

N° d'ordre: 2001-13

THÈSE

présentée devant

L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

pour obtenir

le grade de : DOCTEUR

par

Emmanuel CHAILLEUX

École Doctorale : Matériaux Polymères et Composites

Titre de la thèse :

*Suivi en multidétection in situ des processus de
polymérisation des systèmes époxydes pour matériaux
composites*

Soutenu le 31 mai 2001 devant la commission d'examen

Me. :	N.	JAFFREZIC-RENAULT	Présidente
MM. :	J. J.	MARTINEZ-VEGA	Rapporteurs
	V.	MATEJEC	
MM. :	Y.	JAYET	
	G.	SEYTRE	
	M.	SALVIA	



ECOLE CENTRALE DE LYON
Liste des personnes habilitées à diriger des recherches

<i>PERKINS Richard</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
<i>PERRET-LIAUDET Joël</i>	<i>maître de conférence</i>	LTDS	ECL
<i>PERRIN Jacques</i>	<i>professeur</i>		INSA
<i>PICHAT Pierre</i>	<i>directeur de recherche</i>	IFOS	CNRS
<i>PONSONNET Laurence</i>	<i>maître de conférence</i>	LTDS	ECL
<i>PREVOT Patrick</i>	<i>professeur</i>	ICTT	INSA
<i>REBOUX Jean-Luc</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ENISE
<i>ROBACH Yves</i>	<i>maître de conférence</i>	LEOM	ECL
<i>ROGER Michel</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
<i>ROJAT Gérard</i>	<i>professeur</i>	CEGELY	UCBL
<i>ROUSSEAU Jacques</i>	<i>professeur émérite</i>	LTDS	ENISE
<i>SALVIA Michelle</i>	<i>maître de conférence</i>	IFOS	ECL
<i>SCOTT Julian</i>	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
<i>SELLIER Antoine</i>	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
<i>SIDOROFF François</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>SOUTEYRAND Eliane</i>	<i>directeur de recherche</i>	IFOS	CNRS
<i>STREMSDOERFER Guy</i>	<i>professeur</i>	IFOS	ECL
<i>SUNYACH Michel</i>	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
<i>TARDY Jacques</i>	<i>directeur de recherche</i>	LEOM	CNRS
<i>THOMAS Gérard</i>	<i>professeur</i>	CEGELY	ECL
<i>TREHEUX Daniel</i>	<i>professeur</i>	IFOS	ECL
<i>VANNES André-Bernard</i>	<i>professeur</i>	IFOS	ECL
<i>VIKTOROVITCH Pierre</i>	<i>directeur de recherche</i>	LEOM	CNRS
<i>VINCENT Léo</i>	<i>professeur</i>	IFOS	ECL
<i>ZAHOUANI Hassan</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ENISE

Remerciements

Je remercie N. JAFFREZIC-RENAULT, directeur de recherches à l'Ecole Centrale de Lyon, qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie J. J. MARTINEZ-VEGA, professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, et V. MATEJEC, directeur de recherche à l'Académie des Sciences de la République Tchèque, d'avoir bien voulu accepter la charge de rapporteur.

Je remercie Y. JAYET, professeur à l'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon, et G. SEYTRE, directeur de recherches à l'université Claude Bernard de Lyon, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie enfin M. SALVIA, maître de conférence à l'Ecole Centrale de Lyon, qui a dirigé ma thèse.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à l'ensemble de l'équipe du laboratoire IFOS de l'école centrale de Lyon et en particulier aux nouveaux et futurs docteurs: Sabine, Olivier, Laurent, Julien, Jean-philipe, Tania, Thérésa, Bruno, Cédric, Wenbin, Rachel, Temga-Temga, Boren, Khaled, Damien, Florent, Berthe, Dorina. Enfin, il me faut remercier Jean-Michel Vernet, Fabien Cara, Collette Veillas, Henri Jaffrezic, Ivan Kasik, Abderrahim Maazouz et Lucien Devil qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Table des matières

1	Système époxy-amine	15
1.1	Transformations chimiques	15
1.1.1	Synthèse des monomères époxy	15
1.1.2	Mécanismes réactionnels des systèmes époxy-amine	16
1.1.3	Exothermie	16
1.2	Transformations physiques	17
1.2.1	Gélification	18
1.2.2	Vitrification	18
1.3	Diagramme temps-température-transformation	19
1.4	Choix du système	20
2	Propriétés optiques de l'époxy	25
2.1	Origine de l'indice de réfraction	25
2.2	Application de la relation de Lorentz-Lorentz à l'époxy	26
2.2.1	Densité	26
2.2.2	Masse et réfractivité molaire	29
2.3	Bilan	31
3	Conception et réalisation d'un capteur fibre optique	33
3.1	Etat de l'art	34
3.1.1	Mesures réfractométriques	34
3.1.2	Mesures chimiques	35
3.1.3	Capteur de déformation	35
3.2	Principe de fonctionnement du capteur	37
3.3	Etude théorique, modélisation	37
3.3.1	Fibre monomode ou multimode?	37
3.3.2	Principe de fonctionnement d'une fibre optique	38
3.3.3	Modélisation de la puissance lumineuse transmise	43
3.3.4	Comportement du modèle	46
3.4	Etude expérimentale	49
3.4.1	Conditions expérimentales	49
3.4.2	Réponse du capteur à un milieu d'indice variable	49

4	Suivi de réticulation par fibre-optique	55
4.1	Etude préliminaire	55
4.1.1	Calibrage du capteur	55
4.1.2	Choix de l'angle d'injection	57
4.2	Suivi de réticulation	57
4.2.1	Dispositif expérimental	57
4.2.2	Analyse de la réponse du capteur	59
4.2.3	Indice de réfraction et cinétique de réaction	60
4.2.4	Etude de l'indice de réfraction en fin de réaction	60
5	Détection ultrasonore	69
5.1	Mécanique de propagation des ondes ultrasonores	69
5.2	Etat de l'art	70
5.3	Etude du capteur piézo-électrique	72
5.3.1	Principe de mesure	72
5.3.2	Modélisation	72
5.3.3	Validation du modèle	73
5.4	Suivi ultrasonore de la polymérisation	77
5.4.1	Mesure de l'impédance	77
5.4.2	Calculs de V et α	77
5.4.3	Résultats	77
6	Capteur Microdiélectrique	83
6.1	Comportement diélectrique des polymères	83
6.2	Conductivité	84
6.2.1	Conductivité ionique	85
6.2.2	Conductivité dipolaire	85
6.3	Suivi diélectrique de la polymérisation	86
6.3.1	Conditions expérimentales	86
6.3.2	Analyse de la réponse	86
7	Suivi de réticulation en multidétection	91
7.1	Moule instrumenté	92
7.2	Suivi de réticulation	93
7.2.1	Température et réaction	96
7.2.2	Mécanisme de relaxation	97
7.2.3	Fin de réaction	99
A	Modélisation de l'impédance électrique aux bornes d'une céramique piézoélectrique	109
A.1	Equations fondamentales de la piezo-électricité	109
A.2	Equation de propagation de l'onde longitudinale	110
A.3	Conditions de continuité	110

A.3.1	Continuité des déplacements aux interfaces	111
A.3.2	Continuité des contraintes aux interfaces	111
A.4	Détermination des constantes A et B - Calcul de l'impédance électrique . .	111
B	Influence des conditions de dégainage sur la mesure optique	115
B.1	Caractérisation EDS de la surface dénudée	115
B.1.1	Composition du verre F2	115
B.1.2	Caractérisation de la Surface dénudée	116
B.2	Mesure optique	117
B.2.1	Condition de dégainage	117
B.2.2	Distribution angulaire	117

Table des figures

1.1	Synthèse des résines à base de bisphénol A	16
1.2	Transformation chimique époxy-amine	17
1.3	Identification du temps de gel par l'invariance de $\tan \delta$ en analyse mécanique dynamique, pendant la cuisson d'une résine polyuréthane à base de polycaprolactone à $T_{cuisson} = 110^\circ C$ [1]	19
1.4	Identification du processus de relaxation de vitrification en fonction de la fréquence de mesure en analyse mécanique dynamique, pendant la cuisson d'une résine DGBF / 4,4'-Diamino-diphenylmethane à $T_{cuisson} = 140^\circ C$ [2]	20
1.5	Diagramme d'état temps-température-transformation (T.T.T) d'après Gillham [3]	21
1.6	Molécules DGEBA et IPD	21
1.7	Taux de conversion en fonction du temps, déterminé en DSC, pour plusieurs températures	22
2.1	Masse volumique et retrait linéique en fonction de la température, pour plusieurs cycles de cuisson d'un système DGEBA / anhydride phtalique . .	27
2.2	Schéma du volume spécifique en fonction de la température pour deux niveaux de densité de réticulation en l'absence de post-réaction pendant la montée en température	28
2.3	Densité de la résine LY556/IPD mesurée à $20^\circ C$ pour différentes températures de cuisson	29
2.4	Equation bilan de la réaction de deux fonctions époxy avec une amine primaire	30
2.5	Indice de réfraction en fonction de la densité calculé avec la relation de Lorentz-Lorentz pour le système LY556 / IPD	32
3.1	Principe des mesures réfractométriques par fibre optique	34
3.2	Cinétique de réticulation suivie par les bandes d'absorption à 4325 cm^{-1} (Vibration asymétrique des liaisons du groupement CH_2), 4725 cm^{-1} (Harmonique attribuée au vibration du groupement $C - N$) et 4925 cm^{-1} (Vibration des liaisons du groupement NH_2) [4]	36
3.3	Principe de fonctionnement de l'interféromètre de Fabry Perrot extrinsèque	36
3.4	Principe de fonctionnement du capteur fibre optique	37
3.5	Fibre optique: gaine et cœur	38
3.6	Guidage de la lumière dans une fibre optique	39

3.7	Coefficients de réflexion pour les polarisations P et S calculés avec $n_c = 1,62$ et $n_g = 1$	40
3.8	Coefficients de réflexion pour les polarisations P et S calculés avec $n_c = 1,62$ et $n_g = 1 - 0,01i$	40
3.9	Coefficients de réflexion calculés pour différentes valeurs d'indice d'extinction ($n_c = 1,62$)	42
3.10	Injection de la lumière dans un guide d'onde cylindrique	42
3.11	Face d'entrée de la fibre optique	44
3.12	Projection du rayon guidé selon la direction $O\vec{z}$	45
3.13	Fibre multi-gaines	46
3.14	Distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par une fibre optique, calculée pour différentes valeurs d'indice de gaine avec $n_c = 1,5$, $L = 35cm$ et $a = 300\mu m$	47
3.15	Distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par une fibre optique, calculée pour différentes valeurs d'indice d'extinction de la gaine avec $n_c = 1,5$, $L = 35cm$ et $a = 300\mu m$	47
3.16	Distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par le capteur fibre optique, calculée pour différentes valeurs d'indice de la gaine n° 2 avec $n_c = 1,5$, $n_{g(1)} = 1,3 + i \cdot 10^{-4}$, $L_1 = 35cm$, $L_2 = 2cm$ et $a = 300\mu m$	48
3.17	Réponse de la fibre capteur immergée dans différentes solutions d'aniline et de toluène	50
3.18	Puissance lumineuse transmise en fonction de l'indice de réfraction de la solution aniline-toluène pour différents angles d'injection	51
3.19	Distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise pour la fibre F2-siloxane	52
3.20	Distributions angulaires théoriques (traits pleins) et expérimentales du capteur immergé dans une solution d'indice variable	53
3.21	Indice d'extinction déterminé par optimisation en fonction de l'indice réel déterminé au réfractomètre d'Abbe	53
4.1	Distribution angulaire théorique et expérimentale du capteur immergé dans la résine avant réaction - $n_{g(2)} = 1,558 + 2,0 \cdot 10^{-4}i$	56
4.2	Rayures après dégainage de la fibre visualisées au microscope électronique à balayage	57
4.3	Puissance lumineuse transmise théorique en fonction de l'indice de réfraction de l'époxy	58
4.4	Dispositif expérimental: moule chauffant	58
4.5	Température de la résine et réponse de la fibre capteur pendant la réaction de réticulation à $90^\circ C$	59
4.6	Comparaison de l'indice de réfraction et du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps à $70^\circ C$	61
4.7	Comparaison de l'indice de réfraction et du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps à $90^\circ C$	61

4.8	Comparaison de l'indice de réfraction et du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps à 120 ° C	62
4.9	Degré d'avancement de la réaction en fonction de l'indice de réfraction ($T_{cuisson} = 70\text{ ° C}$)	62
4.10	(a) Indice de réfraction en fonction de la température de transition vitreuse lors d'une réaction isotherme à 90 ° C. (b) Indice de réfraction en fonction de la température pour deux systèmes de degré de réticulation différent. (□ système réticulé à 70 ° C. ○ Système réticulé à 90 ° C. ∇ Point théorique pour le système réticulé à 70 ° C en l'absence de post-réaction pendant la montée en température)	64
4.11	Comparaison des indices de réfraction déterminés à partir de la mesure de la densité et à partir du capteur fibre optique, en fonction du degré de réticulation	65
5.1	Mesure ultrasonore en transmission et en échographie	71
5.2	Géométrie du modèle unidimensionnel. ρ : densité, V : vitesse de l'onde longitudinale, α : atténuation de l'onde acoustique, h_{33} : constante piézoélectrique dans la direction ZZ' , β_{33} : constante diélectrique.	73
5.3	Montage du capteur piézo-électrique	74
5.4	Impédance électrique de la céramique dans l'air	75
5.5	Impédance électrique de la céramique dans la configuration air / Implant / nylon / air	75
5.6	Impédance électrique de la céramique dans la configuration air / Implant / glycérine / acier	76
5.7	Spectre de l'impédance électrique de la céramique, en fonction du temps de polymérisation ($T=120\text{ ° C}$), dans la configuration air / céramique / époxy / aluminium	78
5.8	Impédance mesurée en début de réticulation à $t=3\text{ min}$	79
5.9	Impédance mesurée à $t=5\text{ min}$	79
5.10	Impédance mesurée en fin de réticulation à $t=30\text{ min}$	80
5.11	Vitesse et atténuation des ondes longitudinales de la résine en polymérisation ($T=120\text{ ° C}$) déterminées par ajustement des courbes théorique et expérimentale	80
6.1	Représentation schématique du capteur microdiélectrique	87
6.2	Mesures multifréquentielles de la conductivité pendant la polymérisation du système époxy à 90 ° C	87
6.3	Mesures multifréquentielles de la conductivité pendant la polymérisation du système époxy à 120 ° C	88
6.4	Corrélation conductivité ionique / viscosité de cisaillement pour $T_{cuisson} = 70\text{ et }90\text{ ° C}$	88
7.1	Moule instrumenté	92
7.2	Suivi en multidétection - $T = 70\text{ ° C}$	93

7.3	Suivi en multidétection - $T = 90^{\circ} C$	94
7.4	Suivi en multidétection - $T = 120^{\circ} C$	95
7.5	Corrélation entre $\frac{M''}{\omega} = (\eta_v + \frac{4}{3}\eta)$ et la conductivité ionique σ	97
7.6	Module longitudinal réel en fonction de l'indice de réfraction pour 70, 90 et 120 ° C. Les droites en pointillés représentent l'évolution de M' en fonction de n lors de la montée en température de la résine. Les droites en traits pleins symbolisent les variations M' en fonction de n induites par la réaction	100
7.7	Indice de réfraction en fonction des temps de relaxation pour deux températures de réticulation, 70 et 90 ° C	101
7.8	Comparaison des pics de $\tan \delta$ et du temps de vitrification extrapolé à 2,2 MHz à partir des temps de relaxation estimés avec les maximums des courbes de conductivités	101
7.9	$\tan \delta$ ultrasonore comparé à la viscosité de cisaillement mesurée en analyse mécanique dynamique pour deux températures de cuisson 70 ° C (trait plein) et 90 ° C (trait en pointillé)	102
7.10	Fin de réticulation mesurée en multidétection - $T_{cuisson} = 70^{\circ} C$	103
7.11	$\frac{dn}{dt}$ et $\frac{dM'}{dt}$ en fin de réticulation- $T_{cuisson} = 90^{\circ} C$	103
B.1	Caractérisation EDS du verre F2 constituant le coeur de la fibre optique. (a) tension d'accélération : 10 kV. (b) tension d'accélération 20 kV.	116
B.2	Formule chimique de base du siloxane. R = polydimethylsiloxane	117
B.3	Caractérisation EDS de la surface dénudée. Tension d'accélération 10 kV	118
B.4	Comparaison de la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise pour les fibres 1 et 2 immergées dans de l'époxy liquide	119
B.5	Comparaison de la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise pour les fibres 2 et 3 immergées dans de l'époxy polymérisé	120

Liste des tableaux

1.1	Propriétés du prépolymère LY556 et du durcisseur IPD	21
1.2	Températures critiques du système LY556 / IPD	21
2.1	Réfractivité molaire de quelques groupements et atomes	26
2.2	Tableau récapitulatif des mesures de densité et d'indice de réfraction ainsi que du calcul de la réfractivité molaire ($T = 20^{\circ}C$)	31
4.1	Indice de réfraction et degré de réticulation en fin de réaction	63
4.2	Paramètres globaux des systèmes DGEBA/IPD d'indice de polycondensation $n=0,15$, pour l'application de la relation de Di Benedetto	64
B.1	Indice d'extinction de l'époxy en fonction des conditions de dégainage . . .	119

Introduction

Les composites à matrice organique sont de plus en plus utilisés comme pièces de structures primaires. Les industries aéronautique, automobile et spatiale sont de grands "consommateurs" de ce type de matériau alliant une faible densité à de bonnes performances mécaniques. Cependant, le développement de ces matériaux est limité par la méconnaissance de leur comportement à long terme. Il est en effet difficile d'estimer leur durée de vie, en raison, d'une part, de leur hétérogénéité et d'autre part de l'impossibilité de connaître en détail leur microstructure. Il existe des moyens d'estimer une durée de vie à l'aide d'essais, éventuellement accélérés, néanmoins, la demande des industriels s'oriente vers un contrôle in-situ et en temps réel. L'insertion de capteurs semble adaptée à ce nouveau concept, la technique de fabrication des composites permettant d'intégrer aisément des éléments de taille mésoscopique. La qualité de la matrice, phase liante du composite, joue un rôle essentiel dans le comportement à long terme du matériau. Elle est, en effet, responsable du comportement mécanique en fluage, lors du chargement hors axes des stratifiés. Les conditions d'élaboration de la matrice conditionnent directement ces propriétés thermo-mécaniques. Il est donc indispensable de veiller à optimiser l'étape de fabrication du composite. L'insertion d'un capteur pendant la phase d'élaboration peut permettre une adaptation en temps réel des conditions de mise en œuvre du matériau. De plus, le matériau devient "sensible", il peut alors fournir des informations sur son état structural, à la demande, pendant son utilisation.

Les matrices époxydes sont très appréciées dans le domaine de la haute performance pour leur comportement thermo-mécanique ainsi que pour leur faible densité. La qualité de ce polymère thermodurcissable dépend des conditions de formation du réseau tridimensionnel et, par conséquent, des conditions de cuisson : temps et température. Cette étude propose de concevoir et d'étudier des capteurs capables d'effectuer un contrôle non destructif pendant l'élaboration des résines époxydes, rendant compte des processus chimiques et/ou physiques.

Trois capteurs seront étudiés : fibre optique, piézo-électrique et micro-diélectrique. La micro-diélectrométrie et la technique d'implant piézo-électrique ont déjà fait l'objet de nombreuses thèses et publications dans l'étude de l'élaboration et du vieillissement des matériaux composites [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Les capteurs microdiélectriques sont déjà disponibles commercialement pour cette application. En revanche, le suivi de polymérisation par implant piézoélectrique doit être perfectionné. La fibre optique, utilisée d'une façon originale comme capteur de gaz ou comme sonde biochimique [12, 13], demande à être

adaptée à ce type d'application.

Après un chapitre introductif, où les principales caractéristiques physiques et chimiques de la réaction de réticulation des systèmes époxy / amines seront détaillées, le travail sera consacré, dans sa majeure partie, au développement du capteur fibre optique. Afin de comprendre la réponse de ce capteur, on s'intéressera à l'évolution de l'indice de réfraction de l'époxy pendant la réaction. L'influence de la densité et de la chimie du système réactif sera notamment étudiée.

Le suivi de réticulation in situ sera alors mené de manière indépendante sur une résine époxy modèle, avec les trois méthodes de détection in situ. Cette étape doit permettre une mise au point de ces techniques afin de mieux comprendre la réponse de chaque capteur. Enfin, l'étude portera sur le suivi de polymérisation en multidétection. Dans ce but, un moule instrumenté a été conçu de manière à intégrer les trois capteurs. Le suivi s'effectuera simultanément par les trois techniques dans des conditions expérimentales identiques. Les évolutions des propriétés optiques, mécaniques et diélectriques pendant la réticulation du système époxy-amine modèle seront comparées.

Chapitre 1

Systeme epoxy-amine

Cette partie introductive sera consacrée aux mécanismes de réticulation des résines thermodurcissables et plus particulièrement des réseaux epoxy-amine. La préparation de ces systèmes est compliquée par l'interaction de la cinétique chimique et des changements de propriétés physiques. En effet, simultanément à l'allongement des chaînes macromoléculaires, la résine initialement liquide devient solide, passant éventuellement par un état caoutchouteux. Les conditions dans lesquelles s'effectuent ces transformations sont déterminantes pour la qualité du polymère. Nous nous attacherons à décrire les mécanismes de polymérisation ainsi que les techniques d'analyse les plus couramment employées. Enfin, le système choisi pour ce travail sera présenté et détaillé suivant ses principales caractéristiques.

1.1 Transformations chimiques

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux prépolymères nommés Diglycidyl Ether du Bisphénol A (DGEBA). Cette résine est la première à être apparue sur le marché. Elle est encore d'actualité puisque la production de ce type d'époxy correspond à 95% du tonnage mondial [14].

1.1.1 Synthèse des monomères epoxy

Les monomères epoxy DGEBA sont synthétisés en deux étapes : une première réaction implique l'épichlorhydrine de glycol avec un composé contenant un hydrogène mobile (phénol, amine ou alcool). Cette réaction est réalisée en milieu basique. Ensuite, elle est suivie d'une déshydrohalogénéation pour former finalement la fonction epoxyde. Une autre étape consiste à faire réagir la fonction epoxyde, ainsi générée, avec un autre composé contenant un hydrogène mobile, de manière à "allonger la chaîne". La réaction globale est représentée schématiquement sur la figure 1.1.

On retiendra que la synthèse de prépolymère epoxy conduit à la formation de NaCl, produit de réaction difficile à éliminer. La conductivité de ces résines, mesurée en analyse

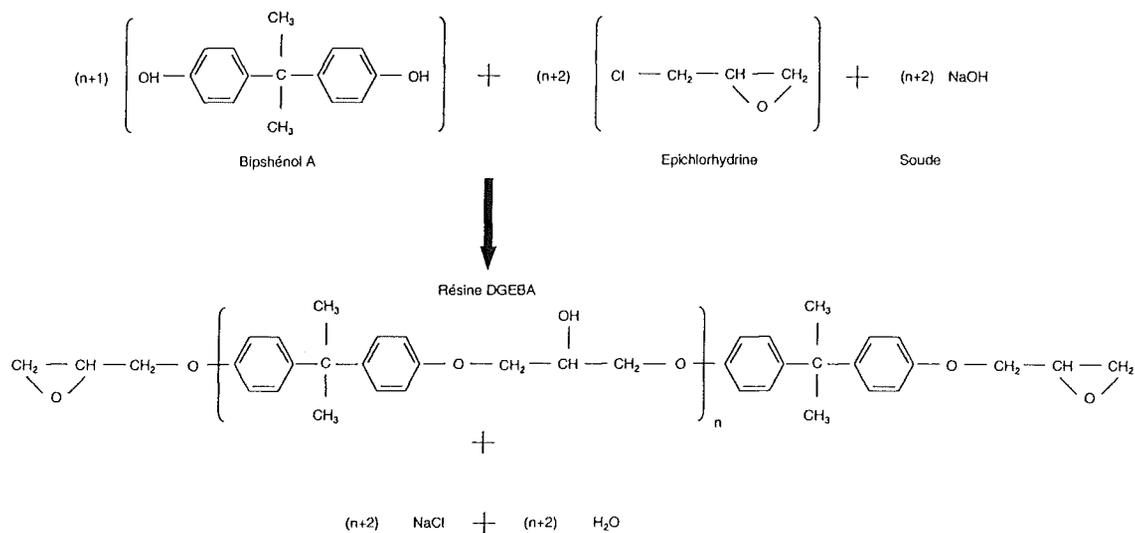


FIG. 1.1: Synthèse des résines à base de bisphénol A

diélectrique, serait attribuée aux impuretés ioniques Na^+ et Cl^- liées à la dissociation de ce sel [15].

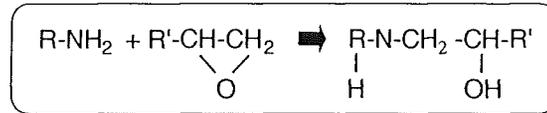
1.1.2 Mécanismes réactionnels des systèmes époxy-amine

La synthèse des réseaux tridimensionnels époxy-amine s'effectue par une polyaddition de molécules polyfonctionnelles. Il s'agit d'une réaction de réticulation qui consiste à établir des liaisons covalentes. De cette transformation dépend la morphologie finale des réseaux, déterminante pour les propriétés physiques et mécaniques du matériau. La figure 1.2 présente les trois principales étapes de cette réaction. Les deux premières réactions correspondent à des mécanismes d'addition. L'amine primaire réagit avec un groupement époxy et donne une amine secondaire. Cette amine réagit à son tour avec une fonction époxyde et produit une amine tertiaire. L'éthérification est négligeable pour des mélanges stoechiométriques. De plus, ces réactions se déroulent selon deux mécanismes dépendant des domaines de température utilisés. L'un est autocatalysé par les fonctions hydroxyles présentes initialement sur la molécule de DGEBA et par celles générées en cours de réaction. Ce premier processus est minoritaire à haute température. L'autre est non catalytique et a lieu sans intervention des fonctions hydroxyles, quelle que soit la température.

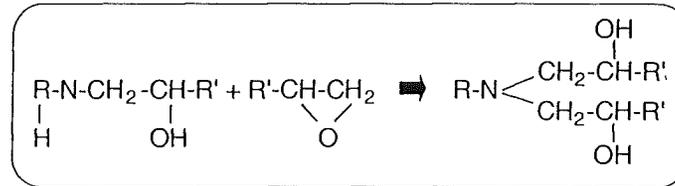
1.1.3 Exothermie

La réaction entre la résine et le durcisseur est exothermique. Cette propriété est à la base des mesures cinétiques lors de la cuisson des résines thermodurcissables par DSC (differential scanning calorimeter). La quantité de chaleur dégagée est, en effet, directement liée à l'avancement de la réaction. Elle est une caractéristique importante à connaître lors

1. Amine primaire + Fonction époxyde \rightarrow Amine Secondaire



2. Amine Secondaire + Fonction époxyde \rightarrow Amine Tertiaire



3. Ethérification sous l'action de l'amine tertiaire

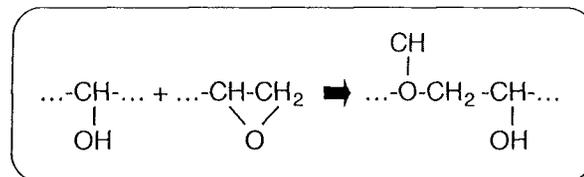


FIG. 1.2: Transformation chimique époxy-amine

de la mise en oeuvre de ces matériaux. Elle peut conduire à des élévations de température (pic exothermique) très importantes et augmenter les tensions internes, voire provoquer des fissures. Contrôlée de manière intelligente, elle peut participer à l'énergie nécessaire à la cuisson des résines [16].

Les conditions de dégagement de l'énergie thermique ainsi produite, dépendent de la nature du moule, de la géométrie ainsi que de la masse de résine. Pour ces raisons, il est difficile de prévoir, à partir de la cinétique de cuisson mesurée en laboratoire, le comportement de la réticulation en conditions industrielles réelles. La comparaison des résultats issus d'essais classiques de caractérisation (DSC, DMA ...) souffre également des conditions expérimentales propres à chaque technique.

1.2 Transformations physiques

Lors de la cuisson d'une résine thermodurcissable, l'extension des chaînes et le processus de réticulation conduisent à des variations importantes de la viscosité et des propriétés élastiques. Simultanément aux transformations chimiques qui augmentent la masse moléculaire, le système peut passer de l'état liquide à l'état caoutchouteux (gélification) mais également de l'état liquide ou caoutchouteux à l'état vitreux (vitrification).

1.2.1 Gélification

La gélification correspond à la formation d'un réseau infini de molécules réticulées. Le système est alors constitué d'une phase solide dispersée dans une phase liquide. Pour les résines thermodurcissables, le gel est chimique et donc irréversible. Dans ce cas, la formation d'un gel nécessite qu'une des molécules ait une fonctionnalité supérieure à deux. L'approche du gel se caractérise par une augmentation très importante de la viscosité. Le temps de gélification est donc une donnée essentielle puisqu'il définit la durée de vie en pot (pot-life), c'est-à-dire le temps pendant lequel le mélange reste utilisable (pour la coulée, l'imprégnation ou le stockage). Cependant, l'augmentation de la viscosité peut également avoir comme origine la vitrification, quand celle-ci interfère avec la gélification.

Le point de gel survient à un degré fixe de conversion qui dépend du rapport de réactivité des amines primaires et secondaires. La théorie, basée sur la formation statistique du réseau tridimensionnel, prévoit des valeurs de degré de conversion comprises entre 0,58 ($\frac{\text{Réactivité amine secondaire}}{\text{Réactivité amine primaire}} = 1$) et 0,62 ($\frac{\text{Réactivité amine secondaire}}{\text{Réactivité amine primaire}} \simeq 0$). Ces valeurs sont vérifiées expérimentalement [17]. Il est à noter que ce phénomène peut être décrit par la théorie de la percolation. Il apparaît, en effet, que la gélification est un phénomène critique dont la nature est fractale et suit, de ce fait, les lois d'échelles. Cette approche a l'avantage de ne pas négliger les effets de l'encombrement stérique [18].

La méthode expérimentale la plus efficace pour déterminer le temps de gel consiste à déterminer la présence des premiers insolubles. Pour les systèmes époxy-amine, le solvant d'analyse le plus couramment employé est le THF (tétrahydrofurane). Cette méthode a l'avantage d'être indépendante des événements rhéologiques liés à la polymérisation.

Une méthode mécanique dynamique s'est également imposée pour détecter ce phénomène. En effet, Winter [19] montre qu'au moment du gel, les modules G' et G'' en fonction de la fréquence, sur 4 à 5 décades, sont confondus ou parallèles. La gélification se caractérise donc par : $G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^u$. Au point de gel, des molécules de toutes tailles coexistent dans le mélange réactionnel. On comprend alors le comportement en loi puissance en fonction de la fréquence de sollicitation des modules G' et G'' , puisqu'ils dépendent de la distribution des temps de relaxation. Cette relation en loi puissance entre les modules mécaniques et la fréquence conduit à une méthode pratique de détection du point de gel. Le facteur de perte $\tan \delta = G''/G'$ est indépendant de la fréquence de mesure. Le temps de gel peut être déterminé par le croisement des courbes de $\tan \delta$ mesurées à plusieurs fréquences (voir figure 1.3).

1.2.2 Vitrification

La vitrification correspond au passage de l'état liquide ou caoutchouteux à l'état solide. La température de transition vitreuse T_g du système augmente au cours de la réaction avec l'accroissement de la masse moléculaire et la densité de réticulation. Quand, T_g atteint la température de cuisson $T_g = T_{\text{cuisson}}$ le système vitrifie. Contrairement à la gélification, la vitrification conduit à un ralentissement de la réaction. Les mouvements moléculaires sont alors réduits, on passe d'une cinétique chimique à une cinétique diffusionnelle. Si

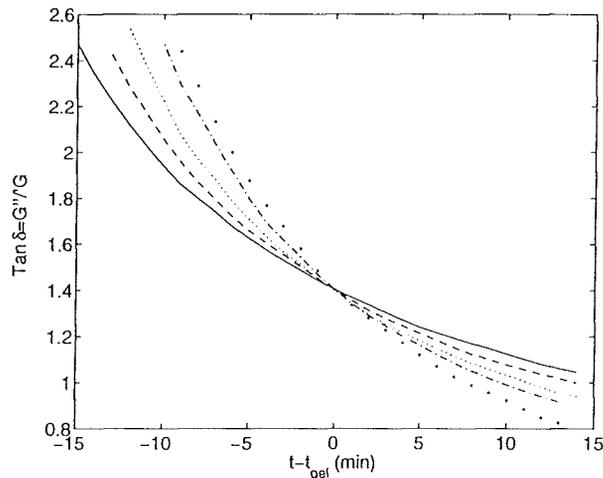


FIG. 1.3: Identification du temps de gel par l'invariance de $\tan \delta$ en analyse mécanique dynamique, pendant la cuisson d'une résine polyuréthane à base de polycaprolactone à $T_{\text{cuisson}} = 110^\circ \text{C}$ [1]

cette transition ne s'effectue pas dans de bonnes conditions de température, l'arrêt de la réaction n'indique pas forcément que le degré d'avancement est optimal. Une exposition de ce système à une température supérieure, pourra conduire à une post-réaction de la résine. Le degré de réticulation final est un paramètre d'une importance capitale car il conditionne directement la température de transition vitreuse de la résine et donc ses propriétés thermomécaniques [20].

L'analyse mécanique dynamique est la technique la plus classique pour déterminer cette transition. 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 atteint la période d'observation. On assiste alors à un maximum du déphasage contrainte-déformation. C'est pourquoi, plus la fréquence utilisée sera élevée, plus ce phénomène de relaxation interviendra tôt pendant la réaction de réticulation, sollicitant les motifs de plus faibles masses (voir figure 1.4).

Il est à noter que l'augmentation des temps de relaxation est un processus continu, lié au développement des macromolécules et donc à la température de transition vitreuse du système. Quand il n'y a pas de variations de température, ces temps dépendent uniquement de l'avancement de la réaction, sans être perturbé par la gélification [21].

1.3 Diagramme temps-température-transformation

Gillham [3] propose un diagramme qui rassemble les données issues de réactions isothermes (figure 1.5). La lecture suivant des droites horizontales permet de déterminer, pour différentes températures de cuisson, les changements d'état, gélification et vitrification, au cours du temps. Trois températures critiques sont ainsi définies: T_{g0} , $gclT_g$ et $T_{g\infty}$:

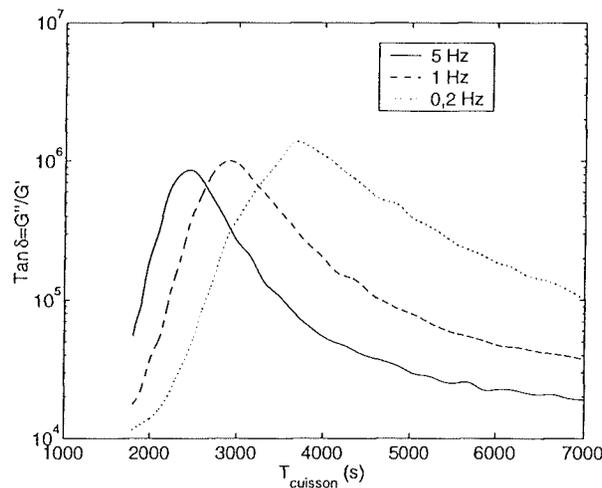


FIG. 1.4: Identification du processus de relaxation de vitrification en fonction de la fréquence de mesure en analyse mécanique dynamique, pendant la cuisson d'une résine DGBF / 4,4'-Diamino-diphenylmethane à $T_{cuisson} = 140^{\circ}C$ [2]

- T_{go} est la température de transition vitreuse du mélange initial
- $_{gel}T_g$ est la température de réaction pour laquelle on a simultanément gélification et vitrification
- $T_{g\infty}$ est la température de transition vitreuse du système totalement réticulé

On observe que la réaction s'effectue dans de bonnes conditions, c'est-à-dire que la gélification précède la vitrification, quand la température de cuisson se situe entre $_{gel}T_g$ et $T_{g\infty}$.

1.4 Choix du système

Le système epoxy (résine + durcisseur) a été choisi de manière à rendre les conditions expérimentales raisonnables (réactivité, températures de polymérisation, facilité de mise en œuvre, indice de réfraction, transparence). Il s'agit d'une résine DGEBA (LY556 - CIBA) et d'un durcisseur co-monomère isophorone diamine (IPD - Aldrich) (voir figure 1.6). L'indice de poly-condensation ($n=0,15$) du prépolymère est faible. Ainsi, la résine est liquide à température ambiante ce qui facilite le mélange avec le durcisseur (également liquide). On note que l'IPD possède deux fonctions amines différentes, l'une purement aliphatique, l'autre cycloaliphatique. Ces fonctions se caractérisent par leurs réactivités différentes.

Les tableaux 1.1 et 1.2 rassemblent les principales caractéristiques du prépolymère LY556, du durcisseur IPD et les températures critiques du système. Le mélange est réalisé selon un rapport stoechiométrique $r=1$.

Afin de caractériser la cinétique et le taux de conversion du système en fin de réaction,

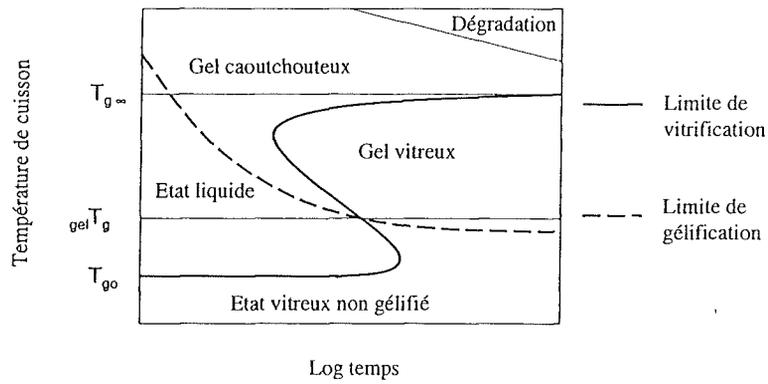


FIG. 1.5: Diagramme d'état temps-température-transformation (T.T.T) d'après Gillham [3]

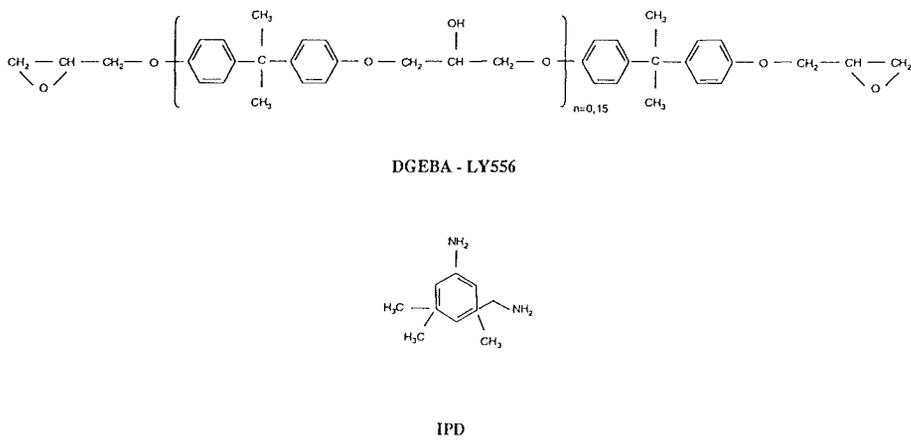


FIG. 1.6: Molécules DGEBA et IPD

	Masse molaire	Fonctionnalité	Densité	Indice de réfraction
LY556	382,6 g/mol	2	1,168	1,5732
IPD	170 g/mol	4	0,928	1,49

TAB. 1.1: Propriétés du prépolymère LY556 et du durcisseur IPD

T_{g0}	$T_{g\infty}$	$_{gel}T_g$
-37 °C	155 °C	32 °C

TAB. 1.2: Températures critiques du système LY556 / IPD

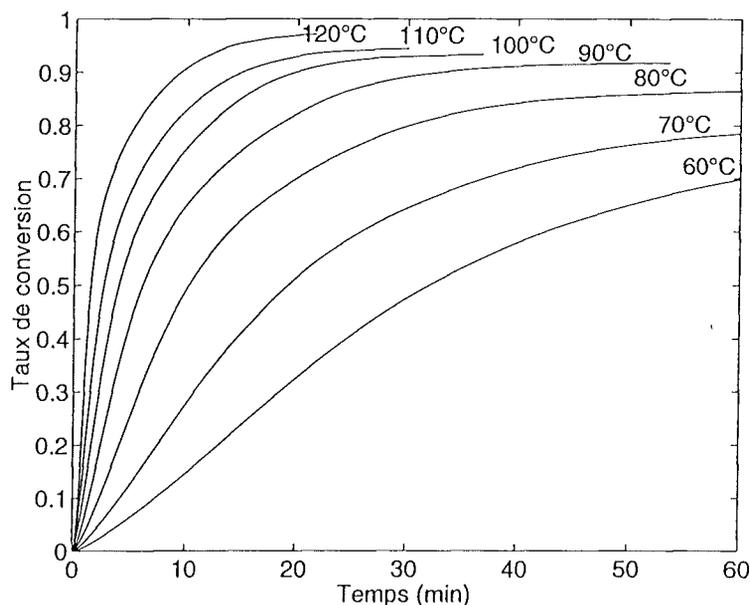


FIG. 1.7: Taux de conversion en fonction du temps, déterminé en DSC, pour plusieurs températures

des mesures en DSC (differential scanning calorimetry) ont été réalisées dans des conditions isothermes (voir figure 1.7). Les températures ont été choisies entre $_{gel}T_g$ et $T_{g\infty}$. L'avancement de la réaction est déduit de l'énergie dégagée pendant la cuisson d'échantillons d'environ 35 mg, sous atmosphère neutre. L'énergie résiduelle dégagée lors de la post cuisson à 155 °C permet de déterminer le taux de réticulation final. Ces mesures montrent que la température de réaction affecte de façon conséquente le processus de réticulation. De plus, elles mettent en évidence que la fin de la réaction ne correspond pas forcément à une réaction complète. Ces cinétiques de réaction vont permettre d'adapter les conditions expérimentales, dans la suite de cette étude, notamment pour les fréquences et les temps d'acquisition des capteurs.

Conclusion

Les mécanismes chimiques et physiques, liés à la réaction de réticulation des systèmes époxy-amine, ont été étudiés. Il apparaît que la mise en oeuvre de ce type de matériau présente un intérêt à être contrôlée in-situ, en conditions réelles. L'addition des molécules poly-fonctionnelles conduit à la formation irréversible d'un réseau tri-dimensionnel ponté chimiquement. Aussi, deux transformations physiques sont identifiées. La gélification survient pour un degré d'avancement fixe. Elle permet de définir le temps pendant lequel la résine reste liquide et donc utilisable pour la mise en oeuvre. La vitrification provoque un arrêt de la réaction qui ne correspond pas toujours (suivant les conditions de température) à un degré de réticulation maximale. Le caractère exothermique de la réaction ainsi que

l'influence de la température sur la cinétique et sur les transitions de phase nécessitent que l'évolution du système, pendant la réticulation, soit contrôlée de manière active. On comprend alors l'intérêt de concevoir des capteurs adaptés à la fabrication des composites à matrice thermodurcissable et capables d'identifier les transformations chimiques et physiques lors de la polymérisation.

Les principales caractéristiques liées à la polymérisation isotherme du système qui sera utilisé dans le suite de cette étude (LY556 / IPD) sont maintenant connues. Le suivi de réticulation sera réalisé dans des conditions de température telles que la gélification précède la vitrification.

Chapitre 2

Propriétés optiques de l'époxy

Introduction

Afin de comprendre le comportement optique des résines époxy pendant la réaction de réticulation, il est nécessaire de savoir comment les propriétés chimiques et physiques contribuent aux variations de l'indice de réfraction. Nous nous limiterons à l'étude en lumière monochromatique, où la résine LY556-IPD ne présente pas d'absorption particulière. Nous nous attacherons à comprendre les mécanismes chimiques et / ou physiques menant à des variations significatives des propriétés optiques de la résine lors de la réaction de réticulation. Les influences de la densité, de la réfractivité et de la masse molaire feront notamment l'objet d'une attention particulière.

2.1 Origine de l'indice de réfraction

Le champ électromagnétique d'une onde incidente polarise les atomes de la matière. La différence de phase entre les ondes incidente et rayonnée (par polarisation des atomes), crée une diminution de la vitesse de phase en rapport avec l'épaisseur parcourue [22]. Cette capacité à ralentir la vitesse de phase de l'onde incidente s'exprime par la permittivité relative du milieu ϵ_r , paramètre qui dépend de la fréquence de l'onde incidente. La permittivité relative peut être reliée à la structure d'une substance dense et isotrope contenant N molécule de polarisabilité γ par la relation de Clausius Mossoti:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N \cdot \gamma}{3 \cdot \epsilon_0} \quad (2.1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide.

Cette relation devient dans le domaine optique la relation de Lorentz-Lorentz (avec $n^2 = \epsilon_r$, relation de Maxwell où n est l'indice de réfraction).

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (2.2)$$

Groupement	R_D
CH ₂	4,618
C	2,418
H	1,100
O (hydroxyle)	1,522
O (ether)	1,643
N (amine primaire)	2,322
N (amine secondaire)	2,502
N (amine tertiaire)	2,840

TAB. 2.1: Réfractivité molaire de quelques groupements et atomes

R est la réfractivité molaire, M est la masse molaire de la substance. La réfractivité molaire est indépendante de la température ou de l'état physique. De plus, elle a des propriétés additives dans la plupart des liaisons moléculaires, pour un grand nombre de produits [23]. R peut donc être calculé à partir de la réfractivité molaire spécifique de chaque atome. Pour un corps de formule $A_a B_b C_c \dots$ il vient alors:

$$R = a \cdot R_A + b \cdot R_B + c \cdot R_C + \dots \quad (2.3)$$

Le tableau 2.1 donne quelques valeurs de réfractivité molaire déterminées à $\lambda_D=589$ nm (Lampe à Sodium) [24].

Il est à noter que ce principe d'additivité peut être très utile pour interpréter les cinétiques de transformation chimique par mesures réfractométriques. Dans ce cadre, Askadskii [25] met en évidence l'existence de plusieurs réactions en étudiant l'interaction du polystyrène avec du polytrichlorobutadiène dans une solution de nitrobenzène en présence d'aluminium chloride. Il détermine ainsi les paramètres cinétiques de chaque étape de la réaction.

2.2 Application de la relation de Lorentz-Lorentz à l'époxy

La relation de Lorentz-Lorentz semble adaptée à l'étude du lien entre l'indice de réfraction et les propriétés physico-chimiques des polymères. Il reste à savoir comment et dans quelles proportions la réfractivité molaire, la masse molaire et la densité contribuent aux variations de l'indice pendant la réaction de réticulation des systèmes époxy-amines.

2.2.1 Densité

Retraits chimique et physique La réaction de réticulation des époxy conduit à une densification du réseau macromoléculaire dans une configuration plus compacte. C'est ce qu'on appelle plus généralement le retrait chimique. Le retrait physique correspond à une

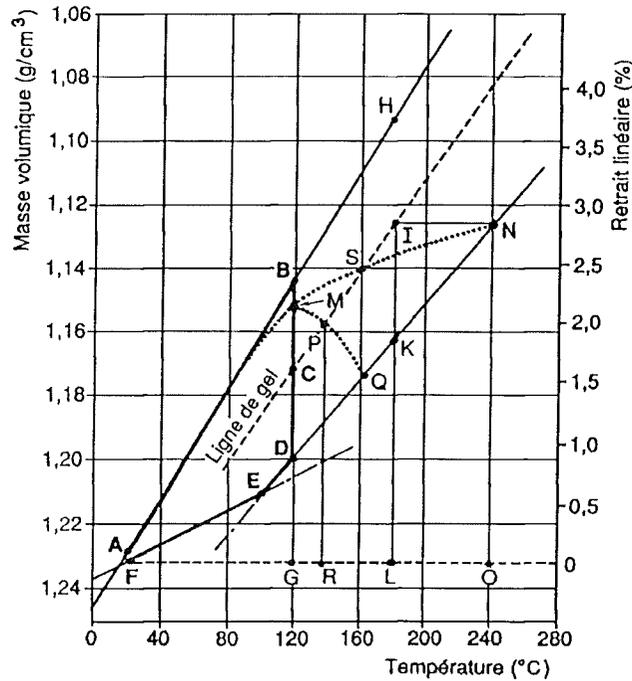


FIG. 2.1: Masse volumique et retrait linéique en fonction de la température, pour plusieurs cycles de cuisson d'un système DGEBA / anhydride phtalique

variation de la densité avec la température, en relation avec le coefficient d'expansion thermique de la résine. Bardonnnet [14] décrit une expérience de mesure de retrait pendant la réaction d'une DGEBA avec un durcisseur anhydride phtalique (figure 2.1). Dans cette expérience, le mélange réactif est placé dans une petite bouteille aux parois minces, immergée dans un bain thermostaté. La bouteille est suspendue à une balance de précision qui permet à tout moment de mesurer la variation de la poussée d'Archimède exercée par le liquide thermostaté. Il apparaît que les retrait chimique et physique sont intimement liés dans une réaction réelle, présentant un dégagement exothermique. Le retrait lors du passage de la phase gélifiée à la fin de la réaction est déterminant pour la qualité des pièces moulées. Il est, en effet, d'autant plus fort que l'exothermie a été importante pendant la réaction. Exprimé de façon linéaire, il est de 1,6% pour une réaction isotherme (segment CG), 1,95% pour une réaction faiblement exothermique (segment PR) et de 2,8% pour une réaction fortement exothermique (segment IL). Ce phénomène conduit à conseiller une cuisson en deux étapes. En premier lieu, on polymérise à une température la plus basse possible jusqu'à la gélification. Finalement, une post-cuisson à une température supérieure est réalisée. L'optimisation du cycle de cuisson des composites à matrice époxy peut ainsi conduire à la réduction significative des contraintes résiduelles dues au retrait de la matrice [26].

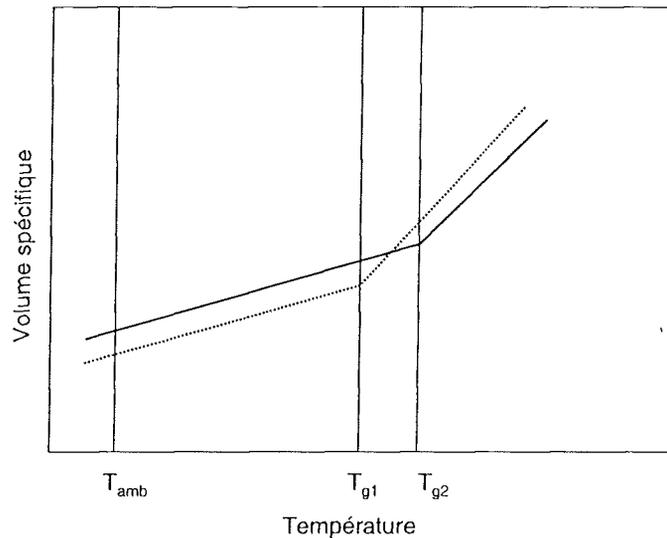


FIG. 2.2: Schéma du volume spécifique en fonction de la température pour deux niveaux de densité de réticulation en l'absence de post-réaction pendant la montée en température

Degré de réticulation - Densité D'un point de vue plus théorique, on s'interrogera sur la relation entre l'avancement de la réaction de réticulation et la densité de la résine. Quelques auteurs se sont intéressés aux propriétés volumétriques des époxy en relation avec le degré de réticulation. Cizmecioglu et al [27] font l'hypothèse que la formation de noeuds de réticulation réduit le volume libre. Expérimentalement, ils déterminent une relation linéaire entre la densité et le degré de réticulation pour un système TGDDM-DDS. Il est à noter qu'ils étudient ce système dans des conditions non stoechiométriques avec le prépolymère TGDDM en excès ($\frac{epoxy}{amine} = 2$). D'autre part, Enns et al [28] montre que la densité, mesurée en fin de réaction à température ambiante, diminue avec le degré de réticulation pour un système Epon828-DDS dans des conditions stoechiométriques, alors que la température de transition vitreuse augmente. Ce dernier résultat serait expliqué, selon Enns, par la nature non équilibrée de l'état vitreux. Le schéma de la figure 2.2 présente une approche de ce phénomène. Pour un même système, la température de transition vitreuse augmente avec la densité de réticulation. De plus, au dessus de T_g , c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique, plus la densité de réticulation est importante plus le volume libre est réduit. En conséquence, les courbes de volumes spécifiques peuvent se croiser et la densité est alors plus élevée à température ambiante pour le plus faiblement réticulé, c'est-à-dire pour le système qui se trouve le moins éloigné de l'équilibre. Les noeuds de réticulation génèrent le compactage des chaînes au dessous de T_g .

Ces phénomènes contradictoires peuvent être expliqués par la compacité ρ^* (Volume occupé/volume totale). Won [29] montre que la compacité ne dépend pas seulement de la densité de réticulation mais également de la structure chimique des systèmes et notamment du nombre de groupes hydroxyle engagés dans des liaisons hydrogènes.

La densité ne pourra donc être retenue comme un paramètre capable de déterminer le

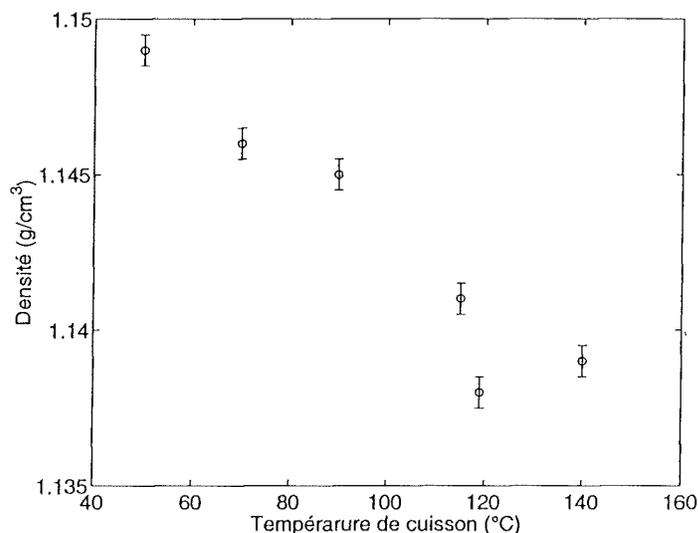


FIG. 2.3: Densité de la résine LY556/IPD mesurée à 20 ° C pour différentes températures de cuisson

degré de réticulation final des résines époxy, a moins d'avoir auparavant déterminé cette relation pour un système donné. Des échantillons, issus du même mélange stoechiométrique LY556-IPD, sont cuits dans des étuves à différentes températures. Les densités de ces systèmes en fin de réaction ont été déterminées par mesures gravimétriques. Les résultats sont reportés sur la figure 2.3. On remarque que la densité diminue quand la température de cuisson et donc le degré de réticulation augmente. Le système LY556-IPD présente donc les mêmes caractéristiques volumétriques que le système Epon828-DDS étudié par Enns et al [28].

2.2.2 Masse et réfractivité molaire

Lors de la réaction de polyaddition, la taille des molécules augmente pour former des micro-gels de plus en plus importants. A l'approche de la percolation, la masse molaire moyenne tend vers l'infini.

La réaction de réticulation forme, à partir d'une amine primaire, une amine secondaire puis tertiaire. Les groupements époxy s'ouvrent et donnent des groupements hydroxyles. Il y a donc variation de la réfractivité des groupements participant à la réticulation. On remarque, en effet, sur le tableau 2.1 que les réfractivités des atomes d'azote et d'oxygène dépendent des groupements desquels ils participent. A partir de l'équation bilan présentée sur la figure 2.4 on peut calculer la variation de réfractivité molaire ΔR , liée à la formation d'une amine tertiaire à partir d'une amine primaire et deux fonctions époxydes. Au départ, on a:

$$R_{\text{époxy}} = R_{\text{CH}_2} + R_C + R_H + R_{\text{O(éther)}} + R_{R'} = 9,779 + R_{R'}$$

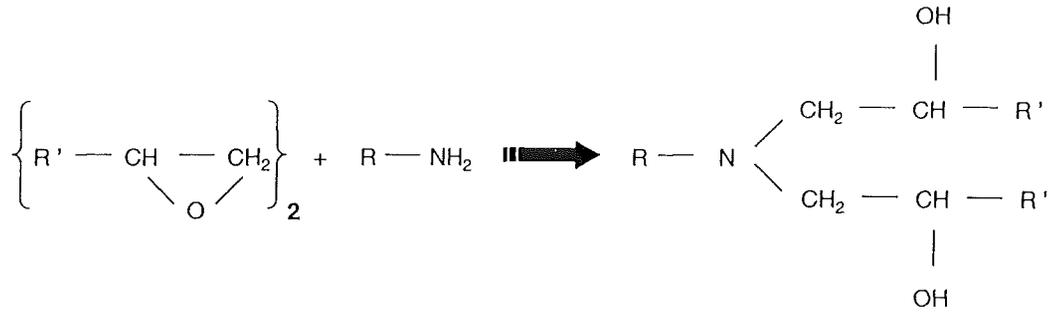


FIG. 2.4: Equation bilan de la réaction de deux fonctions époxy avec une amine primaire

et

$$R_{\text{amine}} = R_{N(\text{primaire})} + 2 \cdot R_H + R_R = 4,522 + R_R$$

A la fin de la réaction, on obtient R_{me} la réfractivité molaire du motif élémentaire ainsi formé:

$$R_{me} = 2 \cdot R_{\text{CH}_2} + 2 \cdot R_C + 4 \cdot R_H + 2 \cdot R_{\text{O}(\text{hydroxyle})} + R_{N(\text{tertiaire})} + R_R + R_{R'} = 24,356 + R_R + R_{R'}$$

On peut alors calculer $\Delta R = 2 \cdot R_{\text{époxy}} + R_{\text{amine}} - R_{me}$ et on trouve:

$$\Delta R = 0,276 \text{ cm}^3$$

Soit M_{me} et R_{me} la masse et la réfractivité molaire de ce motif élémentaire. Le réseau final (dans l'hypothèse où il y a réaction complète) admettra, par le principe d'additivité de ces entités, les relations suivantes:

$$M_f = k \cdot M_{me} = k \cdot (2 \cdot M_{\text{époxy}} + M_{\text{amine}}) \quad (2.4)$$

et

$$R_f = k \cdot R_{me} = k \cdot (2 \cdot R_{\text{époxy}} + R_{\text{amine}} + \Delta R) \quad (2.5)$$

(où M_f et R_f sont la masse et la réfractivité molaire du réseau final et k correspond au nombre final de motif élémentaire). L'indice de réfraction en fin de réaction s'écrira donc à partir de la relation de Lorentz-Lorentz (équation 2.2):

$$n_f = \sqrt{\frac{M_f + 2 \cdot R_f \cdot \rho_f}{M_f - R_f \cdot \rho_f}} = \sqrt{\frac{k \cdot M_{me} + 2 \cdot k \cdot R_{me} \cdot \rho_f}{k \cdot M_{me} - k \cdot R_{me} \cdot \rho_f}} \quad (2.6)$$

Soit, en insérant les équations 2.4 et 2.5:

$$n_f = \sqrt{\frac{(2 \cdot M_{\text{époxy}} + M_{\text{amine}}) + 2 \cdot (2 \cdot R_{\text{époxy}} + R_{\text{amine}} + \Delta R) \cdot \rho_f}{(2 \cdot M_{\text{époxy}} + M_{\text{amine}}) - (2 \cdot R_{\text{époxy}} + R_{\text{amine}} + \Delta R) \cdot \rho_f}} \quad (2.7)$$

Substance	ρ (g/cm^3)	n	M (g/mol)	R (cm^3)
DGEBA (LY556)	$1,168 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$1,5732 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	382,6	$108,0 \pm 0,5$
diamine (IPD)	$0,928 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$1,4900 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	170	$53,0 \pm 0,3$
LY556+IPD	$1,111 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$1,5550 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	935,2	270 ± 1

TAB. 2.2: Tableau récapitulatif des mesures de densité et d'indice de réfraction ainsi que du calcul de la réfractivité molaire ($T = 20^\circ C$)

2.3 Bilan

Il reste à quantifier l'influence de ΔR et de $\Delta \rho$ sur la valeur de l'indice de réfraction. Pour cela, il nous faut connaître les réfractivités molaires du prépolymère époxy et de l'isophorone diamine utilisés dans cette étude. Elles sont calculées à partir de l'équation 2.2 (Lorentz-Lorentz), après avoir déterminé expérimentalement l'indice de réfraction au réfractomètre d'Abbe et la densité de ces liquides à température ambiante. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.2. La réfractivité molaire du système époxy-amine avant réaction a aussi été calculée. Sa densité a été extrapolée à partir de la loi des mélanges, son indice de réfraction a, par contre, été mesuré au réfractomètre d'Abbe. On remarque que le principe d'additivité de la réfractivité molaire est vérifié. On a, effet $2 \cdot R_{\text{époxy}} + R_{\text{amine}} = 269 \pm 1 \text{ cm}^3$ et $R_{me} = 270 \pm 1 \text{ cm}^3$.

On peut alors calculer que, si on néglige $\Delta R = 0,276 \text{ cm}^3$, la valeur de l'indice de réfraction en fin de réaction sera sous estimée de $7 \cdot 10^{-4}$. D'autre part, si on tient compte du retrait chimique mesuré dans l'expérience décrite par Bardonnnet [14], la variation de densité en isotherme pendant la réaction est de $\Delta \rho = 5 \cdot 10^{-2}$. Ce qui conduit à une variation induite par le retrait chimique $\Delta n = 3 \cdot 10^{-2}$. La variation d'indice induite par ΔR ne représente donc que 2,3 % de la variation induite par $\Delta \rho$. Ce résultat est vérifié dans les travaux de Fridman et al [30] sur plusieurs monomères époxy durcis avec de l'anhydride d'acide carboxylique. En prenant l'hypothèse de ne pas tenir compte de ΔR , ils calculent des indices de réfraction avec une différence maximale de 0,6 % par rapport aux mesures expérimentales.

Pendant la réaction de réticulation de la résine époxy LY556 / IPD, la variation de la densité peut donc être considérée comme seule responsable de l'évolution de l'indice de réfraction. On remarquera également que l'équation de Lorentz-Lorentz donne une relation linéaire entre la densité et l'indice de réfraction pour des valeurs de ρ susceptibles d'être parcourues pendant la polymérisation (voir figure 2.5).

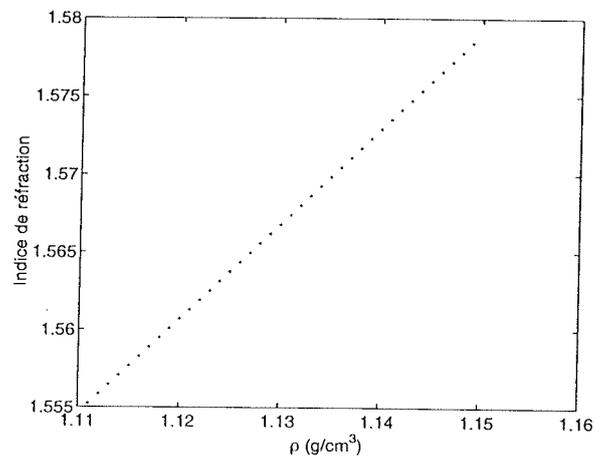


FIG. 2.5: Indice de réfraction en fonction de la densité calculé avec la relation de Lorentz-Lorentz pour le système LY556 / IPD

Chapitre 3

Conception et réalisation d'un capteur fibre optique

Introduction

Parmi tous les capteurs (diélectrique, ultrasonore ...) susceptibles de suivre activement le processus d'élaboration des matériaux composites à matrice therm durcissable, les fibres optiques présentent de nombreux avantages. Leur fonctionnement est, en effet, insensible aux interférences électromagnétiques. Elles sont, à la fois, l'élément sensible et le véhicule de l'information, ce qui leur confère un temps de réponse très court. L'intégration des fibres à la structure des composites est facilitée par la mise en oeuvre de ces matériaux (empilement de plis). De plus, des travaux ont montré qu'il était possible d'intégrer des fibres optiques dans des composites stratifiés sans modification significative des propriétés mécaniques [31, 32]. Il reste à savoir si elles peuvent apporter des informations pertinentes quant au suivi physique et/ou chimique des mécanismes liés à la réaction de réticulation des résines therm durcissables. Il est à noter que de nombreuses études ont été menées avec succès, sur des mesures de déformation, de contrainte, de température et de détection d'impact à partir de fibres optiques intégrées dans des composites [33, 34]. On peut donc imaginer une seule et même fibre optique capable de contrôler activement le processus d'élaboration, de fournir des informations sur les propriétés mécaniques de la structure en service et, pourquoi pas, de suivre le vieillissement chimique de la matrice.

Cette partie sera consacrée à l'étude d'un capteur fibre optique original, basé sur la mesure de l'indice de réfraction en lumière monochromatique. Après l'étude des différentes technologies de capteurs fibre optique utilisées pour le suivi de polymérisation des époxy, nous nous attacherons à développer, sur les bases de l'optique géométrique, un modèle capable de rendre compte de la réponse du système optique. Les conditions expérimentales pourront alors être définies. Une étude sera réalisée de manière à tester la sensibilité du capteur et à valider le modèle.

3.1 Etat de l'art

La dénomination capteur fibre optique rassemble de nombreuses technologies qui sont très différentes les unes des autres. Pour le suivi de polymérisation des résines thermoscurissables, on peut partager ces techniques en trois catégories. La première utilise les variations d'indices de réfraction du polymère. La seconde est basée sur la mesure des espèces chimiques. La troisième utilise des capteurs fibre-optique sensibles à la déformation.

3.1.1 Mesures réfractométriques

Les techniques de mesure réfractométriques sont basées sur la variation du coefficient de réflexion avec l'indice, à l'interface polymère / coeur de la fibre. Il existe deux types de configuration possibles (voir figure 3.1). Soit le principe repose sur la mesure de la puissance lumineuse renvoyée à l'entrée de la fibre après réflexion sur la face de sortie, soit on mesure la puissance transmise par une fibre dont la partie dénudée est immergée dans le polymère. Ces techniques sont très simples à mettre en oeuvre et sont utilisables en lumière monochromatique. Elles présentent également un excellent rapport signal sur bruit.

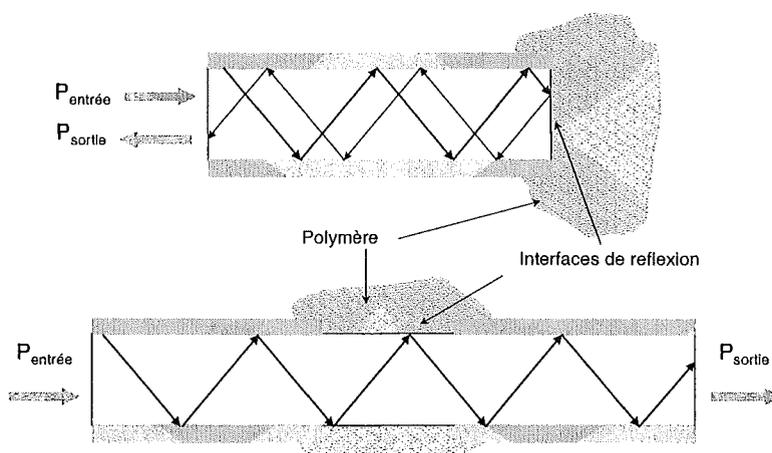


FIG. 3.1: Principe des mesures réfractométriques par fibre optique

Liu [35], Cusano [36] et Doyle [37], utilisant ces méthodes, montrent que l'analyse qualitative de la réponse du capteur peut être interprétée en terme d'avancement de la réaction dans des conditions isothermes. Cependant, Afromowitz [38] avec les mêmes techniques, établit une relation entre l'indice de réfraction et le degré d'avancement obtenu par DSC. Il montre que pour le système Epon828 / 14 phr-m-phenylenediamine, cette relation n'est linéaire que pour les basses températures de polymérisation. D'autre part, Powell [39] remarque que l'évolution de l'indice de réfraction est proportionnelle à l'avancement de la réaction avant que la résine ne vitrifie.

Réglant le problème de la calibration, Afromovitz [40, 41] propose également une technique originale basée sur la mesure de la puissance transmise par une fibre optique. Dans

ce système, la partie dénudée de la fibre est remplacée par un morceau cylindrique de résine, fabriqué à partir de l'époxy testé, parfaitement réticulé. Cette méthode est présentée comme étant indépendante de la température et semble permettre d'évaluer si le degré d'avancement de la réaction est maximal.

Les méthodes de détermination de l'indice de réfraction absolu de l'époxy, à partir de la mesure de la puissance lumineuse transmise par une fibre dénudée ne sont pas nombreuses. On peut citer Zhang [42] qui utilise l'analyse de la distribution de l'intensité des tâches lumineuses en sortie de fibre avec un détecteur CCD. Et, Klosterman [43] qui émet l'idée de discrétiser la partie sensible de la fibre puis d'appliquer à chaque élément les conditions de réflexion données par les lois de Fresnel.

3.1.2 Mesures chimiques

Certains capteurs fibre optique permettent d'évaluer l'apparition et/ou la disparition des espèces chimiques lors de la réaction de réticulation des systèmes époxy-amine. Les techniques reposent soit sur une mesure en transmission à travers un échantillon de résine placé entre deux fibres optiques, soit sur l'absorption des ondes évanescentes à l'interface polymères / cœur de la fibre. Cette dernière configuration utilise, comme pour la mesure réflectométrique, la puissance lumineuse transmise par une fibre partiellement dénudée.

Des marqueurs fluorescents peuvent être mélangés au prépolymère. Il est alors possible de suivre le décalage et la décroissance des pics d'absorption ou de transmission en spectrométrie UV / visible [44]. Cependant, la corrélation avec la conversion des monomères nécessite une calibration préalable.

Des travaux ont porté sur l'utilisation de ces techniques en spectroscopie Raman. Bien que ce système permette de déterminer l'avancement de la réaction, la sensibilité aux contraintes [45] ainsi que les interférences des fibres (pour un composite) avec le signal Raman [46] semblent en limiter le champ d'application.

L'application la plus intéressante s'appuie sur le suivi chimique par spectroscopie proche infra-rouge. Les bandes d'absorption, correspondant aux vibrations de beaucoup de liaisons moléculaires participant à la réticulation, se trouvent à ces longueurs d'onde. Il est alors possible de suivre les différents mécanismes chimiques: disparition des amines primaires, apparition des groupes hydroxyles, disparition des fonctions époxy et amine secondaires (voir figure 3.2). Quand la fibre est bien adaptée à cette mesure (indice de réfraction du cœur) l'avancement de la réaction peut alors être mesuré avec précision [47, 48].

Pour la suite de cette étude, ces techniques de détection chimique ont permis de mettre en avant un résultat important. Neff [49] et Cossins [4] ont montré que la surface de la fibre en mesure par ondes évanescentes - et notamment les éventuels traitements chimiques (silane) - n'influençaient pas la cinétique de réaction de l'époxy.

3.1.3 Capteur de déformation

Les retraits chimique et physique lors de la polymérisation des résines époxy peuvent être détectés par un capteur de déformation. L'interféromètre de Fabry Perrot extrinsèque

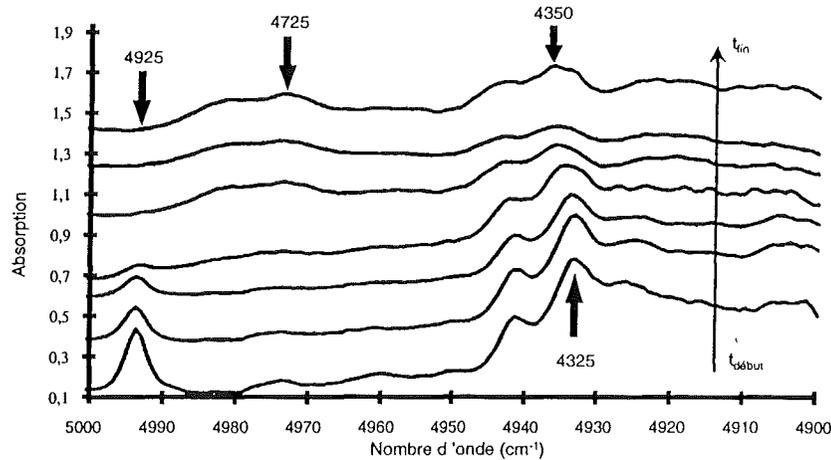


FIG. 3.2: Cinétique de réticulation suivie par les bandes d'absorption à 4325 cm^{-1} (Vibration asymétrique des liaisons du groupement CH_2), 4725 cm^{-1} (Harmonique attribuée au vibration du groupement $\text{C} - \text{N}$) et 4925 cm^{-1} (Vibration des liaisons du groupement NH_2) [4]

est un capteur construit à partir de deux fibres optiques. Le principe de fonctionnement de ce système est présenté sur la figure 3.3. Les deux fibres sont enchâssées dans un tube capillaire de manière à laisser un espace vide. L'interférence résulte de l'onde lumineuse réfléchiée d'une part sur la face de sortie de la fibre principale (R_1) et d'autre part sur la face d'entrée de la fibre réflecteur (R_2). La variation de l'espace vide et donc la déformation du milieu lié à ce capteur, peut être mesurée par l'analyse des franges d'interférence.

Chen [50] montre que ce type de capteur, bien qu'il ne fournisse pas d'information sur l'avancement de la réaction, est particulièrement adapté au suivi du développement des contraintes résiduelles dans des stratifiés graphite /époxy. On notera les travaux de Russel [51] qui porte sur un revêtement magnétosctritif déposé sur la surface du tube capillaire. Le système devient alors actionneur-capteur. Il peut ainsi déterminer le comportement mécanique en régime dynamique pendant la réaction avec l'application d'un champ magnétique.

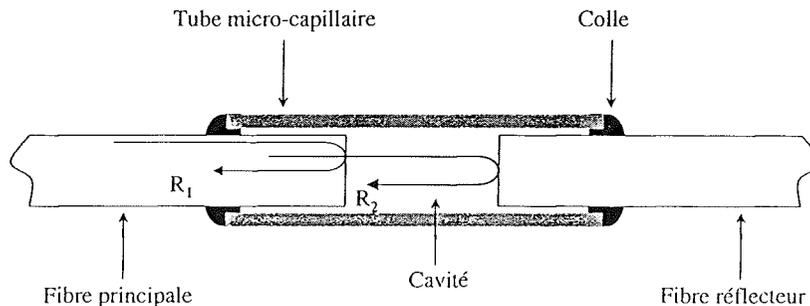


FIG. 3.3: Principe de fonctionnement de l'interféromètre de Fabry Perrot extrinsèque

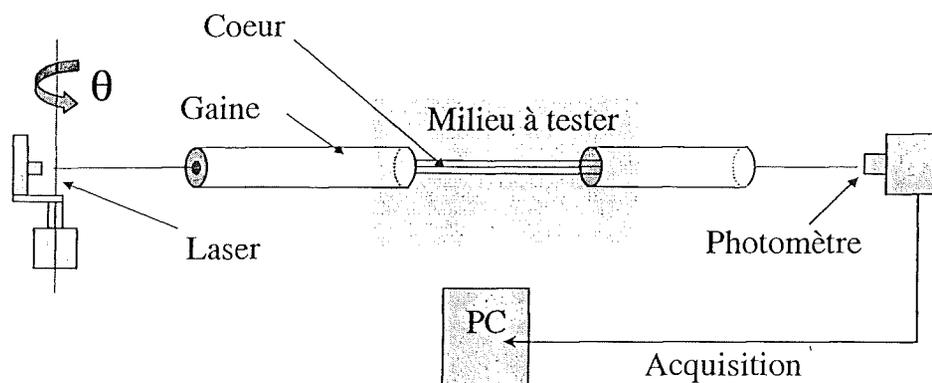


FIG. 3.4: Principe de fonctionnement du capteur fibre optique

3.2 Principe de fonctionnement du capteur

Le principe de fonctionnement du capteur optique présenté dans cette étude est basé sur la mesure de l'indice de réfraction en lumière monochromatique. Cette technique est issue de l'expérience acquise en matière de capteurs fibre optique pour la détection de gaz [12] et d'espèces biochimiques [13]. Dans cette approche originale, la réponse du capteur est analysée en terme de distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par le système optique. La fibre optique, dégainée sur quelques centimètres, est plongée dans le milieu à tester. Les variations de l'indice de ce milieu sont responsables des variations de l'ouverture numérique du capteur. L'ouverture numérique est estimée en mesurant la puissance lumineuse transmise en fonction de l'angle d'injection de la lumière sur la face d'entrée de la fibre (figure 3.4). Dans cette configuration, il est nécessaire de respecter les conditions de guidage de la lumière à l'interface cœur / milieu à tester, afin d'obtenir une sensibilité suffisante aux variations d'indices. La fibre doit donc être choisie en fonction des propriétés optiques du matériau à tester. L'analyse du fonctionnement d'une fibre optique permettra de se placer dans de bonnes conditions expérimentales, notamment en choisissant les matériaux, composant le cœur et la gaine, en fonction de l'indice de la résine époxy. La description analytique du comportement de la fibre capteur sera utile pour interpréter quantitativement les évolutions de l'indice de la résine pendant la réaction de réticulation.

3.3 Etude théorique, modélisation

3.3.1 Fibre monomode ou multimode ?

Une fibre optique conduit la lumière par réflexion entre son cœur et sa gaine. Le cœur et la gaine se caractérisent par leur indice de réfraction différent (figure 3.5). Cependant, il existe des fibres pour lesquelles cette différence ne s'exprime pas sous la forme d'un saut d'indice mais d'un gradient; elles ne seront pas utilisées dans cette étude. En revanche,

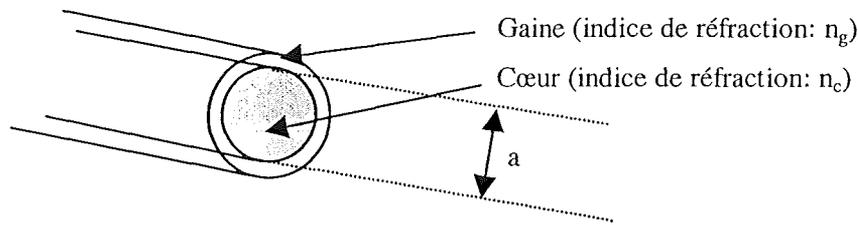


FIG. 3.5: Fibre optique : gaine et cœur

on distingue deux grandes familles de fibres optiques: monomode et multimode. Ces deux types de fibres se caractérisent par leur géométrie (a diamètre du cœur), leurs propriétés optiques (n_c et n_g indices de réfraction du cœur et de la gaine), ainsi que leur condition d'utilisation (λ longueur d'onde de la lumière guidée le long de la fibre).

$$\text{Multimode} : a > \frac{2,405\lambda}{2\pi\sqrt{n_c^2 - n_g^2}} \quad (3.1)$$

$$\text{Monomode} : a < \frac{2,405\lambda}{2\pi\sqrt{n_c^2 - n_g^2}} \quad (3.2)$$

Les fibres monomodes (équation 3.2) présentent d'excellentes qualités de transmission : large bande passante et haut débit. Elles sont largement utilisées dans l'industrie des télécommunications. Les fibres multimodes (équation 3.1) présentent un cœur de diamètre relativement important (50 - 600 μm) et une grande ouverture numérique. Nous préférons ces dernières dans la conception de notre capteur, à la fois pour leur dynamique de mesure importante (large gamme d'indice de réfraction) et pour leurs dimensions qui permettent de simplifier le dispositif expérimental.

3.3.2 Principe de fonctionnement d'une fibre optique

3.3.2.1 Conditions de guidage de la lumière

Approches ondulatoire et géométrique Il existe deux théories pour expliquer le guidage de la lumière dans une fibre optique : l'approche géométrique ou optique des rayons, valable pour des diamètres de cœur beaucoup plus grands que la longueur d'onde et l'approche ondulatoire qui utilise les équations de Maxwell avec les conditions aux limites. Cette deuxième théorie conduit à la notion de mode, valable pour toute dimension de cœur. Les fibres optiques ainsi que la source lumineuse qui seront utilisées dans cette étude, autorisent l'utilisation de l'approche géométrique. Il est à noter que pour des diamètres beaucoup plus grands que la longueur d'onde, les deux théories se rejoignent.

Condition de réflexion Pour qu'un rayon lumineux soit guidé le long de la fibre, il doit se réfléchir totalement sur la surface de séparation du cœur et de la gaine (figure 3.6). Il y a réflexion totale si:

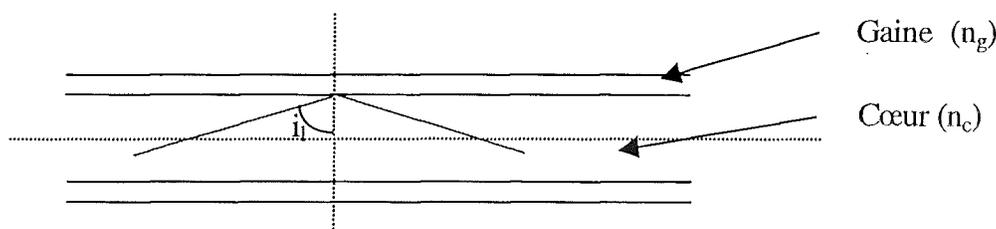


FIG. 3.6: Guidage de la lumière dans une fibre optique

1. la lumière passe d'un milieu (d'indice de réfraction n_c) à un autre milieu moins réfringent (d'indice de réfraction n_g)
2. l'angle d'incidence est supérieur à un angle limite i_1 défini par la relation:

$$i_1 = \arcsin \frac{n_g}{n_c} \quad (3.3)$$

Si l'angle d'incidence est inférieur à cet angle limite, il est alors réfracté selon la loi de Descartes : $n_c \sin i_1 = n_g \sin i_2$ (Avec i_2 angle de réfraction par rapport à la normale). Cependant, une partie de l'énergie du rayon lumineux est réfléchi. La théorie ondulatoire permet, en développant les équations de Maxwell, d'obtenir les expressions des coefficients de réflexion à l'interface entre deux milieux [52].

Coefficients de réflexion Le champ électromagnétique de l'onde incidente admet deux composantes. La première est la composante S, avec le champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence. La deuxième est la composante P, avec le champ électrique parallèle au plan d'incidence. Ces deux types de polarisation admettent des coefficients de réflexion différents, ils seront donc étudiés de manière indépendante lors du calcul de l'énergie réfléchi à l'interface cœur / gaine. Le coefficient de réflexion correspond au rapport des flux d'énergie le long de la normale à l'interface [53]. Il s'exprime de la façon suivante :

$$R = \left| \frac{E_i}{E_r} \right|^2 = r^2 \quad (3.4)$$

où E_i et E_r sont les amplitudes des champs électriques, respectivement de l'onde incidente et de l'onde réfléchi. Les formules de Fresnel donnent, pour les polarisations P et S, l'expression du rapport r en fonction des angles de réflexion (i_1), de réfraction (i_2) et des indices des deux milieux (n_c et n_g) :

$$r_s = \frac{n_c \cos i_1 - n_g \cos i_2}{n_c \cos i_1 + n_g \cos i_2} \quad (3.5)$$

$$r_p = \frac{n_c \cos i_2 - n_g \cos i_1}{n_c \cos i_2 + n_g \cos i_1} \quad (3.6)$$

La loi de Descartes montre, d'autre part, que si l'angle d'incidence est plus grand que

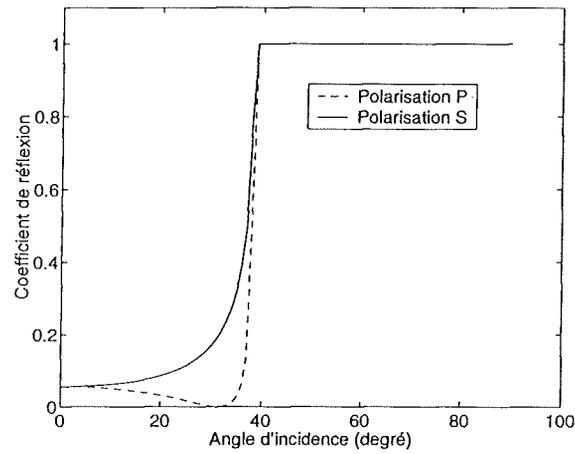


FIG. 3.7: Coefficients de réflexion pour les polarisations P et S calculés avec $n_c = 1,62$ et $n_g = 1$

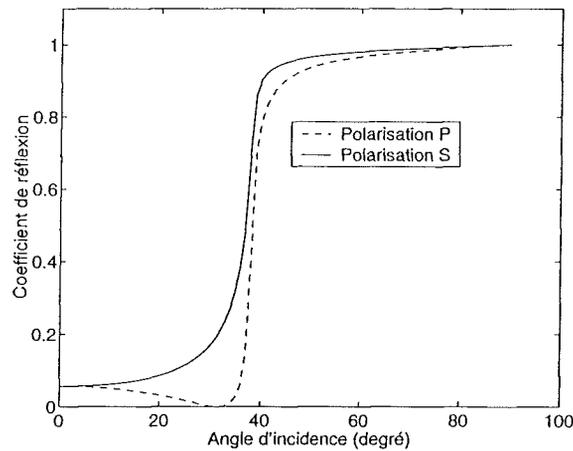


FIG. 3.8: Coefficients de réflexion pour les polarisations P et S calculés avec $n_c = 1,62$ et $n_g = 1 - 0,01i$

l'angle critique i_1 , le sinus de l'angle de réfraction est supérieur à l'unité. Dans ces conditions, le coefficient de réflexion donné par les formules de Fresnel est un nombre complexe de module égal à l'unité, c'est pourquoi les ondes incidente et réfléchie ont même amplitude. La figure 3.7 permet de montrer que pour des angles supérieurs à l'angle critique (ici 38°), la réflexion est totale et que, dans les conditions de réfraction, l'énergie réfléchie évolue selon les relations de Fresnel pour les polarisations P et S.

Indices complexes Cependant, les gaines optiques réelles ne peuvent pas être considérées comme des diélectriques parfaits. Il faut donc leur associer une permittivité complexe et donc un indice de réfraction complexe : $n = n' - n''i$. Le signe moins est introduit dans la formule précédente car, dans les conditions les plus courantes (matériaux à l'équilibre thermodynamique), les parties imaginaires de l'indice et de la permittivité sont négatives [22, 52]. La partie imaginaire de l'indice correspond à l'indice d'extinction qui caractérise la pénétration d'une onde électromagnétique à travers le matériau. Cet indice complexe est fonction de la longueur d'onde. La figure 3.8 présente les coefficients de réflexion calculés, en considérant que l'indice de la gaine admet une partie imaginaire. Dans ce cas, pour les angles d'incidence supérieurs à l'angle limite (38°), une partie de l'énergie du rayon incident est absorbée par le diélectrique imparfait. Il y a réflexion totale seulement quand l'incidence est normale à l'interface. L'énergie de l'onde électromagnétique perdue à l'interface de réflexion dépend de la valeur du coefficient d'extinction du matériau réfléchissant (voir figure 3.9). La puissance lumineuse perdue pendant les réflexions successives à l'interface cœur / gaine d'une fibre optique dépendra donc de la nature des matériaux utilisés et plus précisément de leur indice d'extinction. Cependant, cette atténuation peut admettre d'autres origines :

- L'absorption par les impuretés
- La diffusion par les impuretés ou par les défauts d'interface cœur / gaine et la diffusion Rayleigh qui est la diffusion de la lumière sur les molécules du cœur.
- Les courbures et les micro-courbures de la fibre

3.3.2.2 Conditions d'injection de la lumière

Cas général $\beta = [0; \frac{\pi}{2}]$ Lorsqu'un rayon lumineux est projeté sur la face d'entrée d'une fibre optique, il est réfracté ou réfléchi dans le plan d'incidence. La figure 3.10 montre que ce plan contient la normale à la face d'entrée (\vec{z}) issue du point d'injection (M), ainsi que le rayon lumineux. Le rayon réfracté vient ensuite se réfléchir ou se réfracter à l'interface cœur / gaine (M'). Le long du chemin optique, l'angle de réflexion restera alors toujours le même (ψ) par rapport à l'interface cœur / gaine. Il reste à établir la relation entre les conditions géométriques de l'injection et l'angle de guidage ψ .

Soit un repère orthonormé $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ où O est le centre de la face d'entrée de la fibre. Dans un souci de simplification, le plan (O, \vec{x}, \vec{y}) est parallèle au plan d'incidence. Le rayon MM' réfracté sur la face d'entrée fait un angle θ par rapport à l'axe \vec{z} , \vec{u} est le vecteur unitaire porté par le rayon réfracté MM' , \vec{n} est le vecteur normal à l'interface cœur /

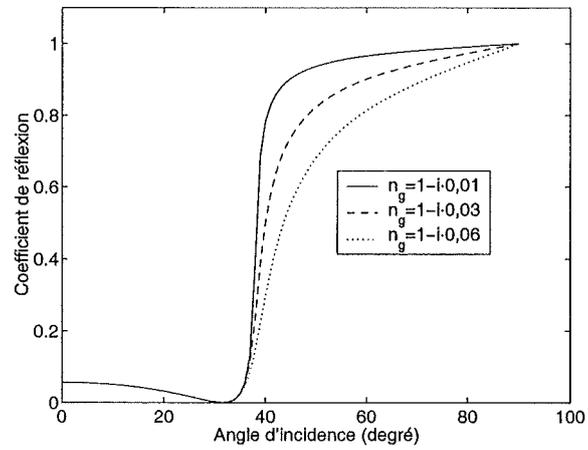


FIG. 3.9: Coefficients de réflexion calculés pour différentes valeurs d'indice d'extinction ($n_c = 1,62$)

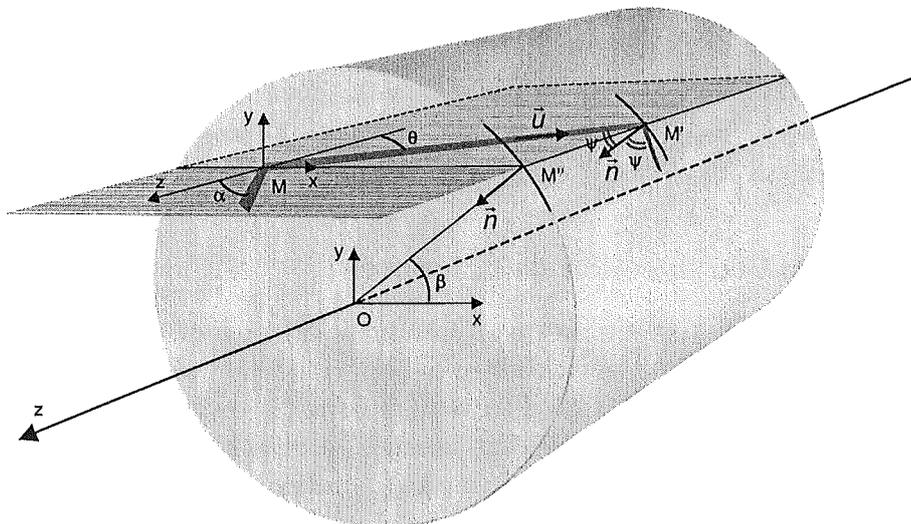


FIG. 3.10: Injection de la lumière dans un guide d'onde cylindrique

gaine et M'' est la projection du point M' sur la face d'entrée, avec β l'angle (\vec{Ox}, \vec{OM}'') . Dans ces conditions, le vecteur \vec{u} admet pour coordonnées $(\sin \theta, 0, -\cos \theta)$ et le vecteur \vec{n} $(-\cos \beta, -\sin \beta, 0)$. L'angle ψ est alors donné par la relation:

$$-\cos \psi = \vec{n} \cdot \vec{u} = -\cos \beta \sin \theta \quad (3.7)$$

De plus, la loi de Descartes exprime θ en fonction de l'angle d'injection α :

$$\sin \alpha = n_c \sin \theta \quad (3.8)$$

(On considère que le rayon lumineux est initialement dans l'air d'indice 1, n_c étant l'indice du cœur de la fibre). Les conditions de propagation du rayon lumineux sont donc définies par les angles α et β , telles que:

$$\cos \psi = \cos \beta \frac{\sin \alpha}{n_c} \quad (3.9)$$

Cas particulier $\beta = 0$ Quand l'angle β est nul, le plan incident passe par le centre de la face d'entrée du guide d'onde cylindrique. On parle alors de rayons méridiens. Ce cas particulier permet de définir l'ouverture numérique (NA : numerical aperture). L'ouverture numérique correspond à l'angle d'injection limite α qui permet au rayon méridien d'être réfléchi à l'interface cœur / gaine et donc guidé le long de la fibre. Ces conditions sont exprimées par les équations 3.3 et 3.9, avec $\beta = 0$. L'angle α devra donc vérifier l'expression suivante:

$$\arccos \frac{\sin \alpha}{n_c} > \arcsin \frac{n_g}{n_c} \quad (3.10)$$

L'angle α est compris dans l'intervalle $[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$, l'équation 3.10 peut donc s'écrire:

$$\sin \alpha < n_c \cos \left(\arcsin \frac{n_g}{n_c} \right) \quad (3.11)$$

Or, on sait que $\arcsin x = \arccos \sqrt{1-x^2}$ quand $x > 0$. On obtient finalement la condition sur α pour que le rayon méridien soit conduit le long de la fibre:

$$\sin \alpha < \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (3.12)$$

L'ouverture numérique est définie alors de la façon suivante:

$$NA = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (3.13)$$

3.3.3 Modélisation de la puissance lumineuse transmise

Pour fonctionner, une fibre optique doit avoir un milieu de guidage (cœur) plus réfringent que son milieu de réflexion (gaine). Les conditions géométriques d'injection de la lumière peuvent se résumer à deux angles α et β , définis sur la figure 3.10. De ces deux

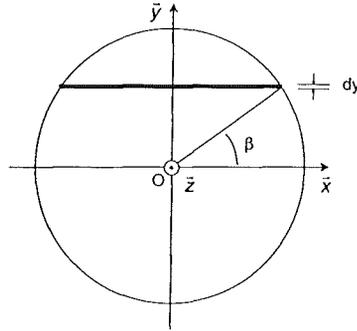


FIG. 3.11: Face d'entrée de la fibre optique

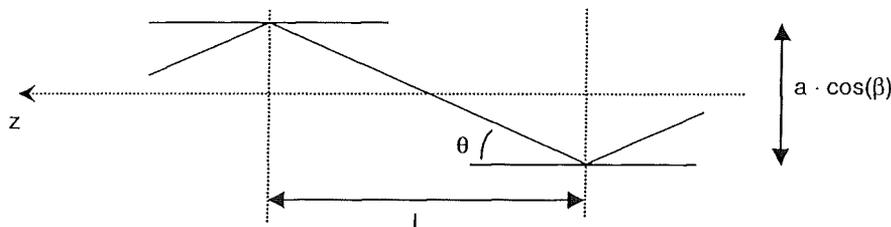
angles dépend l'angle de guidage et donc la puissance transmise par la fibre optique. A partir de ces constatations, déduites de l'étude du principe de fonctionnement d'une fibre optique, cette partie propose de modéliser la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par un tel guide d'onde. Nous verrons également comment ce modèle peut s'adapter à la configuration de notre capteur fibre optique.

3.3.3.1 Modèle: fibre optique

On considère un faisceau incident composé de rayons parallèles d'incidence α , qui illumine entièrement la face d'entrée de la fibre. On se place dans les conditions géométriques de la figure 3.10. La symétrie du problème permet de se limiter à l'étude de l'injection de la lumière dans le demi-cercle au-dessus de l'axe (O, \vec{x}) (voir figure 3.11). Les rayons dont les points d'impact ont mêmes coordonnées α et β vont se propager avec le même angle de réflexion cœur / gaine (ψ). On se propose donc de sommer les contributions élémentaires correspondant aux mêmes conditions de propagation. Chaque contribution élémentaire sera ensuite traitée en tenant compte du coefficient de réflexion à l'interface cœur / gaine, ainsi que des coefficients de transmission sur les faces d'entrée et de sortie de la fibre. De plus, le nombre de réflexions devra être estimé de manière à quantifier les pertes cumulées de puissance lumineuse le long du chemin optique. Il sera aussi nécessaire de prendre en compte la section du faisceau incident.

Contributions aux pertes de puissance La figure 3.11 montre que la géométrie de la contribution élémentaire peut être définie sous la forme d'un rectangle dont l'aire est: $a \cos(\beta) dy$ (avec a le diamètre de la fibre). Soit C le coefficient relatif aux pertes de puissance lumineuse le long du chemin optique, la contribution élémentaire à ce coefficient de perte s'écrira donc :

$$dC(\alpha) = T_e(\alpha) \cdot T_s(\psi) \cdot R^N(\psi) \cdot a \cdot \cos(\beta) \cdot dy \quad (3.14)$$

FIG. 3.12: Projection du rayon guidé selon la direction $O\vec{z}$

Avec T_e et T_s les coefficients de transmission des faces d'entrée et de sortie, R le coefficient de réflexion et N le nombre de réflexions. Les coefficients de transmission sont calculés en considérant qu'il n'y a pas d'absorption aux interfaces cœur / air. On a donc:

$$T = 1 - R = 1 - r^2 \quad (3.15)$$

Sommation des contributions élémentaires Sur la face d'entrée de la fibre on a: $y = \frac{a}{2} \sin(\beta)$, ainsi $\frac{dy}{d\beta} = \frac{a}{2} \cos(\beta)$. En sommant sur β de 0 à $\frac{\pi}{2}$ on obtient:

$$C(\alpha) = \frac{a^2}{2} \cdot T_e(\alpha) \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} T_s(\psi) \cdot R^N(\psi) \cdot \cos^2(\beta) \cdot d\beta \quad (3.16)$$

La puissance lumineuse initiale est proportionnelle à $\cos(\alpha)$: $P_0 = K \cdot \cos(\alpha)$. La puissance transmise, $P = P_0 \cdot C$, s'écrit alors:

$$P(\alpha) = K' \cdot \cos(\alpha) \cdot T_e(\alpha) \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} T_s(\psi) \cdot R^N(\psi) \cdot \cos^2(\beta) \cdot d\beta \quad (3.17)$$

Avec $K' = K \frac{a^2}{2}$.

De manière à tenir compte des deux types de polarisation, la puissance lumineuse transmise sera calculée distinctement avec les coefficients de réflexion S et P. La puissance transmise totale sera déduite de la moyenne des contributions des deux polarisations: $P = (P_s + P_p)/2$.

Nombre de réflexions Considérons qu'entre deux points d'impact, le rayon guidé parcourt dans la direction $O\vec{z}$ la longueur l . On voit sur la figure 3.12 que cette longueur est égale à $\frac{a \cdot \cos \beta}{\tan \theta}$. Le nombre de réflexions N le long de la fibre de longueur L sera alors:

$$N = \frac{L}{l} = \frac{L \cdot \tan \theta}{a \cdot \cos \beta} \quad (3.18)$$

3.3.3.2 Modèle: capteur

Pour adapter le modèle précédent à notre capteur, il suffit de considérer que le rayon lumineux rencontre différentes gaines le long du chemin optique (voir figure 3.13). Il faut

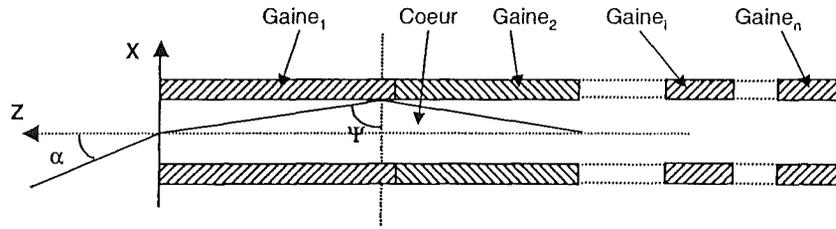


FIG. 3.13: Fibre multi-gaines

alors prendre en compte les pertes cumulées à chaque réflexion pour toutes les gaines optiques. Les pertes de puissance par réflexion s'expriment alors de la façon suivante:

$$\prod_{i=1}^n R_i^{N_i} \quad (3.19)$$

Avec R_i et N_i le coefficient de réflexion et le nombre de réflexions à l'interface cœur / gaine $_i$.

La puissance lumineuse transmise par un tel système s'écrit donc:

$$P(\alpha) = K' \cdot \cos(\alpha) \cdot T_e(\alpha) \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} T_s(\psi) \cdot \prod_{i=1}^n R_i^{N_i}(\psi) \cdot \cos^2(\beta) \cdot d\beta \quad (3.20)$$

3.3.4 Comportement du modèle

3.3.4.1 Cas de la fibre optique

L'équation 3.17 permet d'obtenir théoriquement la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par une fibre optique. Le calcul est effectué en s'affranchissant du paramètre K' par normalisation de la distribution angulaire ($P(\alpha = 90^\circ) = 0$ et $P(\alpha = 0^\circ) = 1$). Les figures 3.14 et 3.15 illustrent le comportement du modèle quand l'indice de la gaine, réel ou complexe, varie.

Gaine d'indice réel Sur la figure 3.14, on remarque que la distribution s'élargit quand l'écart entre l'indice de la gaine et celui du cœur augmente. La chute brutale de puissance lumineuse, qui est marquée par une discontinuité sur les courbes de distribution angulaire, correspond à l'angle limite défini par la notion d'ouverture numérique (voir équation 3.12). Les pertes de puissance entre l'angle limite et 0° sont dues aux rayons non méridiens dont les conditions d'injection (angle β trop important) ne permettent pas la propagation de la lumière le long de la fibre. Ce phénomène peut être illustré par la notion de surface utile qui est définie comme la portion de la surface d'entrée qui est éclairée par des rayons qui se propagent à l'intérieur de la fibre [54, 55]. Il est à noter que la courbure de la distribution reste identique pour les trois courbes jusqu'à l'angle limite.

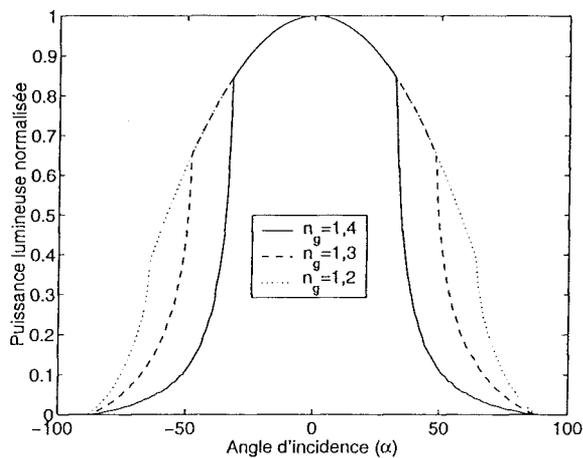


FIG. 3.14: Distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par une fibre optique, calculée pour différentes valeurs d'indice de gaine avec $n_c = 1,5$, $L = 35cm$ et $a = 300\mu m$

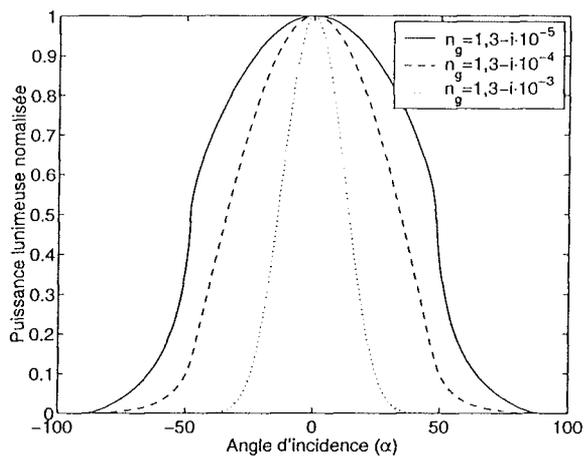


FIG. 3.15: Distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par une fibre optique, calculée pour différentes valeurs d'indice d'extinction de la gaine avec $n_c = 1,5$, $L = 35cm$ et $a = 300\mu m$

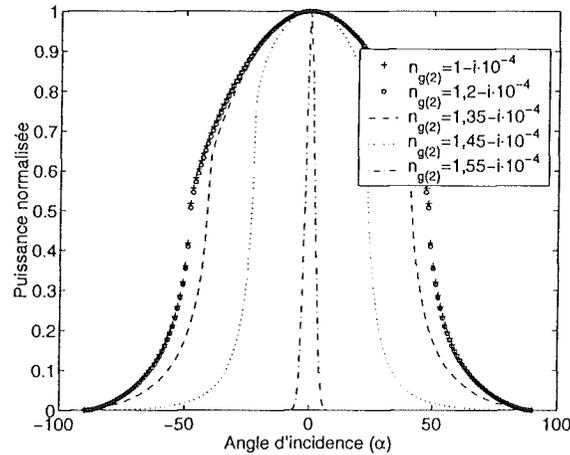


FIG. 3.16: Distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par le capteur fibre optique, calculée pour différentes valeurs d'indice de la gaine $n^{\circ} 2$ avec $n_c = 1,5$, $n_{g(1)} = 1,3 + i \cdot 10^{-4}$, $L_1 = 35\text{cm}$, $L_2 = 2\text{cm}$ et $a = 300\mu\text{m}$

Gaine d'indice complexe Lorsqu'on considère que l'indice de la gaine est complexe, on introduit une perte d'énergie à chaque réflexion, même dans les conditions de l'équation 3.12. On remarque effectivement sur la figure 3.15 que la distribution se rétrécit quand la partie imaginaire de l'indice de la gaine augmente. La courbure de la distribution augmente avec l'indice d'extinction et l'angle limite n'est plus marqué par une discontinuité. Notons que dans ce cas, la longueur de la fibre joue un rôle non négligeable sur la distribution angulaire, les pertes se cumulant à chaque réflexion.

3.3.4.2 Cas de la fibre capteur

La distribution angulaire théorique de la puissance lumineuse transmise par le capteur fibre optique a également été calculée (équation 3.20). Le système multi-gaines modèle a été choisi de manière à simuler le capteur réel. Il se compose donc de deux gaines, l'une (gaine $n^{\circ} 1$) d'indice $n_{g(1)} = 1,3 + i \cdot 10^{-5}$ et de longueur $L_1 = 35\text{cm}$, l'autre (gaine $n^{\circ} 2$) d'indices $n_{g(2)}$ variables et de longueur $L_2 = 2\text{cm}$. La figure 3.16 montre la réponse du capteur, en terme de distribution angulaire, aux variations de l'indice de la gaine $n^{\circ} 2$. On remarque que la puissance lumineuse transmise est gouvernée par la gaine d'indice le plus élevé, où les conditions pour le guidage des rayons lumineux sont les plus contraignantes. En effet, lorsque $n_{g(2)} < n_{g(1)}$, les variations de $n_{g(2)}$ n'ont pas d'influence sur la distribution angulaire. Par contre, lorsque $n_c > n_{g(2)} > n_{g(1)}$, c'est l'indice de la gaine $n^{\circ} 2$ qui gouverne la distribution angulaire. D'autre part, on vérifie que toute l'énergie lumineuse est perdue dans la gaine quand $n_{g(2)} > n_c$ et que dans ces conditions aucune variation d'indice de la gaine n'a d'influence sur la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise.

L'étude du comportement modèle du capteur se révèle utile pour le choix des indices des différents matériaux composant la fibre optique. Pour pouvoir suivre l'indice d'un

matériau faisant office de gaine, les indices de la gaine et du coeur de la fibre devront obéir à la condition suivante:

$$n_c > n_{\text{matériau testé}} > n_g \quad (3.21)$$

De plus, afin d'obtenir une grande dynamique de mesure, l'écart entre les indices de la gaine et du coeur de la fibre devra être le plus important possible.

3.4 Etude expérimentale

3.4.1 Conditions expérimentales

La fibre optique a été réalisée (Institute of Radio Engineering and electronics of Prague) conformément aux contraintes liées à la mesure de l'indice de réfraction de l'époxy. Le coeur est en verre doux (F2) d'indice $n_d = 1,62$, la gaine est un poly-siloxane (Sylgard 184) d'indice $n_d = 1,407$ (l'ouverture numérique est donc de 0,8). Avec cette fibre F2-siloxane, la résine époxy peut être utilisée comme une gaine optique car la relation 3.21 est respectée. Le diamètre du coeur est de $300\mu m$, la gaine à une épaisseur de $50\mu m$. La source lumineuse utilisée est une diode laser émettant à 670 nm. Ce laser est monté sur une platine de rotation. La face d'entrée de la fibre est placée sur l'axe de rotation du laser pour obtenir une puissance initiale proportionnelle à $P_0 \cdot \cos \alpha$. La puissance lumineuse transmise est mesurée à l'aide d'une photodiode de $10mm^2$. Les faces d'entrée et de sortie sont polies perpendiculairement à l'axe de la fibre, successivement avec des disques de $12\mu m$, $3\mu m$ et $0,3\mu m$. Ce polissage est destiné, d'une part à optimiser les conditions de transmission de la lumière et ainsi à obtenir un maximum de sensibilité. D'autre part, il permet de se placer dans les conditions géométriques du modèle, donnant accès à une évaluation quantitative de la réponse du capteur. La fibre est dégainée, dans sa partie centrale, avec un scalpel sur 35 mm. Le coeur, ainsi mis à nu, est nettoyé à l'acétone.

3.4.2 Réponse du capteur à un milieu d'indice variable

3.4.2.1 Test de sensibilité

La réponse du capteur fibre optique a été évaluée à l'aide de deux liquides test: l'aniline et le toluène. Ces produits répondent aux trois critères permettant l'évaluation de la sensibilité aux variations d'indices:

- Le mélange de l'aniline et du toluène permet d'obtenir des indices de réfraction de 1.49 à 1.58 (Gamme d'indice attendue pendant la réaction de réticulation de la résine époxy).
- Il n'y a pas de réaction entre ces deux produits et donc pas de variations d'indices liées aux transformations chimiques.
- Ils sont liquides et transparents, on peut alors mesurer leur indice de réfraction avec un réfractomètre d'Abbe.

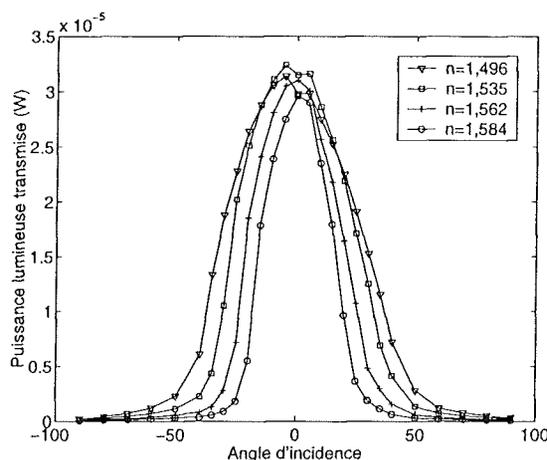


FIG. 3.17: Réponse de la fibre capteur immergée dans différentes solutions d'aniline et de toluène

Afin d'éviter que l'absorption du toluène par la gaine siloxane ne perturbe la mesure, un montage expérimental a été réalisé visant à immerger uniquement la zone dénudée. La solution est homogénéisée par agitation magnétique pendant toute la durée de la mesure. La distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise est mesurée pour différentes concentrations d'aniline dans le toluène. Pour chaque solution, l'indice de réfraction a été mesuré au réfractomètre d'Abbe. La figure 3.17 illustre la réponse du capteur lorsqu'il est plongé dans des solutions d'indices $n=1,496$ à $n=1,584$. La distribution angulaire reflète sensiblement les variations d'indice de la solution en contact avec le cœur de la fibre. L'ouverture numérique se rétrécit quand l'indice augmente. Cette réponse est similaire au comportement théorique prévu dans la section 3.3.4.2 lorsque les conditions données par la relation 3.21 sont vérifiées.

Il est impossible de mesurer cette distribution angulaire de manière instantanée. Pour suivre la cinétique de réticulation de la résine époxy, il sera donc nécessaire de choisir un angle fixe. Dans le but de déterminer l'angle de meilleure sensibilité pour la mesure des variations d'indice, la puissance lumineuse transmise a été reportée en fonction de l'indice de réfraction (figure 3.18). On remarque que la relation entre l'indice de réfraction et la puissance lumineuse n'est pas linéaire. La chute de puissance lumineuse la plus importante se produit pour des angles proches de 25° et 30° . Cependant, pour le suivi de l'indice de la résine, il faudra tenir compte de l'indice d'extinction de l'époxy. En effet, si celui-ci est différent de celui de la solution aniline-toluène, il peut conduire à un déplacement significatif de l'angle de meilleure sensibilité.

3.4.2.2 Validation du modèle

Méthodes d'optimisation Les distributions théoriques calculées avec les modèles présentés aux sections 3.3.3.1 et 3.3.3.2 sont ajustées aux données expérimentales par optimisation. L'ajustement est réalisé d'abord à l'aide d'une méthode de minimisation simplex

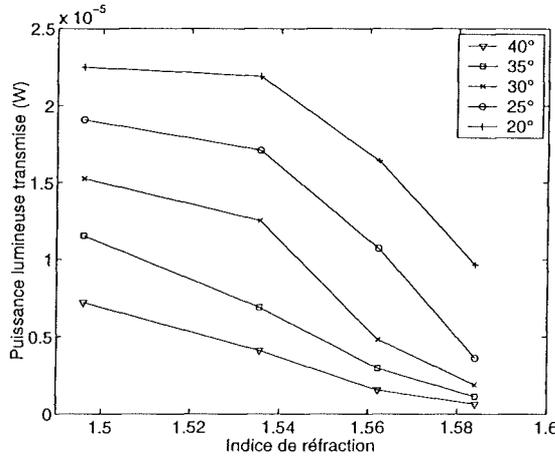


FIG. 3.18: Puissance lumineuse transmise en fonction de l'indice de réfraction de la solution aniline-toluène pour différents angles d'injection

pour déterminer le minimum minorum. Finalement, une méthode quasi-Newtonienne est utilisée de manière à s'approcher plus précisément de la solution tout en estimant l'erreur σ (écart type) sur les paramètres d'optimisation. La probabilité pour que les paramètres estimés soit dans l'intervalle $[-t \cdot \sigma, +t \cdot \sigma]$ est de 95%, où $t = 2,07$ est la variable de Student à t_{n-1} degré de liberté, au risque $\frac{\alpha}{2}$ ($\alpha = 0,05\%$) [56]. Les indices n_c , $n_g^* = n_g' + n_g''i$ et $n_{g(2)}^* = n_{g(2)}' + n_{g(2)}''i$ n'étant pas indépendants les uns des autres pour la minimisation, l'ajustement ne peut être effectué que sur un de ces paramètres à la fois. Cependant, d'autres paramètres d'optimisation entrent en jeu dans l'ajustement des courbes expérimentales et théoriques. Deux paramètres permettent de normaliser la distribution angulaire théorique. Un dernier paramètre corrige l'écart angulaire induit par l'imprécision du montage expérimental en cherchant à associer le maximum de la distribution à l'angle 0° . Il a été vérifié que ces paramètres étaient indépendants et n'influaient donc pas sur la détermination de l'indice (réel ou imaginaire).

Détermination de n_g'' La distribution angulaire théorique a été ajustée aux données expérimentales dans le cas de la fibre non dénudée. Ici, l'optimisation a été réalisée sur l'indice d'extinction de la gaine n_g'' , seul paramètre inconnu. La figure 3.19 montre que la distribution théorique s'ajuste correctement aux données expérimentales. L'indice d'extinction déterminé dans ce cas, par optimisation, est $n_g'' = 7 \cdot 10^{-5}$ (avec $\sigma = 5 \cdot 10^6$). Il est à noter que cette valeur prend en compte non seulement l'absorption du poly-siloxane mais également les pertes issues de l'imperfection de l'interface cœur / gaine (voir annexe B).

Détermination de $n_{g(2)}''$ La distribution angulaire théorique a ensuite été ajustée aux données expérimentales, dans le cas de la fibre-capteur immergée dans la solution d'aniline et de toluène. L'indice réel $n_{g(2)}'$ a été déterminé avec un réfractomètre d'Abbe. L'ajus-

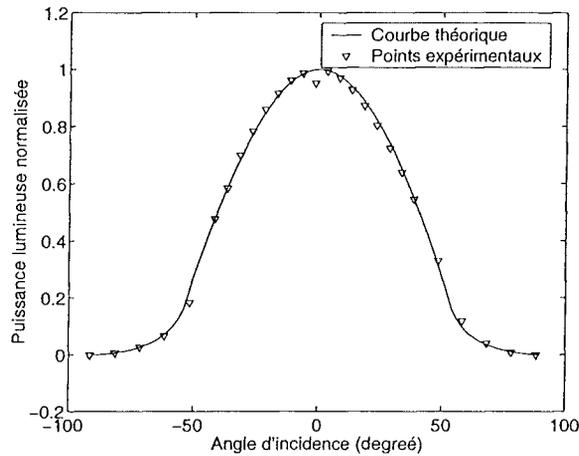


FIG. 3.19: Distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise pour la fibre F2-siloxane

tement s'est donc effectué par optimisation de l'indice d'extinction de la solution aniline-toluène. La figure 3.20 montre que les courbes théoriques s'ajustent correctement aux données expérimentales. Pour déterminer si l'indice d'extinction n'est qu'un paramètre ajustable pour l'optimisation ou s'il correspond réellement à une grandeur physique, $n''_{g(2)}$ est reporté en fonction de $n'_{g(2)}$ (voir figure 3.21). L'erreur sur la détermination ($\pm 2,07 \times$ écart type) permet d'affirmer que l'indice d'extinction, déterminé par optimisation, est constant quelle que soit $n'_{g(2)}$. Ce résultat correspond à une réalité physique car la solution reste transparente à 670 nm. Ainsi, l'absorption de l'énergie lumineuse doit rester constante quelle que soit la concentration d'aniline dans le toluène. La démonstration du sens physique du paramètre d'optimisation permet de valider le modèle quand il est utilisé dans la configuration de la fibre-capteur, avec une première gaine d'indice fixe et une deuxième d'indice variable. La mesure de la distribution angulaire de la puissance transmise peut donc donner accès, par ajustement des courbes théoriques sur les données expérimentales, soit à la partie réelle $n'_{g(2)}$ soit à la partie imaginaire $n''_{g(2)}$. Un de ces paramètres devra provenir d'une autre méthode de mesure.

Conclusion

Un capteur fibre optique a été conçu de manière à suivre, in-situ, l'évolution de l'indice de réfraction d'une résine thermodurcissable. Ce capteur est basé sur la mesure de la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par une fibre optique, dénudée et immergée dans un milieu d'indice variable. L'étude des conditions de propagation de la lumière dans un tel guide d'onde a d'abord permis de modéliser, sur les bases de l'optique géométrique, la puissance lumineuse transmise à travers la fibre capteur en fonction de l'angle d'injection. Puis, elle nous a amené à choisir une fibre de haut indice garantissant une sensibilité suffisante. La condition sur la sensibilité du capteur est exprimée par la

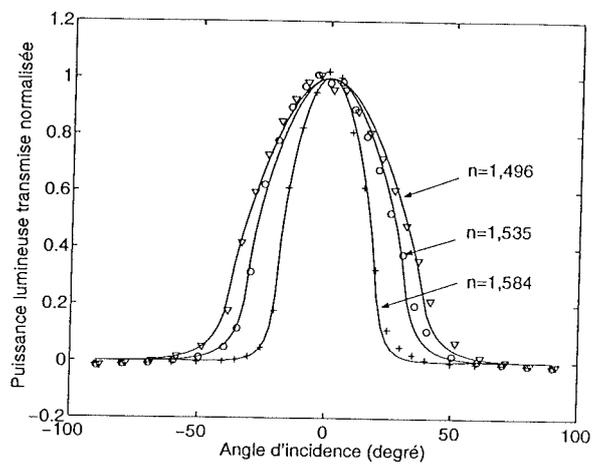


FIG. 3.20: Distributions angulaires théoriques (traits pleins) et expérimentales du capteur immergé dans une solution d'indice variable

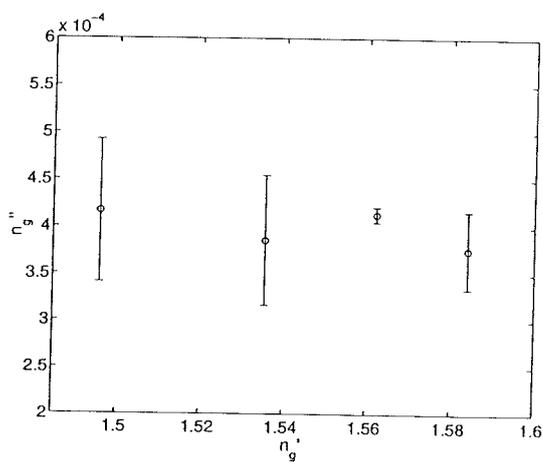


FIG. 3.21: Indice d'extinction déterminé par optimisation en fonction de l'indice réel déterminé au réfractomètre d'Abbe

relation suivante:

$$n_{\text{coeur}} > n_{\text{matériau testé}} > n_{\text{gaine}}$$

Après avoir testé avec succès la sensibilité du capteur optique dans une solution d'aniline et de toluène, le modèle a pu être validé dans la gamme d'indice parcourue par l'époxy pendant la réaction de réticulation. L'ajustement des courbes théoriques sur les données expérimentales fournit alors une évaluation quantitative de l'indice du milieu test. Pour le suivi de réticulation, une étape de calibrage sera tout de même nécessaire afin de déterminer l'indice de perte optique, propre à chaque interface fibre / résine.

Chapitre 4

Suivi de réticulation par fibre-optique

Introduction

Le chapitre précédent a permis d'établir les conditions expérimentales et théoriques pour une mesure réfractométrique adaptée aux propriétés optiques des résines époxy. Cette partie sera consacrée au suivi, in situ, de la réaction de réticulation du système LY556 / IPD par fibre-optique. Après avoir calibré le capteur, la réponse de la fibre optique sera analysée en fonction des variations de la température et des propriétés volumiques de la résine. L'étude se poursuivra, s'attachant à comprendre dans quelle mesure la variation de l'indice de réfraction peut être corrélée à l'avancement de la réaction. L'influence de la vitrification du système sera notamment analysée. Enfin, les indices de réfraction de la résine époxy obtenus expérimentalement, pour différentes températures de réticulation, seront comparés à ceux déterminés par calcul, à partir de la densité.

4.1 Etude préliminaire

4.1.1 Calibrage du capteur

4.1.1.1 Justification du calibrage

L'étude de la réponse du capteur immergé dans un milieu d'indice variable a permis de montrer qu'il n'y a pas de relation linéaire entre l'indice de réfraction et la puissance lumineuse transmise par la fibre (figure 3.18). Il est donc nécessaire d'être en mesure de déterminer, tout au long de la réaction de réticulation, l'indice de réfraction en fonction de la puissance lumineuse transmise pour un angle d'injection fixe. L'optimisation ne pouvant s'effectuer que sur un paramètre à la fois, l'indice d'extinction se doit donc d'être connu.

4.1.1.2 Préparation de la fibre capteur

La fibre est dénudée dans sa partie centrale sur 20 mm. Ensuite, la partie mise à nu est placée sous un flux d'air chaud pulsé à 300 ° C afin d'éliminer les résidus de gaine siloxane.

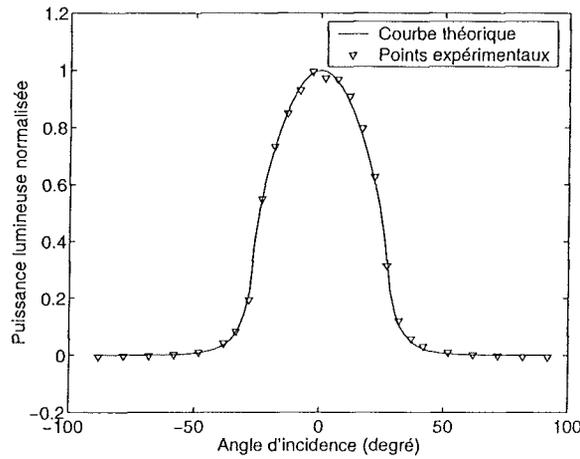


FIG. 4.1: Distribution angulaire théorique et expérimentale du capteur immergé dans la résine avant réaction - $n_{g(2)} = 1,558 + 2,0 \cdot 10^{-4}i$

Cette méthode présente l'avantage d'obtenir une interface fibre /résine de meilleure qualité optique (Voir annexe B).

4.1.1.3 Mesure de $n''_{g(2)}$

La seule possibilité de déterminer $n''_{g(2)}$ est de connaître $n'_{g(2)}$. L'étape de calibrage consistera donc à mesurer la distribution angulaire de la puissance transmise par le capteur immergé dans l'époxy liquide à température ambiante, état qui permet la mesure de l'indice au réfractomètre d'Abbe. Cette méthode de détermination de l'indice de réfraction pendant la réaction de réticulation n'est possible que si l'indice d'extinction reste constant. Il est vraisemblable que cette hypothèse soit probable pour la longueur d'onde utilisée (670 nm). La résine époxy reste, en effet, transparente tout au long de la réaction.

La figure 4.1 présente la distribution angulaire du capteur immergé dans l'époxy liquide avant réaction. L'ajustement de la courbe théorique sur les données expérimentales donne $n''_{g(2)} = 2,0 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-5}$ pour $n'_{g(2)} = 1,558$ mesuré au réfractomètre d'Abbe. Cependant, l'indice d'extinction ainsi déterminé doit être mesuré pour chaque fibre. Il dépend, de manière importante, du dégainage de la fibre et donc de l'interface fibre / résine. On remarque sur les figures 4.2(a) et 4.2(b) que le dégainage au scalpel provoque par endroit, des rayures sur la surface de verre. Ces rayures dégradent l'état de surface du cœur et génère de la diffusion lumineuse aux interfaces de réflexion. L'augmentation de la diffusion se répercute alors sur le calcul de l'indice d'extinction. Le nombre de rayures et leurs natures, lié au dégainage mécanique, étant aléatoires, l'étape de calibrage devra être effectuée pour chaque nouvelle fibre.

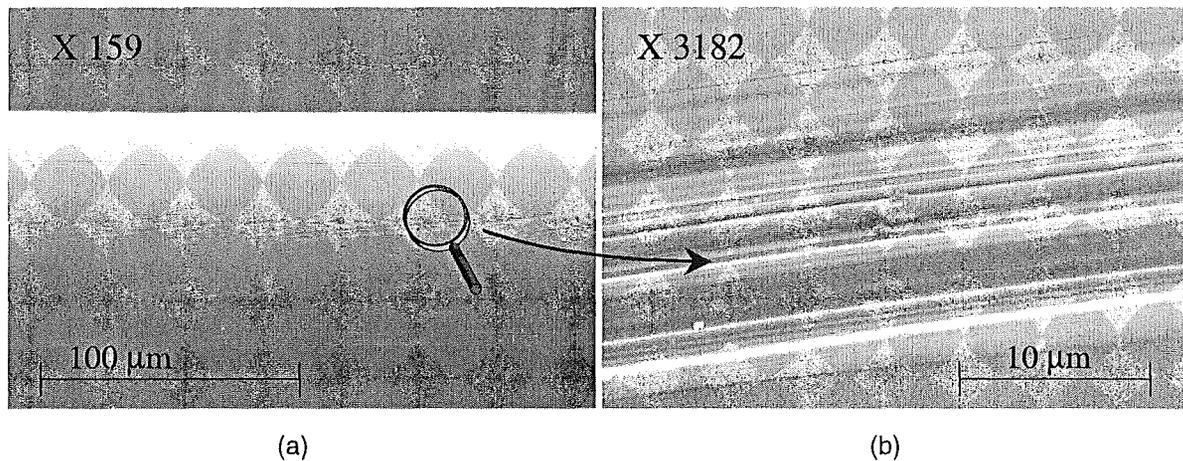


FIG. 4.2: Rayures après dégainage de la fibre visualisées au microscope électronique à balayage

4.1.2 Choix de l'angle d'injection

Les courbes de sensibilité théoriques ont été tracées pour $n''_{g(2)} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ (figure 4.3). Le choix de l'angle d'injection est déterminé en fonction de la gamme d'indice de réfraction parcourue par la résine pendant la réticulation. A température ambiante, l'indice initial de l'époxy est de 1,56. A la fin de la réaction, on suppose qu'il sera proche de 1,58 [39]. Cependant, les essais seront réalisés au-dessus de la température ambiante. On s'attend donc à observer une diminution considérable de l'indice de la résine à l'état liquide. Afin d'obtenir une bonne sensibilité pendant la majorité de la réaction et plus particulièrement en fin de réaction, l'angle d'injection choisi est 30° .

4.2 Suivi de réticulation

4.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour le suivi de réticulation est composé de deux plaques chauffantes entre lesquelles est insérée une plaque de moulage (figure 4.4). Cette plaque de moulage permet de placer la fibre optique dénudée en immersion dans la résine époxy tout en traversant de part en part le dispositif. Le moule et la fibre sont préalablement chauffés à la température du test. La température du mélange réactif ainsi que la réponse du capteur sont enregistrées dès l'introduction de la résine. La masse de résine testée est importante ($m=5$ g). Compte-tenu du volume d'époxy ($80 \times 20 \times 3$), on s'attend donc à observer une certaine inertie du système pour la mise en température ainsi qu'une exothermie importante.

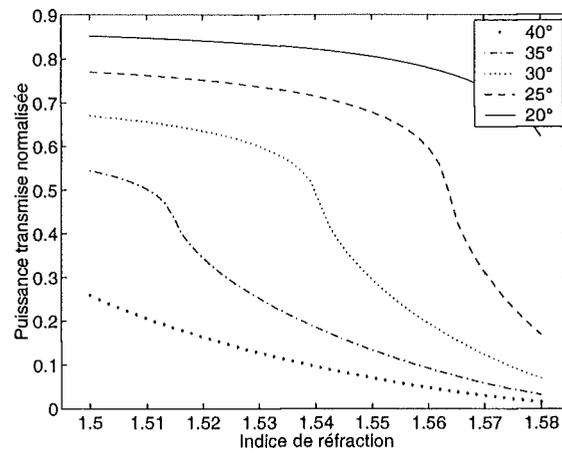


FIG. 4.3: Puissance lumineuse transmise théorique en fonction de l'indice de réfraction de l'époxy

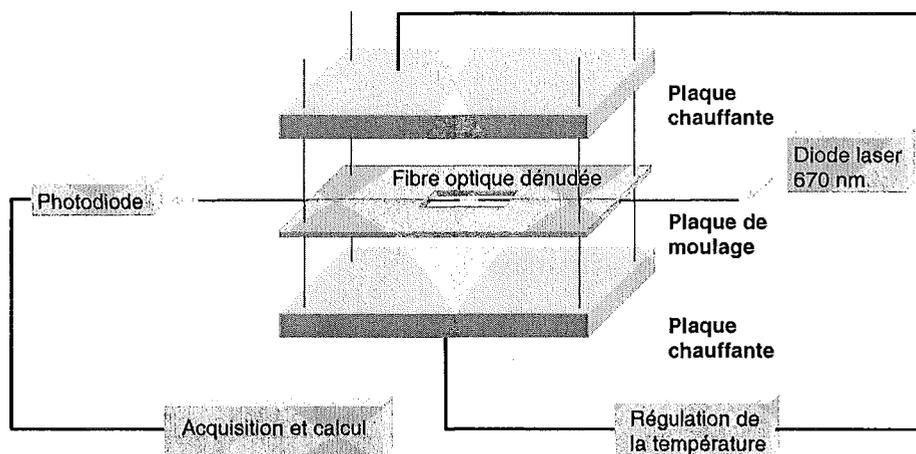


FIG. 4.4: Dispositif expérimental: moule chauffant

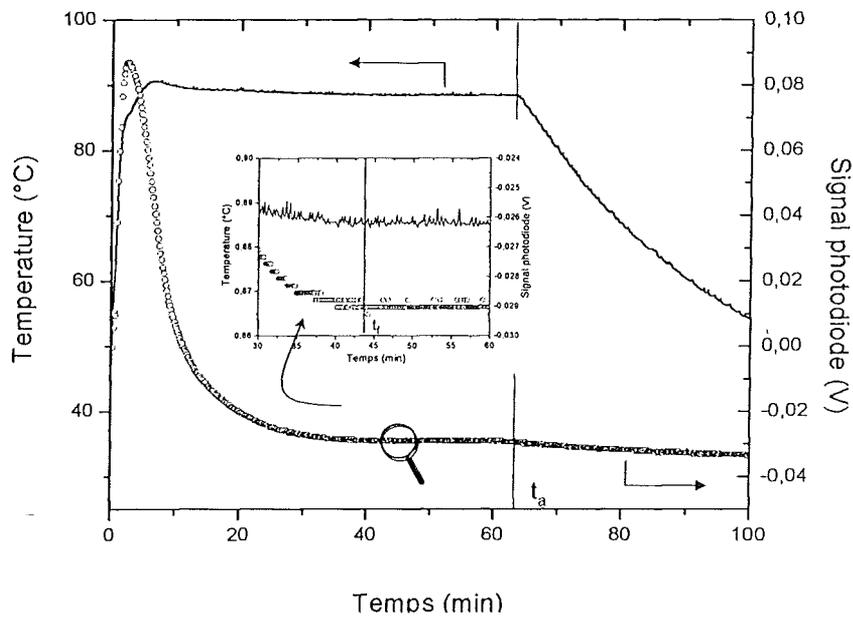


FIG. 4.5: Température de la résine et réponse de la fibre capteur pendant la réaction de réticulation à 90°C

4.2.2 Analyse de la réponse du capteur

La Figure 4.5 montre l'enregistrement de la réponse du capteur optique et de la température pour une cuisson à 90°C . Dans une première phase, le signal du photomètre augmente proportionnellement à la température de la résine ($0,32\text{ V}/^{\circ}\text{C}$). Cette variation du signal traduit une augmentation de l'ouverture numérique et donc une diminution de l'indice de la résine en relation avec le coefficient d'expansion thermique (α_T) de l'époxy liquide. Avant que la température ne se soit stabilisée, le signal du photomètre diminue. On observe alors une chute du signal de $0,09\text{ V}$ à $-0,03\text{ V}$. La réponse de la photodiode témoigne ici de la densification du réseau macromoléculaire et donc de l'augmentation de l'indice de la résine. Avant que la température de la résine ne se soit stabilisée, la réponse du capteur représente l'effet compétitif de la température et de la réaction de réticulation. Liu [35], Doyle [37] et Afromowitz [38] ont observé le même comportement avec des capteurs fibres optiques basés sur des principes similaires mais également avec des capteurs basés sur le principe de la réflexion de Fresnel. Après $t_f=43\text{ min}$, aucune variation significative du signal n'est détectée. Après $t_a=63\text{ min}$, le chauffage du moule est arrêté, le signal optique diminue alors proportionnellement à la température de la résine ($0,01\text{ V}/^{\circ}\text{C}$). On remarque que le coefficient d'expansion de la résine durcie est alors beaucoup plus faible que celui de l'époxy liquide, α_T diminuant, en effet, avec l'augmentation de la transition vitreuse du système époxy.

4.2.3 Indice de réfraction et cinétique de réaction

A la fin de la réaction, la distribution angulaire est mesurée afin de déterminer les paramètres de normalisation. L'évolution de l'indice de réfraction peut ainsi être calculée à partir du modèle, connaissant la puissance lumineuse transmise en fonction du temps, l'angle d'injection et l'indice d'extinction de la résine. Le dispositif utilisé permet de mesurer des variations de tension de $\Delta V = 0,244mV$ et par conséquent des variations d'indice $\Delta n = 9,5 \cdot 10^{-5}$. Cette sensibilité pourrait être améliorée en choisissant un système d'acquisition du signal de la photodiode plus performant.

Les figures 4.6, 4.7 et 4.8 permettent de comparer le résultat de ce calcul au degré d'avancement (x) de la réaction, déterminé par DSC. La zone transitoire a été supprimée afin de se placer dans les conditions quasi-isothermes des mesures en DSC. Bien que les conditions expérimentales propres à ces deux techniques restent différentes, on remarque que l'indice de réfraction et le degré d'avancement ont un comportement cinétique similaire. La restriction du volume libre est donc bien en relation directe avec la création des noeuds de réticulation. On notera toutefois que les masses en jeu, 5 g pour la fibre optique et 35 mg pour la DSC, ne permettent pas de faire une étude comparative significative des cinétiques, la réaction étant fortement exothermique, en particulier à haute température pour les mesures optiques. Cependant, on observe une relation linéaire indice de réfraction / degré d'avancement entre $x = 0,1$ et $x = 0,7$, pour les mesures à $70^\circ C$, très faiblement exothermiques (voir figure 4.9). On remarque également que pour une cuisson à $90^\circ C$, une relation linéaire est observée seulement entre $x = 0,4$ et $x = 0,7$. Afromovitz [38] a également rapporté ce type de résultat dans le cas d'un système Epon828 / 14 phr-m-phenylenediamine réticulé à $60^\circ C$.

4.2.4 Etude de l'indice de réfraction en fin de réaction

4.2.4.1 Densité et degré de réticulation

On peut voir sur le tableau 4.1 que l'indice de réfraction diminue quand la température de cuisson et donc le degré de réticulation augmentent. Ce résultat est conforme aux mesures de densité de notre système époxy-amine présentées à la section 2.2.1. Les mesures d'indice confirment donc que le système LY556 / IPD se comporte comme le système Epon828-DDS étudié par Enns et al [28]. De manière à vérifier l'hypothèse émise par ces mêmes auteurs et illustrée sur la figure 2.2 on se propose d'établir la relation entre l'indice (et donc le volume libre) et la température pour des systèmes de degré de réticulation différents. Pour tracer ces droites, dont les pentes représentent les coefficients d'expansion thermique, il nous faut connaître la température de transition vitreuse T_g des différents systèmes. On utilisera la relation de Di Benedetto [21] qui décrit l'évolution de T_g comme une fonction dépendant uniquement du degré d'avancement de la réaction de réticulation (x):

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \cdot x}{1 - (1 - \lambda) \cdot x} \quad (4.1)$$

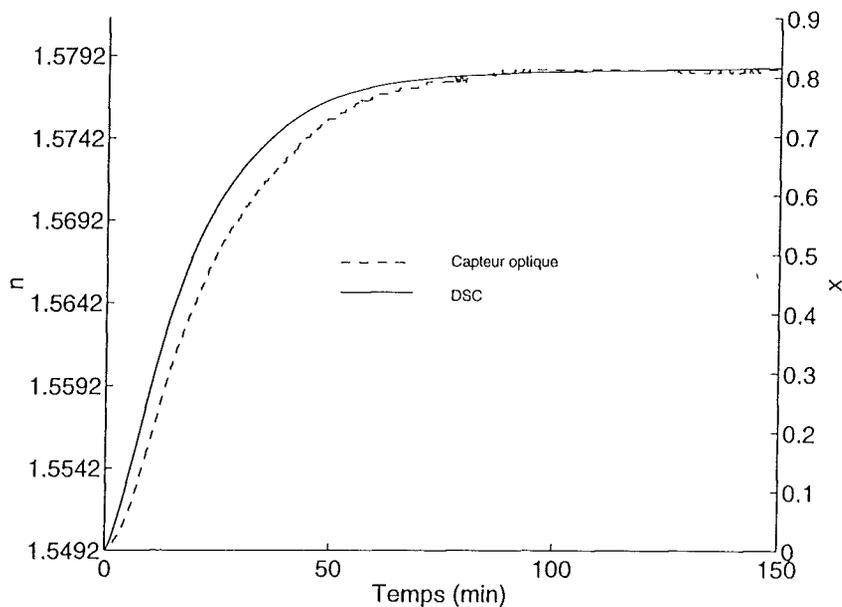


FIG. 4.6: Comparaison de l'indice de réfraction et du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps à 70 ° C

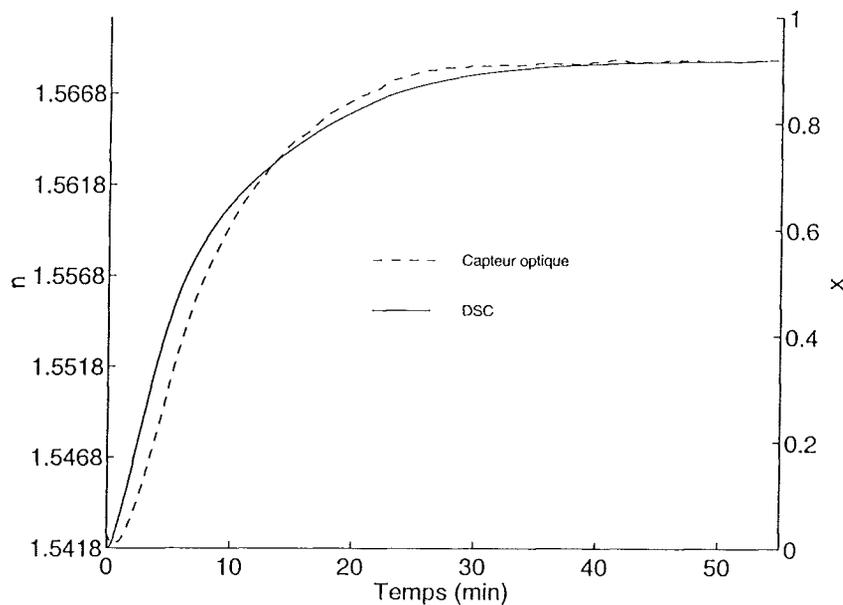


FIG. 4.7: Comparaison de l'indice de réfraction et du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps à 90 ° C

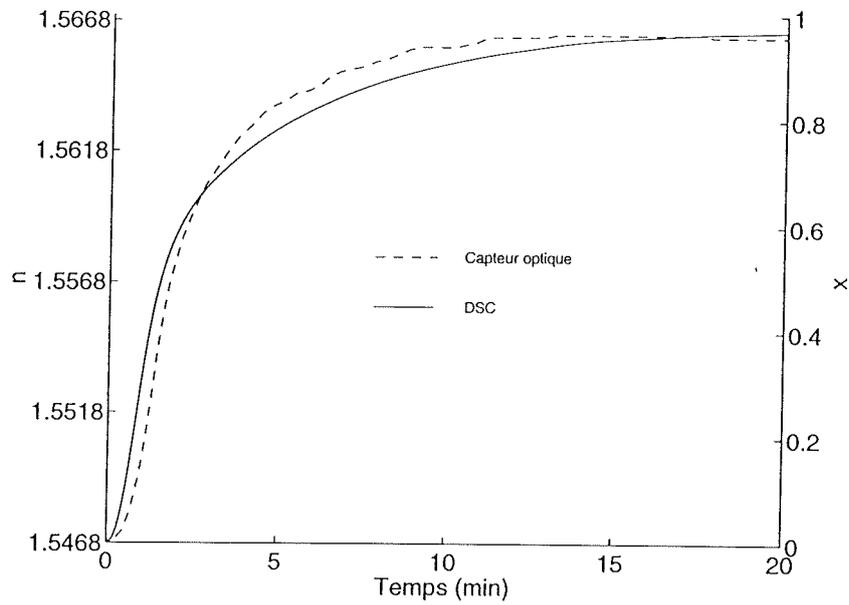


FIG. 4.8: Comparaison de l'indice de réfraction et du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

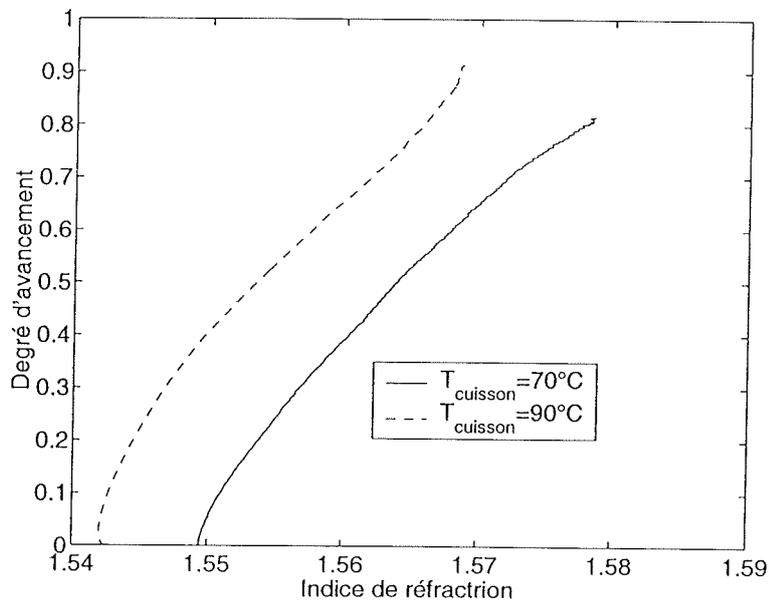


FIG. 4.9: Degré d'avancement de la réaction en fonction de l'indice de réfraction ($T_{\text{cuisson}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Température (°C)	70	90	120
x	0,81	0,92	0,97
$n (T_{cuisson})$	1,5778	1,5691	1,5654
$\pm\sigma$	$\pm 6,5 \cdot 10^{-4}$	$\pm 6,7 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,6 \cdot 10^{-4}$
$n (T_{ambiante})$	1,5823	1,5784	1,5738
$\pm\sigma$	$\pm 5,7 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	$\pm 4,35 \cdot 10^{-4}$

TAB. 4.1: Indice de réfraction et degré de réticulation en fin de réaction

Où T_{g0} et $T_{g\infty}$ sont respectivement les transitions vitreuses du système avant réaction et après réaction complète. Le paramètre λ est significatif des mécanismes de réaction. Pichaud [57] montre le bien fondé de cette relation et détermine ces paramètres pour des systèmes DGEBA/IPD possédant un indice de polycondensation commun $n = 0,15$. L'estimation de ces paramètres est reportée sur le tableau 4.2. On peut calculer désormais la température de transition vitreuse pour un système dont on connaît le degré de réticulation. Le passage de cette transition est associé à une variation du coefficient d'expansion thermique et marque donc un changement de pente dans la relation indice / température [58].

A partir des mesures d'indice, à la température de polymérisation et à l'ambiante reportées sur le tableau 4.1, on peut tracer les droites correspondant à l'évolution de n en fonction de la température en dessous de T_g , pour deux systèmes: l'un polymérisé à 70 °C et l'autre à 90 °C (voir figure 4.10(b)). Ces deux systèmes se caractérisent par des degrés de réticulation différents et donc des T_g différentes. Les T_g sont déterminées à partir des mesures DSC en fin de réaction en utilisant l'équation 4.1. On connaît maintenant la température à partir de laquelle le changement de pente intervient. Il reste à déterminer un point théorique, au dessus de T_g , en l'absence de post-réaction. On calcul donc, à partir des mesures DSC, fibre optique et de la relation de Di-Benedetto [21], la courbe d'indice de réfraction en fonction de la température de transition vitreuse pendant une réaction à 90 °C (voir figure 4.10(a)). Cette courbe permet d'estimer à 90 °C, l'indice de réfraction d'un système dont la T_g est celle de la résine réticulée à 70 °C. On trouve que, pour une température de 90 °C, le système à une $T_g = 78 °C$ quand $n = 1,5663$. Il suffit ensuite de reporter ce point sur le diagramme de la figure 4.10(b). On remarque alors qu'il y a croisement des droites au dessus de T_g . Ce résultat met en évidence l'explication fournie par Enns et al [28], que nous avons évoquée à la section 2.2.1, sur la nature non équilibrée de l'état vitreux. Il apparaît clairement que, pour le système LY556 / IPD, les noeuds de réticulation réduisent le volume libre au dessus de T_g , mais gênent le compactage du réseau à l'état vitreux. A partir de ces constatations, on peut faire l'hypothèse, qu'avant la vitrification, la relation entre n et x est linéaire. Ensuite, il y aurait ralentissement de l'évolution de n par rapport à x .

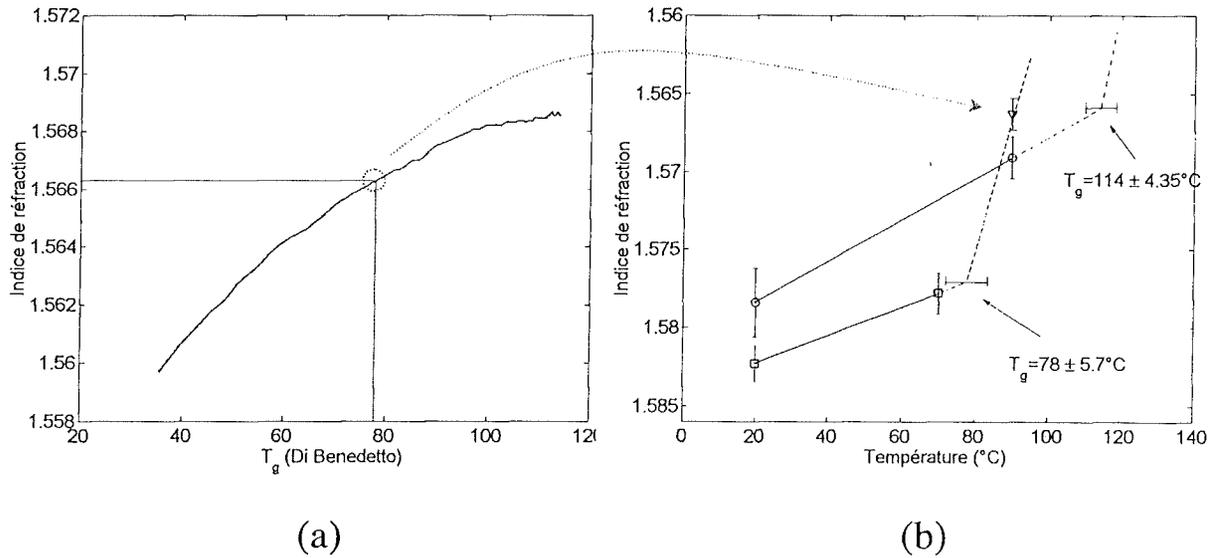


FIG. 4.10: (a) Indice de réfraction en fonction de la température de transition vitreuse lors d'une réaction isotherme à 90°C . (b) Indice de réfraction en fonction de la température pour deux systèmes de degré de réticulation différent. (□ système réticulé à 70°C . ○ Système réticulé à 90°C . ▽ Point théorique pour le système réticulé à 70°C en l'absence de post-réaction pendant la montée en température)

T_{g0}	$T_{g\infty}$	λ
$-41 \pm 2^\circ\text{C}$	$154 \pm 3^\circ\text{C}$	$0,35 \pm 0,04$

TAB. 4.2: Paramètres globaux des systèmes DGEBA/IPD d'indice de polycondensation $n=0,15$, pour l'application de la relation de Di Benedetto

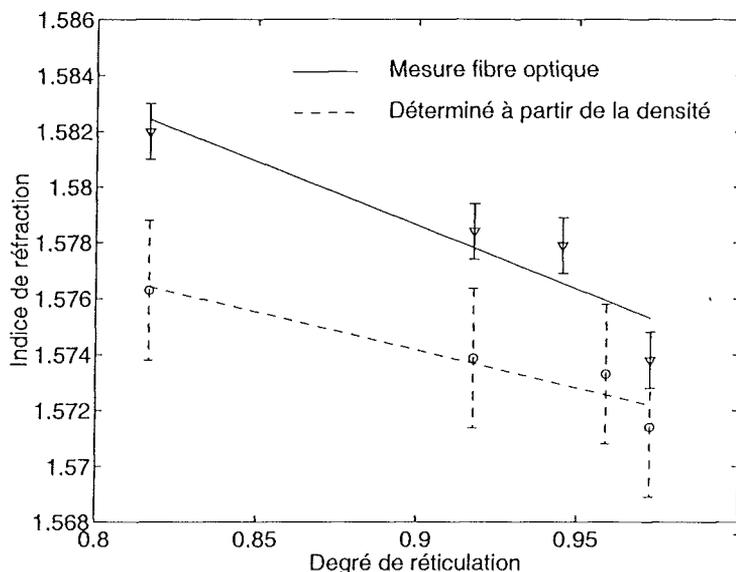


FIG. 4.11: Comparaison des indices de réfraction déterminés à partir de la mesure de la densité et à partir du capteur fibre optique, en fonction du degré de réticulation

4.2.4.2 Comparaison des valeurs d'indice théoriques et expérimentales

On se propose, afin de vérifier les mesures, de calculer les indices de réfraction à partir des mesures de densité des échantillons cuits à différentes températures. Pour cela, nous utilisons la relation de Lorentz-Lorentz, déterminée à la section 2.2.2. Cette relation s'écrit:

$$n_f = \sqrt{\frac{(2 \cdot M_{\text{époxy}} + M_{\text{amine}}) + 2 \cdot (2 \cdot R_{\text{époxy}} + R_{\text{amine}} + \Delta R) \cdot \rho_f}{(2 \cdot M_{\text{époxy}} + M_{\text{amine}}) - (2 \cdot R_{\text{époxy}} + R_{\text{amine}} + \Delta R) \cdot \rho_f}} \quad (4.2)$$

Avec $2 \cdot M_{\text{époxy}} + M_{\text{amine}} = 935,2$ et $2 \cdot R_{\text{époxy}} + R_{\text{amine}} + \Delta R = 270 \pm 1$. La figure 4.11 montre que les valeurs d'indice calculées avec la relation de Lorentz-Lorentz présentent un écart moyen $\Delta n = 0,0018$ par rapport aux indices mesurés avec le capteur fibre optique. Ces résultats semblent montrer que l'indice de réfraction mesuré avec le capteur fibre optique à l'interface coeur /résine est supérieur à l'indice déterminé à partir d'une mesure globale de densité. Ce phénomène peut s'expliquer par les contraintes induites par le retrait physique lors du refroidissement de la résine. En effet, la différence de coefficient d'expansion thermique du verre F2 ($\alpha_{F2} = 8,2 \cdot 10^{-6}$) et de la résine ($\alpha_{\text{époxy}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$) [59] est assez conséquente. Wang [60] met clairement en évidence cette variation d'indice en photoélasticimétrie et révèle l'existence de contraintes résiduelles à l'interface résine / verre.

Conclusion

Cette première partie a mis en évidence la possibilité de suivre la réaction de réticulation d'un réseau époxy-amine avec un capteur fibre optique. Ce capteur, par son caractère intrinsèque, peut fournir une information en temps réel et in-situ pour le suivi des processus d'élaboration de composites à matrice thermodurcissable.

Le suivi de réticulation a révélé que la réponse du capteur dépendait de la densification du réseau macro-moléculaire mais également de la température de la résine. Des variations d'indices de $9,5 \cdot 10^{-5}$ ont pu être détectées. L'indice de réfraction fournit une cinétique de réaction en étroite relation avec le degré d'avancement mesuré en DSC. Cependant, l'indice mesuré en fin de polymérisation diminue quand le degré de réticulation augmente. Des mesures de densité ont confirmé ce résultat. Il apparaît que la densification de réseau est ralenti au passage de la transition vitreuse où les noeuds de réticulation gênent alors le compactage des chaînes. De plus, il semble que les valeurs d'indice mesurées à température ambiante, témoignent de contraintes résiduelles à l'interface fibre / résine. La mesure du degré de réticulation absolu ne peut donc pas être atteint directement avec l'indice de réfraction. La connaissance des propriétés volumiques de la résine devra nécessairement avoir fait l'objet d'une étude préalable.

Cette étude a montré que ce capteur fibre optique original, peut fournir une information in-situ et en temps réel, sur la cinétique de réaction de réseau époxy-amine. Il promet, également, d'être très utile dans l'étude des propriétés volumiques des résines thermodurcissables. En revanche, le système de détection peut encore être amélioré. En effet, le suivi sous plusieurs angles d'injection pourrait permettre d'accroître la sensibilité sur toute la gamme d'indice parcourue par la résine pendant la polymérisation. Un effort pourra également être produit sur les méthodes d'optimisation, de manière à s'affranchir de l'étape de calibrage. Des résultats encourageants ont été obtenus avec l'utilisation de méthodes de minimisation quasi-newtonniennes. La mesure de la température au plus près de l'interface fibre / époxy permettrait d'identifier clairement les variations de densité imputables à la création de noeuds de réticulation. Un tel système pourrait utiliser, par exemple, l'effet Bragg-grating, bien connu dans les mesures des déformations et de la température par fibre optique [61, 62]. Enfin, la configuration du capteur permet aisément d'imaginer une étude en lumière poly-chromatique, afin de suivre les variations des bandes d'absorption des espèces chimiques mises en jeu dans la réaction de réticulation et ainsi à accéder directement au degré de réticulation absolu.

Chapitre 5

Détection ultrasonore

Introduction

Les méthodes de caractérisation ultrasonore présentent l'avantage de fournir une évaluation des caractéristiques mécaniques des matériaux de manière non destructive. Elles sont particulièrement intéressantes pour l'étude des polymères car elles sollicitent leur comportement viscoélastique linéaire. L'onde ultrasonore génère, en effet, une déformation de très faible amplitude. De plus, elles semblent adaptées au suivi de cuisson des thermodurcissables de l'état liquide, jusqu'à l'état solide. Nous nous limiterons dans ce travail à l'étude de la propagation des ondes longitudinales.

5.1 Mécanique de propagation des ondes ultrasonores

Le principe fondamental de la dynamique permet d'écrire l'équation de propagation d'une onde pour une excitation harmonique longitudinale dans un milieu viscoélastique de densité ρ et de module longitudinal complexe M^* :

$$\rho \frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial z^2} = M^* \frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial t^2}$$

où u est le déplacement des particules dans la direction z . La solution de cette équation différentielle est harmonique et à la fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$, elle est de la forme:

$$u(z, t) = u(0) \cdot \exp(i\omega t + (\alpha - \frac{i \cdot \omega}{V}))$$

avec α et V , l'atténuation et la vitesse des ondes longitudinales et ω la pulsation de l'onde acoustique. En introduisant cette dernière expression $u(z, t)$ dans l'équation différentielle et après l'approximation $\omega \ll 1$ aux fréquences ultrasonores, on détermine le module longitudinal complexe $M^* = M' + i \cdot M''$ en fonction de l'atténuation et de la vitesse de l'onde acoustique :

$$M' = \rho \cdot V^2 \tag{5.1}$$

$$M'' = \frac{2 \cdot \rho \cdot v^3 \cdot \alpha}{\omega} \quad (5.2)$$

Nous considérerons dans ce travail une géométrie particulière liée à la mise en oeuvre des résines thermodurcissables qui peut-être appliquée la plupart du temps dans le suivi de réticulation par ondes longitudinales ultrasonores. On considère un élément dont l'épaisseur (direction z) est faible au regard des autres dimensions. Si cet élément est sollicité en traction ou compression suivant son épaisseur, les déformations suivant les directions orthogonales x et y peuvent être considérées nulles. Le module complexe M^* qui est une combinaison linéaire du module de compressibilité K^* et du module de cisaillement G^* s'écrira alors de la façon suivante [63] :

$$M^* = K^* + \frac{4}{3}G^* \quad (5.3)$$

Les paramètres de propagation des ondes longitudinales (ou de compression) nous donneront donc "seulement" une information globale sur les propriétés mécaniques de la résine. L'utilisation d'une onde dite transversale aurait permis d'accéder directement au module de cisaillement. Néanmoins, l'implication du module de compressibilité dans la mesure permettra à l'onde ultrasonore de se propager dès l'état liquide.

5.2 Etat de l'art

Le suivi de réaction des résines thermodurcissables par ultrasons correspond à une demande très ancienne des industriels. En 1952 Sofer et al [64] décrivaient déjà des variations caractéristiques de la vitesse et de l'atténuation des ondes longitudinales ultrasonores pendant le processus de polymérisation d'une résine polyester commerciale (Laminac 4116). Le but avoué de ces chercheurs était alors de déterminer le degré de réticulation pendant la réaction, pour un contrôle actif du processus de fabrication. De nombreux travaux ont porté sur cet aspect, notamment au niveau de la modélisation et de la relation propriétés ultrasonores et cinétiques. Winfree et al [65] ont tenté d'apporter une réponse théorique par l'application du principe d'additivité des contributions au module des différents groupes moléculaires. Bien qu'ils ne comparassent pas le degré de réticulation, ainsi déterminé à des mesures expérimentales, ils semblaient montrer que les paramètres cinétiques issus de la vitesse des ondes longitudinales étaient réalistes. Cependant, White et al [66] exprimeront plus tard la difficulté d'établir cette relation lors d'essais à température variable. Il remarque, en effet, en comparant des mesures DSC et ultrasonores, que l'évolution des propriétés mécaniques de la résine commence à être réellement significative alors que la réaction est déjà avancée de manière non négligeable. D'autre part, Lindrose [67] et Tuegel [68] ont choisi d'étudier la réponse ultrasonore d'un point de vue plus macroscopique en vue d'une description mécanique du système en évolution. Ils utilisent la théorie de la viscoélasticité linéaire en sollicitation sinusoïdale pour mettre en évidence la possibilité d'accéder à des caractéristiques mécaniques permettant, par exemple, d'évaluer les contraintes internes

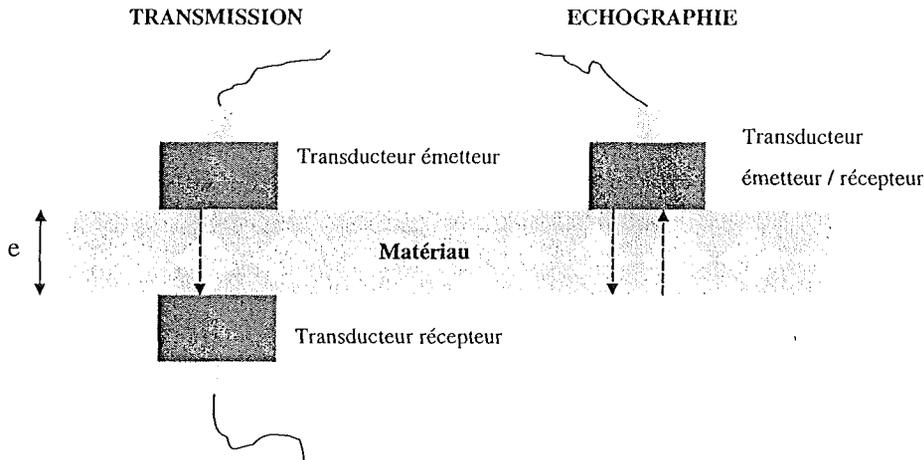


FIG. 5.1: Mesure ultrasonore en transmission et en échographie

induites par le retrait de la résine. Plus récemment Rath et al [69] ont montré, lors de suivis de cuisson de composites en RTM (resin transfer moulding), que la vitesse et l'atténuation des ondes ultrasonores sont sensibles à de nombreux paramètres du matériau. Il remarque, en effet, avec cette technique, que le cycle de cuisson est affecté par le taux de charges, le vieillissement de la résine (thermiquement accéléré), le taux d'humidité et la quantité de durcisseur.

Deux techniques de mesures sont largement utilisées dans le suivi de polymérisation: l'échographie et la transmission ultrasonores (figure 5.1). Elles consistent à mesurer le temps de passage d'une impulsion dans un matériau et la diminution de signal associée. Le temps de passage τ rapporté à l'épaisseur traversée $d = e$ ou $d = 2e$ correspond à la vitesse de propagation de l'onde V . La diminution du signal est en relation avec l'atténuation relative $\Delta\alpha$.

$$V = \frac{\tau}{d} (m.s^{-1})$$

$$\Delta\alpha = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) \frac{1}{d} (Neper.m^{-1})$$

Des capteurs de ce type sont commercialement disponibles et leur utilisation dans le suivi du processus de fabrication des composites a été rapportée dans quelques publications [70, 71].

Quelques techniques sont toutefois plus originales. On retiendra les travaux de Whitney et al [72] sur la spectroscopie ultrasonore résonante. Il s'agit, dans ce cas, d'exciter un support sur lequel est posé le composite pendant la cuisson. Ce plateau est connecté à un transducteur émetteur / récepteur, de forte puissance. Il caractérise ainsi le déplacement des résonances à l'interface plateau / composite de 78 à 83 kHz. Ces résonances sont liées à la vitesse des ondes ultrasonores. Une autre technique de génération et de réception d'ondes ultrasonores a été étudiée par Dorigi et al [73]. La source est composée d'une fibre optique qui délivre des impulsions de forte puissance lumineuse sur le plateau d'un

moule chauffant. Les ondes ultrasonores sont alors générées par effet thermique (dilatation et contraction d'une plaque d'aluminium). Le récepteur est un capteur fibre optique intrinsèque immergé dans le composite (interféromètre de Fabry-Perrot). Ce système fournit la vitesse et l'atténuation des ondes ultrasonores avec le double avantage de pouvoir être utilisé à très haute température et de permettre une mesure distribuée.

On regrettera toutefois dans toutes ces publications, le manque d'interprétation des résultats ultrasonores au niveau des transitions de phases, gélification et vitrification.

5.3 Etude du capteur piézo-électrique

Introduction: capteur in situ

Le système présenté dans cette étude est basé sur l'effet actionneur / capteur d'une céramique piézo-électrique. La taille de cet élément permet aisément de l'insérer à la structure des composites pendant leur élaboration. La caractérisation ultrasonore se fera donc de manière in situ et pourra servir au contrôle en temps réel du processus de fabrication. De plus, intégré à la structure, il continuera à fournir des informations tout au long du cycle de vie du matériau: vieillissement, localisation de choc. Les possibilités d'un tel capteur ont déjà été publiées par Jayet et al [9, 8]. Le développement théorique complet concernant l'analyse de la réponse du capteur a fait l'objet de deux thèses de doctorat [11, 10].

5.3.1 Principe de mesure

L'approche choisie dans ce travail consiste à étudier l'impédance électrique de la céramique piézoélectrique. Quand une telle céramique est sollicitée électriquement, elle se déforme suivant son épaisseur (vibration axiale) ou suivant son rayon (vibration radiale). L'impédance électrique, mesurée à ses bornes, traduit ses déformations. Lorsque cette céramique est placée dans un milieu viscoélastique, ses déformations sont alors dépendantes des propriétés mécaniques de ce milieu. C'est donc la mesure puis la modélisation de l'impédance électrique qui permettra une caractérisation mécanique de la résine.

5.3.2 Modélisation

On utilise dans cette étude des disques piézo-électriques de faible épaisseur par rapport à leurs diamètres. Ainsi, les modes de vibrations axiale et radiale se situent dans des domaines fréquentiels différents. La modélisation de l'impédance due à la déformation axiale de la céramique a été choisie. On considère alors que la seule déformation possible est dirigée selon l'axe perpendiculaire à la céramique. Les grandeurs physiques qui caractérisent ce système seront donc nulles en dehors de cet axe. L'approche géométrique unidimensionnelle (figure 5.2) considère le disque piézoélectrique en contact avec deux milieux de dimensions finies, eux-mêmes couplés à des milieux semi-infinis. Pour chaque milieu, le modèle tient

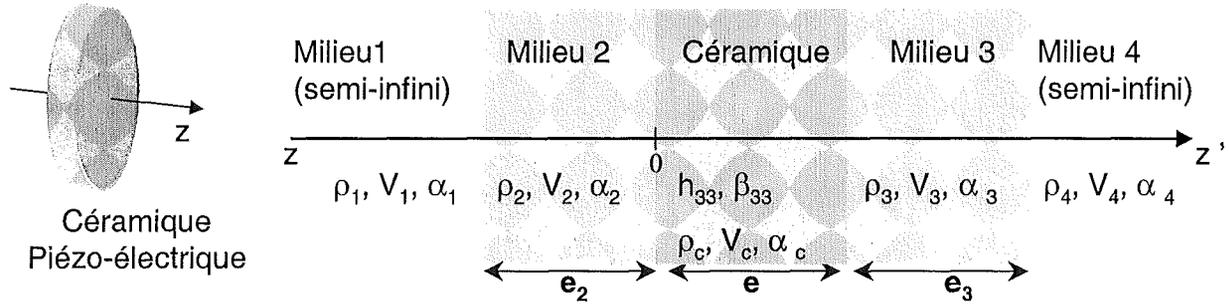


FIG. 5.2: Géométrie du modèle unidimensionnel. ρ : densité, V : vitesse de l'onde longitudinale, α : atténuation de l'onde acoustique, h_{33} : constante piézoélectrique dans la direction ZZ' , β_{33} : constante diélectrique.

compte des paramètres acoustiques (vitesse et atténuation) ainsi que de la densité et de l'épaisseur.

L'impédance aux bornes de la céramique est calculée à partir des équations fondamentales de la piézoélectricité et de l'équation de propagation d'une onde dans un milieu viscoélastique. Elles s'écrivent dans le domaine de Laplace :

$$\Delta V = h_{33}(U(e, p) - U(0, p)) + \beta_{33} \cdot \frac{e}{S} \cdot \frac{I(p)}{p}$$

U est le déplacement des particules dans la direction z , β_{33} et h_{33} les constantes diélectrique et piézoélectrique, S la surface du disque, I le courant d'excitation et ΔV la différence de potentiel aux bornes de la céramique.

$$U(z, p) = -\frac{1}{k^2} \cdot \frac{\partial^2 U(z, p)}{\partial z^2}$$

Avec $k = \frac{\omega}{V(\omega)} - i \cdot \alpha(\omega)$ le nombre d'onde, ω la pulsation et p l'opérateur de Laplace. La résolution de l'équation différentielle se fait de manière classique. Les constantes d'intégration sont calculées en utilisant la continuité des déplacements et des contraintes aux interfaces. Les détails du calcul sont présentés dans l'annexe A. Ce modèle a été programmé sous Matlab. Un module d'optimisation permet d'accéder aux paramètres inconnus par ajustement des courbes théoriques sur les données expérimentales.

5.3.3 Validation du modèle

5.3.3.1 Montage expérimental

La céramique utilisée dans cette étude est une PZT5A de Vernitron. Un dispositif a été réalisé de manière à utiliser le capteur aisément, sans que les connexions électriques ne viennent gêner le couplage, avec la possibilité de le réutiliser après un suivi de réticulation. L'élément piézo-électrique est inséré dans un support en acier et fixé à la colle époxy (voir

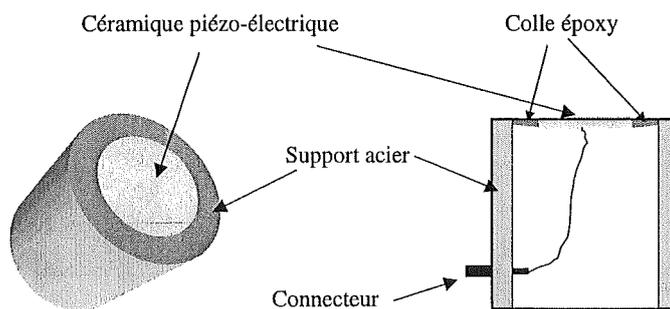


FIG. 5.3: Montage du capteur piézo-électrique

figure 5.3). Le contact électrique entre la face supérieure de la céramique et le support métallique est assuré par une résine conductrice.

5.3.3.2 Mesure et simulation de l'impédance électrique

La fréquence principale de résonance axiale de la céramique utilisée est 2,2 MHz. Toutes les mesures d'impédance seront réalisées entre 2 et 2,5 MHz. On considérera que les matériaux étudiés ne sont pas dispersifs sur cette gamme de fréquence. Les paramètres de la céramique piézoélectrique sont, dans un premier temps, déterminés à partir de la fiche technique du fabricant. Ensuite, on mesure son impédance électrique dans l'air (milieu de propriétés acoustiques connues). Les paramètres sont alors optimisés par ajustement des courbes théoriques sur les données expérimentales (figure 5.4). Le comportement de la céramique est donc modélisé dans notre configuration expérimentale. On couple à la céramique différents matériaux : nylon, glycérine, acier. Les réponses des systèmes étudiés sont présentées sur la figure 5.5 (configuration air/ céramique/ nylon/ air) et la figure 5.6 (configuration air/ céramique/ glycérine/ acier/ air). Les courbes théoriques sont calculées par optimisation des valeurs de l'atténuation et de la vitesse. Les valeurs ainsi déterminées sont en bon accord avec la littérature.

On note une bonne concordance des spectres théoriques et expérimentaux. L'écart type sur la détermination des paramètres est de 4 m/s pour la vitesse et de 2 Np/m pour l'atténuation. Les modulations en fréquence, identifiables de la même manière sur les courbes théoriques et expérimentales, traduisent les résonances des milieux de dimensions finies. Ces résonances sont marquées par un pic quand elles sont éloignées de la fréquence de résonance de la céramique. Elles sont marquées par une déformation du pic de résonance de la céramique quand elles se situent dans le même domaine fréquentiel. L'atténuation est déterminée par la hauteur de ces pics. Les fréquences de résonance ne sont affectées que par la vitesse des ondes longitudinales et l'épaisseur des milieux de dimensions finies. Ces résultats permettent de valider le modèle quand l'impédance de la céramique est étudiée dans son mode principal de vibration axiale. On peut maintenant, déterminer les paramètres acoustiques d'un milieu inconnu par ajustement des courbes expérimentale et théorique. Il faudra, cependant, initier l'optimisation en choisissant des paramètres ultrasonores proches

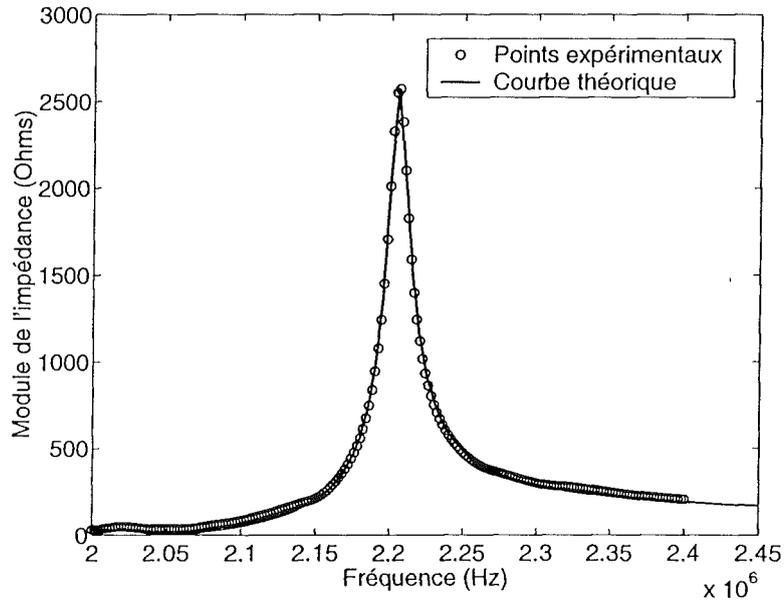


FIG. 5.4: Impédance électrique de la céramique dans l'air

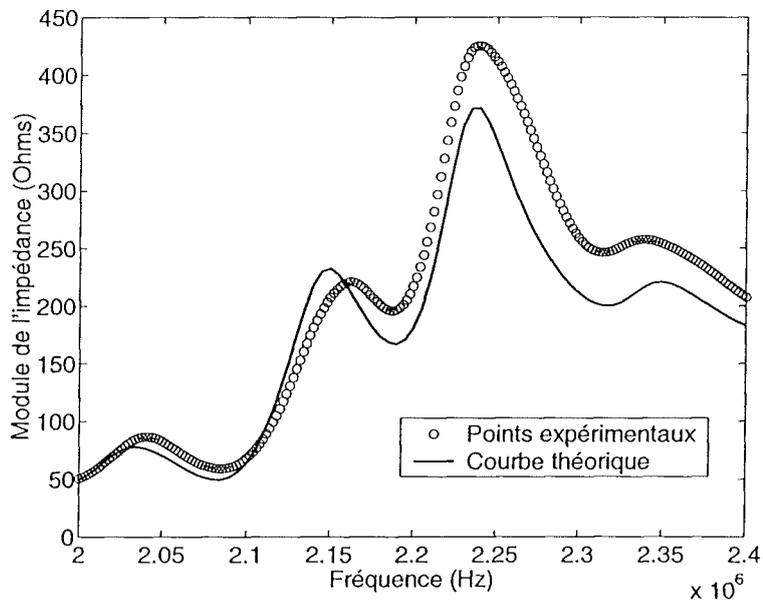


FIG. 5.5: Impédance électrique de la céramique dans la configuration air / Implant / nylon / air

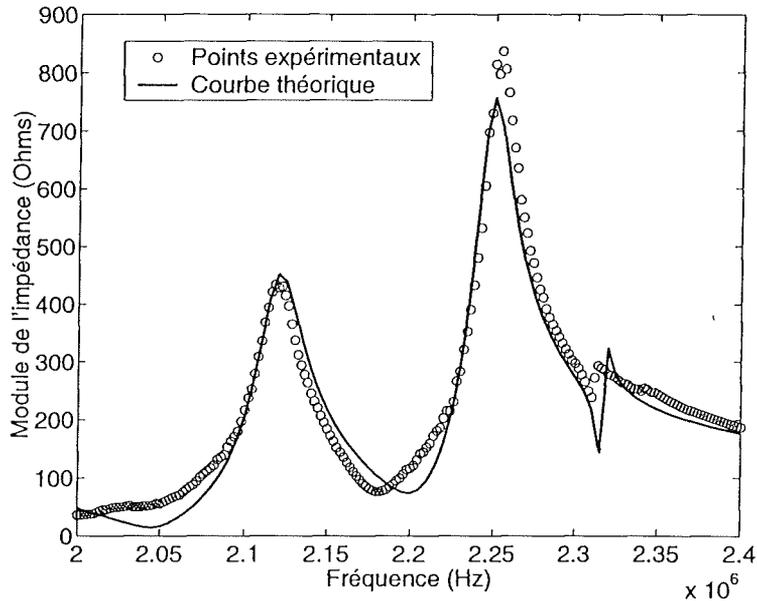


FIG. 5.6: Impédance électrique de la céramique dans la configuration air / Implant / glycérine / acier

de la réalité pour que le calcul ne diverge pas vers une solution erronée.

5.3.3.3 Nombre de résonances - Temps d'acquisition

Il est à noter que, plus le nombre de résonances sera important sur une même plage de fréquence, plus les conditions initiales devront être proches de la solution et ce pour que l'optimisation détermine des paramètres corrects, correspondant au minimum minorum de la fonction de minimisation. Or, pour une lame aux faces parallèles, les fréquences de résonances obéissent à la formule [74]:

$$f_r = m \cdot \frac{V}{2 \cdot e} \quad (5.4)$$

m étant un entier. On remarque alors que les fréquences de résonance dépendent de la vitesse V et que leur nombre est d'autant plus important que l'épaisseur e est élevée. Pour le suivi de réticulation, il faudra donc adapter le temps d'acquisition de l'impédance de manière à ne pas avoir de trop grand écart de vitesse entre deux mesures. Ainsi la détermination de la vitesse et de l'atténuation pourra s'effectuer en choisissant les résultats de l'optimisation précédente comme paramètres initiaux.

5.4 Suivi ultrasonore de la polymérisation

5.4.1 Mesure de l'impédance

Une épaisseur de résine de 3 mm est placée sur la face supérieure du capteur piézo-électrique dans un moule chauffant. La configuration est alors la suivante : air / céramique / résine / aluminium / air. Les caractéristiques de la céramique étant dépendantes de la température, le moule est préalablement chauffé. On mesure alors l'impédance de l'élément piézo-électrique dans l'air, à la température du test. Dès l'introduction de la résine, l'impédance est mesurée en fonction du temps. On peut voir sur la figure 5.7 l'évolution de cette impédance en fonction du temps de polymérisation à 120 ° C. On note la progression d'un pic de résonance à partir de 6 min, des basses vers les hautes fréquences, avec une amplitude croissante. Ce phénomène semble traduire l'augmentation de la vitesse ainsi que la diminution de l'atténuation pendant la polymérisation. De 0 à 6 min, la disparition des pics modulant le pic de résonance de la céramique témoigne d'une augmentation très importante de l'atténuation de la résine.

5.4.2 Calculs de V et α

La vitesse, l'atténuation, les constantes diélectrique et piézoélectrique de la céramique sont déterminées à partir de la mesure de l'impédance, dans l'air et à la température du test. Il reste à calculer, pour chaque spectre, les valeurs de vitesse et d'atténuation des ondes longitudinales de la résine. Un programme, basé sur le modèle décrit précédemment, a été écrit pour effectuer ce calcul automatiquement. Il est à noter que l'augmentation de la densité pendant la réaction de réticulation est négligée dans le calcul. On remarque, en effet, qu'une variation de 3% de la densité donne une variation des paramètres optimisés de 0,03% pour la vitesse et de 1,2% pour l'atténuation. L'épaisseur de résine restant constante pendant la mesure, l'optimisation peut s'effectuer uniquement sur la vitesse et l'atténuation. La figure 5.8 montre les courbes expérimentale et théorique caractéristiques de l'état liquide en début de polymérisation. Les pics de résonance, associés à la résine et à la plaque supérieure du moule sont bien visibles. La courbe théorique s'ajuste correctement aux points expérimentaux. En revanche, on remarque sur la figure 5.9 la disparition des pics de résonance. Dans cette zone de forte atténuation, il n'est alors plus possible, avec le calcul d'optimisation, de déterminer de manière précise les paramètres ultrasonores de la résine. Finalement, les pics de résonance réapparaissent et il est à nouveau possible d'accéder à la vitesse et à l'atténuation de la résine. La figure 5.10 est représentative de l'impédance mesurée en fin de réaction.

5.4.3 Résultats

La figure 5.11 présente les résultats de l'ensemble des calculs pour un suivi de réticulation à 120 ° C. Les valeurs d'atténuation et de vitesse proches de $t=5$ min sont manquantes en raison de l'imprécision de la mesure dans cette zone. Le lissage des points expérimentaux

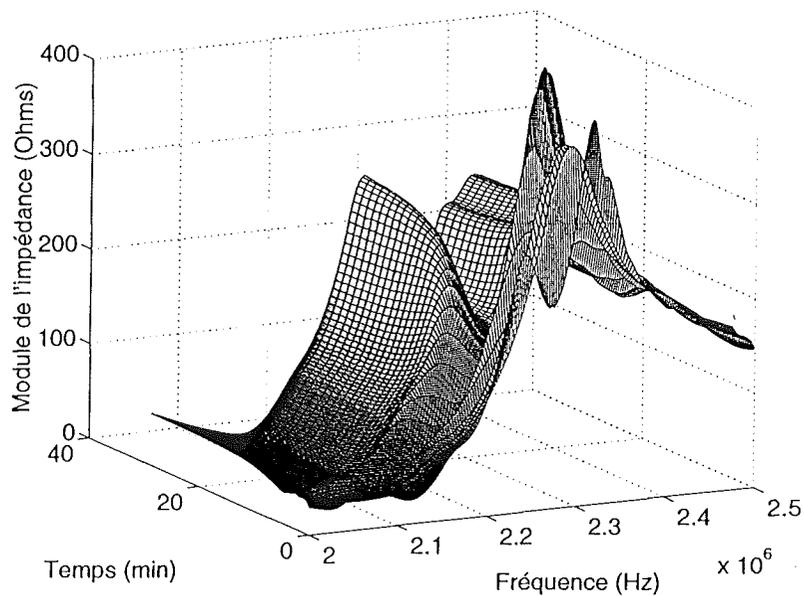


FIG. 5.7: Spectre de l'impédance électrique de la céramique, en fonction du temps de polymérisation ($T=120^{\circ}\text{C}$), dans la configuration air / céramique / époxy / aluminium

permet toutefois de mettre en évidence la forme du pic. On remarque alors que la courbe de vitesse présente deux points d'inflexion associés à deux pics d'atténuation. Ces évolutions caractéristiques ont déjà été observées avec d'autres techniques de détection ultrasonore [64, 66]. Cependant, aucune tentative d'explication n'a été fournie. La suite de ce travail sera consacrée à l'étude de ces phénomènes en s'attachant à faire le lien avec les transitions de gélification et de vitrification.

Conclusion

Le suivi ultrasonore de la réticulation des résines thermodurcissables apparaît d'un grand intérêt. On note effectivement des variations importantes de la vitesse et de l'atténuation des ondes mécaniques au cours de la polymérisation. Un capteur basé sur le principe récepteur / actionneur d'un élément piézo-électrique a été développé. Cette technique fournit, par résolution d'un problème inverse basé sur un modèle analytique de l'impédance électrique, une évaluation des propriétés ultrasonores du milieu couplé à la céramique. Le traitement mathématique permet d'évaluer les résonances (hauteur et fréquence des pics) de la lame à faces parallèles, constituée par la résine, dans la fenêtre spectrale correspondant aux vibrations axiales de l'élément piezo-électrique. Cependant, lors du suivi de la réticulation du système LY556 / IPD, l'apparition d'une forte atténuation du système a été observée et gêne temporairement le traitement du signal. De plus, plusieurs pics sur la courbe d'atténuation ont été observés. Ces pics sont associés à des augmentations brutales

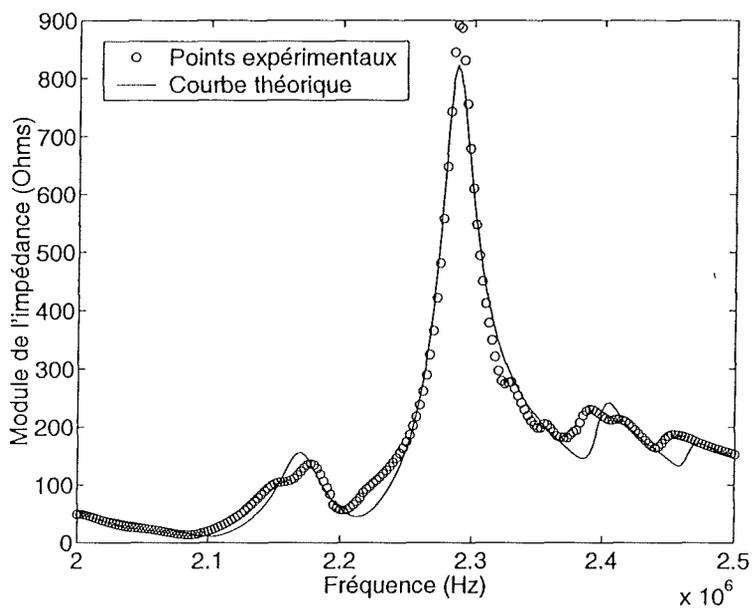


FIG. 5.8: Impédance mesurée en début de réticulation à $t=3$ min

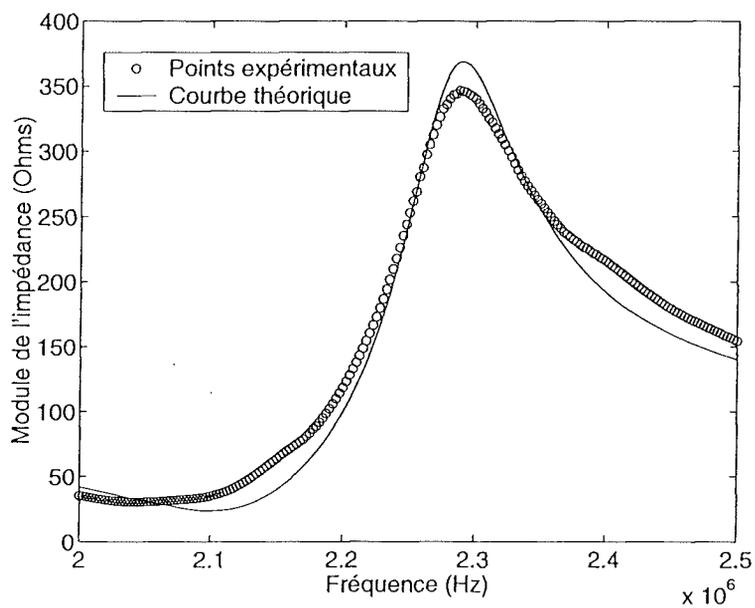
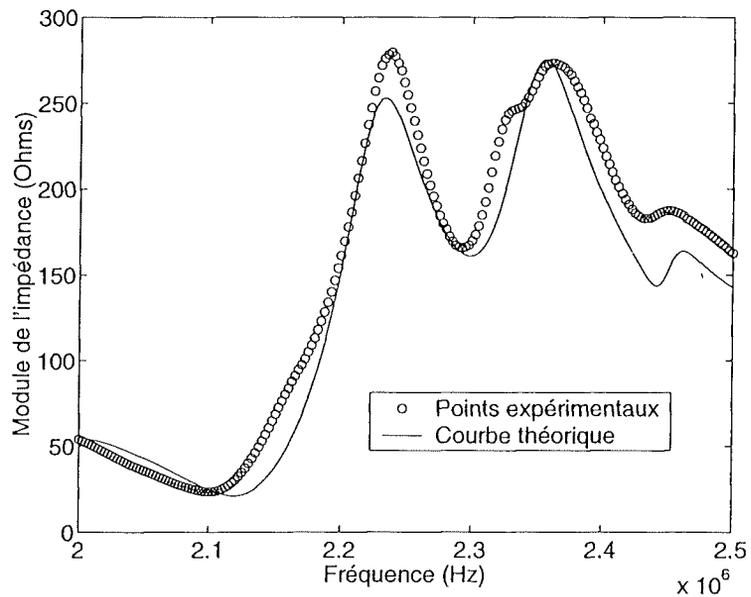


FIG. 5.9: Impédance mesurée à $t=5$ min

FIG. 5.10: Impédance mesurée en fin de réticulation à $t=30$ min

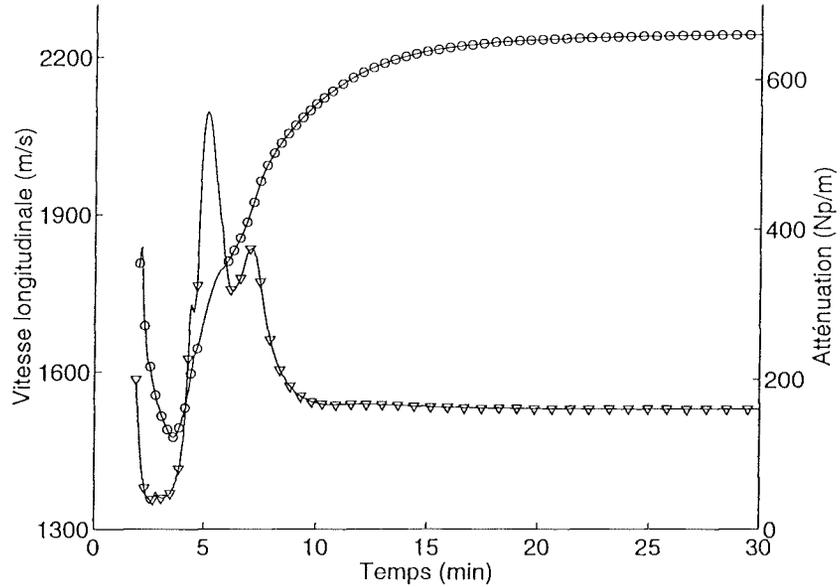


FIG. 5.11: Vitesse et atténuation des ondes longitudinales de la résine en polymérisation ($T=120^{\circ}\text{C}$) déterminées par ajustement des courbes théorique et expérimentale

de la vitesse de propagation. Il reste à comprendre les mécanismes physiques de la réaction de réticulation qui pourraient être à l'origine de ces phénomènes.

Chapitre 6

Capteur Microdiélectrique

Introduction

Parmi tous les systèmes capables de fournir une information in situ et en temps réel sur la réticulation des résines thermodurcissables, les capteurs diélectriques semblent faire l'objet de la plus importante attention. La littérature à ce sujet est abondante et apporte de nombreuses réponses quant au comportement diélectrique des systèmes réactifs dans leurs différentes configurations physico-chimiques. Nous nous attacherons ici à rassembler les résultats les plus significatifs de manière à interpréter nos mesures micro-diélectriques.

6.1 Comportement diélectrique des polymères

Lorsque un matériau diélectrique est placé dans un champ électrique, il s'établit des phénomènes de polarisation et de conduction. L'analyse du déphasage entre la tension d'entrée V et le courant de sortie I , ainsi que la mesure de l'amplitude de ce courant, permet de déterminer la réponse diélectrique de l'échantillon. Le courant de sortie se décompose en une composante capacitive et résistive :

$$I = I_c + I_p = (i \cdot \omega \cdot C + G)V$$

avec C la capacité et G la conductance. Ces courants de charge I_c et de perte I_p sont relatifs à la permittivité complexe du diélectrique : $\varepsilon = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon''$. La permittivité ε' et le facteur de perte ε'' s'expriment de la façon suivante :

$$\varepsilon' = \frac{C(\omega)}{C_0}$$

$$\varepsilon'' = \frac{G(\omega)}{\omega \cdot C_0}$$

Avec C_0 la capacité à vide d'un condensateur.

Quatre phénomènes peuvent participer à la réponse diélectrique d'un polymère :

Migration des porteurs de charges Les résidus de synthèse, même en faible quantité [15], du type Na^+ et Cl^- , liés au processus d'élaboration des DGEBA semblent être à l'origine de la migration des porteurs de charges. Bien qu'on s'accorde à attribuer une partie de la réponse diélectrique des résines époxy à ces déplacements ioniques, d'autres mécanismes comme le transfert protonique via les liaisons hydrogènes pourraient participer aussi à la conductivité des résines époxy [75].

Effet d'orientation des dipôles Sous l'action d'un champ électrique, des phénomènes d'orientations dipolaires apparaissent au niveau moléculaire. Quand ce champ est alternatif, les mouvements successifs d'orientation participent à la dégradation d'énergie en tant que pertes diélectriques. Ce phénomène de perte met en jeu les temps de relaxation propres des dipôles [76, 77].

Polarisation d'électrode L'interface diélectrique / électrode peut créer une barrière de potentiel due à l'accumulation de charges. Ce phénomène modifie la permittivité du diélectrique pour des fréquences faibles [78].

Polarisation interfaciale Ce phénomène apparaît dans les mêmes conditions que la polarisation d'électrode pour des matériaux hétérogènes. Ici, l'accumulation de charge se produit aux interfaces constituées par les différentes phases du matériau, de conductivité et de permittivité différentes.

6.2 Conductivité

Le paramètre choisi pour le suivi de réticulation est la conductivité. Elle se déduit des valeurs du facteur de perte et de la fréquence de mesure :

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \varepsilon''(\omega)$$

Avec ε_0 : permittivité du vide. La conductivité exprime l'imperfection du diélectrique. Deux mécanismes de pertes associés à ce paramètre vont nous intéresser: l'un lié à la conductivité ionique, l'autre lié à la dégradation d'énergie pendant la réorientation dipolaire des segments moléculaires. La conductivité ionique est prépondérante aux basses fréquences ainsi qu'aux faibles viscosités. Inversement, la conductivité est dominée par les temps de relaxation dipolaire aux hautes fréquences et lorsque la viscosité du système est élevée. Il est à noter que, contrairement à la conductivité ionique, la composante dipolaire est dépendante de la fréquence de mesure. Plusieurs méthodes permettent de discriminer ces deux types de conductivité [15, 75]. D'une manière générale, elles se basent sur le fait que la conductivité est d'origine ionique quand elle est indépendante de la fréquence:

$$\varepsilon_0 \cdot \omega_1 \cdot \varepsilon''(\omega_1) = \varepsilon_0 \cdot \omega_2 \cdot \varepsilon''(\omega_2) = \dots = \text{constante}$$

6.2.1 Conductivité ionique

La conductivité peut être reliée à la viscosité de cisaillement en dessous du point de gel. Dans le cadre d'études visant à contrôler la mise en oeuvre de composites par RTM (resin transfert moulding), il a été montré [79, 7] que l'on pouvait établir une corrélation entre ces deux paramètres pour un degré de conversion inférieur à 0,5. Cette corrélation est effectuée à l'aide de la loi de Valden [80]:

$$\sigma = K \cdot \eta^{-m} \quad (6.1)$$

Avec η la viscosité de cisaillement, K et m des constantes. Les travaux de Koike [81] donnent une signification physique au paramètre m qui représenterait le rapport de la mobilité segmentaire par rapport à la mobilité ionique. Pour un système similaire au nôtre (DER330/IPD) Pichaud [7] montre que m est indépendant de la température et donc que le mécanisme de transport des porteurs de charges est uniquement d'origine ionique. En revanche, Mathieu [6] montre une dépendance de m avec la température pour des systèmes époxy-amine différents. Friedrich [5], étudiant ces mêmes systèmes avec la technique "Time-of-Flight", émet l'hypothèse d'une diminution de la concentration en porteurs de charges au cours de la réaction de réticulation. Quelques modèles basés sur des relations empiriques [82, 83] proposent de relier la conductivité ionique à l'avancement de la réaction. Ces modèles fonctionnent correctement pour un système donné mais aucune relation universelle n'a encore été déterminée.

6.2.2 Conductivité dipolaire

La dégradation d'énergie due aux mouvements des dipôles est liée aux temps de relaxation de ces derniers. Au fur et à mesure que la réaction avance la mobilité moléculaire se réduit et les temps de relaxation augmentent. Quand le temps de relaxation moyen atteint la période d'observation, il y a rotation complète de la molécule [84]. Ce phénomène se caractérise par un pic sur les courbes de conductivité d'origine dipolaire. A chaque fréquence est attribuée une taille de molécule. Bien qu'il ait été soumis à quelques polémiques, ce processus de relaxation est maintenant clairement attribué au phénomène de vitrification [85]. On notera cependant qu'aucun phénomène diélectrique particulier n'accompagne la gélification.

Le modèle classique de Debye peut être appliqué aux résines époxy pendant la réaction de réticulation. La permittivité et le facteur de perte s'écrivent alors de la façon suivante:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6.2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6.3)$$

Avec, ε_s et ε_{∞} les permittivités électriques statique et infinie, τ le temps de relaxation dipolaire et ω la pulsation. On remarque que le facteur de perte (et donc la conductivité

d'origine dipolaire) présentera un maximum pour:

$$\omega\tau = 1 \quad (6.4)$$

Au cours de la réticulation, les pics sur les courbes de conductivité nous informent donc des temps de relaxation dipolaire.

6.3 Suivi diélectrique de la polymérisation

6.3.1 Conditions expérimentales

Le système de mesure utilisé dans cette étude est commercialement disponible. Il s'agit d'un appareil Micromet Eumetric system III. Le capteur est composé d'électrodes interdigitées (figure 6.1), espacées de 0,6 mm et insérées dans un matériau isolant. Ce capteur TMS (Tool Mount Sensor) est conçu pour s'adapter aux appareils de mise en oeuvre des composites du type RTM ou SMC. Le moule et le capteur sont préalablement chauffés de manière à ne pas perturber la mesure.

6.3.2 Analyse de la réponse

On enregistre la conductivité de la résine dès son introduction dans le moule jusqu'à la fin de la polymérisation, à plusieurs fréquences (figure 6.2 et 6.3). Dans un premier temps la conductivité augmente avec la diminution de la viscosité suite à la mise en température de la résine. Ensuite, la conductivité chute, et traduit donc une augmentation de la viscosité. La réponse diélectrique est d'origine ionique tant que la conductivité reste indépendante de la fréquence. Cette conductivité ionique a été corrélée à la viscosité avec la loi de Valden (voir figure 6.4). On note que les paramètres de corrélation linéaire entre $\log_{10}(\sigma)$ et $\log_{10}(\eta)$ sont proches de ceux déterminés dans les travaux de Pichaud et Mathieu [57, 6].

On passe ensuite d'une conductivité d'origine ionique à une conductivité à la fois ionique et dipolaire. Chaque courbe, de 1 Hz à 3000 Hz, présente un pic survenant d'autant plus tôt que la fréquence est élevée. Ce phénomène, lié aux temps de relaxation des segments moléculaires, est attribué au passage de la transition vitreuse et donc à la vitrification des segments en relation avec leur taille. On remarque également que la chute de conductivité est plus prononcée aux basses fréquences. En effet, quand les mesures aux hautes fréquences présentent déjà une relaxation d'origine dipolaire, la conductivité mesurée aux basses fréquences continue de chuter. Ce phénomène traduit l'évolution de la conductivité ionique. L'importance de la composante ionique sur les mesures aux basses fréquences permettent d'obtenir un suivi plus sensible en fin de réaction. La température est aussi un facteur favorable à la mesure de conductivité d'origine ionique. On voit, en effet, sur la figure 6.3 qu'aucun phénomène de relaxation n'est observé à 1 Hz lors d'une polymérisation à 120 °C, alors qu'un processus de relaxation est visible à cette même fréquence pour une température de cuisson inférieure (figure 6.2).

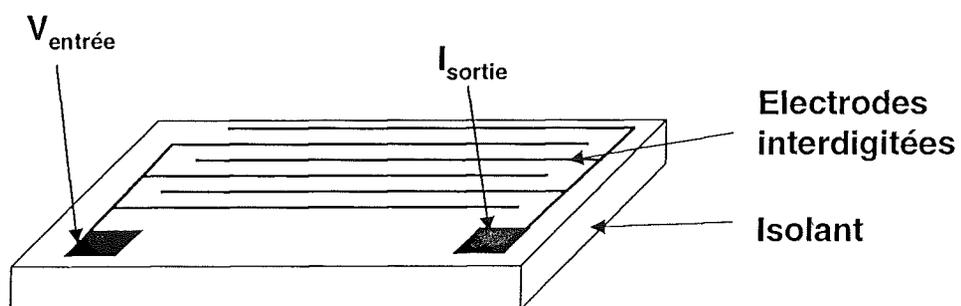


FIG. 6.1: Représentation schématique du capteur microdiélectrique

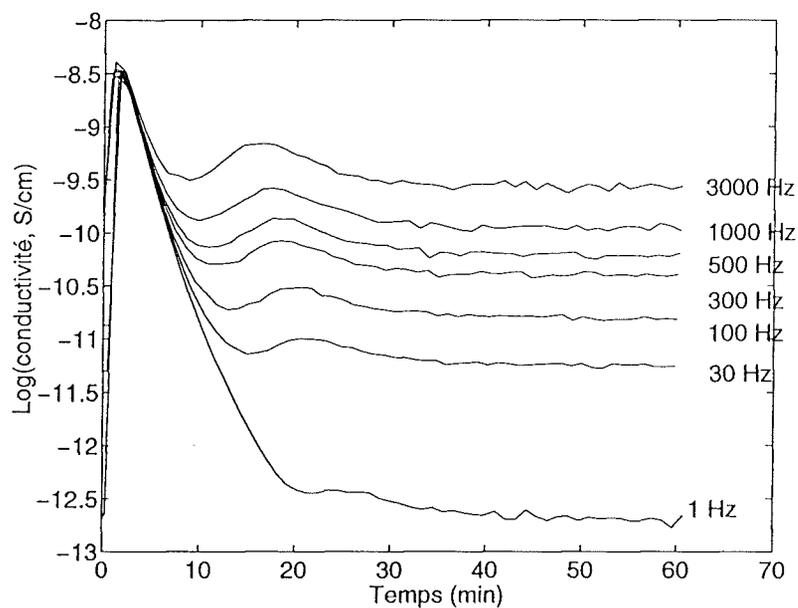


FIG. 6.2: Mesures multifréquentielles de la conductivité pendant la polymérisation du système époxy à 90 ° C

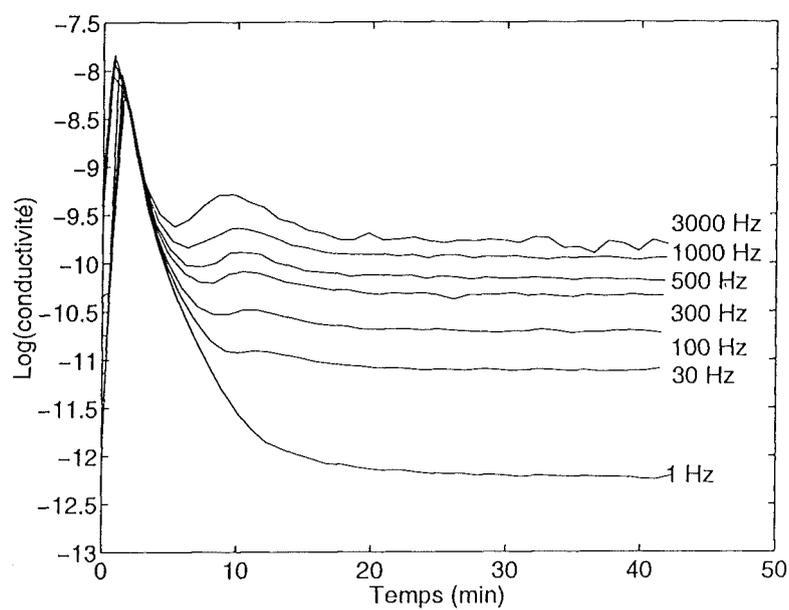


FIG. 6.3: Mesures multifréquentielles de la conductivité pendant la polymérisation du système époxy à 120 °C

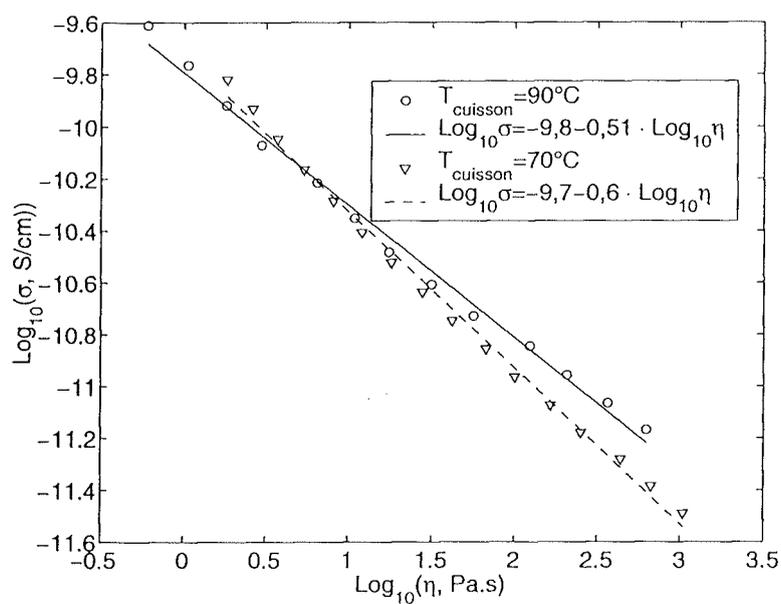


FIG. 6.4: Corrélation conductivité ionique / viscosité de cisaillement pour $T_{cuisson} = 70$ et 90 °C

Conclusion

Les capteurs diélectriques sont déjà utilisés dans l'industrie pour le suivi du processus d'élaboration des composites à matrice thermodurcissable. Ils présentent l'avantage de fournir simultanément une information sur l'avancement de la réaction avec la réponse d'origine ionique et sur les temps de relaxation avec la réponse d'origine dipolaire. La conductivité ionique permet également d'évaluer la viscosité de la résine pour des taux de conversion faibles (avant le gel). Pour la résine LY556 / IPD, une corrélation du type loi de Valden a pu être réalisée entre la viscosité et la conductivité ionique. Les mécanismes de relaxation associés à la vitrification des dipôles en relation avec leur taille ont été identifiés en fonction de la température et du temps de réticulation.

Chapitre 7

Suivi de réticulation en multidétection

Introduction

Trois types de capteurs ont été étudiés : diélectrique, fibre optique et ultrasonore. Chacun semble être un bon candidat pour les suivis, in situ et temps réel, du processus d'élaboration des matériaux composites à matrice thermodurcissable. Nous proposons dans cette partie de comparer ces techniques dans les mêmes conditions expérimentales, sur le même échantillon.

La réponse du capteur fibre optique a été étudiée dans la première partie de cette étude. Il a été montré que l'indice de réfraction dépendait majoritairement de la densité de la résine pendant la réaction. De plus, la variation de n donne une information sur la cinétique de réticulation proche du degré d'avancement déterminé en DSC. En revanche, il apparaît que la densification du réseau est gênée au passage de la transition vitreuse. Le capteur fibre optique ne donne donc pas d'information absolue sur le degré de réticulation final. La réponse diélectrique a fait l'objet de nombreuses études pour la polymérisation des systèmes époxy / amine. Il est possible, avec cette méthode, d'identifier les temps de vitrification en fonction de la fréquence de sollicitation. Des lois empiriques permettent également de corrélérer la conductivité ionique à la viscosité de cisaillement et au degré d'avancement de la réaction. Les mécanismes mis en jeu pendant la réaction de réticulation sont connus pour ces deux capteurs. A partir des informations fournies par l'indice de réfraction et la conductivité, cette partie propose donc de détailler plus particulièrement, la réponse ultrasonore, dont l'interprétation reste encore imprécise. Les trois capteurs seront également comparés en terme de performance en s'appliquant à détailler les avantages et les inconvénients de chacun.

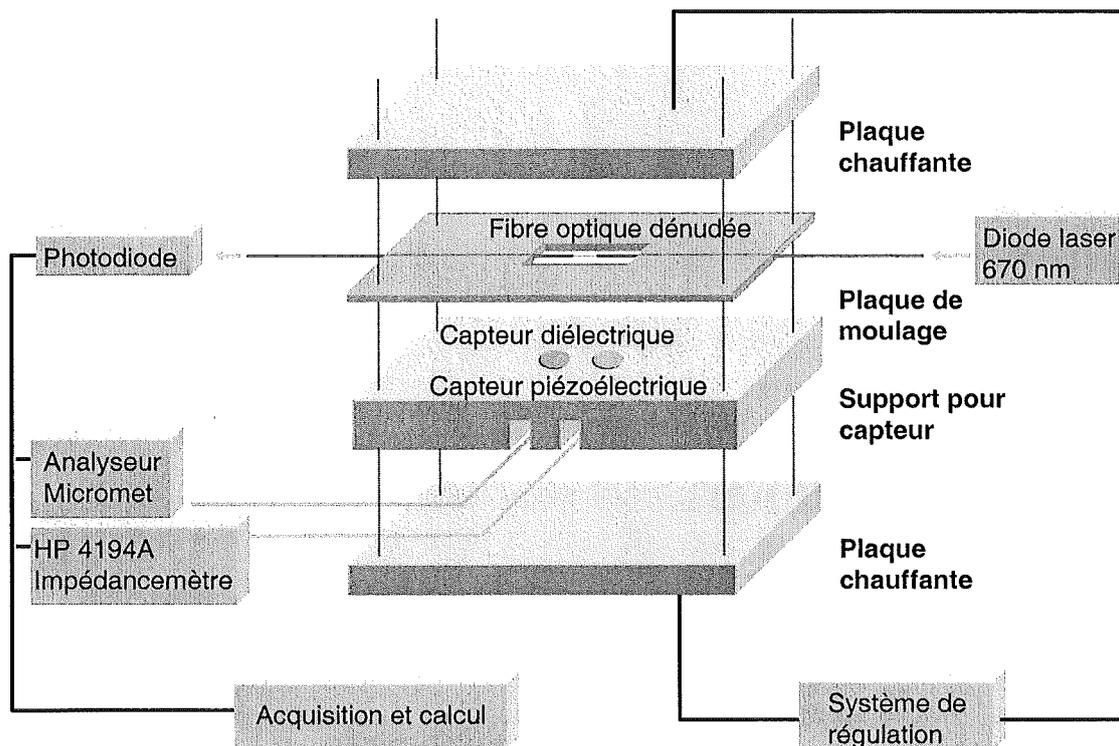
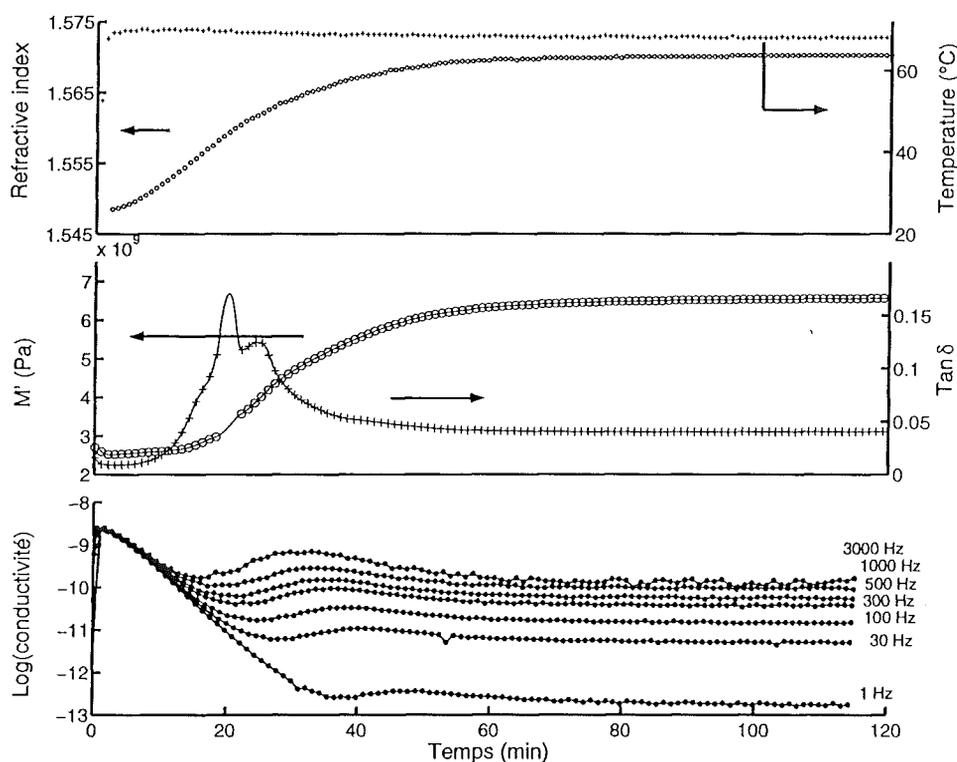


FIG. 7.1: Moule instrumenté

7.1 Moule instrumenté

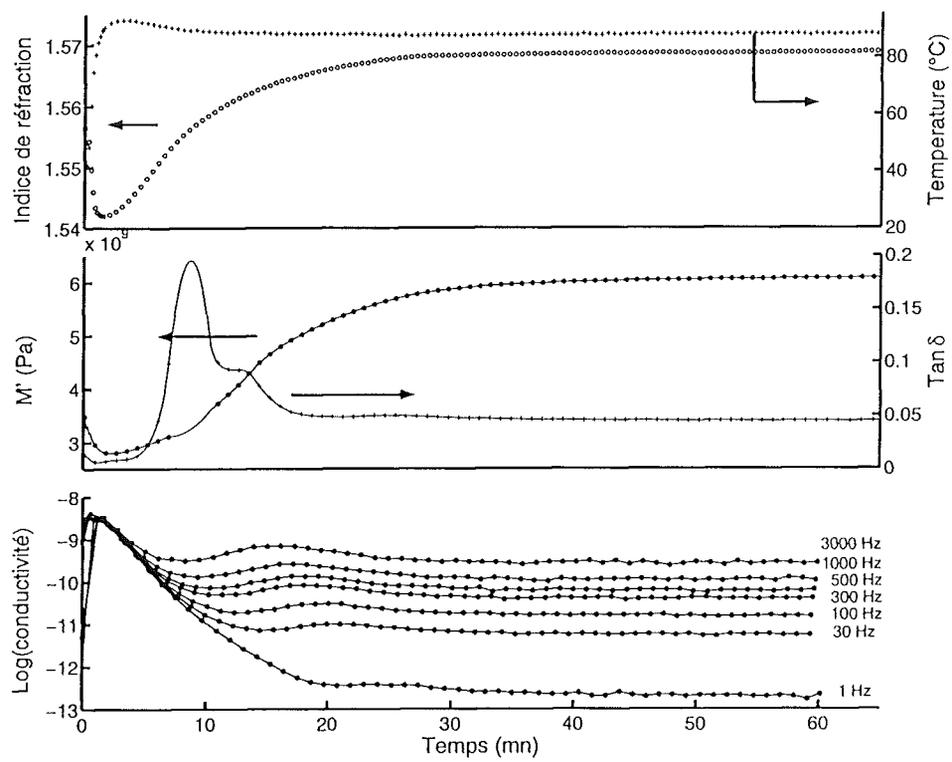
Afin de suivre la polymérisation du système DGEBA (LY556 / IPD) avec les trois capteurs simultanément, un moule instrumenté a été réalisé (figure 7.1). Ce moule en aluminium se compose de deux plaques chauffantes, d'un support pour capteurs et d'une plaque de moulage. Un revêtement en Téflon a été déposé sur les éléments susceptibles d'être en contact avec la résine. Les plaques chauffantes sont régulées en température. Avant chaque mesure isotherme, les paramètres d'asservissement sont réglés pour la température du test. Une gorge a été usinée sur la plaque de moulage de manière à immerger la partie dénudée de la fibre optique dans la résine. Le trou débouchant, où la résine sera versée, est placé au-dessus des capteurs diélectrique et piézo-électrique. La taille de ce trou (80x20x3 mm) permet aux trois capteurs d'être en contact avec la résine. Le capteur piézo-électrique, qui fournit une mesure en épaisseur, est décalé par rapport à l'axe central du moule de manière à ne pas perturber la mesure par réflexion des ondes ultrasonores sur la fibre. La quantité d'époxy utilisée est importante ($4,8 \text{ cm}^3$), on s'attend donc à observer une réaction très exothermique. Un thermocouple, immergé dans la résine, permet de mesurer la température.

FIG. 7.2: Suivi en multidétection - $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$

7.2 Suivi de réticulation

Les figures 7.2 à 7.4 présentent les résultats de suivi de polymérisation en multidétection. Pour chaque température ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$), l'indice de réfraction (n), la température, le module longitudinal (M'), le coefficient de perte ($\text{Tan } \delta = M''/M'$), ainsi que la conductivité (σ) sont mesurés. M' et M'' sont obtenus à partir de la vitesse et de l'atténuation des ondes ultrasonores et des équations 5.1 et 5.2.

Ces paramètres varient de la même façon, quelle que soit la température de polymérisation. Il est à noter que les températures de réaction ont été choisies de manière à ce que la gélification précède la vitrification ($T_g = T_{\text{cuisson}}$). Plusieurs zones sont identifiées pendant la réaction. On assiste d'abord, pour les trois capteurs, à une compétition entre l'effet de la température et le début de la réaction. Puis, après cette zone transitoire, des mécanismes de relaxation sont identifiés. Finalement, la réponse des trois capteurs reflète la faible vitesse de réaction en fin de réticulation.

FIG. 7.3: Suivi en multidétection - $T = 90^\circ C$

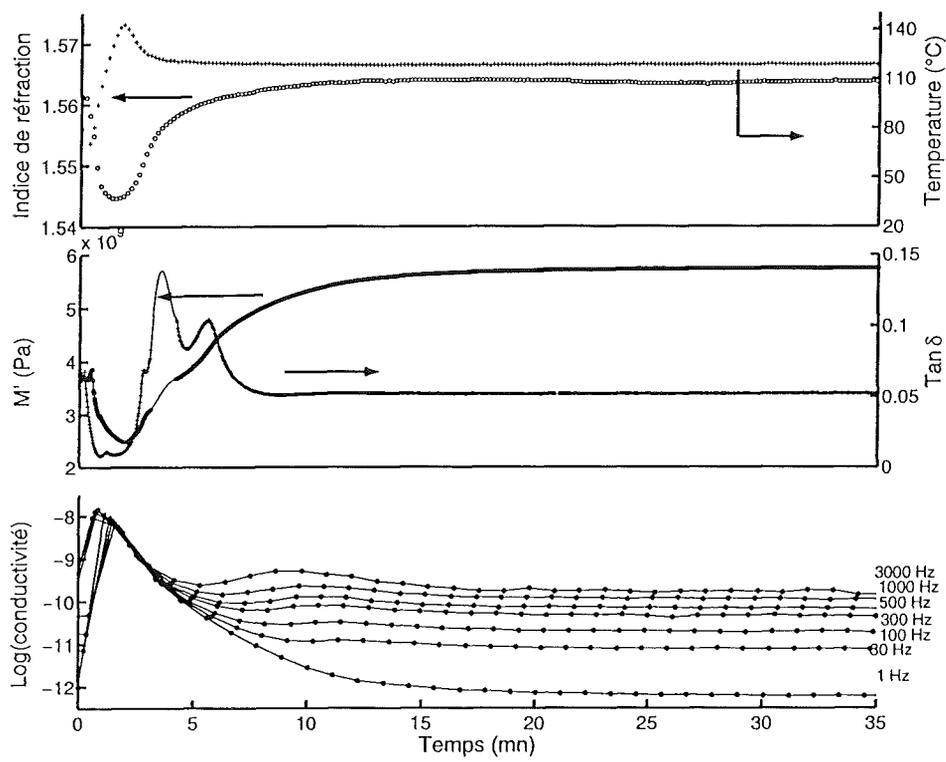


FIG. 7.4: Suivi en multidétection - $T = 120^\circ C$

7.2.1 Température et réaction

7.2.1.1 Effet de la température

Dans cette première étape, les réponses des capteurs reflètent l'effet compétitif de la température et de la réaction. Les propriétés mécaniques et l'indice de réfraction chutent alors que la conductivité augmente. Ces variations doivent être attribuées à la diminution de la densité et de la viscosité avec la température. En accord avec l'équation 2.2 de Lorentz-Lorentz, la densité est responsable de la diminution de l'indice de réfraction. La conductivité conformément à la relation de Valden (équation 6.1) augmente quand la viscosité diminue.

Dans cet état de polymère liquide, $M' = K' + \frac{4}{3}G'$ est équivalent au module de compressibilité K' puisque $G' \ll K'$ [86]. On comprend donc que M' dépende de manière importante des propriétés volumiques du réseau macromoléculaire et donc de la densité. D'autre part, G'' n'est pas forcément négligeable par rapport à K'' . Ainsi, le module de perte M'' dépend de la viscosité de la résine et s'écrit:

$$M'' = K'' + \frac{4}{3}G'' = \omega(\eta'_v + \frac{4}{3}\eta') \quad (7.1)$$

où η'_v et η' sont les parties réelles de la viscosité hydrostatique et de cisaillement. η_v représente la viscosité associée aux variations volumiques.

7.2.1.2 Effet de la réticulation

Avant que la résine n'atteigne la température du test, les réponses des capteurs commencent à refléter la réaction de réticulation. Les propriétés mécaniques et l'indice de réfraction augmentent alors que la conductivité chute. Ces variations témoignent de l'augmentation de la densité et de la viscosité et donc de la création de noeuds de réticulation. L'indice de réfraction présente une variation sigmoïde. $\tan \delta$ et M' augmentent doucement dans un premier temps puis d'une façon plus importante quand n atteint 20 et 50% de sa valeur asymptotique. L'augmentation rapide de M' est associée au maximum sur la courbe de $\tan \delta$. Dans le même temps, la chute de la conductivité, d'abord liée à la réduction des déplacements ioniques, commence à témoigner aux plus hautes fréquences des mécanismes de relaxation dipolaire.

Module de compressibilité et densité Le module M' en fonction de l'indice de réfraction n a été tracé (voir figure 7.6). Les courbes de tendances parallèles correspondent au ramollissement de la résine (traits en pointillés) et au début de la réaction (traits pleins). On constate que l'on trouve la même pente (avec une ordonnée à l'origine différente) quand l'effet de la réaction s'impose par rapport à l'effet de la température. Dans cet état liquide, on a vu que $M' = K'$, le module longitudinal M' dépend donc linéairement de la densité (ou de l'indice).

Viscosité et conductivité Le diagramme $\log_{10}(\sigma_{ionique})$ en fonction de $\log_{10}(M''/\omega)$ (voir figure 7.5), accepte une corrélation du type loi de Valden (équation 6.1) avec l'exposant

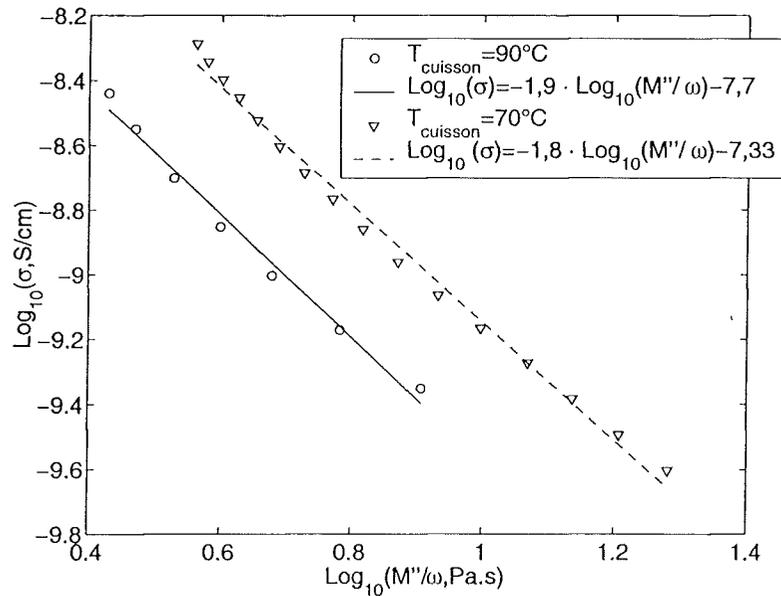


FIG. 7.5: Corrélation entre $\frac{M''}{\omega} = (\eta_v + \frac{4}{3}\eta)$ et la conductivité ionique σ

m supérieur à 1. La dimension de M''/ω est celle d'une viscosité, les paramètres de corrélation ne peuvent être comparés à ceux déterminés sur la figure 6.4 avec une mesure de viscosité de cisaillement. La viscosité mesurée avec M''/ω dépend, en effet, d'un paramètre volumique (η_v). On remarquera que les droites de tendance présentent la même pente pour les températures de cuisson de 70 et 90 °C. Le décalage de ces droites peut s'expliquer par la dépendance de η_v par rapport à la densité et donc par rapport à la température de mesure. Il est à noter que cette corrélation linéaire à partir des mesures ultrasonores n'est valable que sur 1 décade du Logarithme de la conductivité ionique, alors que l'on a vu que les mesures diélectriques pouvaient être corrélées à la viscosité de cisaillement sur deux décades. Ceci est dû à l'imprécision de la mesure piezo-électrique quand le système atteint la zone de forte atténuation.

De plus, l'exposant m déterminé à partir de la conductivité ionique et du module de perte ultrasonore est quatre fois plus élevé que celui déterminé avec une mesure de viscosité de cisaillement (Voir figures 6.4 et 7.5). L'augmentation du paramètre visqueux M''/ω , mesuré dans les premiers temps de la réaction, augmente donc moins rapidement que la viscosité de cisaillement. On en déduit que M''/ω est très peu sensible à η dans ce début de réaction.

7.2.2 Mécanisme de relaxation

Nous nous intéressons aux mécanismes de relaxation liés à l'apparition de pics sur la courbe de $\tan \delta$. Il est généralement admis que la présence d'un maximum sur cette courbe d'amortissement ultrasonore est associé au passage de la transition vitreuse en relation avec

la fréquence utilisée [69]. Cependant, l'existence d'un deuxième pic, parfois observé dans la littérature, reste inexpliqué [64]. On s'inquiétera notamment du rôle de la gélification sur ces mesures.

7.2.2.1 Module longitudinal et densité

La figure 7.6 permet d'identifier deux tendances linéaires entre M' et n , en début (à l'état liquide) et en fin de réaction (à l'état solide). La première tendance correspond à la variation de K' avec la densité, et la deuxième à la variation de $K' + \frac{4}{3}G'$. Entre ces deux tendances, on note l'existence d'une zone transitoire. L'intersection de ces droites donne le même indice de réfraction (aux erreurs de détermination près) quelle que soit la température de polymérisation. Aussi, l'indice de réfraction, ainsi déterminé, correspond pour toutes les manipulations au maximum de $\tan \delta$ ultrasonore. On est donc en présence d'un phénomène de relaxation qui survient pour une valeur de densité fixe. Ce phénomène n'est pas sans rappeler la variation du volume spécifique à la transition vitreuse des polymères. Considérant que la mobilité moléculaire à toutes les températures ne dépend que du volume libre restant, on en déduit que cet indice est lié au temps de relaxation moyen du système qui a atteint la période d'observation (ici $\tau = \frac{1}{\omega} = 7 \cdot 10^{-8} s$) et donc à la vitrification du système pour une sollicitation mécanique à 2,2 MHz. La dernière droite correspond donc au module élastique vitreux à cette fréquence. On notera la pertinence de l'information apportée par l'indice de réfraction sur les temps de relaxation. Le volume libre semble être, en effet, lié à la mobilité moléculaire indépendamment de la température et de l'avancement de la réaction.

$$\tau = f^\circ(n)$$

On a vu précédemment qu'il était raisonnable de penser que l'indice de réfraction dépendait linéairement de l'avancement de la réaction avant la vitrification du système ($T_g = T_{cuisson}$) mais variait également avec la température en fonction du coefficient d'expansion thermique. Aussi, on remarque que le module M' associé à la vitrification à 2,2 MHz, augmente avec la température de cuisson. Ce mécanisme de relaxation intervient donc pour une valeur unique de densité, mais pour un degré d'avancement d'autant plus important que la température est élevée. En effet, plus la température est élevée, plus la restriction volumique induite par la réticulation doit être importante pour conserver le même indice de réfraction. On peut donc trouver une même valeur d'indice dans des conditions de température et d'avancement de réaction différentes. C'est-à-dire:

$$n(T_1, x_1) = n(T_2, x_2) \text{ avec } \begin{cases} T_1 < T_2 & \text{et } x_1 < x_2 \\ & \text{ou} \\ T_1 > T_2 & \text{et } x_1 > x_2 \end{cases}$$

Cette remarque met en évidence que la température augmente la mobilité moléculaire et permet d'atteindre des degrés de conversion plus élevés.

Les temps de relaxation ont été calculés à partir des maxima sur les courbes de conductivités ($\omega\tau = 1$). On peut voir sur la figure 7.7, que la relation unique, entre l'indice de

réfraction et la mobilité moléculaire se vérifie une nouvelle fois. En effet, pour des températures de 70 ° C et 90 ° C, on obtient, aux erreurs de détermination près, le même indice pour chaque temps de relaxation.

7.2.2.2 Avancement de la réaction - temps de relaxation

Les courbes de conductivité présentent des maxima qui apparaissent d'autant plus tôt que la fréquence est élevée. Ces mécanismes de relaxation sont liés à la vitrification de la résine aux fréquences considérées. On détermine alors les temps de relaxation en fonction du temps de réticulation à partir de ces maxima avec la relation $\omega\tau = 1$. En se référant aux travaux de Wu [84], il apparaît que pour une réaction isotherme, la relation entre $\ln\tau$ et le temps de polymérisation est linéaire. Ce résultat a été également vérifié par Friedrich [5] pour de nombreuses températures. La figure 7.8 montre que nos mesures de temps de relaxation acceptent une corrélation linéaire sur une échelle semi-logarithmique. Les temps de vitrification à 2,2 MHz sont extrapolés à partir des mesures diélectriques pour deux températures de cuisson: 70 et 90 ° C. On constate que les temps ainsi déterminés correspondent au maximum de $\tan \delta$ ultrasonore.

7.2.2.3 Influence de la gélification

La zone de gélification est identifiée en mesurant la viscosité de cisaillement à 70 ° C et 90 ° C. On sait que ce type de mesure permet de détecter la zone de gel du réseau quand il n'y a pas interaction entre les mécanismes de gélification et de vitrification [6]. Ces deux phénomènes conduisent, en effet, tous deux, à une augmentation de la viscosité. On considérera que le système LY556 /IPD à 70 et 90 ° C est assez éloigné de ${}_{gel}T_g = 32$ ° C et donc gélifie puis vitrifie ($T_g = T_{cuisson}$) sans interaction. Le temps au bout duquel la viscosité tend vers l'infini donne alors une indication sur la zone de gélification. Les températures de 70 et 90 ° C ont été choisies car dans ces conditions, la réaction ne présente pas d'exothermie importante. Les résultats ultrasonore et viscosimétrique peuvent donc être comparés, même si les conditions expérimentales sont différentes.

La figure 7.9 montre que la viscosité tend vers l'infini après le maximum de $\tan \delta$ et semble être associée au deuxième pic. La vitrification identifiée par le premier pic de $\tan \delta$ serait donc détectée avant la gélification et de ce fait quand le système est liquide. Ce mécanisme transitoire dépend des temps de relaxation moléculaire. Or, à température constante, l'augmentation du temps de relaxation (lié à la T_g du système) ne dépend que de l'avancement de la réaction [21] et est indépendant du phénomène de gélification. Le second pic serait alors le résultat d'une interaction entre les phénomènes de gélification et de vitrification.

7.2.3 Fin de réaction

A la fin de la polymérisation, les variations des paramètres diélectrique, ultrasonore et optique reflètent la faible vitesse de réaction, désormais contrôlée par les lois de diffusion

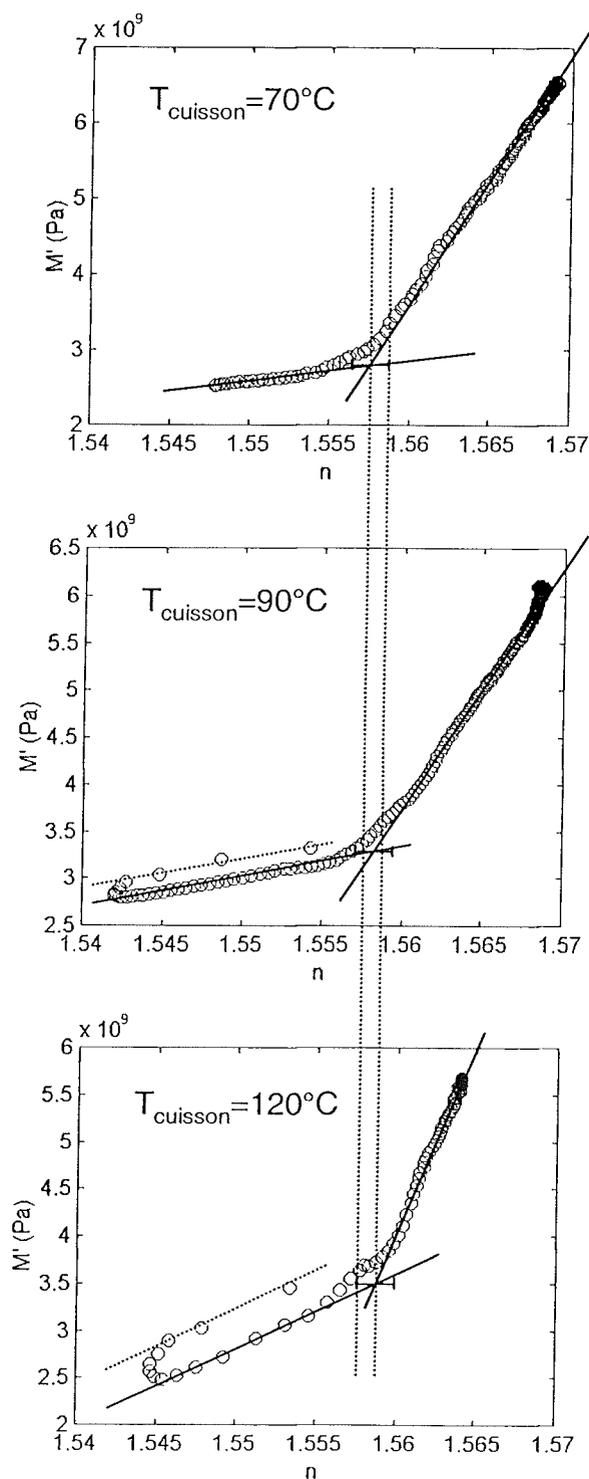


FIG. 7.6: Module longitudinal réel en fonction de l'indice de réfraction pour 70, 90 et 120°C . Les droites en pointillés représentent l'évolution de M' en fonction de n lors de la montée en température de la résine. Les droites en traits pleins symbolisent les variations M' en fonction de n induites par la réaction

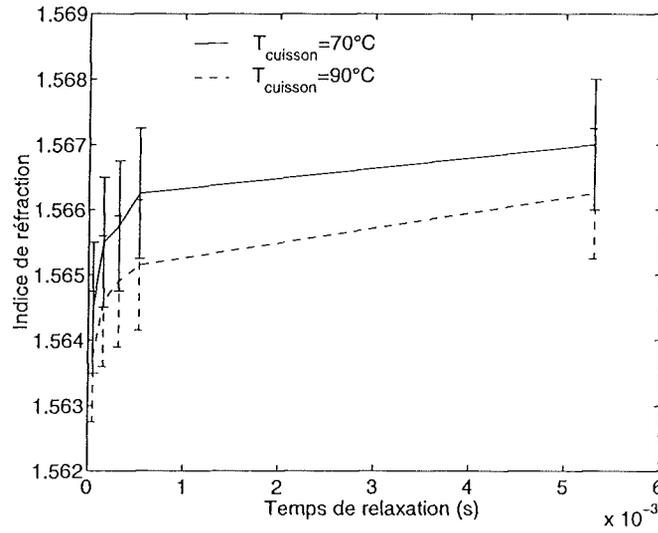


FIG. 7.7: Indice de réfraction en fonction des temps de relaxation pour deux températures de réticulation, 70 et 90 °C

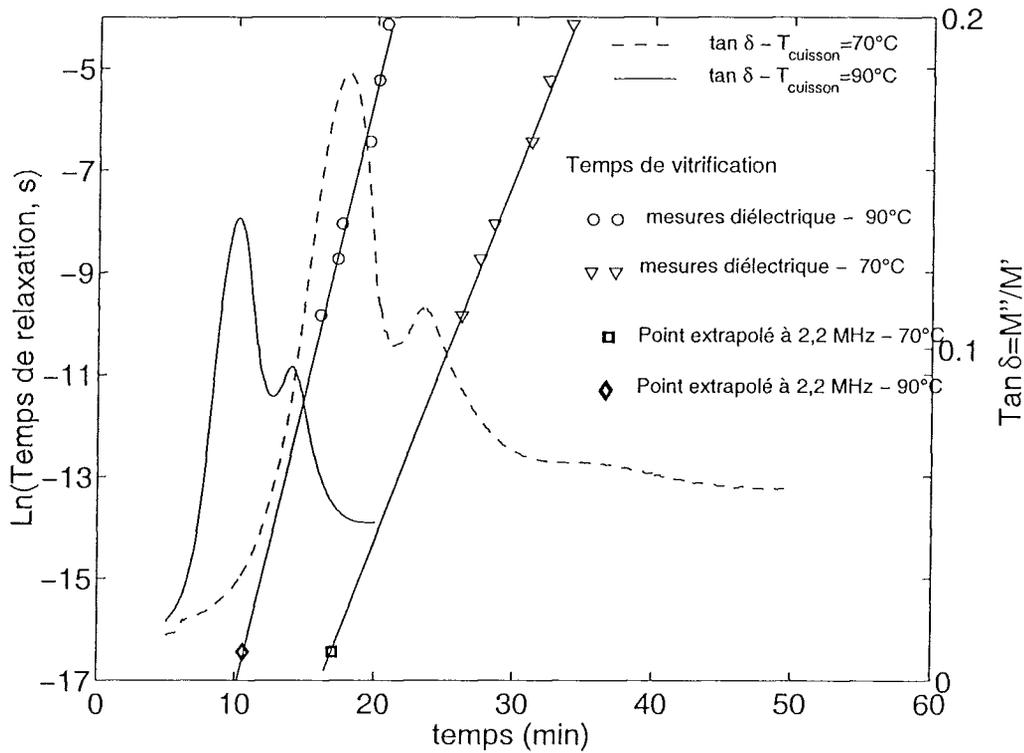


FIG. 7.8: Comparaison des pics de $\tan \delta$ et du temps de vitrification extrapolé à 2,2 MHz à partir des temps de relaxation estimés avec les maximums des courbes de conductivités

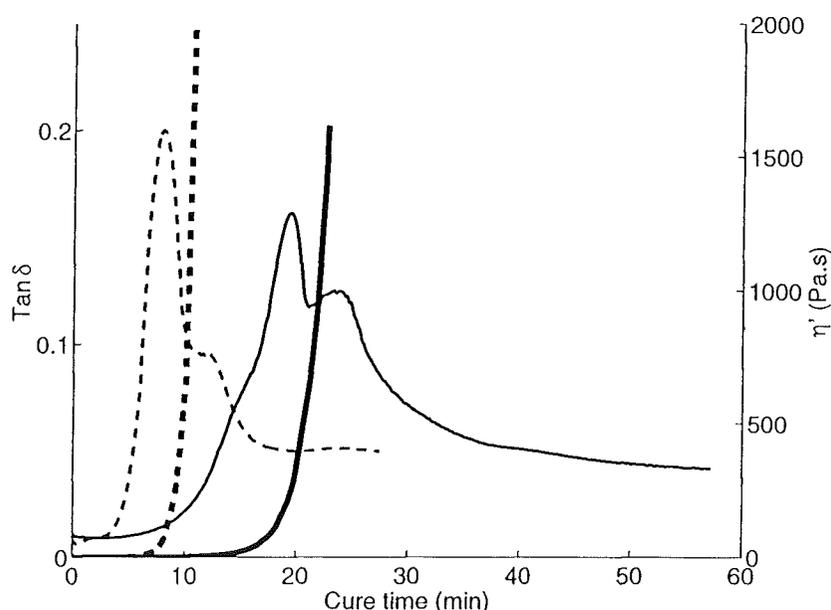


FIG. 7.9: $\tan \delta$ ultrasonore comparé à la viscosité de cisaillement mesurée en analyse mécanique dynamique pour deux températures de cuisson 70°C (trait plein) et 90°C (trait en pointillé)

moléculaire. La figure 7.10 montre de manière plus précise, la fin de réaction à 70°C , après vitrification ($T_g = T_{\text{cuisson}}$). De 80 à 115 min, on enregistre une augmentation de 0.8 % de l'indice de réfraction par rapport à sa variation totale. En revanche, pendant la même période, les variations de la conductivité et du module longitudinal M' sont de 2%. Ce résultat montre, une fois de plus, que la variation de densité en fin de réaction n'est plus représentative de l'avancement de la réaction. De plus, la figure 7.11 montre que l'on détecte encore des variations de propriétés mécaniques alors que n n'évolue plus. On notera que la variation de $\tan \delta$ est nulle en fin de réaction.

Bien que la conductivité et la partie réelle du module longitudinal varie dans les mêmes proportions à la fin de la réaction, la sensibilité du capteur piézoélectrique est supérieure à celle du capteur diélectrique. Quant au capteur fibre optique, sa sensibilité est limitée par l'acquisition numérique à $\Delta n = 9,5 \cdot 10^{-5}$.

Conclusion

La réalisation d'un moule instrumenté nous a permis de suivre en multidétection et à différentes températures, la réaction de réticulation du système LY556 / IPD. Ce suivi offre la possibilité de comparer la réponse de trois capteurs simultanément, dans des conditions expérimentales identiques. L'étude s'est axée principalement sur l'interprétation de la réponse ultrasonore de l'implant piézo-électrique à partir des mesures micro-diélectrique et

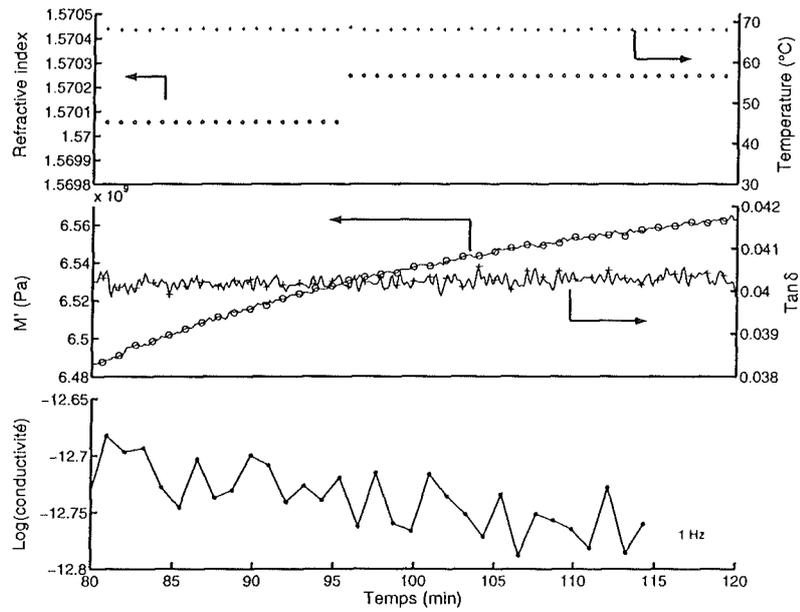


FIG. 7.10: Fin de réticulation mesurée en multidétection - $T_{cuisson} = 70^{\circ}C$

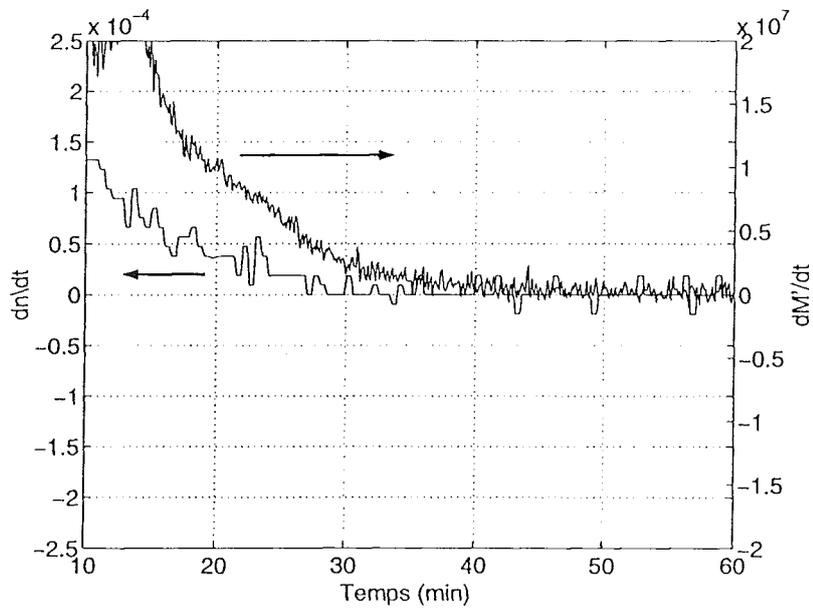


FIG. 7.11: $\frac{dn}{dt}$ et $\frac{dM'}{dt}$ en fin de réticulation- $T_{cuisson} = 90^{\circ}C$

optique.

Les conditions de propagation des ondes longitudinales ultrasonores permettent de calculer le module longitudinal M^* de la résine. Ce module est une combinaison linéaire du module de compressibilité $K^* = K' + i \cdot K''$ et de cisaillement $G^* = G' + i \cdot G''$. A l'état liquide, au début de la réaction, on peut considérer que $G' \ll K'$. Donc, seules les propriétés de compressibilité permettent aux ondes de se propager. Ce phénomène est intéressant puisqu'il permet (contrairement aux ondes de cisaillement) de suivre la réticulation de l'état liquide à l'état solide. K' dépend des propriétés volumiques de la résine. En le comparant à l'indice de réfraction, qui est dans notre cas une mesure de densité, on trouve une relation linéaire lors du ramollissement de la résine mais également pendant la réaction de réticulation. Le module de perte $M'' = K'' + \frac{4}{3} \cdot G''$ est une mesure de viscosité. Une corrélation du type loi de Valden a pu être réalisée entre M''/ω et la conductivité ionique en début de réaction. La viscosité calculée avec M''/ω correspond en grande partie à la viscosité hydrostatique. Elle dépend de la température de mesure et de la densification de la résine. On retiendra que l'information apportée par la diélectrométrie, sur la viscosité de la résine, s'étend jusqu'à un degré d'avancement très supérieur (50%) à celui fourni par la mesure ultrasonore. M'' présente, en effet, un processus de relaxation, très tôt, dans la cinétique de réticulation.

Le premier pic sur la courbe de $\tan \delta$ a été identifié comme étant la vitrification à 2,2 MHz. Il a été montré que cet événement survient toujours pour la même valeur d'indice, mettant en évidence le caractère indépendant de la densité sur la mobilité moléculaire. Ce processus de relaxation semble également lié à l'apparition d'une réponse élastique en cisaillement. Le temps de vitrification extrapolé à 2,2 MHz, à partir des mesures diélectriques, correspond également au maximum de $\tan \delta$. L'estimation de la zone de gélification montre que le deuxième pic sur la courbe de $\tan \delta$ pourrait être induit par le processus de percolation.

L'étude détaillée de la fin de la réaction montre que le capteur piézo-électrique a une très bonne sensibilité comparée aux autres techniques. De plus, on remarque que l'indice de réfraction n'est plus représentatif de l'avancement de la réticulation en fin de réaction.

Conclusion générale

La qualité des composites à matrice thermodurcissable est sensible aux conditions de mise en oeuvre du polymère. L'étude de la réticulation des systèmes époxy-amine révèle que la réaction est compliquée par l'interaction de la cinétique chimique et des changements de propriétés physiques. La gélification définit le temps pendant lequel la résine est utilisable pour la mise en forme. La vitrification, si elle survient dans des degrés d'avancement trop faibles, peut bloquer la réaction avant qu'elle ne soit complète. Ces mécanismes sont dépendants des conditions de température et de temps. En condition industrielle, on comprend alors qu'il est impératif de contrôler activement le processus de cuisson, notamment en raison du caractère très exothermique de certaines résines. Dans ce but, trois capteurs capables de fournir une information, in situ et en temps réel, sur les mécanismes liés à la réticulation ont été étudiés.

L'étude des propriétés optiques du système époxy LY556 / IPD a révélé que l'indice de réfraction dépendait de la densité de la résine ainsi que de sa composition chimique : réfractivité et masse molaire. Les variations de ces différents paramètres ont été estimées et l'utilisation de la relation de Lorentz-Lorentz a montré que les variations d'indice en lumière monochromatique à 670 nm, pendant la réaction de réticulation, devaient être attribuées majoritairement au retrait chimique et à la température. En effet, la variation d'indice induite par la réfractivité molaire ne représente que 2,3 % de la variation induite par la densité pendant la polymérisation .

Un capteur fibre optique réfractométrique, adapté aux résines époxy, a été conçu. La fibre est fabriquée à partir d'un verre (F2) d'indice élevé ($n_c = 1,62$) et d'une gaine siloxane ($n_g = 1,41$). La gaine est retirée sur quelques centimètres, la partie dénudée est alors immergée dans l'époxy encore liquide. Dans cette configuration, les propriétés optiques de transmission de la lumière sont gouvernées par l'indice de la résine ($n=[1,54 - 1,58]$). Un modèle basé sur les théories de l'optique géométrique permet d'accéder à l'indice de réfraction du milieu en contact avec le coeur, à partir de la mesure de la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise. Ce modèle a été validé à l'aide d'un liquide test d'indice connu, constitué d'aniline ($n=1,58$) et de toluène ($n=1,49$). Aussi, la partie imaginaire de l'indice de réfraction associé aux différents mécanismes de pertes optiques lors de la mesure, apparaît être un paramètre nécessaire au calibrage du capteur. De plus, pour conserver une sensibilité suffisante dans la gamme d'indice parcourue par l'époxy pendant la réaction, l'angle d'injection se doit d'être judicieusement choisi.

Le suivi de réticulation par capteur fibre optique du système LY556 / IPD, montre

que la réponse optique dépend à la fois de la température, en relation avec le coefficient d'expansion thermique de la résine et du retrait chimique, conséquence du réarrangement moléculaire dans une configuration plus compacte. Le traitement numérique de la réponse de ce système permet de calculer l'indice de réfraction au cours de la réaction avec une sensibilité $\Delta n = 9,5 \cdot 10^{-5}$. Les cinétiques de réaction isothermes déterminées en DSC (differential scanning calorimetry) sont très proches de celles fournies par la mesure de l'indice de réfraction. Cependant, alors que l'indice augmente avec l'avancement de la réaction, il semble que les noeuds de réticulation gênent le compactage des chaînes à la vitrification du système. Il en résulte que, plus la vitrification intervient pour un degré d'avancement élevé, plus l'indice de réfraction est faible. Enfin, l'indice mesuré à température ambiante semble témoigner de contraintes internes à l'interface fibre / polymère, induites par une différence non négligeable entre les coefficients d'expansion thermique de la résine polymérisée et du verre F2.

Une technique originale d'analyse ultrasonore a été développée. Elle s'appuie sur le concept capteur / actionneur d'une céramique piézo-électrique. La mesure repose sur l'impédance électrique de cet élément. Un modèle analytique a été développé à partir des relations fondamentales de la piézo-électricité et de l'équation de propagation d'une onde harmonique dans un milieu viscoélastique. Cette étude théorique montre que l'impédance électrique traduit les déformations de la céramique en rapport avec les propriétés mécaniques des milieux finis et / ou semi-infinis auxquels elle est couplée. La résolution du problème inverse permet, par ajustement des spectres de l'impédance théorique et expérimentale, de déterminer les conditions de propagation des ondes ultrasonores de ces milieux (vitesse et atténuation). Il est à noter que les propriétés mécaniques sont en étroite relation avec les conditions de propagation ultrasonore. L'étude expérimentale s'est effectuée en sollicitant l'élément piézo-électrique dans son mode de vibration axiale, générant ainsi des ondes longitudinales. Les conditions expérimentales ont été définies de manière à faire vibrer une lame à faces parallèles d'époxy. Il apparaît que la résolution du problème inverse fonctionne par reconnaissance des pics de résonance de cette lame à faces parallèles, dans la fenêtre spectrale correspondant au mode de vibration considéré. Le suivi de réticulation montre des évolutions significatives de la vitesse et de l'atténuation des ondes ultrasonores longitudinales pendant la réaction. Cependant, une zone de forte atténuation gêne temporairement la détermination des conditions de propagation de l'onde longitudinale. De plus, il reste à interpréter l'apparition de deux pics d'atténuation associés à des augmentations brutales de la vitesse.

Un suivi micro-diélectrique de la réticulation a également été réalisé. Les mécanismes de dégradation de l'énergie électrique, associés à la partie imaginaire de la permittivité, sont suivis au travers de la conductivité sur plusieurs fréquences. Il a été vérifié qu'une corrélation existait entre la conductivité d'origine ionique et la viscosité avant le gel de la résine. Les pics de vitrification en fonction de la fréquence de sollicitation électrique ont également été observés lorsque la conductivité est d'origine dipolaire. Ces mécanismes de relaxation permettent d'identifier les temps de relaxation au cours de la réticulation.

L'étude en multidétection apparaît très utile pour comprendre la réponse ultrasonore pendant la réaction de réticulation, de l'état liquide à l'état solide. Elle permet de mettre

en évidence la relation entre les propriétés volumiques du système et les mécanismes de relaxation. De plus, elle nous informe sur les applications potentielles de ces capteurs. La microdiélectrométrie semble être la technique la mieux adaptée au suivi de la viscosité dans la première phase de la réticulation et pour la détermination du degré d'avancement de la réaction. Elle est, de plus, très facile à mettre en oeuvre. Le capteur fibre optique mesure de manière directe l'avancement de la réaction mais ne permet pas de suivre la réticulation après la vitrification. En revanche, il apporte une information pertinente sur la densité du système et donc sur la mobilité moléculaire. Il pourrait être utilisé pour l'évaluation des contraintes résiduelles. L'élément piézo-électrique, contrairement aux autres techniques, réalise une mesure des propriétés mécaniques globales, dans l'épaisseur de l'échantillon et non pas à l'interface polymère / capteur. Cette évaluation des propriétés mécaniques dynamiques est possible de l'état liquide à l'état solide, car les ondes longitudinales sollicitent simultanément le comportement en compression et en cisaillement. La vitrification à 2,2 MHz est détectée quand la résine est encore liquide pour des polymérisation isothermes de 70 et 90 °C. Aussi, cette technique semble très intéressante pour détecter le point de gel et présente une excellente sensibilité en fin de réaction. Il reste, en revanche, quelques points à éclaircir quant à l'interprétation de la réponse ultrasonore. L'étude simultanée, des conditions de propagation d'ondes longitudinales et de cisaillement, permettrait de discriminer l'effet des modules de compressibilité et de cisaillement et ainsi de pouvoir modéliser le comportement viscoélastique de la résine aux fréquences ultrasonores, pendant la réaction.

Annexe A

Modélisation de l'impédance électrique aux bornes d'une céramique piézoélectrique

La modélisation présentée dans cette partie s'appuie sur l'hypothèse que les vibrations axiale et radiale de la céramique piezoélectrique sont indépendantes et donc situées dans des domaines fréquentiels différents. Cette hypothèse se vérifie quand on choisit une céramique de faible épaisseur par rapport à son diamètre. L'étude théorique se limitera à l'étude des vibrations axiales. Aussi, les grandeurs considérées présenteront une composante nulle en dehors de l'axe z . La géométrie du problème a été présentée sur la figure 5.2. L'impédance électrique dépend de la fréquence. Toute l'étude se déroulera donc dans le domaine de Laplace (p opérateur de Laplace).

A.1 Equations fondamentales de la piezo-électricité

Le champ électrique aux bornes de l'élément piézo-électrique peut avoir deux origines:

- L'excitation électrique:

$$E_1 = \beta_{33} \cdot \frac{e}{S} \cdot \frac{I(p)}{p} \quad (\text{A.1})$$

- La déformation:

$$E_2 = -h_{33} \frac{\partial U(z, p)}{\partial z} \quad (\text{A.2})$$

La déformation et l'induction électrique étant indépendantes, le champ électrique total sera $E = E_1 + E_2$. Aussi, la différence de potentiel aux bornes de l'implant s'écrira:

$$V(p) = \int_0^e E(z, p) dz = h_{33}(U(0, p) - U(e, p)) + \beta_{33} \cdot \frac{e}{S} \cdot \frac{I(p)}{p} \quad (\text{A.3})$$

L'impédance électrique admet alors pour expression:

$$Z_{elec} = \frac{V(p)}{I(p)} = h_{33} \frac{(U(0, p) - U(e, p))}{I(p)} + \beta_{33} \cdot \frac{e}{S \cdot p} \quad (\text{A.4})$$

Il reste à déterminer les expressions des déplacements $U(0, p)$ et $U(e, p)$.

A.2 Equation de propagation de l'onde longitudinale

Dans le domaine de Laplace on a:

$$U(z, p) = \frac{M^*}{p^2 \rho} \cdot \frac{\partial^2 U(z, p)}{\partial z^2} = -\frac{1}{k^{*2}} \cdot \frac{\partial^2 U(z, p)}{\partial z^2} \quad (\text{A.5})$$

Avec $k^* = \frac{\omega}{V(\omega)} - j \cdot \alpha(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\rho}{M^*}}$ le nombre d'onde

La résolution de cette équation différentielle est classique, elle admet une solution du type:

$$U(z, p) = A \cdot e^{jk^*z} + B \cdot e^{-jk^*z} \quad (\text{A.6})$$

Les termes en e^{jk^*z} correspondent à la propagation dans le sens des zz' alors que les termes en e^{-jk^*z} correspondent à la propagation dans le sens des $z'z$. Les milieux 1 et 4 étant semi infinis, l'onde peut se propager uniquement selon la direction zz' dans le milieu 1 et uniquement selon la direction $z'z$ dans le milieu 4. Les expressions analytiques du déplacement des particules dans chaque milieu s'écrira alors:

Milieu 1	$z < -e_2$	$U_1(z, p) = A_1 \cdot e^{jk_1^*z}$
Milieu 2	$e_2 < z < 0$	$U_2(z, p) = A_2 \cdot e^{jk_2^*z} + B_2 \cdot e^{-jk_2^*z}$
Céramique	$0 < z < e$	$U(z, p) = A \cdot e^{jk^*z} + B \cdot e^{-jk^*z}$
Milieu 3	$e < z < e + e_3$	$U_3(z, p) = A_3 \cdot e^{jk_3^*z} + B_3 \cdot e^{-jk_3^*z}$
Milieu 4	$z > e + e_3$	$U_4(z, p) = B_4 \cdot e^{-jk_4^*z}$

A.3 Conditions de continuité

Les inconnues A_i et B_i peuvent être déterminées à l'aide des conditions de continuité des déplacements et des contraintes aux interfaces.

A.3.1 Continuité des déplacements aux interfaces

$$\begin{array}{llll}
z = -e_2 & U_1(-e_2, p) = U_2(-e_2, p) & A_1 \cdot e^{-jk_1^* e_2} = A_2 \cdot e^{-jk_2^* e_2} + B_2 \cdot e^{jk_2^* e_2} \\
z = 0 & U_2(0, p) = U(0, p) & A_2 + B_2 = A + B \\
z = e & U(e, p) = U_3(e, p) & A \cdot e^{jk^* e} + B \cdot e^{-jk^* e} = A_3 \cdot e^{jk_3^* e} + B_3 \cdot e^{-jk_3^* e} \\
z = e + e_3 & U_3(e + e_3, p) = U_4(e + e_3, p) & A_3 \cdot e^{jk_3^* (e+e_3)} + B_3 \cdot e^{-jk_3^* (e+e_3)} = B_4 \cdot e^{-jk_4^* (e+e_3)}
\end{array}$$

A.3.2 Continuité des contraintes aux interfaces

Pour les milieux 1, 2, 3 et 4, les contraintes s'écrivent:

$$\sigma_i(z, p) = M_i^* \frac{\partial U_i(z, p)}{\partial z} = \frac{Z_i \cdot p}{k_i} \cdot \frac{\partial U_i(z, p)}{\partial z} \quad (\text{A.7})$$

Pour l'implant piezo-électrique:

$$\sigma(z, p) = M^* \frac{\partial U(z, p)}{\partial z} - h_{33} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{I(p)}{p} = \frac{Z \cdot p}{k^*} \cdot \frac{\partial U(z, p)}{\partial z} - h_{33} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{I(p)}{p} \quad (\text{A.8})$$

Où $Z_i = \frac{M^* k_i^*}{p}$ est un terme qui correspond à la notion d'impédance acoustique. Ainsi, les conditions aux limites des contraintes peuvent être déterminées aisément:

$$\begin{array}{ll}
z = -e_2 & Z_1 \cdot A_1 \cdot e^{-jk_1^* e_2} = Z_2(A_2 \cdot e^{-jk_2^* e_2} - B_2 \cdot e^{jk_2^* e_2}) \\
z = 0 & Z_2(A_2 - B_2) = Z(A - B) - h_{33} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{I(p)}{p} \\
z = e & Z(A \cdot e^{jk^* e} - B \cdot e^{-jk^* e}) - h_{33} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{I(p)}{p} = Z_3(A_3 \cdot e^{jk_3^* e} - B_3 \cdot e^{-jk_3^* e}) \\
z = e + e_3 & Z_3(A_3 \cdot e^{jk_3^* (e+e_3)} - B_3 \cdot e^{-jk_3^* (e+e_3)}) = -Z_4 \cdot B_4 \cdot e^{-jk_4^* (e+e_3)}
\end{array}$$

A.4 Détermination des constantes A et B - Calcul de l'impédance électrique

Soit les matrices M_1 , M_2 et M_3 :

$$M_1 = \begin{pmatrix}
e^{-jk_1^* e_2} & e^{-jk_2^* e_2} & 0 & 0 & e^{jk_2^* e_2} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\
0 & 0 & -e^{jk_3^* e} & e^{jk^* e} & 0 & -e^{-jk_3^* e} & 0 & e^{-jk^* e} \\
0 & 0 & e^{jk_3^* (e+e_3)} & 0 & 0 & e^{-jk_3^* (e+e_3)} & -e^{-jk_4^* (e+e_3)} & 0 \\
Z_1 e^{-jk_1^* e_2} & -Z_2 e^{-jk_2^* e_2} & 0 & 0 & Z_2 e^{jk_2^* e_2} & 0 & 0 & 0 \\
0 & Z_2 & 0 & -Z & -Z_2 & 0 & 0 & Z \\
0 & 0 & -Z_3 e^{jk_3^* e} & Z e^{jk^* e} & 0 & Z_3 e^{-jk_3^* e} & 0 & -Z e^{-jk^* e} \\
0 & 0 & Z_3 e^{jk_3^* (e+e_3)} & 0 & 0 & -Z_3 e^{-jk_3^* (e+e_3)} & Z_4 e^{jk_4^* (e+e_3)} & 0
\end{pmatrix}$$

$$M_2 = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A \\ B_2 \\ B_3 \\ B_4 \\ B \end{pmatrix}$$

$$M_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -h_{33} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{I(p)}{p^2} \\ h_{33} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{I(p)}{p^2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Les constantes A_i et B_i sont déterminées en résolvant le système $M_1 \times M_2 = M_3$. Les déplacements $U(0, p)$ et $U(e, p)$ peuvent ainsi être calculés. Soit les coefficients de réflexion entre les milieux 1 / 2 et 3 / 4 :

$$R1 = \frac{Z1 - Z2}{Z3 + Z4} \text{ et } R3 = \frac{Z3 - Z4}{Z3 + Z4}$$

L'impédance électrique aux bornes de la céramique s'écrit alors:

$$\begin{aligned} Z_{elec} = h_{33}^2 \{ & [-\%1 R_3 Z + \%1 R_3 Z_3 - R_3 e^{(2ke)} R_1 Z + R_1 R_3 Z_3 e^{(2ke)} - R_3 Z_3 R_1 \\ & - R_3 Z R_1 - \%4 R_1 Z - \%3 Z - R_3 Z_3 e^{(2k_2 e_2)} - \%3 Z_3 + 2 R_3 e^{(ke)} R_1 Z \\ & + 2 e^{(2k_3 e_3 + ke)} R_1 Z - R_3 Z e^{(2k_2 e_2)} - \%2 Z + \%2 Z_3 - e^{(2k_3 e_3)} Z R_1 + e^{(2k_3 e_3)} Z_3 R_1 \\ & + 2 e^{(2k_3 e_3 + ke + 2k_2 e_2)} Z + 2 R_3 e^{(ke + 2k_2 e_2)} Z - \%4 R_1 Z_3] / [-R_3 Z_3 R_1 Z_2 \\ & - R_3 Z_3 R_1 Z - R_3 Z^2 R_1 - e^{(2k_3 e_3)} Z^2 R_1 - R_3 Z R_1 Z_2 + \%3 Z_3 Z + \%4 Z^2 R_1 - \%2 Z^2 \\ & - \%4 Z R_1 Z_2 + \%3 Z_3 Z_2 + \%3 Z Z_2 + e^{(2k_3 e_3)} Z_3 R_1 Z_2 + \%4 Z_3 R_1 Z \\ & + e^{(2k_3 e_3)} Z_3 R_1 Z - \%4 Z_3 R_1 Z_2 + \%2 Z Z_2 - \%2 Z_3 Z_2 + R_3 Z_3 e^{(2ke)} R_1 Z_2 + \%3 Z^2 \\ & + R_3 Z^2 e^{(2ke)} R_1 + \%2 Z_3 Z - e^{(2k_3 e_3)} Z R_1 Z_2 + R_3 Z e^{(2k_2 e_2)} Z_2 - R_3 Z_3 e^{(2k_2 e_2)} Z \\ & + R_3 Z_3 e^{(2k_2 e_2)} Z_2 - R_3 Z_3 e^{(2ke)} R_1 Z - R_3 Z e^{(2ke)} R_1 Z_2 - R_3 Z_3 \%1 Z + R_3 Z^2 \%1 \\ & - R_3 Z_3 \%1 Z_2 + R_3 Z \%1 Z_2 - R_3 Z^2 e^{(2k_2 e_2)}] + [-\%1 R_3 Z - R_3 e^{(2ke)} R_1 Z \\ & + R_3 e^{(2ke)} R_1 Z_2 - \%3 Z_2 + R_3 e^{(2k_2 e_2)} Z_2 - R_3 Z R_1 - \%4 R_1 Z - \%3 Z - R_3 R_1 Z_2 \\ & - \%1 R_3 Z_2 - e^{(2k_3 e_3)} R_1 Z_2 + \%2 Z_2 + \%4 R_1 Z_2 + 2 R_3 e^{(ke)} R_1 Z + 2 e^{(2k_3 e_3 + ke)} R_1 Z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - R_3 Z e^{(2k_2 e_2)} - \%2 Z - e^{(2k_3 e_3)} Z R_1 + 2 e^{(2k_3 e_3 + k e + 2k_2 e_2)} Z + 2 R_3 e^{(k e + 2k_2 e_2)} Z] / \\
& [-R_3 Z_3 R_1 Z_2 - R_3 Z_3 R_1 Z - R_3 Z^2 R_1 - e^{(2k_3 e_3)} Z^2 R_1 - R_3 Z R_1 Z_2 + \%3 Z_3 Z \\
& + \%4 Z^2 R_1 - \%2 Z^2 - \%4 Z R_1 Z_2 + \%3 Z_3 Z_2 + \%3 Z Z_2 + e^{(2k_3 e_3)} Z_3 R_1 Z_2 \\
& + \%4 Z_3 R_1 Z + e^{(2k_3 e_3)} Z_3 R_1 Z - \%4 Z_3 R_1 Z_2 + \%2 Z Z_2 - \%2 Z_3 Z_2 \\
& + R_3 Z_3 e^{(2k e)} R_1 Z_2 + \%3 Z^2 + R_3 Z^2 e^{(2k e)} R_1 + \%2 Z_3 Z - e^{(2k_3 e_3)} Z R_1 Z_2 \\
& + R_3 Z e^{(2k_2 e_2)} Z_2 - R_3 Z_3 e^{(2k_2 e_2)} Z + R_3 Z_3 e^{(2k_2 e_2)} Z_2 - R_3 Z_3 e^{(2k e)} R_1 Z \\
& - R_3 Z e^{(2k e)} R_1 Z_2 - R_3 Z_3 \%1 Z + R_3 Z^2 \%1 - R_3 Z_3 \%1 Z_2 + R_3 Z \%1 Z_2 \\
& - R_3 Z^2 e^{(2k_2 e_2)}] \} / (Sp^2) + \frac{\beta_{33} e}{Sp}
\end{aligned}$$

Avec :

$$\begin{aligned}
\%1 &= e^{(2k e + 2k_2 e_2)} \\
\%2 &= e^{(2k_3 e_3 + 2k_2 e_2)} \\
\%3 &= e^{(2k_3 e_3 + 2k e + 2k_2 e_2)} \\
\%4 &= e^{(2k_3 e_3 + 2k e)} \\
k_i &= j \cdot k_i^*
\end{aligned}$$

On peut alors passer dans le domaine fréquentiel:

$$Z_{elec}(j\omega) = [Z_{elec}(p)]_{p=j\omega}$$

Abréviation

β_{33}	Constante diélectrique
h_{33}	Constante piézo-électrique
e_2, e_3, e	Epaisseur des milieux 2, 3 et de la céramique
S	Surface de l'implant
I	Courant
p	Operateur de Laplace
U	Déplacement
z	Coordonnée suivant l'axe de la céramique
ρ	Densité
V	Vitesse de l'onde longitudinale
α	Atténuation de l'onde longitudinale

Annexe B

Influence des conditions de dégainage sur la mesure optique

Dans la configuration de notre capteur, la détermination de l'indice de réfraction de la résine époxy dépend de l'indice d'extinction de ce polymère. Cependant, bien que cet indice corresponde aux pertes lumineuses dans le champ évanescent, sa mesure est également sensible à d'autres mécanismes. De manière à mettre en évidence ce phénomène, cette annexe s'intéressera à comprendre l'influence des conditions de dégainage de la fibre sur la mesure de l'indice complexe.

B.1 Caractérisation EDS de la surface dénudée

Le verre F2 est analysé à l'aide des spectres EDS (x Energy Dispersive Spectroscopy) avec un MEB philips équipé du système de détection EDACS. L'EDS est un moyen d'analyse chimique par enregistrement de photons x individuel émis par l'objet sous l'impact du faisceau primaire d'un microscope. L'énergie $h\nu$ de chacun d'eux est mesurée; elle est révélatrice de la présence d'un élément en vertu de la relation $\Delta E = h\nu$. ΔE étant la différence des niveaux atomiques excités et désexcités de l'atome concerné.

B.1.1 Composition du verre F2

Une fibre fabriquée sans revêtement silicone est analysée après métallisation à l'or. La figure B.1 montre les spectres EDS résultant de l'impact du faisceau d'électrons sur la surface de la fibre nue. Deux tensions d'accélération sont choisies: 10 et 20 kV. La tension d'accélération la plus importante (20 kV) permet d'observer les atomes lourds et révèle, en plus du silicium et de l'oxygène, la présence de Potassium et de plomb.

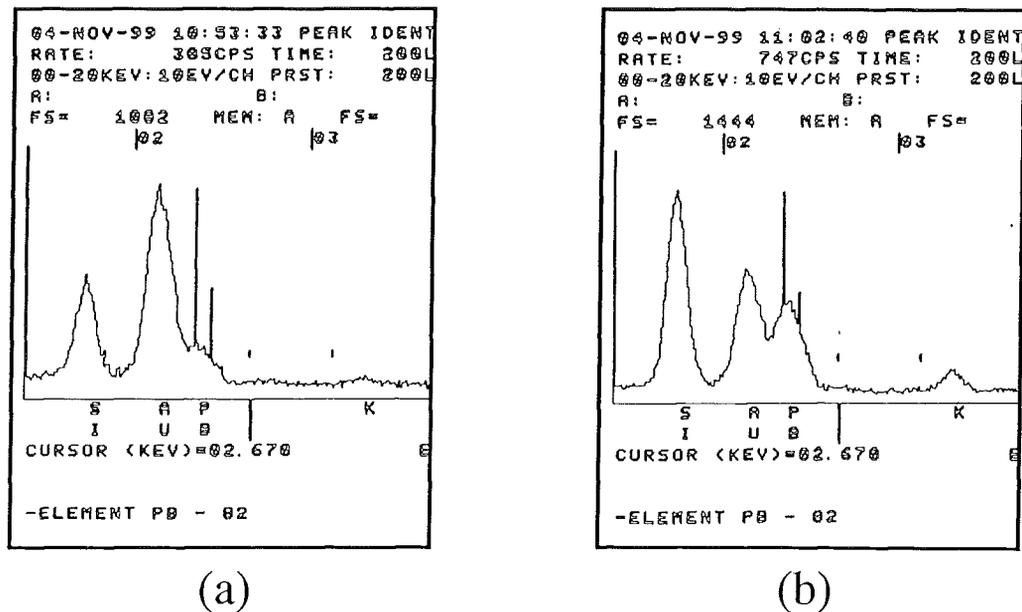


FIG. B.1: Caractérisation EDS du verre F2 constituant le coeur de la fibre optique. (a) tension d'accélération : 10 kV. (b) tension d'accélération 20 kV.

B.1.2 Caractérisation de la Surface dénudée

L'attaque chimique de la gaine siloxane s'est révélée délicate en raison de l'interaction des réactifs (mélange sulfochromique ou acide sulfurique) et du verre F2. Le dégainage de la fibre optique doit donc être effectué mécaniquement avec une lame de scalpel.

Sur la figure B.3, on peut visualiser les spectres EDS correspondant d'une part à du verre F2 (c), d'autre part à une zone dénudée au scalpel (a)(b)(d) et enfin à la gaine siloxane (e). Pour la zone dénudée au scalpel, trois essais ont été réalisés :

- (a) la fibre dénudée a été portée à 500 ° C de manière à éliminer la gaine par combustion
- (b) la fibre dénudée est simplement nettoyée à l'acetone et testée dans une première zone
- (d) la fibre dénudée est simplement nettoyée à l'acetone et testée dans une seconde zone

On remarque que les spectres (b) et (d) présentent un pic d'oxygène supérieur à celui des spectres (a) et (c). Ce pic d'oxygène visible sur le spectre (e) semble être représentatif du siloxane (voir la formule chimique de la figure B.2). Il est alors normal de ne pas le trouver sur le verre F2. Sa présence sur les spectres (b) et (d) atteste donc de l'existence de restes de gaines siloxane sur la surface dénudée mécaniquement. De plus, la combustion apparaît comme un moyen de débarrasser la surface du coeur de la fibre de son revêtement initial.

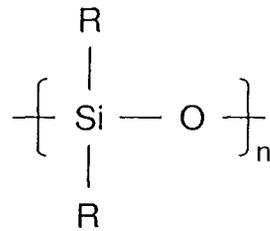


FIG. B.2: Formule chimique de base du siloxane. R = polydimethylsiloxane

B.2 Mesure optique

Le comportement du capteur fibre optique est testé en fonction des conditions de dégainage. La réponse est analysée en terme de distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise par la fibre optique immergée dans l'époxy. Cette mesure permet de calculer l'indice d'extinction et ainsi de caractériser quantitativement l'interface fibre / résine.

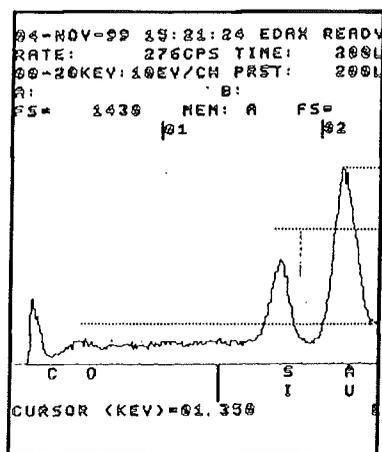
B.2.1 Condition de dégainage

Trois conditions de dégainage sont testées:

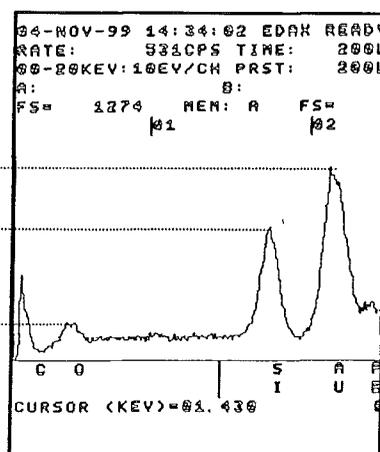
- Fibre 1 - dénudée au scalpel. Nettoyage à l'acétone.
- Fibre 2 - dénudée au scalpel. La partie mise à nue est placée sous un flux d'air chaud pulsé (300 ° C). Nettoyage à l'acétone.
- Fibre 3 - dénudée au scalpel. La partie mise à nu est placée sous un flux d'air chaud pulsé (300 ° C). Nettoyage à l'acétone. Silanisation de la surface dénudée (dépot d'une mono-couche de trimethylsilane sous vide à 60 ° C à partir d'une solution de $Me_3 - Si - Cl$ dans du $C - Cl_4$ en phase gazeuze)

B.2.2 Distribution angulaire

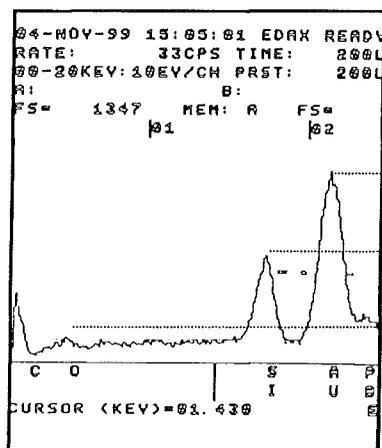
Les distributions angulaires de la puissance lumineuse transmise sont mesurées alors que les fibres optiques, partiellement dénudées, sont immergées dans la résine époxy LY556 /IPD. La figure B.4 montre que la fibre 2 présente une distribution plus large que la fibre 1. L'interface de la fibre 2, qui a subi une combustion à 300 ° C absorbe moins d'énergie lumineuse que la fibre simplement nettoyée à l'acetone. Les résidus de gaine siloxane mis en évidence par analyse EDS sur la partie dénudée de la fibre 1, semblent en être la cause. Les résultats de la figure B.5 vont dans ce sens. En effet, l'interface de la fibre 3 ayant subi le dépot de tri-methyl-silane absorbe beaucoup plus d'énergie lumineuse que l'interface de la fibre 2.



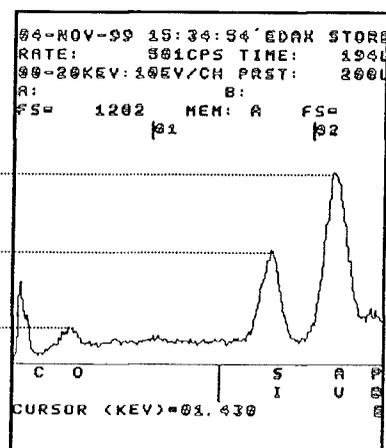
(a) Fibre dégainée au scalpel puis chauffée à 500°C



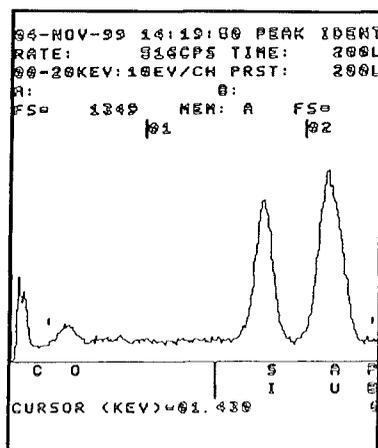
(b) Fibre dégainée au scalpel. Impact zone I



(c) Fibre nue, fabriquée sans revêtement silicone



(d) Fibre dégainée au scalpel. Impact zone II



(e) Gaine silicone

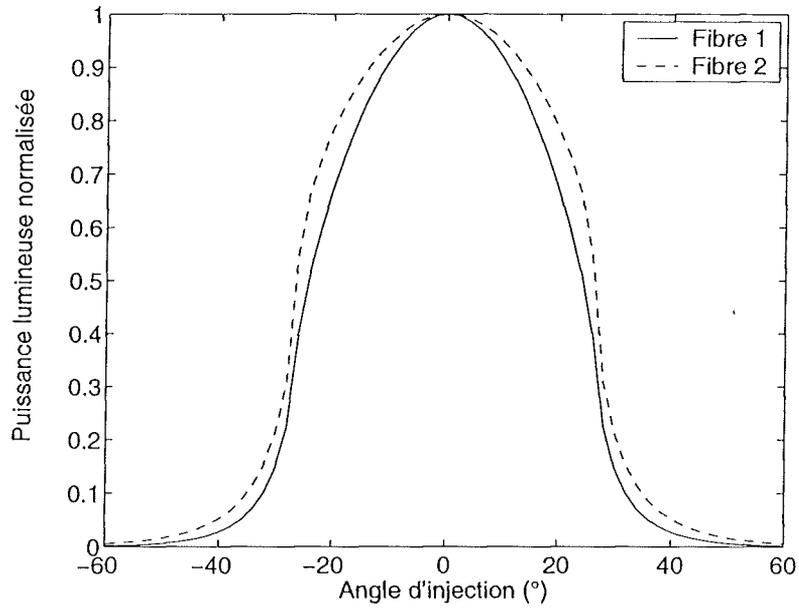


FIG. B.4: Comparaison de la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise pour les fibres 1 et 2 immergées dans de l'époxy liquide

L'indice d'extinction de la résine époxy est calculé pour les trois conditions de dégainage. On peut voir sur le tableau B.1 que cet indice est fonction de l'état de l'interface fibre / résine et non seulement des propriétés optiques du polymère. La plus faible absorptivité de l'interface est obtenue avec la fibre 2.

Fibre 1	Fibre 2	Fibre 3
$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$

TAB. B.1: Indice d'extinction de l'époxy en fonction des conditions de dégainage

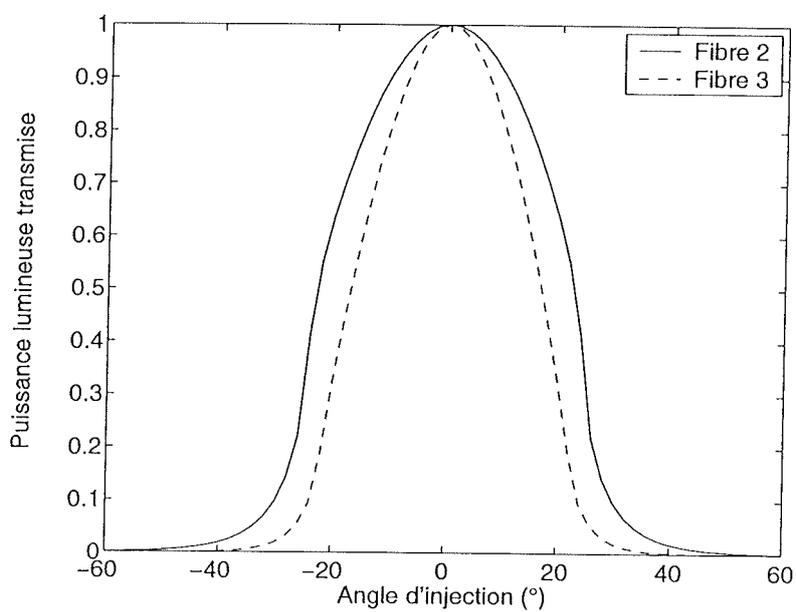


FIG. B.5: Comparaison de la distribution angulaire de la puissance lumineuse transmise pour les fibres 2 et 3 immergées dans de l'époxy polymérisé

Bibliographie

- [1] A. Izuka, H. H. winter, and T. Hashimoto. Molecular weight dependance of viscoelasticity of polycaprolactone critical gel. *Macromolecules*, 25:2422–2428, 1992.
- [2] J. Lange, N. Altman, C. T. Kelly, and P. J. Halley. Understanding vitrification during cure of epoxy resin using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques. *Polymer*, 41:5949–5955, 2000.
- [3] J. B. Enns and J. K. Gillham. Time-temperature-transformation (ttt) cure diagram: modeling the cure behavior of thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*, 28:2567–2591, 1983.
- [4] S. Cossins, M. Connel, B. Cross, R. Winter, and J. Kellar. In-situ near-ir cure monitoring of a model epoxy matrix composite. *Applied Spectroscopy*, 50(7):900–905, 1996.
- [5] K. Friedrich. *Suivi par analyses électriques de la gélification et de la vitrification de réseaux époxydes*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 1998.
- [6] C. Mathieu. *Analyse microdielectrique de la polymérisation de systèmes époxy-amine*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 1993.
- [7] S. Pichaud, X. Deuteutre, A. Fit, F. Stephan, A. Maazouz, and J.P. Pascault. Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control. *Polymer international*, 48(12), 1999.
- [8] Y. Jayet and J.C. Baboux. Monitoring the cycle of life of polymer based composite by an embedded piezoelectric element. *Matériaux et Techniques*, (Hors série):29–32, 1998.
- [9] Y. Jayet, J.C. Baboux, and P. Guy. The piezoelectric implant method: implementation and practical application. In *4th ESSM and 2nd MIMR conference, Harrogate*. IOP Publishing, 1998.
- [10] N. Saint-Pierre. *Mise en oeuvre de l'implant piezoelectrique: application au suivi du cycle de vie d'un matériau composite*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996.
- [11] I. Perrissin-Fabert. *Suivi de polymérisation par implant piezoelectrique, simulation et corrélations expérimentales*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon1, 1993.
- [12] A. Abdelgani, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, M. Lacroix, H. Gagnaire, C. Veillas, B. Berkova, M. Chomat, and V. Matejec. Optical fibre sensor coated with

- porous silica layers for gas and chemical vapour detection. *Sensors and Actuators*, B(44), 1997.
- [13] W.B. Lin, J.M Chovelon, M. Lacroix, and N. Jaffrezic-Renault. Intrinsic fiber-optic immunosensor based on monochromatic light excitation of surface plasmon resonance. *Japanese Journal Applied Physics*, 39, 2000.
- [14] P. Bardonnet. Résine époxyde, composants et propriétés. *Technique de l'ingénieur*, AM 3(A-3465):1-16, 1992.
- [15] D. R. Day. Dielectric properties of polymeric materials. Documentation, Micromet Instrument Inc., 7 Wells Avenue, Newton centre, MA, 02159.
- [16] K. Cheol, H. Teng, C. L Tucker, and S. R. White. The continuous curing process for thermoset polymer composites. part 1: modeling and demonstration. *Journal of Composite Material*, 29:1222-1253, 1995.
- [17] C. C. Riccardi and R. J. J. Williams. Influence of prepolymerisation on gelation of diepoxyde-diamine systems. *Polymer*, 33:44-51, 1992.
- [18] P. G. De Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Ithaca. London: Cornell University Press, 1979.
- [19] H. H. Winter. Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by $g' - g''$ crossover ? *Polym. Eng. Sci.*, 27:1698-1702, 1987.
- [20] I. K. Panagiotis and K. P. Ivana. Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin system. 2 . network formation and chemoviscosity modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, 77:2178-2188, 2000.
- [21] T. Di Benedetto. Prediction of the glass transition temperature of polymers: a model based on the principle of corresponding state. *J. Polym. Sci.*, 25(B):1949-1969, 1987.
- [22] G. Chartier. *Manuel d'optique*. Hermes, 1959.
- [23] R. C. Weast. *Handbook of chemistry*, chapter E, pages 218-225. CRC-PRESS, 55ième édition, 1974-1975.
- [24] N. Bauer, K. Fajans, and S. Z. Lewin. *Physical methods of organic chemistry*, volume I - Part II, chapter XVIII, pages 1162-1169. Interscience publishers, 1960.
- [25] A. A. Askadskii, I. I. Vointseva, B. B. Mustafayeva, V. V. Kazantseva, and G. L. Slonimdkii. Methods of investigation, refractometric method of analysis of chemical conversion of macromolecules in solution. *Polymer Science U.S.S.R.*, 24(11):2813-2826, 1982.
- [26] J. D. Russel, M. S. Madhukar, M. S. Genedi, and A. Y. Lee. A new method to reduce cure-induced stresses in thermoset polymer composites, part 3: correlating stress history to viscosity, degree of cure, and cure shrinkage. *Journal of Composite Material*, 34(22):1926-1947, 2000.
- [27] M. Cizmecioglu, A. Gupta, and F. Fedors. Influence of cure conditions on glass transition temperature and density of an epoxy resin. *Journal of applied polymer science*, 32, 1986.

- [28] J. B. Enns and J.K. Gillham. Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption, and density of an amine-cured epoxy. *Journal of applied polymer science*, 28, 1983.
- [29] Y. G. Won. *Influence de la structure de réseaux epoxydes modèles sur les propriétés volumétriques, mécaniques et viscoélastiques*. PhD thesis, Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon, 1989.
- [30] Y. B. Fridman and A. F. Shuchurov. On relation between the refractive indices of epoxy polymer networks and their chemical structure. *Journal of Composite Material*, A25(7):1473–1477, 1983.
- [31] B. Culshaw. *Smart Structures and Materials*, pages 175–180. Artech House, 1996.
- [32] M. V. Ghandi and B. S. Thomson. *Smart Materials and Structures*, pages 229–234. Chapman and Hall, 1992.
- [33] S. Hayes, T. Liu, D. Brooks, S. Monteith, B. Ralph, S. Vickers, and G. F. Fernando. In situ self-sensing fibre reinforced composites. *Smart. Mater. Struct.*, 6:432–440, 1997.
- [34] R. M. Measures. Fiber optic sensing for composite smart structure. *Composite Engineering*, 3:715–750, 1993.
- [35] y. M. Liu, C. Ganesh, J. P. Steele, and J. E. Jones. Fiber optic sensor development for real-time in-situ epoxy cure monitoring. *Journal of Composite Materials*, 31(1):87–102, 1997.
- [36] A. Cusano, G. Breglio, M. Giordano, A. Calabro, A. Cutolo, and L. Nicolais. An optoelectronic sensor for cure monitoring in thermoset-based composites. *Sensors and Actuators*, 84:270–275, 2000.
- [37] C. Doyle, A. Martin, T. Liu, M. Wu, S. Hayes, and P. A. Crosby. In-situ process and condition monitoring of advanced fibre-reinforced composite materials using optical fibre sensors. *Smart Material and Structure*, 7:145–158, 1998.
- [38] M. A. Afromowitz and K. Y. Lam. The optical properties of curing epoxies and application to fiber-optic epoxy cure sensor. *Sensors ans actuators*, A21-A23:1107–1110, 1990.
- [39] G. R. Powell, P. A. Crosby, C. M. France G. F. Fernando, R. C. Spooncer, and D. N. Waters. Optical fibre evanescent wave cure monitoring of epoxy resins. In *Smart Structures and Materials 1996: Smart Sensing, Processing, and Instrumentation*, volume 2718, pages 80–92. SPIE, 1996.
- [40] M. A. Afromovitz and K. Y. Lam. Fiber optic cure sensor for thermoset composites. *Spie. Fiber Optic Smart Structure and Skins*, 986:135–139, 1988.
- [41] M. A. Afromovitz. Fiber optic polymer cure sensor. *Journal of lightwave technology*, 6(10):135–139, 1988.
- [42] B. Zhang, D. Wang, S. Du, and Y. Song. An investigation of a fiber optic sensor in the composite cure process. *Smart Mater. Struct.*, 8:515–518, 1999.
- [43] D. A. Klosterman and T. E. Saliba. Development of an on-line, in-situ, fiber-optic void sensor. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 7:219–229, 1994.

- [44] D. L. Woerdeman, J. K. Spoerre, K. M. Flynn, and R. S. Parnas. Cure monitoring of the liquid composite molding process using fiber optic sensors. *Polymer Composite*, 18:133–150, 1997.
- [45] F. A. Jeffrey, K. S. Booksh, C. M. Stellman, R. S. Parnas, and M. L. Myrick. Precise determination of percent cure of epoxide polymers and composites via fiber-optic raman spectroscopy and multivariate analysis. *Applied Spectroscopy*, 51(2):247–252, 1997.
- [46] H. Rose. In-situ cure monitoring of epoxy resin using fiber optic raman spectroscopy (fors). In *43rd International SAMPE symposium*, pages 277–285. Society for the advancement of material and process engineering, 1998.
- [47] P. A. Crosby, G. R. Powell, G. F. Fernando, D. N. Waters, C. M. France, and R. C. Spooncer. A comparative study of optical fibre cure monitoring methods. *Spie*, 3042:141–153, 1997.
- [48] J. P. Dunkers, K. M. Flynn, M. T. Huang, and W. G. McDonough. Fourier transform near-infrared monitoring of reacting resins using an evanescent wave high-index fiber-optic sensor. *Applied Spectroscopy*, 52(4):552–556, 1998.
- [49] R. A. Neff, D. L. Woerdeman, and R. S. Parnas. Fourier transform near-infrared monitoring of reacting resins using an evanescent wave high-index fiber-optic sensor. *Polymer Composites*, 18(4):518–525, 1997.
- [50] J. Chen. *In-situ monitoring and characterisation of graphite / Epoxy composites using fiber optics and ultrasonics*. PhD thesis, Concordia university, Montreal, Quebec, Canada, 1998.
- [51] G. M. Russel and O. C. richard. In-situ fiber optic sensor for composite cure monitoring through characterization of resin viscoelasticity. *SPIE*, 2948:24–34, 1996.
- [52] Sh. A. Furman and A.V. Tikhonranov. *Basic of, Optics of multilayer systems*. Edition Frontière, 1992.
- [53] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics*. Pergamon, 1959.
- [54] M. Archenault. *Etude et réalisation d'un réfractomètre automatique et d'un capteur chimique à fibre multimodale*. PhD thesis, Université de Saint-Etienne, 1992.
- [55] C. Veillas. *Etude d'un capteur à fibre optique métallisée pour la détection d'espèce chimique*. Université JeanMonnet - Saint Etienne.
- [56] CETAMA. *Statistique appliquée à l'exploitation des mesures*. Masson, 2ème édition, 1986.
- [57] S. Pichaud. *Etude d'un système réactif epoxy-amine en vue du contrôle du procédé d'injection RTM à l'aide de la microdiélectrométrie*. PhD thesis, C.N.A.M, 1997.
- [58] R. J. Young and P. A. Lovell. *Introduction to polymers*, chapter 4, pages 292–309. Chapman et Hall, 2nd edition, 1991.
- [59] D. Gay. *Matériaux composites*, chapter 1, page 32. Hermès, 4e édition, 1997.
- [60] H. B. wang, S. J. Li, H. W. Zhou, and T. Y. Yu. A study of the residual microstress at the matrix interface in filled epoxy resins. *Polym. Eng. and Sci.*, 32(10):678–685, 1992.

- [61] N. M. Theune, M. Willsch, T. Bosselmann, M. Kaufmann, P. Krämmer, and J. Kaiser. Multiplexed temperature measurement for power generators. In A. J. Rogers, editor, *Applications of optical fiber sensors, proceedings of spie*, volume 4074, 2000.
- [62] V. V. Spirin, S. V. Miridonov, M. G. Shlyagin, I. Marquez, and R. M. Lopez. Differential twin bragg gratting sensor for temperature and strain gradient measurement. In A. J. Rogers, editor, *Applications of optical fiber sensors, proceedings of spie*, volume 4074, 2000.
- [63] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymer*, chapter 1, pages 20–25. John Wiley and Sons, 1980.
- [64] G. A. Sofer and E. A. Hauser. A new tool for determination of the stage of polymerisation of thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science*, 8(6):611–620, 1952.
- [65] W. P. Winfree and F. R. Parker. Measurement of the degree of cure in epoxies with ultrasonic velocity. *Review of progress in quantitative nondestructive evaluation*, 5B:1055–1060, 1986.
- [66] S. R. White and P. T. Mather. Ultrasonic and thermal cure monitor of an epoxy resin. In *International SAMPE Symposium*, volume 36TH, pages 284–297, 1991.
- [67] A. Lindrose. Ultrasonic wave and moduli changes in a curing epoxy resin. *Experimental Mechanics*, 18:227–232, 1978.
- [68] E. J. Tuegel and H. T. Hahn. Ultrasonic cure characterisation of epoxy resin: constitutive modeling. In *Am. Soc. Composites, first technical conf., Dayton, OH, Technomic, Lancaster, PA*, pages 129–136, 1986.
- [69] M. Rath, J. Doring, W. Stark, and G. Hinrichsen. Process monitoring of moulding compounds by ultrasonic measurements in a compression mould. *NDT and E International*, 33:123–130, 2000.
- [70] T. Saliba, S. Saliba, J. Lanzafame, and L. Gudeman. In-situ cure monitoring of advanced composite laterials. In *International SAMPE Symposium*, volume 37th, pages 1445–1455, 1992.
- [71] D. D. Shepard and K. R. Smith. New developments in the cure monitoring of thermosetting resins and composites utilizing ultrasonic measurements. In *International SAMPE technical conference*, volume 28th, pages 820–826, 1996.
- [72] T. M. Whitney and R. E. Green. Cure monitoring of carbon epoxy composites: an application of resonant ultrasound spectroscopy. *Ultrasonics*, 34:347–353, 1996.
- [73] J. Dorighi, S. Krishnawamy, and J. Achenbach. A fiber optic ultrasonic system to monitor the cure of epoxy. *Res. Nondestr. Eval.*, 9:13–24, 1997.
- [74] L. Cremer, M. Heckl, and E. E. Ungar. *Structure-Borne Sound*. Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin, 1973.
- [75] M. B. M. Mangion and J. P. Johari. Relaxations of thermoset. 9. ionic conductivity and gelation of dgcb-a-based thermosets cured with pure and mixed amine. *J. of Polymer Sci. Part B : Polymer Physics*, 29:1117–1125, 1991.

- [76] E. Tombari, G. Salvetti, and G. P. Johari. The temperature and polymerisation effect on the relaxation time and conductivity, and the evolution of the localized motions. *American Institute of Physics*, 113(16):6957–6965, 2000.
- [77] E. Tombari, C. Ferrari, G. Salvetti, and G. P. Johari. Thermodynamics and dielectric relaxation during the polymerisation of a flexible diamine-diepoxyde mixture and its glassy-state relaxation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:1965–1970, 1999.
- [78] D. E. Kranbuel, S. E. Delos, and P. K. Jue. Dielectric properties of the polymerization of an aromatic polyimide. *Polymer*, 27:11–18, 1986.
- [79] A. Maazouz, J. Dupuy, and G. Seytre. Polyurethane and unsaturated polyester hybrid networks: chemorheological study for the resin transfer molding process (rtm). *Polymer engineering and science*, 40(3):690–701, 2000.
- [80] H. Sasabe and S. Saito. Relationship between ionic mobility and segmental mobility in polymers in the liquid state. *Polymer J.*, 40(5):624–630, 1972.
- [81] T. Koike. Relationship between melt viscosity and dielectric relaxation time for a series of epoxide oligomers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 47:337–344, 1993.
- [82] D. R. Day and D. D. Shepard. Correlation of dielectric cure index to degree of cure for 3501-6 graphite epoxy. In *Design and manufacturing of advances composites: 5th annual advanced composites conference*, 1989.
- [83] F. Stéphan, A. Fit, and X. Duteurtre. In process control of epoxy composite by microdielectric analysis. *Polym. Eng. and Sci.*, 37(2):436–449, 1997.
- [84] S. Wu, S. Gedeon, and R. A. Fourace. The measurement and modeling of the dielectric response of molecules during curing of epoxy resin. *IEEE transactions on electrical insulation*, 23(3):409–407, 1988.
- [85] Jr. M. Olyphant. Effects of cure and ageing on dielectric properties. In *6th IEEE Electrical insulation conference*, pages 12–19, 1965.
- [86] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymer*, chapter 18, pages 562–568. John Wiley and Sons, 1980.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 30 Mars 1992,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Madame M. SALVIA

et les rapports de

Monsieur J.J. MARTINEZ-VEGA
Professeur - Université Paul Sabatier - Laboratoire de Génie Electrique (CNRS UMR 5003) - 118, route
de Narbonne - 31062 TOULOUSE Cedex

et de

Monsieur V. MATIJEK
Directeur de Recherches - Académie des Sciences de la République Tchèque - Chaberska 57182 51 -
PRAGUE (République Tchèque)

Monsieur CHAILLEUX Emmanuel

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de DOCTEUR

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 29 mai 2001

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur des Etudes



F. LÉBOEUF

Suivi en multidétection in situ des processus de polymérisation des systèmes époxydes pour matériaux composites

Emmanuel Chailleux

Les composites à matrice organique sont de plus en plus utilisés comme pièces de structures primaires. Les industries aéronautique, automobile et spatiale sont de grands "consommateurs" de ce type de matériau alliant une faible densité à de bonnes performances mécaniques. Cependant, le développement de ces matériaux est limité par la méconnaissance de leur comportement à long terme. Il est en effet difficile d'estimer leur durée de vie, en raison, d'une part, de leur hétérogénéité et d'autre part de l'impossibilité de connaître en détail leur microstructure. Il existe des moyens d'estimer une durée de vie à l'aide d'essais, éventuellement accélérés, néanmoins, la demande des industriels s'oriente vers un contrôle in-situ et en temps réel. L'insertion de capteurs semble adaptée à ce nouveau concept, la technique de fabrication des composites permettant d'intégrer aisément des éléments de taille mésoscopique. La qualité de la matrice, phase liante du composite, joue un rôle essentiel dans le comportement à long terme du matériau. Elle est, en effet, responsable du comportement mécanique en fluage, lors du chargement hors axes des stratifiés. Les conditions d'élaboration de la matrice conditionnent directement ces propriétés thermo-mécaniques. Il est donc indispensable de veiller à optimiser l'étape de fabrication du composite. L'insertion d'un capteur pendant la phase d'élaboration peut permettre une adaptation en temps réel des conditions de mise en oeuvre du matériau. De plus, le matériau devient "sensible", il peut alors fournir des informations sur son état structural, à la demande, pendant son utilisation.

Les matrices époxydes sont très utilisées dans le domaine de la haute performance pour leur comportement thermo-mécanique ainsi que pour leur faible densité. La qualité de ce polymère thermodurcissable dépend des conditions de formation du réseau tridimensionnel et, par conséquent, des conditions de cuisson : temps et température.

Trois capteurs ont été étudiés : fibre optique, piézo-électrique et micro-diélectrique pour le suivi de la réticulation d'une résine modèle époxy-amine type DGEBA-IPD. La micro-diélectrométrie et la technique d'implant piézo-électrique ont déjà fait l'objet de nombreuses thèses et publications dans l'étude de l'élaboration et du vieillissement des matériaux composites. Les capteurs microdiélectriques sont déjà disponibles commercialement pour cette application. En revanche, le suivi de polymérisation par implant piézoélectrique a été perfectionné. La fibre optique, utilisée d'une façon originale comme capteur de gaz ou comme sonde biochimique a été adaptée à ce type d'application et permet le suivi in situ de l'évolution de l'indice de réfraction de la zone interfaciale.

Les informations ont été reliées aux phases caractéristiques de la réticulation du système que sont respectivement le passage du point de gel et la vitrification.

Discipline :

Matériaux Polymères et Composites

Mots-clefs

Composites, époxy, diélectrique, piézoélectrique, fibre optique, gélification, vitrification

Laboratoire

Laboratoire IFoS-MMP, UMR 5621, Ecole Centrale de Lyon
36, Avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex

Directeur de thèse

Michelle Salvia

Jury

N. Jaffrezic-Renault (président du jury), J.J. Martinez-Vega, V. Matejka (rapporteurs), Y. Jayet, Seytre

