précédent. Les caractérisations ont donc été effectuées sur deux états de la mousse syntactique :

- Le premier état correspond à l'état de la mousse syntactique après fabrication et stockée un mois à 23°C et 50 % HR en moyenne (maturation). Cet état sera référencé par la suite : Etat brut de livraison.
- Le deuxième état correspond à l'état stabilisé. Les matériaux ont été soumis à un traitement thermique à 60°C jusqu'à stabilisation de la masse avant caractérisation. Cette température correspond à la température maximale pouvant être atteinte sur une plateforme en plein soleil.

Afin d'évaluer l'effet de la présence des microsphères, la matrice phénolique sans charges a également été soumise aux mêmes caractérisations pour les deux états.

Les matériaux ont été fabriqués à partir de moules et ensuite découpés suivant les dimensions requises pour le type d'essai employé. La quantité de catalyseurs a été ajustée en fonction du volume de moule, la température extérieure étant toujours constante (~23°C) afin de permettre une gélification au bout d'environ d'une heure après mélange et un démoulage le lendemain.

Le Tableau 1 résume les différents essais réalisés pour caractériser le comportement de la matrice et de la mousse syntactique phénoliques pour les deux états.

Caractérisations	Méthodes expérimentales utilisées
<b>Thermiques</b>	DSC à modulation de température Technique du fil chaud (conductivité thermique) DMA
<b>Thermo-mécaniques</b>	Mesure des déformations sous sollicitation thermique homogène par stéréo-corrélation d'images
<b>Thermo-gravimétriques</b>	Analyse Thermo-Gravimétrique
<b>Mécaniques</b>	Essai de traction Essai de compression uni-axiale Essai de flexion trois points Essai de choc (chute de masse)

Tableau 1 – Récapitulatif des caractérisations et des méthodes expérimentales utilisées.

## 3. ETUDE INITIALE DES MATERIAUX PHENOLIQUES ET SYNTACTIQUES

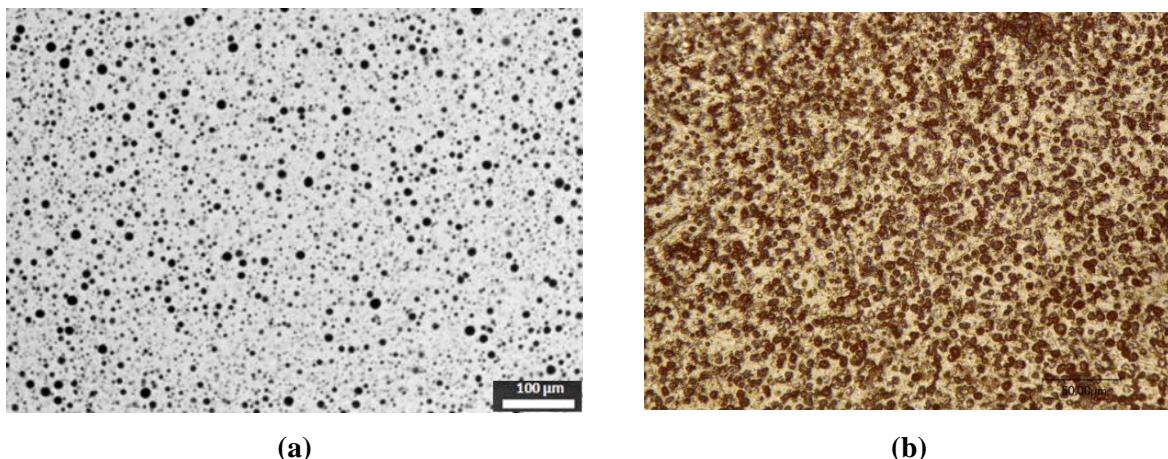
### 3.1. Aspect microstructural

#### 3.1.1. Morphologie

La morphologie de la matrice et la mousse syntactique phénoliques à l'état initial ont été analysées par microscopies diverses et tomographie 3D-RX. Cette dernière technique est une méthode non

destructive permettant la visualisation en 3 dimensions et la caractérisation morphologique dans le cœur des mousses syntactiques. Les essais ont été réalisés à haute résolution ( $0,625 \mu\text{m}$ )<sup>3</sup> à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, ligne de lumière BM05) à Grenoble en France. L'énergie du faisceau incident a été fixée à 60 keV (assez faible pour avoir un bon contraste avec des matériaux polymères). Une acquisition complète s'effectue par une rotation de l'échantillon de 360°C avec une prise de 3500 projections 2D. Le détecteur est une caméra CCD de 2048 x 2048 pixels, sensible aux rayons X. En sortie, elle produit une série d'images, i.e. de coupes, en niveaux de gris, qui couvrent le volume complet scanné. Les niveaux de gris sont liés à la densité du matériau traversé par les rayons X. Ainsi, il est possible d'observer la position relative des différents constituants de la mousse syntactique. Les matériaux denses tendent vers le blanc (ici le verre) alors que les matériaux peu denses, voire les porosités (i.e. de l'air) tendent vers le noir. Les images ont ensuite été traitées et analysées à l'aide des logiciels ImageJ, Visilog et des algorithmes de reconstruction 3D et de calcul développés par la société Novitom. Le principe d'acquisition d'images par tomographie 3D et quelques applications sont présentés en détail par Maire et al [38].

L'analyse conjointe par microscopie optique numérique et tomographie 3D-RX met en évidence une porosité au sein du matériau (Figure 7). La fraction volumique de pores est d'environ de 17 %, avec un diamètre équivalent moyen de 3,4  $\mu\text{m}$ . Ce fort taux de porosité est dû à la présence initiale d'eau importante dans la résine phénolique (17 % en masse) et à l'eau qui est le sous-produit de la réaction chimique. Comme déjà mentionné au Chapitre II, lorsque la masse molaire de la résine augmente une séparation de phase est observée conduisant à des domaines d'eau d'où la porosité observée. La taille de ces domaines est gouvernée par l'énergie de surface de la résine mais aussi par la vitesse et le taux de conversion de la réaction.



**Figure 7 – (a) Section par tomographie 3D-RX et (b) aspect de la surface par microscopie numérique de la matrice phénolique à l'état brut.**

L'analyse par tomographie X de la mousse syntactique (Figure 8) montre que le procédé de dispersion ne brise quasiment pas de sphères. Cependant, des amas de microsphères sont observés au sein

desquels les microsphères ne sont complètement imprégnées par la résine phénolique comme le confirme l'analyse MEB (Figure 9 – (a)) réalisée sur des échantillons métallisés. La qualité de l'adhésion liant/microsphère n'est également pas toujours parfaite en dehors des amas puisque des cavités peuvent apparaître entre la microsphère et la matrice (Figure 9 – (b)) dans certains cas.

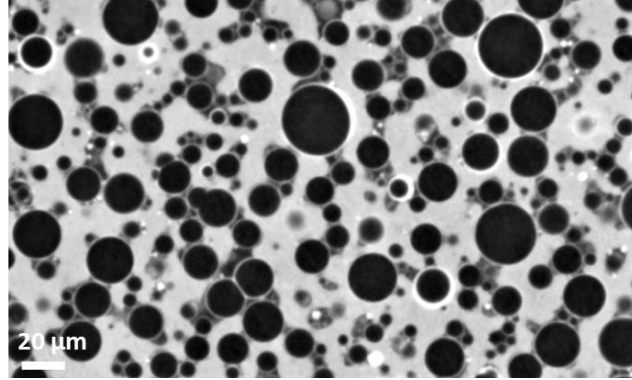
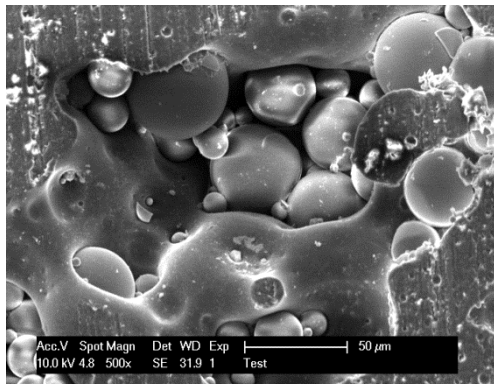
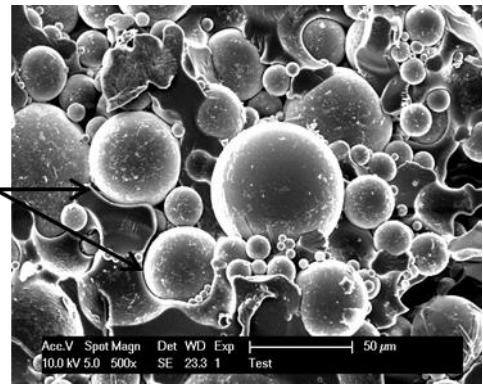


Figure 8 – Section par tomographie 3D-RX de la mousse syntactique phénolique à l'état dit brut de livraison.



(a)



(b)

Mauvaise adhésion  
interfaciale

Figure 9 – Images MEB présentant (a) un amas de microsphères agrégés et (b) la mauvaise adhésion d'interface billes-matrice.

Par analyse tomographique, il est difficile de distinguer les petites billes de la porosité de la matrice phénolique, l'épaisseur moyenne de la paroi ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) des microsphères étant proche de la limite de résolution. Les porosités de petit diamètre dans la matrice phénolique peuvent en revanche être observées par imagerie MEB (Figure 10).

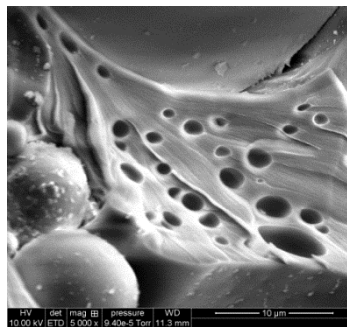


Figure 10 – Observations par imagerie MEB des petites porosités de la matrice dans la mousse syntactique phénolique à l'état dit brut de livraison.

D'autre part, des bulles d'air sont emprisonnées lors du mélange avec les billes, du fait de la viscosité élevée. Ces défauts de grande taille (jusqu'à ~200 µm) (Figure 11) sont aussi mis en évidence par imagerie MEB (Figure 12). Ces différents défauts peuvent être défavorables dans le comportement mécanique de la mousse syntactique.

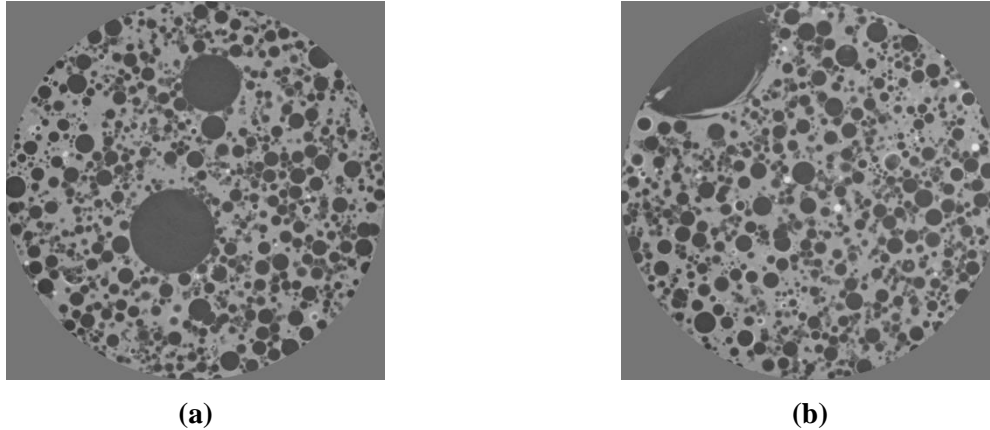


Figure 11 – Mise en évidence par tomographie 3D-RX des bulles d'air induites par l'incorporation des charges sphériques.

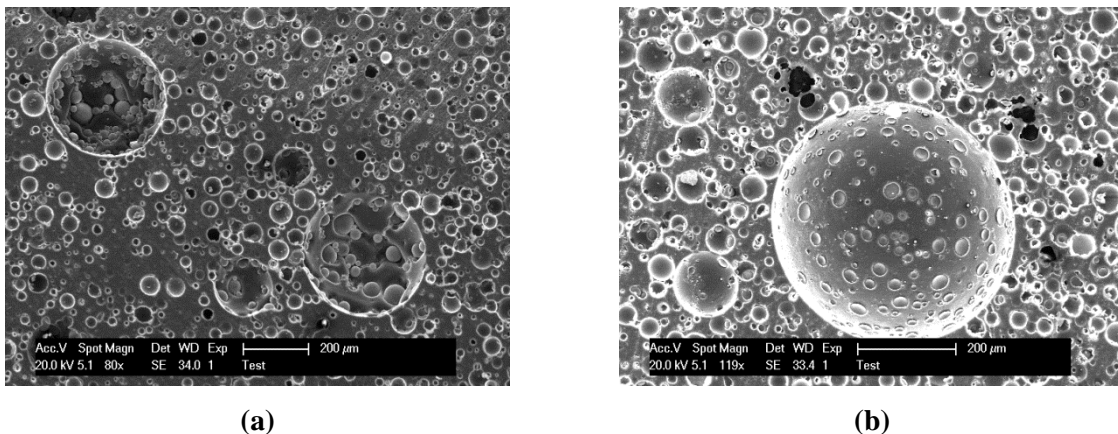


Figure 12 – Mise en évidence par imagerie MEB des bulles d'air induites par l'incorporation des charges sphériques.

Le taux volumique de microsphères élevé (45 %) rend difficile l'homogénéisation du mélange. Il est possible qu'un traitement de surface adapté [39] et l'utilisation d'un agent débullant pourraient améliorer la répartition.

### 3.1.2. Masse volumique

Les masses volumiques de la matrice et de la mousse syntactique à l'état brut ainsi qu'à l'état stabilisé ont été déterminées par la technique de double pesée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2 et comparés aux résultats théoriques. La masse volumique diminue avec le traitement de stabilisation en raison du départ de l'eau, la post-cuisson ayant tendance à augmenter la densité. Les masses volumiques de la mousse syntactique mesurées sont plus faibles que celles prévues par la loi des mélanges (masse volumique moyenne des billes = 0,38 g/cm<sup>3</sup>) en considérant la masse volumique de

la matrice déterminée expérimentalement. Cette différence peut s'expliquer par différentes hypothèses :

- Les masses volumiques de la résine seule et de la matrice dans le composite sont très dépendantes, du taux de pores et de la quantité d'eau. Les taux de pores dans la matrice et dans la résine seule ne sont pas forcément identiques, ainsi que le taux d'eau.
- La présence de bulles d'air causée par le mélange lors de l'ajout des charges (porosité supplémentaire à celle de la matrice sans billes) permet d'alléger davantage le matériau final obtenu.

	Matériau	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Matrice phénolique</b>	Etat brut	1,246 ± 0,001
	Etat stabilisé (60°C)	1,131 ± 0,002
<b>Mousse syntactique</b>	Etat brut	0,772 ± 0,006
	Loi des mélanges	0,856
	Etat stabilisé (60°C)	0,747 ± 0,006
	Loi des mélanges	0,793

Tableau 2 – Masse volumique mesurée de la matrice et de la mousse syntactique à l'état brut et l'état stabilisé (60°C).

### 3.2. Propriétés thermo-mécaniques

#### 3.2.1. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

##### 3.2.1.1. Méthode expérimentale

- Principe et programme d'essai

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une température ou un profil de température donné sous atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique caractérise la décomposition et la stabilité thermique et peut déterminer les cinétiques des processus physico-chimiques de l'échantillon. Elle permet de donner accès aux températures caractéristiques de la dégradation du polymère, à la vitesse maximale de dégradation et l'énergie d'activation de la réaction de décomposition peut être déduite par cette technique. Dans le cas des composites, la quantité massique de renforts peut être déterminée.

Les essais ont été réalisés à l'aide de la thermobalance STA 6000 (précision : 0,1 µg) de la société PerkinElmer dont le contrôle et le traitement des données se font à partir du logiciel Pyris™ 1 TGA. Elle se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance) et

d'un thermocouple pour mesurer la température (Figure 13). La microbalance permet des détections de masse de l'ordre de 0,1  $\mu\text{g}$ . Elle permet aussi de suivre le flux thermique généré par les transformations physico-chimiques en fonction de la température. Les analyses sont réalisées dans un creuset en alumine sur des échantillons de 5 à 25 mg. Le programme de température appliqué est une montée de 30°C à 950°C à 10°C/min sous atmosphère oxydante (oxygène, 40 mL/min).

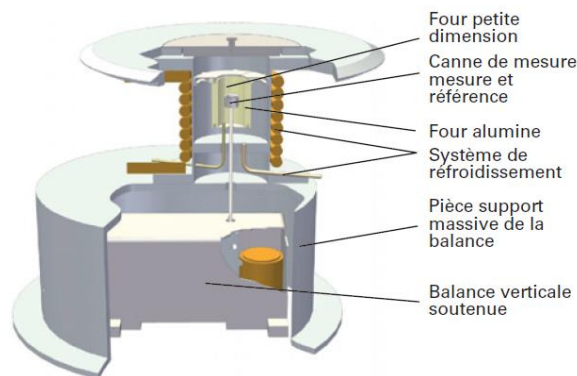


Figure 13 – Représentation schématique d'un appareil d'Analyse Thermo-Gravimétrique commercialisé par PerkinElmer [40].

- Analyse des résultats

Un exemple de thermogramme obtenu par ATG est donné sur la Figure 14 pour la mousse syntactique phénolique à l'état brut. La courbe présente l'évolution de la masse (en % de la masse initiale) et du flux thermique généré de l'échantillon.

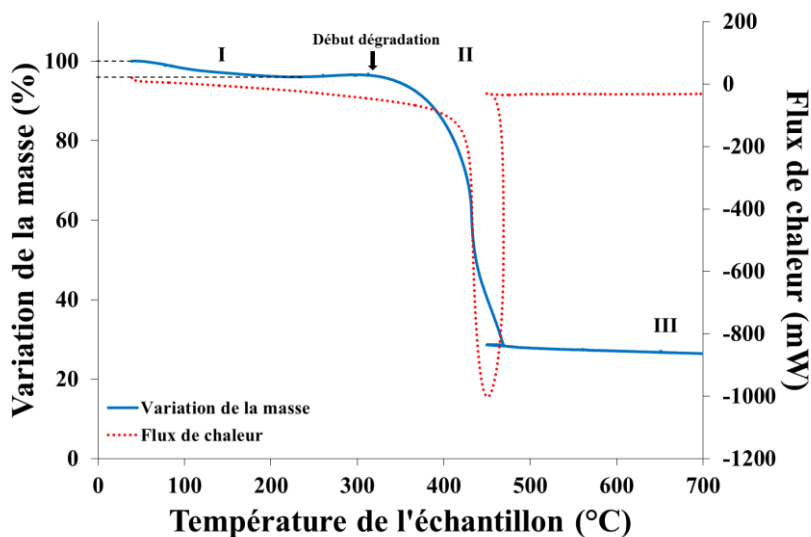
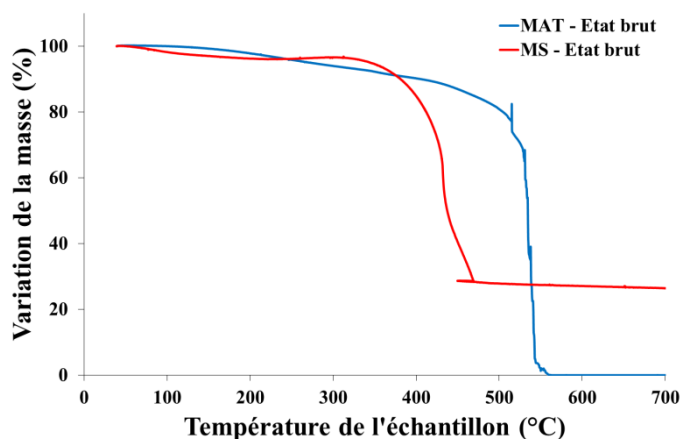


Figure 14 – Evolution de la masse et du flux de chaleur généré en fonction de la température d'un échantillon de la mousse syntactique phénolique à l'état brut sous atmosphère oxydante à 10°C/min.

Trois phénomènes sont mis en évidence. Le premier palier (I) obtenu dans la zone de température allant de la température ambiante à 250°C permet de déterminer la quantité massique d'eau et de

composés volatils telles que le formaldéhyde et du phénol contenus dans le matériau. Dans le cas d'un matériau à l'état brut, elle comprend aussi la fraction massique d'eau formée par la post-réticulation lors de l'essai. La deuxième zone (II) de température comprise entre 250 et 500°C (variables selon les systèmes et leur état) est associée à la dégradation de la matrice phénolique. Lorsque celle-ci est totale, un palier de stabilisation massique (III) est obtenu et permet de déterminer la quantité de verre contenue dans la mousse syntactique.

#### 3.2.1.2. Résultats



**Figure 15 – Evolution de la masse en fonction de la température d'un échantillon de matrice et de mousse syntactique phénoliques à l'état brut sous atmosphère oxydante à 10°C/min.**

Les thermogrammes (Figure 15) présentent pour la matrice (MAT) et la mousse syntactique (MS) à l'état brut l'évolution de la masse en fonction de la température sous atmosphère oxydante.

La perte initiale en masse entre la température ambiante et 250°C est plus faible pour la matrice (2,19 %) que pour la mousse syntactique (3,84 %) et démarre pour des températures beaucoup plus faibles. Il est connu que l'eau a tendance à remplir les volumes libres et les trous (eau libre) avant d'entraîner un gonflement du réseau (eau liée). La matrice du composite est probablement moins réticulée que la résine seule, l'exothermie atteinte lors de la fabrication des échantillons étant plus importante pour cette dernière d'où un taux de volume libre plus important dans la matrice du composite. Par ailleurs, de l'eau peut avoir migrée dans les cavités inter-particules mises en évidence par microscopie. C'est probablement cette eau libre qui est éliminée la plus facilement. Au-delà l'eau liée par interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène) et qui est celle qui contribue au gonflement du matériau est éliminée pour des températures plus élevées. Par ailleurs, la post-cuisson engendre de la création d'eau qui est ensuite éliminée. Cet effet est aussi plus important lorsque le matériau est initialement moins réticulé. La MAT présente ensuite une perte de masse continue jusqu'à la dégradation tandis que pour la MS un palier de stabilisation est observée. La température de début de dégradation (onset) est différente pour les deux systèmes avec un écart d'environ 100°C. En effet, elle est estimée à 423°C pour la MAT et à seulement 323°C pour la MS. La présence des microsphères semble avancer le

phénomène de dégradation vers de plus basses températures, ce qui n'était pas a priori attendu. Une hypothèse est le taux de réticulation plus faible pour le composite et des porosités de grande taille. Dans les deux cas, la température de début de dégradation est relativement élevée ce qui confirme la spécificité des matériaux phénoliques en terme de stabilité thermique. A partir de cette température, apparaissent des réactions de scissions de la chaîne polymère conduisant à la volatilisation de produits gazeux de pyrolyse et à la chute drastique de la masse des systèmes [41, 42]. La structure chimique des gaz qui se libèrent en fonction de la température à l'issue de la réaction de dégradation a été étudiée et identifiée dans le Chapitre IV par couplages ATG-IRTF et ATG-GC/MS. La résine seule (MAT) ne présente aucune résistance structurale vis-à-vis de la forte pression interne générée par les gaz de décomposition ce qui conduit à l'explosion du matériau à haute température. Cela explique que le signal est très perturbé lors de la pyrolyse. Cette première approche montre la performance structurale de la mousse syntactique aux températures de décomposition. La dégradation thermique de la résine en milieu oxydant est totale par l'oxydation du réseau carboné [40] et se termine à 560°C pour la MAT et à 469°C pour la MS avec la présence d'un palier. Cette température est liée à la quantité de masse employée puisque le « char » formé autour de l'échantillon isole et retarde au fur et à mesure les phénomènes de dégradation au cœur du matériau. A ce stade, la MAT est entièrement pyrolysée. Pour la MS, un résidu inorganique est obtenu à la fin de la dégradation, il s'agit de la quantité de verre contenue dans le matériau qui est de 24,91 %. En considérant, la masse volumique de la microsphère ( $\rho_m = 0,38 \text{ g/cm}^3$ ) et de la mousse syntactique ( $0,772 \text{ g/cm}^3$ ) une fraction volumique de 50,6 % de sphère est obtenue. Les raisons de cet écart sont celles évoquées dans le paragraphe précédent.

Enfin, à la fin de la dégradation, le résidu inorganique subit un refroidissement malgré l'élévation continue de la température dans le four puisque la température passe à 449,7°C en l'espace d'1 min 20s. Cette évolution est liée au caractère endothermique de la réaction de dégradation du polymère phénolique. Elle peut être illustrée par l'évolution négative du flux généré en fonction de la température lors de l'essai (Figure 16).

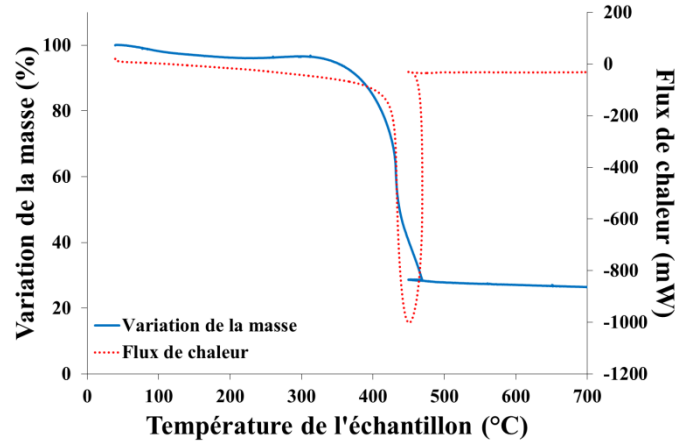


Figure 16 – Evolution de la masse et du flux de chaleur généré en fonction de la température d'un échantillon de la mousse syntactique phénolique à l'état brut sous atmosphère oxydante à 10°C/min.

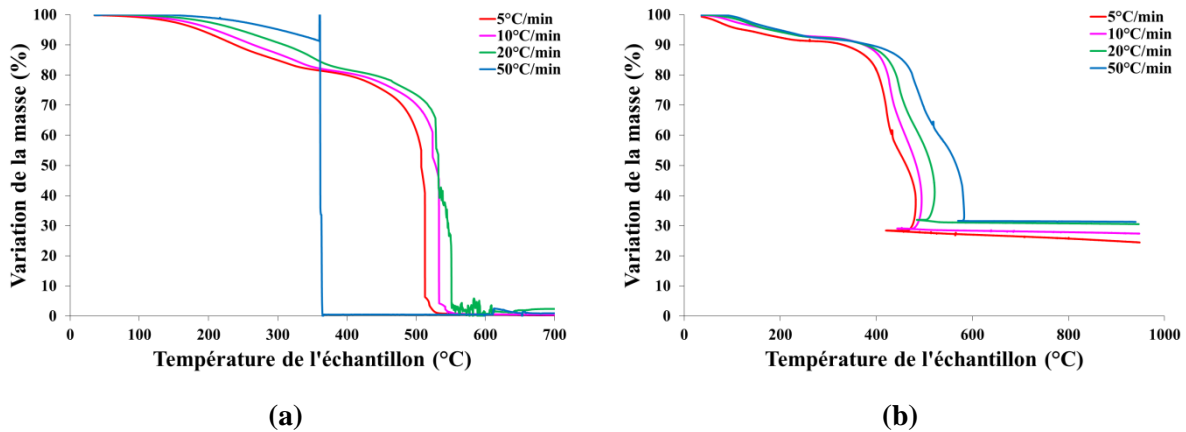
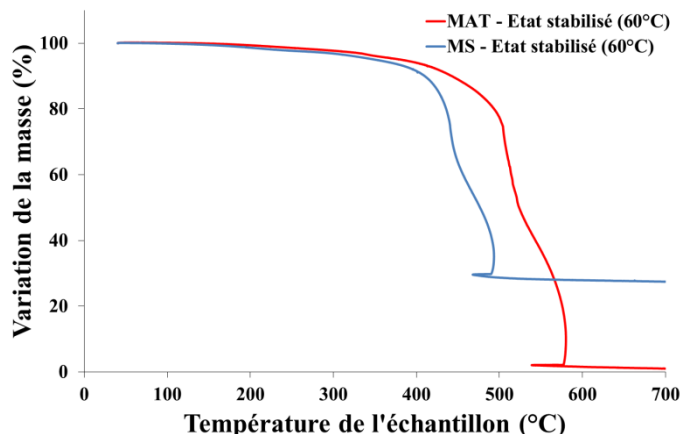


Figure 17 – Influence de la vitesse de chauffe sur la réaction de pyrolyse par ATG pour (a) la matrice et (b) la mousse syntactique phénolique à l'état brut sous atmosphère oxydante.

La réaction de pyrolyse dépend de la vitesse de chauffe employée lors d'un essai ATG. En effet, comme illustré sur la Figure 17, plus la vitesse de chauffe est importante, plus la réaction de pyrolyse s'effectue à haute température. Pour la mousse syntactique à l'état brut, la température de début de dégradation thermique à une vitesse de chauffe de 50°C/min est de 395°C. Ce cas de figure peut illustrer le comportement face à un jet fire dont l'élévation de température est quasi-immédiate. Par ailleurs, la matrice phénolique présente une décomposition de type explosif surtout à vitesse de chauffe élevée. En absence de renfort, elle n'a aucune résistance mécanique face à la pression générée par la libération rapide de substances volatiles et de gaz de décomposition. La présence des microsphères permet de minimiser la propagation des fissures et assure ainsi l'intégrité structurale du matériau en cas d'une forte élévation de température.



**Figure 18 – Evolution de la masse en fonction de la température d'un échantillon de matrice et de mousse syntactique phénoliques à l'état stabilisé (60°C) sous atmosphère oxydante à 10°C/min.**

Après un traitement thermique à 60°C jusqu'à stabilisation de la masse des systèmes phénoliques les thermogrammes ne montrent plus de perte de masse significative jusqu'à environ 100°C (Figure 18). Ensuite une diminution continue et de faible amplitude est constatée jusqu'à la température de début de dégradation. Ce résultat montre donc que le traitement a conduit à une post-réticulation et une perte d'eau. Comme montré dans l'étude du Chapitre II, à partir de 50°C, le matériau phénolique sous-réticulé subit une post-cuisson. Ceci explique l'obtention de plus hautes températures de début de dégradation surtout dans le cas de la mousse syntactique avec une température de 390°C (au lieu de 323°C). L'énergie d'activation du processus de dégradation augmente puisque l'énergie thermique requise pour dégrader la structure chimique est plus élevée. De plus, pour la matrice, la dégradation est plus progressive, elle ne présente plus de comportement de type explosif lors de la décomposition.

### 3.2.2. Comportement au fluage

Le but étant de concevoir des matériaux durables, leur comportement au fluage a donc été étudié. Le fluage est un phénomène physique qui provoque la déformation dans le temps d'un matériau soumis à une contrainte constante. L'objectif a été de réfléchir à une méthodologie pour la prédiction du comportement long terme en fluage. La démarche adoptée a été basée sur le principe d'équivalence temps-température appliquée aux résultats de DMA.

La Figure 19 présente l'évolution du module élastique  $E'$  en fonction de la fréquence pour des températures comprises entre -50°C et 350°C pour la matrice phénolique et entre -10°C et 275°C pour la mousse syntactique à l'état stabilisé. L'état brut n'a pas été étudié car le matériau évolue avec la température (post-réticulation). La plage de fréquence est comprise entre 0,1 Hz et 30 Hz. Cette figure montre que ces caractéristiques dépendent de la température et que les paramètres fréquence (ou temps) et température sont interchangeable. Autrement dit, les caractéristiques viscoélastiques d'un matériau observées à une fréquence et pour une température donnée prennent la même valeur pour une

autre fréquence si la température change de façon appropriée ; c'est le principe d'équivalence temps-température.

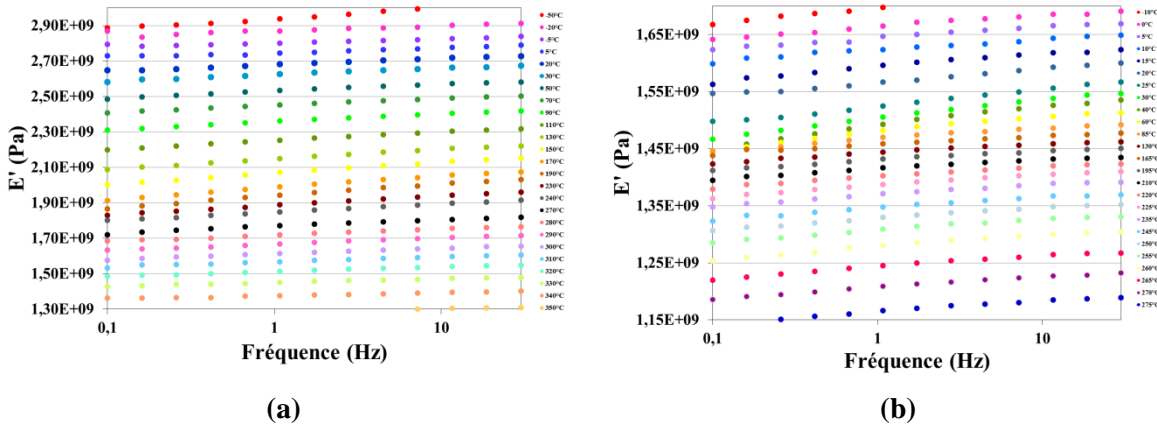


Figure 19 – Sensibilité à la fréquence du module élastique pour différentes températures pour (a) la matrice phénolique et (b) la mousse syntactique phénolique à l'état stabilisé (60°C).

En pratique cela revient à dire qu'en disposant des variations des fonctions viscoélastiques avec la fréquence à différentes températures  $T$  on peut les faire glisser d'une quantité  $a_T$  qui n'est fonction que de  $T$  et  $T_{réf}$  pour les superposer à celles tracées à la température de référence  $T_{réf}$ . La courbe ainsi obtenue est dite courbe "maîtresse" (Figure 20). La connaissance de  $a_T$  avec la température et de la courbe maîtresse permet à partir d'un nombre limité d'expériences d'obtenir l'évolution d'une grandeur viscoélastique sur plusieurs décades de fréquences. Les valeurs des facteurs de glissement  $a_T$  servant à l'établissement des courbes maîtresses sont déterminées graphiquement à partir de l'ensemble des variations isothermes du module réel  $E'$  en fonction de la fréquence dans le domaine de la relaxation  $\alpha$ . Les valeurs  $a_T$  sont supérieures à 1 pour des températures inférieures à la température de référence, et inférieures à 1 pour des températures supérieures à la température de référence  $T_{réf}$ .

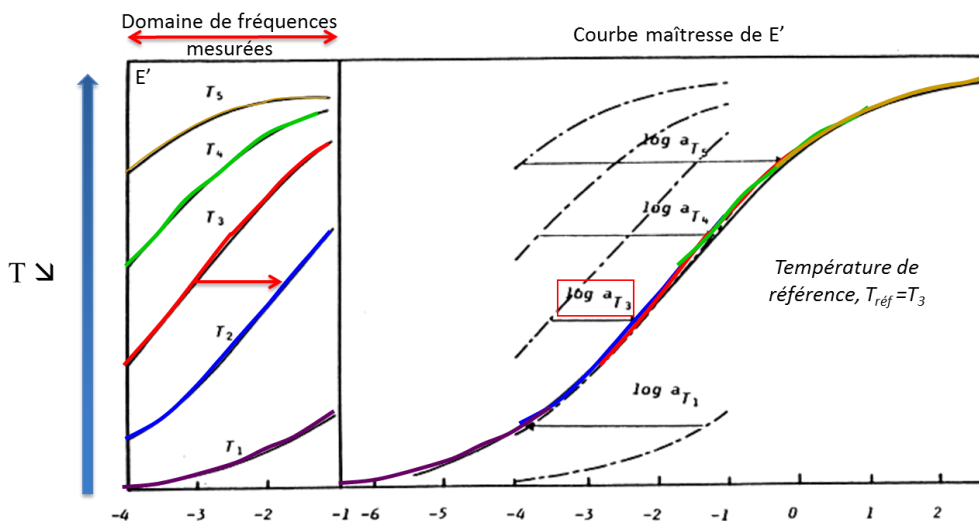


Figure 20 – Principe de tracé d'une courbe maîtresse à la température de référence  $T_{réf} = T_3$ .

Dans cette étude, la température de référence a été choisie à 20°C et les courbes maîtresses obtenues pour le module de conservation  $E'$  pour la matrice et la mousse syntactique phénolique sont données Figure 21 en fonction de l'inverse de la fréquence  $1/f$  (temps). Ces courbes montrent le comportement au fluage de ces matériaux sous charge. La faible évolution du module  $E'$  avec le temps, en particulier pour le composite, indique que ces matériaux sont peu sensibles au fluage.

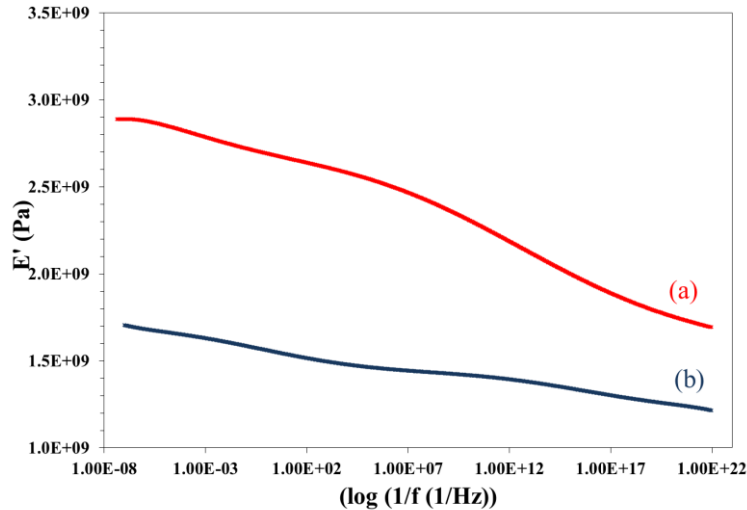


Figure 21 –  $E'$  en fonction de  $1/f$  à la température de référence 20°C pour (a) la matrice et (b) la mousse syntactique phénolique à l'état stabilisé (60°C).

#### 3.2.3. Détermination de la capacité thermique massique

##### 3.2.3.1. Méthode de caractérisation

Les matériaux qui protègent efficacement contre la chaleur doivent assurer un transfert de la température très lent, ce qui signifie que leur diffusivité thermique  $D$  ( $m^2/s$ ) doit être basse. Elle peut être déterminée à partir des caractéristiques intrinsèques du matériau suivant la relation :

$$D = \frac{\lambda}{\rho c_p}$$

Avec  $\lambda$  : conductivité thermique du matériau (W/m.K)  
 $\rho$  : masse volumique du matériau ( $kg/m^3$ )  
 $c_p$  : capacité thermique massique du matériau (J/kg.K)

La capacité thermique massique (ou chaleur spécifique) est la capacité du matériau à emmagasiner la chaleur par rapport à son poids. Elle caractérise la quantité de chaleur à apporter à 1 kg de matériau pour élever sa température de 1°C. Elle a été déterminée par DSC à modulation de température (TOPEM<sup>®</sup>) entre 0°C et 150°C, à une vitesse moyenne de chauffe de 2 K/min, une amplitude de température de 0,5 K et une période de 30 s. Cette méthode est présentée en Annexe I.

3.2.3.2. Résultats

L'évolution de  $c_p$  en fonction de la température a été mesurée pour la matrice phénolique et la mousse syntactique à l'état brut et stabilisé (Figure 22). Sa valeur augmente très légèrement en fonction de la température et les marches d'escalier même si elles ne sont pas clairement observables sont probablement liées à la transition vitreuse (qui évolue au cours du balayage).  $c_p$  est plus importante dans le cas de la matrice seule que celle de la mousse syntactique, le  $c_p$  du verre (~750 J/kg.K) étant plus faible que celui de la résine. Les valeurs de chaleur spécifique diminuent avec le traitement de stabilisation dû à l'évaporation de l'eau ( $c_p$  de l'eau (~4180 J/kg.K)).

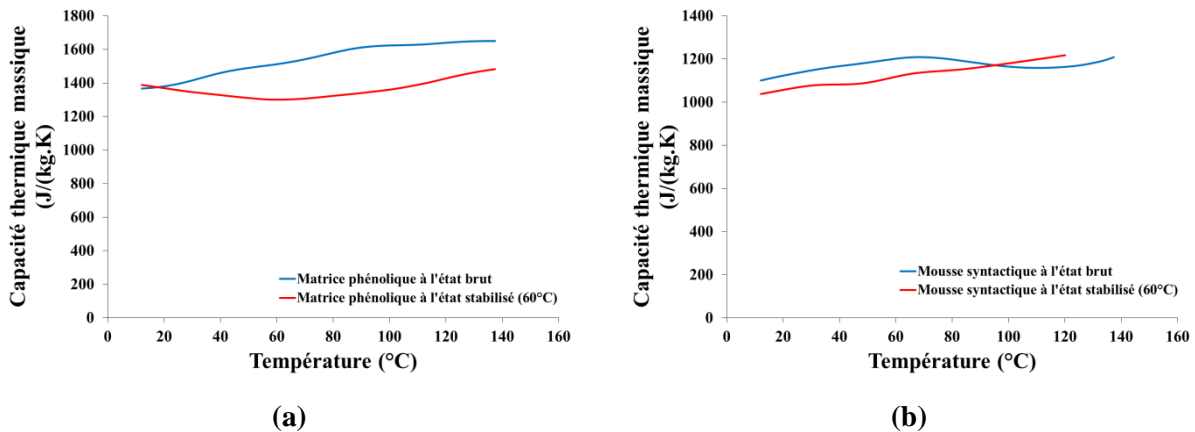


Figure 22 – Evolution de la capacité thermique massique déterminée par la méthode TOPEM® en fonction de la température pour (a) la matrice et (b) la mousse syntactique phénoliques.

3.2.4. Détermination de la conductivité thermique

3.2.4.1. Méthode de caractérisation

La détermination de la conductivité thermique des matériaux à différents états a été réalisée par la technique du fil chaud intégrée dans l'appareil FP2C de la société Neotim. Les mesures ont été effectuées dans le Laboratoire Génie Civil et Bâtiment (LGCB) affilié au LTDS à l'Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat (ENTPE).

La technique du fil chaud est une méthode en régime transitoire de mesure de la conductivité thermique de matériaux isolants qui repose sur l'utilisation de sondes à choc [43]. Le principe est de produire localement un faible échauffement thermique du matériau (quelques degrés au-dessus de la température ambiante) à partir d'un fil chaud encastré dans l'éprouvette de mesure et de mesurer cette élévation de température au cours du temps (durée de quelques minutes). Par un traitement mathématique de ce signal intégré dans le logiciel fourni, l'identification du paramètre thermique est réalisée, se basant sur la formule suivante :

$$\lambda = \frac{q_l}{4\pi} \cdot \frac{\ln(t_1/t_2)}{T_2 - T_1}$$

Avec  $q_l$  : densité linéique de flux thermique dissipée par la source linéaire de chaleur

Elle est donc estimée à partir de la pente du thermogramme enregistré par l'appareil (Figure 23)

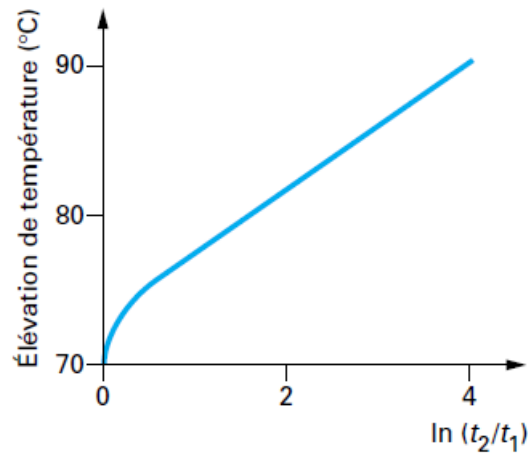
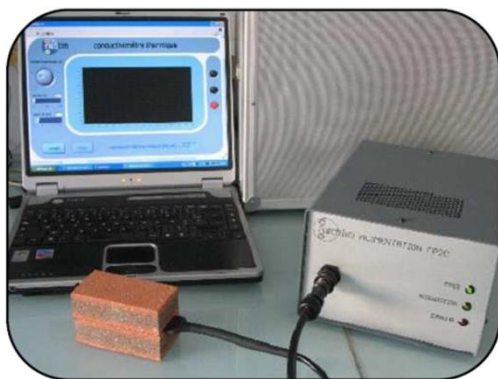


Figure 23 – Mesure de la montée en température au cours du temps par la technique du fil chaud [43].

Le dispositif FP2C est constitué d'une sonde à chocs thermiques, à placer entre deux échantillons du matériau à caractériser (montage symétrique), d'un boîtier d'acquisition électronique et d'un logiciel de type interface graphique pour piloter les essais et traiter les résultats (Figure 24). Il est adapté pour effectuer des matériaux isolants de conductivité comprise entre 0,02 à 5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à une gamme de température de -20 à 100°C.

La sonde planaire est composée d'une piste résistive permettant de solliciter thermiquement l'échantillon et d'un thermocouple placé au centre de celle-ci capable de mesurer la réponse en température (Figure 25). Elle est en Kapton<sup>TM</sup> (polyimide) ce qui permet de réaliser des mesures de température ambiante à 100°C.



(a)



(b)

Figure 24 – Dispositif de mesure du conductivimètre fil chaud FP2C de Neotim (images Neotim).

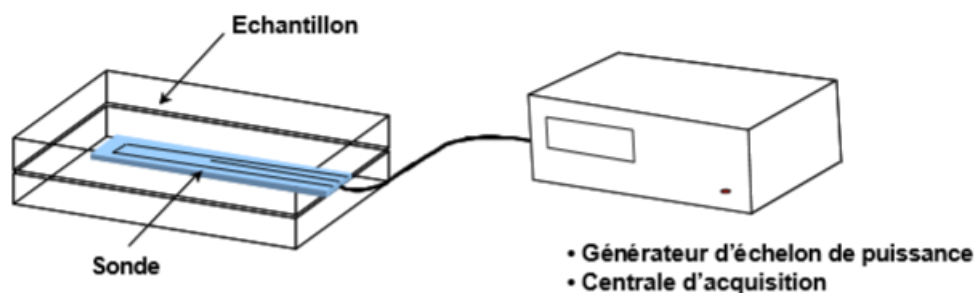


Figure 25 – Schéma descriptif de la mesure par une sonde fil chaud.

Les paramètres appliqués pour effectuer une mesure est la suivante :

- Dimensions des échantillons (par paire) :  $50 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ , pour pouvoir couvrir toute la surface de la sonde ;
- Incrément de température :  $20^\circ\text{C}$  à partir de la température ambiante
- Puissance délivrée par la sonde : différente suivant le matériau et son état (Tableau 3), et choisie pour que la température ne dépasse par l'incrément de  $20^\circ\text{C}$  par rapport à la température initiale ;
- Résistance ohmique de la sonde :  $12,5 \Omega$  ;
- Durée de la mesure et du temps de chauffage : 120 s ;
- Fréquence d'acquisition : 0,5 s ;
- Nombre de points à soustraire au thermogramme pour l'identification de  $\lambda$  : 5 %

Les mesures se sont révélées reproductibles quel que soit l'état du matériau.

Matériau		Puissance délivrée par la sonde fil chaud (W)
<b>Matrice phénolique</b>	Etat brut	0,64
	Etat stabilisé	0,49
<b>Mousse syntactique</b>	Etat brut	0,52
	Etat stabilisé	0,43

Tableau 3 – Puissance délivrée par la sonde fil chaud en fonction du matériau et de son état.

#### 3.2.4.2. Résultats

Les mesures de conductivité thermique déterminées par la technique du fil chaud sur les éprouvettes de matrice et de mousse syntactique phénoliques à l'état brut et stabilisé sont données sur le Tableau 4.

Matériau		Conductivité thermique $\lambda$ (W/(m.K))
Matrice phénolique	Etat brut	0,358 ± 0,002
	Etat stabilisé (60°C)	0,291 ± 0,005
Mousse syntactique	Etat brut	0,237 ± 0,004
	Etat stabilisé (60°C)	0,207 ± 0,005

**Tableau 4 – Mesures de la conductivité thermique de la matrice et de la mousse syntactique phénoliques à l'état brut et l'état stabilisé suivant la technique du fil chaud.**

L'incorporation des microsphères à 45 % en volume permet une diminution nette de 34 % de la conductivité thermique de la matrice phénolique. La diminution est plus faible entre les matériaux ayant été soumis au traitement thermique à 60°C (28 %). Le séchage de la mousse syntactique avec le temps contribue à accentuer les propriétés d'isolation thermique par l'évaporation d'eau puisqu'elle a diminuée de 14,3 %.

L'évolution de la conductivité thermique de la mousse syntactique en fonction de la fraction volumique des microsphères a été étudiée en utilisant différentes méthodes approchées d'homogénéisation. Ces méthodes sont résumées dans l'Annexe II.

Les Figure 26 et Figure 27 montrent l'évolution de la conductivité de la mousse syntactique à l'état stabilisé et brut en fonction de la fraction volumique de la microsphère suivant trois modèles les plus classiques ainsi que les résultats expérimentaux du matériau d'étude. La conductivité thermique des microsphères a été estimée à  $0,142 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en considérant sa masse volumique ( $0,38 \text{ g/cm}^3$ ) et les conductivités thermiques de ses constituants ( $\lambda_{\text{verre}} = 0,800$  et  $\lambda_{\text{air}} = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). La conductivité de la matrice est celle déterminée sur la résine seule à l'état stabilisé ( $\lambda_{\text{MAT}} = 0,291 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et initial ( $\lambda_{\text{MAT}} = 0,358 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Ces figures mettent en évidence la diminution de la conductivité thermique du composite avec l'introduction de charge creuses. La loi des mélanges et le modèle de Park sont très proches des conductivités mesurées sur la mousse syntactique à 45 % en volume de microsphères.

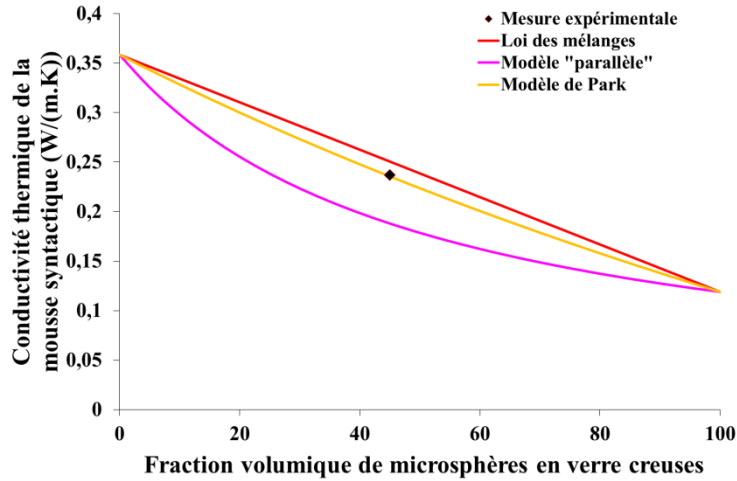


Figure 26 – Evolution de la conductivité thermique de la mousse syntactique à l'état brut en fonction de la fraction volumique de microsphères en verre creuses pour différents modèles.

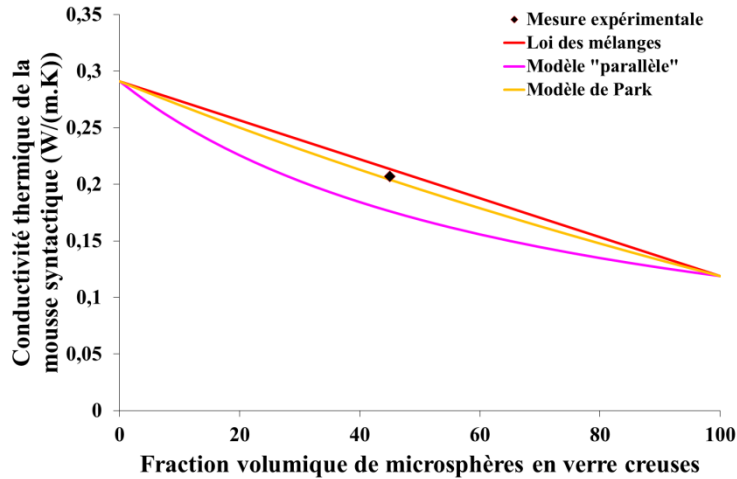


Figure 27 – Evolution de la conductivité thermique de la mousse syntactique à l'état stabilisé en fonction de la fraction volumique de microsphères en verre creuses pour différents modèles.

### 3.2.5. Détermination du coefficient de dilatation thermique par stéréo-corrélation d'images

#### 3.2.5.1. Méthode de caractérisation

Le coefficient d'expansion thermique (CTE) des matériaux phénoliques a été déterminé à partir de la mesure des déformations sous sollicitation thermique homogène par stéréo-corrélation d'images.

Un montage développé au sein du laboratoire LTDS a été utilisé pour effectuer les mesures. La sollicitation thermique homogène est réalisée dans une étuve pouvant travailler entre 30 et 300°C. Les caractéristiques de l'enceinte thermique et du champ de température sont les suivantes :

- Etuve XU112 France Etuves avec hublot de 350 x 350 mm sur le dessus et quatre systèmes d'éclairage en lumière blanche à l'intérieur de l'enceinte afin de faire une observation de la pièce en position horizontale ;
- Homogénéité de température : inférieure à  $\pm 1,2^{\circ}\text{C}$  à  $105^{\circ}\text{C}$  à vide ;
- Stabilité de la régulation : inférieure à  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

Le contrôle de la température dans l'enceinte est réalisé par un régulateur programmable (Eurotherm).

La mesure du champ de déformations du matériau s'obtient par stéréo-corrélation d'images. Cette méthode de mesure optique est basée sur l'identification de paquets réguliers de pixels (subsets ou sous-ensemble) qui se déplacent entre un état de référence et un état déformé. A l'aide d'algorithmes puissants, le logiciel Vic 3D (développé par Correlated Solutions) parvient à traquer les déplacements de chaque sous-ensemble pour obtenir ainsi un champ de déplacement puis par dérivation, le champ de déformation de la pièce sous sollicitation thermique (Annexe III).

Les images sont acquises avec deux caméras CCD (AVT Pike F-421 B) munies de capteurs monochromatiques d'une résolution de 2048x2048 pixels. Les images acquises sont codées sur 14 bit converties en 8 bit par le logiciel Vic 3D (256 niveaux de gris).

La Figure 28 présente le schéma de l'installation.

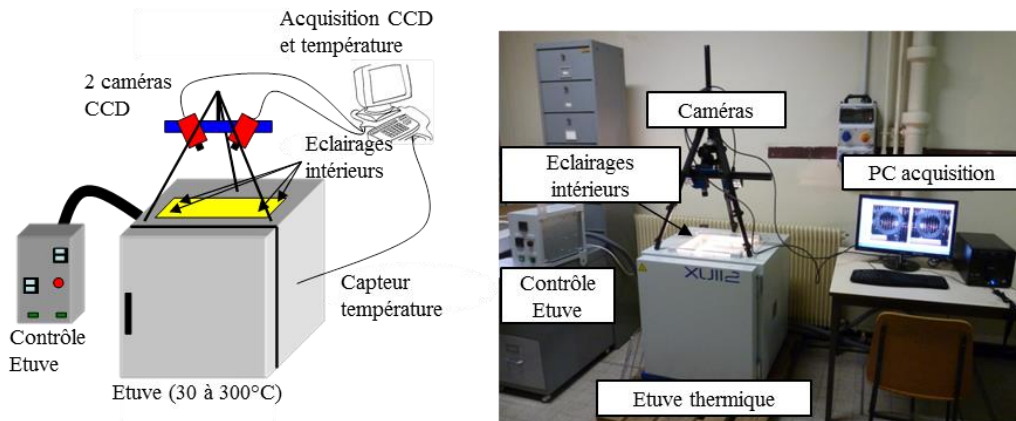


Figure 28 – Photo et schéma du montage thermique [44].

Le CET est estimé en calculant la pente de l'évolution linéaire du champ de déformations en fonction de la différence de température appliquée ( $\Delta T$ ). Le logiciel utilisé (Vic 3D) donne, en chaque point de calcul une matrice 2x2 avec les trois composantes de la déformation dans le repère cartésien de la calibration ainsi que la matrice des déformations principales. Le lien entre les deux expressions est donné ci-dessous :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}_{(e_1, e_2)} = T p^{-1} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix}_{(e_x, e_y)} T p \quad \text{Eq. 5}$$

Avec

$$Tp = (e_1, e_2), e_i = \begin{pmatrix} \varepsilon_{ix} \\ \varepsilon_{iy} \end{pmatrix}, i = 1,2 \quad \text{Eq. 6}$$

Les directions  $e_1$  et  $e_2$  sont appelées directions principales et sont définies en chaque point de calcul et correspondent aux directions du repère d'orthotropie. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux déformations  $\varepsilon_{xx}$  et  $\varepsilon_{yy}$  donnant le coefficient  $CET_{xx}$  et  $CET_{yy}$ . Elles permettront de vérifier le comportement isotrope de la matrice et la mousse syntactique phénoliques.

Les essais ont été menés entre 30 et 300°C. Les images sont prises une fois que l'équilibre thermique est atteint, tous les 25°C avec une vitesse de chauffe de 8°C/min. Pour cela, un thermocouple est fixé au cœur de l'échantillon sur la face arrière. Les dimensions des échantillons sont : 50 x 50 x 10 mm<sup>3</sup>. La Figure 29 représente la vue typique en 2D et 3D d'un échantillon phénolique sous sollicitation thermique et avec les déformations associées.

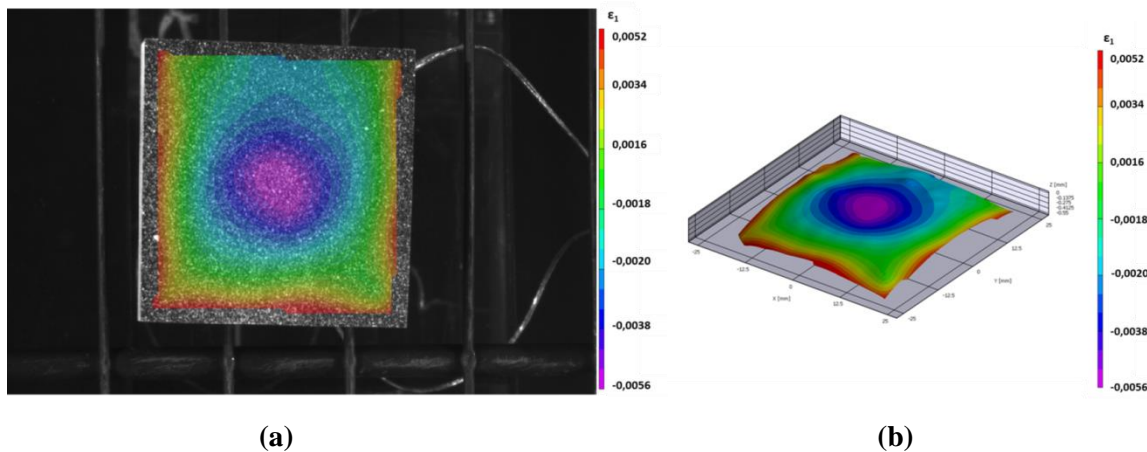


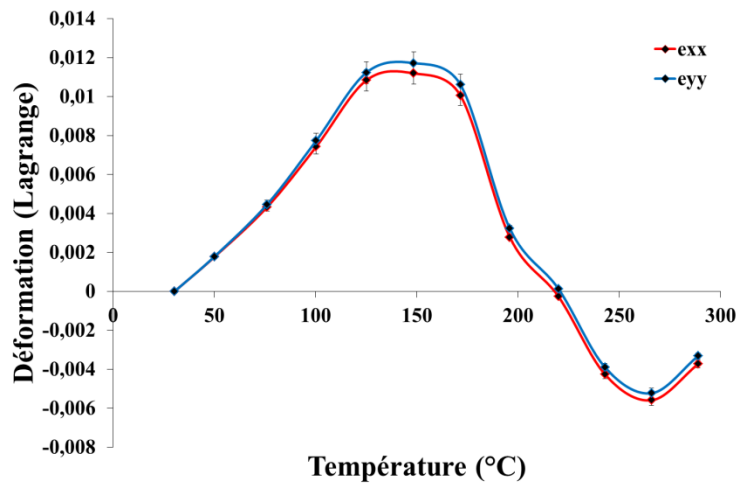
Figure 29 – Vue en (a) 2D et en (b) 3D de la déformation principale  $\varepsilon_1$  de la mousse syntactique phénolique à l'état brut sous sollicitation thermique ( $\Delta T=150^\circ\text{C}$ ).

### 3.2.5.2. Résultats

La connaissance du coefficient de dilatation thermique est nécessaire pour prévoir et minimiser si besoin les contraintes thermiques qui pourraient apparaître dans la structure sandwich PPI pouvant entraîner des endommagements dans la mousse et aux interfaces entre les couches.

La Figure 30 présente les courbes des tenseurs de déformation  $\varepsilon_{xx}$  et  $\varepsilon_{yy}$  en fonction de la température pour la matrice phénolique à l'état brut. L'évolution suivant les deux directions est quasi-identique ce qui vérifie le comportement isotrope de la matrice. Entre la température ambiante et 125°C, l'évolution de la déformation est quasi-linéaire avec l'augmentation de la température. Puis, entre 125°C et 175°C, la courbe se stabilise avant de diminuer à nouveau jusqu'à 275°C. Ce résultat est associé à différents phénomènes qui sont en compétition. Au début de l'essai, la matrice se dilate. Les pentes calculées à l'aide d'une régression linéaire jusqu'à 125°C donnent un coefficient de dilatation thermique (CTE) moyen de  $1,14 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  dans la direction x et  $1,19 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  dans la direction y. En

réalité, l'analyse fine montre que la courbe s'écarte de la linéarité vers 75°C, du fait de la transition vitreuse. Cet écart à la linéarité est probablement réduit par la post-réticulation et au-delà de 100°C l'évaporation continue de substances volatiles (eau, formaldéhyde...). Ces phénomènes sont responsables de la stabilisation et puis de la contraction observées. La matrice phénolique subit une contraction avec un coefficient moyen de  $-1,50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  dans la direction x et  $-1,51 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  dans la direction y (un léger ralentissement semble être observé aux alentours de 175°C). Une remontée de la déformation en fin d'essai indique que le matériau n'est plus en évolution, d'où une dilatation. Au retour à la température ambiante, le matériau présente une perte de masse de 18,1 % ainsi qu'une contraction par rapport à l'état brut ( $\sim 1,67 \%$  sur l'épaisseur et  $\sim 1,88 \%$  sur la largeur). Dans le cas d'une élévation très rapide de la température, le retrait peut induire des contraintes qui peuvent être à l'origine de fissuration matricielle.



**Figure 30 – Courbes déformation-température dans la gamme de 30 à 300°C de la matrice phénolique à l'état brut.**

Pour la mousse syntactique, les déformations suivent une évolution similaire à celle de la matrice phénolique avec une phase dilatation puis contraction comme le montre la Figure 31. L'isotropie du composite à particules sphériques est vérifiée. Dans la phase de dilatation entre la température ambiante et 100°C, les mesures donnent un CTE moyen nettement plus faible avec  $7,75 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  dans la direction x et  $6,93 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  dans la direction y que pour la résine seule. Cette diminution de 40 % du CTE par rapport à celui de la matrice est liée à la présence des microsphères en verre creuses qui possède un coefficient de dilatation thermique beaucoup plus faible que la matrice ( $\text{CTE}_{\text{verre}} \sim 3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Contrairement à ce qui est observé sur la matrice, la phase de croissance de la déformation est suivie directement d'une phase de contraction qui se ralentit notablement vers 175°C. La vitesse de contraction plus rapide que dans le cas de la matrice seule ( $-2,25 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  dans la direction x et  $-2,19 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  suivant y) peut s'expliquer probablement par un taux de réticulation initial beaucoup plus faible dans la mousse syntactique conduisant à un effet de post-cuisson important lors du chauffage alors que la dilatation est réduite par la présence des particules. Au-delà de 175°C,

la contraction est probablement associée à la perte des derniers effluents gazeux, d'où le ralentissement qui est d'ailleurs comme mentionné précédemment légèrement marqué sur la courbe pour la matrice. Dans ce domaine la vitesse de contraction est beaucoup plus faible que dans le cas de la matrice, du fait de la présence des renforts. Au retour à la température ambiante, la mousse syntactique présente une perte de masse de 10,0 % ainsi qu'une contraction par rapport à l'état brut (~1,02 % sur l'épaisseur et ~1,1 % sur la largeur).

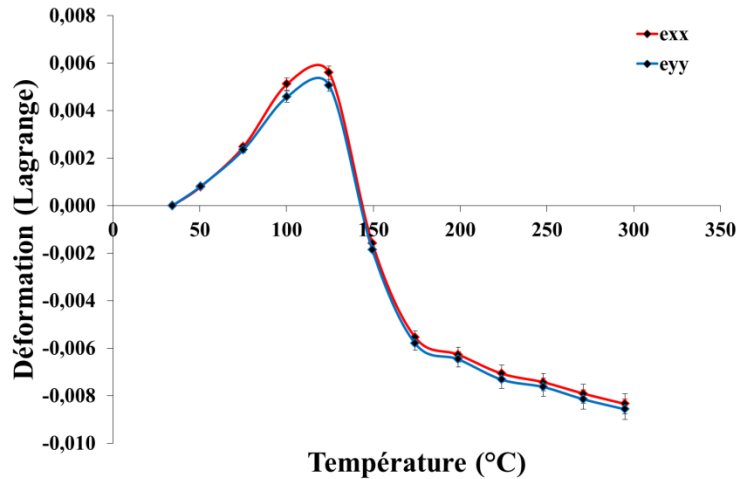


Figure 31 – Courbes déformation-température dans la gamme de 30 à 300°C de la mousse syntactique phénolique à l'état brut.

Les résultats obtenus sur la mousse syntactique du moins dans la phase de dilatation ont été comparés à ceux obtenus par modélisation simple (loi des mélanges) ou plus complexe comme les modèles de Turner et Kerner modifiés pour les mousses syntactiques et qui tiennent compte de l'épaisseur de la paroi (Annexe II). Le CTE des microsphères est similaire à celui du verre, de l'ordre de  $\sim 3,3 \cdot 10^{-6} / K$  et celui de la matrice est celui déterminé par corrélation d'images. La fraction volumique de billes est de 45 %. Les résultats sont donnés sur la Figure 42. Cette figure met en évidence une bonne corrélation expérience théorie, même pour un modèle simple comme la loi des mélanges.

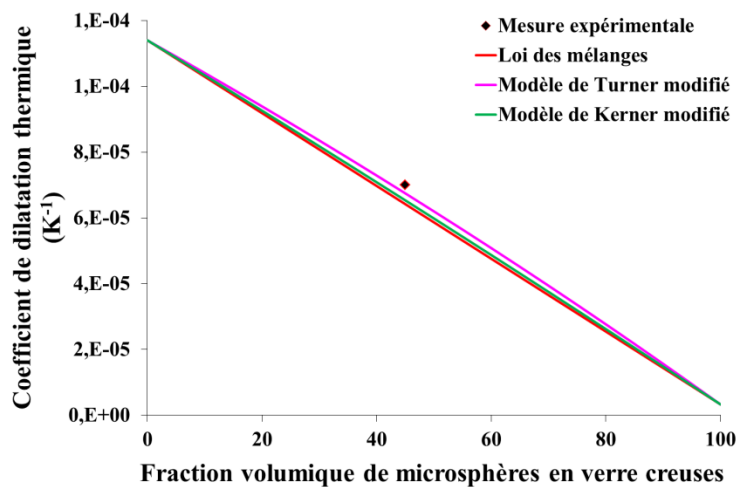


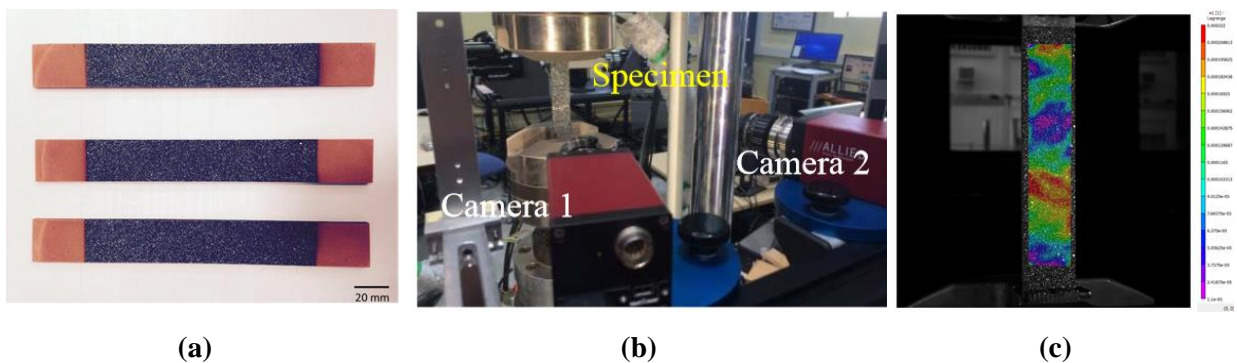
Figure 32 – Comparaison théorie-expérience pour le coefficient de dilatation à température ambiante.

### 3.3. Propriétés mécaniques

#### 3.3.1. Comportement à la traction

##### 3.3.1.1. Essai de traction par stéréo-corrélation d'images

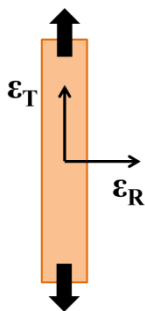
Les essais de traction monotone ont été réalisés sur une machine hydraulique MTS Bionix (Modèle 370.02) avec une cellule de 25 kN à un déplacement imposé de 1 mm/min à température ambiante. Les éprouvettes ont pour dimensions 200 mm en longueur, 25mm en largeur et 4 mm en épaisseur. Les déformations sont mesurées à la surface du matériau en utilisant la stéréo-corrélation d'images. Comme présenté dans la Figure 33, les deux caméras sont positionnées horizontalement pour garantir la symétrie du montage. Une ampoule LED fournit l'éclairage. Les images sont prises à 5 Hz.



**Figure 33 – (a) Format des échantillons avec mouchetis blanc sur fond noir ; (b) Vue du système de mesure par stéréo-corrélation d'images ; (c) Champ de déformation dans la direction de traction  $\varepsilon_1$  en cours d'essai avant rupture.**

A partir du logiciel de traitement Vic3D, les calculs du module de Young dans la direction tangentielle,  $E_T$ , et du coefficient de Poisson,  $\nu$ , sont rendus possible avec l'utilisation des déformations  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ .

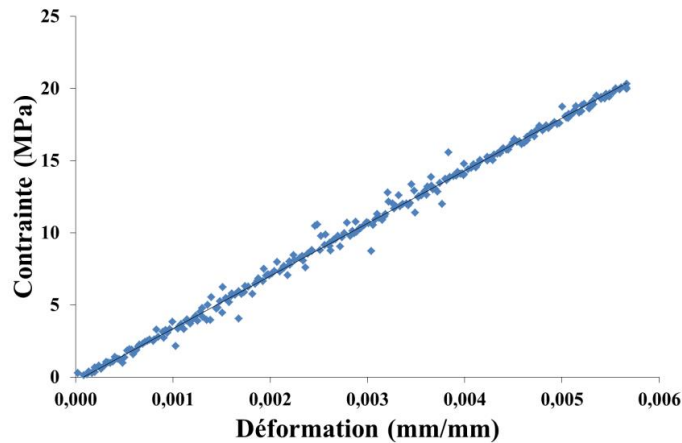
- Le module d'Young est donné par la pente d'une droite de régression linéaire de la courbe de contrainte en fonction de la déformation principale  $\varepsilon_1$ , parallèle à la direction de la traction.
- Le coefficient de Poisson mesure la contraction latérale d'un matériau sous un effort de traction. Il est défini comme le rapport entre la déformation dans la direction perpendiculaire et parallèle à la direction de traction. Il est défini ici comme suit :



$$\nu = -\frac{\varepsilon_R}{\varepsilon_T} \quad \text{Eq. 7}$$

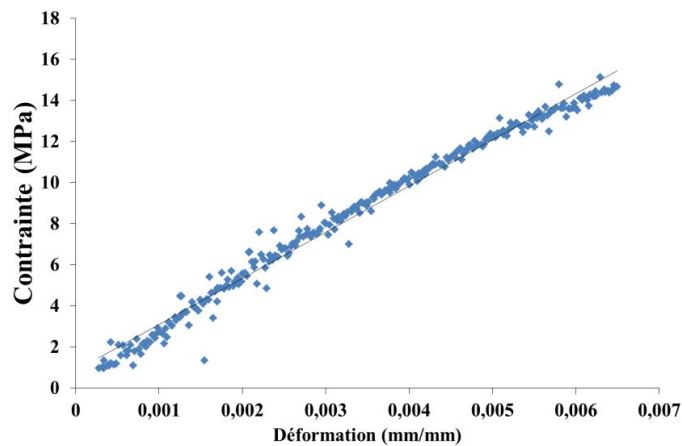
### 3.3.1.2. Résultats

La courbe contrainte-déformation en traction monotone à partir de mesures par stéréo-corrélation d'images de la matrice phénolique à l'état brut est représentée sur la Figure 34. Le comportement du matériau est linéaire jusqu'à la rupture qui est brutale. La déformation au moment de la rupture est seulement de 0,6 %. La contrainte de traction maximale supportée par l'éprouvette est de l'ordre de 20,3 MPa. Le module de Young est donné à 3,6 GPa et le coefficient de Poisson est de 0,33.



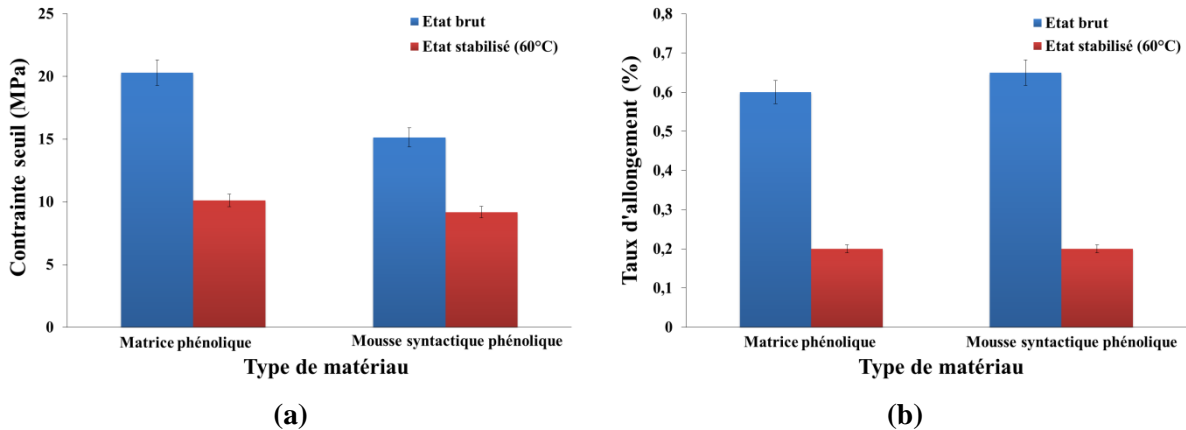
**Figure 34 – Courbe de la contrainte en fonction de la déformation lors de la traction monotone de la matrice phénolique à l'état brut de livraison.**

La mousse syntactique présente un comportement non linéaire à partir de très faibles niveaux de déformation (< 0,25 %) (Figure 35). La rupture est brutale comme dans le cas de la matrice et a lieu pour des déformations de très faible amplitude (0,65 %). Cette non-linéarité est probablement associée à des endommagements au niveau des interfaces. La résistance à la traction atteinte est plus faible que celle de la matrice et est de l'ordre de 15 MPa ainsi que le module de Young qui n'est que de 2,7 GPa. Le coefficient de Poisson est calculé à 0,24 ; ce faible coefficient de Poisson est dû à la présence des billes de verre, le coefficient de Poisson du verre étant égal à 0,2.



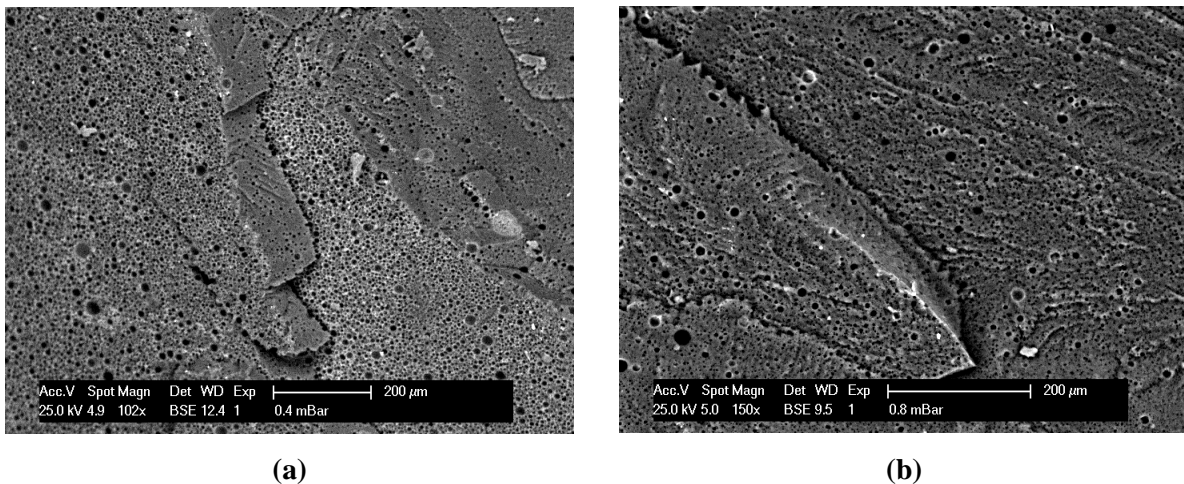
**Figure 35 – Courbe de la contrainte en fonction de la déformation lors de la traction monotone de la mousse syntactique phénolique à l'état brut.**

La Figure 36 illustre l'évolution de la contrainte et de la déformation à rupture de la matrice et du composite phénolique entre l'état brut et l'état stabilisé (60°C). Le comportement est identique pour les deux états. En revanche, leurs propriétés à rupture diminuent de manière notable avec le traitement thermique. La chute de la résistance à rupture est pour la matrice et son composite respectivement de 50 et 39 %. Le caractère fragile est plus notable avec une déformation de l'ordre de 0,2 % pour les deux systèmes. Ce comportement est associé à la post-cuisson qui diminue la mobilité des chaînes. Le coefficient de Poisson reste inchangé à 0,33 et 0,24.



**Figure 36 – Evolution (a) de la contrainte et (b) de la déformation à rupture de la matrice et la mousse syntactique phénolique entre l'état brut et l'état stabilisé (60°C).**

Les analyses microscopiques (MEB) sur la résine seule mettent en évidence pour les deux états le caractère fragile de la rupture et que la porosité est impliquée dans la progression des fissures (Figure 37). Pour la mousse syntactique, les micrographies (Figure 38) ne montrent pas de différences notables entre les deux états. Ces observations montrent des microsphères brisées et des débris sur les particules ce qui semble indiquer une interface correcte malgré l'absence d'ensimage. En effet le verre possède des groupements de type hydroxyle susceptibles de créer des liaisons hydrogène avec la matrice.



**Figure 37 – Images MEB de la matrice phénolique à l'état brut (a) et stabilisé (b) analysée en traction.**

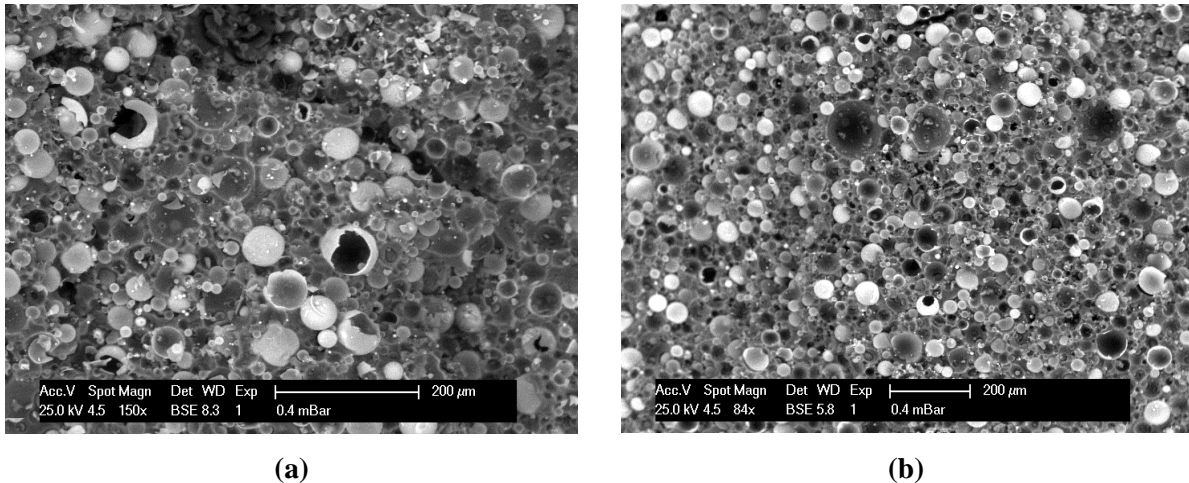


Figure 38 – Images MEB de la mousse syntactique phénolique à l'état brut (a) et stabilisé (b) analysée en traction.

### 3.3.2. Comportement à la compression uni-axiale

#### 3.3.2.1. Méthodes de caractérisation

Les essais de compression ont été réalisés suivant deux types de test à l'échelle différente.

- **Test macroscopique**

Des essais de compression non-confinée ont été réalisés sur une machine INSTRON 5582 avec une cellule de 100 kN et instrumentée d'un extensomètre vidéo pour mesurer directement le déplacement. Le dispositif est constitué de deux plateaux en acier dont seul le plateau supérieur relié au capteur de force est mobile. La déformation de l'échantillon est évaluée directement à partir de la mesure du déplacement du plateau et de sa hauteur initiale et la contrainte axiale est mesurée à partir d'un capteur de force.

Les échantillons testés sont sous forme de plots cylindriques de 30 mm de diamètre et 60 mm de hauteur. Le rapport de dimension (1 sur 2) permet d'éviter le flambage de l'éprouvette. Ce rapport permet aussi de minimiser l'effet « tonneau » dû au frottement entre l'éprouvette et les plateaux. Les éprouvettes sont comprimées en imposant le déplacement sur l'une des faces à vitesse de traverse constante de 1 mm/min. La Figure 39 illustre le montage de compression uni-axiale.

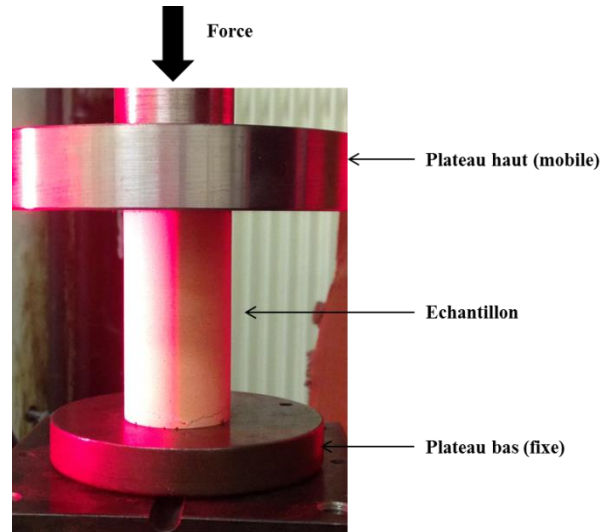


Figure 39 – Photographie du montage de compression uni-axiale.

La mesure de la force  $F$  (N) appliquée à l'échantillon et du déplacement relatif du plateau haut sont converties en déformation nominale  $\varepsilon_n$  (mm/mm) et en contrainte nominale  $\sigma_n$  (MPa) :

$$\varepsilon_n = \frac{h - h_0}{h_0} \quad \text{Eq. 8}$$

$$\sigma_n = \frac{F}{S} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec  $h_0$  : hauteur initiale de l'éprouvette  
 $h$  : hauteur variable de l'éprouvette au cours de l'essai  
 $S$  : aire initiale de la section transversale de l'éprouvette (mm<sup>2</sup>)

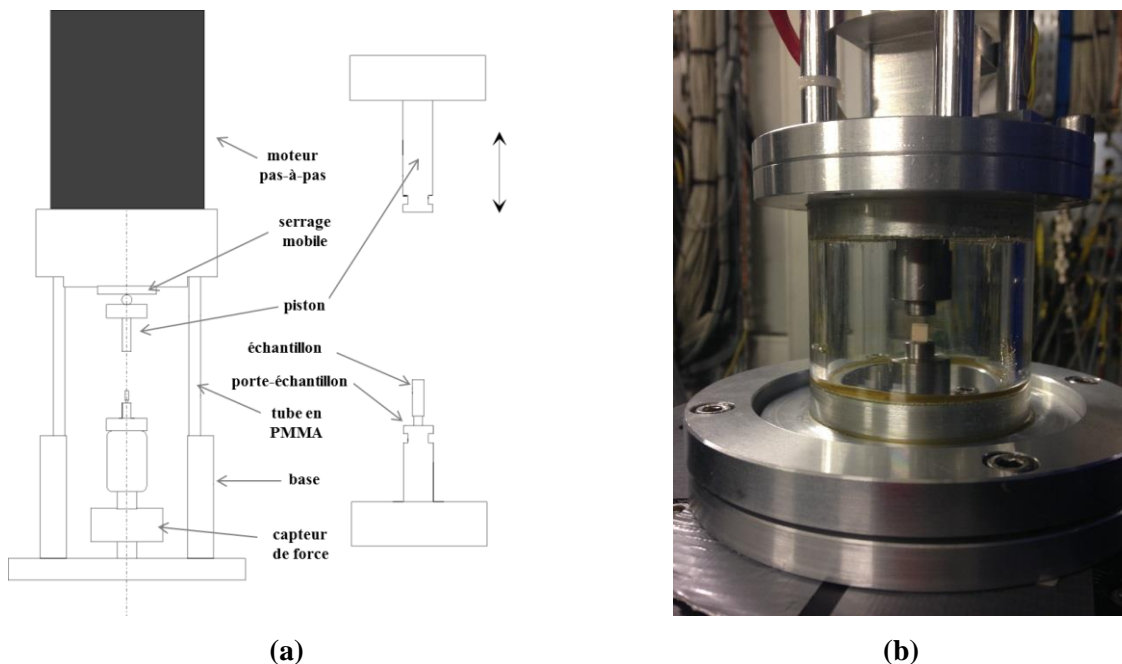
L'essai est effectué, dans la mesure du possible, jusqu'à rupture de l'échantillon. Les faciès de rupture sont ensuite analysés par microscopie électronique à balayage afin de déterminer les mécanismes d'endommagement associés à chaque système.

- **Test in-situ par tomographie 3D-RX**

Afin de visualiser les mécanismes de déformation et d'endommagement qui ont lieu au sein de la mousse syntactique phénolique à l'état brut, un montage de compression in-situ développé par l'INSA et spécialement conçu pour réaliser des observations par tomographie 3D aux rayons X a été utilisé [10]. La Figure 40 présente une vue schématique de la machine de compression accompagnée d'une photographie. Afin d'éviter toute obstruction des rayons X par des éléments de la machine durant les 360°C de rotation, la transmission de charge entre le plateau supérieur mobile et le plateau inférieur est assurée par un tube en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ce tube a été soigneusement poli afin d'avoir une épaisseur constante sur toute la circonférence. L'absorption, initialement faible, sera uniforme quelle que soit sa position angulaire. Le polissage limite aussi le contraste de phase sur les

images due à la présence du tube. Le déplacement du plateau supérieur est assuré par un moteur pas à pas piloté par ordinateur et la charge est enregistrée par un capteur de force également relié à l'ordinateur. La machine peut travailler en compression avec une charge maximum de 5 kN.

L'éprouvette est de forme cubique de 5 mm de côté, les dimensions ont été choisies de manière à obtenir une résolution élevée. La taille de l'échantillon étant plus grande que le champ de la caméra, la tomographie est réalisée localement sur la région centrale de l'échantillon (volume scanné  $\varnothing$  1,4 mm x 1,3 mm). L'échantillon est sollicité en compression uni-axiale quasi-statique. Quatre scans sont réalisés, le premier correspondant à l'état non déformé permettant de caractériser l'état initial puis à 2 %, 12 % et 14 % de déformation nominale. Après chaque stade de déformation, le plateau supérieur de la machine est arrêté et maintenu en position. Les scans sont effectués une fois l'échantillon relaxé pour éviter tout mouvement local pouvant engendrer un flou pendant la prise d'images. La reconstruction 3D à partir des projections 2D permet ainsi de visualiser l'évolution de l'état de la microstructure soumis à la sollicitation mécanique.



#### 3.3.2.2. Résultats

La Figure 41 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation lors de la compression uni-axiale de la matrice phénolique à l'état brut. Trois zones sont à distinguer sur la courbe :

- Aux petites déformations, la réponse du matériau est linéaire. Le module en compression évalué par la pente à l'origine par régression linéaire est de l'ordre de 3 GPa.

- Le matériau présente ensuite un comportement plastique avec l'apparition du seuil de plasticité aux alentours de 56 MPa. Une déformation en tonneau apparaît suivie de macro-fissures longitudinales (Figure 42). Ce phénomène s'accompagne d'un adoucissement c'est-à-dire d'une diminution de la contrainte.
- La compaction du matériau entraîne ensuite une ré-augmentation de la contrainte jusqu'à rupture du matériau provoquant finalement la chute de la contrainte qui a lieu pour environ 57 MPa et une déformation de l'ordre de 0,26.

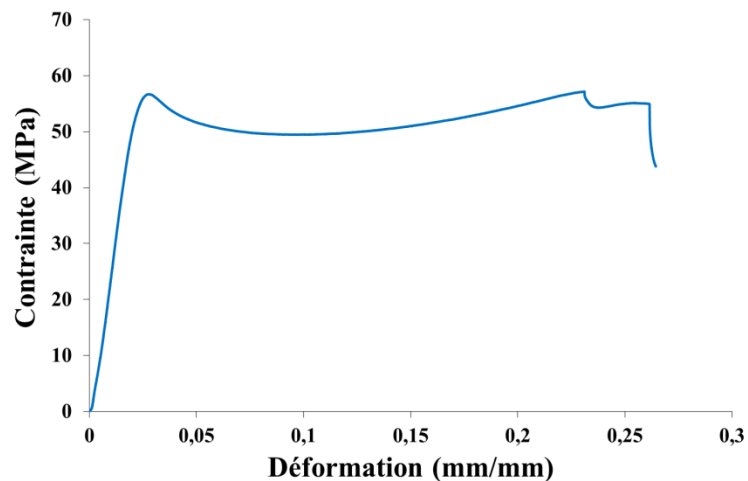


Figure 41 – Courbe de la contrainte en fonction de la déformation lors de la compression uni-axiale de la matrice phénolique à l'état brut.

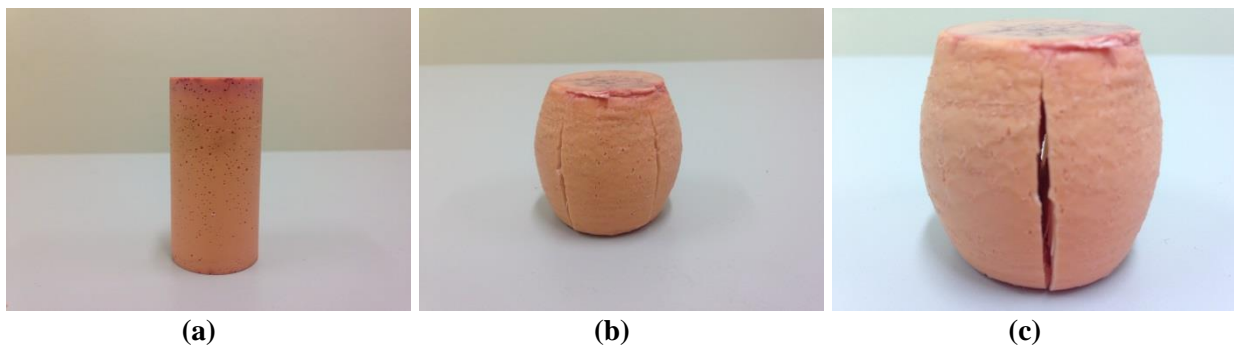


Figure 42 – Formation de macro-fissuration pour la matrice phénolique à l'état brut sous l'effet de la compression uni-axiale.

La Figure 43 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation de la mousse syntactique phénolique à l'état brut lors de la compression uni-axiale. Le comportement des mousses syntactiques a été largement étudié dans la littérature [1-13]. Trois différentes zones peuvent être également identifiées :

- Dans la première zone, comme pour la matrice, le comportement du matériau est linéaire et correspond au domaine élastique. La pente de cette partie de la courbe donne par régression linéaire un module en compression de 1,6 GPa.

- La deuxième zone est caractérisée par une chute de la contrainte à partir 32,6 MPa. La phase de chute est beaucoup plus tourmentée que dans le cas de la résine seule, ce qui signifie que des dommages apparaissent (ruptures de billes et ou de matrice, décohésion aux interfaces). La contrainte se stabilise ensuite avec l'apparition d'un plateau. Ce plateau correspond au phénomène de densification lié à la rupture simultanée de plusieurs microsphères en verre creuses au cours du chargement. L'endommagement du matériau se produit avec un angle de 45° environ par rapport à la direction de compression sous forme de bandes de cisaillement. En effet, la contrainte de cisaillement est maximale à 45° par rapport à l'axe de compression (ou de traction) (Facteur de Schmid) (Figure 44 – (b)).
- La phase de densification n'est pas complète en raison de la propagation rapide des bandes de cisaillement qui provoque à 13 % de déformation une chute de la contrainte. Cependant, le processus d'endommagement est ensuite progressif jusqu'à la coalescence des dommages qui provoque l'effondrement de la structure (Figure 44 – (c)) pour une déformation de 0,35.

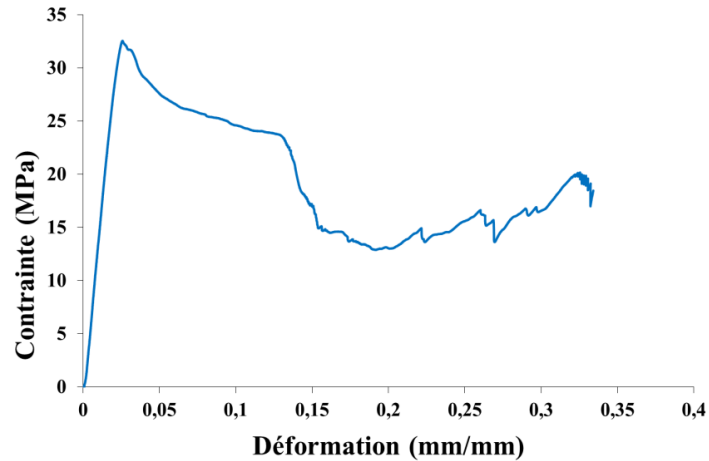


Figure 43 – Courbe de la contrainte en fonction de la déformation lors de la compression uni-axiale de la mousse syntactique phénolique à l'état brut.

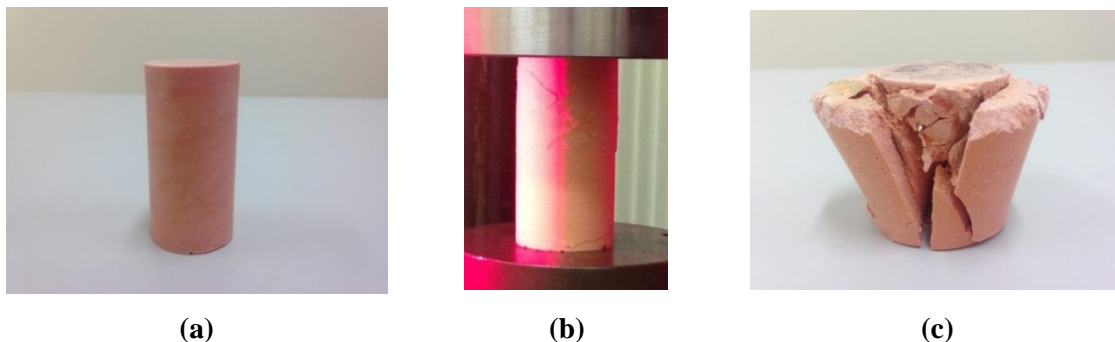
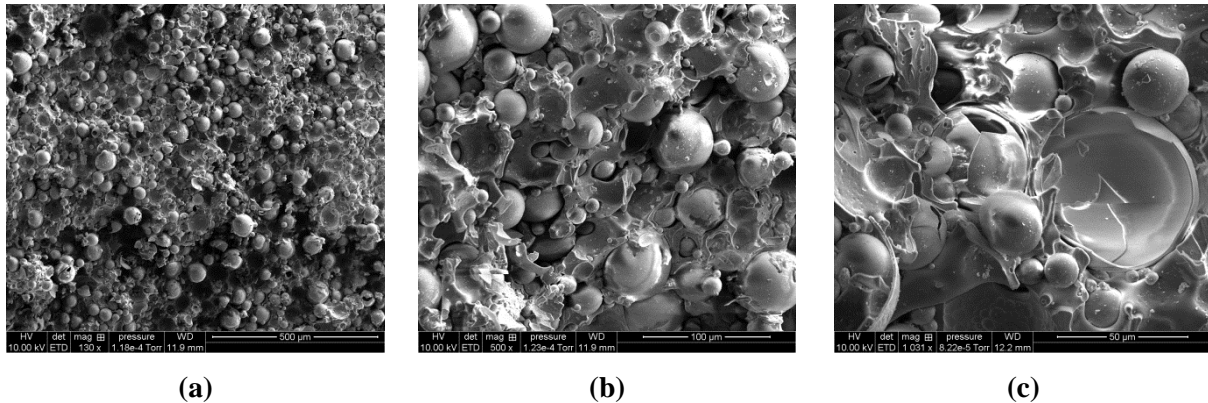


Figure 44 – Formation de bandes de cisaillement pour la matrice phénolique à l'état brut sous l'effet de la compression uni-axiale.



**Figure 45 – Images MEB au niveau d’une bande de cisaillement de la mousse syntactique à l’état brut sous un effort de compression uni-axiale.**

Les images MEB de la Figure 45 représente l’état de surface au niveau d’une bande de cisaillement pour la mousse syntactique à l’état brut. Les microsphères semblent pour la plupart intactes. Des microsphères pulvérisées et arrachées de leur emplacement sont aussi observées. L’analyse de la surface des microsphères met en évidence une peau de résine caractéristique d’une interface correcte. Cependant, dans certain cas, une cavité entre la charge et la matrice peut être observée. Ces cavités sont plus notables dans le cas d’amas comme évoqué précédemment et ne résultent pas obligatoirement de la sollicitation, mais peuvent être présentes avant le chargement.

L’acquisition des images par tomographie 3D-RX lors d’un test in-situ a permis de visualiser l’intérieur de la mousse syntactique et d’évaluer son comportement surtout dans la phase de densification par l’apparition d’un endommagement du matériau lié à la rupture des microsphères. Les observations sont présentées sur la Figure 46 sous forme de coupes 2D extraites des images 3D à l’état non déformé de la mousse suivi des trois états de déformation (2 %, 12 % et 14 %). Les coupes sont prises perpendiculairement à l’axe de compression et au milieu de l’échantillon. A 2 % de déformation, dans le domaine de linéarité, le composite reste intact. Pour le niveau de déformation de 12 %, des endommagements sont mis en évidence ce qui est cohérent avec les résultats de compression macroscopique. L’image Figure 46 – (c) montre que de nombreuses cellules de verre se sont écroulées laissant des fragments de verre à l’intérieur de la porosité. Sous l’effort de compression, ces pores disparaissent par remplissage par la matrice venant combler ces cavités vides. A 14 % de déformation, l’écroulement des cellules se poursuit avec l’apparition de fissures qui se propagent suivant un chemin préférentiel c’est-à-dire par les billes cassées (Figure 47). En raison de leur forte proximité (forte proportion volumique de charges) et parfois groupés sous forme d’amas agrégés, les microsphères sont jointives avec des poches d’air interconnectées et à leur rupture, elles deviennent des voies de propagation de fissures. En étudiant les niveaux de gris données par l’image, il est possible de quantifier la fraction volumique d’air totale au cours de la compression. Son évolution est

représentée sur la Figure 48. Elle diminue de près de 10 % entre l'état initial et le dernier état de déformation.

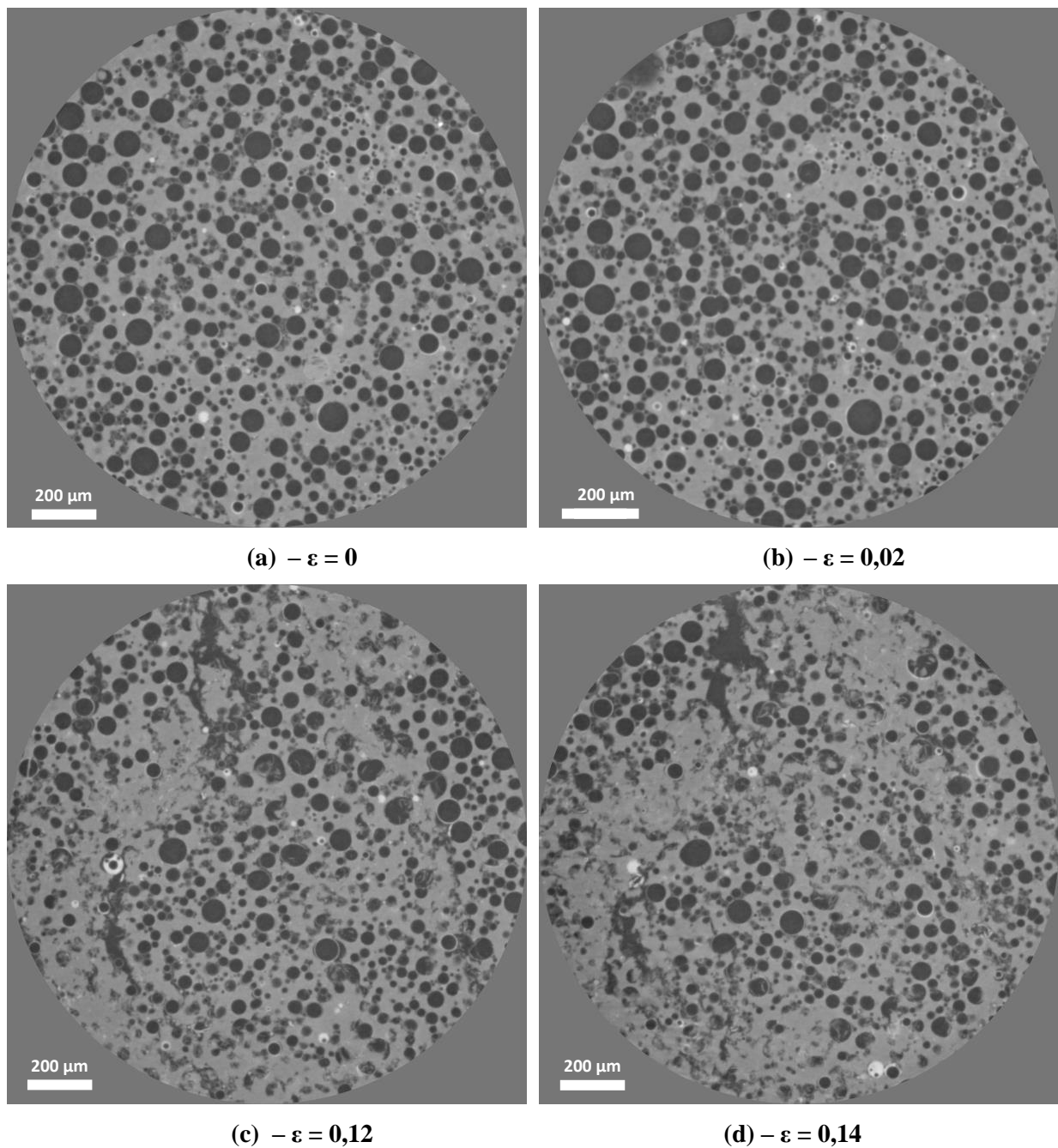


Figure 46 – Visualisation 2D par tomographie 3D-RX de la microstructure de la mousse syntactique à l'état brut soumis à une compression simple à différents niveaux de déformation. L'axe de compression est perpendiculaire au plan de l'image.

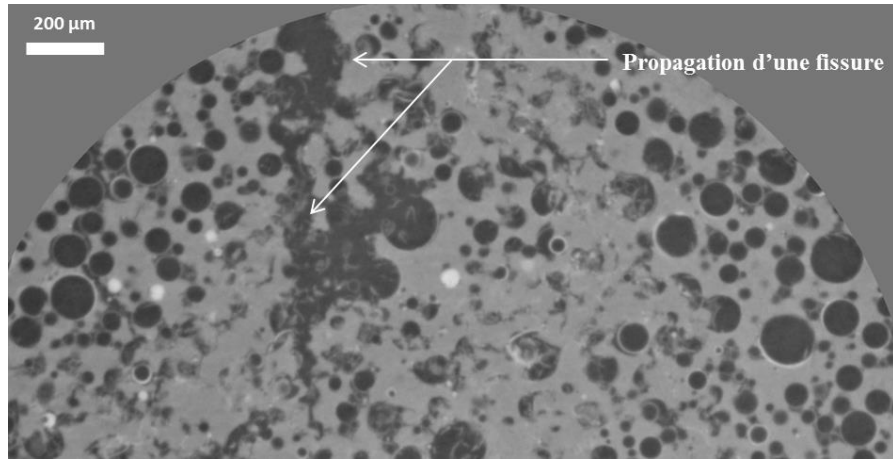


Figure 47 – Propagation d’une fissure visualisée sur une image 2D issue de la tomographie 3D-RX et observée lors d’un essai de compression simple in-situ à un taux de déformation de 0,14.

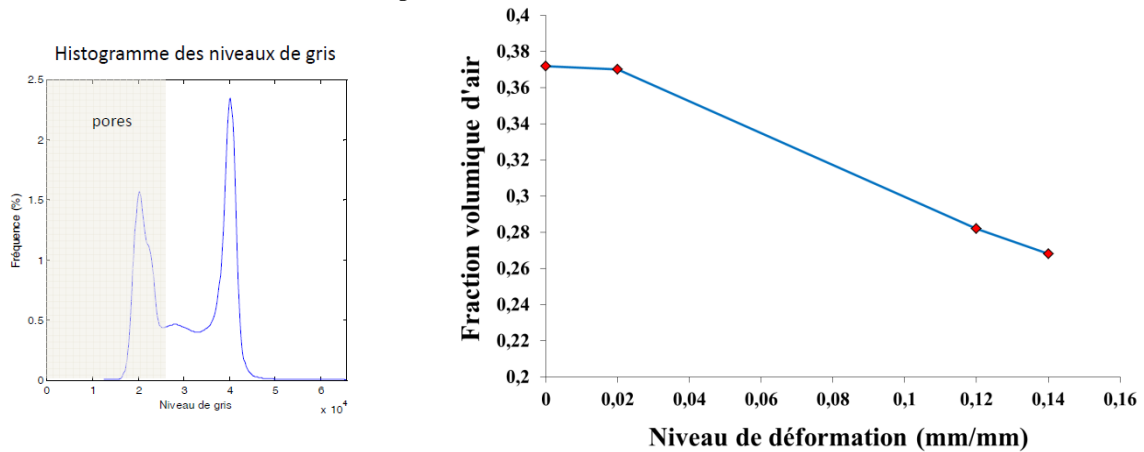


Figure 48 – Evolution de la fraction volumique d’air totale au cours de la compression.

La Figure 49 illustre le comportement de la matrice et de la mousse syntactique phénolique après une stabilisation de masse à 60°C. La matrice phénolique présente un comportement linéaire jusqu’à la rupture qui a lieu pour une déformation d’environ 2 % et une contrainte de 91 MPa. Le module de Young déterminé par régression linéaire est estimé à 5,25 GPa soit un gain de 75,6 % par rapport au cas non stabilisé. Le traitement fragilise de manière notable la résine probablement dû principalement à une post-cuisson : sous l’effet de la compression, la matrice explose intégralement en une multitude de petits fragments.

La mousse syntactique présente un module de Young de 4 GPa soit un gain de 150 % par rapport au cas de l’état brut. Vers 2%, une chute de la contrainte est observée. La propagation des fissures est ensuite ralentie par la présence des microsphères en verre creuses. Le processus de dommage et par conséquent la diminution de la contrainte sont progressifs comme dans le cas du matériau à l’état brut. La compression se poursuit jusqu’à ce que les ruptures en cisaillement soient de taille suffisante pour qu’elles causent la rupture macroscopique de l’échantillon (Figure 50).

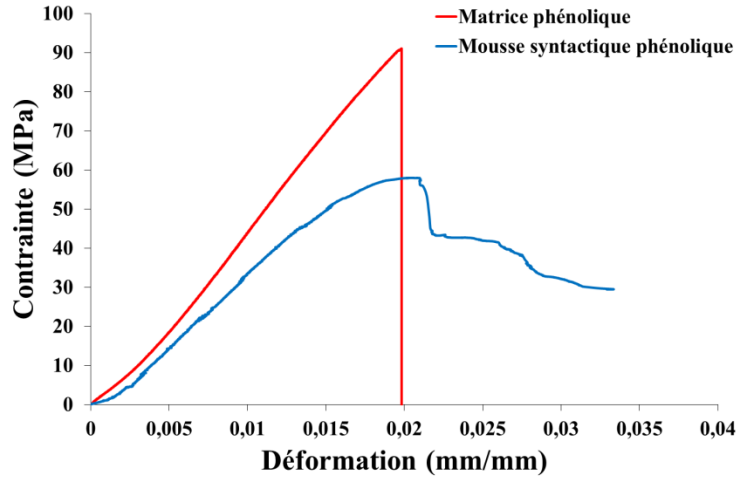


Figure 49 – Courbe de la contrainte en fonction de la déformation lors de la compression uni-axiale de la matrice et de la mousse syntactique phénoliques à l'état stabilisé (60°C).



Figure 50 – Faciès de rupture macroscopique de la mousse syntactique à l'état stabilisé (60°C) après un essai de compression uni-axiale.

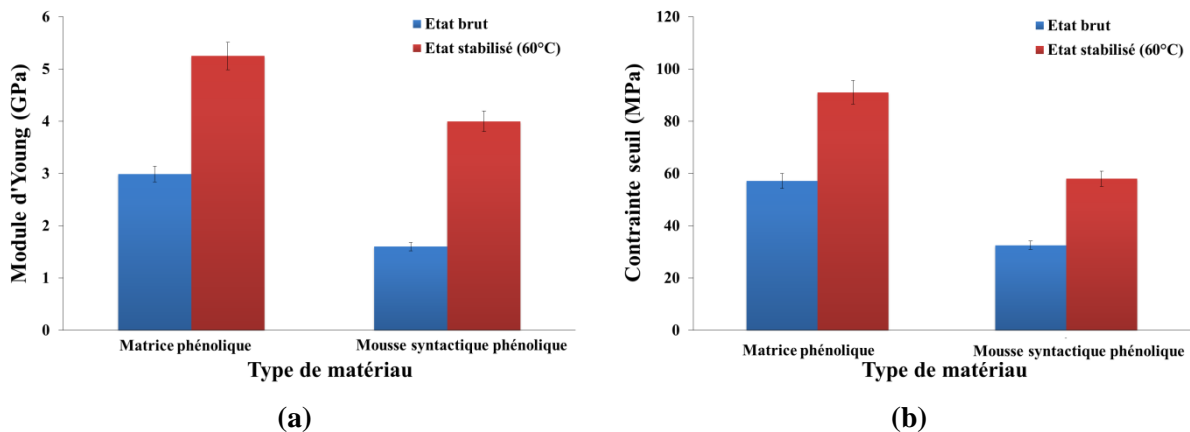


Figure 51 – Evolution (a) du module de Young et (b) de la contrainte maximum de la matrice et la mousse syntactique phénoliques entre l'état brut et l'état stabilisé (60°C).

La Figure 51 résume les résultats obtenus. Le composite possède un module et des contraintes à rupture en compression plus faibles que ceux de la matrice. Les modèles présentés ci-dessus sont comparés aux résultats expérimentaux afin d'identifier le type de comportement des mousses étudiées

(Figure 52). Le module apparent des microsphères a été estimé en considérant la masse volumique ( $0,38 \text{ g/cm}^3$ ) et le diamètre moyen des billes ( $50 \text{ }\mu\text{m}$ ) du fournisseur (Chapitre II) à l'aide du modèle de Nielsen (Eq. 3). La valeur obtenue est égale à  $5,55 \text{ GPa}$  pour le module des microsphères. Deux types de modèle ont été utilisés : une loi des mélanges et un deuxième modèle (modèle de Sato-Furukawa (S-F)) faisant intervenir un paramètre ajustable ( $\xi$ ) destiné à prendre en compte la notion d'adhésion entre la charge et la matrice (Annexe II).

La loi des mélanges donne un module beaucoup plus élevé que le module expérimental, supérieur à celui de la matrice. Le modèle de Sato-Furukawa pour une adhésion nulle ( $\xi=1$ ) entre le verre et la matrice serait le plus ajusté, ce qui indiquerait une faible interface particule-matrice. Cependant, ces modèles sont basés sur la détermination du module apparent des particules. Une étude statistique associée à des analyses d'images pour la détermination des épaisseurs et des diamètres à partir d'images en tomographie, mais à très haute résolution pourrait être une voie d'étude. Par ailleurs, et comme cela a déjà été mentionné, la présence de bulles d'air et de porosités qui ne sont pas réparties de manière homogène au sein du matériau et pas forcément de manière similaire pour la résine seule et pour la matrice du composite doivent être prise en compte. En outre, l'état de réticulation et d'humidité ne sont pas forcément identiques pour la matrice dans le composite et pour la matrice seule.

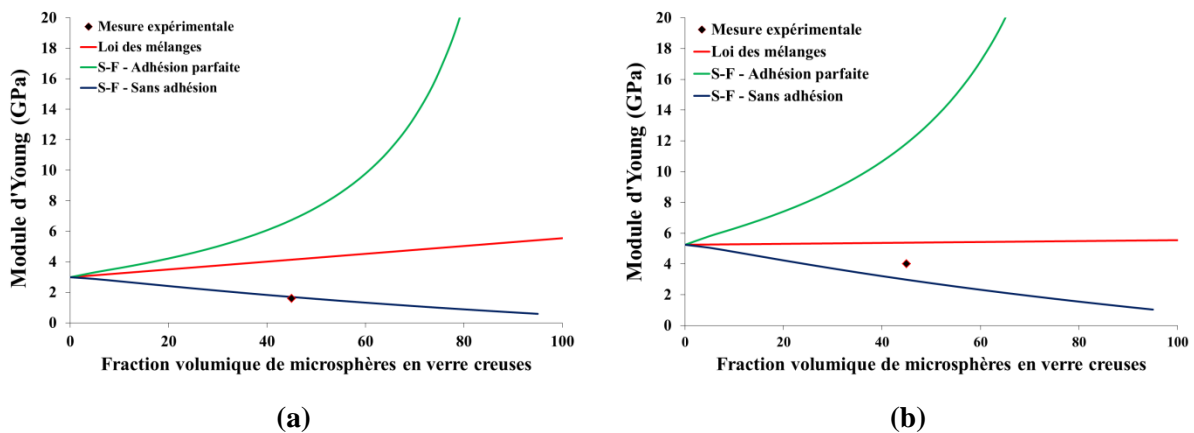


Figure 52 – Comparaison des modules de Young déterminés avec les modèles mécaniques et expérimentalement (a) état brut ; (b) état stabilisé.

Comme pour le module, les contraintes sont plus faibles pour le composite que pour la matrice seule. En revanche le composite quel que soit l'état de la matrice (initial ou stabilisé) présente un endommagement progressif, ce qui laisse penser qu'une certaine adhésion existe entre les charges et la matrice comme l'indique l'analyse MEB (dépôt de matrice sur les charges).

### 3.3.3. Comportement à la flexion

#### 3.3.3.1. Méthode de caractérisation

L'essai de flexion trois points est le plus utilisé pour la détermination de la rigidité et la résistance en flexion des matériaux composites.

Une machine de traction/compression de type INSTRON 4206 travaillant à vitesse contrôlée et de capacité maximale de 5 kN a été utilisée pour la réalisation des essais de flexion. Les éprouvettes sont soumises en condition monotone à vitesse constante de 2 mm/min jusqu'à rupture (Figure 53). Les éprouvettes sont soigneusement placées sur deux appuis inférieurs pour une portée définie suivant les dimensions des échantillons. La norme NF EN ISO 178 [45], adaptée aux matériaux rigides qui présentent de faibles déformations à la rupture, recommande un rapport longueur entre appuis/épaisseur de 16 afin de minimiser au maximum l'influence du cisaillement. Les échantillons ont pour dimensions 110 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> avec une distance entre appuis de 80 mm. Le pilotage et l'acquisition des données ont été assurés par le logiciel Bluehill. Le déplacement de la canne centrale et de la force sont enregistrés au cours de l'essai. Le module d'élasticité apparent en flexion  $E_f$  (GPa) est déterminé par la pente de la courbe contrainte-déformation dans la région linéaire élastique (par régression linéaire). La résistance à la flexion  $R_f$  (MPa) correspond à la contrainte atteinte au moment de la rupture de l'éprouvette. La déformation à rupture correspond à la déformation pour cette contrainte.

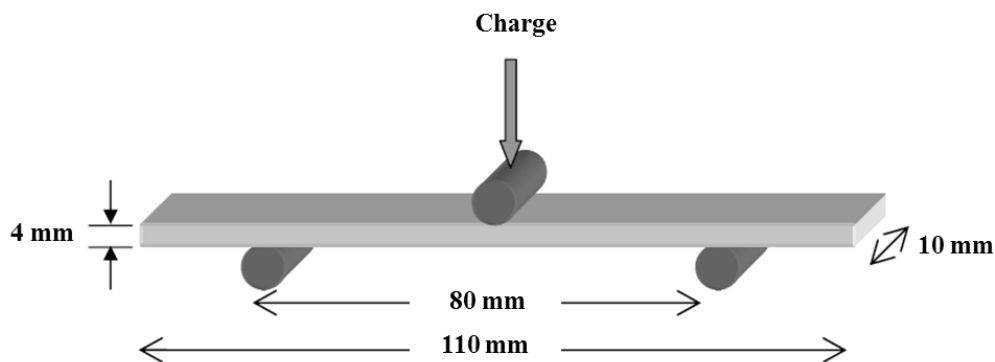


Figure 53 – Configuration de l'essai de flexion trois points.

Les sollicitations en flexion trois-points provoquent des contraintes normales de traction/compression d'un côté et de l'autre du plan de symétrie de l'éprouvette ainsi que des contraintes de cisaillement, avec une répartition parabolique et un maximum dans le plan neutre (Figure 54).

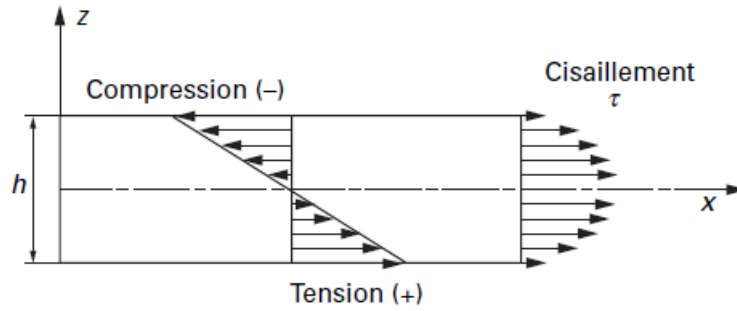


Figure 54 – Répartition des contraintes normales et inter-laminaires dans les éprouvettes de flexion trois points [46].

Des analyses par microscopie après rupture viennent compléter l'analyse du comportement du matériau [8, 47, 48].

### 3.3.3.2. Résultats

La Figure 55 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation lors de la flexion trois points de la matrice phénolique à l'état brut. La courbe montre un domaine linéaire élastique avec une chute brutale de la contrainte (sans signes précurseurs) à faible déformation ( $\sim 1,8\%$ ). Le matériau ne présente pas de domaine de déformation plastique ; il possède donc un comportement élasto-fragile. Ce résultat est cohérent avec les essais de traction qui ne présentent pas de domaine plastique. La contrainte seuil obtenue est égale à 43,7 MPa ; la rupture est amorcée en traction sur la face tendue et se propage vers la face en compression (Figure 56). L'observation au MEB du faciès de rupture montre une surface particulièrement lisse et plane caractéristique d'une rupture fragile (Figure 57). Ce faciès est très similaire à ce que l'on observe en traction (Figure 37). Le module d'élasticité est déterminé par régression linéaire et égale à 2,6 GPa.

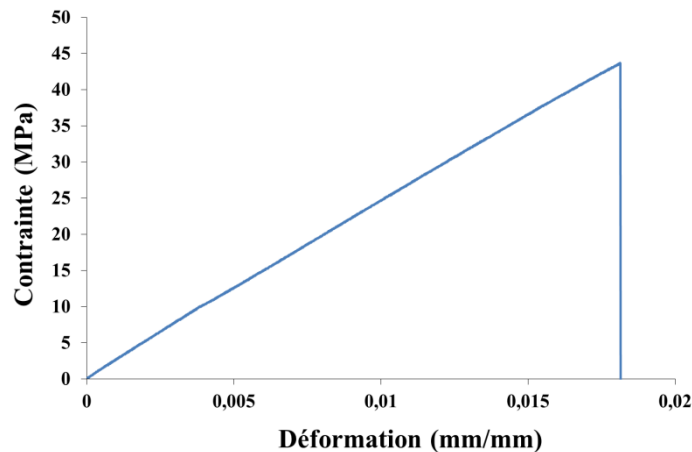


Figure 55 – Courbe de la contrainte en fonction de la déformation de la matrice phénolique à l'état brut lors de l'essai de flexion trois points.

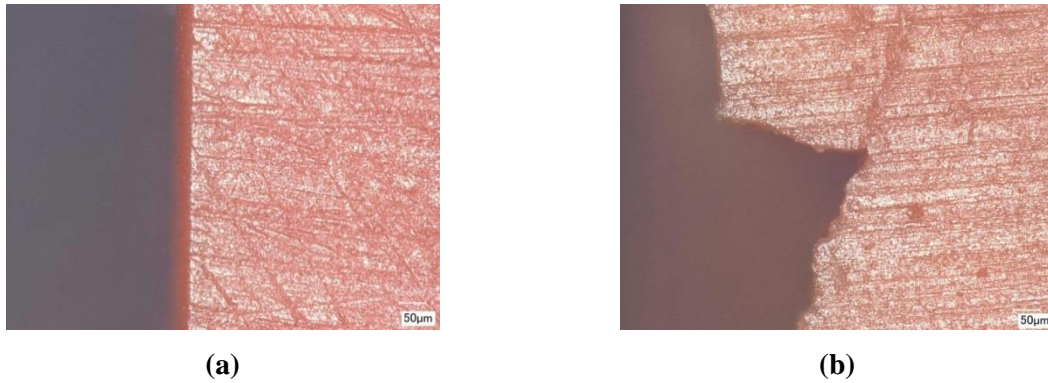


Figure 56 – Profil du faciès de rupture de (a) la face tendue de la matrice et (b) la face en compression à l'état brut après un essai de flexion trois points.

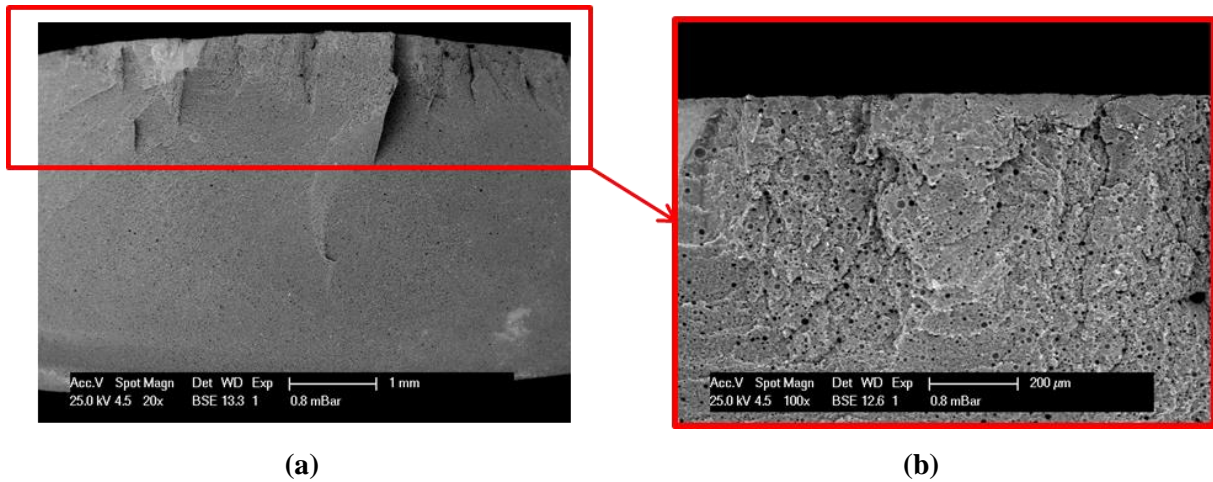


Figure 57 – Faciès de rupture de la matrice à l'état brut (a) sur la totalité de la surface et (b) de la face en compression après un essai de flexion trois points.

La courbe contrainte-déformation de la mousse syntactique à l'état brut présente un comportement non linéaire (Figure 58). Cette non-linéarité est probablement associée, comme dans le cas de la traction à l'initiation et la propagation de micro-dommages dont la coalescence entraîne la rupture brutale de la mousse. Elle rompt à des déformations plus élevées que la matrice (+ 21 %) mais qui restent également relativement faibles.

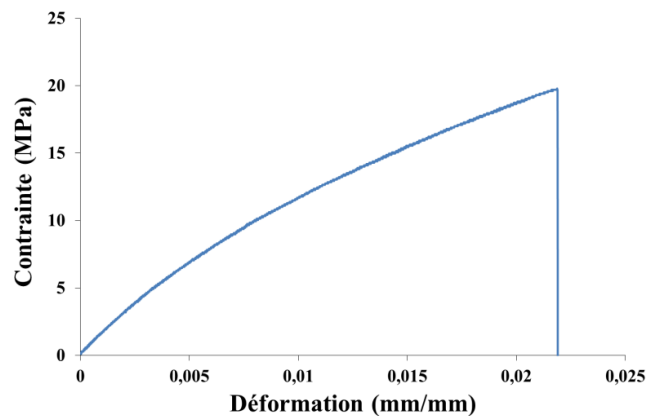
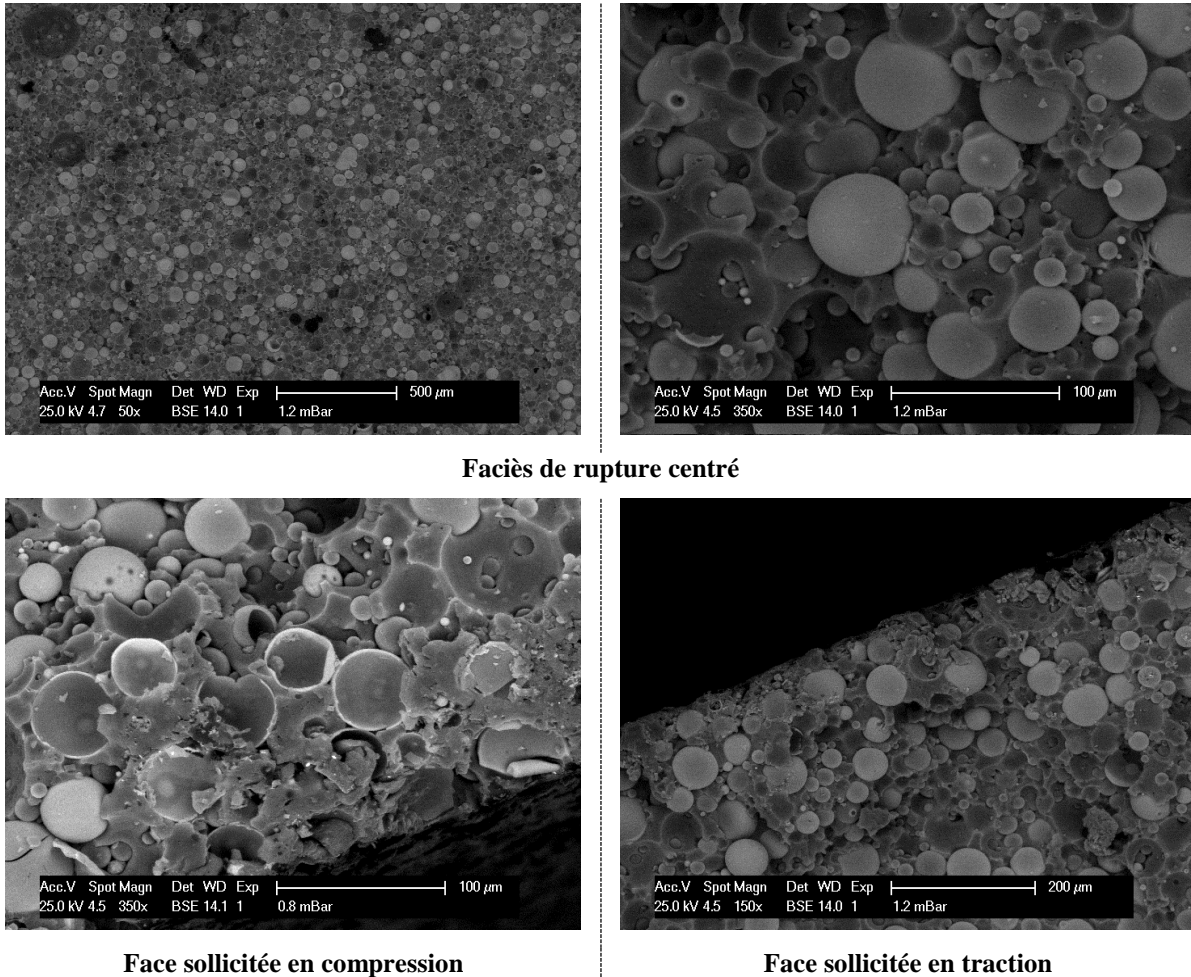


Figure 58 – Courbe de la contrainte en fonction de la déformation de la mousse syntactique phénolique à l'état brut lors de l'essai de flexion trois points.

Les observations microscopiques des faciès de rupture montrent que la rupture interfaciale entre les microsphères et la matrice est le principal mécanisme de rupture et on note quelques débris sur les particules (Figure 59). Ce résultat est cohérent avec ce qui est constaté en particulier en traction. Sur la face sollicitée en compression, une plus grande quantité de débris est constatée due à la rupture des microsphères qui sont comprimées.



**Figure 59 – Images MEB du faciès de rupture de la mousse syntactique à l'état brut après un essai de flexion trois points.**

Après stabilisation à 60°C, les deux systèmes présentent le même comportement mais la rupture fragile s'effectue à des niveaux de déformation plus faibles (Figure 60). Les matériaux phénoliques étant plus réticulés, les possibilités de déformation sont réduites. Ce phénomène est illustré par une augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture (Figure 61).

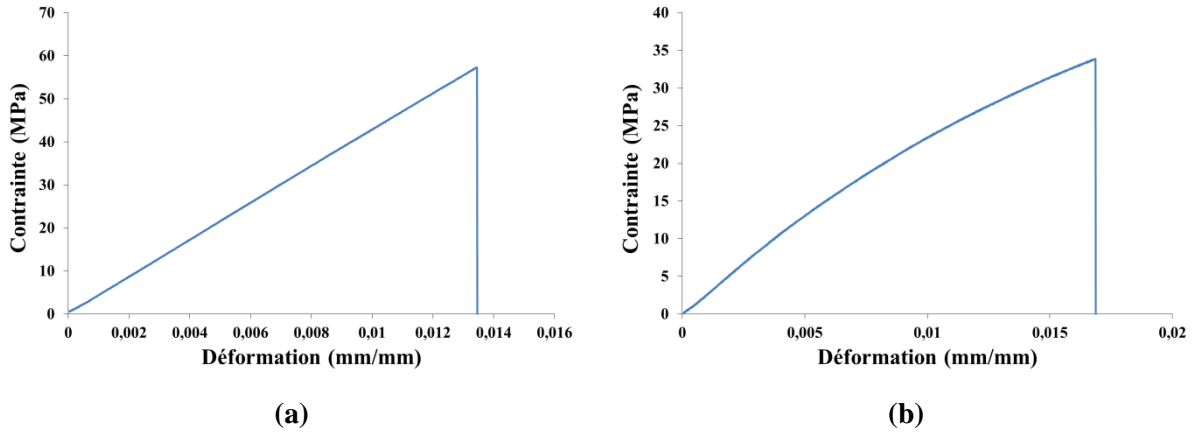


Figure 60 – Courbe de la contrainte en fonction de la déformation lors de la flexion trois points de (a) la matrice phénolique et de (b) la mousse syntactique à l'état stabilisé (60°C).

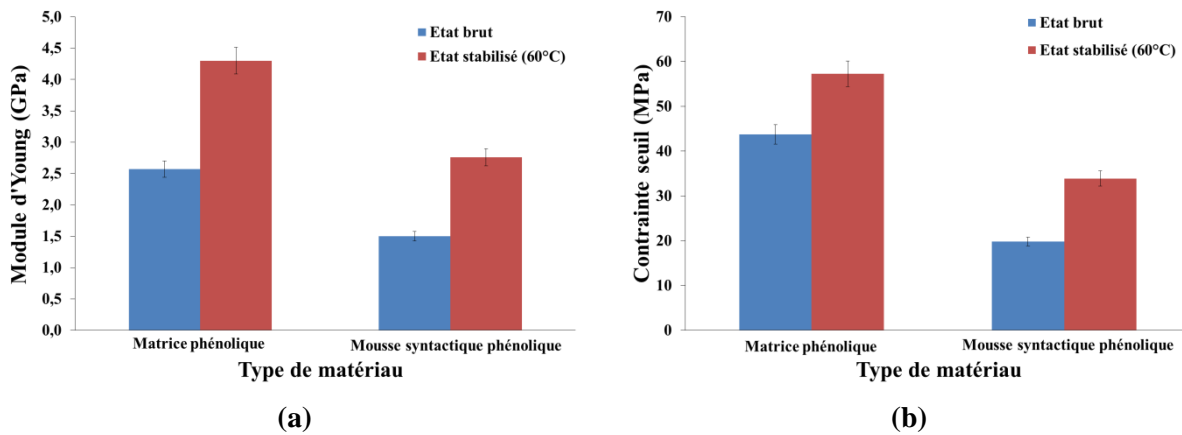


Figure 61 – Evolution (a) du module d'Young et (b) de la contrainte seuil de la matrice et la mousse syntactique phénoliques entre l'état brut et l'état stabilisé (60°C) lors de l'essai de flexion trois points.

### 3.3.4. Comportement au choc

#### 3.3.4.1. Méthode de caractérisation

La réponse à l'impact de la mousse syntactique a été étudiée afin de connaître son comportement sous l'effet des chocs rencontrés en milieu offshore (chute d'objet, vagues...) et du fort impact d'une flamme jet fire. Le but de ce travail est de mettre en évidence l'influence des conditions de choc sur les deux propriétés essentielles : la résistance à l'endommagement et la capacité d'absorption.

L'essai de choc est défini comme étant une sollicitation au cours de laquelle une force agit sur un élément de surface pendant un temps relativement court [49]. Cette sollicitation induit des déformations élastiques et plastiques dans le matériau testé, ainsi que des phénomènes de rupture qui peuvent aller jusqu'à la perforation.

Les caractéristiques au choc peuvent être très variées, chaque type de choc pouvant être caractérisé par l'évolution de la force appliquée en fonction du temps, qui dépend à la fois de la masse et de la vitesse de l'impacteur, de la réponse de la cible ainsi que de la surface de contact (géométrie de l'impacteur).

La machine de choc utilisée repose sur le principe de la chute libre d'une masse (Figure 62). Elle a été développée par la société Wallace. Elle se compose d'un système d'impact instrumenté en force et en déplacement, et d'un système d'acquisition et de traitement des données.

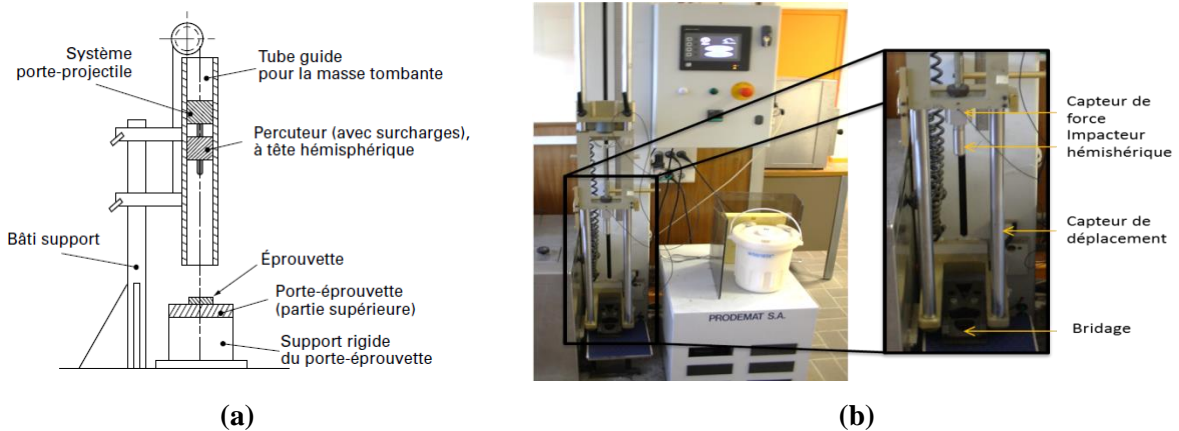


Figure 62 – (a) Schéma de la machine de choc [46] et (b) photographie de l'appareil utilisé.

L'impacteur est un cylindre à extrémité hémisphérique de 60 mm de long et de 20 mm de diamètre. Il est rattaché au chariot portant les masses, par l'intermédiaire du capteur d'effort, par un système vissé-collé. Les charges utilisables vont de 2,3 kg à 10 kg. La hauteur de chute est fixée à l'aide d'un chariot mobile, sur lequel on vient accrocher le chariot de masse par l'intermédiaire d'un aimant électromagnétique. Au moment du choc, l'effet magnétique est coupé, et on libère la charge. La hauteur maximale admissible est de 1,5 m. Avec cette machine, on travaille dans la gamme basse vitesse.

#### Gamme de mesure de la machine :

- Energie maximale : 149 J
- Vitesse maximale : 5,4 m/s

La machine est équipée d'un système de bridage pneumatique à pression variable et d'un support. Ce dernier comporte un trou circulaire de 40 mm de diamètre (Figure 63).

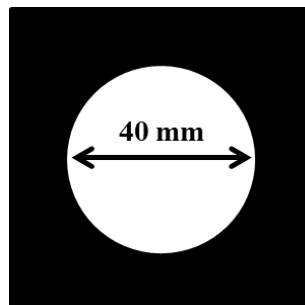


Figure 63 – Schéma du bridage circulaire.

Le capteur d'effort est un capteur piézo-électrique. Il peut supporter une charge maximale de 2,5 tonnes. Il est positionné entre l'impacteur et le chariot. Le capteur de déplacement est un capteur sans contact à courant de Foucault. Il est constitué d'un détecteur situé au niveau de l'échantillon, et d'une cible (plan incliné) positionnée sur le chariot d'impact. Ce système permet de mesurer des déplacements pouvant aller jusqu'à 25 mm avec une erreur maximale de 0,5 % sur la mesure.

L'instrumentation en force,  $P$ , et en déplacement,  $f$ , de l'essai permet d'accéder directement à l'évolution de ces deux grandeurs en fonction du temps (Figure 64 – (a)). Il est aussi possible de visualiser  $P = f(f)$  (Figure 64 – (b)). Par intégration de cette courbe, nous avons accès à l'évolution de l'énergie,  $E$ , tout au long de l'essai. Une courbe type est présentée sur la Figure 65.

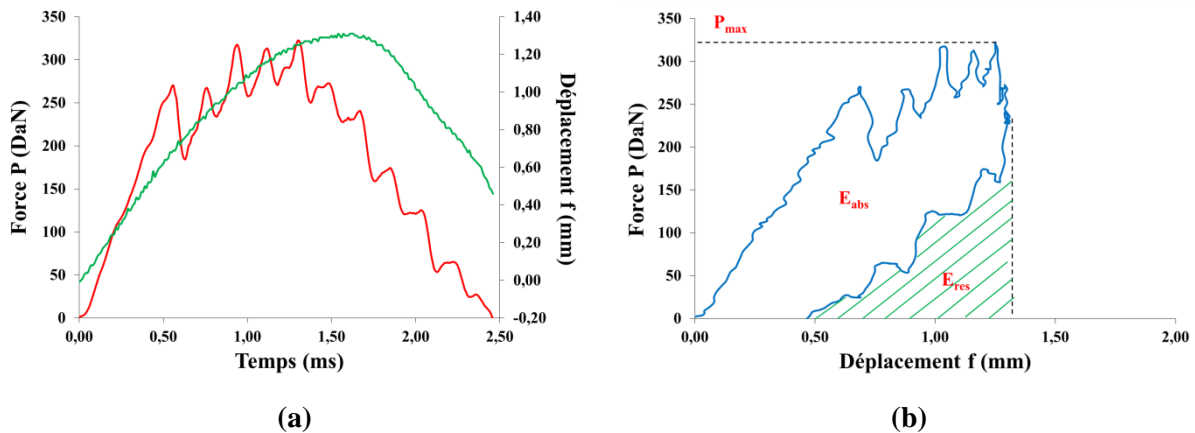


Figure 64 – Evolution (a) de la charge et du déplacement en fonction du temps, (b) de la charge en fonction du déplacement pour une matrice phénolique à l'état brut (10 cm, 2,3 kg).

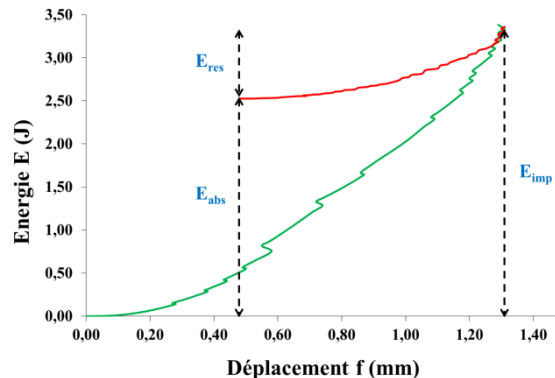


Figure 65 – Evolution de l'énergie en fonction du déplacement.

Cette évolution nous permet d'obtenir deux valeurs caractéristiques de l'essai :

- L'énergie réelle d'impact fournie au matériau,  $E_{imp}$ , qui correspond à la valeur pour le déplacement maximal.
- L'aire sous la courbe force/déplacement est égale à l'énergie absorbée par le matériau  $E_{abs}$ . Elle est représentée sur la courbe  $E = f(f)$  par la valeur finale de la zone de décharge.

L'énergie résiduelle qui correspond à l'énergie élastique,  $E_{res}$ , est calculée en faisant la différence entre l'énergie d'impact et l'énergie absorbée :  $E_{res} = E_{imp} - E_{abs}$ .

La courbe  $P=f(t)$  met en évidence l'apparition des dégradations dans le matériau. Chaque endommagement micro ou mesoscopique se traduit par des perturbations sur l'évolution de la force, visible sur la courbe (Figure 64).

La valeur de la force maximale,  $P_{max}$ , est représentative de la décélération de la charge par le matériau. Dans le cas de structures protectrices, ce paramètre a beaucoup d'importance : plus  $P_{max}$  sera élevée et moins la structure aura amorti le choc, ce qui signifie que la structure à protéger va subir une accélération importante.

Les éprouvettes testées ont pour dimensions 80 mm de côté et 10 mm d'épaisseur. Pour chaque système, des essais de choc à hauteur variable (10, 20, 30, 40 et 50 cm) et masse constante (2,3 kg) ont été réalisés. Dans ces conditions, l'influence de l'énergie et de la vitesse d'impact a été étudiée.

Dans le cas de la chute libre, la vitesse  $v$  et l'énergie d'impact peuvent être calculées en fonction de la masse  $m$  et de la hauteur  $h$  de chute par les relations :

$$E_{imp} = m \cdot g \cdot h = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad \text{Eq. 10}$$

Avec  $g$  : accélération gravitationnelle ( $m/s^2$ )

Au moment du choc, l'énergie potentielle acquise lors de la chute se transforme en énergie cinétique, ce qui nous donne pour la vitesse :

$$v = \sqrt{2 \cdot g \cdot h} \quad \text{Eq. 11}$$

Afin d'évaluer les endommagements subis par les matériaux, une observation directe, après le choc, est effectuée afin d'identifier les éventuelles dégradations au niveau de la surface (inférieure et supérieure) et dans l'épaisseur s'il y a perforation. Les techniques complémentaires de microscopie (binoculaire, numérique et MEB) permettent de caractériser les faciès de rupture et de distinguer les mécanismes de déformations et d'endommagement comme dans le cas des essais précédents. Différents types de rupture (formage profond, rupture tenace, rupture fragile, écaillage) existent suivant l'allure des lois de comportement, les mécanismes de déformation et les faciès des éprouvettes. Il peut apparaître des ruptures en cisaillement à  $45^\circ$  dans l'épaisseur de l'éprouvette, favorisées pour les matériaux fragiles. Les fissurations, la déformation viscoélastique/plastique de la matrice, la rupture des microsphères sont à distinguer [50-52].

#### 3.3.4.2. Résultats

Le paramètre qui régit essentiellement le comportement au choc des matériaux est l'énergie d'impact, qui dépend ici de la hauteur de chute. Les essais ont été réalisés pour des énergies d'impact allant de 2 à 11 J. L'évolution de l'énergie absorbée  $E_{abs}$  et de l'endommagement associé en fonction de l'énergie d'impact  $E_{imp}$  a donc été suivie pour la matrice et la mousse syntactique phénoliques à l'état brut. Elle est représentée sur la Figure 66. Les essais pour la matrice n'ont pas été réalisés au-dessus de 4 J car à partir de cette énergie, le matériau présente une performance au choc quasi-nulle.

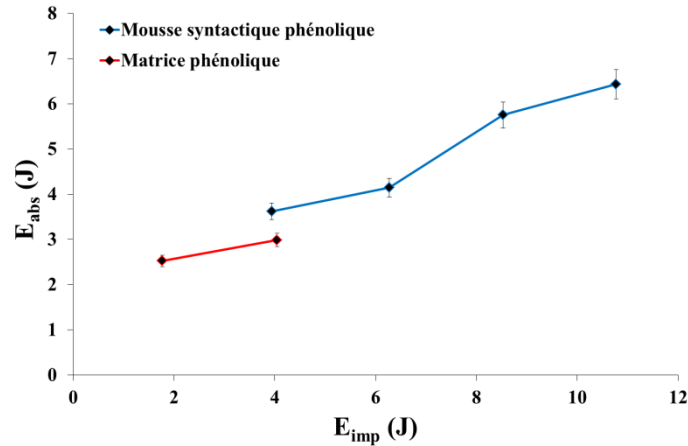


Figure 66 – Evolution de l'énergie absorbée en fonction de l'énergie d'impact pour la matrice et la mousse syntactique phénoliques à l'état brut.

De manière précise, pour la matrice, à 1,77 J, la Figure 67 montre que la zone d'impact ne présente aucune dégradation, ni même une déformation plastique de la matrice alors que la face inférieure présente une fissuration de faible épaisseur traversant tout l'échantillon. Cette différence sur l'aspect s'explique par le fait que le processus de choc par chute de masse sollicite la surface supérieure en compression, alors que la face inférieure est sollicitée en traction (Figure 68). Le matériau phénolique possède une résistance modérée en compression mais très faible en traction avec pas ou peu d'allongement à la rupture comme il a été montré dans les paragraphes précédents.

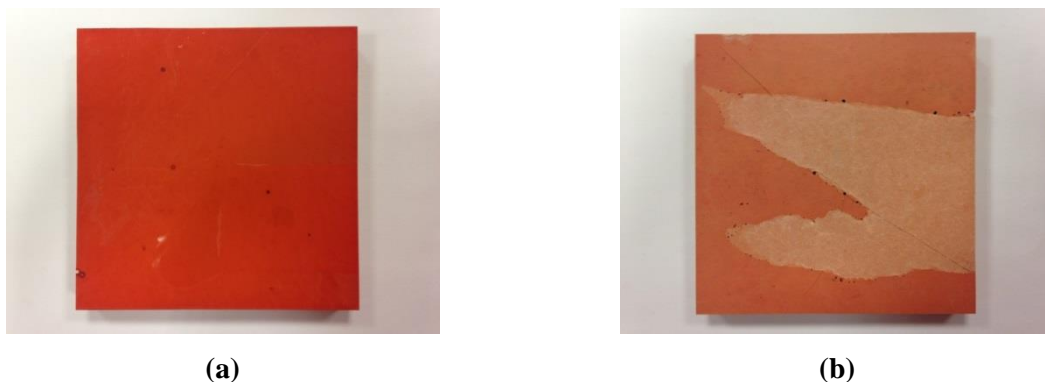


Figure 67 – Aspect et endommagement de (a) la face supérieure et (b) la face inférieure de la matrice phénolique à l'état brut sous l'impact d'une chute de masse à 1,77 J.

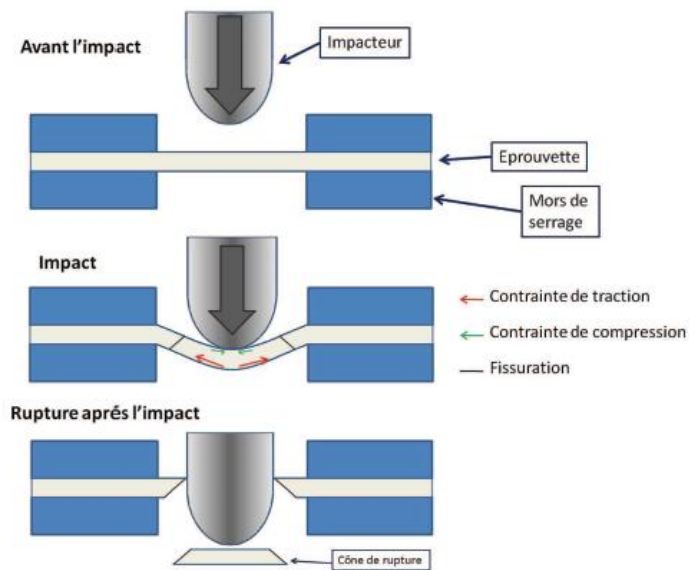


Figure 68 – Schématisation de l'impact [53].

A 4 J, la rupture est de caractère fragile et l'énergie restituée est quasi-nulle. Il apparaît des ruptures à 45° dans l'épaisseur du matériau, classiquement observé pour les matériaux présentant un comportement fragile (Figure 69). Ces ruptures se propagent avec l'apparition de fissures aux quatre extrémités du cône dont l'une est fatale à l'intégrité structurale du matériau avec scission en deux de l'éprouvette. L'observation microscopique (Figure 70), montre un faciès de rupture caractéristique d'un comportement fragile avec des dénivellations (rivières) de la matrice résultant de la coalescence de microfissures qui se sont amorcées puis propagées dans des plans adjacents.



Figure 69 – Observation visuelle de l'endommagement sur (a) la face supérieure et (b) la face inférieure de la matrice phénolique à l'état brut sous l'impact d'une chute de masse à 4 J.



**Figure 70 – Observation par microscopie (a) binoculaire et (b) numérique du faciès de rupture du cône de cisaillement pour la matrice phénolique à l'état brut sous l'impact d'une chute de masse à 4 J**

Pour la mousse syntactique à l'état brut, la performance au choc est meilleure. A 4 J, l'énergie absorbée augmente avec l'introduction de microsphères en verre creuses, indiquant une meilleure résistance au choc pour le composite. Sur le graphe représentant la corrélation entre l'évolution de l'énergie absorbée et l'énergie restituée en fonction de l'énergie d'impact (Figure 71), deux tendances sont observées.

Jusqu'à 6 J, les énergies absorbée et restituée augmentent avec l'énergie d'impact. Dans cette zone, l'énergie fournie par le choc est utilisée pour déformer élastiquement (énergie restituée) et plastiquement la mousse syntactique (énergie absorbée). L'endommagement aux faibles énergies n'est pas critique, il se présente au niveau du point d'impact sous la forme d'une « cuvette » de compression de plus en plus prononcée au fur et à mesure que  $E_{imp}$  augmente (Figure 72). Il s'agit de l'empreinte d'indentation de l'impacteur sur la surface, due à des contraintes de contact dépassant la limite élastique de la mousse syntactique et conduisant à une déformation plastique (densification par rupture de microsphères). A 6 J, de petites fissures non préjudiciables apparaissent au centre de la face inférieure. Ainsi par rapport à la matrice, la mousse syntactique présente un meilleur comportement au choc grâce à l'ajout des microsphères qui par micro- ou meso-endommagements (décohésions aux interfaces) ou agissant comme obstacles à la propagation des fissures (déviation de fissures) permettent d'augmenter l'énergie absorbée. Ce résultat est cohérent avec ce que différents auteurs ont pu observer surtout à haute fraction volumique [50, 54]. La propagation de la fissure est donc ralentie par une augmentation de la dissipation d'énergie par l'incorporation de microsphères (effet renforçant des charges).

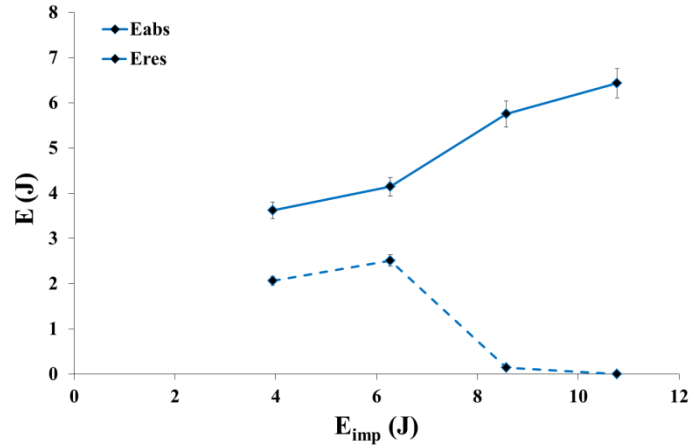


Figure 71 – Evolution de l'énergie absorbée et de l'énergie restituée en fonction de l'énergie d'impact pour la mousse syntactique phénolique à l'état brut.



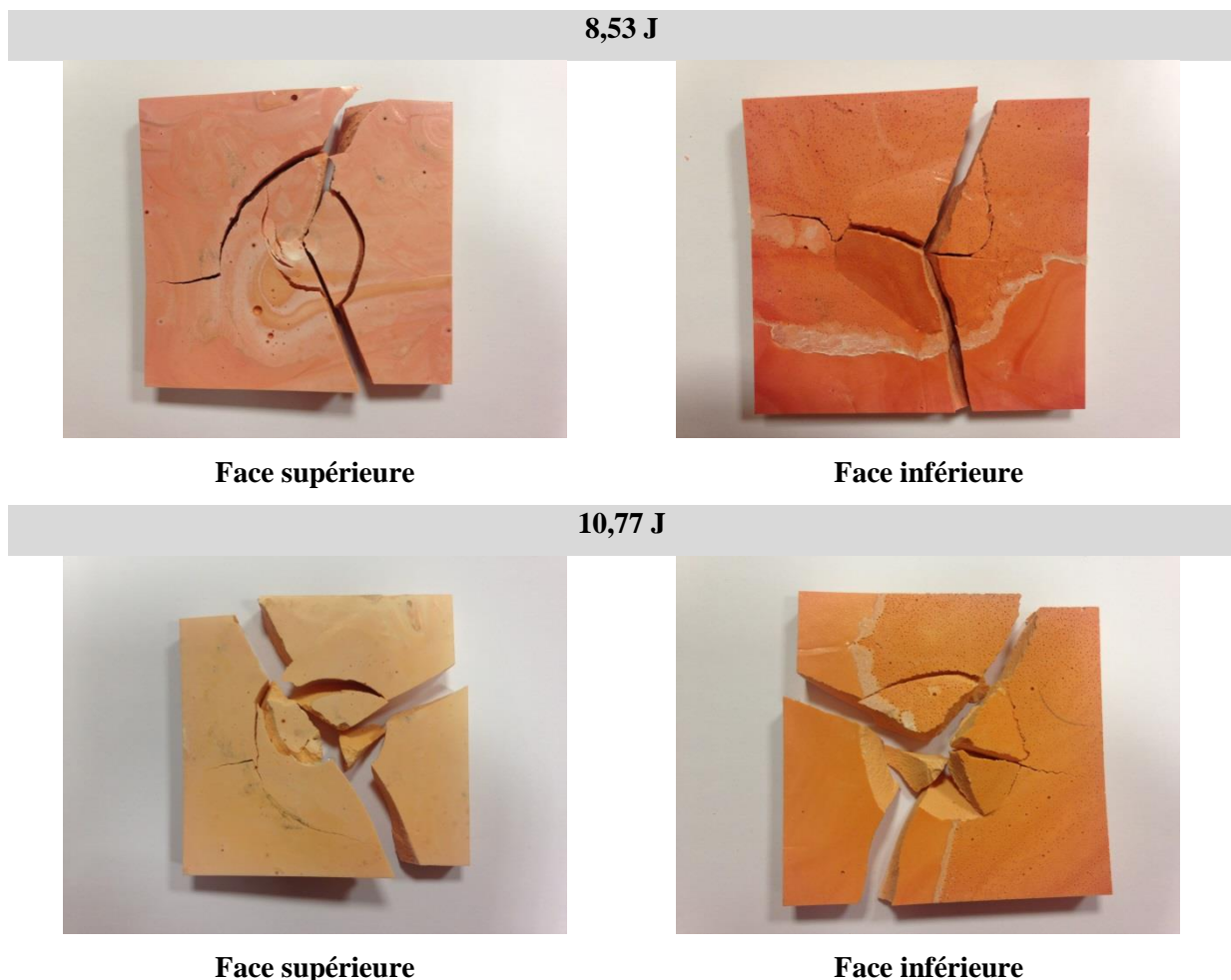
Figure 72 – Observation visuelle de l'endommagement sur (a) la face supérieure et (b) la face inférieure de la mousse syntactique phénolique à l'état brut sous l'impact d'une chute de masse à 6 J.

Au-delà de 6 J, l'énergie restituée diminue progressivement jusqu'à devenir nulle au-delà de 10 J. L'avancement de la perforation et de la formation du cône de rupture en cisaillement d'axe vertical et d'angle d'ouverture voisin de  $45^\circ$  s'accroît avec l'augmentation de l'énergie d'impact (Figure 73). En revanche, à la différence de la matrice, le phénomène d'écaillage par fissuration n'est pas total, les fragments sont parfois maintenus au reste de l'éprouvette. La présence de microsphères semble ralentir la propagation des fissures. Les images prises par microscopie numérique et MEB au niveau d'une fissure (Figure 74) montrent que les microsphères restent intactes et que les billes détournent la propagation de la fissure (rôle d'obstacles). Ce frein à la propagation de fissures est intéressant et laisse penser comme évoqué précédemment que l'interface est correcte. Il est possible que l'augmentation de l'adhésion charge-matrice puisse améliorer le processus mais si elle est trop forte l'effet inverse peut avoir lieu du fait de la rupture brutale possible de microsphères.

Le mode de rupture est donc passé de fragile à fragile/ductile entre la matrice et la mousse syntactique avec une meilleure dissipation de l'énergie pour cette dernière par le transfert de la charge aux microsphères. Elles permettent de limiter la propagation de la fissuration en surface rendant le

matériau chargé plus tenace. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus avec les autres types d'essai.

L'endommagement dû au cisaillement est plus sévère que celui dû à la compression car dans le premier cas, on assiste à une dégradation complète du matériau, alors que dans le deuxième cas l'endommagement est local. L'emploi du stratifié pourrait permettre de retarder la rupture en cisaillement de la mousse mais le cône et le phénomène d'écaillage représentent la dégradation la plus dangereuse pour la structure puisqu'elle peut entraîner la ruine complète par séparation des deux couches (âme et peau) [55]. Ce type de problème peut se rencontrer lors de l'impact d'une flamme jet fire.



**Figure 73 – Observation visuelle de l'endommagement sur la face supérieure et la face inférieure de la mousse syntactique phénolique à l'état brut sous l'impact d'une chute de masse à 8,53 J et 10,77 J.**

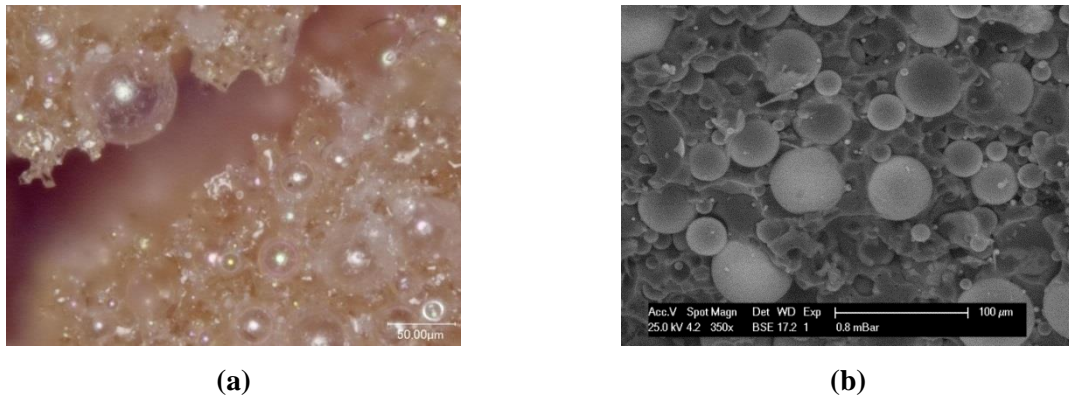


Figure 74 – Observation par (a) microscopie numérique et (b) MEB d’une fissure sur la face supérieure de la mousse syntactique phénolique à l’état brut sous l’impact d’une chute de masse à 10,77 J.

A l’état stabilisé, une baisse notable de la performance au choc pour la mousse syntactique est révélée aussi bien en termes d’absorption d’énergie qu’en termes de déformation. Une chute importante de l’énergie absorbée est observée pour les deux systèmes suite à l’impact d’une chute de masse à 4 J avec une diminution de 54 % pour la matrice et de 62 % pour le composite (Figure 75). Elles deviennent identiques avec respectivement 1,37 et 1,39 J pour le système non renforcé et le système renforcé. Leur comportement est similaire avec rupture en cisaillement à 45° dans l’épaisseur et écaillage multidirectionnel (Figure 76). Il apparaît clairement qu’une augmentation de la densité de réticulation fragilise le matériau. A l’état stabilisé, la mousse syntactique présente un comportement fragile pour des très faibles énergies. La diminution de l’aptitude de la matrice à se déformer de manière viscoélastique et viscoplastique et donc à dissiper l’énergie a pour conséquence une propagation rapide des fissures dans la matrice, dans les zones inter-billes ainsi qu’au niveau des interfaces. Les fissures sont plus lisses et plus droites comme si les microsphères ne constituent pas un réel obstacle à leur propagation (Figure 77). Le faciès de rupture pour la matrice phénolique (Figure 78) montre bien dès 4 J une rupture fragile avec dénivellations (rivières).

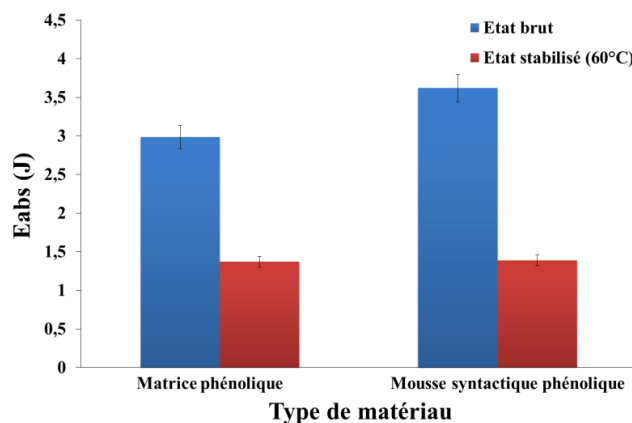


Figure 75 – Evolution de l’énergie absorbée entre l’état brut et l’état stabilisé (60°C) pour la matrice et la mousse syntactique phénoliques sous l’impact d’une chute de masse à 4 J.



Figure 76 – Observation visuelle de l’endommagement sur la face supérieure de (a) la matrice phénolique et de (b) la mousse syntactique phénolique à l’état stabilisé (60°C) sous l’impact d’une chute de masse à 4J.

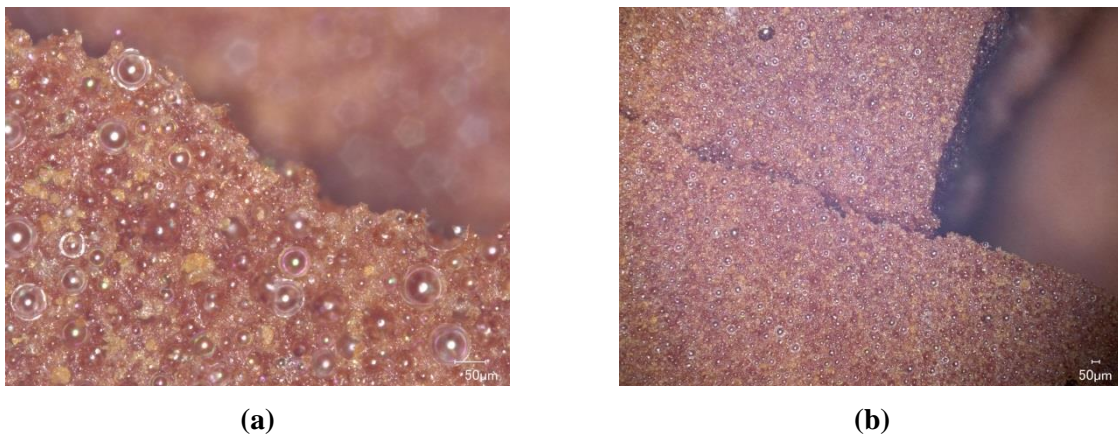


Figure 77 – Visualisation par microscopie numérique du faciès de rupture de la mousse syntactique phénolique à l’état stabilisé (60°C) sous l’impact d’une chute de masse à 4 J.

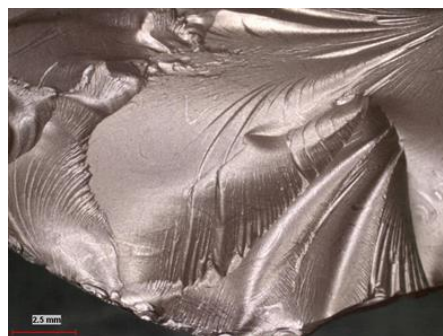


Figure 78 – Visualisation par microscopie binoculaire du faciès de rupture de la matrice phénolique à l’état stabilisé (60°C) sous l’impact d’une chute de masse à 4 J.

#### 4. CONCLUSION

Après mise en œuvre à température ambiante, les matériaux phénoliques évoluent avec le temps et/ou la température. Deux états ont été caractérisés : l’état dit brut après maturation à température ambiante

et un état stabilisé à 60°C jusqu'à stabilisation de la perte de masse. Cette température correspond à la température maximale pouvant être atteinte sur une plateforme en plein soleil.

La morphologie des matériaux a été analysée par tomographie 3D-RX et analyse MEB. Ces techniques ont montré le caractère poreux de la résine et de la matrice dans le composite. Dans ce dernier cas, des amas de billes au sein desquels les microsphères ne sont pas complètement imprégnées par la résine phénolique sont observées ainsi que des porosités de grande taille. En revanche il semble qu'il y ait peu des microsphères endommagées après fabrication.

Des analyses ATG ont mis en évidence une dégradation pour des températures plus faibles pour la mousse syntactique que pour la résine. Ce résultat a été attribué principalement à la sous-réticulation plus importante de la matrice que de la résine seule et des défauts dans la mousse. La post-cuisson associée au traitement recule cette température. L'analyse DMA a permis de montrer que le phénomène de fluage est limité.

Diverses analyses physiques, thermiques : masse volumique, chaleur spécifique, conductivité thermique, dilatation thermique et mécaniques monotones ont été réalisées. Le comportement expérimental a été comparé aux prévisions théoriques. En particulier, les modules expérimentaux quel que soit le mode de sollicitation sont plus faibles pour les matériaux renforcés que pour la matrice et seraient dus à une adhésion bille/matrice quasi-nulle (modèle de Sato-Furukawa). Les essais mécaniques monotones ont été menés jusqu'à rupture et complétés par des essais de choc. Pour les mousses, l'endommagement est beaucoup plus progressif que celui de la matrice pour l'état initial ; les billes jouent le rôle d'obstacles. Ce frein à la propagation de fissures laisse penser que même si l'adhésion n'est pas parfaite, l'interface est cependant suffisante pour jouer ce rôle. Le traitement thermique fragilise de manière notable la matrice probablement dû principalement à la post-cuisson et conduit à des ruptures brutales pour les deux matériaux.

Le Chapitre IV suivant sera consacré au comportement au feu.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Kim, H.S. and P. Plubrai, *Manufacturing and failure mechanisms of syntactic foam under compression*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004. **35**(9): p. 1009-1015.
2. Gupta, N., E. Woldesenbet, and P. Mensah, *Compression properties of syntactic foams: effect of cenosphere radius ratio and specimen aspect ratio*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004. **35**(1): p. 103-111.
3. Gupta, N., E. Woldesenbet, and Kishore, *Compressive fracture features of syntactic foams-microscopic examination*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(15): p. 3199-3209.
4. Karthikeyan, C.S., S. Sankaran, and Kishore, *Elastic behaviour of plain and fibre-reinforced syntactic foams under compression*. Materials Letters, 2004. **58**(6): p. 995-999.
5. Song, B., W. Chen, and D.J. Frew, *Dynamic compressive response and failure behavior of an epoxy syntactic foam*. Journal of composite materials, 2004. **38**(11): p. 915-936.
6. Tagliavia, G., M. Porfiri, and N. Gupta, *Analysis of particle-to-particle elastic interactions in syntactic foams*. Mechanics of Materials, 2011. **43**(12): p. 952-968.
7. d'Almeida, J.R.M., *An analysis of the effect of the diameters of glass microspheres on the mechanical behavior of glass-microsphere/epoxy-matrix composites*. Composites Science and Technology, 1999. **59**(14): p. 2087-2091.
8. Gladysz, G.M., et al., *Three-phase syntactic foams: structure-property relationships*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(13): p. 4085-4092.
9. Choqueuse, D., et al. *Recent progress in analysis and testing of insulation and buoyancy materials*. in *4th International Conference on Composite Materials for Offshore Operations (CMMO-4)*. 2005. Houston, Texas, U.S.A.
10. Adrien, J., et al., *Experimental study of the compression behaviour of syntactic foams by in situ X-ray tomography*. Acta Materialia, 2007. **55**(5): p. 1667-1679.
11. Gupta, N. and E. Woldesenbet, *Hygrothermal studies on syntactic foams and compressive strength determination*. Composite Structures, 2003. **61**(4): p. 311-320.
12. Gupta, N., R. Ye, and M. Porfiri, *Comparison of tensile and compressive characteristics of vinyl ester/glass microballoon syntactic foams*. Composites Part B: Engineering, 2010. **41**(3): p. 236-245.
13. Gupta, N. and V.C. Shunmugasamy, *High strain rate compressive response of syntactic foams: Trends in mechanical properties and failure mechanisms*. Materials Science and Engineering: A, 2011. **528**(25-26): p. 7596-7605.
14. Avena, A., *Comportement à long terme de matériaux composites en immersion à grande profondeur*. 1987, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris: Evry. p. 344.
15. Shunmugasamy, V., D. Pinisetty, and N. Gupta, *Viscoelastic properties of hollow glass particle filled vinyl ester matrix syntactic foams: effect of temperature and loading frequency*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(4): p. 1685-1701.
16. Nji, J. and G. Li, *A CaO enhanced rubberized syntactic foam*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008. **39**(9): p. 1404-1411.
17. Li, G., Y. Zhao, and S. Pang, *Analytical modeling of particle size and cluster effects on particulate-filled composite*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **271**(1-2): p. 43-52.
18. Nielsen, L.E., *Elastic modulus of syntactic foams*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983. **21**(8): p. 1567-1568.
19. Fine, T., H. Sautereau, and V. Sauvart-Moynot, *Innovative processing and mechanical properties of high temperature syntactic foams based on a thermoplastic/thermoset matrix*. Journal of Materials Science, 2003. **38**(12): p. 2709-2716.
20. Lemaitre, J., et al., *Mécanique des matériaux solides-3eme édition*. 2009: Dunod.
21. James, J.D., et al., *A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures*. Measurement Science and Technology, 2001. **12**(3): p. R1.
22. Kanagaraj, S. and S. Pattanayak, *Measurement of the thermal expansion of metal and FRPs*. Cryogenics, 2003. **43**(7): p. 399-424.
23. Lanza di Scalea, F., *Measurement of thermal expansion coefficients of composites using strain gages*. Experimental Mechanics, 1998. **38**(4): p. 233-241.
24. Finke, T.E. and T.G. Heberling, *Determination of thermal-expansion characteristics of metals using strain gages*. Experimental Mechanics, 1978. **18**(4): p. 155-158.
25. De Strycker, M., et al., *Measuring the thermal expansion coefficient of tubular steel specimens with digital image correlation techniques*. Optics and Lasers in Engineering, 2010. **48**(10): p. 978-986.

26. Montanini, R. and F. Freni, *A new method for the determination of the coefficient of thermal expansion of solid materials*.
27. Bing, P., et al., *Measurement of coefficient of thermal expansion of films using digital image correlation method*. Polymer Testing, 2009. **28**(1): p. 75-83.
28. Lin, T., N. Gupta, and A. Talalayev, *Thermoanalytical characterization of epoxy matrix-glass microballoon syntactic foams*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(6): p. 1520-1527.
29. Park, S., F. Jin, and C. Lee, *Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **402**(1-2): p. 335-340.
30. Shunmugasamy, V., D. Pinisetty, and N. Gupta, *Thermal expansion behavior of hollow glass particle/vinyl ester composites*. Journal of Materials Science, 2012. **47**(14): p. 5596-5604.
31. Yung, K.C., et al., *Preparation and properties of hollow glass microsphere-filled epoxy-matrix composites*. Composites Science and Technology, 2009. **69**(2): p. 260-264.
32. Phalippou, J., *Verres - Aspects théoriques*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2001. 15.
33. Liang, J.Z. and F.H. Li, *Measurement of thermal conductivity of hollow glass-bead-filled polypropylene composites*. Polymer Testing, 2006. **25**(4): p. 527-531.
34. Patankar, S.N. and Y.A. Kranov, *Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(6): p. 1361-1366.
35. Park, Y., J. Kim, and J. Lee, *Prediction of Thermal Conductivity of Composites with Spherical Microballoons*. MATERIALS TRANSACTIONS, 2008. **49**(12): p. 2781-2785.
36. Porfiri, M., N.Q. Nguyen, and N. Gupta, *Thermal conductivity of multiphase particulate composite materials*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(6): p. 1540-1550.
37. Kyo, M., et al., *Effective thermal conductivity of composite foam*. Heat Transfer-Japanese Research, 1995. **23**(3).
38. Maire, E., et al., *On the Application of X-ray Microtomography in the Field of Materials Science*. Advanced Engineering Materials, 2001. **3**(8): p. 539-546.
39. Zhang, L. and J. Ma, *Effect of coupling agent on mechanical properties of hollow carbon microsphere/phenolic resin syntactic foam*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(8): p. 1265-1271.
40. Wirth, E., F. Guitteny, and C. Mathonat, *Thermogravimétrie*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2014. 24.
41. Mouritz, A.P. and A.G. Gibson, *Thermal Decomposition of Composites in Fire*, in *Fire Properties of Polymer Composite Materials*. 2006, Springer Netherlands. p. 19-58.
42. Bouajila, J., et al., *Phenolic resins (IV). Thermal degradation of crosslinked resins in controlled atmospheres*. Polymers & polymer composites, 2003. **11**(5): p. 345-357.
43. De Ponte, F. and S. Klarsfeld, *Conductivité thermique des isolants*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2002. 21.
44. Flament, C., et al. *Local Strain and Damage Measurements on a Composite with Digital Image Correlation and Acoustic Emission*. in *EWSHM-7th European Workshop on Structural Health Monitoring*. 2014.
45. AFNOR, *NF EN ISO 178 - Plastiques - Détermination des propriétés en flexion* 2011.
46. Krawczak, P., *Essais mécaniques des plastiques - Caractéristiques instantanées*, ed. T.d. l'Ingénieur. 1999. 20.
47. Kishore, R. Shankar, and S. Sankaran, *Short-beam three-point bend test study in syntactic foam. Part III: Effects of interface modification on strength and fractographic features*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **98**(2): p. 687-693.
48. Choqueuse, D., *Experimental study and analysis of the mechanical behaviour of syntactic foams used in deep sea*. 2012, Université de Franche-Comté.
49. Cordell, T.M. and P.O. Sjoblom, *Low velocity impact testing of composites*. Technomic Publishing Company, Inc, 1986: p. 297-312.
50. Viot, P., K. Shankar, and D. Bernard, *Effect of strain rate and density on dynamic behaviour of syntactic foam*. Composite Structures, 2008. **86**(4): p. 314-327.
51. Wouterson, E., et al. *Fracture toughness and impact resistance of syntactic foam*. in *ANTEC-CONFERENCE PROCEEDINGS-*. 2003.
52. Wouterson, E.M., et al., *Fracture and impact toughness of syntactic foam*. Journal of cellular plastics, 2004. **40**(2): p. 145-154.
53. Roche, N., *Comportement vibro-acoustique de matériaux et structures à base de poudrettes de pneumatiques recyclés*. 2010, Ecole Centrale de Lyon.
54. Chittineni, K., *Functionally Gradient Syntactic Foams*. 2009, Jawaharlal Nehru Technological University, India.

55. Berthelot, H., *Comportement sous sollicitations dynamiques de composites à âme mousse : Mécanismes d'endommagement*. 1997. p. 1 vol (134 p.).

# **Chapitre IV : Evaluation de la performance au feu des mousses syntactiques phénoliques**



1.	DECOMPOSITION THERMIQUE DES MATERIAUX COMPOSITES AU FEU .....	197
1.1.	Combustion et dégradation thermique des matériaux polymères.....	197
1.1.1.	Généralités.....	197
1.1.2.	Cas des résines phénoliques .....	200
1.2.	Utilisation de renfort.....	206
1.3.	Les retardateurs de flamme .....	207
1.3.1.	Généralités.....	207
1.3.2.	Critères de sélection des retardateurs de flammes.....	208
2.	METHODES EXPERIMENTALES.....	209
2.1.	Analyses des effluents gazeux par spectrométrie infrarouge et par couplage GC- spectrométrie de masse.....	209
2.2.	Test au feu .....	210
2.3.	Techniques de caractérisation du bouclier carbone.....	213
3.	CARACTERISATION DES PROPRIETES DE REACTION AU FEU.....	214
3.1.	Toxicité des effluents gazeux de la dégradation thermique des matériaux phénoliques .	214
3.2.	Résistance et intégrité structurale au feu.....	218
3.2.1.	Stabilité thermique.....	218
3.2.1.1.	Influence du taux de microsphère en verre creuses.....	218
3.2.1.2.	Effet du retardateur de flamme.....	229
3.2.2.	Caractérisation du bouclier carbone .....	231
3.2.2.1.	Approche chimique des caractéristiques du bouclier carbone.....	231
3.2.2.1.1.	Infra-rouge à Transformée de Fourier .....	231
3.2.2.1.2.	Spectroscopie Raman .....	232
3.2.2.1.3.	Diffraction des Rayons X.....	233
3.2.2.2.	Etude de la force du char.....	234
4.	CONCLUSION .....	236
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	238



Afin d'évaluer de manière complète la mousse syntactique phénolique d'une formulation retenue, ce chapitre est dédié à l'étude de son comportement au feu. Dans un premier temps, il décrit de manière générale la décomposition thermique des matériaux composites au feu en portant un intérêt sur la résine phénolique. Ensuite, une démarche d'analyse de la toxicité des gaz de dégradation issue de la pyrolyse de la mousse syntactique a été proposée. Puis, un banc d'essai au feu a été développé afin de caractériser sa résistance au feu en analysant l'influence du taux volumique de microsphères et l'effet du retardateur de flamme choisi. Enfin, les propriétés chimiques, mécaniques et thermiques des résidus carbonés formés ont été caractérisées.

### 1. DECOMPOSITION THERMIQUE DES MATERIAUX COMPOSITES AU FEU

#### 1.1. Combustion et dégradation thermique des matériaux polymères

##### 1.1.1. Généralités

Le processus de combustion des matériaux polymères est un processus physico-chimique complexe, comportant de nombreuses étapes dont certaines sont encore inexplorées (Figure 1) [1-3]. On distingue principalement quatre étapes qui sont respectivement l'échauffement, la décomposition, l'inflammation et la propagation. Le polymère est susceptible de s'enflammer au voisinage d'une source de chaleur au contact de l'air. L'échauffement provoque une dégradation du matériau qui libère des gaz combustibles. En présence d'un comburant comme l'oxygène de l'air, et lorsque la température est suffisante, l'inflammation se produit. Une forte réaction exothermique dégage alors de la lumière et de la chaleur alimentant le foyer de combustion.

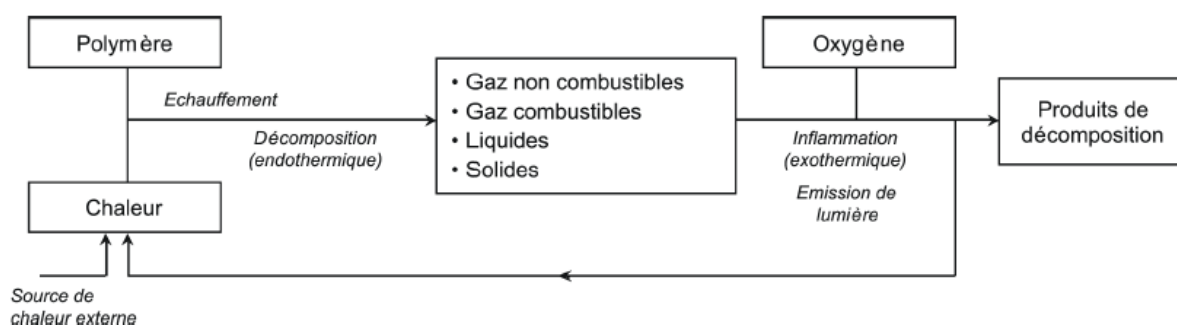
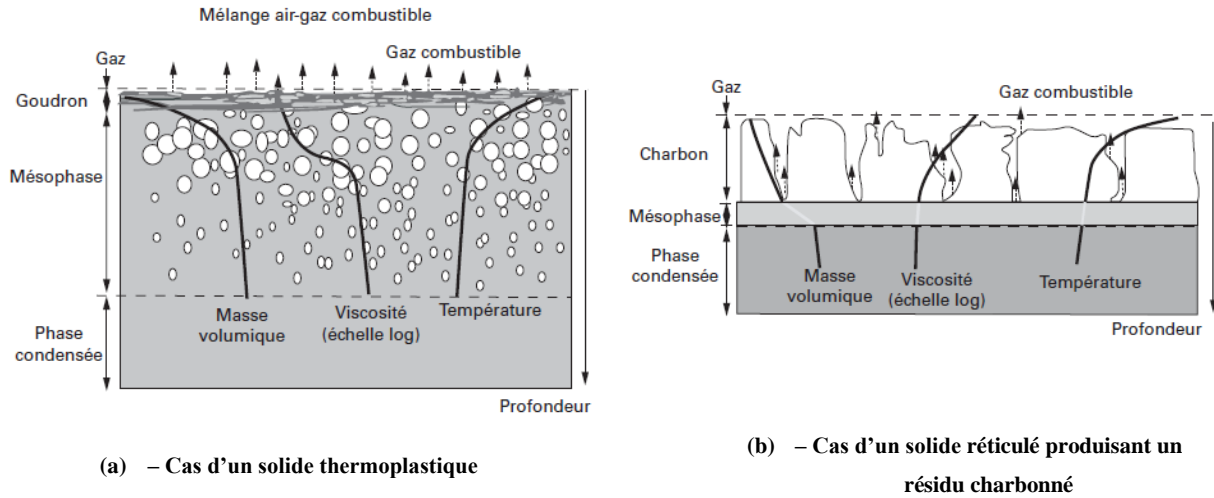


Figure 1 – Schéma du procédé de combustion d'un polymère soumis à une source de chaleur externe [2].

Selon les conditions de l'incendie et selon le moment du développement du feu, l'un ou l'autre des modes peut être prédominant.

Le processus de combustion engendre des produits de décomposition très variés dont la toxicité dépend de la composition du polymère et s'accompagne de fumées qui sont un mélange de composés solides et liquides, aliphatiques et aromatiques, issus de la pyrolyse.

Deux processus de transformation d'un solide en gaz combustibles ou non peuvent être mis en évidence suivant la nature du polymère [4]. Ces processus sont présentés sous forme de schéma pour les solides thermoplastiques et pour les solides produisant un résidu charbonné dans la Figure 2.



(a) – Cas d'un solide thermoplastique

(b) – Cas d'un solide réticulé produisant un résidu charbonné

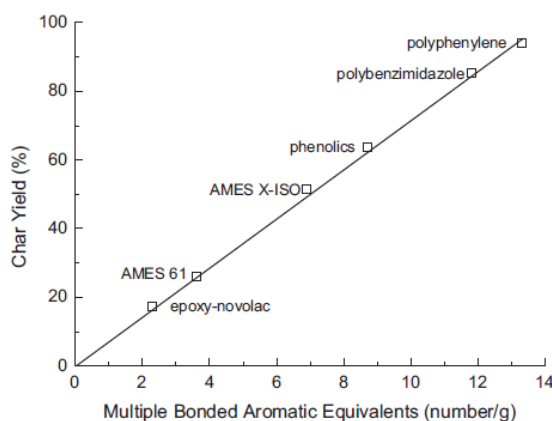
**Figure 2 – Processus physique et chimique de décomposition d'un matériau polymère [4].**

La Figure 2 – (a) présente le comportement caractéristique d'un solide thermoplastique dont une face est exposée à l'action de la chaleur. La température pénètre en profondeur par conduction et engendre des transformations physiques et chimiques. L'épaisseur, objet de transformations, est appelée « mésophase ». Dans celle-ci, des bulles de gaz se forment au sein d'une phase condensée dont la viscosité diminue avec la température. En surface, les bulles éclatent et libèrent des gaz combustibles qui pourront alimenter la flamme. Si des fractions demeurent non gazéifiées, celles-ci forment alors des goudrons visqueux qui s'accumulent en surface.

La Figure 2 – (b) présente le comportement caractéristique d'un solide produisant un résidu charbonné. La combustion de polymères impliquant des réactions de réarrangement et/ou de réticulation conduit à la formation d'un résidu charbonné communément appelé char. Le front de pénétration d'un niveau de température suffisant pour décomposer le matériau initial, forme alors une mésophase bien moins épaisse que dans le cas du solide thermoplastique. Dans cette zone parfois appelée « front de pyrolyse » a lieu la transformation du solide initial en char et en gaz combustibles. Les gaz formés migrent à travers le char, qui est une structure poreuse. Celui-ci forme un écran à la pénétration de la chaleur, si bien qu'un équilibre peut s'établir entre le flux de chaleur incident et l'épaisseur du charbon, ce qui stoppe la propagation du front de pyrolyse.

Le taux de charbonnement intrinsèque dépend du taux d'aromaticité du polymère [5]. Les polymères dont les noyaux aromatiques se trouvent sur des chaînons latéraux tels que le polystyrène ne donnent aucun charbonnement [6]. En revanche, les polymères comportant des noyaux aromatiques dans la

chaîne principale sont partiellement convertis en structure charbonnée par réorganisation et déhydrogénation. Parker et Kourtides [7] ont montré que le taux de charbonnement augmente linéairement avec la concentration en groupements aromatiques dans le squelette du polymère (Figure 3). Cela s'explique par la présence de nombreuses liaisons C-C aromatiques qui ont une forte énergie de liaison. Plusieurs polymères possèdent un taux de charbonnement élevé tels que les résines thermodurcissables hautement aromatiques (polyimides, époxy-novolacs, phénoliques, esters cyanates) et certains thermoplastiques (PEEK, polysulfure de phénylène, polyoxyde de phénylène).



**Figure 3 – Relation entre teneur en aromatique et le taux de charbonnement de polymères [7].**

La formation d'une couche de char paraît être un bon moyen de protection contre l'incendie. Les polymères possèdent ainsi généralement un délai d'inflammation plus long, un dégagement de chaleur plus faible et génèrent moins de fumées et de gaz toxiques. La Figure 4 montre l'évolution de l'indice limite d'oxygène (ILO) en fonction du taux de charbonnement pour divers polymères et leur composite. L'ILO est un paramètre mesuré qui permet de déterminer la concentration minimale en oxygène nécessaire pour entretenir la combustion d'un matériau en position verticale, avec un allumage en haut de l'échantillon. Ce critère est souvent utilisé pour classer l'inflammabilité des matériaux. Les valeurs de ILO augmentent avec le taux de charbonnement car le char diminue l'inflammabilité du matériau de plusieurs façons [5] :

- Dans de nombreux cas, le char agit en tant que couche isolante car sa conductivité thermique est inférieure à celle du matériau vierge en raison de son caractère poreux. Il limite ainsi la conduction de la chaleur vers le matériau vierge sous-jacent et ralentit le phénomène de décomposition de ce dernier. L'épaisseur du char augmentant, la vitesse de la décomposition devient progressivement plus lente jusqu'à amener à l'auto-extinction du matériau.
- Le char peut également améliorer la résistance au feu en limitant l'accès de l'oxygène de l'air dans la zone de décomposition.

- Le char peut agir comme une barrière contre le flux des matières volatiles de la zone de décomposition ce qui retarde l'inflammation, ralentit la propagation de la flamme et réduit le dégagement de chaleur. Dans certains matériaux, les matières volatiles peuvent se retrouver piégées sous forme de bulles de gaz, qui se solidifient en se refroidissant en une structure charbonneuse hautement poreuse.

Le char est donc efficace s'il forme une structure en réseau continu cohésive qui possède une faible conductivité thermique et limite le transport des gaz. Il doit adhérer fortement au matériau sous-jacent pour éviter tout risque d'écaillage, de délaminage au risque d'exposer directement le matériau vierge au feu. Un char de structure discontinue contenant des craquelures et des fissures offre une voie pour la libération de substances volatiles inflammables dans la flamme, ce qui réduit ainsi l'efficacité de la couche de char pour garantir une protection contre l'incendie.

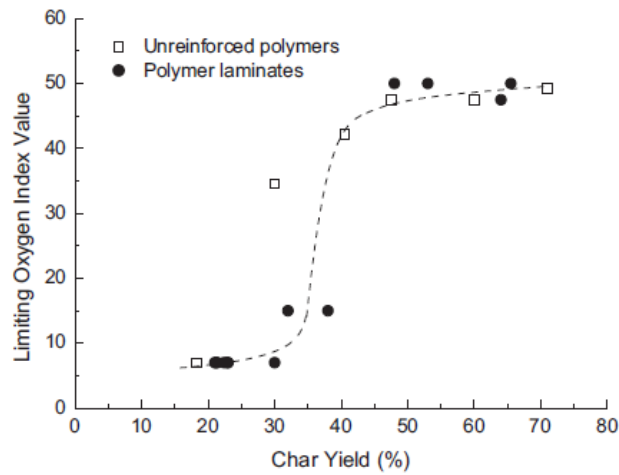


Figure 4 – Effet du taux de charbonnement sur l'indice limite d'oxygène (ILO) de polymères et leur composite.

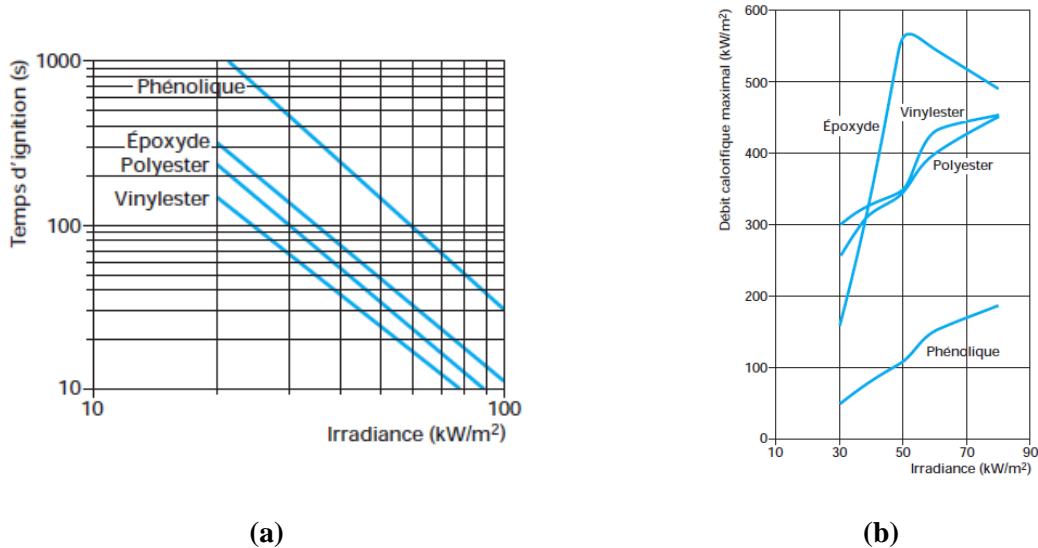
### 1.1.2. Cas des résines phénoliques

Les matériaux phénoliques présentent une bonne tenue à la chaleur grâce à leur structure aromatique, conférant un fort taux de carbone à 60-63 % [8, 9]. N'étant pas fusibles, ils ne produisent pas de gouttes enflammées. Ils ont la tendance naturelle à la carbonisation et ont la particularité de dégager de très faible quantité de fumées et d'émanations toxiques (Tableau 1).

Matériau	Débit moyen de fumées	Quantité de CO	Indice de toxicité
	(ISO 5660 -50 kW/m <sup>2</sup> )	(ISO 5660 -50 kW/m <sup>2</sup> )	(NES 713)
Polyester	8,3 m/s	0,6 kg/s/m <sup>2</sup>	1,5
Vinylester	10,3 m/s	0,7 kg/s/m <sup>2</sup>	1,2
Epoxyde	11,2 m/s	0,8 kg/s/m <sup>2</sup>	1,2
Phénolique	0,8 m/s	1,0 kg/s/m <sup>2</sup>	1,0

**Tableau 1 – Propriétés relatives à la réaction au feu de composites à base de résine thermodurcissable et de fibres de verre (50 %) [1].**

Leur temps d'inflammation comparé à celui d'autres matrices polymériques est plus faible (Figure 5 – (a)) ainsi que leur débit calorifique libéré, ce qui limite leur contribution à la propagation de l'incendie (Figure 5 – (b)).



**Figure 5 – Temps d'ignition et débit calorifique en fonction de l'irradiance de composites (50 % fibres de verre) à base de résine thermodurcissable, mesuré au cône calorimètre (épaisseur de l'échantillon 3 mm ; ISO 5660) [1].**

Leur mode de dégradation en fait un système idéal pour la protection contre les flammes.

- **Modèle chimique**

Lorsque la température augmente, le polymère réticulé conserve sa rigidité, puis environ au-delà de 300°C, il se décompose. La dégradation thermique met en jeu plusieurs mécanismes [10-12]. Les suivis de perte de masse en fonction de la température montrent généralement une évolution en plusieurs étapes. Trois étapes majeures proposées par Trick et Saliba (utilisation de la spectroscopie FTIR) sont observées après le départ d'eau (initialement présente et issue de la post-réticulation) et de composés résiduels (formaldéhyde, phénol) entre la température ambiante et 300°C :

- Entre 300 et 550°C, la scission des noyaux benzéniques par rupture de ponts méthylène entraîne l'élimination de phénols et de crésols, ainsi que le départ d'eau par réticulation entre les fonctions alcools des cycles benzéniques et les ponts méthylènes de la résine (Figure 6) ;

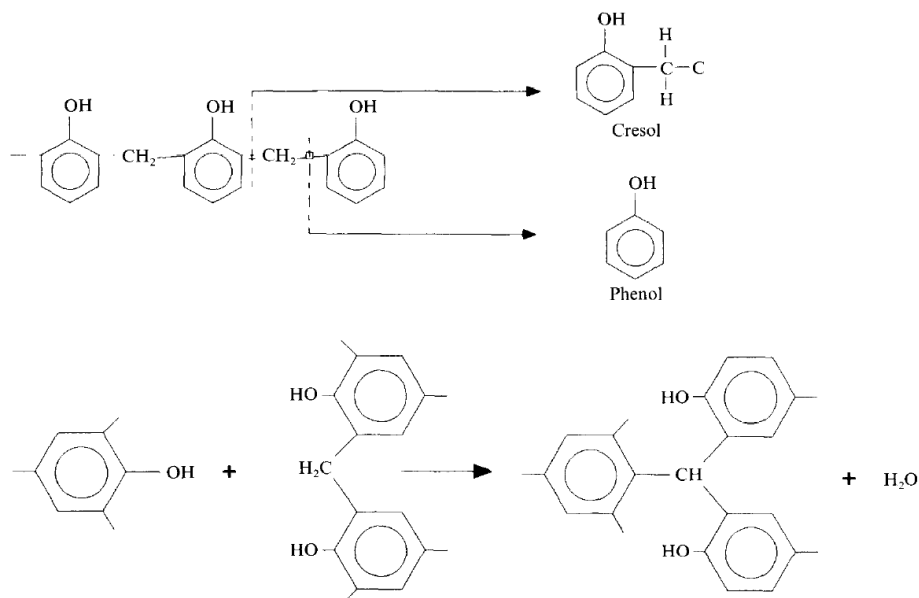


Figure 6 – Mécanismes de pyrolyse entre 300 et 550°C : rupture et condensation au niveau des ponts méthyléniques [12].

- De 400 à 800°C, deux fonctions phénoliques forment une fonction éther et de l'eau ; de l'hydrogène est également produit suite à la déshydrogénation des ponts -CH- et -CH<sub>2</sub>-. Les produits des réactions précédentes (H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>) commencent également à réagir avec les ponts méthyléniques. La structure de la résine évolue vers des cycles aromatiques directement reliés par une liaison C-C après élimination des ponts méthyléniques -CH<sub>2</sub>- sous forme de H<sub>2</sub> et monoxyde de carbone CO par réaction avec l'eau d'une part, et sous forme de méthane CH<sub>4</sub> par réaction avec le dihydrogène H<sub>2</sub> d'autre part (Figure 7) ;

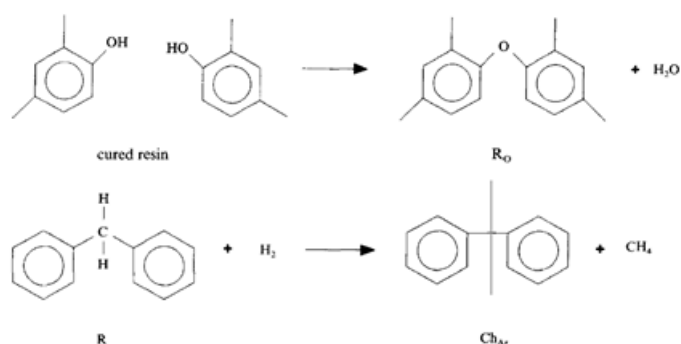
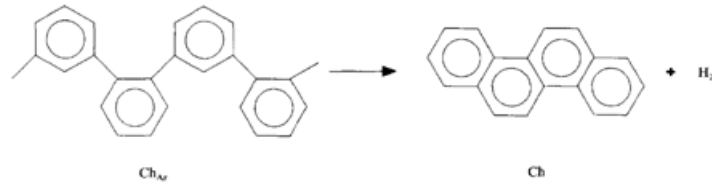


Figure 7 – Mécanismes de pyrolyse entre 400 et 800°C : formation des ponts éthers et déshydrogénation des ponts méthyléniques [12].

- Entre 560 et 900°C, la déshydrogénation de la structure carbonée entraîne la coalescence des cycles aromatiques avec formation de H<sub>2</sub> (Figure 8).

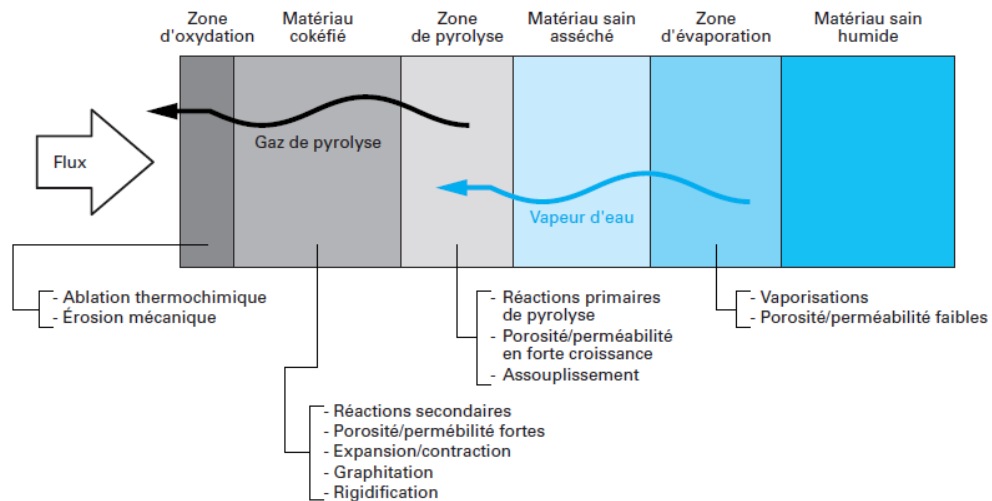


**Figure 8 – Mécanismes de pyrolyse entre 560 et 900 °C : déshydrogénation de la structure carbonée [12].**

Ces mécanismes soulignent l'importance de l'eau dans le schéma réactionnel, successivement produit formé et réactif et le grand nombre de réorganisation des liaisons chimiques. Pendant la pyrolyse, il y a donc dégagement de vapeur d'eau, de gaz carbonique, de monoxyde de carbone et en très faible quantité, du formaldéhyde, du phénol, des hydrocarbures (méthane, benzène, toluène) et d'oxydes dérivant de résidus de catalyseur.

A ce stade, il y a carbonisation avec formation d'une structure charbonneuse poreuse qui isole et protège le matériau sous-jacent. Son caractère très léger et poreux en fait un excellent isolant thermique [13]. Le matériau sous l'effet de la température a donc évolué sur le plan morphologique (apparition de porosités) et chimique (apparition de char) et par voie de conséquence sur les plans mécanique et thermique.

Pour un matériau phénolique subissant un échauffement en surface, l'état actuel des connaissances permet de proposer une structuration du matériau en six zones, schématisée Figure 9 [11].



**Figure 9 – Structuration d'un matériau phénolique soumis à un flux gazeux à haute température [11].**

Ces zones, en partant de la surface soumise aux flux thermique, sont les suivantes :

- la zone d'oxydation c'est-à-dire la zone où le matériau carbonisé est en contact avec le flux et subit donc l'ablation thermochimique et l'érosion mécanique en fonction de l'intensité de la flamme.

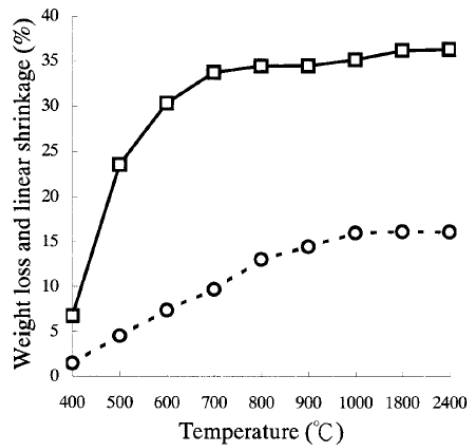
- le matériau complètement dégradé ou charbonnisé ;
- le matériau en cours de décomposition thermique, ou zone de pyrolyse de la matrice ;
- le matériau sain asséché ;
- la zone de désorption/évaporation de l'eau et autres produits ;
- le matériau sain dit humide car contenant de l'eau de polycondensation non évacuée lors de la fabrication, à basse température ;

Cette schématisation ne préjuge pas des épaisseurs relatives des différentes zones. En outre, les zones d'évaporation et de pyrolyse, ainsi que la zone charbonnisée progressent au cours du temps dans l'épaisseur du matériau. De façon idéale, ces phénomènes doivent être pris en compte dans un bon modèle de comportement.

- **Microstructure et porosité**

La pyrolyse de la matrice phénolique donne un carbone vitreux (nature amorphe) résultant de la conservation, d'une grande partie du squelette carboné non ordonné du polymère d'origine, ainsi que de l'absence de mobilité des atomes de carbone. Il contient également des petits domaines graphitiques selon les conditions de pyrolyse et la nature de la résine phénolique [14-17]. La graphitisation est plus ou moins accentuée suivant la réorganisation structurale des atomes de carbone amorphe.

La pyrolyse de matrices phénoliques s'accompagne de nombreux phénomènes concomitants : transformation chimique de la résine, dégagements gazeux importants, et également d'un retrait volumique comme le montre la Figure 10 entraînant des variations dimensionnelles.



**Figure 10 – Perte massique (□) et retrait linéaire (○) d'une résine phénolique en fonction de la température de traitement thermique [15].**

L'augmentation de pression due au dégagement de produits gazeux peut conduire à l'apparition de fissures favorisée par la formation de microcavités. Ce phénomène est surtout associé à l'évaporation/expansion rapide de l'eau piégée ou produit par post-réticulation dans la matrice phénolique (Figure 11).

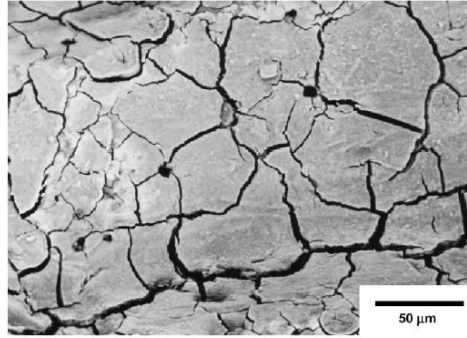


Figure 11 – Image MEB présentant les multiples fissures d’un composite phénolique en raison de la vaporisation de l’eau pendant l’exposition au feu [18].

La contraction chimique à la formation du char favorise également cette fissuration. Ces transformations structurales sont fortement dépendantes du taux d’eau initial et de la vitesse de chauffe [19]. Ces défauts entraînent donc une diminution des performances structurelles et mécaniques du char pouvant compromettre le rôle protecteur du bouclier carboné.

• **Propriétés mécaniques**

L’étude des propriétés mécaniques du char et, en particulier sa stabilité lorsqu’il est soumis à des contraintes externes, est très importante. Lors d’un incendie, le bouclier protecteur peut être détruit soit par l’action de la flamme, soit par l’action d’un facteur externe tel que par exemple le vent. Malgré une meilleure résistance au feu, une étude [20] a montré que la résistance à la traction et à la flexion post-incendie d’un composite phénolique devient similaire aux composites de résines thermodurcissables classiques tels que le polyester ou le vinylester. La formation d’un char poreux peut compromettre sa fonction protectrice. Il faut que l’intégrité structurale et la cohésion du résidu carboné soient suffisamment forte pour assurer une tenue au feu le plus longtemps possible.

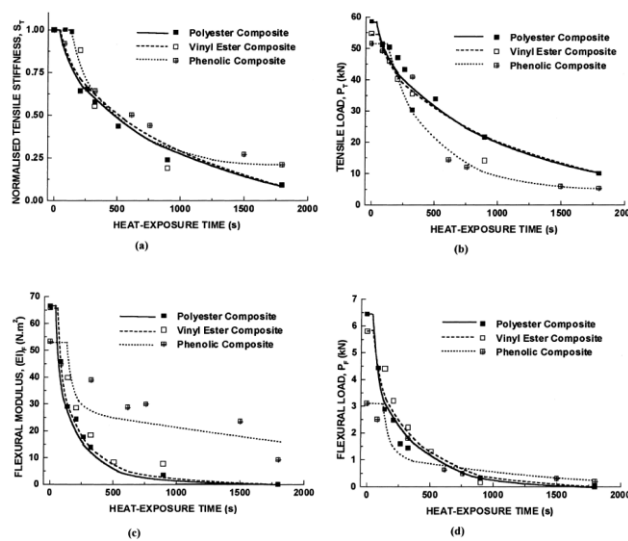
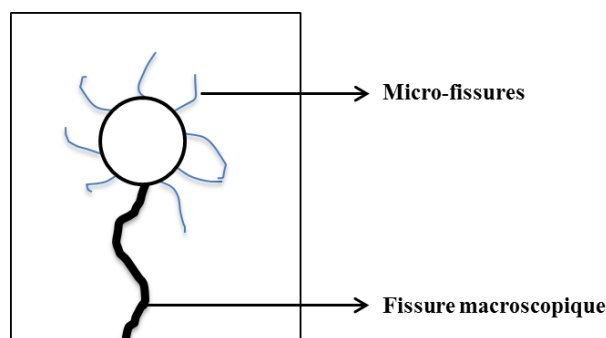


Figure 12 – Effet de la durée d’exposition à la chaleur sur les propriétés mécaniques post-incendie de composites à fibres de verre [27].

### 1.2. Utilisation de renfort

Il est possible d'améliorer le comportement au feu des polymères par l'utilisation de renfort tel que des fibres « hautes performances » (fibres de verre, de carbone ou d'aramides) [1] ou des microsphères creuses. Le choix du type et de la nature du renfort est un paramètre important qui dictera le comportement au feu du matériau composite résultant de l'association de ces deux phases. Pour un matériau isolant, le choix de renfort dépend de la conductivité thermique recherchée. Les microsphères en verre creuses présentent l'avantage d'absorber la chaleur et de limiter la diffusion de l'énergie thermique transmise à travers le matériau.

De manière générale, l'ajout de renforts permet de limiter la propagation de fissures et rendre ainsi le matériau plus résilient. La résilience est la capacité du matériau à absorber de l'énergie quand il se déforme. Ainsi, une microsphère creuse, à la rencontre d'une fissure, permet la formation de microfissures autour d'elle ce qui conduit, par dissipation d'énergie, à l'arrêt ou le ralentissement des fissures (Figure 13). De fait, l'introduction de renforts favorise un endommagement plus diffus (matériau multi-endommagé : rupture de l'interface, micro-fissures, rupture du renfort...) et constitue donc un obstacle à la propagation de fissures.



**Figure 13 – Formation de micro-fissures par dissipation d'énergie à l'ajout de microsphères permettant un frein à la propagation de fissures.**

Ce transfert de charge est bien entendu largement conditionné par la réponse mécanique de la zone de contact entre le renfort et la matrice, autrement dit de l'interface. Si l'adhésion entre le renfort et la matrice est faible, ces deux phases sont totalement dissociées dans l'incendie et le renfort pourra jouer le rôle de « ponts thermiques » et ainsi conduire à une propagation de l'incendie [1]. De plus, la pyrolyse de la résine phénolique génère un retrait volumique susceptible de créer des contraintes aux interfaces. Les traitements de surfaces des renforts conduisant au greffage de fonction réactive s'avèrent également être une solution de choix dans l'amélioration de l'adhésion entre le renfort et la matrice polymère (exemple des silanes entre un renfort en verre et une matrice phénolique).

D'autre part, l'addition de renfort dispersé dans la matrice phénolique est un moyen de contrôler le retrait matriciel en diminuant le taux global de résine.

Enfin, la matrice se doit de posséder un taux de carbone aussi élevé que possible, de façon à lier le renfort lors de la pyrolyse avec du char solide d'où le choix de la résine phénolique.

### 1.3. Les retardateurs de flamme

#### 1.3.1. Généralités

Ignifuger un matériau consiste à le traiter de façon à ce que le triangle du feu schématisé dans la Figure 14 soit perturbé.

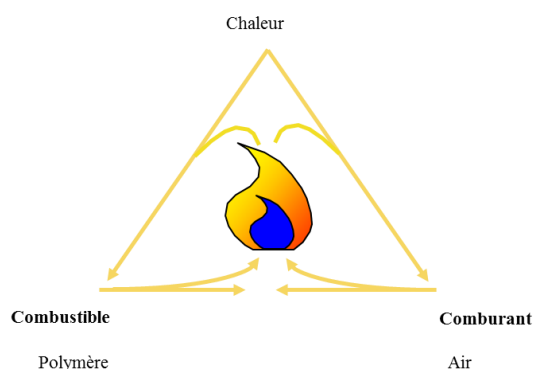


Figure 14 – Triangle du feu.

Deux stratégies de recherche peuvent être envisagées. La première consiste à développer de nouveaux polymères intrinsèquement ignifuges. La seconde consiste à mettre au point de nouvelles formulations « retard au feu » en utilisant des additifs retardateurs de flamme. Cette seconde voie présente, pour les industriels, un plus grand intérêt, car elle n'implique qu'une modification a posteriori du matériau. Les additifs retardateurs de flamme (RF) peuvent présenter plusieurs modes d'action :

- en phase gazeuse :
  - Inhibition des réactions radicalaires de propagation de la flamme, à l'origine du ralentissement de la réaction de combustion ;
  - Dilution des produits gazeux combustibles de dégradation avec des gaz inertes non inflammables ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ...).
- en phase condensée :
  - Refroidissement du substrat à une température inférieure à celle entretenant le processus de combustion avec des composés qui induisent une décomposition endothermique ;
  - Développement des effets barrières (char, phénomène d'intumescence...) en isolant le substrat de la flamme et de l'oxygène et freinant également l'émission des gaz de dégradation du polymère vers l'extérieur.

Il existe un certain nombre de RF : RF halogénés, hydroxydes métalliques, argiles, oxydes métalliques, RF phosphorés, RF borés, nanotubes de carbones... Leurs modes d'action sont complexes durant lesquels plusieurs phénomènes peuvent se produire simultanément [1-3, 21]. Par exemple, un RF se décomposant par une réaction endothermique peut diluer les gaz combustibles par la formation de gaz inerte.

Une autre méthode pour améliorer le comportement au feu des matériaux composites consiste à utiliser des revêtements intumescents [2, 21, 22]. Lorsqu'un matériau intumescent est soumis à un flux de chaleur (au cours de sa dégradation thermique), il développe en surface un bouclier carboné expansé. La couche généralement alvéolaire lui permet d'agir comme un isolant thermique protégeant ainsi le substrat sous-jacent.

### *1.3.2. Critères de sélection des retardateurs de flammes*

Contrairement à la plupart des additifs, les retardateurs de flamme RF peuvent sensiblement altérer les propriétés des polymères. Les critères de sélection des retardateurs de flammes sont basés notamment sur [23] :

- leur facilité de mise en œuvre dans le polymère
- leur compatibilité et leur capacité à préserver les propriétés physiques du matériau
- leur impact sur la santé et l'environnement lors de la production de fumée et de produits de combustion :

La résine phénolique étant prédisposée à la carbonisation et produisant peu de fumées et de gaz toxiques, la recherche se fait sur le moyen de rendre le char plus cohésif, moins friable. Les additifs solides sont à éliminer afin de conserver la coulabilité du mélange résine phénolique/microsphères de verre et préserver les propriétés mécaniques du matériau. Ainsi, les hydroxydes minéraux doivent être incorporés en grande quantité (de l'ordre de 50-60 % en masse) ainsi que les nanotubes d'argile ( $\geq 15$  %) pour être efficaces, ce qui altère les propriétés mécaniques du polymère. Les RF halogénés sont à proscrire car ils présentent l'inconvénient d'émettre des gaz hautement toxiques et corrosifs, tels que des homologues de la dioxine et des fumées opaques en cas d'incendie. Ils portent également le risque d'une bioaccumulation. Cela a conduit les Nations Unies et la Communauté Européenne à proposer de limiter leur emploi et à encourager la recherche d'agents de remplacement [24].

Le choix s'est donc porté sur un retardateur de flamme phosphoré de type réactif en solution, soit un ester phosphorique. Il est introduit lors de la réticulation du résol. Cet ignifugeant agit également en tant que catalyseur acide et permet de renforcer la formation d'un char plus résistant [3, 25] suivant le mécanisme décrit ci-après.

L'acide phosphorique et les phosphates d'acide se condensent facilement pour donner des structures de type pyrophosphate avec libération d'eau (Figure 15) :

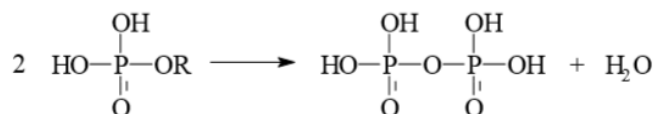


Figure 15 – Condensation de l'acide phosphorique et des phosphates d'acide [26].

L'acide pyrophosphorique, acide plus fort que l'acide phosphorique, se condense également (Figure 16) :

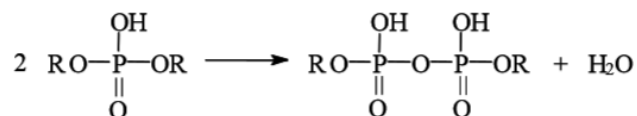


Figure 16 – Condensation de l'acide pyrophosphorique [26].

L'acide phosphorique et l'acide pyrophosphorique catalysent les processus de déshydratation des alcools pour engendrer des carbocations conduisant à des insaturations [3]. A haute température, les acides pyrophosphoriques se transforment en métaphosphoriques (O)P(O)(OH) et en ses polymères (PO<sub>3</sub>H)<sub>n</sub>. Les anions phosphates (pyro et polyphosphates) participent ensuite à la formation de la couche carbonnée. Ce processus permet d'augmenter le taux de carbonnement du résidu final.

## 2. METHODES EXPERIMENTALES

Une analyse de la toxicité des fumées a été réalisée car celle-ci s'avère particulièrement importante. Les statistiques portant sur les incendies montrent que la majorité des décès sont la conséquence, non pas de brûlures, mais d'inhalation de composés toxiques constituant les fumées et par asphyxie [27, 28].

La résistance au feu de la mousse syntactique est ensuite étudiée à l'aide d'un banc d'essai qui a été développé afin de simuler un feu torche. Le bouclier carbone formé a également été analysé afin de caractériser sa microstructure, ses propriétés mécaniques et thermiques.

### 2.1. Analyses des effluents gazeux par spectrométrie infrarouge et par couplage GC-spectrométrie de masse

Les fumées présentent les dangers suivants :

- **Toxicité des produits de combustion**, il s'agit donc de déterminer et de quantifier la dangerosité des gaz issus de la dégradation de la mousse syntactique phénolique utilisée.

- **Asphyxie** liée à la baisse du taux d'oxygène : la concentration en oxygène dans l'air est de 21 % ; lors d'un incendie cette concentration diminue rapidement.

L'identification des espèces chimiques qui se libèrent à l'issue de la réaction de dégradation de la matrice phénolique a été effectuée sur la formulation retenue de la mousse syntactique par l'utilisation de deux types de couplage : couplage ATG-IRTF et couplage ATG/TD-CPG-SM. Ces deux méthodes sont complémentaires et ont été exclusivement menées par l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon. Le mode opératoire est décrit dans l'Annexe IV.

- **Couplage ATG-IRTF** : Il permet une analyse qualitative. Un dispositif d'ATG couplée à une cellule d'analyse de gaz par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est utilisé pour caractériser les effluents gazeux émis pendant la dégradation thermique des matériaux. Il permet l'identification de composés volatiles à faible poids moléculaire ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO...$ ). Les molécules diatomiques ( $O_2$ ,  $H_2$ ) ne sont pas visibles en spectroscopie infrarouge. Pour les composés aromatiques (benzène, toluène, xylènes) la sensibilité est moindre.
- **Couplage ATG/TD-CPG-SM** : Il permet une analyse semi-quantitative. La technique couple trois dispositifs : une ATG, une chromatographie gazeuse et une spectrométrie de masse. Cette dernière ne permet pas de détecter les molécules très volatiles, à bas poids moléculaire ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO...$ ) car leurs spectres ne présentent que peu de fragments, souvent confondus avec l'air résiduel.

### 2.2. Test au feu

Des essais au feu ont été menés sur les matériaux phénoliques sans additif ignifugeant afin de connaître l'influence de la teneur en microsphères sur leurs performances structurales au feu. Il permet ainsi de valider le choix de la formulation de la mousse syntactique avant la qualification du système complet selon un test d'orientation jet fire. Pour cela, des essais au feu ont été réalisés sur la matrice phénolique seule, nommée MAT, puis sur la matrice phénolique comportant 30 % en volume de microsphère en verre creuses (MS-30%) et enfin sur matrice formulée avec 50 % de microsphères (MS-50%).

L'influence du retardateur de flamme (ester phosphorique) a été analysée sur le système MS-30%, ajouté à 5 % en masse par rapport à la résine phénolique.

Après fabrication, les éprouvettes n'ont subi aucun vieillissement thermique et ont été stockées durant 15 jours à 15°C et à 55 % en humidité relative en moyenne avant la réalisation des essais.

Les températures extrêmes atteintes dans un feu de type jet fire, associées au flux de matière et aux vitesses de montée en température, sans oublier les pressions, sont très difficilement reproductibles en laboratoire. Un banc d'essai a donc été développé pour caractériser les éprouvettes sous forme de plaques. Il permet, outre l'apport du flux de chaleur, de caractériser l'ablation thermo-chimique et l'érosion mécanique des matériaux phénoliques avec et sans microsphères. Il est schématisé sur la Figure 17.

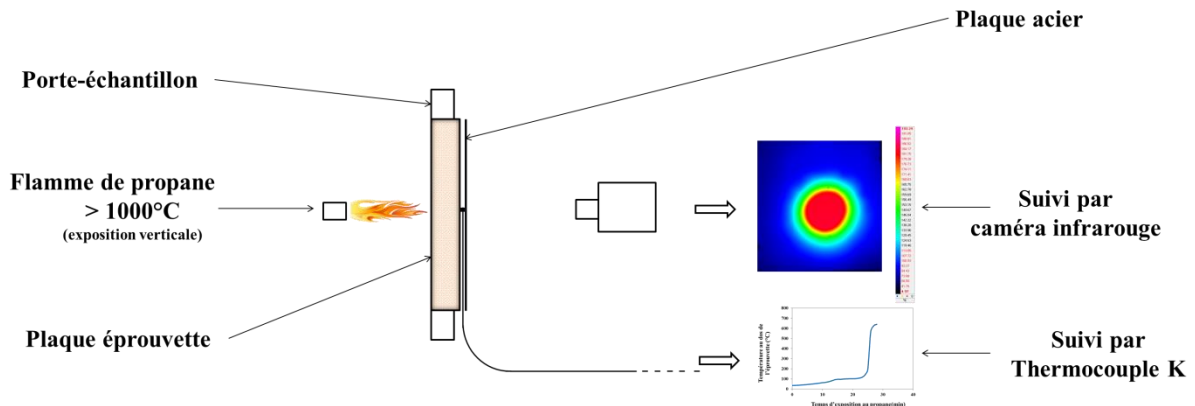


Figure 17 – Schématisation du banc d'essai au feu.

- **Description du banc d'essai**

Le banc d'essai est représenté sur les photographies de la Figure 18.

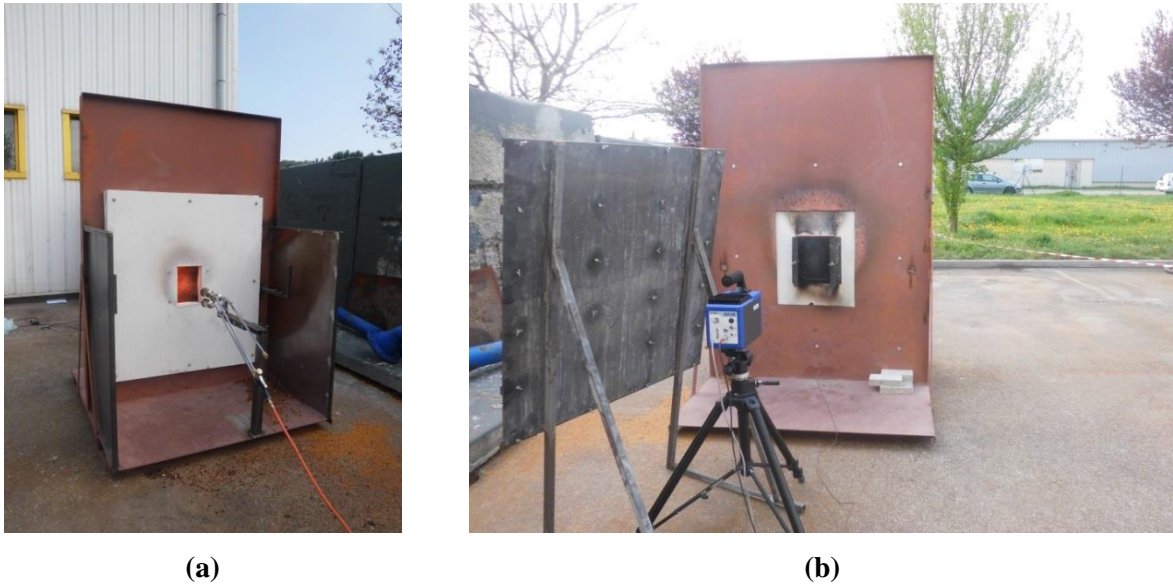


Figure 18 – Photographies (a) de face avant et (b) de la face arrière du banc d'essai au feu.

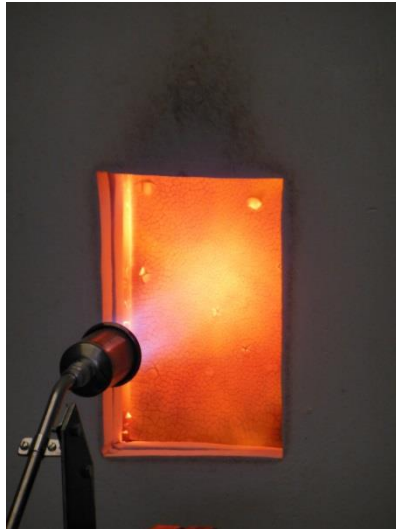
Le porte-échantillon est un support métallique vertical constitué d'une fenêtre ouverte au centre dans lequel les éprouvettes sous forme de plaques peuvent se glisser et sont maintenues en face arrière par une plaque en acier (3 mm). Les éprouvettes doivent avoir pour dimensions 240 mm de longueur, 300 mm de largeur et jusqu'à 100 mm d'épaisseur. Ce support est placé sur un panneau incombustible

isolant (0,212 W/m.K à 20°C) à base de silicate de calcium et d'aluminate afin de protéger le support mécanique extérieur en acier qui risque de fluer sous l'effet de la chaleur. Des tôles en acier sont également introduites sur les côtés en position perpendiculaire afin de concentrer la flamme sur la face avant et d'éviter des désagréments tels que le refoulement de la flamme à l'arrière du support.

Sur la face avant de l'éprouvette, le matériau est soumis à un flux perpendiculaire de gaz de propane de température supérieure à 1000°C, sous une pression de 4 bars (débit de 3910 g/h) et de puissance 52kW en sortie d'un chalumeau de 45 mm de diamètre pour simuler l'effet d'ablation d'une torche. Les variations de la température au dos de l'échantillon ont été suivies à l'aide d'un thermocouple adhésif de type K placé en son centre. La distribution de la température a été visualisée sur toute la surface de la plaque en acier, peinte en noir pour une forte émissivité, à l'aide d'une caméra infrarouge (FLIR SC7600 MWIR). Cette dernière enregistre les différents rayonnements infrarouges (ondes de chaleur) émis par la plaque en acier et qui varient en fonction de sa température. A noter que le thermocouple présente une gaine en fibre de verre permettant de résister jusqu'à 750°C, que la caméra est calibrée jusqu'à 400°C et que la peinture thermique noire utilisée peut supporter des températures allant jusqu'à 650°C maximum.

Dans le cadre de l'étude, les essais ont été réalisés à l'extérieur à condition que la météo soit clémente pour ne pas perturber l'essai. L'ensemble est sécurisé (port EPI, rue-balise). L'épaisseur des plaques a été choisie à 30 mm et la distance entre la buse de sortie de flamme et la surface d'impact de l'éprouvette a été prise à 30 cm. Le critère de fin d'essai est considéré comme atteint lorsque la température limite de 200°C au dos de l'éprouvette est obtenue. La durée est également associée à la destruction du matériau (ablation, fissuration) liée à une nette montée en température. Les échantillons sont pesés avant et après chaque essai.

Des prises de vue et une vidéo sont réalisées au cours de l'essai afin de suivre simultanément les phénomènes qui se produisent (fissuration, délaminage, ablation, etc.) avec l'évolution de la température au dos de l'éprouvette. La Figure 19 montre par exemple la mousse syntactique phénolique à 30 % en volume de microsphères au cours de son exposition sous le flux thermique.



**Figure 19 – Exposition au jet de flamme de propane de la mousse syntactique à 30 % en volume de microsphères.**

Ce test permet d'évaluer :

- Le comportement au feu de chaque éprouvette :
  - Présence ou non d'inflammation, de chute de gouttes chaudes ou enflammées
  - Caractéristiques visuelles de la fumée générée : opacité (gêne pour l'évacuation des occupants et pour l'intervention des secours)
- L'effet de l'ajout de microsphères creuses en verre sur
  - La résistance à l'impact d'une flamme abrasive ;
  - La stabilité structurale du char formé, celui-ci devant conserver ses propriétés protectrices ;
  - L'isolation thermique du matériau par le suivi de la vitesse de propagation de la chaleur dans l'épaisseur.

### 2.3. Techniques de caractérisation du bouclier carbone

Après l'essai au feu, les éprouvettes soumis à la flamme sont analysées à la fois au niveau de la surface et de la section transversale.

Outre l'observation visuelle, l'analyse de la topographie de la surface par microscopie (binoculaire, numérique et MEB) permet de mettre en évidence les phénomènes d'ablation, de fissuration, de délaminage et de caractériser la structure poreuse du char formée. La découpe des éprouvettes par section transversale permet l'identification des différentes zones de dégradation représentatives du taux d'avancement de la pyrolyse pour un matériau.

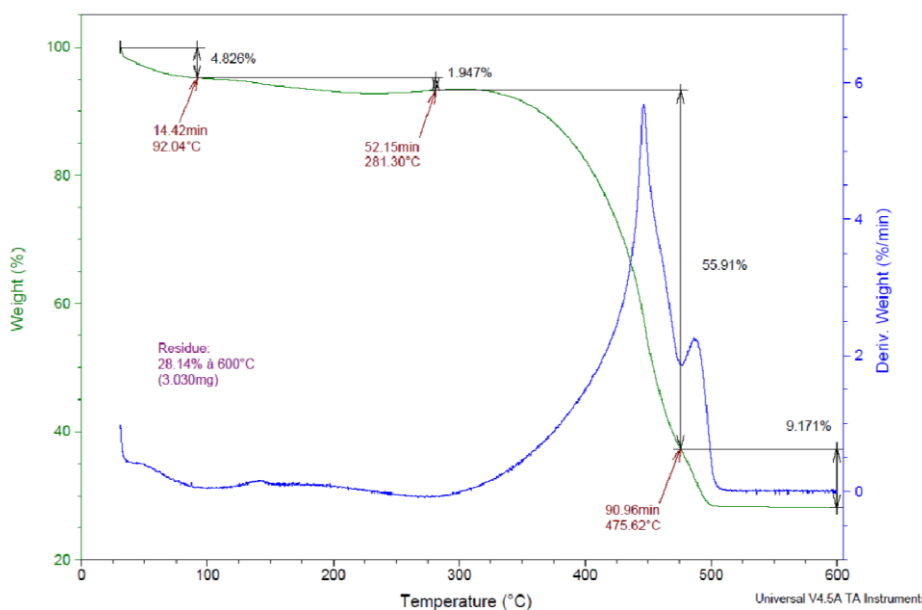
Afin d'évaluer les changements microstructuraux et chimiques des matériaux phénoliques, la couche carbonnée a été analysée par spectroscopies infrarouge et Raman et par diffraction des rayons X.

L'efficacité d'un système « retard au feu » dépend des propriétés mécaniques du bouclier carboné formé. Des essais en compression ont été menés sur des échantillons de matrice phénolique et de mousse syntactique phénolique de la formulation retenue après carbonisation dans un four à 1000°C pendant 5 minutes. Il s'agit de mieux contrôler l'efficacité du composite vis-à-vis de l'ablation thermo-chimique et de l'érosion mécanique apportées par la forte intensité de la flamme d'un feu torche.

### 3. CARACTERISATION DES PROPRIETES DE REACTION AU FEU

#### 3.1. Toxicité des effluents gazeux de la dégradation thermique des matériaux phénoliques

La Figure 20 présente l'évolution de la masse de la mousse syntactique en fonction de la température sous air. L'allure de la courbe est identique à celle réalisée sous atmosphère oxydante.

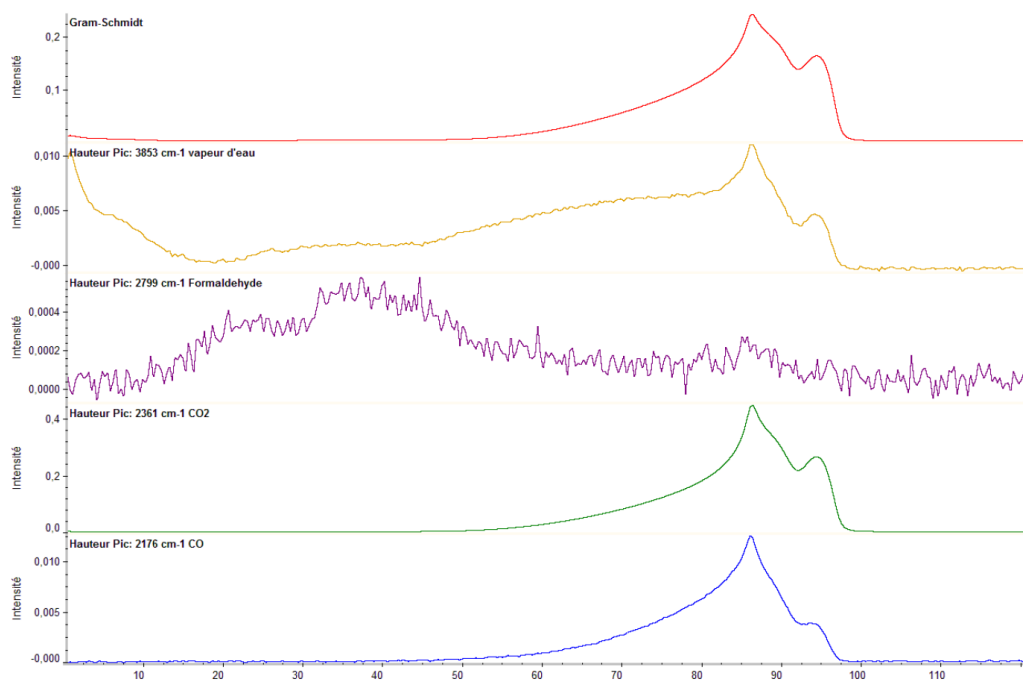


**Figure 20 – Thermogramme ATG de la mousse syntactique phénolique à l'état initial sous air à 5°C/min**

Une étude plus précise par le tracé de la dérivée de la masse met en évidence quatre pertes de masse. La première est de 4,8 % entre l'ambiante et 92°C, la seconde est de 1,9 % entre 92 et 281°C, la troisième est de 55,9 % entre 281 et 475°C, et la dernière est de 9,2 % entre 475 et 600°C. Le résidu final à 600°C est de 28,1 % et correspond à la teneur massique des microsphères en verre creuse.

Ces différentes pertes de masse consécutives sont liées à l'élimination de différents produits et vont être corrélées aux observations faites sur les spectres obtenus par infrarouge et spectrométrie de masse.

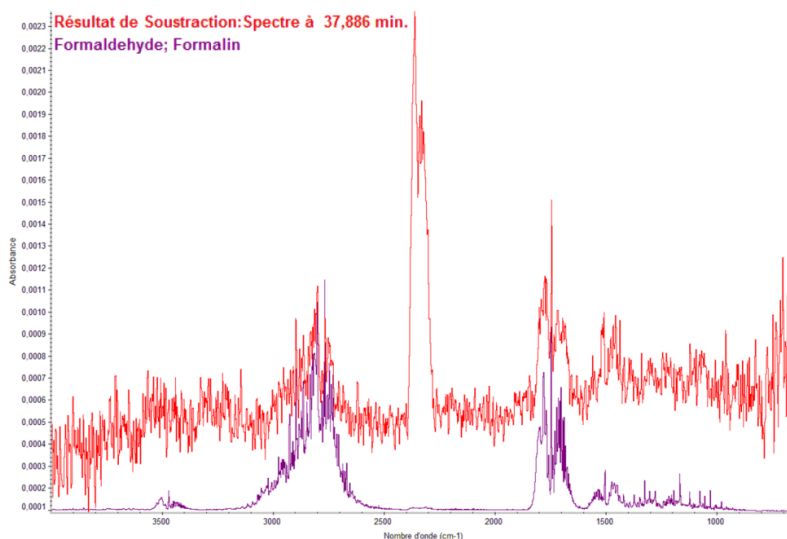
**Couplage ATG-IRTF**



**Figure 21 – Superposition du Gram-Schmidt et des chemigrammes des gaz observés.**

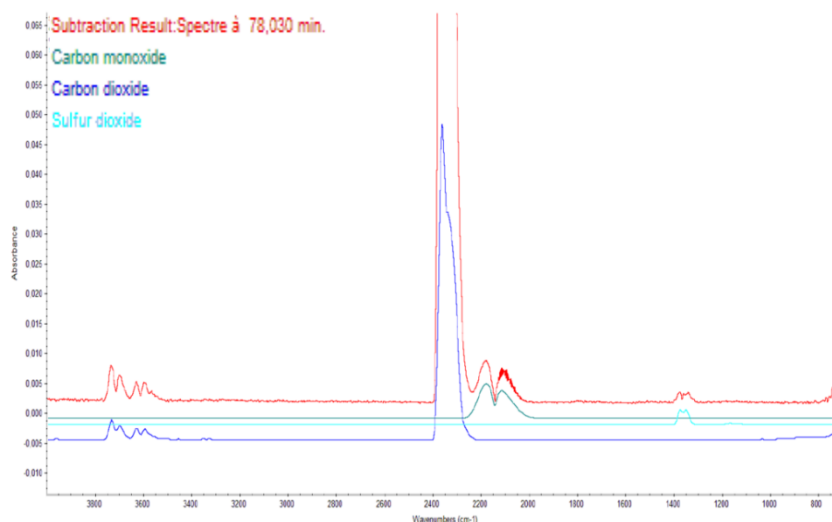
Sur la Figure 21, l'intégration de toutes les absorbances de l'échantillon est tracée au cours du temps, il s'agit du « chromatogramme infrarouge » appelé algorithme de Gram-Schmidt. Il sert ainsi d'indicateur d'intensité du signal. Ainsi, un chemigramme est tracé pour chaque gaz observé qui correspond aussi à la reconstruction de l'évolution de l'absorbance intégrée pour un pic propre à la molécule, et donc au profil de dégagement du gaz. Tout d'abord, l'analyse infrarouge continue montre le dégagement de la vapeur d'eau entre l'ambiante et 505°C pour une intensité d'émission maximale à 450°C (pic d'élongation asymétrique à  $\sim 3755 \text{ cm}^{-1}$ , pic de déformation d'angle à  $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$ ). La vapeur d'eau semble se dégager en 2 fois, entre l'ambiante et 92°C puis entre 120 et 505°C. La différence entre ces deux départs réside dans la provenance de l'eau dans le système phénolique. Le premier départ provient à la fois de l'eau libre (non retenue par les molécules ou particules hydrophiles) contenue dans le réseau poreux de la matrice phénolique et à l'eau liée plus retenue chimiquement. Elle peut être également issue en plus faible proportion de la polycondensation résiduelle qui débute à environ 50°C d'après les résultats de DSC et DMA. En revanche, la courbe de DSC montre un pic exothermique de post-cuisson à 119,94°C suivi d'une chute endothermique du flux thermique. Ce dernier est associé à l'évaporation de l'eau en plus grande proportion issue de cette réticulation résiduelle (plusieurs mécanismes). Cette perte correspond donc ici au 2<sup>ème</sup> départ à partir de 120°C. Avec l'élévation de la température, elle est ensuite produite par les réactions de dégradation du réseau phénolique (par réticulation entre les fonctions alcools des cycles benzéniques et les ponts

méthylènes, par la formation d'une fonction éther entre deux fonctions hydroxyles...). L'évaporation en eau est continue avec la température jusqu'à l'obtention de la structure carbonée.



**Figure 22 – Superposition du spectre (rouge) à 260°C (après soustraction des bandes de la vapeur d'eau) avec le spectre de formaldéhyde (violet).**

La présence de formaldéhyde en très faible quantité (faible intensité) est observée entre 90 et 270°C pour un maximum à 205°C, avant la dégradation thermique du système phénolique (Figure 22). Elle n'est donc pas liée aux réactions de dégradation. Elle s'explique par la présence de formol résiduel piégé lors de la réticulation dans le réseau poreux de la matrice, sa température d'ébullition étant à 98°C. Elle est également issue de la transformation des liaisons diméthyl éthers en ponts méthylènes, à la décomposition des polyoxyméthylènes  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  et des oligomères hémiacétals présents qui ne sont pas très stables dans ces domaines de température [29].



**Figure 23 – Superposition du spectre à 410°C (après soustraction des bandes de la vapeur d'eau) avec les spectres de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{SO}_2$ .**

Du monoxyde de carbone CO est observé entre 230°C et 510°C pour un maximum à 450°C (Figure 23). D'après la littérature [30], il se forme en plusieurs temps et est favorisé par une atmosphère oxydante. Il est issu tout d'abord de la décomposition des polyoxyméthylènes  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  et des oligomères hémiacétals en très faible quantité, entre 230°C-340°C. Puis, il est essentiellement produit par la dégradation oxydante du réseau phénolique. Le même constat est observé pour le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  qui est produit entre 225°C et la fin de l'analyse pour un maximum à 450°C (pic d'élongation symétrique à  $2350\text{ cm}^{-1}$ ). C'est le gaz émis en plus grande quantité vis-à-vis des autres gaz suivant leur intensité.

Enfin du dioxyde de soufre est observé entre 300 et 480°C en quantité très infime (Figure 23, pic d'élongation asymétrique à  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ). Il est probablement issu de la décomposition thermique du catalyseur acide para-toluènesulfonique. D'autres gaz semblent émis mais en très faible quantité pour être identifiés tels que le méthane.

La quantification étant impossible, il est difficile d'estimer l'impact de la présence de ces gaz sur la toxicité de la fumée générée lors d'un incendie. La différence d'intensité des chemigrammes ne peut pas être reliée à la différence de concentration des composés émis. La majorité des gaz sont formés lors de la dégradation du réseau phénolique soit autour de 450°C.

### **Couplage ATG/TD-CPG-SM**

A la suite de la désorption des tubes ayant au préalable absorbé les gaz issus de la dégradation thermique de la mousse syntactique phénolique par ATG, un spectre chromatogramme est obtenu où apparaissent des pics d'intégration proportionnelle à la quantité véhiculée (Annexe IV). Le pic est caractérisé par son temps de rétention, porté en abscisse.

Le Tableau 2 et le Tableau 3 regroupent pour chaque tube absorbant les temps de rétention de quelques pics observés ainsi que leurs identifications. Toutes les espèces n'y sont pas notifiées sur les tableaux mais celles évaluées en plus grande proportion. Ils mettent essentiellement en évidence de la formation de composés aromatiques tels que le benzène, l'hydroxy-benzaldéhyde, la quinone et ses dérivés, le phénol et ses dérivés (méthylphénol à différent degré de substitution, ...) qui sont issus de la scission des chaînes du réseau phénolique. Le toluène par exemple provient de la rupture des ponts méthylènes puis des fonctions hydroxyles phénoliques.

De l'acide formique est également produit qui résulte de l'oxydation du formaldéhyde [29, 30].

Les essais de toxicité étant à l'heure actuelle principalement réservés aux matériaux combustibles présents dans le domaine des transports (marine civile, militaire, ferroviaire, aéronautique), la

comparaison a été essentiellement réalisée avec la concentration seuil exigée dans ces secteurs. Les concentrations obtenues restent en-dessous du seuil de toxicité autorisé [31, 32].

Temps de rétention (min)	Espèces	Equivalent	
		Toluène (ppm)	Phénol (ppm)
7,440	Benzène	69,6	50,6
11,830	Toluène	140	78,8
14,619	Anhydride maléique	115,6	69
17,428	p-Benzoquinone	269,4	131
19,084	Phénol	103,4	64,2
21,704	2-hydroxy-benzaldéhyde	202,4	104
22,152	4-méthyl-phénol	270,8	131,6
29,600	Anhydride phtalique	170,6	91,2
29,935	4-hydroxy-benzaldéhyde	122,4	71,8

Tableau 2 – Résultats obtenus lors de la désorption du tube Tenax (320°C).

Temps de rétention (min)	Espèces	Equivalent	
		Toluène (ppm)	Phénol (ppm)
2,906	Acide formique	121,4	71,4
11,830	Acide acétique	266,8	130

Tableau 3 – Résultats obtenus lors de la désorption du tube Chromosorb (190°C).

### 3.2. Résistance et intégrité structurale au feu

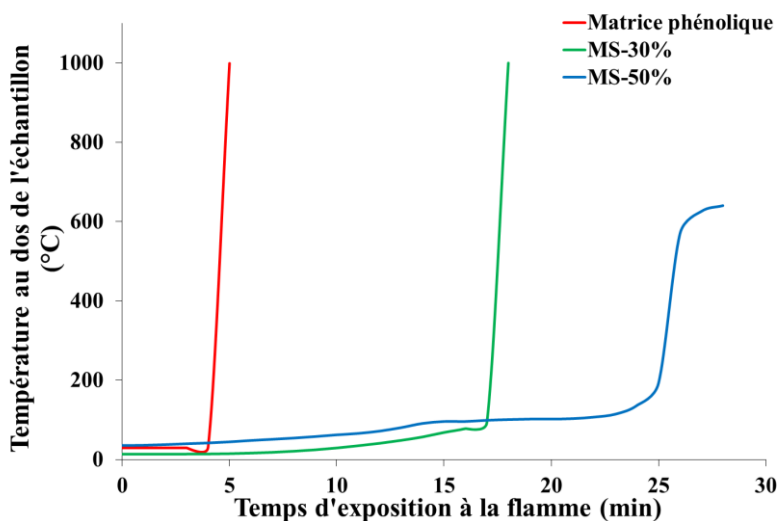
#### 3.2.1. Stabilité thermique

##### 3.2.1.1. Influence du taux de microsphère en verre creuses

L'influence du taux de microsphères en verre creuses a été analysée sur la stabilité thermique du matériau phénolique.

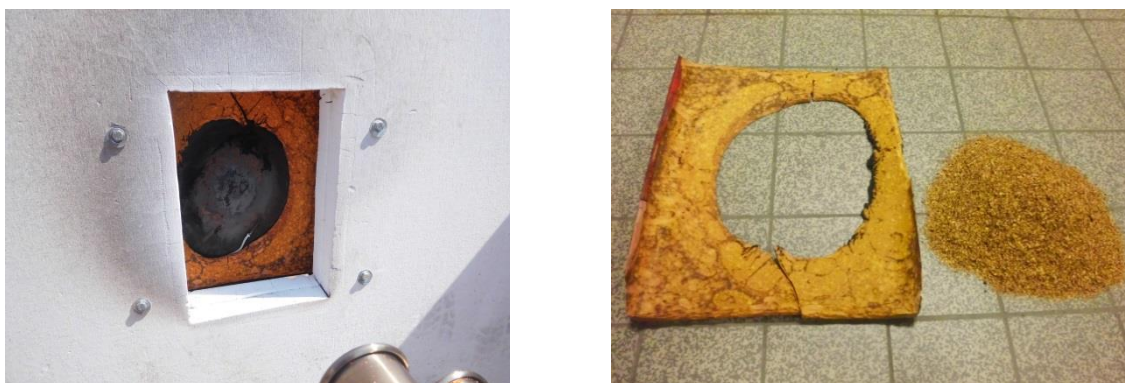
Les profils de température obtenus lors d'essais au feu pour la matrice phénolique MAT et les mousses syntactiques MS-30% et MS-50% sont présentés dans la Figure 24. Les variations de la température avec la durée d'exposition à la flamme de propane révèlent que plus le taux de renfort est élevé, plus la durée pour atteindre le critère de fin d'essai (> 200°C) est longue. Ce test montre l'intérêt de

l'incorporation de charges isolantes pour améliorer la performance structurale face à une flamme de nature abrasive.



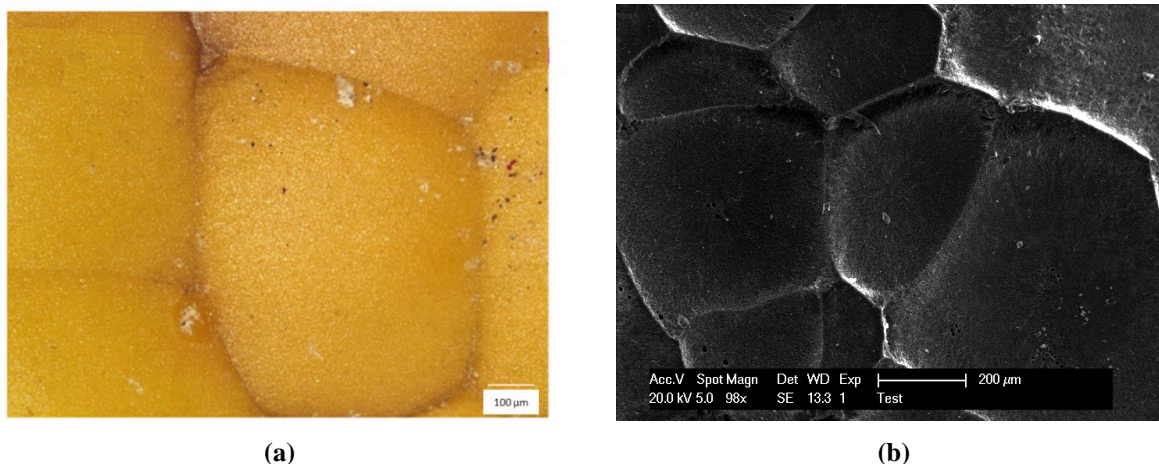
**Figure 24 – Profils de température obtenus lors du test au feu pour les formulations phénoliques à 0 % (Matrice phénolique), 30 % (MS-30%) et 50 % (MS-50%) en volume de microsphères en verre creuses.**

La matrice phénolique, sous le flux gazeux à forte pression, n'a pas le temps de produire une couche carbonnée protectrice. En effet, sa surface est continuellement érodée menant à la perforation complète de l'éprouvette au bout de 5 min d'exposition, ce qui est associée à une montée brusque de la température atteignant instantanément celle de la flamme. Sans renfort, la matrice phénolique n'a aucune tenue mécanique face à l'impact de la flamme. La Figure 25 met en évidence cette faible résistance avec la présence d'un cratère formée par la flamme et de résidus non carbonisés sous forme de paillette provenant de l'abrasion du système.



**Figure 25 – Faces avant de la plaque de matrice phénolique sans microsphères après le test au feu.**

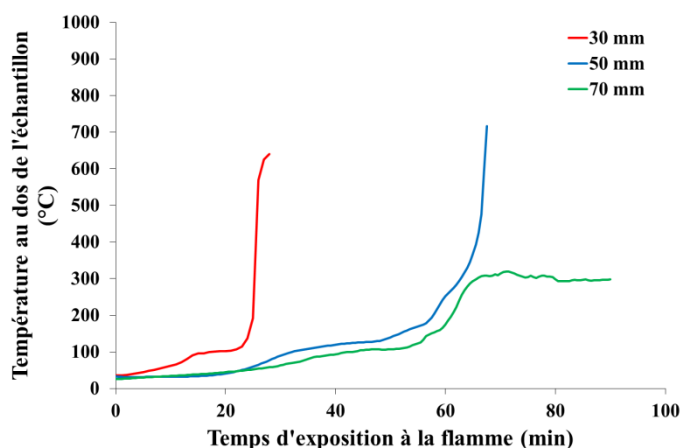
L'examen microscopique de l'état de surface montre une texture de type « peau d'orange » (« orange peel ») (Figure 26) qui est la marque d'un enlèvement de matière purement mécanique. L'effet abrasif de la flamme projeté à grande vitesse décape le revêtement. Cela confirme les résultats obtenus dans les essais au choc (voir Chapitre III) qui indique une mauvaise résistance aux chocs du système non-renforcé vis-à-vis du système renforcé.



**Figure 26 – Etat de surface de la matrice phénolique après impact à la flamme de propane (4 bars) par (a) microscopie numérique et (b) microscopie électronique à balayage.**

En revanche, l'intégrité structurale des systèmes renforcés à 30 % et 50 % est maintenue respectivement pendant 17 min et 25 min. La propriété d'isolation thermique est notable car avant perforation de l'échantillon au niveau du flux de gaz, la température reste inférieure à 200°C.

L'échauffement de l'éprouvette est progressif avec la formation d'un char quasi-instantanée au contact de la flamme. Il est environ de 4,7 °C/min pour la mousse syntactique MS-30%. Quant à la mousse syntactique MS-50%, l'échauffement est de 3,5°C/min en-dessous de 92°C puis la température se stabilise autour de 100°C. La vitesse d'échauffement de la mousse syntactique diminue avec la teneur en microsphères, ce qui confirme le rôle isolant des microsphères creuses. Ensuite, la stabilisation de la température à 100°C s'explique par l'effet endothermique de l'évaporation de l'eau, ce qui contribue également à retarder l'échauffement de la mousse syntactique dans son épaisseur. Ce phénomène est plus visible pour les éprouvettes plus épaisses qui présentent un palier de plus longue durée avec l'épaisseur (Figure 27), retardant davantage la montée en température.

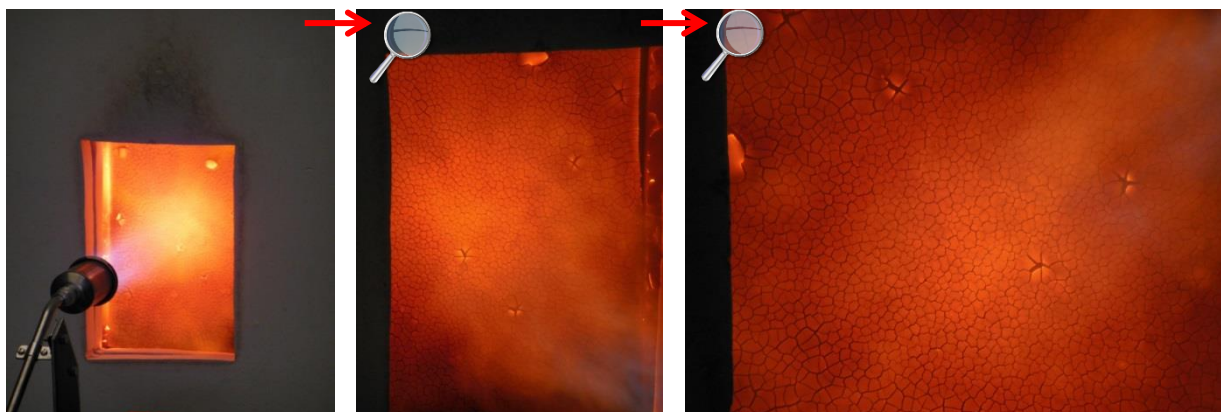


**Figure 27 – Profils de température obtenus lors du test au feu pour le système phénolique MS-50% en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette.**

Le comportement thermique le plus intéressant est obtenu pour une épaisseur de mousse de 70 mm, qui ne subit aucune perforation, même après 90 min au feu (l'arrêt de l'essai). Pendant 25 min, la température est stabilisée autour de 100°C puis lorsque l'eau est entièrement évaporée, elle réaugmente avant de se stabiliser autour de 300°C à partir de 67 min jusqu'à la fin de l'essai. Cet état stationnaire est lié au caractère isolant du char obtenu.

Enfin, les deux mousses syntactiques produisent très peu de fumées et ne sont pas inflammables. Après le retrait de la flamme, le matériau phénolique est auto-extinguible.

Bien que la mousse syntactique ne subisse pas d'érosion mécanique de matière, l'augmentation brusque de la température est due à la formation de fissures à la surface qui se propagent le long de l'épaisseur avec le temps. En effet, ces fissures deviennent des voies dans lesquelles la diffusion de l'oxygène et les échanges de matière ou de chaleur vont entraîner un maintien du cycle de combustion et par conséquent une dégradation continue du composite située sous le char. Ceci conduit à un instant  $t$  à la perforation totale de l'éprouvette et donc à sa rupture prématurée. Cette surface multi-fissurée apparaît instantanément à la formation du char (Figure 28).



**Figure 28 – Aspect de la surface aux premières minutes de l'exposition au feu de la mousse syntactique MS-30%.**

La fissuration apparaît grossière puis devient de plus en plus abondante avec l'exposition de la flamme. Un test effectué sur la mousse syntactique MS-30%, pendant 10 minutes, montre cette évolution comme peut montrer la Figure 29. Le taux de fissuration est plus important dans la zone d'impact de la flamme et est plus faible dans la zone périphérique du matériau.

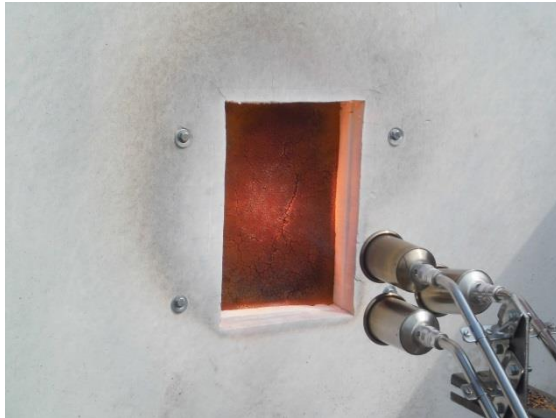


(a)



(b)

**Figure 29 – Aspect de la surface du char de la MS-30% (a) en cours et (b) après l'essai au feu.**  
Au cours de l'essai, ces fissures fusionnent et se propagent pour former des fissures plus larges et plus longues, ce qui fragilise fortement le char et amène à la rupture du matériau (Figure 30).



Essai 1

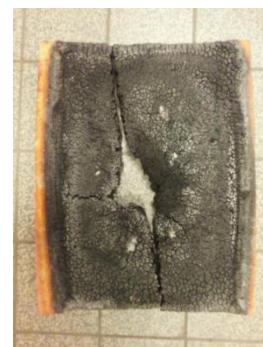


Essai 2

**Figure 30 – Evolution de la fissuration avec la durée de l'exposition à la flamme pour 2 essais au feu réalisés sur la MS-50%.**  
La Figure 31 montre l'état charbonné et fissuré des deux mousses syntactiques après le test au feu.

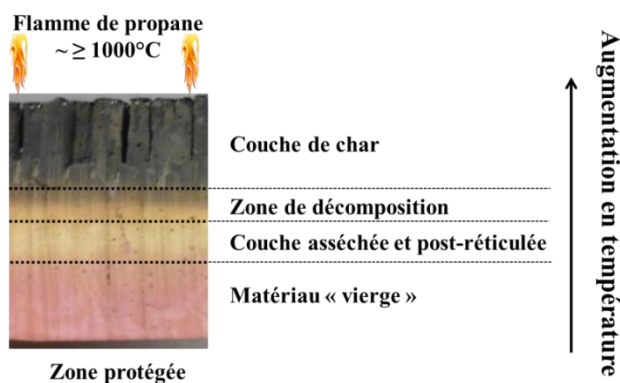


MS-30%



MS-50%

**Figure 31 – Face avant de la plaque de mousses syntactiques MS-30% et MS-50% après test au feu.**  
L'analyse des coupes transversales post-mortem des systèmes renforcés montrent quatre couches d'aspect différent (Figure 32) mettant en évidence un gradient de température dans l'épaisseur durant l'essai au feu qui induit une séquence de transformation.



**Figure 32 – Observation par microscopie binoculaire d'une coupe transversale de la plaque MS-30% après exposition au feu.**

La structuration du matériau après être soumis au feu peut se décrire de la façon suivante à partir de la surface échauffée :

- I. Couche de char : La matrice phénolique a subi une dégradation thermochimique complète en une phase charbonnée.
- II. Zone de décomposition : La matrice a été chauffée au-dessus de la température de réaction de décomposition mais en-dessous de la température de formation du char. La matrice est partiellement dégradée, généralement par scission des chaînes en fragments de poids moléculaire élevé qui sont trop lourds pour être vaporisé. Le processus de décomposition n'est pas complet et la matrice n'a donc pas été transformée en char.
- III. Couche asséchée et post-réticulée : L'élimination de l'eau initialement présente et formée par la poursuite de la polycondensation de la résine phénolique conduit à un matériau sain et sec.
- IV. Matériau « vierge » : Il n'est pas affecté par le feu car la température atteinte est trop faible pour causer les processus liés à l'échauffement du matériau ( $< 100^{\circ}\text{C}$  d'après les résultats par caméra infrarouge). Un début de départ et de post-réticulation est probable.

La performance structurale au feu de la mousse syntactique est donc liée à la tenue mécanique du char. En particulier, la formation de fissures domine les propriétés mécaniques du char. La Figure 33 présente les fissures en surface et dans l'épaisseur du char de la MS-50% après exposition au feu.

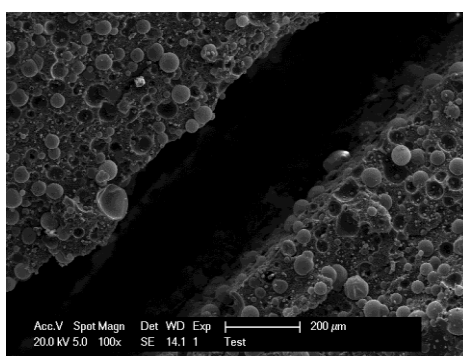


**Figure 33 – Observation par microscopie binoculaire de la surface supérieure et de la coupe transversale du char de la MS-50% après exposition au feu.**

Le phénomène de fissuration s'explique par le séchage brutal que subit le matériau phénolique sous l'effet d'une forte chaleur. Elle favorise alors la diffusion de l'oxygène et un échange de chaleur et de matière entre la flamme et le polymère encore vierge accélérant le phénomène de carbonisation dans l'épaisseur.

En première approche, l'augmentation rapide de la température provoque la vaporisation de l'eau contenue dans le matériau, ce qui entraîne une augmentation de la pression interne et donc une microfissuration. Cette dernière est d'autant plus accentuée par le départ de d'autres produits gazeux issus de la décomposition du réseau phénolique. D'autre part, le changement de la phase structurale du polymère en carbone provoque également la contraction du matériau. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus sur le suivi du coefficient d'expansion thermique (voir Chapitre III) pour lequel la mousse syntactique phénolique présente un retrait au-delà de 100°C.

Les larges fissures apparaissent au bout de 13 min pour la mousse MS-30% et 23 min pour la mousse MS-50%, ce qui indique que les microsphères retardent la formation et la propagation des fissures. Plus la phase matrice est importante, plus la contraction thermique est accentuée ce qui favorise l'apparition de fissures. La Figure 34 montre la fissure du char du système MS-50% par analyse MEB. La plupart des microsphères semble être maintenues à la surface du char, peu sont endommagées. Leur maintien face à l'impact de la flamme explique leur contribution sur l'intégrité structurale du char. Au niveau de la fissure, elles restent également implantées par pull-out.



**Figure 34 – Image MEB de la surface du char (MS-50%).**

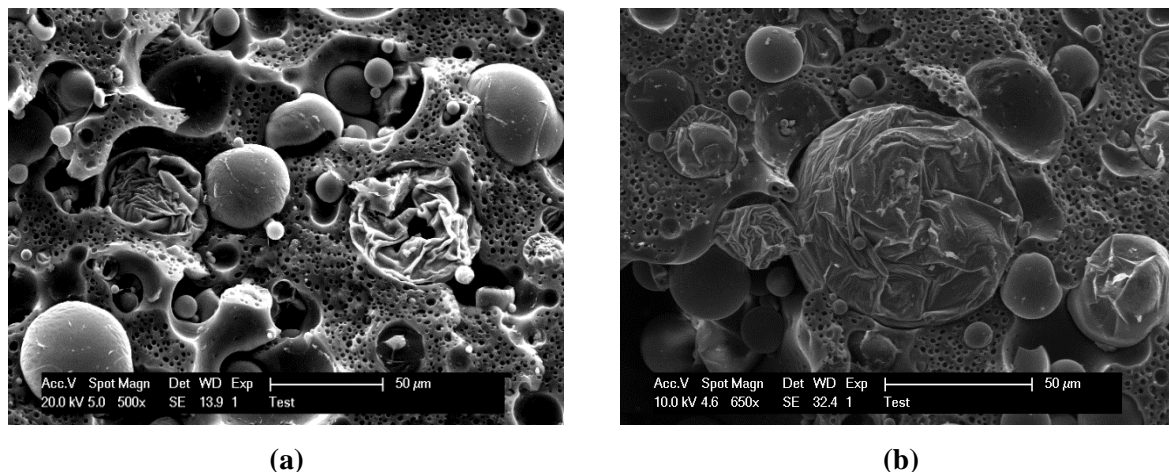


Figure 35 – Images MEB du char du système MS-50%.

Le char a une microporosité élevée (Figure 35). Il présente un caractère plus léger que le matériau à l'état brut avec une masse volumique de 0,629 et 0,581 g/cm<sup>3</sup> respectivement pour les systèmes MS-30% et MS-50%. Les pores (< 10 µm) forment des voies d'évacuation des gaz de pyrolyse ce qui peut fragiliser le char et causer des dommages structurels en initiant la formation et la propagation de fissures. A leur formation, ils peuvent grossir, se coalescer et donc générer une fissure sous la pression interne exercée par les gaz de décomposition. La présence des microsphères permet de maintenir la résistance mécanique du char face à l'impact de la flamme. Les essais de compression de char sans microsphères ont mis en évidence un char fragile et friable qui se renforce par l'incorporation de billes (voir 3.2.2.2).

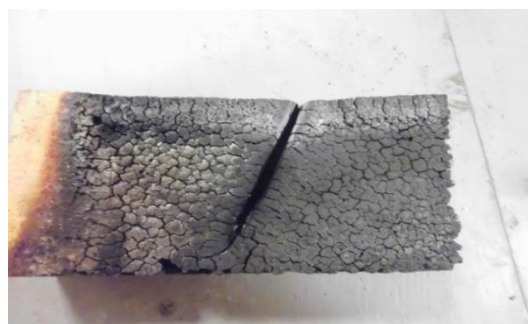
Malgré le départ et la rupture de certaines microsphères, elles se sont maintenues en majorité. Cela est rendu possible par le taux de charbonnement que possède la matrice phénolique permettant de lier les billes avec le char solide lors de la décomposition. Elles ont été essentiellement déformées sous l'effet de la chaleur. Selon le fournisseur, le point de ramollissement des microsphères en verre est de 600°C.

Ce qui différencie aussi le comportement des deux systèmes renforcés est le phénomène de délaminage qui se produit dans le cas de la mousse MS-30%. La Figure 31 montre des zones où n'est visible que le composite non dégradé, le char a été ôté à l'impact de la flamme. La rupture du matériau s'est donc accélérée par ce processus de délaminage qui se produit entre la couche de char et le composite sous-jacent non-dégradé. Cette interface semble plus fragile en raison du phénomène de contraction et donc de la multi-fissuration verticale du char qui est plus importante à faible taux de microsphères. Les essais de suivi du coefficient d'expansion thermique ont montré une diminution de la contraction volumique du matériau avec l'augmentation du taux de microsphères. La présence des billes permet donc un apport supplémentaire pour renforcer la liaison char-polymère non-dégradé. La rupture du système MS-50% est seulement causée par le développement des larges fissures.

Cependant, malgré la performance révélée du système MS-50%, d'autres éprouvettes ont montré une durée plus courte en termes de résistance en raison de la présence initiale de fissures avant l'essai au feu générant des fissures très larges mettant en péril l'intégrité du char (Figure 36). Ce constat est accentué pour les systèmes à faible taux de microsphères. Comme démontré dans le Chapitre II, le contrôle de la formulation (taux de catalyseurs) doit être rigoureux lors de la fabrication des pièces afin d'éviter l'apparition de défauts structuraux (fissuration, porosité) affectant alors leurs performances mécaniques et au feu. La qualité d'une pièce est essentielle afin de lui assurer une longue durée de vie.



**Présence de fissures pré-incendie (Matrice)**



**Macro-fissuration instantanée (MS-50%)**

**Figure 36 – Fissuration pré et post-incendie du système phénolique.**

L'utilisation des mousses syntactiques phénoliques en tant que retardateur de flamme est prometteuse. Elle présente une bonne stabilité thermique et une isolation suffisante pour ralentir l'échauffement du matériau sous-jacent. La présence des microsphères semble donc jouer un rôle dans la tenue thermomécanique du char. Elles restent en place bien après que le polymère soit dégradé en un matériau carboné poreux malgré le fort impact de la flamme de propane. Cependant, cela n'est pas suffisant pour obtenir une performance structurale satisfaisante. La propagation des fissures et l'apparition d'un délaminage entre la couche de « char » et le composite sous-jacent non dégradé compromettent l'intégrité du char même si elles sont retardées avec l'augmentation de renforts. Ces phénomènes fragilisent la couche carbonée. Deux voies d'amélioration sont possibles afin d'allonger la durée de tenue au feu :

1. Le comportement thermo structural du composite est significativement influencé par la présence d'eau. Un séchage artificiel de la matrice phénolique peut être réalisé pour diminuer la contraction liée à l'évaporation de l'eau. Le moyen utilisé doit néanmoins être maîtrisé afin d'éviter un séchage rapide et induire une contraction chimique. Cependant, l'effet endothermique qui permet le maintien de la température à 100°C pendant une durée non négligeable est annulé
2. L'ajout de renfort peut permettre de rendre le matériau fragile plus résilient afin de limiter la propagation de fissures. Deux possibilités se présentent : l'ensimage des microsphères

en verre creuses pour avoir réellement le rôle de transfert de charge ou l'ajout de fibres de verre ou de carbone.

- **Ensimage des microsphères en verre creuses**

Des études de recherche ont permis de montrer l'intérêt de faire subir aux billes un traitement de surface [33-35]. Cette association permet une synergie des performances à la fois mécaniques et physico-chimiques entre les deux phases. Le revêtement fournit un excellent accrochage entre la microsphère et la matrice. La Figure 37 montre l'effet d'un agent de couplage sur la liaison interfaciale entre la microsphère et la matrice. Sans le revêtement, un espace libre est présent entre les deux phases créant de la porosité non intentionnelle dans le composite alors que la matrice est fortement adhérente à la microsphère lorsque celle-ci est revêtue. Pour les résines phénoliques, un traitement avec des silanes ( $R'-Si(OR)_3$ ) sur la surface en verre des charges est compatible chimiquement.



**Figure 37 – Effet d'un agent de couplage sur la qualité de l'adhésion interfaciale qui est (a) mauvaise entre un liant organique et une microsphère non traitée et (b) excellente entre un liant organique et une microsphère revêtue (Images Potters).**

De manière précise, la silanisation des microsphères permet d'augmenter les propriétés mécaniques du composite. Le revêtement appelé interphase est le lieu de transfert des contraintes de la microsphère à la matrice et joue un rôle important du point de vue endommagement (i.e. l'amorçage et la propagation des fissures). Les fissures peuvent être déviées ou stoppées par l'ensimage. La Figure 38 présente les deux mécanismes de propagation de fissures suivant la qualité d'adhésion de l'interface entre la matrice et la microsphère.

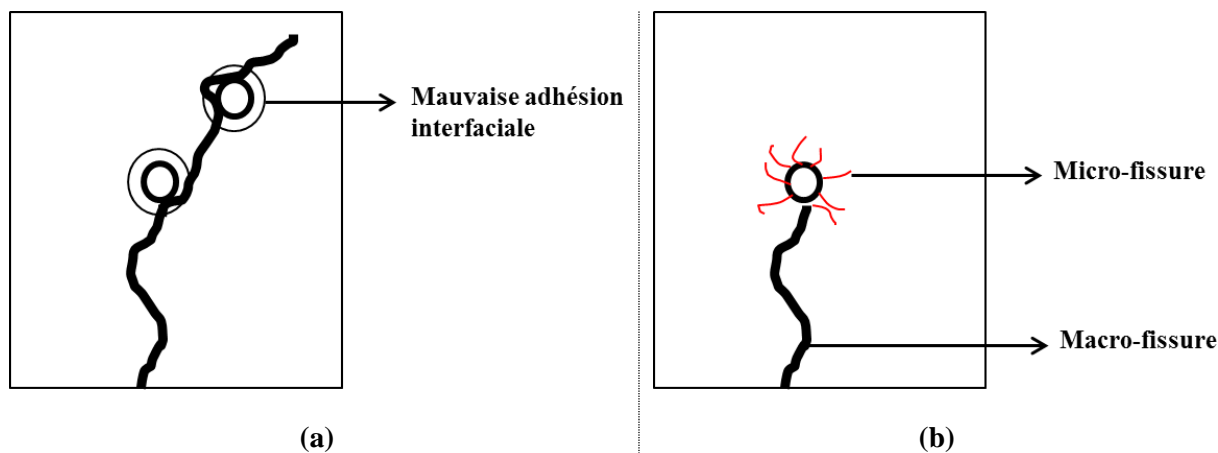


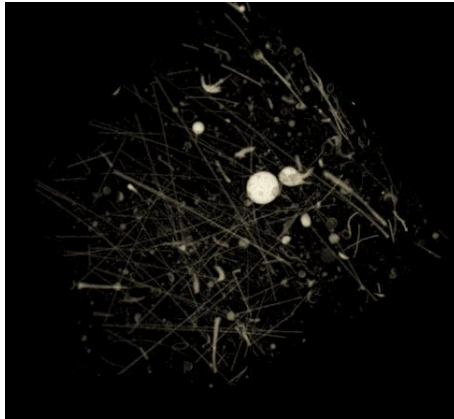
Figure 38 – Mécanisme de propagation de fissure dans le cas (a) d'une mauvaise adhésion interfaciale et (b) d'une bonne adhésion interfaciale entre la matrice et la microsphère.

Si l'adhésion est mauvaise, la fissure n'est pas stoppée par la présence des microsphères. En revanche, si l'adhésion est suffisamment forte, la fissure à la rencontre d'une microsphère conduit à la formation d'une multitude de micro-fissures autour de la bille. La création de nouvelles surfaces de rupture nécessite de l'énergie et cette dissipation d'énergie permet donc de freiner la propagation de ces fissures (arrêt, déviation).

Cependant, actuellement, il n'existe pas de microsphères ensimées commerciales. Procéder à un traitement de surface sur les microsphères utilisées ajouterait une étape supplémentaire et fastidieuse dans la conception du système d'isolation PPI. Cela n'est pas envisageable dans la production industrielle.

- **Ajout de fibres**

La stratégie est d'introduire des fibres de verre ou de carbone individuelles afin de former un réseau fibreux tridimensionnel selon une répartition aléatoire entre les microsphères. Une image de tomographie 3D sur un échantillon de mousse syntactique renforcée en fibres de verre est présentée sur la Figure 39. Ce réseau constitue un obstacle supplémentaire à la propagation de fissures dans la matrice et permet ainsi de prolonger la durée de tenue au feu. Ce réseau permet aussi d'assurer une continuité afin d'éviter la décohésion char-matériau « vierge ». Un compromis entre coulabilité du mélange liquide et performances recherchées doit être fait pour trouver la teneur respective des microsphères et des fibres.



**Figure 39 – Vue de tomographie 3D de la répartition aléatoire des fibres dans une mousse syntactique commerciale.**

De la même manière que précédemment, par transfert de charge de la matrice à la fibre, la formation d'un matériau multi-endommagé permet de freiner la propagation de fissures par dissipation d'énergie. La formation de nouvelles surfaces de rupture absorbe de l'énergie. Ce procédé est efficace si les fibres sont également ensimées pour permettre une forte adhésion interfaciale avec la matrice. Les mécanismes dissipatifs d'énergie qui se produisent peuvent être :

- la rupture de l'interface fibre/matrice qui permet de dévier les fissures et favoriser un endommagement diffus (micro-fissures) ;
- le frottement entre la fibre et la matrice lors du déchaussement de la fibre.

De nombreux auteurs ont étudié l'effet des fibres sur les propriétés mécaniques et thermiques des mousses syntactiques [36, 37]. A faible taux massique de fibres soit entre 0,5 et 3 % et pour des longueurs de fibres comprises entre 3 et 10 mm, des essais expérimentaux mécaniques ont montré une augmentation significative de la résistance mécanique, du module d'Young.

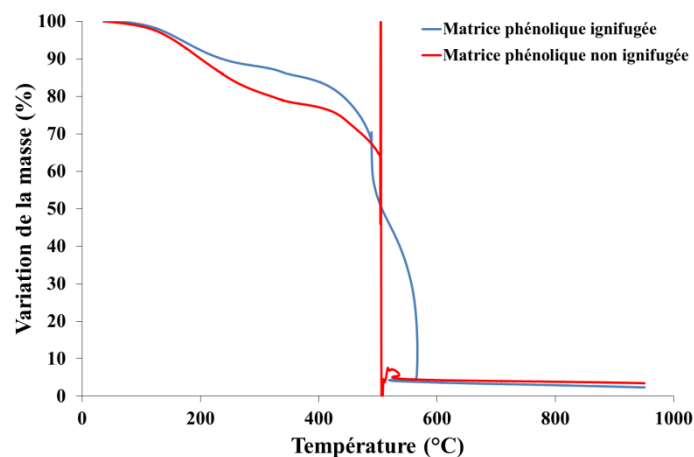
Cette voie d'optimisation sera donc optée dans la poursuite du projet de thèse. Le taux massique de fibres introduit doit être choisi de manière à éviter une augmentation notable de la masse volumique et à conserver la coulabilité du mélange.

Une forte adhérence entre la couche de char et le matériau « vierge » sous-jacent est également essentielle pour éviter l'exposition de ce dernier par délaminage, d'où l'intérêt d'utiliser un composite stratifié protecteur pour maintenir en place le char qui protège et isole les couches situées en-dessous.

### 3.2.1.2. Effet du retardateur de flamme

L'influence de l'ester phosphorique, agent ignifugeant, a été étudiée sur la matrice phénolique MAT et sur la mousse syntactique MS-30%.

L'effet de l'agent ignifugeant sur la stabilité thermique de la matrice phénolique est démontré par l'analyse thermogravimétrique (Figure 40). La perte de masse est plus accentuée dans le cas de la résine phénolique non ignifugée. Des réactions de scissions semblent se produire à des températures plus basses ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ). Ceci confirme la participation du composé phosphorique dans la formation du char au cours de la combustion. L'ignifugation du matériau phénolique permet d'améliorer son comportement au feu. De plus, on observe la formation d'un char plus rigide en présence de l'additif est illustrée par une cohésion du résidu qui est plus importante contrairement à la matrice non ignifugée qui a totalement explosé lors de l'essai.



**Figure 40 – Effet de l'agent ignifugeant sur la stabilité thermique de la matrice phénolique par ATG sous atmosphère oxydante à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .**

Les mousses syntactique MS-30% sans et avec agent ignifugeant (ester phosphorique) ont également été soumises au test du feu. Les variations de la température avec le temps d'exposition à la flamme de propane (Figure 41) révèlent que l'ajout d'un agent retardateur de flamme permet de retarder la rupture par fissuration du char associée à une brusque montée en température. La durée de la tenue au feu est doublée à 31 min. Aucun délaminage entre la couche de char et le matériau sain sous-jacent ne se produit, mais seulement une propagation de fissures dans l'épaisseur (Figure 42). L'emploi de l'ester phosphorique est donc validé puisque qu'il participe bien au renforcement mécanique du char.

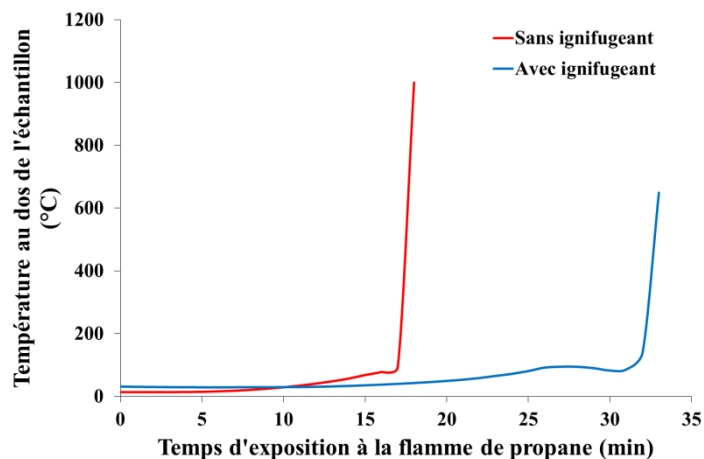


Figure 41 – Profils de température obtenus lors du test au feu pour le système phénolique MS-30% avec ou sans additif ignifugeant.



Figure 42 – Etat de l'éprouvette MS-30% avec agent ignifugeant après le test au feu.

### 3.2.2. Caractérisation du bouclier carbone

#### 3.2.2.1. Approche chimique des caractéristiques du bouclier carbone

##### 3.2.2.1.1. Infra-rouge à Transformée de Fourier

Des spectres obtenus par spectroscopie infrarouge par ATR (Attenuated Total Reflection) ont été réalisés sur la matrice phénolique réticulée, les microsphères en verre creuses, les chars prélevés des mousses syntactiques MS-30% et MS-50% après le test au feu (Figure 43).

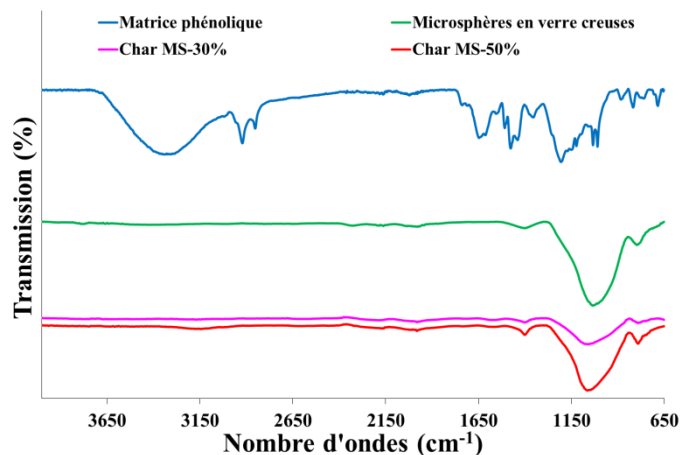


Figure 43 – Spectres ATR de la matrice phénolique, des microsphères en verre creuses, et des chars provenant des systèmes MS-30% et MS-50% après test au feu.

Par comparaison, les spectres des chars présentent tout d’abord trois pics d’absorption identiques aux microsphères, signature chimique de la composition du verre borosilicate. Il s’agit d’un pic très intense à  $1050\text{ cm}^{-1}$  dû à l’elongation asymétrique des liaisons Si-O-Si, d’un pic de faible intensité à  $820\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l’elongation symétrique des liaisons Si-O-Si et d’une bande large peu intense à  $140\text{ cm}^{-1}$  associée l’elongation des liaisons B-O [38]. Ces observations attestent de la présence maintenue des billes. En revanche, ils ne présentent aucune bande de la matrice phénolique, ce qui indique une dégradation complète de la mousse syntactique lors du contact de la flamme à plus de  $1000^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.2.1.2. Spectroscopie Raman

De la même manière, les analyses Raman ont mis en évidence la transformation chimique subie par la matrice phénolique lors de son exposition au feu (Figure 44).

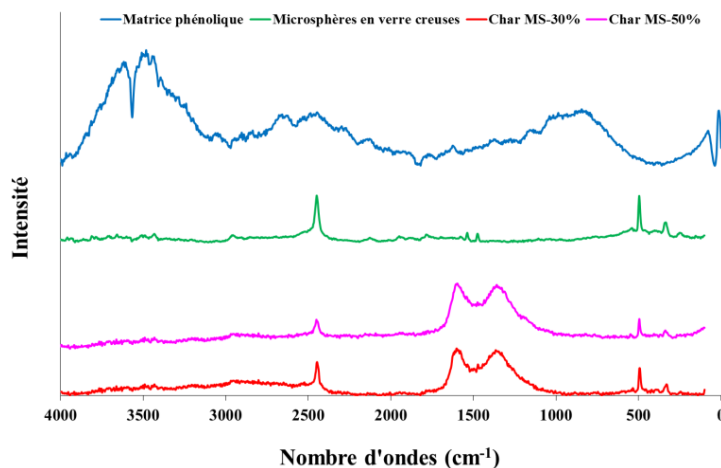
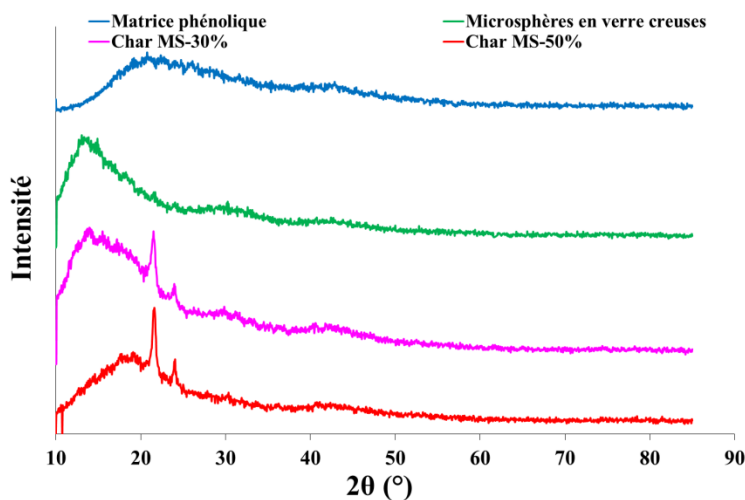


Figure 44 – Spectres Raman de la matrice phénolique, des microsphères en verre creuses, et des chars provenant des systèmes MS-30% et MS-50% après test au feu.

Les bandes larges spectrales associées à la structure polymère de la matrice phénolique réticulée ont totalement disparu pour le char des systèmes MS-30 et MS-50%. Cela confirme aussi la dégradation complète au feu du polymère constituant les mousses syntactiques. Les pics caractéristiques des microsphères en verre creuses sur le char subsistent avec les pics intenses à 2500 et 460  $\text{cm}^{-1}$  et les pics de faible intensité à 1540 et 1470  $\text{cm}^{-1}$  associés aux oxydes de verre tels que les vibrations internes du réseau bore-oxygène ou aux déformations des liaisons Si-O-Si. En revanche, le char présente deux pics larges et intenses supplémentaires centrés autour de 1600 et 1355  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques d'une structure carbonneuse. Le pic localisé à 1355  $\text{cm}^{-1}$  appelé bande D est due à la présence d'une structure amorphe (vitreux) du carbone alors que le pic à 1600  $\text{cm}^{-1}$  appelé bande G atteste la présence d'une structure cristalline hexagonale (graphitique) [14, 15]. La coexistence des deux phases ordonnée et désordonnée montre alors que le mode de dégradation de la matrice phénolique pour ce test au feu ( $>1000^\circ\text{C}$ ) est à la fois une carbonisation et une graphitisation.

### 3.2.2.1.3. Diffraction des Rayons X

La Figure 45 représente les spectres de diffraction des rayons X de la matrice phénolique réticulée, les billes de verre et des chars issus du test au feu des systèmes MS-30% et MS-50% afin de confirmer la structure de la couche carbonnée.



**Figure 45 – Spectres de diffraction X de la matrice phénolique, des microsphères en verre creuses, et des chars provenant des systèmes MS-30% et MS-50% après test au feu.**

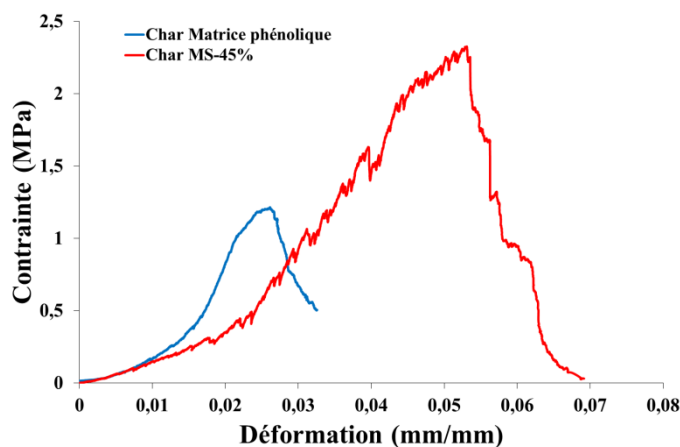
La matrice phénolique produit de larges bosses, de plus faible intensité avec l'augmentation de l'angle de diffraction. La première bosse localisée autour de  $2\theta = 20,5^\circ$  correspond aux corrélations entre les chaînes adjacentes du polymère. La largeur des bosses augmente avec l'ordre des voisins, ce qui explique que les corrélations deviennent de plus en plus faibles. Ces bosses disparaissent également pour le char indiquant une dégradation complète de la matrice phénolique. Quant aux microsphères en verre, étant complètement amorphes et ne possédant pas de silice cristalline (cristobalite, quartz), elles

présentent également de larges bosses avec le même type de corrélations entre atomes, la première étant située autour de  $2\theta = 13^\circ$ . La localisation de ces bosses se retrouve aussi sur les spectres des chars mais ne semble pas complètement identique pour la première bosse en raison de la présence de carbone amorphe. Ils révèlent aussi la présence de carbone graphitique avec l'apparition de deux pics étroits à  $2\theta = 21,5^\circ$  et  $24^\circ$  [15]. Cette technique permet également de confirmer le phénomène de carbonisation et de graphitisation de la matrice phénolique à l'exposition d'un feu supérieur à  $1000^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2.2. Etude de la force du char

Il est important de caractériser la résistance mécanique de la mousse syntactique car celle-ci doit conserver ses propriétés protectrices même sous l'action de contraintes externes telle que l'impact d'une flamme issue du jet fire. Dans ce travail, c'est l'effet de compression généré par cet impact qui a été évalué sur la matrice phénolique et la mousse syntactique à 45 % vol. de microsphères après carbonisation dans un four à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes. Ces résidus carbonés ont respectivement présenté une masse volumique de 1,012 et  $0,664\text{ g/cm}^3$ . Cette étude permet de vérifier si l'incorporation de charges sphériques creuses améliore la compression du résidu.

La Figure 46 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation lors de la compression uni-axiale de la matrice phénolique et de la mousse syntactique à l'état carbonéux

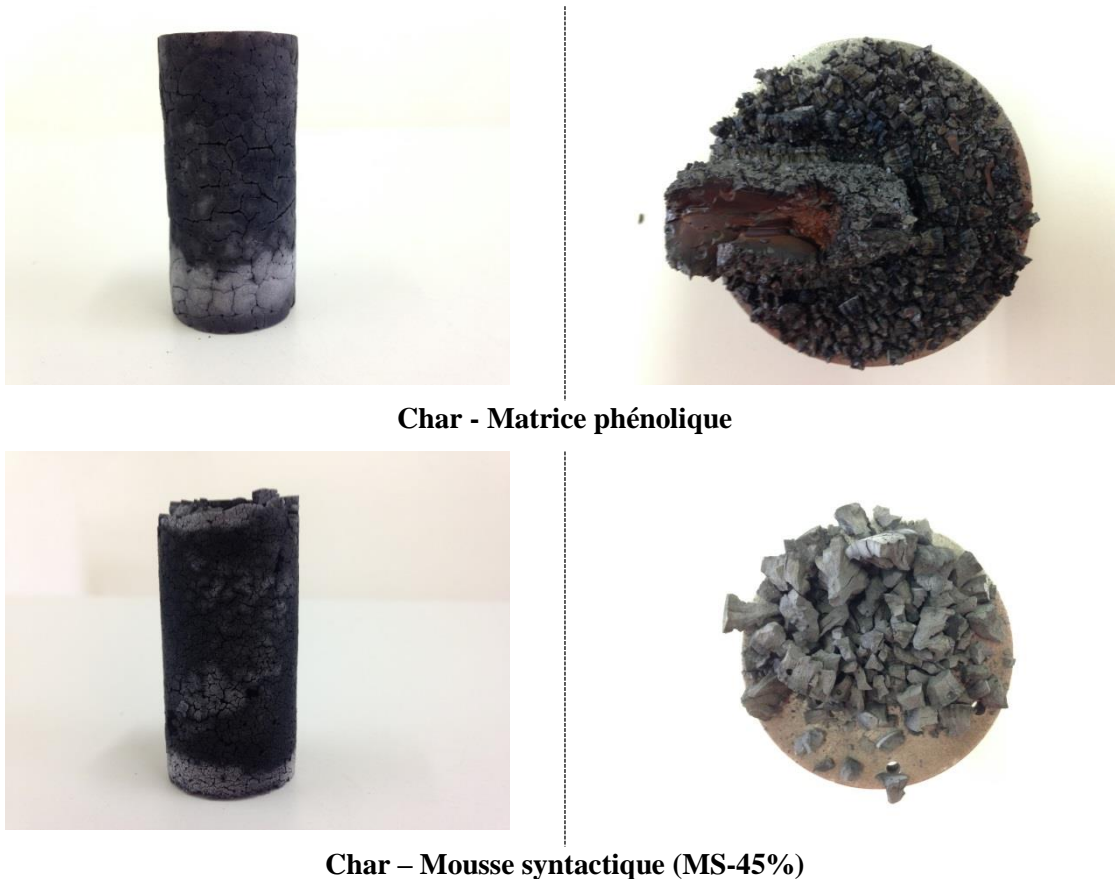


**Figure 46 – Courbes de la contrainte en fonction de la déformation lors de la compression uni-axiale des résidus chars issus de la carbonisation de la matrice phénolique et de la mousse syntactique MS-45%.**

Les deux systèmes carbonisés montrent le même comportement avec une augmentation élastique très lente de la contrainte au départ puis plus rapide avant une chute nette liée à la destruction totale du char. Le module de compression passe à 115 et 75 MPa respectivement pour la matrice et la mousse syntactique. Cette chute du module vis-à-vis de celui à l'état brut s'explique par la perte en résistance mécanique liée au phénomène de fissuration qui fragilise le char. Le maintien de la mousse

syntactique par le composite stratifié est donc essentiel pour le protéger de l'impact de la flamme de jet fire.

La chute de la contrainte maximale est associée à l'écroulement du char sur lui-même. Elle est plus faible pour la matrice que la mousse syntactique avec respectivement 1,2 et 2,32 MPa. Ces valeurs montrent néanmoins une meilleure résistance en compression en présence de renfort. Cette chute se produit à un niveau de déformation plus élevée dans le cas de la mousse syntactique (5,3 % > 2,6 %). Ces différences s'expliquent par le type de fissuration obtenu entre les deux systèmes. Le char de la matrice phénolique présente un taux de fissuration plus important ce qui conduit à un écroulement de l'éprouvette en multitudes morceaux beaucoup plus petits que ceux de la mousse syntactique (Figure 47). Pour cette dernière, la fissuration est plus grossière en raison de la limitation de la propagation des fissures par les microsphères et liée à une contraction plus faible de la phase polymère.



**Figure 47 – Etat avant et après compression des résidus carbonneux.**

Le test de compression montre que l'incorporation de microsphère semble intéressante pour améliorer la cohésion du résidu. Son utilisation seule dans le système à développer au contact direct de l'impact d'une flamme jet fire n'est pas envisageable. L'ajout en première couche d'un bouclier mécanique type composite stratifié est nécessaire pour assurer le maintien et la continuité du rôle de protection de la mousse syntactique.

### 4. CONCLUSION

L'analyse des gaz issus de la dégradation thermique oxydante de la mousse syntactique par couplage ATG-ITRF et ATG/TD-CPG-SM a mis en évidence la formation de gaz volatils et de composés aromatiques. En particulier, la vapeur d'eau, le formaldéhyde, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre ont été détectés. Cependant, leur quantification respective étant impossible, il est difficile d'estimer l'impact de la présence de ces gaz sur la toxicité de la fumée générée lors d'un incendie. D'autre part, la production de composés aromatiques (benzène, quinone, phénol, toluène...) a donné des concentrations restant en-dessous du seuil de toxicité autorisé dans les secteurs du transport. Ces indications sont un premier renseignement positif quant à l'utilisation de la résine phénolique.

L'évaluation de la performance structurale au feu de la mousse syntactique a montré l'intérêt de l'incorporation de microsphères face à une flamme de nature abrasive. Aucune érosion n'a été constatée alors que sans renfort, la matrice phénolique n'a aucune tenue mécanique. D'autre part, elle a confirmé son rôle d'isolant avec une vitesse de diffusion de chaleur le long de l'épaisseur qui diminue avec la teneur en microsphères.

L'emploi de la résine phénolique en tant que matrice polymère a révélé ses avantages. L'effet endothermique de l'évaporation de l'eau autour de 100°C permet de retarder de manière significative la diffusion de la chaleur. Au retrait de la torche, le matériau phénolique arrête spontanément l'inflammation. Il a formé un char poreux et léger de structure amorphe et graphitique.

La performance au feu du composite phénolique est aussi liée à la tenue mécanique du char. En effet, la formation du char présente spontanément une structure très fissurée par contraction thermique et chimique. Les fissures peuvent donc devenir des voies préférentielles à la diffusion de la chaleur et fragiliser fortement cette couche carbonée. Elles peuvent créer un délaminage entre la couche de char et le composite sous-jacent non-dégradé et provoquer une rupture prématurée du matériau. Les essais de compression uni-axiale ont montré que les microsphères participent au renforcement mécanique du char en améliorant la cohésion du résidu mais cela semble insuffisant. Trois voies d'optimisation peuvent être étudiées pour freiner la propagation de fissures et allonger la durée de tenue au feu : ensimage des microsphères, ajout de fibres en dispersion aléatoire, vieillissement thermique (séchage).

L'ignifugation du matériau phénolique par l'ajout d'ester phosphorique permet également d'améliorer son comportement au feu par la formation d'un char plus cohésif.

Enfin, ces essais ont montré également l'importance d'ajouter en première couche un composite stratifié afin d'assurer une protection efficace de la mousse syntactique à l'impact d'une flamme à

haute pression. Un essai d'orientation a donc été réalisé pour simuler en condition réelle l'effet d'un jet fire sur un prototype industriel. Il permet ainsi de mieux appréhender le comportement de la mousse syntactique en cas d'un feu torche plus puissant et proposé des voies d'optimisation adéquates.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Bourbigot, S., R. Delobel, and S. Duquesne, *Comportement au feu des composites*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2006. 10.
2. Cinausero, N., *Thermal degradation and fire reaction of PS and PMMA nanocomposites*. 2009, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc.
3. Brossas, J., *Retardateurs de flammes*, ed. T.d. l'Ingénieur. 1999. 12.
4. Guillaume, E., *Modélisation de la décomposition thermique des matériaux en cas d'incendie*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2013. 17.
5. Mouritz, A. and A. Gibson, *Fire properties of polymer composite materials*. Vol. 143. 2007: Springer Science & Business Media.
6. Lyon, R.E. and R.N. Walters, *Pyrolysis combustion flow calorimetry*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. **71**(1): p. 27-46.
7. Parker, J.A. and D.A. Kourtidis, *New fireworthy composites for use in transportation vehicles*. Journal of fire sciences, 1983. **1**(6): p. 432-458.
8. Klempner, D., V. Sendjarevic, and R. Aseeva, *Handbook of polymeric foams and foam technology*. 2004: Hanser Verlag.
9. Orpin, M.R. *The use of syntactic phenolic laminates and foams in ultra low density structures for weight and fire critical composite applications*. in *FRC 2000—Composites for the Millennium: Proceedings from the Eighth International Conference on Fibre Reinforced Composites, 13-15 September 2000, University of Newcastle Upon Tyne, UK*. 2000. Elsevier.
10. Baudry, P., *Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique*. 2004. p. 1 vol. (171-xlix p.).
11. Dauchier, M. and J. Cavalier, *Matériaux composites phénoliques ablatifs*, ed. T.d. l'Ingénieur. 2002. 9.
12. Trick, K.A. and T.E. Saliba, *Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite*. Carbon, 1995. **33**(11): p. 1509-1515.
13. Keiko, N., F. Katsuya, and N. Takashi, *Structure Change of Glass-like Carbon with Heat Treatment, Studied by Small Angle X-Ray Scattering: I. Glass-like Carbon Prepared from Phenolic Resin*. Japanese Journal of Applied Physics, 1998. **37**(12R): p. 6486.
14. Ko, T., W. Kuo, and Y. Chang, *Raman study of the microstructure changes of phenolic resin during pyrolysis*. Polymer Composites, 2000. **21**(5): p. 745-750.
15. Ko, T., W. Kuo, and Y. Chang, *Microstructural changes of phenolic resin during pyrolysis*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **81**(5): p. 1084-1089.
16. Fischbach, D.B. and P.L. Walker Jr, *Chemistry and physics of carbon*. Vol. 7 Marcel Dekker, New York, 1971: p. 1-105.
17. Bernier, P. and S. Lefrant, *Le carbone dans tous ses états*. 1997: Taylor & Francis.
18. Feih, S., et al., *Influence of water content on failure of phenolic composites in fire*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(2): p. 376-382.
19. Mosnier, P., *Evolution structurale d'un composite Carbone/Résine Phénolique lors du processus "assèchement-pyrolyse"*. 2008, Bordeaux 1.
20. Mouritz, A.P. and Z. Mathys, *Post-fire mechanical properties of marine polymer composites*. Composite Structures, 1999. **47**(1-4): p. 643-653.
21. Friederich, B., *Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement*. 2011.
22. Duquesne, S., *Etude des procédés d'ignifugation de substrats polymères par revêtements intumescents: application aux polyuréthanes*. 2001, Lille 1.
23. Levchik, S.V., *Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability*, in *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. 2006, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-29.
24. Leikach, D., *An Assessment of the Use of Flame Retardant Plastics for Museum Applications*. 2007: ProQuest.
25. Wilkie, C.A. and A.B. Morgan, *Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition*. 2009: CRC Press.
26. Chivas, C., E. Guillaume, and A. Sainrat, *Fiche n 233/2007-Projets R&D 27EAF6707 Etude sur les effets de l'ignifugation de certains meubles rembourrés dans le cadre d'un projet de réglementation relative à la sécurité incendie: Partie 1-Etat de l'art*. 2008.
27. Mairesse, M., et al., *Produits de dégradation thermique des matières plastiques*. Cahiers de notes documentaires-Institut national de recherche et de sécurité, 1999: p. 47-58.

28. Aussel, H., et al., *Incendie et lieu de travail - Prévention et lutte contre le feu*, ed. INRS. 2007. 96.
29. Bouajila, J., et al., *Phenolic resins (III) - Solid state structures and thermal properties of cross-linked phenolic resins*. *Polymers & Polymer Composites*, 2003. **11**(4): p. 263-276.
30. Bouajila, J., et al., *Phenolic resins (IV). Thermal degradation of crosslinked resins in controlled atmospheres*. *Polymers & Polymer Composites*, 2003. **11**(5): p. 345-357.
31. Guillaume, E., *Effets du feu sur les personnes*. Synthèse bibliographique. Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), 2006.
32. Chivas, C. and J. Cescon, *Toxicité et dispersion des fumées d'incendie - Phénoménologie et modélisation des effets OMEGA-16*, in *Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA-35)*. 2005.
33. Im, H., C.K. Kim, and O.C. Kwon. *Fabrication of novel polyurethane elastomer composites containing hollow glass microspheres and their underwater applications*. in *18th International Conference on Composite Materials (ICCM18)*. 2011. Jeju, Corée du Sud.
34. Zhang, L. and J. Ma, *Effect of coupling agent on mechanical properties of hollow carbon microsphere/phenolic resin syntactic foam*. *Composites Science and Technology*, 2010. **70**(8): p. 1265-1271.
35. Triconnet, K., *Identification des propriétés mécaniques à partir de mesures de champs dans un matériau multi-phase*. 2007, Arts et Métiers ParisTech.
36. Wouterson, E.M., et al., *Effect of fiber reinforcement on the tensile, fracture and thermal properties of syntactic foam*. *Polymer*, 2007. **48**(11): p. 3183-3191.
37. Wang, L., et al., *Flexural properties of epoxy syntactic foams reinforced by fiberglass mesh and/or short glass fiber*. *Materials & Design*, 2014. **55**: p. 929-936.
38. Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2004. JohnWiley & Sons, Ltd.



# Chapitre V : Essai au feu sur prototype industriel et modélisation numérique



1. DESCRIPTION DU PROTOTYPE INDUSTRIEL .....	244
1.1. Matériaux constitutifs du système.....	244
1.1.1. Substrat : Acier .....	244
1.1.2. Système isolant PPI.....	245
1.1.3. Composite stratifié.....	247
1.2. Récapitulatif.....	251
2. METHODES DE CARACTERISATION .....	252
2.1. Description de l'essai d'orientation Jet Fire.....	252
2.1.1. Caractéristiques du montage .....	253
2.1.2. Instrumentation .....	254
2.1.3. Caractéristiques de la torche de flamme .....	255
3. TENUE AU JET FIRE.....	256
3.1. Résultats de l'essai.....	256
3.2. Propositions de pistes d'amélioration .....	261
3.2.1. Composite stratifié.....	261
3.2.2. Mousse syntactique phénolique .....	261
4. MODELISATION ET IMPLEMENTATION NUMERIQUE .....	261
4.1. Méthodologie .....	261
4.2. Modèle thermique de décomposition.....	265
4.3. Loi de comportement thermomécanique.....	270
4.4. Résultats.....	272
5. BILAN .....	274
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	275

Un prototype industriel multicouche a été conçu et soumis à un essai de feu torche en condition réelle. Ce test a permis de montrer l'importance des différentes couches constituant le revêtement protecteur et de mieux appréhender le comportement de la mousse syntactique dans une telle situation. Des pistes d'optimisation de la formulation de la mousse syntactique ont été proposées à l'issue des résultats et de l'état d'endommagement du composite post-incendie. Un modèle numérique a été proposé afin de simuler l'impact d'un tel feu sur la structure d'un revêtement particulier.

## **1. DESCRIPTION DU PROTOTYPE INDUSTRIEL**

Dans cette partie, la nature et la configuration des matériaux choisis pour le revêtement multicouche sont décrites.

### **1.1. Matériaux constitutifs du système**

#### **1.1.1. Substrat : Acier**

Un acier au carbone standard sera utilisé pour les essais expérimentaux. Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.

<b>Propriétés de l'acier</b>	
<b>Masse volumique</b>	7800 kg/m <sup>3</sup>
<b>Module d'Young</b>	210 GPa
<b>Coefficient de Poisson</b>	0,3
<b>Coefficient de dilatation thermique</b>	12 x 10 <sup>-6</sup> °K <sup>-1</sup>
<b>Capacité thermique massique</b>	466 J/(kg.K)
<b>Conductivité thermique</b>	15,65 mW/m.K
<b>Coefficient de convection thermique</b>	127,3 W/m <sup>2</sup> .K

**Tableau 1 – Propriétés de l'acier [1, 2].**

La conductivité thermique de l'acier  $\lambda_{acier}$  (W/m.K) peut être déterminée comme suit :

- pour  $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 800^{\circ}\text{C}$  :

$$\lambda_{acier} = 54 - 3,33 \times 10^{-2} \times T_{acier} \tag{Eq. 1}$$

- pour  $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1200^{\circ}\text{C}$  :

$$\lambda_{acier} = 27,3 \text{ W/m.K} \tag{Eq. 2}$$

Avec  $T_{acier}$  : température de l'acier ( $^{\circ}\text{C}$ )

La variation de la conductivité thermique avec la température est illustrée par la Figure 1.

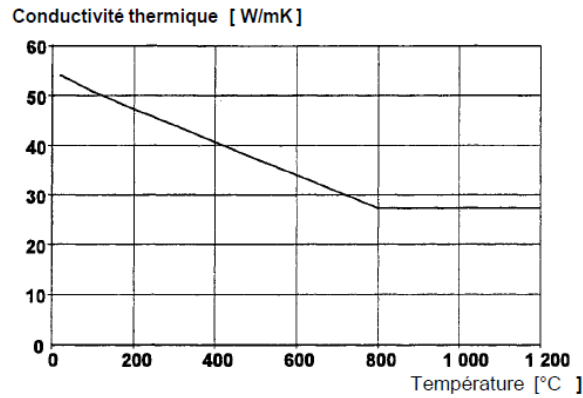


Figure 1 – Conductivité thermique de l'acier en fonction de la température [2].

L'acier d'étude est par ailleurs revêtu d'une couche de 200  $\mu\text{m}$  d'une peinture anticorrosion époxy-vinyl.

### 1.1.2. Système isolant PPI

L'application de la mousse syntactique phénolique seule ( $\rho_{\text{MS}} \sim 0,760 \text{ g/cm}^3$ ) n'est pas suffisante pour atteindre une masse volumique faible imposée par le cahier des charges. Le système isolant complet doit avoir une masse volumique homogénéisée de  $0,6 \text{ g/cm}^3$ . Elle a donc été combinée avec un verre cellulaire, dont la masse volumique est de  $0,115 \text{ g/cm}^3$ . Les caractéristiques du verre cellulaire commercial données par le fournisseur sont fournies dans le Tableau 2.

Il constitue alors la première couche du système isolant PPI, son rôle étant exclusivement pour l'isolation thermique et la légèreté. Sa faiblesse en termes de propriétés mécaniques est compensée par cette première barrière mécanique que constitue la mousse syntactique. En revanche, son comportement à la compression décrit dans le Chapitre I peut être intéressant vis-à-vis de la configuration tubulaire du système et des contraintes mécaniques auxquelles il peut être soumis lors d'un essai jet fire. Son faible coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'acier permet un bon comportement thermique corrélé entre l'isolant et le substrat.

Les blocs de demi-coquilles de verre cellulaire sont découpés à la demande par le fournisseur dont les dimensions lui sont imposées. La disposition s'effectue en couche de 2 demi-coquilles dont les joints longitudinaux et circonférentiels sont en décalage d'une demi-coquille pour limiter les risques d'infiltration d'eau et éviter la création d'un chemin de passage direct de la flamme (Figure 2).

<b>Propriétés du verre cellulaire commercial</b>	
<b>Conductivité thermique (suivant la température)</b>	0°C : ≤ 0,040 W/(m.K)
	10°C : ≤ 0,041 W/(m.K)
	40°C : ≤ 0,046 W/(m.K)
	100°C : ≤ 0,057 W/(m.K)
	160°C : ≤ 0,070 W/(m.K)
	220°C : ≤ 0,085 W/(m.K)
<b>Température de début de ramollissement (limite d'emploi)</b>	430°C
<b>Capacité calorifique massique</b>	1000 J/(kg.K)
<b>Masse volumique</b>	0,115 g/cm <sup>3</sup>
<b>Taux de porosité calculé</b>	95,5 %
<b>Coefficient de dilatation thermique</b>	9,0 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Résistance à la compression</b>	600 kPa
<b>Résistance à la flexion</b>	450 kPa
<b>Résistance à la traction</b>	150 kPa

Tableau 2 – Propriétés du verre cellulaire commercial.

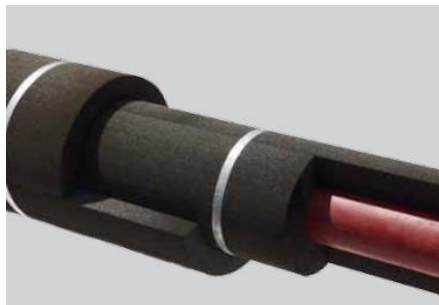
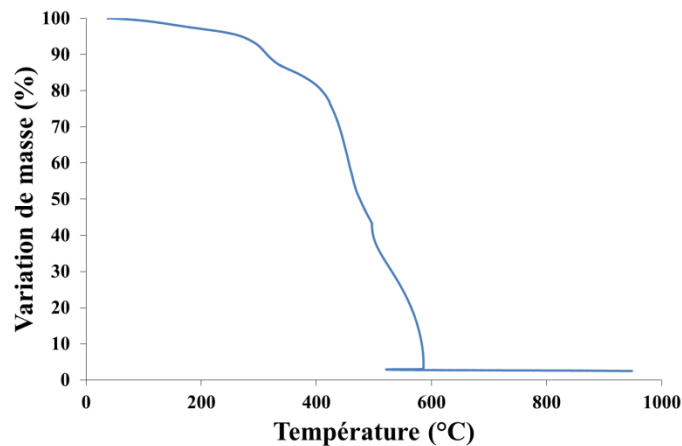


Figure 2 – Schéma de représentation de la disposition et de la jonction des demi-coquilles [3].

Afin de permettre leur collage et leur jointement entre elles et sur le subjectile acier, un mastic solvanté à base de bitume modifié et d'isocyanate a été utilisé. Son choix a été conditionné par ses températures de services comprises entre -40°C et 80°C et sa tenue à haute température afin de d'assurer d'une bonne adhésion entre les coquilles et le pipeline en cas d'incendie.

La tenue thermique de ce mastic a été étudiée par ATG sur un échantillon durci (Figure 3). Il présente un processus de décomposition en deux étapes. Une première perte de masse d'environ 4 % entre la température ambiante et 300°C est constatée, elle est associée à la volatilisation de solvant naphta aliphatique léger (entre 2 et 8 % selon la fiche de sécurité du mastic) dont la température d'ébullition est comprise entre 35 et 160°C. A partir de 300°C, la matière organique se dégrade de manière plus

progressive puisqu'elle se termine à 590°C. La tenue à la température est suffisamment haute vis-à-vis de la température critique de 200°C.



**Figure 3 – Evolution de la masse en fonction de la température d'un échantillon de mastic durci sous atmosphère oxydante à 10°C/min.**

Enfin, cet ensemble est maintenu par un ruban fabriqué à partir d'une toile tissée, enduite de polyéthylène comme illustré sur la Figure 4.



**Figure 4 – Mise en place des demi-coquilles de verre cellulaire pour la fabrication du prototype industriel.**

### ***1.1.3. Composite stratifié***

Un composite stratifié est composé d'une armature de tissus. Il existe diverses architectures de renforcement (nappes unidirectionnelles, tissus, mats...) et de nature de fibres (verre, silice, carbone, aramide...).

#### **Choix du renfort**

Compte tenu du cahier des charges et des exigences en termes de tenue au feu, de propriétés mécaniques en température et des contraintes économiques, la fibre de verre E a été choisie car présentant le meilleur compromis. Les principales caractéristiques des fibres de verre E sont reprises au Tableau 3.

<b>Propriétés des fibres de verre E</b>	
<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,54
<b>Température de ramollissement (°C)</b>	830
<b>Contrainte à la rupture à la traction (MPa) à 23°C</b>	3450
<b>Module d'élasticité en traction</b>	73
<b>Allongement à la rupture en traction (%) à 23°C</b>	4,8
<b>Conductivité thermique (W/m.K)</b>	0,3
<b>Contrainte à la rupture en compression (MPa)</b>	1200
<b>Coefficient de dilatation thermique (10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	5
<b>Comportement au feu</b>	Incombustible

**Tableau 3 – Principales propriétés des fibres de verre E [4-8].**

Les fibres de verre représentent un cas quasi unique d'élasticité linéaire isotrope fragile caractérisé par un allongement à la rupture aussi importante 5 % [5]. Les fibres de verre de type E sont incombustibles, n'émettent ni fumées, ni vapeur toxique et maintiennent une stabilité chimique et physique aux températures élevées [4]. Elles ne sont pas affectées par la chaleur jusqu'au point de ramollissement à 830°C, la fusion se produisant à environ 1070°C. En raison de leur faible conductivité thermique, elles propagent faiblement la chaleur.

Un autre élément essentiel est le facteur économique du coût de la matière qui favorise fortement la fibre de verre. En effet, suivant le type, les autres fibres sont entre 10 et 500 fois plus chères.

Les propriétés du composite stratifié dépendent aussi de l'interface entre la matrice et le renfort [8]. Si l'adhésion entre le renfort et la matrice est faible, ces deux phases sont totalement dissociées dans l'incendie et les fibres, d'origine inorganique, pourront jouer le rôle de « ponts thermiques » et ainsi conduire à une propagation de l'incendie. Des fibres ensimées par un traitement aminosilane ont donc été sélectionnées.

### **Sélection de l'architecture**

Un premier essai a été réalisé sur un tissu de fibre de verre E renforcé en fils d'acier inoxydable. Il s'agit d'un satin 8 très dense (Figure 5) et pour lequel chaque mèche de fibres de verre continues est entourée d'un fil d'acier inox comme illustré sur la Figure 6. Ce tissu a une densité de 610 g/m<sup>2</sup> et présente une forte résistance à la traction, supérieure à 3800 MPa pour la chaîne et supérieure à 4000 MPa pour la trame. Il s'agit d'un tissu robuste, très serré avec une épaisseur de 0,80 mm. Cette combinaison fournit au tissu une meilleure tenue mécanique à haute température qu'un simple tissu de verre. Le fil d'acier inoxydable permet d'apporter une résistance supérieure à la perforation et de maintenir les mèches de fibres de verre de sorte à supporter un environnement à fortes vibrations.



Figure 5 – Configuration de tissage de l’armure satin 8 [9].

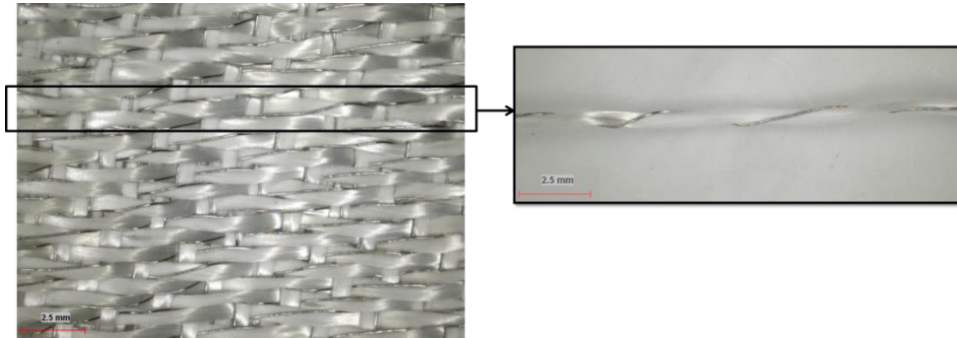
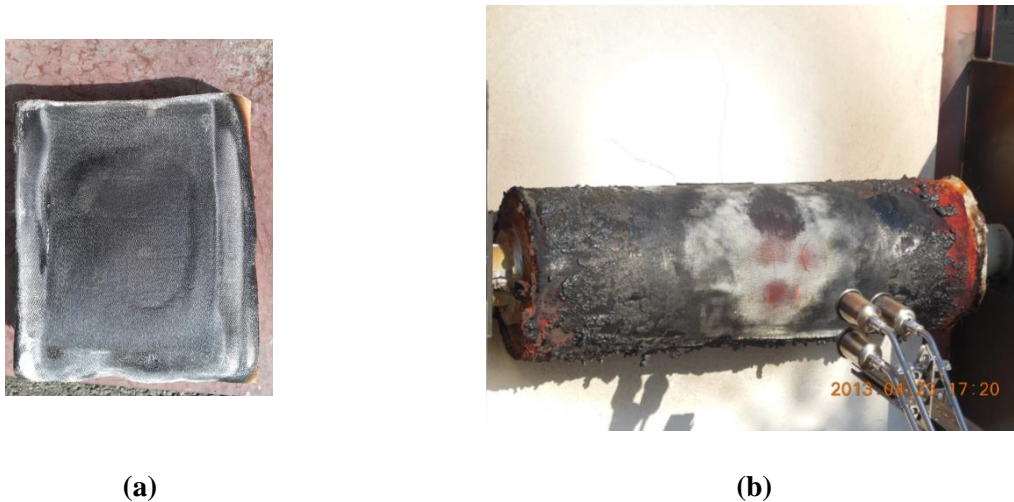


Figure 6 – Visualisation au microscope binoculaire de l’architecture du tissu de fibre de verre renforcé en fils d’acier inoxydable.

Deux essais au feu ont été menés sur ce type de tissu. Ils ont été réalisés sur des éprouvettes sous la forme de plaque et sous la configuration tubulaire avec respectivement un chalumeau propane à une buse et à trois buses à 4 bars (suffisamment abrasif). Cinq couches de tissus imprégnées de résine phénolique ont été posées sur la mousse syntactique.

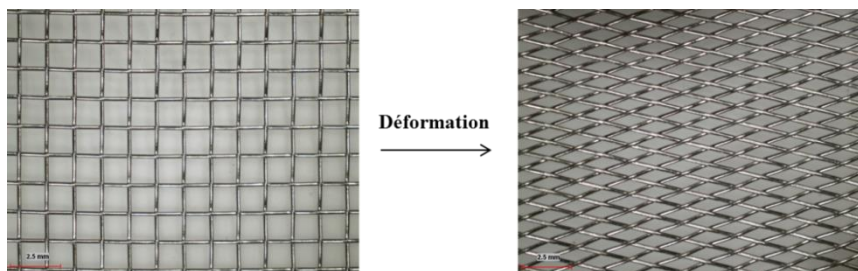
Dans les deux cas, le composite stratifié présente une bonne tenue sous l’exposition du jet de flamme de propane (Figure 7). Malgré le départ du char, les tissus ne subissent aucune dégradation, aucune perforation et aucun délaminage. Seules 3 fissurations apparaissent au bout de 1h20 de test sur la configuration tubulaire mais elles évoluent peu (faible propagation). Ceci est sans incidence sur la tenue du composite stratifié mais aussi sur la propagation de la chaleur. En effet, au bout de 2h, la température atteinte à la surface du pipeline acier est de 83,3°C. Par régression linéaire et extrapolation, la température de 200°C serait atteinte au bout de 5h30 dans l’hypothèse qu’aucun dommage supplémentaire n’apparaisse.



**Figure 7 – Etat du composite stratifié à base de tissus de verre renforcé en fils d’acier inox après un essai au feu (a) sous forme de plaque et (b) sous forme tubulaire.**

Malgré sa performance au feu ablatif, cette solution n’a pas été retenue en raison de son coût très onéreux et de son poids qui pourrait surcharger les lignes de pipeline. D’autre part, l’imprégnation du tissu par la résine phénolique pourtant très fluide est difficile, le réseau fibreux étant très serré et peu déformable. Ce type d’armure entraîne une drapabilité qui n’est pas suffisante pour épouser facilement les formes complexes (vannes, raccords T, coudes, supportages). Or, les propriétés mécaniques du composite stratifié sont optimales si le taux de vide est minimal. La présence de bulles d’air peut diminuer l’efficacité du matériau composite et favorise le délaminage.

L’alternative est de concevoir un composite stratifié qui combine une armature métallique avec des tissus de verre moins denses disposés en plusieurs couches pour garantir un ensemble robuste de performance mécanique aussi élevée que le tissu de verre renforcé en fils d’acier. Le choix s’est donc porté sur un empilement comprenant une toile tissée en acier inoxydable, présentant une grande déformabilité réversible (Figure 8), et des tissus de verre constitués de deux nappes unidirectionnelles UD cousues, orientées à + et – 45°C et montées sur un mat (Figure 9).



**Figure 8 – Visualisation au microscope binoculaire de l’armure de la toile métallique avant et après déformation.**

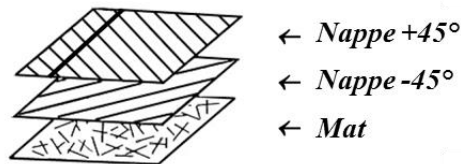


Figure 9 – Représentation de l'empilement des renforts de verre.

Un certain nombre de règles de conception des empilements ont été prises en compte sur les combinaisons et permutations possibles des variables d'empilement [9] : règle de symétrie miroir, règle d'équilibrage, règle de groupage, règle de désorientation, règle des 10 %. Le but est de mettre en place un composite stratifié homogène afin d'avoir un comportement quasi-isotrope. La Figure 10 présente une visualisation en coupe du composite stratifié conçu pour le prototype industriel.

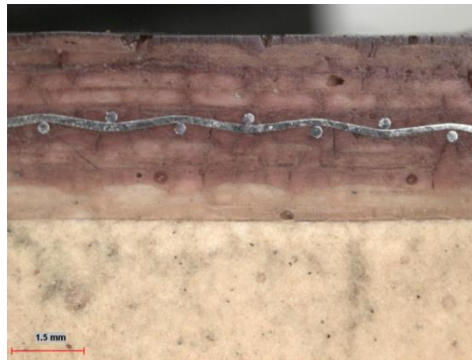


Figure 10 – Visualisation en coupe du composite stratifié par microscopie binoculaire.

Un top coat phénolique a été ajouté pour la finition. Il imperméabilise le composite stratifié et assure une protection du composite stratifié contre l'usure et les intempéries. L'épaisseur du top coat doit être de 500 à 600  $\mu\text{m}$ . Si cette dernière est trop importante, elle peut occasionner des fissurations, des micro-piqûres.

## 1.2. Récapitulatif

Le système d'isolation thermique de protection passive incendie en structure sandwich est donc constitué des couches suivantes :

- d'un **revêtement époxy-vinyl appliqué** directement sur le pipeline en acier **qui assure la protection anticorrosion**;
- d'un **verre cellulaire** disposé en demi-coquille qui fait office d'isolant thermique avec une bonne tenue à haute température ;
- d'une **mousse syntactique phénolique** qui évite également la diffusion de la chaleur à travers l'épaisseur et qui conserve son intégrité structurale à haute température ;
- d'un **composite stratifié phénolique qui possède le rôle de bouclier thermique et mécanique** face à un jet de flamme chaud à haute vitesse. Il sert à maintenir les couches sous-

jaçentes en place durant la durée du service (vibrations, dilatations) et pendant le jet fire (choc thermique, érosion mécanique)

La Figure 11 présente une représentation schématique 3D du système d'étude.

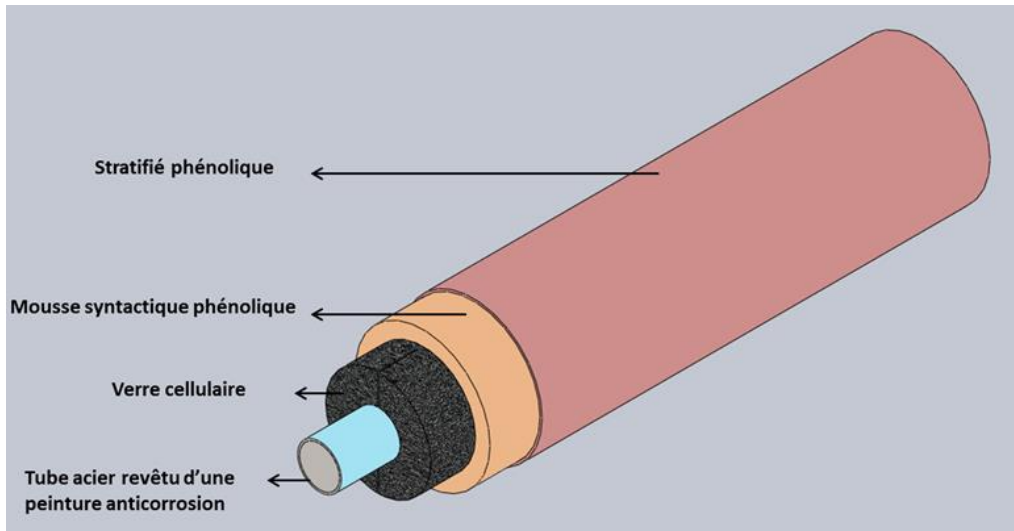


Figure 11 – Représentation schématique en 3D du système d'étude.

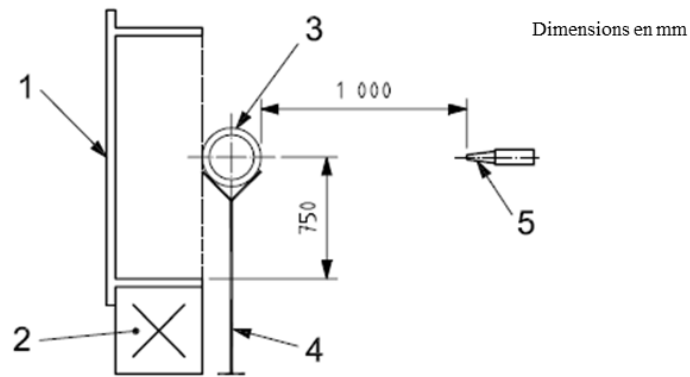
## 2. METHODES DE CARACTERISATION

### 2.1. Description de l'essai d'orientation Jet Fire

Les industries pétrolières ont récemment adoptées la norme de qualification ISO 22899-1:2007 [10] comme spécification technique en matière de résistance au jet fire. La norme d'essai consiste à simuler simultanément une sollicitation thermique et mécanique résultant d'une flamme jet de gaz de propane à haute pression. Cet essai génère des effets convectifs et radiatifs intenses conjugués à un effet ablatif d'une torche au niveau des produits de protection à tester. Son objectif est de quantifier la protection passive au feu d'un système isolant requise afin de résister à l'exposition d'un feu torche dans le but de ne pas dépasser une température  $T$  au niveau du matériau à protéger pendant une durée  $t$ .

Le cahier des charges prévoit que le système PPI devra permettre de protéger le substrat en acier afin qu'il ne dépasse pas la température maximale de surface de  $200^{\circ}\text{C}$  pendant une durée minimale de 120 min.

Une torche de propane très agressive à  $1300^{\circ}\text{C}$  de flux radiatif en moyenne de  $240\text{ kW/m}^2$  avec un débit de gaz de  $0,3\text{ kg/s}$  sera directement soumise à  $1\text{ m}$  de la surface d'un pipeline horizontal protégé par le système PPI. Cette configuration permettra ainsi de déterminer la résistance au feu du système PPI face à une forte charge mécanique et thermique résultant de la rupture d'une canalisation de gaz sur une plateforme pétrolière. La Figure 12 représente schématiquement la configuration du banc d'essai jet fire suivant la norme.



1. Chambre de recirculation de la flamme
2. Support de la chambre de recirculation de la chambre
3. Maquette tubulaire à tester
4. Support de la maquette tubulaire à tester
5. Buse du jet de flamme

Figure 12 – Configuration extérieure du banc d’essai jet fire de la norme ISO 22899-1:2007 [10].

La photographie représentée sur la Figure 13 dévoile l’ampleur des flammes dans le cas d’un essai jet fire.



Figure 13 – Photographie d’un essai jet fire réalisé sur un système tubulaire par la société SINTEF (Image SINTEF).

Outre le suivi de la température de surface de l’acier au cours de l’essai jet fire, le comportement des différents matériaux composant le système PPI doit être analysé.

Cet essai normé étant très coûteux, un banc d’essai respectant les prescriptions imposées par la norme a été développé afin de tester le prototype industriel. L’essai d’orientation a été réalisé directement sur la plateforme d’essais des pompiers du GESIP (Groupe d’Etude de Sécurité des Industries Pétrolières et Chimiques).

### 2.1.1. Caractéristiques du montage

Comme présenté précédemment, le prototype industriel doit être fixé sur l’avant et à mi-hauteur d’une chambre de recirculation de la flamme. Cette chambre peu profonde permet de former une « boule de feu » gigantesque afin que l’ensemble du système soit entièrement soumis à la flamme à des

températures supérieures à 1000°C (Figure 14). Elle est constituée entre autres de brique réfractaire afin de résister au feu et au souffle induit par la flamme durant toute la durée de l'essai. Le pipeline à protéger est placé à 1 125 mm du sol et à 200 mm de la chambre de recirculation, côtés adjacents compris.



**Figure 14 – Formation de la boule de feu par l'emploi d'une chambre de recirculation.**

Le prototype industriel à tester doit également respecter un certain nombre de critères :

- La longueur du pipeline à protéger doit être de 3 m.
- Le diamètre total (pipeline + système complet PPI) ne doit pas dépasser 350 mm.
- Les dimensions du pipeline doivent être les plus proches de celles utilisées lors de l'application finale soit dans notre cas un tuyau en acier de diamètre extérieur 4'' (144 mm).
- Le pipeline doit être recouvert par le système de protection sur une longueur comprise entre 2,5 m et 2,7 m. C'est cette dernière longueur qui a été optée pour la maquette. Les extrémités du pipeline doivent être protégées par un autre matériau ignifuge, le choix s'est porté sur un matelas isolant pour les hautes températures, fabriqué à partir d'aérogel de silice.

Le montage complet est présenté sur la Figure 15.

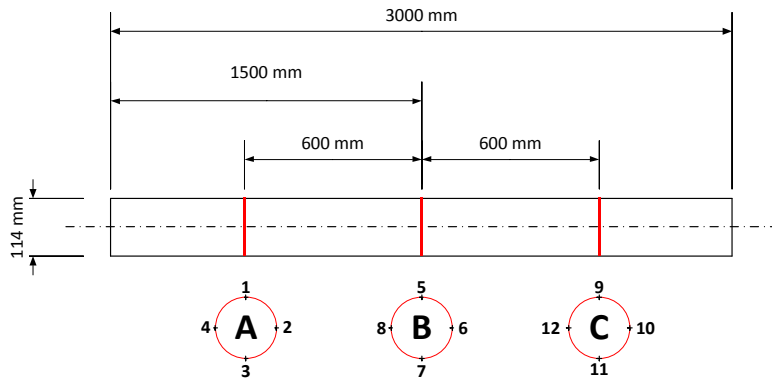


**Figure 15 – Configuration du montage.**

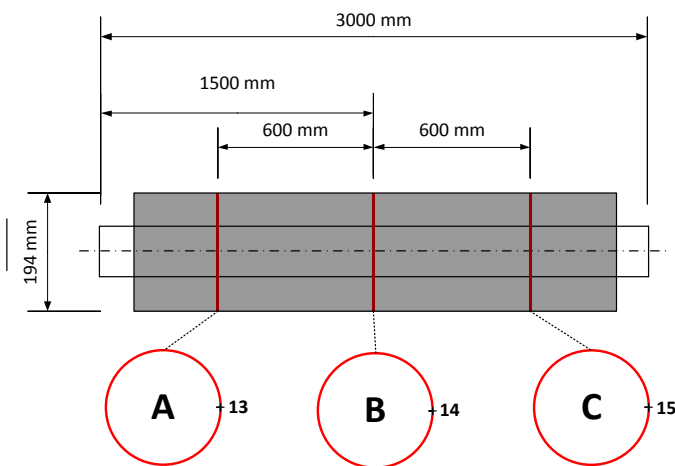
### **2.1.2. Instrumentation**

Un des principaux critères à prendre en compte est la durée pendant laquelle le revêtement de protection au feu permet de maintenir le pipeline en acier en dessous de la température critique de

200°C pendant au minimum 2h. La température en différents points du pipeline doit être suivie en temps réel. Pour cela, quinze thermocouples de type K protégés par une gaine renforcée en fibres de verre ont été répartis sur différentes tranches (Figure 16). Les thermocouples de 1 à 12 ont été disposés à l'interface acier/verre cellulaire et les thermocouples de 13 à 15 sur l'interface verre cellulaire/mousse syntactique. Les températures sont relevées en continu toutes les 30 s. Le test est stoppé dès qu'un thermocouple sur acier atteint la température de 200°C.



Disposition des thermocouples K sur le pipeline en acier



Disposition des thermocouples K sur le verre cellulaire

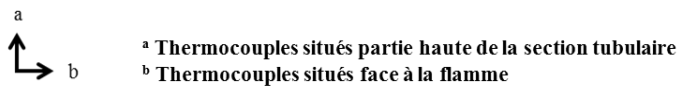


Figure 16 – Localisation des thermocouples K sur le prototype industriel à tester.

### 2.1.3. Caractéristiques de la torche de flamme

La flamme est positionnée horizontalement, forme un angle de 90° avec la face arrière de la chambre de recirculation et vient frapper le pipeline en son centre. Elle possède les caractéristiques suivantes :

- Le combustible utilisé est du propane ;
- Le débit de gaz en moyenne est de 0,3 kg/s soit 36,5 L/min

Le test doit être réalisé dans un environnement qui n'affecte pas les paramètres expérimentaux. La température extérieure doit être comprise entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$ . La vitesse du vent proche de la maquette doit être inférieure à 3 m/s. En cas de pluie, celle-ci ne doit pas rentrer dans la chambre de recirculation.

La sortie du flux de gaz se fait à partir d'une buse de diamètre 1'' (25,4 mm) située à 1 m de la surface du revêtement pour générer des forces d'érosion élevées (Figure 17).



**Figure 17 – Dispositif d'installation du flux de gaz de propane.**

L'inconvénient du dispositif mis en place est la sortie sur 1 m d'un gaz liquéfié et non à l'état gazeux comme attendu (Figure 18). Cela est dû à l'absence d'un évaporateur pour la mise en phase gazeuse du gaz stocké en phase liquide. Il y a donc projection du propane liquide avec la création d'une zone froide au centre de l'éprouvette ( $\sim -31,1^{\circ}\text{C}$ ). L'effet abrasif reste très présent mais un retard sur la diffusion de la chaleur est attendu au centre et face avant du prototype.



**Figure 18 – Projection de propane liquide en sortie de buse.**

### 3. TENUE AU JET FIRE

#### 3.1. Résultats de l'essai

La durée avant qu'un thermocouple K à la surface du pipeline atteigne  $200^{\circ}\text{C}$  est de 128 min. Il s'agit du thermocouple 9 au niveau de la tranche C. L'objectif est atteint, le résultat est prometteur mais il est

considéré encore trop juste, une marge plus importante serait préférable surtout au vue des caractéristiques du gaz sortant dont la température de sortie du jet est inférieure à  $-31,1^{\circ}\text{C}$ . L'analyse de la maquette après l'essai permet de détecter les points de conception à améliorer.

A l'arrêt de l'essai, au retrait de la flamme, la maquette ne s'enflamme pas (Figure 19). Cela est dû au caractère auto-extinguible de la résine phénolique. En revanche, des flammes persistent au niveau des extrémités du système PPI aux limites de la boule de feu formée par la chambre de recirculation. Elles ont perduré pendant environ 28 min près de la tranche A et 17 min près de la tranche C.



Figure 19 – Etat du prototype industriel à l'arrêt de l'essai jet fire.

Cela est dû à une fissuration en profondeur du composite stratifié (Figure 20). Les tissus de fibres de verre et la toile métallique n'ont pas tenu à ces emplacements critiques laissant la mousse syntactique directement exposée à la flamme. Cela explique l'atteinte de la température de  $200^{\circ}\text{C}$  au niveau du thermocouple 9 de la tranche C.



(a)



(b)

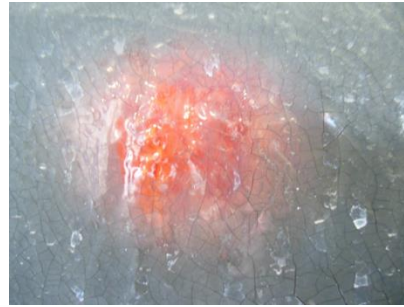
Figure 20 – Fissurations au niveau des extrémités proches (a) de la tranche A et (b) de la tranche C du prototype industriel.

- **Aspect général de la maquette**

La maquette présente, après l'essai, une carbonisation généralisée à la surface avec 2 zones distinctes. Au centre, au niveau de la tranche B, une zone de matrice phénolique proche de la taille du diamètre de la buse est restée intacte en raison de la sortie du propane sous liquide avant inflammation (Figure 21). Autour de celle-ci, la matrice phénolique s'est « charbonnisée » donnant une surface très craquelée par contraction thermique et changement de phase.



(a)



(b)

**Figure 21 – Etat de la face avant de la tranche B (a) pendant et (b) après l'essai jet fire.**

De part et d'autre, la surface de la maquette a été entièrement soumise à la boule de feu. Sous son effet abrasif, le char a complètement disparu de la surface du composite stratifié (Figure 22). Le composite stratifié sans résine est visible à l'œil nu. Malgré cela et la présence des deux fissurations fatales, il présente une bonne tenue générale.



**Figure 22 – Etat général du composite stratifié après l'essai jet fire.**

Quelques défauts sont décelés sans conséquence néfaste (Figure 23) :

- Un délaminage entre le tissu de verre et la toile métallique faisant apparaître la toile dans un état non-endommagée ;
- Des mèches de fibres de verre décousues.



Figure 23 – Présence de défauts sur le composite stratifié.

- Evolution de la température aux interfaces

La Figure 24 présente l'évolution de la température au cours de l'essai jet fire aux interfaces acier/verre cellulaire (AC/VC) et verre cellulaire/mousse syntactique (VC/MS) au niveau de la tranche C.

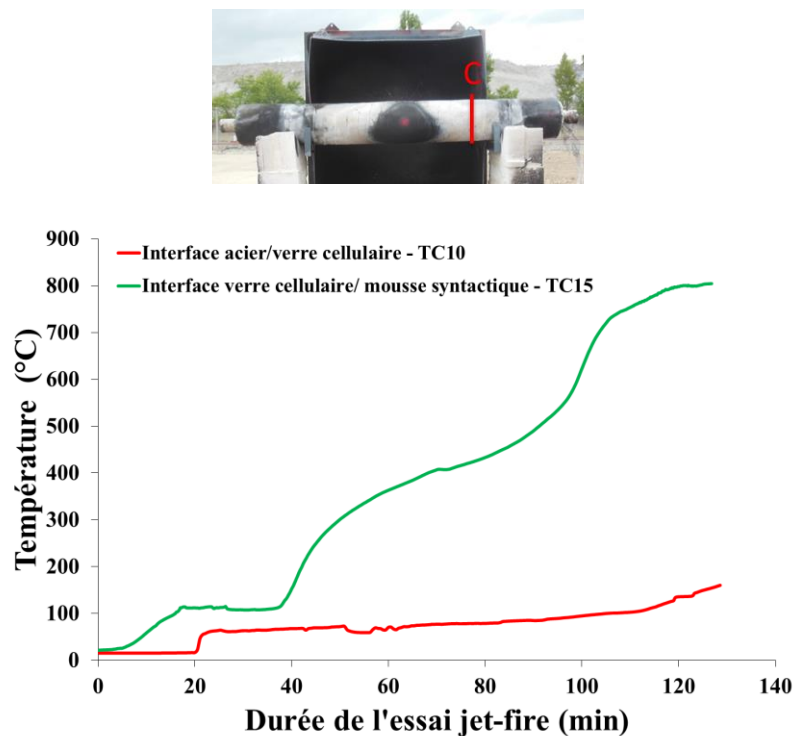
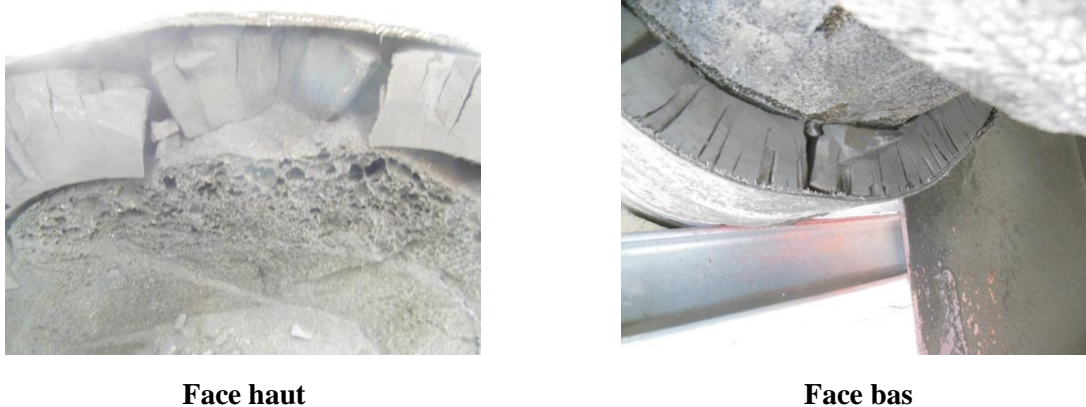


Figure 24 – Evolution de la température au cours de l'essai jet fire aux interfaces acier/verre cellulaire et verre cellulaire/mousse syntactique au niveau de la tranche C.

Au niveau de l'interface VC/MS, la température augmente progressivement à une vitesse d'environ 6,7°C/min et au bout de 15 min, la température de 100°C est déjà atteinte. Une stabilisation de la température autour de 100°C se produit pendant environ 30 min ce qui permet de ralentir nettement la montée en température à cette interface. Ceci est dû à l'évaporation de l'eau initialement présente dans le matériau et issue de la polycondensation résiduelle. Une fois l'eau évaporée, la chaleur se diffuse

plus rapidement à une vitesse moyenne de  $7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  avec des fluctuations en particulier un ralentissement entre  $300$  et  $550^{\circ}\text{C}$  qui correspond à la carbonisation de la matrice phénolique, processus endothermique, qui retarde alors la transmission de la chaleur.

Puis après  $100$  min, il y a une augmentation rapide de la température qui s'explique par l'état de la mousse syntactique (Figure 25). Un char quasi-fissuré sur toute son épaisseur est obtenu. Il est fortement contracté par le changement de phase et l'évaporation de l'eau. Cela crée un délaminage important entre le char et le composite stratifié et entre le char et le verre cellulaire. Les interfaces sont fragilisées mais le maintien du composite stratifié permet de conserver en place la mousse syntactique. Ce constat est observé quelle que soit la face d'exposition.



**Figure 25 – Découpe transversale de la tranche C.**

L'évolution très faible ( $1,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de la température à l'interface AC/VC montre bien l'action d'isolant thermique du verre cellulaire. Grâce aux couches supérieures, il reste très bien protégé, avec une bonne tenue (Figure 26) (pas de fissuration, ni de compression...). Sur la partie supérieure où la température est la plus chaude, il subit un ramollissement avec gonflement et coalescence des cellules par rupture des parois de verre. La colle mastic n'est pas affectée.



**Figure 26 – Etat de la surface du verre cellulaire au niveau de la tranche C après l'essai jet fire.**

### 3.2. Propositions de pistes d'amélioration

Des pistes d'optimisation peuvent être proposées afin de garantir une réelle tenue du revêtement de protection en cas d'un essai normé de jet fire.

#### 3.2.1. Composite stratifié

La première possibilité serait de concevoir une couche de composite stratifié plus épaisse en utilisant une toile métallique supplémentaire et des tissus dont les mèches de fibres de verre sont moins relâches, plus serrées entre elles (Figure 27).

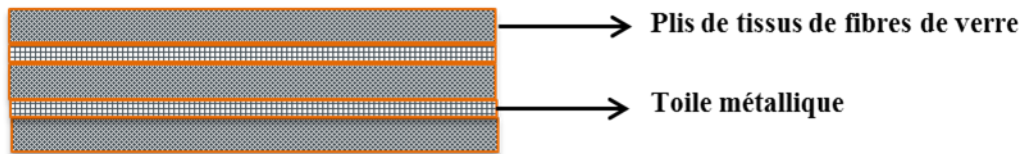


Figure 27 – Configuration optimisée proposée du composite stratifié.

#### 3.2.2. Mousse syntactique phénolique

Pour la mousse syntactique, il s'agit de limiter le phénomène de fissuration afin de freiner au maximum la montée en température sur le verre cellulaire. Plusieurs voies d'optimisation déjà évoquées dans le Chapitre IV sont possibles :

1. Un séchage artificiel de la matrice phénolique peut être réalisé pour diminuer la contraction liée à l'évaporation de l'eau.
2. L'ajout de renfort peut permettre de rendre le matériau fragile plus résilient afin de limiter la propagation de fissures. Deux possibilités se présentent : l'ensimage des microsphères en verre creuses pour avoir réellement le rôle de transfert de charge ou l'ajout de fibres de verre ou de carbone.

## 4. MODELISATION ET IMPLEMENTATION NUMERIQUE

Un essai jet fire est très onéreux, surtout lié à la consommation importante du gaz. Afin d'éviter de multiplier le nombre d'essais avec un risque non négligeable d'échec, une étude préliminaire par l'utilisation de modèle numérique peut être employée. Il s'agit de prédire par calcul le niveau de protection atteint par un système donné face une exposition à un feu torche. Elle constitue une aide à la configuration et au dimensionnement optimal du système de protection à développer.

### 4.1. Méthodologie

Pour cela, un certain nombre de caractéristiques des matériaux constituant le système doivent être connues à savoir leur propriété dans les états non dégradés et dégradés, les cinétiques des réactions de décomposition, etc. Il faut donc identifier les caractéristiques nécessaires pour modéliser le phénomène jet fire. Les résultats obtenus des essais expérimentaux présentés dans les chapitres précédents et les données fournisseurs ont permis d'alimenter le modèle.

De manière simplifiée, le calcul a été fait exclusivement sur le transfert de chaleur à travers les différentes couches à partir de Abaqus. Il s'agit d'un logiciel industriel de calcul par éléments finis. Aucuns effets mécaniques et abrasifs du feu torche n'ont été pris en compte dans le calcul. Les phénomènes de fissuration ne pourront pas être visualisés.

Les résultats de la modélisation ont ensuite été confrontés à ceux obtenus dans l'essai d'orientation afin de vérifier la validité du modèle et des hypothèses. L'évolution de la température au niveau du thermocouple 9 pour laquelle la température de 200°C a été atteinte en premier et au niveau du thermocouple 15 a servi de base de comparaison.

La démarche de l'étude est schématisée sur la Figure 28.

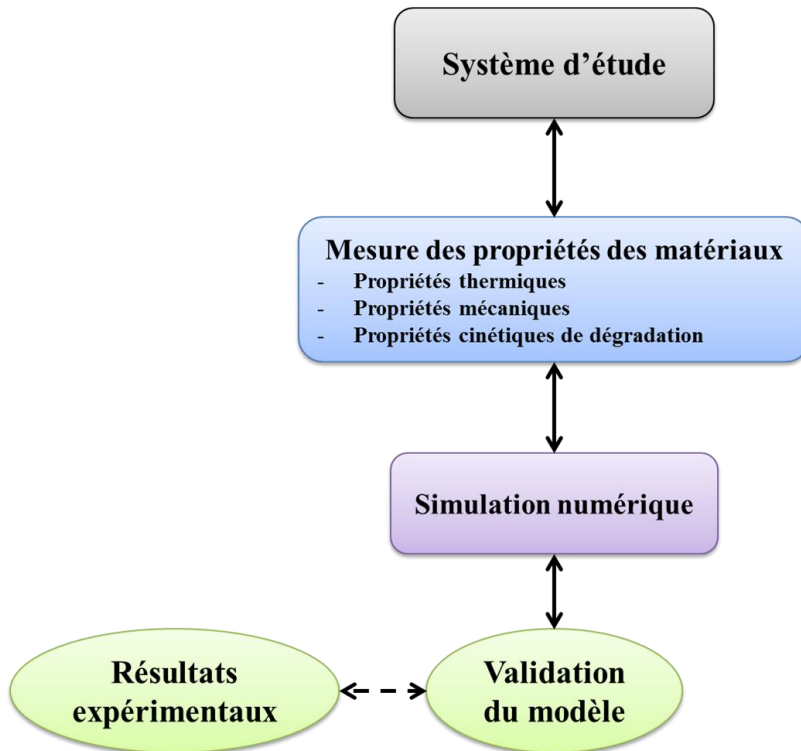


Figure 28 – Organigramme du développement du modèle numérique.

Dans Abaqus, chaque partie du pipeline revêtu a été créée séparément en axisymétrie afin de réduire le maillage et le temps de calcul.

Pour chaque matériau, les propriétés suivantes doivent être définies :

- La conductivité thermique ;
- La masse volumique ;
- Les propriétés élastiques (E et  $\nu$ ) ;
- Les coefficients de dilatation thermique ;
- La capacité thermique massique ;

Pour les matériaux phénoliques pris à l'état brut (mousse syntactique et composite stratifié), les propriétés sont évolutives en fonction de la température et suivant l'épaisseur. Comme démontré dans le Chapitre IV, il y a structuration du matériau en différentes zones et il faut pouvoir dissocier le matériau vierge du char. Un modèle thermique de décomposition au feu de Henderson [11] et une loi de comportement thermomécanique prenant en compte ce phénomène ont donc été implémentés dans le logiciel Abaqus à l'aide respectivement de sous-routines UMATHT [12] et UMAT [13] écrites en langage de programmation Fortran. Des données mécaniques et thermiques nécessaires doivent être connues. Elles sont globalement identifiées pour la mousse syntactique contrairement au composite stratifié. Pour ce dernier, elles ont été calculées à l'aide du logiciel Digimat [14]. Il permet de prédire par homogénéisation les propriétés de matériaux hétérogènes en générant un Volume Élémentaire Représentatif (VER).

Afin d'obtenir les valeurs homogénéisées nécessaires pour la simulation, deux types de calculs sur Digimat ont été réalisés :

- Thermomécanique ;
- Thermique

Ils ont été réalisés à partir des caractéristiques de la matrice phénolique et des fibres de verre. Pour des soucis de simplicité dans une première approche, la toile métallique n'a pas été considérée. Le modèle d'homogénéisation choisie est celui de Mori-Tanaka [15]. Pour les différents matériaux (résine phénolique et verre) qui constituent le composite, le modèle thermoélastique et la loi de comportement isotrope sont sélectionnés.

Afin de créer le VER, la microstructure du matériau est définie. Deux phases sont générées : la matrice phénolique et les fibres continues longues unidirectionnelles avec les fractions volumiques correspondantes (0,6 pour les fibres).

Le diamètre des fibres et leur orientation peuvent être pris en compte. La direction des fibres a peu d'importance. En effet, ce qui importe beaucoup est la direction de l'effort (ou du déplacement) imposée au VER par rapport à l'axe des fibres surtout pour l'écriture des matrices de souplesse et de rigidité dans le repère général ainsi que les propriétés dans le plan ou hors plan qui se définissent par rapport à la direction de la charge dans le logiciel. Dans cette étude, l'axe des fibres coïncide avec l'axe x (Figure 29).

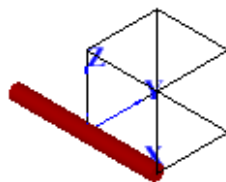


Figure 29 – Direction des fibres.

Enfin, un gradient de température est appliqué suivant l'axe x ( $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 100^{\circ}\text{C}$ ) avec pour le modèle thermomécanique une déformation macroscopique supplémentaire de 0,01 au VER selon le même axe.

Les propriétés du composite stratifié ont été obtenues par homogénéisation et sont référencées dans le Tableau 4.

Propriété générale	
Masse volumique	1920 kg/m <sup>3</sup>
Propriétés mécaniques	
Module de Young longitudinal $E_L$	44,4 GPa
Module de Young transversal $E_T$	10,30 GPa
Coefficient de poisson longitudinal/transverse $\nu_{LT}$	0,26
Coefficient de poisson transverse/transverse $\nu_{TT}$	0,49
Module de cisaillement longitudinal/transverse $G_{LT}$	3,8 GPa
Module de cisaillement transversal/transverse $G_{TT}$	3,4 GPa
Coefficient de dilatation longitudinal $\alpha_L$	$5,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
Coefficient de dilatation transverse $\alpha_T$	$30,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
Propriétés thermiques	
Conductivité longitudinale $\lambda_L$	0,72 W/m.K
Conductivité transverse $\lambda_T$	0,59 W/m.K

Tableau 4 – Propriétés homogénéisées du composite stratifié.

Pour l'acier et le verre cellulaire, leurs propriétés thermiques et thermomécaniques ont été directement implémentées dans Abaqus sans passer par des sous-routines. L'évolution de la conductivité du verre cellulaire et de l'acier en fonction de la température étant connue, une dépendance de ce paramètre avec la température a été notifiée dans Abaqus.

Le flux radiatif est créé via l'interaction « Surface radiation ». L'émissivité de la surface est prise à 0,95 et la température de l'ambient qui est en fait la température de la flamme ainsi que l'amplitude de celle-ci sont données. L'amplitude est créée à partir de la sous-routine UAMP [16] qui permet de définir l'amplitude en fonction de plusieurs paramètres.

La distribution de la pression, condition aux limites mécaniques, appliquée par la flamme à la surface, est uniforme autour du pipeline et donnée égale à 2500 Pa.

Un champ de température uniforme de  $25^{\circ}\text{C}$  est appliqué à toute la surface à  $t = 0$ .

#### 4.2. Modèle thermique de décomposition

Le modèle thermique décrit la décomposition de la résine phénolique par la réaction de pyrolyse définie par J.B.Henderson [11] comme schématisé par la Figure 30.

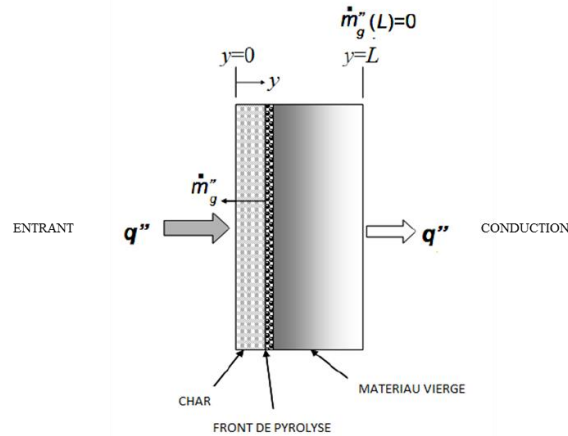


Figure 30 – Schématisation de la réaction de pyrolyse.

Un flux de chaleur entrant est appliqué au composite. Le matériau va s'échauffer jusqu'à atteindre la température pour laquelle il se décompose. La décomposition du matériau vierge crée un front de pyrolyse où se forme du char et des gaz de décomposition. Afin réaliser le modèle thermique, certaines hypothèses doivent être prises en compte :

- Flux de chaleur nul sur les surfaces non exposées
- Flux de gaz de pyrolyse unidirectionnel
- Equilibre thermodynamique entre les solides et les gaz de pyrolyse
- Pas d'accumulation des gaz dans le matériau

Les deux premières hypothèses réduisent la dimension du système de 3 à 1. La troisième permet d'écrire la conservation de la masse des espèces en jeu au cours de la réaction thermique et la dernière implique qu'il n'y a aucune accumulation de pression interne dans le matériau. Cette dernière hypothèse est certainement trop forte, surtout compte tenu de l'aspect fissuré du matériau après carbonisation ainsi que l'augmentation de sa porosité au MEB (Chapitre IV).

Trois équations sont utilisées pour développer le modèle, qui sont : l'équation de l'énergie (1<sup>er</sup> principe de thermodynamique), l'équation de décomposition et l'équation de la conservation de la masse.

Pour développer l'équation de l'énergie et la conservation de la masse, un volume infinitésimal a été considéré, décrit dans la Figure 31.

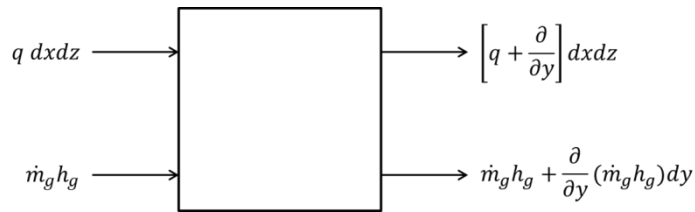


Figure 31 – Volume infinitésimal décrivant la réaction thermique et l'évolution de la masse.

Avec :

- $q$ , le flux thermique en  $W/m^2$ , il correspond à la partie de l'énergie transférée au matériau sous forme de chaleur (conduction, convection, radiation, etc ...).
- $\dot{m}_g h_g$ , l'enthalpie des gaz de décomposition. Il s'agit de la partie de l'énergie qui correspond à l'énergie échangée avec l'extérieur.

On obtient l'équation de l'énergie en faisant le bilan énergétique à  $y$  et  $y+dy$  :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial y} V - \frac{\partial(\dot{m}_g h_g)}{\partial y} dy \quad \text{Eq. 3}$$

Avec  $V$  : volume de contrôle de l'élément

En utilisant la loi de Fourier :

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \quad \text{Eq. 4}$$

Et l'équation de conservation de la masse donne :

$$\frac{\partial(m + m_g)}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial y} dy \quad \text{Eq. 5}$$

On obtient l'équation finale de la réaction thermique :

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial t} (h - h_g) + \rho C_g \frac{\partial T}{\partial y} dy = \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Dans ces équations,  $h$  et  $h_g$  sont respectivement les enthalpies du solide et des gaz de décomposition :

$$h = Q + \int_{T_{ref}}^T C dT \quad \text{Eq. 7}$$

$$h_g = \int_{T_{ref}}^T C_g dT \quad \text{Eq. 8}$$

Avec  $Q$  : chaleur de décomposition

$C$  : capacité thermique massique du solide

$C_g$  : capacité thermique massique des gaz de décomposition

$\dot{\rho}$  est le flux massique des gaz qui s'échappe du front de pyrolyse comme montré dans la Figure 32, il est obtenu par intégration de l'équation de conservation de la masse (Eq. 5) de l'ordonnée  $y$  à la surface non exposée par le feu.

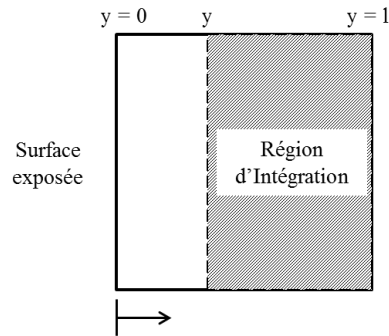


Figure 32 – Région d'intégration de l'équation de conservation de la masse.

L'intégration de l'Eq. 5 dans un domaine allant de  $y$  à  $l$  donne :

$$\int_y^l \frac{\partial \dot{\rho}}{\partial y} dy = - \int_y^l \frac{\partial \rho}{\partial t} dy \quad \text{Eq. 9}$$

$$\dot{\rho}_l - \dot{\rho}_y = - \int_y^l \frac{\partial \rho}{\partial t} dy \quad \text{Eq. 10}$$

On fera l'hypothèse que le flux massique à la surface non exposé est nul, d'où :

$$\dot{\rho}_y = \int_y^l \frac{\partial \rho}{\partial t} dy \quad \text{Eq. 11}$$

L'évolution de la décomposition est donnée par  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ . L'évolution de la masse au cours de la réaction de pyrolyse peut être décrite par un essai ATG (Chapitre III).

L'évolution de la décomposition peut être décrite par une loi d'Arrhenius [17] :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -AF^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 12}$$

- Avec
- F : fraction de matériau encore non décomposée
  - A : facteur pré-exponentiel ( $s^{-1}$ )
  - R : constante des gaz parfait (8,314 J/mole.K)
  - $E_a$  : énergie d'activation (J/mole)
  - n : ordre de la réaction

Si l'ordre de la réaction est considérée égale à 1, Kessinger [18] donne une méthode permettant de calculer  $E_a$  et A en traçant la série  $\ln(\beta/T_m^2)$  en fonction de  $1000/T_m$ , avec  $\beta$  la vitesse de chauffe ( $^{\circ}C/sec$ ) supposée constante et  $T_m$  la température pour laquelle la dérivée de la fraction F par rapport au temps est minimale.

L'évolution de  $\ln(\beta/T_m^2)$  en fonction de  $1000/T_m$  est décrite par Kessinger comme suit :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a \times 1000}{RT_m} \quad \text{Eq. 13}$$

A partir des résultats des essais ATG présentés dans le Chapitre III, la méthodologie donnée par Kessinger a été réalisée (Figure 33).

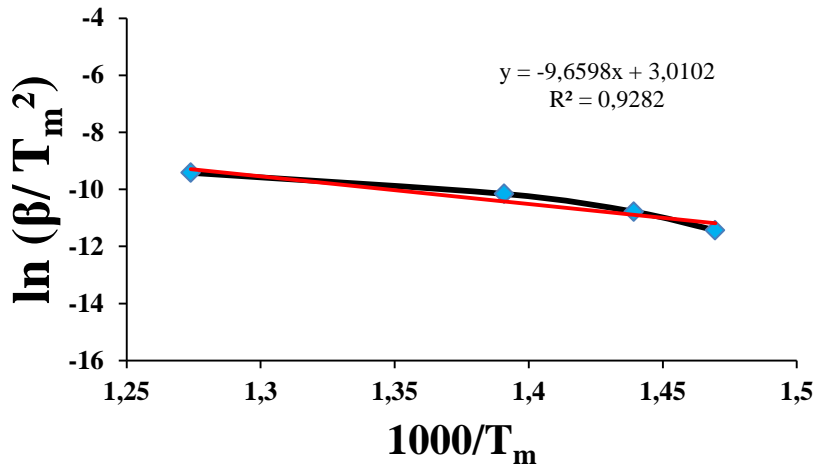


Figure 33 – Post-traitement des données des essais ATG par la méthode Kessinger.

Le coefficient de corrélation est bon (0,928) et au vu des simplicités de codage qu'implique le fait de prendre  $n=1$ , la méthode de Kessinger est donc choisie afin d'obtenir les paramètres décrivant l'évolution de la masse lors de la réaction de pyrolyse.

La pente de la courbe de corrélation linéaire vaut  $-E_a/R$  avec  $E_a$  en kJ/mole ce qui permet d'obtenir l'énergie d'activation  $E_a = 8,03.10^4$  J/mole. Le terme constant vaut  $\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)$  ce qui donne donc  $A = 1,18.10^7$   $\text{sec}^{-1}$ .

La masse volumique du matériau et la fraction  $F$  sont reliées par l'équation suivante :

$$F = \frac{\rho - \rho_{char}}{\rho_{vierge} - \rho_{char}} \quad \text{Eq. 14}$$

Avec  $\rho$  : masse volumique actuelle du solide

$\rho_{char}$  : masse volumique du char

$\rho_{vierge}$  : masse volumique du matériau vierge

L'évolution de la masse volumique en fonction du temps est donc :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -A(\rho_{vierge} - \rho_{char})F \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 15}$$

La Figure 34 montre la comparaison entre l'essai expérimental et le calcul théorique. Le premier palier de l'évolution de F est dû à l'évaporation de l'eau au sein du matériau. Ce point va constituer un changement qui sera apporté au modèle de Henderson. Le matériau d'étude possédant une grande quantité d'eau pouvant aller jusqu'à 20 %, il est primordial de prendre en compte le phénomène de chaleur latente lié à l'eau. Pour cela, l'expression de la capacité thermique massique  $c_p$  est modifiée comme décrit par Zienkiewicz [19] :

$$c_{app} = c_p + L \frac{d\phi}{dT} \quad \text{Eq. 16}$$

Avec  $c_{app}$  : capacité thermique apparente du solide (J/kg.K)  
 $L$  : chaleur latente de vaporisation de l'eau (J/kg)  
 $\phi$  : évolution de la masse au cours du phénomène de vaporisation de l'eau (kg)

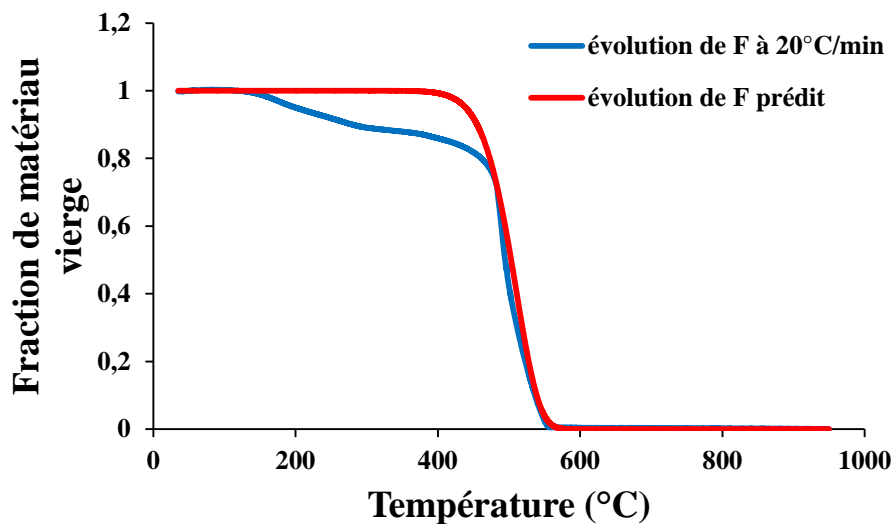


Figure 34 – Comparaison expérience / théorie de l'évolution de la fraction F.

Civan et Sliepceovich [20] ont donné plusieurs formes de  $\phi$ . Dans le cadre de cette modélisation, une évolution linéaire et donc un créneau pour  $d\phi/dT$  (Figure 35) seront utilisés, avec  $\Delta T_t$  la gamme de température dans laquelle a lieu la vaporisation. Dans le cadre de cette étude, il est choisi que la réaction considérée commence à 25°C et se termine à 300°C ( $T_t = 162,5^\circ\text{C}$  et  $\Delta T_t = 137,5^\circ\text{C}$ ).

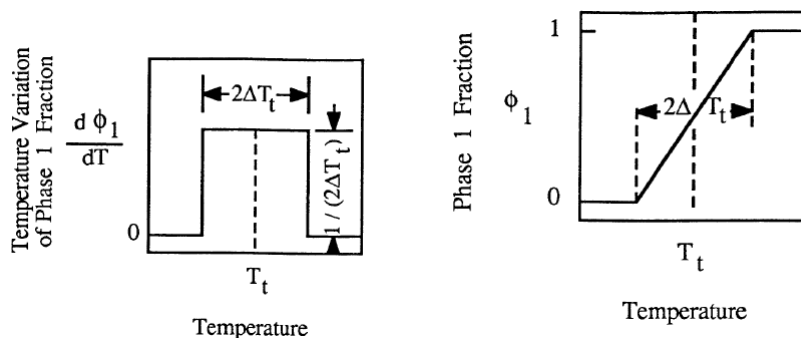


Figure 35 – Evolution de la masse au cours de l'évaporation en fonction de la température.

Afin de déterminer dans le cas de la mousse syntactique la valeur de la chaleur latente  $L$ , la détermination de l'aire sous la courbe du pic endothermique associé au départ de l'eau sur l'analyse présentée dans le Chapitre II a permis de donner  $L = -101,85 \text{ J/g}$ . Une erreur est induite par le phénomène exothermique de post-réticulation se produisant de manière simultanée.

Une loi des mélanges sera utilisée pour définir les propriétés thermiques du matériau (conductivité thermique, capacité calorifique et masse volumique) au cours de la décomposition :

$$\lambda = F \lambda_{vierge} + (1 - F)\lambda_{char} \quad \text{Eq. 17}$$

$$C_p = F C_{p_{vierge}} + (1 - F)C_{p_{char}} \quad \text{Eq. 18}$$

$$\rho = F \rho_{vierge} + (1 - F)\rho_{char} \quad \text{Eq. 19}$$

Les conditions aux limites sont un flux radiatif et convectif sur la surface extérieure du revêtement tubulaire. Le flux à la surface s'écrit donc :

$$q = \sigma \varepsilon (T_s^4 - T_{sink}^4) + h_{conv}(T_s - T_{sink}) \quad \text{Eq. 20}$$

Avec  $\sigma$  : constante de Stefan-Boltzmann,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$

$\varepsilon$  : émissivité de la surface du matériau

$T_s$  : température à la surface en K

$T_{sink}$  : température de la flamme en K

$h_{conv}$  : coefficient de convection de la flamme

La valeur de  $T_{sink}$ , la température de la flamme en °C, a été prise dans la norme Eurocode 1 [21] comme fonction du temps, avec  $t$  le temps en seconde :

$$T_{sink} = 25 + 1080(1 - 0,375 \times \exp(-0,167 \cdot t) - 0,625 \times \exp(-2,5 \times t)) \quad \text{Eq. 21}$$

### 4.3. Loi de comportement thermomécanique

Pour le modèle thermomécanique, les hypothèses faites sont les suivantes :

- Les modules mécaniques (module de Young, de cisaillement, etc ...) dépendent de la température.
- Les contraintes dans le matériau ne génèrent pas de source de chaleur interne.
- Le matériau est purement élastique.

Le but de la simulation sera donc tout d'abord de vérifier la dernière hypothèse, les deux premières étant des hypothèses faites pour l'implémentation des lois de comportements.

Une écriture classique des contraintes en thermomécanique est choisie :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}(T)(\varepsilon_{ij}^m - \alpha_{ij}(T - T_{ref})) \quad Eq. 22$$

Avec  $\varepsilon_{ij}^m$  : déformations mécaniques dans le matériau  
 $\alpha_{ij}$  : coefficient de dilation thermique  
 $C_{ijkl}(T)$  : rigidité du système

L'intérêt d'avoir implémenté la loi de comportement thermique du matériau d'étude est de pouvoir dissocier dans la loi de comportement les propriétés thermomécaniques du matériau vierge et du char.

Les contraintes deviennent donc :

$$\sigma_{ij} = F(T)C_{vierge\ ijkl}(T)(\varepsilon_{ij}^m - \alpha_{vierge\ ij}(T - T_{ref})) + (1 - F(T)) C_{char\ ijkl}(T)(\varepsilon_{ij}^m - \alpha_{char\ ij}(T - T_{ref})) \quad Eq. 23$$

Afin de déterminer la dépendance à la température, les résultats des essais DMA effectués sur la mousse syntactique à l'état stabilisé ont été utilisés et une tentative d'approcher la courbe  $E = f(T)$  par une expression mathématique a été faite. Mahieux et Reifsnider [22] montrent que pour les polymères thermoplastiques et thermodurcissables proches de leur température de transition vitreuse, la courbe  $E(T)$  peut être approchée par une fonction de la forme :

$$E(T) = E_0 + \frac{E_f - E_0}{2} (1 + \tanh(k(T - T_r))) \quad Eq. 24$$

$T_r$  et  $k$  sont des coefficients permettant d'ajuster la courbe  $E(T)$  à la courbe obtenue par l'expérimentation.

La comparaison entre la loi « tanh » et la courbe expérimentale est donnée Figure 36.

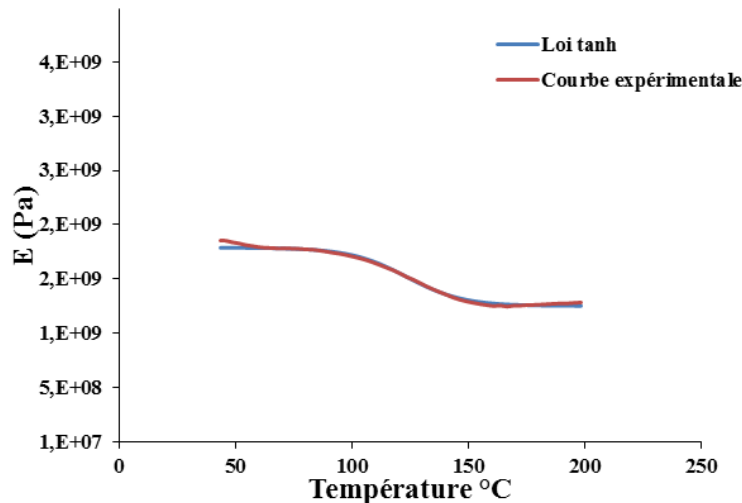


Figure 36 – Module de Young E de la mousse syntactique en fonction de la température.

Les paramètres  $k$  et  $T_r$  ont été obtenus par la méthode des moindres carrés ce qui donne  $k = 0,041$  et  $T_r = 141,5$  °C.  $E_0$  a été pris à 1,8 GPa et  $E_f$  à 1,24 GPa.

Une condition aux limites est choisie : la flamme induit une pression sur la surface exposée du pipeline à  $P = 0,25$  bar (Source Efectis France).

#### 4.4. Résultats

L'évolution des températures aux interfaces acier/verre cellulaire et verre cellulaire/mousse syntactique sont représentées suivant la Figure 37 par Abaqus. Elles sont comparées avec celles obtenues expérimentalement pendant le test d'orientation jet fire (Figure 38).

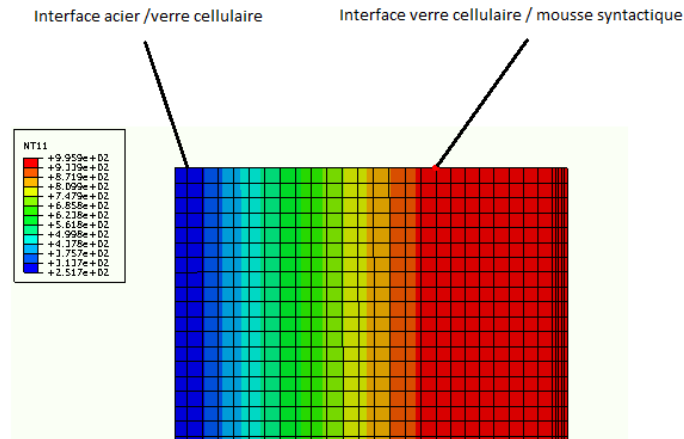


Figure 37 – Températures au sein du système présentées Abaqus.

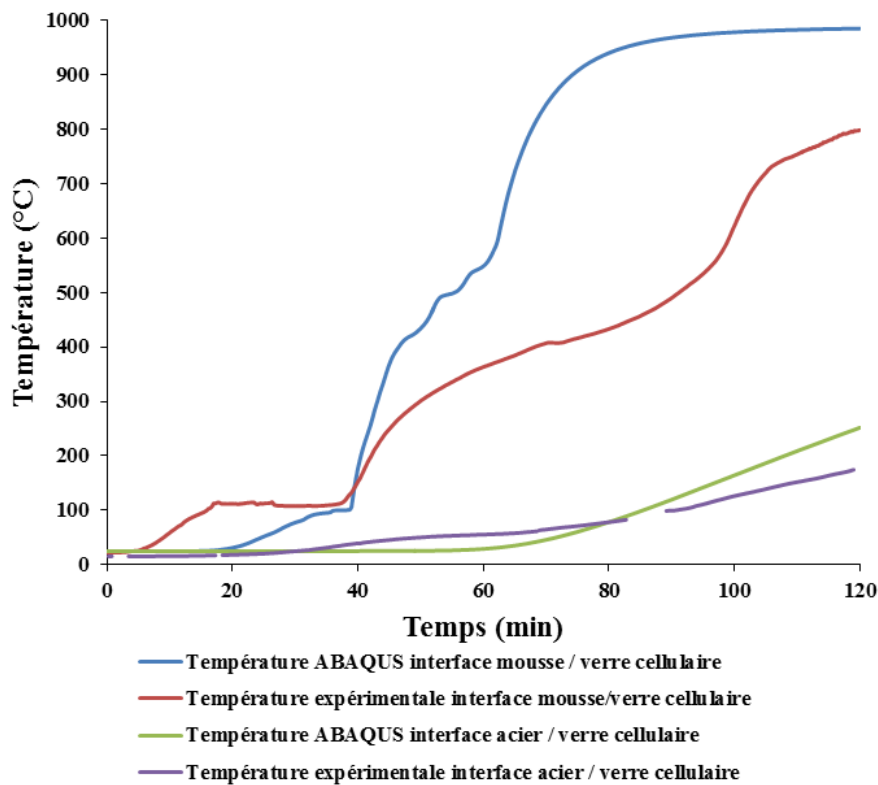


Figure 38 – Comparaison température Abaqus / expérimentale.

Pour l'interface verre cellulaire/mousse syntactique, l'allure des courbes est assez proche. La phase de stabilisation autour de 100°C liée à l'évaporation de l'eau est moins marquée sur la courbe théorique et

L'élévation de température est plus rapide. De même à l'interface acier/verre cellulaire, la température de 200°C est atteinte plus rapidement soit à 108 min.

Cette différence peut provenir de 3 paramètres:

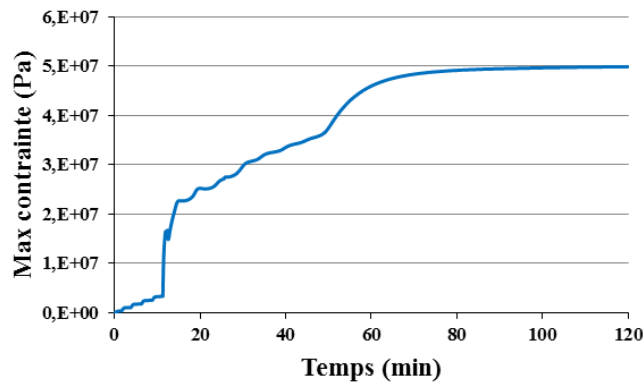
- Les incertitudes sur les valeurs des propriétés et certains paramètres pris indépendants de la température. La matrice phénolique évolue tant sur le plan morphologique (apparition de porosités) que chimique (apparition de coke de résine) et par voie de conséquence sur les plans mécanique et thermique.
- La modélisation de la flamme : on considère une flamme parfaite recouvrant toute la surface or la flamme évolue en fonction de nombreux paramètres environnementaux.
- L'hypothèse faite sur les gaz : en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'accumulation des gaz dans le matériau, la capacité thermique du gaz (la quantité d'énergie nécessaire par unité de masse pour monter le corps d'un degré) n'a aucune influence.

Afin de simuler la flamme de manière plus précise, Abaqus peut être couplé avec FDS (Fire Dynamic Simulation) un logiciel de simulation dynamique de feu. Cependant, il ne prend également pas en compte l'effet d'érosion mécanique de la flamme.

Pour ce qui est de l'hypothèse faite sur les gaz, des modèles plus récents que celui qui a été choisi, ont vu le jour prenant en compte l'accumulation des gaz dans le matériau. Mais ce sont des modèles plus compliqués qui rajoutent la pression interne dans les porosités comme degré de liberté du système. Or il n'existe pas dans Abaqus des éléments ayant pour degrés de liberté les déplacements, la température et la pression.

Les contraintes dans le pipeline sont à présent étudiées.

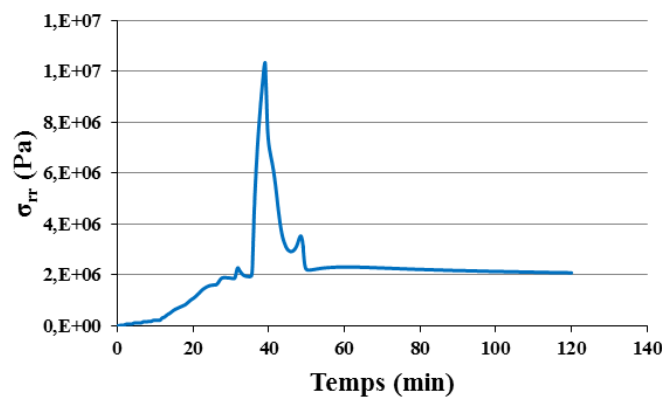
Tout d'abord, l'hypothèse d'élasticité doit être vérifiée. Pour cela, l'enveloppe des maximums de la contrainte dans tous les éléments qui constituent la mousse syntactique est tracée (Figure 39). Le maximum de la contrainte équivalente est de 50 MPa or la limite d'élasticité mesurée de la mousse syntactique est de 32,55 MPa. L'hypothèse semble assez correcte mais un modèle prenant en compte de la plasticité ou de la viscoplasticité devrait être aussi utilisé.



**Figure 39 – Enveloppe des maximums de la contrainte équivalente dans tous les éléments qui constituent la mousse syntactique.**

Une problématique des assemblages collés est la décohésion entre les différents constituants. L'interface critique est celle entre la mousse syntactique et le verre cellulaire. Les contraintes  $\sigma_{rr}$  (les contraintes de traction/compression) à cette interface sont observées (Figure 40).

Si la contrainte maximale de décohésion de l'interface verre cellulaire/mousse syntactique est connue par exemple par des tests d'adhérence, la vérification de la décohésion et de l'instant exact peut être réalisée.



**Figure 40 – Contrainte  $\sigma_{rr}$  à l'interface verre cellulaire/mousse syntactique**

## 5. BILAN

L'évaluation de la résistance au jet fire du système multicouche proposé en condition réelle a permis de donner un résultat prometteur dans la poursuite du projet. Il a permis de mettre en évidence les points critiques sur l'état d'endommagement des différentes couches afin de proposer des pistes d'amélioration. En particulier, l'ajout de fibres dans la formulation de la mousse syntactique paraît être une voie d'optimisation à suivre et une première étude préliminaire a été engagée afin de montrer son intérêt. Un modèle numérique a été proposé afin de simuler l'impact d'un tel feu sur la structure d'un revêtement particulier. Il mérite d'être amélioré par une modélisation plus réaliste de la flamme et par la prise en compte d'une accumulation de gaz dans le matériau.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. AFNOR, *Eurocode 3 - Calcul des structures en acier - Partie 1-1 : règles générales et règles pour les bâtiments*. 2005.
2. AFNOR, *Eurocode 3 - Calcul des structures en acier et document d'application nationale - Partie 1-2 : Règles générales - Calcul du comportement au feu*. 2005.
3. Pittsburgh Corning. [cited 2015; Available from: [http://www.industry.foamglas.com/fr/french\\_lt](http://www.industry.foamglas.com/fr/french_lt).
4. Mouritz, A.P. and A.G. Gibson, *Thermal Decomposition of Composites in Fire*, in *Fire Properties of Polymer Composite Materials*. 2006, Springer Netherlands. p. 19-58.
5. Mercier, J.P., G. Zambelli, and W. Kurz, *Introduction à la science des matériaux*. 1999: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 499.
6. Dwight, D.W., *Glass Fiber Reinforcements*, in *Comprehensive Composite Materials*, C. Zweben and A. Kelly, Editors. 2000, Pergamon: Oxford. p. 231-261.
7. Guillon, D., *Fibres de verre de renforcement*, ed. T.d. l'Ingénieur. 1995.
8. Biron, M., *Thermosets and Composites: Technical Information for Plastics Users*. 2003: Elsevier Science. 536.
9. Lasseigne, A., F.-X. Irisarri, and R. Le Riche. *Conception de structures composites par optimisation locale du matériau*. in *18èmes Journées Nationales sur les Composites*. 2013.
10. AFNOR, *ISO 22899-1 - Determination of the resistance to jet fires of passive fire protection materials - Part 1 : general requirements*. 2007. p. 40.
11. Henderson, J.B. and T.E. Wiecek, *A Mathematical Model to Predict the Thermal Response of Decomposing, Expanding Polymer Composites*. *Journal of Composite Materials*, 1987. **21**(4): p. 373-393.
12. Dassault System Simulia. *UMATHT*. Abaqus 6.10 User Subroutines Reference Manual 15/10/2014]; Available from: <http://abaqusdoc.ucalgary.ca/books/sub/default.htm>.
13. Dassault System Simulia. *UMAT*. Abaqus 6.10 User Subroutines Reference Manual 15/10/2014]; Available from: <http://abaqusdoc.ucalgary.ca/books/sub/ch01s01asb36.html>.
14. e-Xstream, *Digimat - Documentation - release 5.0.1*. 2013.
15. Mori, T. and K. Tanaka, *Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions*. *Acta Metallurgica*, 1973. **21**(5): p. 571-574.
16. Dassault System Simulia. *UAMP*. Abaqus 6.10 User Subroutines Reference Manual 15/10/2014]; Available from: <http://abaqusdoc.ucalgary.ca/books/sub/ch01s01asb19.html>.
17. Flynn, J.H. and L.A. Wall, *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1966. **4**(5): p. 323-328.
18. Kissinger, H.E., *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis*. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 1956. **57**(4): p. 217-221.
19. Zienkiewicz, O.C., C.J. Parekh, and A.J. Wills, *The application of finite elements to heat conduction problems involving latent heat*. *Rock mechanics*. **5**(2): p. 65-76.
20. Civan, F. *Limitation in the apparent heat capacity formulation for heat transfer with phase change*. in *Proceedings of the Oklahoma Academy of Science*. 1987.
21. EN, B., *1-2: 2002 Eurocode 1: Actions on structures—Part 1-2: General actions—Actions on structures exposed to fire*. British Standards, 1991.
22. Mahieux, C. and K. Reifsnider, *Property modeling across transition temperatures in polymers: a robust stiffness-temperature model*. *Polymer*, 2001. **42**(7): p. 3281-3291.



# Conclusion générale



Ce travail de recherche a été consacré au développement et à l'évaluation des performances d'une mousse syntactique (MS) pour la réalisation d'un système sandwich multicouche (cœur/peau en matériau composite) permettant d'assurer la protection thermique, mécanique, et au feu (feu torche) des conduites (pipelines) en acier de plateforme pétrolière. Le système retenu est basé sur une résine phénolique, pour sa bonne stabilité thermique et sa tendance naturelle à la carbonisation. Le cahier des charges impose un matériau léger devant être fabriqué sur site par coulée. Une résine de type résol pouvant polymérisée à température ambiante par action catalytique et de viscosité faible a été choisie. Les renforts sont des microsphères de verre creuses pour l'isolation et la légèreté. Le choix du type de billes ( $\rho = 0,38 \text{ g/cm}^3$ ) résulte d'un compromis entre légèreté et résistance mécanique de la paroi nécessaire pour éviter une dégradation lors des mélanges. Le taux volumique de 45% de sphères a été retenu pour assurer une bonne coulabilité. La résine est celle utilisée aussi comme matrice de la peau extérieure du composite.

Différentes techniques ont été utilisées (DSC) et pour certaines adaptées (DMA) pour l'analyse des mécanismes apparaissant lors de la cuisson de la résine et du composite. Elles ont montré que ceux-ci étaient très sensibles aux taux de catalyseurs et à des variations même faibles de température environnementale. Une analyse rigoureuse des conditions de fabrication (environnement, masse) doit donc être faite au préalable afin d'ajuster le taux de catalyseur sur la formulation de la mousse syntactique et de la résine.

Les analyses thermiques et/ou mécaniques (DMA, DSC, TGA) ont montré que les matériaux sont sous-réticulés après fabrication et contiennent un taux d'eau non négligeable et sont par conséquent susceptibles d'évoluer. Pour la caractérisation mécanique, deux états ont donc été considérés : état mûré après un mois en conditions ambiantes (T, HR) et un état dit stabilisé avec un traitement thermique à 60°C jusqu'à stabilisation de la masse.

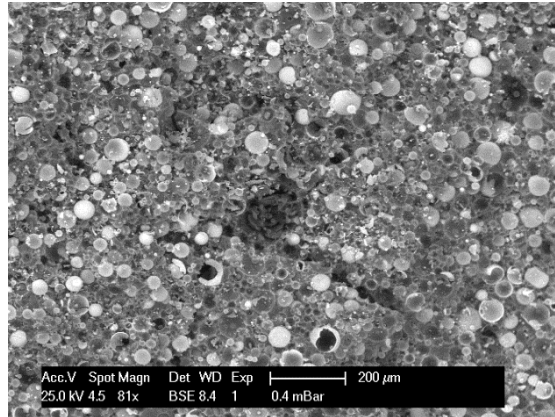
Diverses analyses physiques (densité, conduction thermique, coefficient de dilation) et mécaniques ont été réalisées. La comparaison théorie-expérience est en partie compliquée par l'état de porosités possiblement différent entre la MS et la résine seule. Des analyses micrographiques par tomographie X et MEB mettent, en effet, en évidence que la résine et la matrice dans la mousse sont poreuses avec une porosité de taille variant entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ . Pour la MS des micro-vides pouvant aller jusqu'à 100-200  $\mu\text{m}$  sont mis aussi en évidence et probablement dus à la grande viscosité du mélange. La comparaison entre les modules expérimentaux et les prévisions théoriques semble cependant indiquer que l'interface microsphère/matrice présente une faible résistance. L'analyse des surfaces de rupture au microscope électronique montre l'intérêt des microsphères. L'endommagement est beaucoup plus progressif pour les MS que pour la résine seule, les microsphères jouant le rôle d'obstacles à la propagation des fissures. Ce point suggère que, même si l'adhésion n'est pas parfaite, l'interface est

cependant suffisante pour jouer ce rôle. Ce point est confirmé par l'observation de billes rompues après essais en traction. Par ailleurs, la sous-réticulation semble être favorable à un endommagement progressif.

L'évaluation de la performance au feu a montré l'intérêt de l'incorporation de microsphères pour le comportement face à une flamme de nature abrasive. Aucune érosion n'a été constatée pour la MS alors que la résine phénolique n'a aucune tenue mécanique. D'autre part, le rôle d'isolant associé à la présence des microsphères a été mis en évidence par la mesure de la vitesse de diffusion de chaleur le long de l'épaisseur qui diminue avec la teneur en microsphères. Les essais au feu ont par ailleurs montré l'intérêt du choix du système phénolique retenu : effet endothermique de l'eau qui se forme et permet de retarder de manière significative la diffusion de la chaleur au départ et formation d'un char poreux et léger de structure amorphe et graphitique avec arrêt spontané de l'inflammation au retrait de la torche. Cependant le char présente un phénomène de fissuration par blocs par contraction thermique et chimique. Les fissures peuvent donc devenir des voies préférentielles à la diffusion de la chaleur et fragiliser fortement cette couche carbonée. Des essais de compression uni-axiale confirment que les microsphères participent au renforcement mécanique du char en améliorant la cohésion du résidu mais cet effet n'est probablement pas suffisant.

Enfin, un prototype industriel multicouche instrumenté (capteurs de température) avec une peau en composite résine phénolique/verre et un cœur sandwich MS/verre cellulaire a été réalisé et testé en condition réelle sous l'effet d'une flamme due à un jet de gaz de propane à haute pression (jet fire). Un modèle numérique simplifié a été proposé afin de simuler l'impact d'un tel feu. Les essais ont montré les points critiques de l'ensemble par l'analyse de l'état d'endommagement des différentes couches. L'importance de la première couche en composite stratifié qui assure une protection efficace de la mousse syntactique à l'impact d'une flamme à haute pression a été mis en évidence. Enfin, le processus d'endommagement par bloc de la mousse est confirmé comme un point critique. Différentes perspectives d'optimisation pour freiner la propagation de fissures et allonger la durée de tenue au feu pourraient être envisagées. Les différentes analyses microscopiques montrent que les forces de liaisons à l'interface matrice sont suffisantes (liaisons H) : dépôt sur les billes, rupture de certaines et surface de fracture qui se propage dans différents plans (Figure 1). Un traitement des microsphères par un agent de couplage ne semble pas être la priorité dans un premier temps. En revanche, la répartition spatiale n'est pas satisfaisante, ce qui entraîne des amas de particules peu imprégnées par la matrice. Ce point sera à améliorer (ajout d'agent dispersant). L'optimisation du renforcement peut aussi passer par l'introduction de fibres dans la mousse syntactique. L'avantage des fibres par rapport aux particules est l'augmentation de la surface spécifique. Ce type de renfort permet, par rapport aux charges sphériques, d'augmenter la résistance si toutefois les fibres sont suffisamment longues vis-à-vis de la longueur critique et la résilience par déviation des fissures et divers processus progressifs

associés aux interfaces : décollement fibre/matrice, déchaussement (processus de dommage cumulatif).



**Figure 1 – Faciès de rupture d'une mousse syntactique dans le cas d'un essai de traction monotone**

Une étude préliminaire sur la possibilité d'utiliser des fibres courtes comme renforcement des MS a été engagée. Le système doit rester coulable et le caractère isolant ne doit pas trop diminuer. 3 % en poids de fibres de verre d'environ 3-4 mm ensimées ont été introduit dans le mélange. Une étude sur le comportement mécanique à rupture a été ensuite réalisée principalement en flexion trois points et les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur la matrice et la MS. Un suivi des événements d'Emission Acoustique (EA) a été réalisé pendant les essais de flexion à l'aide du système Mistras 2001 de Physical Acoustics Corporation (PAC) (Annexe V). Les signaux d'EA sont détectés à l'aide d'un capteur piézoélectrique R15 relié à l'échantillon par une graisse de type silicone à l'aide d'un montage spécifique. Les signaux sont amplifiés par un pré et un post-amplificateur avec un gain total de 70dB. Le seuil de détection de l'EA a été fixé à 35dB.

La contrainte et le nombre d'évènements (Hits) cumulés qui comptabilise le nombre d'évènements acoustiques sont enregistrés au cours de l'essai en fonction du temps ( $\sim$  déformation éprouvettes de même géométrie et  $v_{\text{traverse}} = 2\text{mm/min}$ ) pour les trois types d'éprouvette (Figure 2). L'identification des modes d'endommagement a été réalisée en utilisant l'amplitude des signaux, paramètre qui ne dépend pas du seuil choisi (Figure 3).

La Figure 2 montre qu'il n'apparaît aucun évènement acoustique avant 20s pour les trois matériaux. Les nombres d'évènements acoustiques à la rupture sont similaires pour la résine seule et la mousse syntactique, mais dans le cas de cette dernière la majorité des évènements se produisent juste au moment de la rupture. Pour la résine le comportement est linéaire jusqu'à rupture et il n'est pratiquement pas observé d'évènements au-delà de 50 dB. Le nombre élevé semble confirmer que la porosité est impliquée dans la progression des fissures (Figure 3 – (a)) comme évoquée au chapitre III. Dans le cas de la mousse syntactique, la non-linéarité de la courbe effort-temps est associée au premier changement de pente de l'évolution des évènements acoustiques (Figure 2 – (b)). La

déformation à rupture (temps) est plus élevée que pour la résine. Juste avant rupture, le taux de dommages est relativement faible et les amplitudes ne dépassent pas 50dB, caractéristique de ruptures majoritairement matricielles. Au moment de la rupture finale, de nombreux dommages se produisent avec des amplitudes plus élevées qui sont associées à des ruptures aux interfaces et des ruptures de billes de verre. Ces constatations sont en accord avec le fait que les microsphères jouent un rôle d'obstacles. Pour la mousse renforcée, les diagrammes mettent en évidence un taux de dommages après rupture près de trois fois plus important que pour la MS. La non-linéarité de la courbe effort-temps correspond comme pour celle de la MS au premier changement de pente de la courbe des dommages cumulés en fonction du temps (Figure 2 – (c)). A partir de cet instant de nombreux événements avec des amplitudes supérieures à 50dB apparaissent, caractéristiques de décollement aux interfaces (60-70 dB) et de phénomènes de déchaussement (pull-out) (70-85 dB) (Figure 3 – (c) et – (d)). Les dommages à très hautes amplitudes sont probablement associés à la rupture des billes, mais aussi probablement de quelques fibres (la résistance aux interfaces,  $\tau_i$  n'est pas connue mais la longueur critique est de l'ordre de 1,5 mm en considérant une interface de l'ordre 10 MPa,  $\sigma_{ult} = 2000$  MPa et  $r_{fibre} = 15$   $\mu\text{m}$ ). La résistance n'est pas modifiée mais la déformation est augmentée par rapport au cas de la MS (~30%) d'où une augmentation de la résilience malgré un taux de fibres relativement faible.

Il est bien évident que ce travail est à optimiser mais les résultats vont dans le sens d'une amélioration de l'absorption d'énergie. Les essais au feu n'ont pas été menés pour ce matériau mais les résultats obtenus sur la résine seule et la MS, laisse penser qu'une augmentation de la résilience doit favoriser un bon comportement au feu sous impact. Par ailleurs, la mise en œuvre demande encore à être optimisée afin de répartir mieux les fibres dans le composite (Figure 3 – (b)).

## Conclusion générale

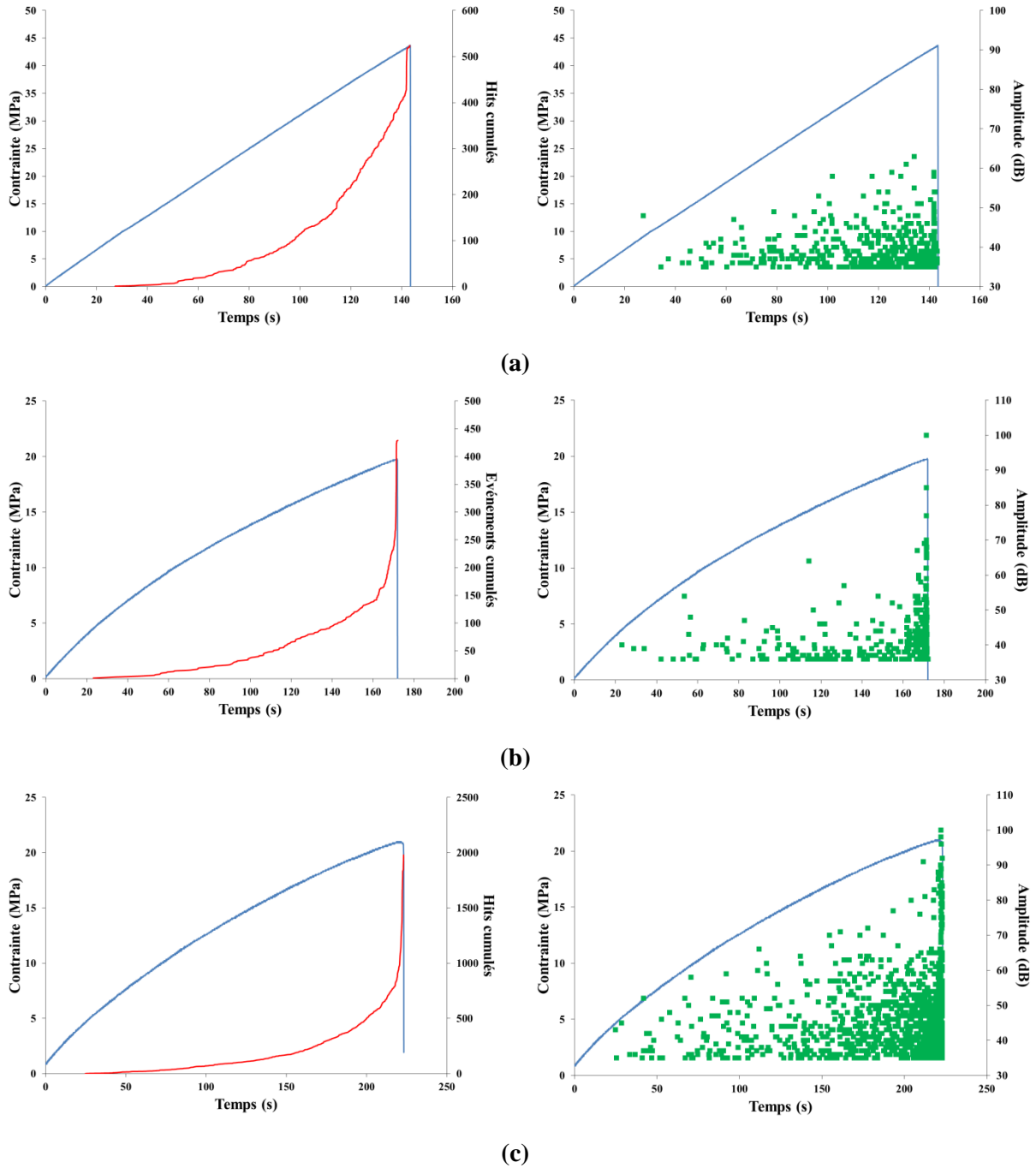
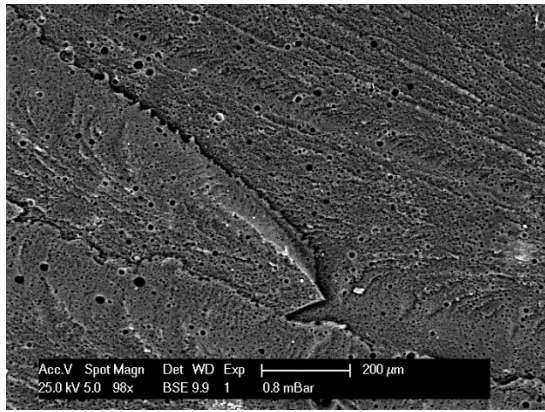
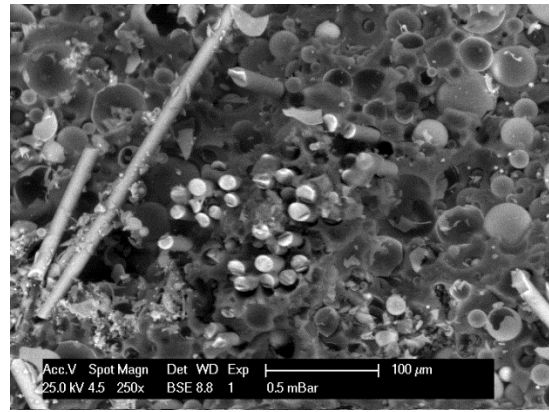


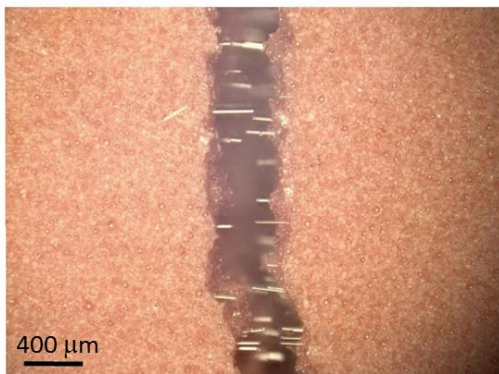
Figure 2 – Evolution de la contrainte et des endommagements cumulés (hits) en fonction du temps ; indication de leur amplitude - (a) matrice ; (b) mousse syntactique ; (c) mousse syntactique renforcée par des fibres de verre



(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure 3 – Faciès de rupture de (a) la résine et de (b) la mousse syntactique renforcée en traction monotone ; (c) et (d) Faciès de rupture de la mousse syntactique renforcée en flexion trois points**

# Annexes



ANNEXE I : DSC à modulation de température.....	288
ANNEXE II : Modèles destinés aux mousses syntactiques .....	290
1. Modélisation du comportement mécanique des mousses syntactiques .....	290
2. Modèles utilisés pour la conductivité thermique.....	290
3. Modèles utilisés pour le coefficient de dilatation thermique.....	292
ANNEXE III : La corrélation d'images .....	293
1. Identification du champ de déplacement et du champ de déformation .....	293
2. La stéréo-corrélation d'images .....	294
3. Identification du champ de déplacement et du champ de déformation .....	296
ANNEXE IV : Descriptif du mode opératoire des effluents gazeux par couplage ATG-IRTF et couplage ATG/TD-CPG-SM.....	297
1. Couplage ATG-IRTF : .....	297
2. Couplage ATG/TD-CPG-SM :.....	297
ANNEXE V : Mesure de l'endommagement par Emission Acoustique.....	299
1. Généralités sur l'émission acoustique .....	299
2. Etude l'endommagement des composites par émission acoustique .....	300
3. Procédure expérimentale en essai de flexion.....	301
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	302

## ANNEXE I : DSC à modulation de température

Dans le cas de processus complexes avec des événements qui se superposent comme le cas du système phénolique étudié, il est difficile d'interpréter et d'exploiter complètement les résultats en DSC classique. L'utilisation de la technique de DSC à modulation de température (TMDSC) permet de séparer les flux de chaleur sensibles et latents (appelés respectivement inversible et non inversible en français et reversing et non-reversing en anglais).

En DSC, le flux de chaleur mesuré est la somme des flux de chaleur sensibles et latents :

$$\Phi_{total}(t) = \Phi_{reversing}(t) + \Phi_{non-reversing}(t) \quad Eq. 1$$

Avec 
$$\Phi_{reversing}(t) = c_p \cdot m \cdot \beta \quad Eq. 2$$

$$\Phi_{non-reversing}(t) = m \cdot \Delta h_r \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad Eq. 3$$

Et	$c_p$ :	chaleur spécifique
	$m$ :	masse
	$\beta$ :	vitesse de chauffe
	$\Delta h_r$ :	enthalpie spécifique de l'événement thermique
	$\alpha$ :	taux de changement de structure

La composante du flux de chaleur sensible (reversing heat flow) correspond aux processus inversibles reliés à la capacité calorifique. Au sens thermodynamique du terme, ils se déroulent dans un état proche d'un état local métastable :

- Changement de température hors effet thermique
- Variation de  $c_p$  lors d'un changement de phase d'ordre 2 (augmentation puis diminution brusquement)
- Variation de  $c_p$  lors d'une réaction chimique, d'une vitrification
- Transition vitreuse
- Fusion inversible

Celle du flux de chaleur latent (non-reversing heat flow) provient du changement non inversible de la structure : les processus (indépendants du temps ou fonction d'une certaine cinétique) démarrent lors d'un déséquilibre thermodynamique et se terminent dans un équilibre métastable :

- Réactions chimiques
- Cristallisation de liquide en surfusion
- Fusion avec cristallisation retardée
- Evaporation

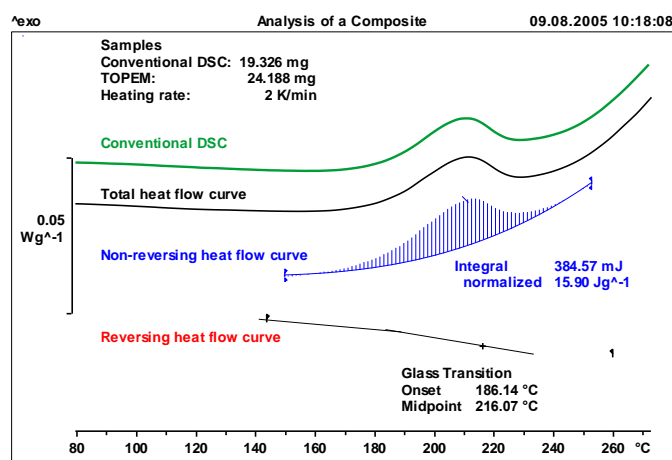
La technique de DSC à modulation de température développée par Mettler-Toledo sous le nom de TOPEM® pour séparer les effets concomitants, s'appuie sur une légère perturbation contrôlée de la température superposée à une vitesse de chauffe constante tout au long de l'expérience. Des impulsions de température de petite amplitude et de durée aléatoire (largeur de l'impulsion) sont appliquées. Les fréquences de ces impulsions sont très nombreuses et différentes. Le flux de chaleur et la vitesse de chauffe sont corrélés afin d'obtenir les informations correspondantes. Le principe de mesure est représenté sur la Figure 1 par l'évolution de la température et le flux de chaleur correspondant.



**Figure 1 – Schéma du flux de signal dans un appareil DSC appliqué au TOPEM®.  $T_0$  est la température initiale,  $\delta T$  est la perturbation stochastique de la température et  $\Phi_m$  est le flux de chaleur mesuré.**

Les quatre courbes suivantes peuvent ensuite être calculées à partir de la courbe de flux de chaleur obtenue par modulation de la température. Elles sont illustrées en exemple sur un composite à matrice thermodurcissable où la transition vitreuse est concomitante à une réaction de réticulation résiduelle (Figure 2).

- Flux de chaleur total (lissage du flux de chaleur modulé)
- Flux de chaleur sensible (utilisation de l'angle de déphasage,  $\Phi_{\text{reversing}}$  dépendant de la fréquence de modulation)
- Flux de chaleur latent (calculé suivant  $\Phi_{\text{total}} - \Phi_{\text{reversing}}$ ) Chaleur spécifique quasi-statique,  $c_{p0}$  (calculé suivant  $\int \frac{\Phi_{\text{impuls}} dt}{m \Delta T}$ , avec une précision de 5%)



**Figure 2 – Courbes déduites de la mesure du flux de chaleur modulé par la méthode TOPEM® pour un composite à matrice thermodurcissable.**

## ANNEXE II : Modèles destinés aux mousses syntactiques

Cette partie permet de résumer les différents modèles utilisés pour les mousses syntactiques afin de déterminer les propriétés telles que le module d'Young, la conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique. Ils sont basés sur une approche d'homogénéisation.

### 1. Modélisation du comportement mécanique des mousses syntactiques

De nombreux modèles ont été développés afin de déterminer les propriétés élastiques approchées des mousses syntactiques. Ces modèles, basés sur une approche micromécanique d'homogénéisation, vise à déduire une loi de comportement macroscopique à partir du comportement des phases constitutives, ou plus précisément des mécanismes de déformations microscopiques, et de leur répartition spatiale, en résolvant le problème de changement d'échelle.

Cette détermination se fait en postulant l'existence d'un Volume Élémentaire Représentatif du composite (VER), qui doit être choisi suffisamment grand pour comporter un nombre suffisant d'hétérogénéités et donc être représentatif du matériau. Différentes techniques d'homogénéisation ont été proposées. Elles diffèrent entre elles par le choix qu'elles font du VER et la façon d'imposer le chargement macroscopique.

Outre la loi des mélanges, il existe le modèle de Sato-Furukawa. Il fait intervenir un paramètre ajustable destiné à prendre en compte la notion d'adhésion entre la charge et la matrice [1, 2]. L'équation s'écrit :

$$\frac{E_{MS}}{E_{MAT}} = \left\{ 1 + \left[ \frac{y^2}{2(1-y)} \right] \right\} (1 - \psi\xi) - \left[ \frac{y^2\psi\xi}{(1-y)y^3} \right] \quad \text{Eq. 4}$$

Avec  $\chi_m = y^3$  Eq. 5

$$\psi = \frac{(y^3/3)(1+y-y^2)}{(1-y+y^2)} \quad \text{Eq. 6}$$

$\xi$  : paramètre d'adhésion ( $\xi=0$  adhésion parfaite et  $\xi=1$  pas d'adhésion).

### 2. Modèles utilisés pour la conductivité thermique

Différentes méthodes approchées d'homogénéisation ont été proposées afin de modéliser l'effet de charges sphériques noyées dans une matrice sur la conductivité thermique d'un matériau composite [3-5]. Elles diffèrent sur leur choix sur le VER. L'intérêt de ce paragraphe consiste à exposer de manière succincte un certain nombre de modèles de la littérature qui peuvent donner de bons résultats pour le calcul de la conductivité thermique apparente des milieux à inclusions sphériques. Selon les modèles, ils prennent en compte la forme de particules, les zones de contact, les conditions aux limites.

La première approche consiste à prendre en compte séparément la contribution de chaque phase. On considère alors qu'une structure en réseau peut se former au sein de la matrice. La prise en compte des interactions entre les particules tend à maximiser l'effet de la phase dispersée. Elle est en fait similaire à la « loi des mélanges » classique. On peut alors exprimer la conductivité thermique du matériau par la relation suivante :

$$\frac{\lambda_{MS}}{\lambda_{MAT}} = \chi_{MAT} + \frac{\lambda_m \chi_m}{\lambda_{MAT}} \quad \text{Eq. 7}$$

Avec  $\lambda_{MS}$  : conductivité thermique de la mousse syntactique  
 $\lambda_{MAT}$  : conductivité thermique de la matrice  
 $\lambda_m$  : conductivité thermique du renfort (charges sphériques)  
 $\chi_{MAT}$  : fraction volumique de la matrice  
 $\chi_m$  : fraction volumique du renfort

La seconde approche est de considérer le matériau composite comme étant constitué d'un matériau homogène, dans lequel chaque particule sphérique est une entité isolée. Dans un tel modèle, on suppose donc qu'aucun réseau ne peut se former entre les particules sphériques. De plus, chaque particule n'exerçant qu'un effet isolé, l'effet de la charge sur la conductivité thermique sera alors minimisé, plus particulièrement à des concentrations de charges faibles. Il s'agit du modèle « parallèle » par analogie électrique d'un circuit en parallèle. L'expression de la conductivité thermique du matériau composite peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{\lambda_{MS}}{\lambda_{MAT}} = \frac{1/\lambda_{MAT}}{(\chi_{MAT}/\lambda_{MAT} + \chi_m/\lambda_m)} \quad \text{Eq. 8}$$

Enfin, Park et al [6] proposent un calcul de la conductivité thermique de la mousse syntactique en utilisant la méthode d'inclusion de Eshelby avec une approche d'homogénéisation analytique de Mori-Tanaka [7, 8]. La relation s'écrit alors :

$$\frac{\lambda_{MS}}{\lambda_{MAT}} = \frac{2(1 - \chi_m)\lambda_{MAT} + (1 + 2\chi_m)\lambda_m}{(2 + \chi_m)\lambda_{MAT} + (1 - \chi_m)\lambda_m} \quad \text{Eq. 9}$$

Ces modèles soumettent l'hypothèse de l'absence d'ajout de porosité par l'introduction de microsphères. D'autre part, ils nécessitent de connaître ou de déterminer la conductivité thermique des microsphères en verre creuses. En raison de leur petite taille, il est impossible de mesurer directement la conductivité. La mesure d'une quantité importante de microsphères est source d'erreur à cause de l'espace d'air entre les particules. Par conséquent, il est plus judicieux d'estimer mathématiquement la

conductivité thermique des microsphères. Différents modèles outre celle basée sur la loi des mélanges ont été proposés afin de la définir.

### 3. Modèles utilisés pour le coefficient de dilatation thermique

Il existe également de nombreux modèles théoriques d'homogénéisation outre la loi des mélanges [9] afin de prédire le coefficient de dilatation thermique des composites renforcés par des particules [10-14]. Deux modèles sont largement utilisés et convenablement corrélés aux données expérimentales :

- Le modèle de Turner [13] considère que la charge est isotrope et que le CTE ne dépend de la taille et de la forme des particules. Des déviations sont souvent observées en raison des hypothèses inhérentes au modèle [12, 15].
- Le modèle de Kerner [11] prend en compte des contraintes de cisaillement et isostatiques développées dans les phases constitutives du composites [14-16].

Ces modèles n'incluent pas la notion d'épaisseur de la paroi des particules sphériques or ce paramètre peut avoir un effet significatif sur les propriétés du composite. Ils ont donc été modifiés afin de les appliquer à la structure d'une mousse syntactique. Les prédictions ont été validées par les mesures expérimentales.

Le modèle de Turner modifié [17-21] s'écrit donc :

$$CTE_{MS} = \frac{CTE_{MAT}\chi_{MAT}K_{MAT} + CTE_m\chi_mK_m}{\chi_{MAT}K_{MAT} + \chi_mK_m} \quad Eq. 10$$

Avec  $K$  : module d'élasticité isostatique ou de compressibilité des différents constituants. Il peut être estimé à partir de leur module d'Young :

$$K = E/(3(1 - 2\nu)) \quad Eq. 11$$

Le modèle de Kerner modifié [11, 14, 20] est décrit suivant l'équation :

$$CTE_{MS} = CTE_{MAT}\chi_{MAT} + CTE_m\chi_m + \chi_{MAT}\chi_m(CTE_m - CTE_{MAT}) \times \left( \frac{K_m - K_{MAT}}{\chi_{MAT}K_{MAT} + \chi_mK_m + \frac{3K_{MAT}K_m}{4G_{MAT}}} \right) \quad Eq. 12$$

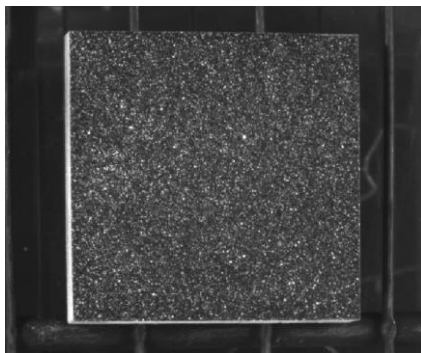
### ANNEXE III : La corrélation d'images

La corrélation d'images est une méthode optique de mesure de champ non intrusive qui donne accès aux champs de déplacements sur une surface d'une éprouvette sollicitée thermiquement ou mécaniquement [22, 23].

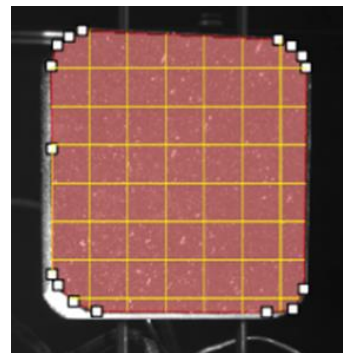
Cette méthode procède par comparaison de niveaux de gris de photographies de la surface de l'éprouvette avant et après sollicitation en supposant que les niveaux de gris restent constants. Pour cela, le logiciel VIC 3D de Correlated Solutions a été utilisé.

#### 1. Identification du champ de déplacement et du champ de déformation

Pour réaliser la correspondance entre deux images, il est nécessaire que la surface étudiée soit texturée et contrastée avec un motif suffisamment aléatoire. Cette texture de surface est déposée à la surface par l'application de peintures aérosols. Un mouchetis de peinture blanche sur fond noir est réalisé (Figure 3 – (a)). La région d'intérêt (Region Of Interest – ROI) est définie comme la zone sur laquelle sera déterminé le champ de déplacement (Figure 3 – (b)).



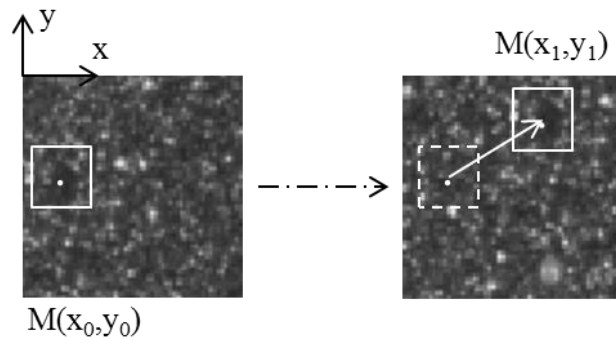
(a)



(b)

**Figure 3 – (a) Echantillon de matrice phénolique avec un mouchetis blanc sur fond noir. (b) Définition de la ROI divisée en sous-ensemble de 31x31 pixels.**

Afin de déterminer le champ de déplacement, la ROI est divisée en sous-ensembles de pixels. C'est en identifiant la localisation de chaque sous-ensemble, avant et après sollicitation en minimisant un facteur de corrélation, que l'algorithme va déterminer le champ de déplacement (Figure 4).



**Figure 4 – Mesure du déplacement d'un sous-ensemble.**

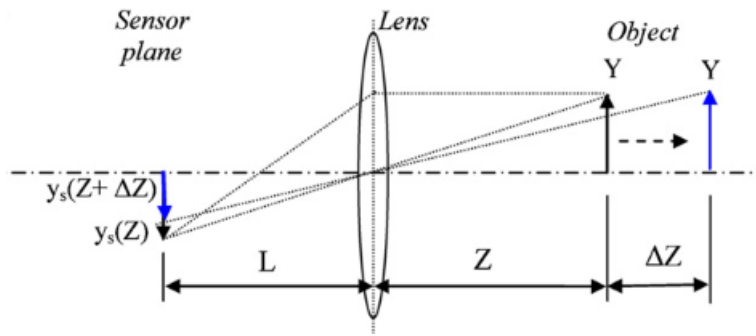
Chaque sous-ensemble est constitué de plusieurs pixels. Chaque pixel est défini par son niveau de gris dont la résolution dépendra de la caméra utilisée (de 0 à 256 pour un codage des images sur 8-bit par exemple). L'identification est validée lorsque le critère de corrélation est minimal. Les critères de corrélation sont basés sur la somme des différences au carré. Lors de cette étude, nous avons utilisé le critère ZNSSD (Zero-Normalized Num of Squared Difference). Ce critère prend en compte les variations d'éclairage lors de l'essai. Grâce à l'identification de la position de chaque sous-ensemble d'une image à la suivante, il est possible de déterminer le vecteur déplacement en chaque point de calcul et ainsi construire le champ de déplacement. Le champ de déformation peut alors théoriquement être déduit du champ de déplacement à partir du gradient de déplacement en chaque point de calcul :

$$\forall i, j \quad \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{Eq. 13}$$

Avec  $\varepsilon_{ij}$  : coefficient du tenseur de déformation  
 $u_i$  : composante en x du déplacement  
 $u_j$  : composante en y du déplacement

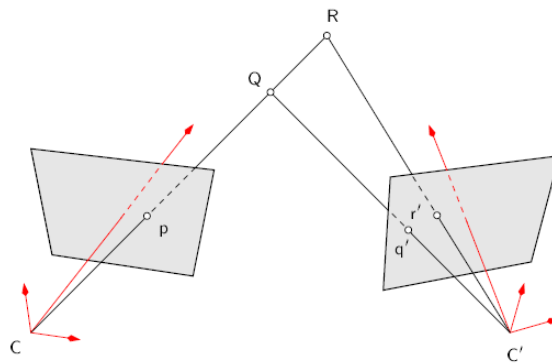
## 2. La stéréo-corrélation d'images

La mono-corrélation d'image n'utilise qu'une seule caméra ce qui rend la technique très sensible au mouvement hors plan. En effet, tout mouvement hors plan est compté comme une déformation de type hydrostatique. Si une même scène subit une translation selon l'axe Z entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$ , alors le capteur verra à  $t_2$  une image dilatée de l'image prise à  $t_1$ .



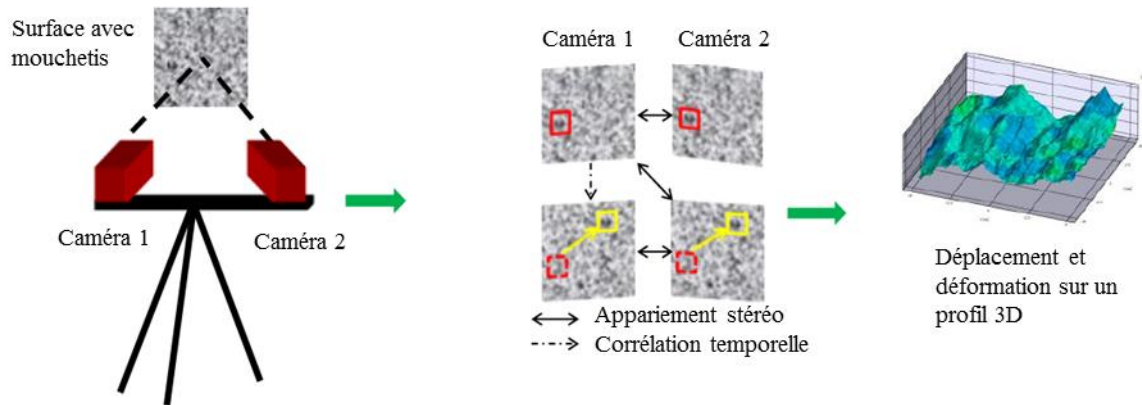
**Figure 5 – Etat du mouvement hors plan en mono-corrélation d’images [24].**

Cette erreur est corrigée dans le cas où deux caméras sont utilisées pour filmer la scène depuis deux angles de vue différents. En effet, si deux images de la même scène sont acquises depuis deux positions différentes, alors la profondeur de la scène crée une disparité géométrique entre elles : différence de position sur le capteur. Ce point est illustré dans la Figure 6. Les images des points Q et R sont confondues en p sur le capteur de la caméra 1 (centre C). Grâce au deuxième capteur de centre C', il est possible de les différencier car leurs images vues par la deuxième caméra q' et r' sont distinctes. Il existe alors un point unique de la scène qui correspond au couple image (p, q') et un point unique pour le couple (p, r'). Ainsi il est possible de reconstruire la profondeur grâce à la spectroscopie et chaque point est caractérisé par des coordonnées unique (X,Y,Z) exprimées dans le repère de référence.



**Figure 6 – Stéréoscopie : la troisième dimension déterminée par deux caméras [25].**

Le profil de surface et son évolution dans le temps sont alors décrits grâce à l’algorithme de stéréocorrélation d’images par deux corrélations successives : l’appariement stéréo pour reconstruire la surface en trois dimensions et la corrélation temporelle pour déterminer les déplacements dans les trois directions (Figure 7).



**Figure 7 – Principe de la stéréo-corrélation d’images [22].**

Il existe néanmoins des limites à la capacité d’un système stéréoscopique pour déterminer un mouvement hors plan :

- Il faut que le mouvement hors plan ne sorte pas de la zone de netteté des caméras. Cela signifie que le volume d’étude reste dans le champ de vision de chaque caméra et compris entre le premier et dernier plan net de chaque caméra. Cette distance dépend de la profondeur de champ des objectifs utilisés et de leur réglage (ouverture du diaphragme).
- La résolution en déplacement hors plan dépend de l’angle entre les caméras. L’angle idéal est compris entre  $20^\circ$  et  $40^\circ$ .

### 3. Identification du champ de déplacement et du champ de déformation

La corrélation d’images est un moyen de mesure de champs très versatile, qui est utilisé à toutes les échelles, sur une grande variété de matériaux et pour différents types d’essais. Elle trouve des applications dans de nombreux domaines tels que pour identifier les paramètres élastiques orthotropes de matériaux composites ou encore mesurer un déplacement hors plan important. Enfin la résolution spatiale est telle que cette technique permet de travailler sur l’hétérogénéité des champs de déplacements ou de déformations pour comprendre et caractériser le comportement de matériaux complexes.

Dans certaines applications, les propriétés mécaniques doivent être mesurées pour des températures différentes de la température ambiante. Il est là aussi possible d’utiliser la corrélation d’images pour caractériser les propriétés mécaniques de matériaux à hautes températures afin d’obtenir les propriétés élastiques ou pour mesurer les coefficients d’expansion thermique.

## **ANNEXE IV : Descriptif du mode opératoire des effluents gazeux par couplage ATG-IRTF et couplage ATG/TD-CPG-SM**

### **1. Couplage ATG-IRTF :**

Il permet une analyse qualitative. Un dispositif d'ATG couplée à une cellule d'analyse de gaz par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est utilisé pour caractériser les effluents gazeux émis pendant la dégradation thermique des matériaux.

L'échantillon est chauffé dans une cellule d'ATG (Q50, TA instrument) sous balayage d'air avec un débit de 90 ml/min, de la température ambiante à 600°C à 5°C/min. Les effluents gazeux sont envoyés jusqu'à la cellule gaz du spectromètre IRTF (Nicolet Nexus) à partir d'une ligne de transfert mesurant un mètre, toutes deux chauffées à 240°C afin d'éviter la condensation des produits gazeux. Les spectres infrarouges sont enregistrés en continu toutes les 16 s avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> et résultent de l'accumulation de 16 scans. Afin d'être le plus représentatif possible, l'échantillon est coupé au microtome puis cryobroyé.

### **2. Couplage ATG/TD-CPG-SM :**

Il permet une analyse semi-quantitative. La technique couple trois dispositifs : une ATG, une chromatographie gazeuse et une spectrométrie de masse.

L'échantillon est également chauffé dans une cellule d'ATG (Q50, TA instrument) sous balayage d'air avec un débit de 45 ml/min, de la température ambiante à 600°C à 5°C/min. Les effluents gazeux sont recueillis et piégés sur des tubes absorbants de type Tenax et Chromosorb mis en place en sortie d'ATG. Les analyses ont donc été réalisées par désorption des deux cartouches à 320°C pour la première et 190°C pour la seconde pour une durée de 5 min. Les gaz libérés sont ensuite transportés par un flux d'hélium avant d'être séparés par chromatographie en phase gazeuse (GC) (appareil HP Agilent 6890) et analysés par un spectromètre de masse (HP Agilent 5973 N). Le chromatographe est équipée d'une colonne capillaire DB-VRX de 30 mètres de long, de diamètre interne 0,25 mm et d'une épaisseur de film en PEG de 1,4 µm. La température du four du CPG est fixée à 35°C pendant 5 min, puis augmentée à 250°C avec une vitesse de chauffage de 12°C/min avec un palier de 15 min afin d'éviter toute condensation de matière. A la sortie, les produits sont séparés en fonction de leur pouvoir volatil : les premiers à sortir sont les gaz les plus légers. Les gaz de sortie sont alors ionisés dans le spectromètre de masse positivement par un champ d'électron (70 eV). Les molécules ionisées traversent alors un champ électromagnétique qui permet de filtrer les ions selon leur masse. Les ions sont ensuite comptés en fonction de leur masse et convertis en spectre de masse. De la même manière que le couplage précédent, l'échantillon a été coupé au microtome puis cryobroyé.

La semi-quantification est possible par la réalisation de deux courbes d'étalonnage effectuée sur du toluène et du phénol en raison de leur rapprochement des composés phénoliques détectés (Figure 8). La quantification n'est pas complète car il n'est pas certain que tous les produits soient bien éliminés, détectés et que les tubes absorbants retiennent toutes les espèces. Par ailleurs, le facteur réponse entre les produits détectés et les étalons est différent. Le toluène offre en particulier un coefficient de réponse moyen pour les COV. Une estimation des concentrations est donc obtenue.

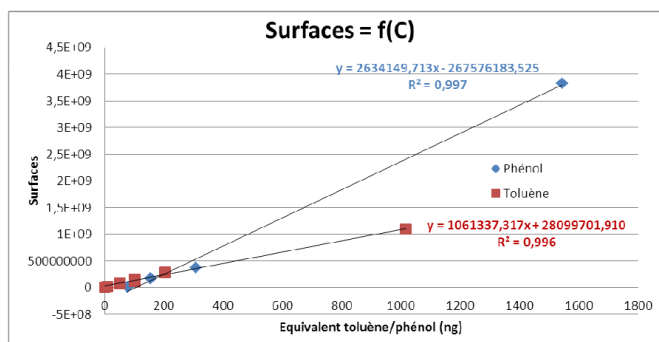
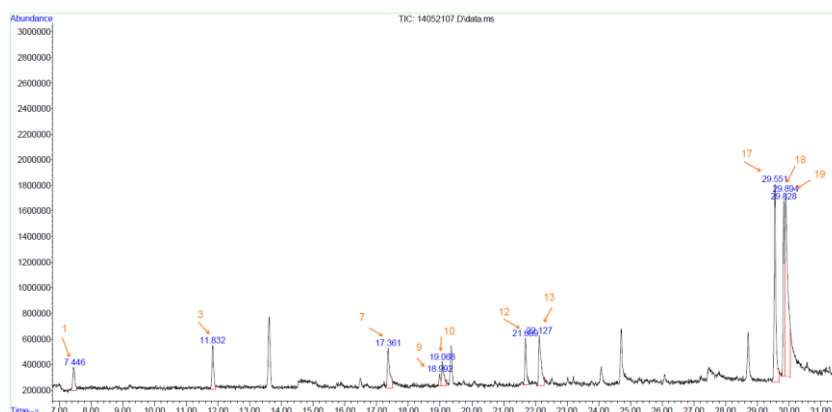
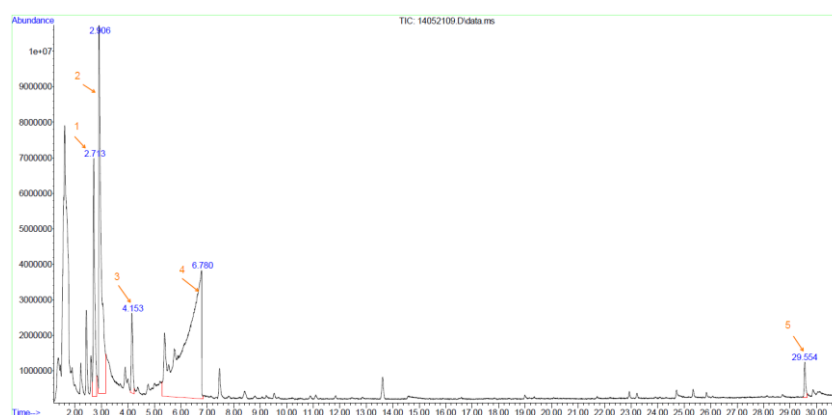


Figure 8 – Courbes d'étalonnage en équivalent toluène et phénol par analyse CPG-SM

Les spectres chromatogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 9.



(a)



(b)

Figure 9 - Spectre chromatogramme obtenu en chromatographie en phase gazeuse à la suite de la désorption (a) du tube Tenax et (b) du tube Chromosorb

## ANNEXE V : Mesure de l'endommagement par Emission Acoustique

La mesure du taux d'endommagement peut se faire en observant la dégradation du matériau par microscopie après rupture ou en cours d'essai par tomographie X. Il est également possible de quantifier l'endommagement de façon indirecte en mesurant l'évolution d'un paramètre physique. Le suivi de la propagation d'ondes par Emission Acoustique permet, en temps réel, de qualifier voire de quantifier les mécanismes d'endommagement au cours d'un essai. La technique d'Emission Acoustique est une technique très prometteuse à laquelle on accorde de plus en plus d'attention, que ce soit pour le suivi de "l'intégrité" de structures en service, ou pour l'étude des mécanismes de rupture.

### 1. Généralités sur l'émission acoustique

Lorsqu'un endommagement se crée ou se propage au sein du matériau, il libère une certaine énergie élastique qui se propage dans le matériau. On désigne ce phénomène par le terme d'Emission Acoustique (EA). Elle est la manifestation mécanique ou ultrasonore de micro-déplacements internes à un matériau. D'une façon générale, les ondes de nature et de fréquence diverses, se propagent à l'intérieur du matériau, subissent d'éventuelles modifications, et atteignent finalement la surface de l'échantillon. La vibration de la surface est enregistrée, convertie en tension à l'aide d'un capteur piézo-électrique puis amplifiée. Une voie de détection du signal d'EA se compose donc d'un capteur placé en contact mécanique avec le matériau dans lequel se propage l'EA (utilisation d'un couplant à l'interface), et d'un amplificateur.

Si les événements sont suffisamment éloignés dans le temps, les signaux d'EA sont générés en salve.

Une salve, ou événement, a une forme sinusoïdale amortie. Elle peut être caractérisée par :

- L'amplitude maximale de la salve ou événement (amplitude crête à crête) ;
- La durée de la salve ;
- L'énergie de la salve ;
- Le temps de montée, défini comme le temps entre la détection de la salve (temps d'arrivée) et le moment où l'amplitude maximum est atteinte.

Un événement est constitué de plusieurs coups, appelés aussi hits. Ces paramètres sont repérés sur le signal d'un événement, sur la Figure 10.

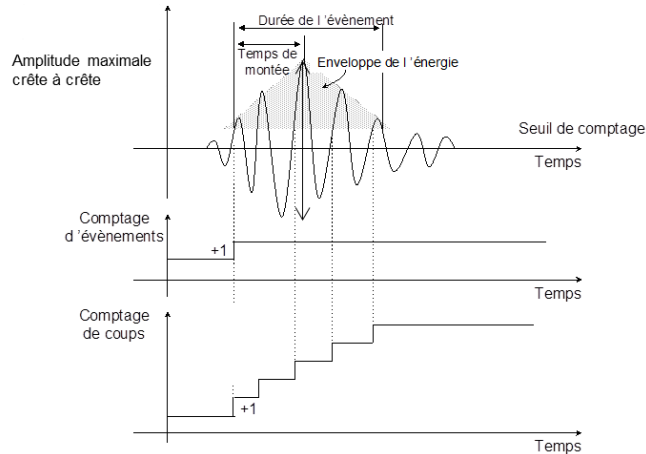


Figure 10 – Définition des principaux paramètres d'une salve d'émission acoustique

## 2. Etude l'endommagement des composites par émission acoustique

L'EA est une technique de suivi en temps réel de l'endommagement d'un matériau sous sollicitation. Il est possible d'utiliser cette technique avec des objectifs différents. La plupart des études de l'EA dans les matériaux composites sous chargement statique ou dynamique, s'attachent à suivre l'évolution en fonction du temps (comptage) ou à identifier des mécanismes (analyse des signatures acoustiques).

- L'EA peut être utilisée pour détecter la contrainte ou déformation à laquelle les premiers endommagements apparaissent ;
- Lorsque les événements sont suffisamment espacés dans le temps, il est possible de compter le nombre d'événements acoustiques (nombre de salves) ou le nombre de coups (nombre de fois où le signal dépasse l'amplitude seuil) en fonction du temps (Figure 10). On obtient alors une indication quantitative de l'endommagement du matériau.
- Si la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans le matériau est connue, il est possible de localiser l'endommagement détecté en plaçant au moins deux capteurs à la surface du matériau. La localisation se fait en mesurant le décalage du temps d'arrivée du même signal aux différents capteurs. La localisation nécessite de faire plusieurs hypothèses, notamment que la vitesse de propagation est la même dans toutes les directions du matériau et reste inchangée au cours de l'essai. Elle est mesurée par un cassé de mine à l'extérieur de la zone entre les deux capteurs.
- Enfin, différentes études montrent le lien entre les paramètres des salves d'émission acoustique et le type d'endommagement mis en cause [26, 27]. Cette approche doit être multi-paramètres, sur des éprouvettes connues pour être sensibles à tel ou tel endommagement, pour avoir, sur une configuration plus complexe, une interprétation plus précise des événements reçus [28]. Une autre technique consiste à prendre des images en volume (tomographie X) et enregistrer l'EA

simultanément [29]. C'est un domaine très étudié mais aussi très controversé de l'utilisation de l'émission acoustique pour le suivi d'endommagement des matériaux composites.

- Une synthèse bibliographique a été réalisée par O. Ceysson [30]. En première approche, il est possible d'étudier le type d'endommagement en se limitant à l'étude de l'amplitude, de la durée et de l'énergie du signal. Le Tableau 1 donne les intervalles et les tendances dans le cas d'un matériau composite à matrice thermodurcissable renforcé par des fibres de verre. N'ayant pas de données dans le cas de la mousse syntactique, les microsphères peuvent être assimilées aux fibres.

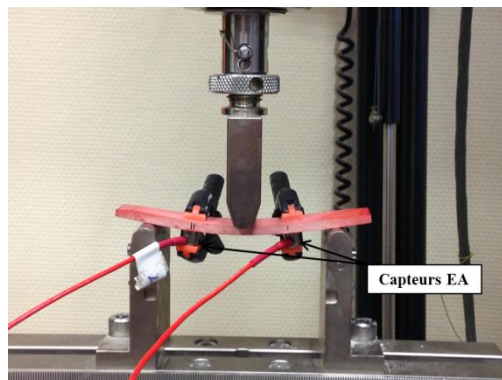
	Fissuration matricielle	Frottement matrice/matrice, délaminage	Rupture d'interface fibre/matrice	Frottement fibre/matrice (pull-out), fibre/fibre	Rupture de fibres
Amplitude	40 – 55 dB	45 – 60 dB	60 – 65 dB	65 – 85 dB	85-95 dB
Energie (aJ)	Faible	Moyenne	Elevée/Moyenne	Elevée/Moyenne	Elevée
Durée	Courte	Longue	Longue	Longue	Courte

**Tableau 1 - Lien entre amplitude d'EA et type d'endommagement donné pour un composite à matrice thermodurcissable renforcé par des fibres de verre [26]**

Pour cela nous utilisons le nombre cumulé d'événements qui comptabilise le nombre d'événements acoustiques enregistrés au cours de l'essai.

### 3. Procédure expérimentale en essai de flexion

Afin de suivre, d'identifier et de localiser les endommagements qui se produisent au sein du matériau au cours d'un essai de flexion, des mesures d'Emission Acoustique (EA) ont été réalisées lors des essais de flexion à l'aide du système Mistras 2001 de Physical Acoustics Corporation (PAC). Les signaux d'EA sont détectés à l'aide de deux capteurs piézo-électriques R15. La bande passante de ces capteurs est comprise entre 50 et 200 kHz. Les capteurs sont couplés à l'échantillon par un gel silicone et maintenus à l'aide de pinces. Les signaux sont amplifiés par un pré et un post-amplificateur avec un gain total de 70dB. Le seuil de détection de l'EA a été fixé à 35dB. Les signaux acoustiques sont acquis et traités par le logiciel AEwin de Mistras, PAC. Le montage est illustré sur la Figure 11.



**Figure 11 – Mesure de l'endommagement par Emission Acoustique au cours d'un essai de flexion sur une éprouvette de matrice phénolique**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Nielsen, L.E., *Simple theory of stress-strain properties of filled polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1966. **10**(1): p. 97-103.
2. Palumbo, M., et al., *On the compressive elasticity of epoxy resins filled with hollow glass microspheres*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **60**(1): p. 47-53.
3. Bigg, D.M., *Thermal conductivity of heterophase polymer compositions*, in *Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Materials*. 1995, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-30.
4. Ebadi-Dehaghani, H. and M. Nazempour, *Thermal Conductivity of Nanoparticles Filled Polymers*, in *Smart Nanoparticles Technology*, A. Hashim, Editor. 2012, INTECH Open Access Publisher. p. 519-540.
5. Brini, A., *Modélisation multi-échelles du comportement et du vieillissement des mousses syntactiques immergées*. 2004. p. 1 vol., [XIV] -182 p.
6. Park, Y., J. Kim, and J. Lee, *Prediction of Thermal Conductivity of Composites with Spherical Microballoons*. Materials Transactions, 2008. **49**(12): p. 2781-2785.
7. Eshelby, J.D., *The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1957. **241**(1226): p. 376-396.
8. Mori, T. and K. Tanaka, *Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions*. Acta Metallurgica, 1973. **21**(5): p. 571-574.
9. Schapery, R.A., *Thermal expansion coefficients of composite materials based on energy principles*. Journal of Composite Materials, 1968. **2**(3): p. 380-404.
10. Budiansky, B., *Thermal and thermoelastic properties of isotropic composites*. Journal of composite Materials, 1970. **4**(3): p. 286-295.
11. Kerner, E.H., *The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1956. **69**(8): p. 808.
12. Tummala, R.R. and A.L. Friedberg, *Thermal Expansion of Composite Materials*. Journal of Applied Physics, 1970. **41**(13): p. 5104-5107.
13. Turner, P.S., *Thermal-expansion stresses in reinforced plastics*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1946. **37**(4): p. 239.
14. Vaidya, R.U. and K.K. Chawla, *Thermal expansion of metal-matrix composites*. Composites Science and Technology, 1994. **50**(1): p. 13-22.
15. Nielsen, L.E., *Mechanical Properties of Particulate-Filled Systems*. Journal of Composite Materials, 1967. **1**(1): p. 100-119.
16. Balch, D.K., et al., *Thermal expansion of metals reinforced with ceramic particles and microcellular foams*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996. **27**(11): p. 3700-3717.
17. Rohatgi, P.K., N. Gupta, and S. Alaraj, *Thermal Expansion of Aluminum-Fly Ash Cenosphere Composites Synthesized by Pressure Infiltration Technique*. Journal of Composite Materials, 2006. **40**(13): p. 1163-1174.
18. Zhang, Q., et al., *Property characteristics of a AlNp/Al composite fabricated by squeeze casting technology*. Materials Letters, 2003. **57**(8): p. 1453-1458.
19. Wong, C.P. and R.S. Bollampally, *Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **74**(14): p. 3396-3403.
20. Shunmugasamy, V., D. Pinisetty, and N. Gupta, *Thermal expansion behavior of hollow glass particle/vinyl ester composites*. Journal of Materials Science, 2012. **47**(14): p. 5596-5604.
21. Amos, S.E. and B. Yalcin, *Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds*. 2015: Elsevier Science.
22. Flament, C., et al. *Local Strain and Damage Measurements on a Composite with Digital Image Correlation and Acoustic Emission*. in *EWSHM-7th European Workshop on Structural Health Monitoring*. 2014.
23. Flament, C., et al. *Digital image correlation applied to thermal expansion of composites*. in *19th International Conference on Composite Materials*. 2013. Montreal, Canada: ICCM.
24. Sutton, M.A., et al., *The effect of out-of-plane motion on 2D and 3D digital image correlation measurements*. Optics and Lasers in Engineering, 2008. **46**(10): p. 746-757.
25. Garcia, D., *Mesure de formes et de champs de déplacements tridimensionnels par stéréo-corrélation d'images*. 2001, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT.

26. Barré, S. and M.L. Benzeggagh, *On the use of acoustic emission to investigate damage mechanisms in glass-fibre-reinforced polypropylene*. Composites Science and Technology, 1994. **52**(3): p. 369-376.
27. Pollock, A.A., *Acoustic emission - 2: Acoustic emission amplitudes*. Non-Destructive Testing, 1973. **6**(5): p. 264-269.
28. Philip, F., et al. *Caractérisation des endommagements d'un composite Carbone/PA12 par émission acoustique*. in *17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17)*. 2011. Poitiers-Futuroscope, France.
29. Carmona, V., *Étude de l'endommagement de matériaux composites par tomographie X et émission acoustique*. 2009, INSA de Lyon.
30. Ceysson, O., *Caractérisation du comportement en fluage de matériaux composites carbone/epoxyde. Etude de l'endommagement*. 1996.





## RESUME

---

Le projet de la thèse a consisté au développement et à l'évaluation des performances d'une mousse syntactique phénolique pour la réalisation d'un système sandwich multicouche (cœur/peau en matériau composite). Il permet d'assurer la protection thermique, mécanique et au feu en particulier contre l'impact d'un feu torche. Un feu torche peut survenir sur un site pétrochimique suite à l'inflammation d'une fuite de fluides inflammables sous pression pouvant être très dévastateur par son effet abrasif et le flux convectif et radiatif intense. Le travail s'est essentiellement axé sur l'étude de l'efficacité de la mousse syntactique phénolique à partir d'une analyse de la relation microstructure-propriété. Les exigences de mise en œuvre ont imposé une maîtrise de la formulation par une bonne compréhension de la réactivité de la résine, notamment par rapport aux différentes transformations physiques (gélification, vitrification) qui ont lieu pendant le processus de réticulation. Il s'agit alors d'optimiser le dosage des différents composés actifs et additifs vis-à-vis des contraintes de mise en œuvre afin de parvenir à des propriétés optimales du matériau final. L'efficacité de ce dernier dans les conditions normales d'utilisation a été déterminée par une phase d'expérimentation complète sur ses propriétés mécaniques, thermiques et thermomécaniques. Des tests au feu ont permis d'étudier son comportement au feu afin de vérifier ses propriétés protectrices sous l'impact d'une flamme issue d'un feu torche. Enfin, un essai instrumenté capable de reproduire en condition réelle une fuite de gaz de propane à haute pression a été mis au point pour évaluer la performance au feu torche d'un prototype industriel complet. En parallèle, un modèle numérique simplifié a été proposé afin de simuler l'impact d'un tel feu.

*Mots clés : mousse syntactique, résine phénolique, feu torche, réticulation, gélification, vitrification, propriétés thermomécaniques*

## ABSTRACT

---

This work consisted in the development and the evaluation of a phenolic syntactic foam performance for the production of a multilayer sandwich system (core/skin in composite material). It ensures thermal, mechanical and fire protection, in particular against the impact of a jet fire. A jet fire can occur on a petrochemical site resulting from the combustion of a fuel continuously released under pressure. It can be very devastating for its abrasive effect and intense convective and radiative flux. The work focuses mainly on the study of the effectiveness of the phenolic syntactic foam through the analysis of the relationship microstructure-property. The manufacturing process requirements imposed to control the elaboration via a good understanding of the reactivity of the resin, especially in relation to various physical transformations (gelation, vitrification) that take place during the curing mechanisms. That involves optimizing the proportions of the various active compounds and additives depending on the working conditions in order to achieve optimal properties of the final material. The effectiveness of this final material under normal conditions of use was determined by a complete testing phase on its mechanical, thermal and thermomechanical properties. Fire tests were also conducted to investigate the material burning behavior to ensure its protective properties under a jet flame impact. Finally, a large-scale instrumented test, reproducing in real conditions a propane gas leak at high pressure, was developed to evaluate the resistance to a jet fire of a complete industrial prototype. In parallel, a simplified numerical model was also proposed to simulate the impact of such a fire.

*Keywords: syntactic foam, phenolic resin, jet fire, curing, gelation, vitrification, thermomechanical properties*