Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: https://sam.ensam.eu
Handle ID: .http://hdl.handle.net/10985/8627

To cite this version :

Rodrigue Matadi BOUMBIMBA, Catherine FROUSTEY, Frédéric LEONARDI, Pierre GERARD, Raja INOUBLI, Philippe VIOT - Comportement à l'impact des composites fibres de verre/Epoxy modifié copolymère à bloc. - In: Congrès français de mécanique (26;2013;Bordeaux (Gironde))., France, 2013-08-26 - Congrès français de mécanique (26;2013;Bordeaux). - 2013

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository Administrator : scienceouverte@ensam.eu

Arts et Métiers Institute of Technology

Comportement à l'impact des composites fibres de verre/Epoxy modifié copolymère à bloc

R. Matadi Boumbimba[a], P. Viot[a], C. Froustey[b], F. Léonardi[c], P. Gerard[d], R. Inoubli[d]

a. Arts et Métiers Paristech, I2M, UMR CNRS 5295, Esplanade des Arts et Métiers, F-33405 Talence, France.

b.Université Bordeaux1, I2M, UMR CNRS 5295, Esplanade des Arts et Métiers, F-33405 Talence, France.

c. IPREM–EPCP–CNRS UMR 5254, Hélioparc Pau Pyrénées, 2, Avenue du Président Angot, F-64053 Pau, France.

d. ARKEMA, Groupement de Recherche de Lacq, RN 117 F-64170 Lacq, France.

Résumé

Les résines époxy sont très utilisées dans la conception des matériaux composites à fibres longues. Cette utilisation croissante trouve sa raison dans le fait que ce matériau possède d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques. En jouant sur sa composition chimique et la vitesse de cuisson, il est possible de faire varier ses propriétés mécaniques, de l'extrême flexibilité à une rigidité très élevée. Cependant la ténacité inhérente d'un époxy fortement réticulé est relativement faible. Il semble donc désirable, pour des applications de tenue aux chocs, d'améliorer la ténacité, sans pourtant affecter les autres propriétés usuelles de ce polymère. Des études récentes ont montré une amélioration significative de résistance à l'impact de l'époxy en présence des copolymères à blocs. Notre travail vise précisément à étudier l'effet du copolymère tribloc à base d'acrylate (Nanostrength) sur la résistance aux chocs du composite verre / époxy. Un dispositif expérimental, dénommé « tour de chute » est utilisé pour effectuer des tests d'impact sur les composites avec et sans Nanostrength. Des analyses mécaniques dynamiques (DMA) ont été menées pour, non seulement caractériser l'effet de l'ajout de Nanostrength sur les propriétés thermomécaniques, mais également pour établir une corrélation entre propriétés thermomécaniques et résistance à l'impact. Différents outils d'observation, tels que l'observation optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) ont été utilisés pour visualiser l'endommagement du matériau. L'ajout de Nanostrength dans l'époxy conduit à une amélioration de la résistance au choc du matériau composite. Une légère diminution du module de conservation et une baisse insignifiante de la température de transition vitreuse ont également été observées. Les observations au microscope attestent que les différents modes de ruine du composite sont essentiellement du délaminage, la rupture des fibres et de la fissuration de matrice. Il a été aussi observé que la présence de Nanostrength a pour rôle de dévier les fissures.

Abstract :

Epoxy resins are widely used in the design of fibre composite materials. This increasing use finds its reason in the fact that these materials have excellent mechanical and thermal properties. Playing on its chemical composition and curing speed, it's possible to vary the mechanical properties from the extreme flexibility to high rigidity. However, the inherent toughness of a highly crosslinked epoxy is relatively low. It therefore seems desirable for high impact resistance applications, to improve the toughness, without affecting the other usual properties of this polymer. Recent studies have shown a significant improvement in impact resistance of epoxy in the presence of block copolymers. Our work aims to investigate the effect of triblock copolymer-based acrylate (Nanostrength) on the impact resistance of glass / epoxy composite. An experimental device, called "drop tower" is used to perform impact tests on composites with or without Nanostrength. Dynamic mechanical analyses (DMA) were conducted, first to characterize the effect of

addition of Nanostrength on the thermomechanical properties, but also to establish a correlation between thermomechanical properties and impact resistance. Different observation tools, such as optical observation, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) were used to visualize the material damages. Adding Nanostrength in epoxy leads to the improvement of impact resistance of the composite material. A slight decrease in the storage modulus and glass transition temperature have been observed. Microscopic observations shown that the different failure modes of the composite are mainly delamination, fibres breakage and matrix cracking. It was also observed that the presence of Nanostrength role as cracks deflect.

Mots clefs : Epolam2020, M52N (Nanostrength), fibres de verre, impact, tour de chute.

1 Introduction

Les composites à matrices organiques, renforcés par des fibres longues sont largement utilisés comme matériaux de haute performance, dans diverses industries telles que l'automobile, l'industrie ferroviaire, l'aéronautique, le sport et le génie civil. Parmi les polymères thermodurcissables, les résines époxy sont les plus utilisées pour des applications de haute performance. Les résines époxy présentent d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques, un faible retrait lors de la cuisson et de très bonnes propriétés de résistance à la corrosion. Ces résines ont néanmoins de très mauvaises propriétés de résistance à l'impact. Dans le souci d'améliorer cette résistance à l'impact plusieurs solutions ont été proposées. L'insertion de particules d'élastomère est l'une des méthodes les plus fréquemment utilisées pour adoucir les matrices thermodurcissables rigides. Cette méthode consiste à dissoudre les particules d'élastomère chimiquement modifiées dans la résine thermodurcissable. Cette méthode présente cependant l'inconvénient de réduire la rigidité effective du matériau obtenu. L'utilisation des particules de thermoplastiques ou d'élastomères dans la résine, peut également avoir pour effet d'améliorer la ténacité de celle-ci. Mais l'innovation vient avec l'éclosion d'une nouvelle méthode reportée récemment dans quelques travaux de la littérature. Celle-ci consiste à rigidifier la matrice, ou à améliorer l'adhésion à l'interface entre les plis, en utilisant des nanoparticules[1]. Les nanocharges rigides se sont par exemple avérées efficaces pour améliorer simultanément la ténacité, et la rigidité en raison de leur pouvoir renforçant due à leur petite taille [2-3]. En particulier, les nanoparticules de silice bien dispersées, ont été adoptées pour renforcer les résines époxy [4-9]. Très récemment l'utilisation de copolymères à blocs de type M52N (Nanostrength) dans les résines époxy a permis une augmentation très significative de la résistance à l'impact [10]. Les Nanostrengths sont des nanoparticules de copolymère triblocs poly[(methylmethacrylate-co-N-dimethylacrylamide)- b-butylacrylate-b-(methylmethacrylate-co-N-dimethylacrylamide)] (MAM-D) fournis par la Société Arkema.
Dans ce travail nous nous proposons d'étudier l'effet de ces Nanostrength dans le cas ou les résines époxy chargées en Nanostrength servent à imprégner les tissus de fibres de verre. Il sera notamment question d'étudier l'effet des Nanostrengths sur la résistance à l'impact des composites verre/époxy. Un dispositif expérimental, dénommé « tour de chute » est utilisé pour effectuer des tests d'impact sur les composites avec et sans Nanostrength. Des analyses mécaniques dynamiques (DMA) ont été menées pour, non seulement caractériser l'effet de l'ajout de Nanostrengths sur les propriétés thermomécaniques, mais également pour établir une corrélation entre propriétés thermomécaniques et résistance à l'impact.

2 Matériaux et méthodes de caractérisation

La résine époxy utilisée pour la préparation des matériaux composites est un diglycidyl ether of bisphenol A : DGEBA (Epolam2020, fourni par Axson Technologies). Deux types de matériaux composites ont été préparés. Le premier en utilisant la résine Epolam2020 seule, et le deuxième en utilisant la même résine chargée en Nanostrength. Le tissu utilisé dans les deux cas est identique, il s'agit d'un tissu de fibres de verre taffetas. De même, le durcisseur utilisé pour polymériser la résine est identique et introduit avec un ratio de 34g de durcisseur pour 100g de précurseur. La concentration en masse de Nanostrength est de 10%.
L'imprégnation de chaque couche de tissu avec de la résine époxy a été faite au pinceau. Le nombre de plis est fixé à 5. Les couches de tissu sont disposées manuellement avec la même orientation (0-90°). S'ensuit une phase de cuisson sous presse, à une température de 90°C, à une pression de 10 ou 20 bars et pendant une

durée de 1h30. La post-cuisson a été faite dans une étuve à une température de 80°C pendant une durée de 2h.
Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées pour déterminer le taux de fibres. Les résultats obtenus estiment le taux de fibres de verre entre 65% et 70% en masse, pour les deux pressions de mise en œuvre sous presse.
Le comportement thermomécanique des composites avec (EPONS_FV) ou sans (EPO_FV) Nanostrength a été mesuré au moyen d'un analyseur mécanique dynamique (DMA) (Netzch DMA 242C). Les thermogrammes sont obtenus en mode encastrement simple avec une longueur libre de 16 mm. La fréquence de vibration est de 1 Hz, pour une intensité constante statique de 0,5 N. La plage de température est de 30 ° C à 200 ° C, à une vitesse de chauffage de 5 ° C / min, dans une atmosphère d'air. Les échantillons utilisés pour les analyses DMA ont des dimensions de 50 * 10 * 0.9 mm^3.
Les essais de choc sur des échantillons composites ont été réalisés au moyen d'une tour de chute (Figure 1). Le montage de la « tour de chute » est composé de trois parties, la tour, l'impacteur et le dispositif de bridage de l'échantillon. La tour de chute disponible au laboratoire permet d'impacter des structures grâce à un projectile tombant sous l'action de la gravité. Un large choix de paramètres est possible comme la hauteur de chute (jusqu'à 2,8 m), la masse de l'impacteur (de 1 kg à 20 kg), la forme de l'impacteur et les conditions aux limites de l'éprouvette. Un dispositif anti-rebond a été développé pour éviter un deuxième impact et permettre une analyse post-mortem du dommage.
Pour réaliser des conditions d'encastrement sur les bords de l'échantillon, celui-ci est bridé dans un dispositif circulaire en aluminium usiné laissant paraître un disque de diamètre 70 mm. Le maintien de l'échantillon est réalisé à l'aide de quatre vis serrées avec un couple constant (20 N.m). L'impacteur choisi est un hémisphère en acier d'un diamètre de 16 mm. La masse totale (m) du chariot, de l'instrumentation et de l'impacteur est de 1,77 kg. Les tests ont été effectués pour deux hauteurs de chute du chariot (h) (30 cm et 50 cm), ce qui correspond respectivement à une vitesse d'impact théorique égale à 2,4 et 3,2 $m.s^{-1}$ et une énergie d'impact égale à 5,3 J et 8,8 J. La force est enregistrée à une fréquence de 30 kHz par un capteur de force piézoélectrique BruelKjaer 8230 C-003 placé entre le chariot et l'impacteur. La plage de mesure du capteur est [0 ; 5] kN. Le déplacement de l'impacteur est mesuré par un capteur laser LVDT Keyence ayant une plage de mesure de 100 mm. Deux caméras rapides ont été utilisées. La première caméra est une Photron FASTCAM SA3, elle permet de filmer la face inférieure de la plaque grâce à un miroir à 45° placé sous la zone d'impact. La deuxième caméra est une Photron FASTCAM-APX RS, elle est utilisée pour filmer une grille collée sur l'impacteur. Grâce à un traitement vidéo, le déplacement de l'impacteur peut être suivi avec précision. La fréquence d'acquisition des images est de 10000 images par seconde et la résolution est de 128×1024 pixels (1024 pixels correspondent à la direction verticale). Le temps d'obturation de 1/30000 de seconde est utilisé dans le but de réduire le flou.

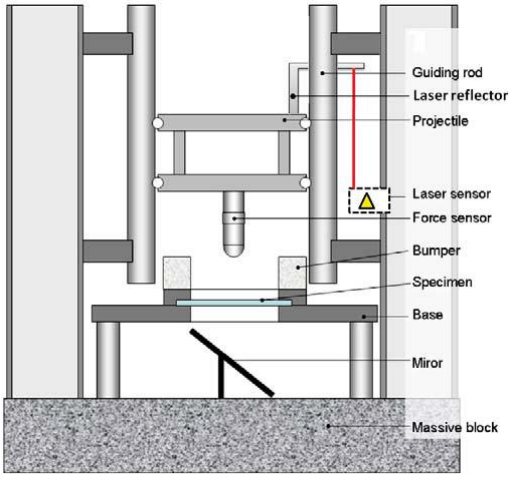

Figure 1 : schéma du dispositif expérimental ; la tour de chute.

Les observations post-impact ont été faites par microscopie optique, microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

3 Résultats

Le comportement macroscopique (force en fonction du déplacement) des deux composites verre/époxy, avec (EPO_FV_10) et sans Nanostrength (EPONS_FV_10) est représenté figures 2 et 3 pour les deux énergies d'impact. Sur ces figures, quatre phases peuvent être distinguées. Lors de la première phase, la plaque sollicitée en flexion, se déforme de manière élastique. Cette phase se caractérise par une augmentation significative de la force, due à la réponse élastique de la plaque composite. Elle se termine dès l'arrivée du premier dommage, détectable par la première oscillation sur la courbe.
Dans la deuxième phase, l'augmentation de la force est moins prononcée, révélant ainsi une première diminution de la rigidité de l'échantillon en raison de dommages dans la structure composite. Ces dommages sont principalement de la fissuration de la matrice et sont responsables de nombreuses petites oscillations. Cette phase d'endommagement se termine par la chute brutale de la force qui amorce la troisième phase. Cette phase est repérable sur la courbe par les grandes oscillations apparaissant après la force maximale. Cette chute de la force correspond à la rupture successive des différents plis, jusqu'à perforation de la plaque. La phase ultime correspond à l'arrêt de l'impacteur et le retour élastique de la plaque.
La figure 2 est relative à l'énergie d'impact de 8,8 J. Dans la partie élastique, la raideur de la plaque composite EPONS_FV_10 semble ne pas être affectée par l'ajout de Nanostrength. La force maximale passe de 1,2 k N pour le composite EPO_FV_10 à 1,6 kN pour le composite EPONS_FV_10, ce qui correspond à une augmentation de la force maximale d'environ 31%. Cette augmentation avoisine les 50% en termes de déplacement maximal.
Pour une énergie d'impact de 5,3 J (figure 3), on observe comme précédemment une raideur équivalente dans le domaine élastique. En revanche il n'y a presque pas d'augmentation de la force maximale avec l'ajout de Nanostrength.
La pression de mise en œuvre sous presse semble également ne pas avoir d'effet sur la résistance à l'impact des plaques composites (figure 4). On observe en effet que la raideur des plaques composites contenant ou non de Nanostrength est équivalente. Il en va de même pour la force maximale, qui équivaut à 1,58 kN pour le composite EPO_FV_10 et 1,60 kN pour le composite EPONS_FV_10. Les énergies dissipées sont également voisines et environ égalent à 4 J. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus en ATG, où l'on observe une faible différence entre les taux de fibres à 10 et à 20 bars.

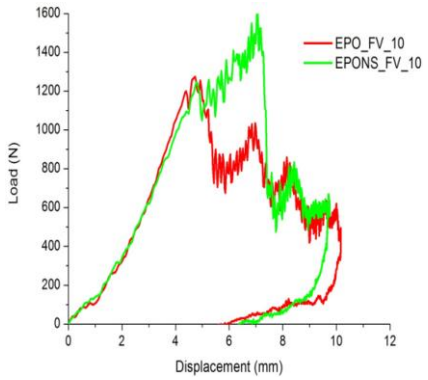

Figure 2: Courbes représentant la force en fonction du déplacement pour les composites EPO_FV_10 et EPONS_FV_10, pour une énergie d'impact de 8.8 J

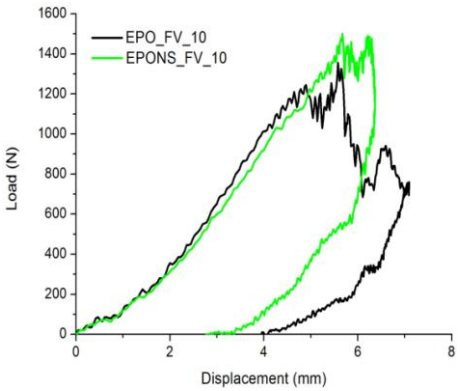

Figure 3 : Courbes représentant la force en fonction du déplacement pour les composites EPO_FV_10 et EPONS_FV_10, pour une énergie d'impact de 5.3 J

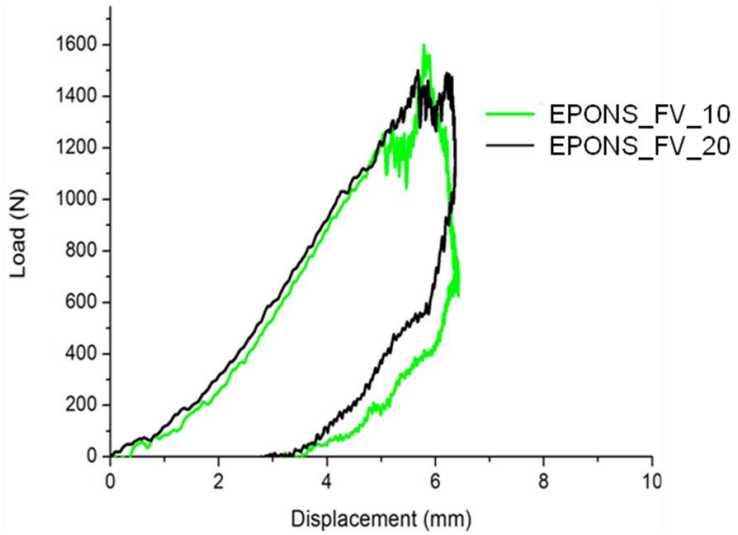

Figure 4 : Courbes représentant la force en fonction du déplacement, des composites EPONS_FV ; effet de la pression de mise en œuvre sous presse.

Les résultats obtenus en DMA montrent une légère diminution du module de conservation avec l'ajout de Nanostrength. La présence de Nanostrength n'a en revanche aucun effet notable sur la température de transition vitreuse. Cette température est en effet estimée à 85,8°C pour le composite EPO_FV_10 et 83,1°C pour le composite EPONS_FV_10.

Les observations au microscope attestent que les différents modes de ruine du composite sont essentiellement du délaminage, la rupture des fibres et de la fissuration de matrice (figures 6 et 7).

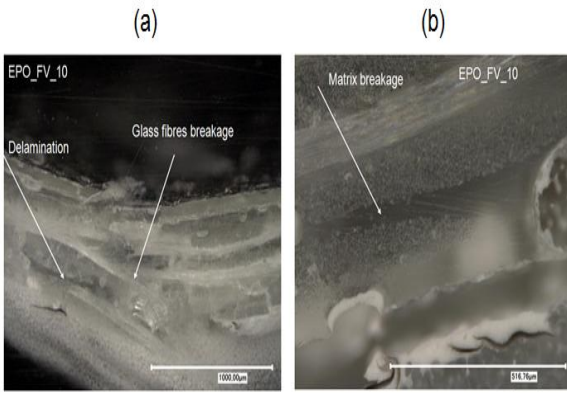

Figure 6 : micrographie d'une zone endommagée du composite EPO_FV_10, montrant la rupture de fibres, le délaminage (a) et de la fissuration de matrice (b).

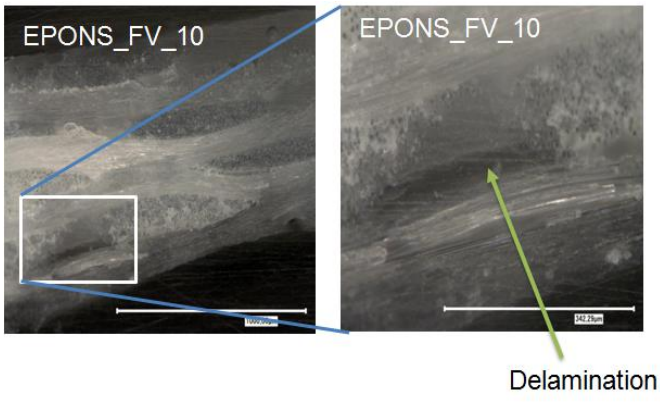

Figure7 : micrographie d'une zone endommagée du composite EPONS_FV_10, montrant le délaminage.

4 Conclusion

Les composites époxy/fibres de verre contenant ou non des Nanostrength ont été élaborés par moulage en compression. Des tests d'impact ont été effectués au moyen d'une tour de chute pour étudier l'effet de l'ajout de Nanostrength et l'effet de la pression de mise en œuvre sous presse sur la résistance à l'impact des composites. Les essais de résistance à l'impact indiquent que la présence de Nanostrength conduit à une augmentation significative de la force maximale pour une énergie d'impact de 8,8 J. En revanche aucun effet notable n'a été observé pour une energie d'impact de 5,3 J. Selon les mesures mécaniques dynamiques, la présence de Nanostrength provoque une légère diminution du module de conservation. Par contre la température de transition vitreuse reste inchangée malgré la présence de Nanostrength. Les observations au microscope attestent que les différents modes de ruine du composite sont essentiellement du délaminage, la rupture des fibres et de la fissuration de matrice.

5 References

[1] José-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Rendón L., Santiesteban J.G., Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, Applied Physics Letters, 62 (1993) 202-4.
[2] Dai H., Rinzler A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E., Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, Chemical Physics Letters, 260 (1996) 471-5.
[3] Díaz G., Benaissa M., Santiesteban J.G., José-Yacamán M., Carbon nanotubes prepared by catalytic decomposition of benzene over silica supported cobalt catalysts, Fullerene Science and Technology, 6 (1998) 853-66.
[4] Ajayan P.M., Stephan O., Colliex C., Trauth D., Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite, Science, 265 (1994) 1212-4.
[5] Putz K.W., Mitchell C.A., Krishnamoorti R., Green P.F., Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 42 (2004) 2286-93.
[6] Luckham P.F., Rossi S., Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, Advances in Colloid and Interface Science, 82 (1999) 43-92.
[7] Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Gérard J.F., Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites, Journal of Adhesion, 78 (2002) 645-62.
[8] Fischer H., Polymer nanocomposites: From fundamental research to specific applications, Materials Science and Engineering C, 23 (2003) 763-72.
[9] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., et al., Synthesis of nylon 6-clay hybrid, Journal of Materials Research, 8 (1993) 1179-84.
[10] Denneulin S., Viot P., Leonardi F., Lataillade J.-L., The influence of acrylate triblock copolymer embedded in matrix on composite structures' responses to low-velocity impacts, Composite Structures, 94 (2012) 1471-81.