

Étude de l'évaporation de monomère et de la formation de pores au cours de la polymérisation d'une résine acrylique réactive

Study of monomer evaporation and void formation during reactive acrylic resin polymerization

D. Gacon¹, O. De Almeida¹, R. D'Elia¹ et F. Schmidt¹

¹ : Institut Clément Ader (ICA)
Université de Toulouse, CNRS UMR 5312, IMT Mines Albi, UPS, INSA,
ISAE-SUPAERO, Campus Jarlard, F-81013 Albi, France
e-mail : damien.gacon@mines-albi.fr

Résumé

Du fait du caractère très exothermique de la polymérisation radicalaire et de la faible température d'ébullition du méthacrylate de méthyle (MMA), l'un des principaux enjeux de la fabrication de composites à matrice acrylique réactive réside dans la capacité à limiter la formation de porosités. La compréhension du comportement en évaporation de ces résines au cours de la réaction de polymérisation est donc cruciale pour prédire la croissance de pores dans ces matrices. Dans cette étude, la résine Elium® C195E est analysée par ATG sous différentes conditions dynamiques et isothermes. D'autre part, un dispositif expérimental d'observation directe de la croissance de pores au cours de la polymérisation radicalaire a été développé. Les courbes obtenues ont mis en évidence le couplage fort entre polymérisation et évaporation ainsi que la volatilité du MMA, avec une évaporation marquée dès 40 °C. Les premières acquisitions de nucléation hétérogène et de croissance de pores dans la résine au cours de la polymérisation ont donné des résultats très encourageants. Une campagne d'observation plus approfondie avec ce dispositif permettra par la suite de mieux contrôler les différents paramètres régissant ce phénomène.

Abstract

Due to the highly exothermic nature of free-radical polymerization and the low boiling point of methyl methacrylate (MMA), one of the key issues in reactive acrylic matrix composites manufacturing is to limit the formation of porosities. Understanding the evaporation behavior of these resins during the reaction is therefore crucial to predict void growth in these matrices. In this study, Elium® C195E resin was analyzed by TGA under various dynamic and isothermal conditions. In addition, an experimental set-up for direct observation of void growth during free-radical polymerization was developed. The obtained curves highlighted the strong coupling between polymerization and evaporation, as well as the volatility of MMA, with significant evaporation above 40 °C. Initial observations of heterogeneous nucleation and void growth in the resin during polymerization have shown very promising results. A further observation campaign with this set-up will allow to better control the various parameters governing this phenomenon.

Mots Clés : Porosité, Évaporation, Réaction exothermique, Thermoplastique réactif, Résine Elium®

Keywords : Porosity, Evaporation, Exothermic reaction, Reactive thermoplastic, Elium® resin

1. Introduction

La nécessité d'améliorer la recyclabilité et la durabilité des pièces composites structurelles a engendré un regain d'intérêt pour les systèmes thermoplastiques réactifs permettant une polymérisation in-situ de la matrice thermoplastique après imprégnation des renforts. Contrairement aux thermoplastiques fondus, ces résines présentent des viscosités inférieures à 1 Pa.s à température ambiante et peuvent donc être employées dans les procédés de mise en œuvre de composites par voie liquide (LRI, RTM, Pultrusion réactive ...) [1]. Parmi les différents systèmes réactifs développés, la polymérisation radicalaire de résines composées de méthacrylate de méthyle (MMA) et de pré-polymères acryliques a fait l'objet de nombreuses études [2], [3].

L'un des principaux défis de la fabrication de tels composites réside dans le contrôle de la polymérisation in-situ du mélange réactif. Du fait de la forte exothermie générée par la réaction de polymérisation du MMA, il s'agit tout d'abord d'éviter tout emballement thermique de la réaction. Mais la faible température d'évaporation des monomères couplée à l'exothermie représente une difficulté supplémentaire dans le contrôle de la réaction. En effet, en plus du retrait chimique ou encore de l'étape d'imprégnation, l'évaporation du MMA au cours de la polymérisation peut également contribuer à la formation et à la croissance de pores au sein de la matrice lors de la mise en œuvre [4], [5]. Pour garantir la tenue mécanique des pièces composites, il est donc crucial de limiter la formation de ces pores et donc de connaître les conditions d'apparition de ce phénomène dans la matrice.

Afin d'étudier les mécanismes d'apparition de ces porosités de façon découplée, ces travaux de recherche se focalisent sur la résine uniquement. Pour rendre compte de la compétition entre l'évaporation de monomère et la polymérisation du système thermoplastique réactif, l'évaporation de cette résine a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous différentes conditions isothermes et anisothermes. En complément, un dispositif d'observation directe de la croissance de pores au cours de la polymérisation, a été développé et les premiers essais ont été réalisés.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Ces travaux de recherche se focalisent sur la résine Elium® C195E initiée thermiquement par des peroxydes organiques. Cette résine, constituée de 20 à 25 % de copolymères acryliques dilués dans du monomère MMA, a été gracieusement fournie par Arkema (France). Un mélange de trois peroxydes organiques de stabilité thermique différente est ajouté à la résine pour l'initiation de la réaction. Ces peroxydes se dissocient en radicaux libres en suivant une cinétique de dissociation thermodépendante du premier ordre. Afin de garantir l'homogénéité du mélange, les systèmes réactifs sont préparés en ajoutant les initiateurs peroxydes à 10 g de résine puis en agitant modérément à température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique.

2.2 Analyse thermogravimétrique

Les suivis de perte de masse ont été réalisés sur la résine pure ainsi que sur le mélange réactif en utilisant l'ATG Setaram SETSYS-1750 sous air. Des échantillons d'environ 50 mg contenus dans un creuset en alumine de diamètre interne 4 mm ont été testés dans une large gamme de conditions dynamiques [1 - 30] °C.min⁻¹ et isothermes [50 - 110] °C. En conditions anisothermes, les échantillons suivent la vitesse de chauffe imposée de la température ambiante T_{amb} jusqu'à 600 °C afin de dégrader la totalité de la matière. Au cours des cycles isothermes, la résine est d'abord chauffée de T_{amb} jusqu'à la température isotherme à 10 °C/min⁻¹. Après un palier de quelques minutes à plusieurs heures, l'échantillon est finalement chauffé jusqu'à 600 °C à 20 °C.min⁻¹.

2.3 Présentation du dispositif d'observation de la croissance de pores

La littérature fait état de relativement peu de méthodes pour le suivi de la croissance de pores au cours de la polymérisation. Parmi elles, la tomographie à rayons X représente une solution performante, mais difficile à mettre en œuvre pour des campagnes exhaustives [5], [6]. Des procédés à l'échelle laboratoire munis de parois vitrées s'avèrent alors plus adaptés [7]. Le dispositif d'observation conçu pour ces travaux de recherche est basé sur la seconde méthodologie et est présenté en Fig. 1.

Le mélange réactif est injecté dans un tube en verre de 3 mm de diamètre interne qui est par la suite raccordé à une arrivée de gaz au niveau des deux extrémités. La gestion du débit de gaz permet d'appliquer une pression comprise entre 1 et 5 bars. Le mélange contenu dans le tube est contrôlé en

température (de T_{amb} à 200 °C) par un boîtier en aluminium muni de cartouches chauffantes. Ce boîtier présente une fenêtre d'observation permettant de réaliser des acquisitions du milieu réactif à l'aide d'un objectif macroscopique (SIGMA MACRO 105 mm F2.8 EX DG).

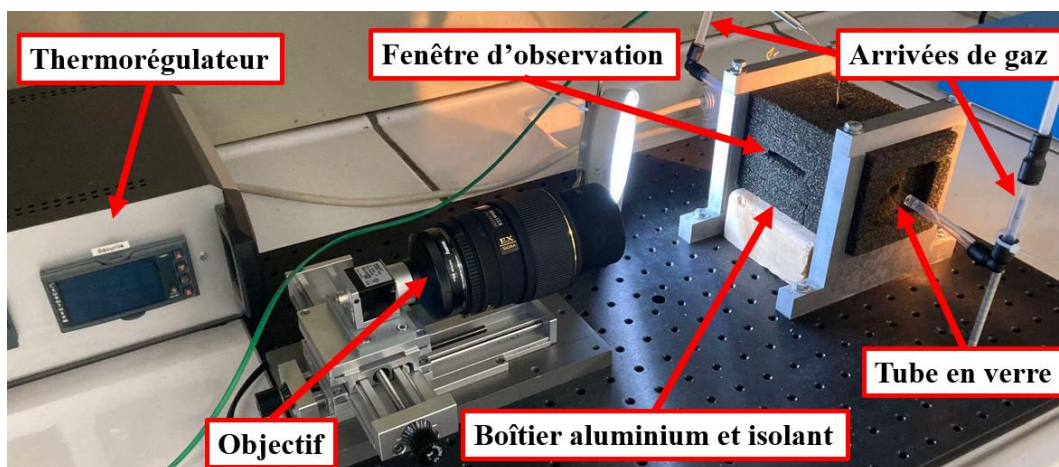


Fig. 1. Dispositif d'observation de la croissance de pores au cours de la polymérisation de résines réactives.

3. Résultats et discussion

3.1 Analyses thermogravimétriques

Les courbes représentant la masse résiduelle de résine Elium® C195E pure en fonction de la température à différentes rampes de chauffe sont illustrées dans le graphique en Fig. 2.a. Celles-ci mettent notamment en évidence la forte volatilité de la résine, caractérisée par une première phase d'évaporation débutant à partir de 40 °C. Cette perte de masse, comprise entre 75 et 80 % et intervenant dans la plage de température [40 – 150] °C, est attribuée à l'évaporation du MMA. D'autre part, quelques perturbations liées à l'ébullition du liquide sont notables sur les courbes à partir de 100 °C pour les essais à 5, 10 et 30 °C.min⁻¹. Ce changement de régime, lié à la nucléation et la croissance de bulles qui remontent à la surface, se traduit par une chute drastique de la masse résiduelle. La seconde phase d'évaporation observée entre 250 et 400 °C correspond à la dégradation des copolymères acryliques initialement présents dans la résine [8]. En outre, une augmentation de la vitesse de chauffe induit un décalage de la cinétique d'évaporation vers les températures plus élevées par effet d'inertie thermique, mais aussi en raison du temps plus court laissé aux molécules pour diffuser vers l'interface.

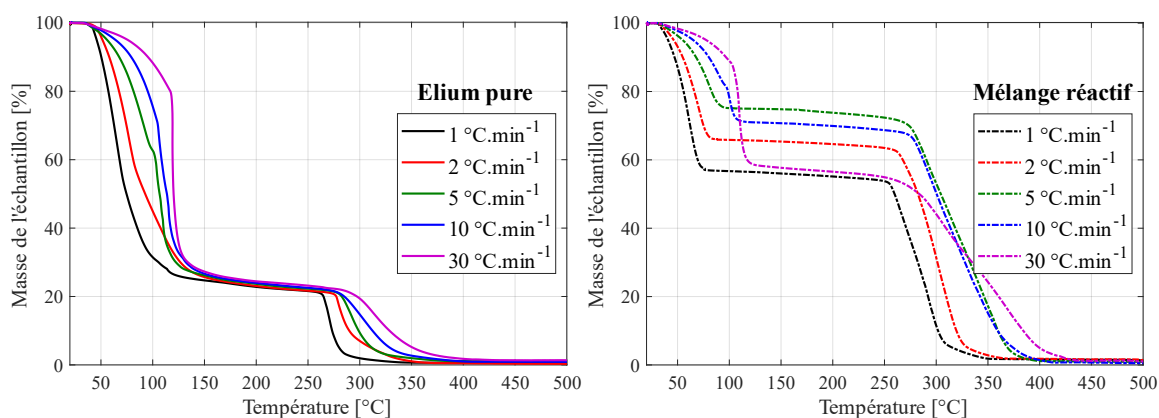


Fig. 2 : Courbes ATG de l'évaporation sous air (a) de la résine Elium® C195E seule et (b) du mélange réactif Elium® C195E/Peroxydes à différentes rampes de chauffe [1 - 30] °C.min⁻¹.

En comparaison, la Fig. 2.b met en exergue le couplage fort entre l'évaporation de monomère et la polymérisation radicalaire du mélange réactif. La polymérisation du MMA est initiée par la dissociation des peroxydes organiques en radicaux libres et présente donc un temps d'induction thermodépendant [9]. Aux premiers instants de l'essai, le mélange réactif suit donc la même cinétique d'évaporation que la résine pure. Cependant, la polymérisation du milieu implique la consommation du MMA pour former des chaînes polymères. Ces dernières étant bien moins volatiles que le monomère, la première phase d'évaporation s'achève plus tôt que pour la résine pure, faisant apparaître un plateau de masse résiduelle plus élevé que pour la résine pure. Il est intéressant de noter que la quantité de MMA évaporée avant le plateau varie en fonction de la vitesse de chauffe. L'augmentation de la vitesse de 1 à 5 °C.min⁻¹ conduit à un plateau de masse résiduelle de plus en plus élevé résultant directement du temps de résidence à basse température avant accélération de la cinétique de polymérisation. En revanche, à 10 et 30 °C.min⁻¹, du fait du temps d'induction, l'accélération de la polymérisation intervient à plus haute température, laissant ainsi place à un régime d'ébullition du milieu, ce qui provoque une forte évaporation de MMA avant réaction et un plateau de masse résiduelle de MMA d'autant plus faible que la vitesse est élevée.

La comparaison des courbes ATG isothermes de la résine pure et du mélange réactif à 60 °C (Fig. 3.a) et à 110 °C (Fig. 3.b) confirme les différentes observations évoquées précédemment. Une faible température d'isotherme induit un long temps d'induction de la réaction, résultant en une évaporation significative du monomère avant l'accélération de la polymérisation. À 110°C, du fait de la volatilité du MMA, l'évaporation de la résine débute au cours de la phase de chauffe et plus de 30 % de MMA ont déjà été évaporés avant d'atteindre l'isotherme. Le faible temps d'induction de la réaction à haute température permet en revanche de limiter l'évaporation de MMA dans les premiers instants du cycle isotherme. Il est toutefois important de noter que la faible masse des échantillons permet de réduire l'effet de l'exothermie de la réaction sur la température du milieu. En conditions de fabrication composite, la forte chaleur générée par l'effet Trommsdorff, induisant une auto-accélération de la réaction, peut provoquer une augmentation non contrôlée de la température du milieu et induire l'ébullition de la résine [4], [10].

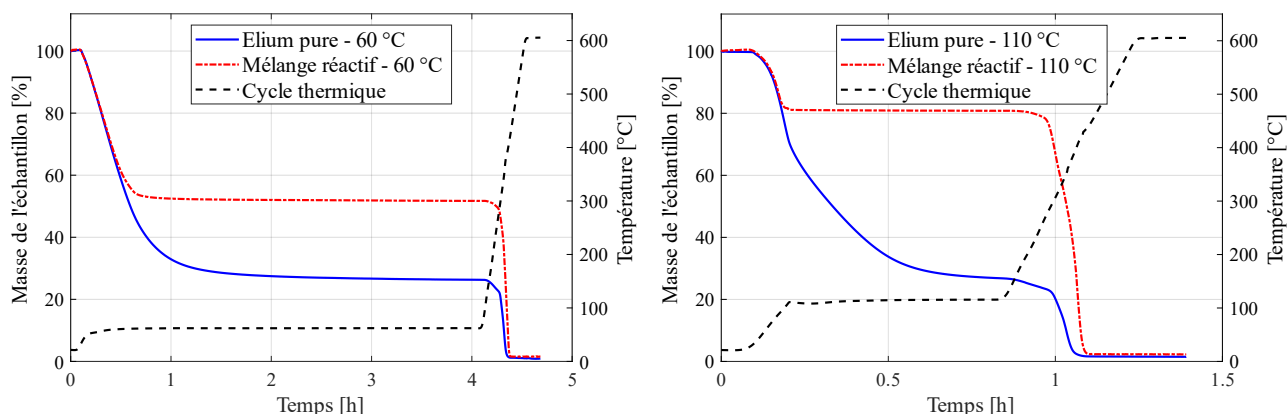


Fig. 3 : Courbes ATG de l'évaporation sous air de la résine Elium® C195E seule et du mélange réactif Elium® C195E/Peroxydes à (a) 60 °C et (b) 110 °C.

La connaissance du comportement cinétique de la réaction de polymérisation de l'Elium® C195E est donc un élément clé du contrôle de la formation de pores dans la matrice. Le couplage d'un modèle cinétique d'évaporation basé sur des principes thermodynamiques ainsi que des lois de diffusion avec un modèle thermocinétique de polymérisation permettra notamment de quantifier l'évaporation de MMA en fonction des conditions de mise en œuvre composite.

3.2 Observation de la croissance de pores

Les acquisitions présentées en Fig. 4 ont été obtenues en appliquant une température de 110 °C ainsi qu'une pression de 2 bars au mélange réactif. Dans ces conditions, les cinétiques de polymérisation et d'évaporation du monomère sont extrêmement rapides, ce qui contribue à la nucléation et la croissance de pores.

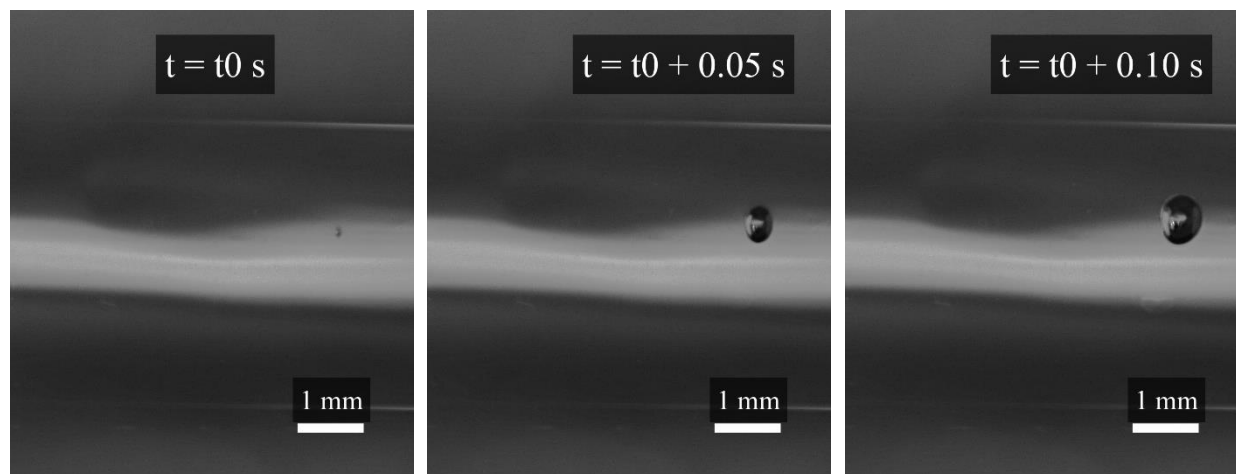


Fig. 4 : Observation de la croissance de pores au cours de la réaction de la résine Elium® C195E à 110 °C et 2 bars.

Malgré la relativement faible fréquence d'acquisition (20 fps), la croissance d'un pore isolé a été suivie sur quelques secondes avec succès et les premiers instants sont présentés en Fig. 4. Ces trois acquisitions, espacées chacune de 0.05 s, mettent en évidence la rapidité du phénomène de croissance. En effet, le diamètre du pore est de l'ordre de quelques dizaines de microns sur la première acquisition, tandis qu'il atteint plus de 0.5 mm seulement 0.1 s plus tard.

La nucléation et la croissance de ces pores sont des phénomènes très complexes impliquant des considérations thermiques, rhéocinétiques, mécaniques et diffusives. Il est par exemple intéressant de noter que le pore de la Fig. 4 a nucléé sur la paroi interne du tube. En effet, la potentielle présence d'impuretés sur cette dernière favorise la nucléation hétérogène qui présente une énergie d'activation plus faible que la nucléation homogène. Une campagne expérimentale sur différentes conditions de synthèse permettra notamment de mettre en évidence l'influence de ces facteurs.

4. Conclusions et perspectives

Les analyses thermiques réalisées sur la résine pure et sur le mélange réactif ont mis en évidence la volatilité du MMA avec une évaporation en surface intervenant dès 40 °C. D'autre part, suivant les conditions expérimentales, une ébullition incontrôlée du milieu a pu être observée au-delà de 100 °C. Enfin, les essais sur le mélange réactif ont souligné le couplage entre la polymérisation et l'évaporation, notamment en raison de la consommation de MMA au cours des deux phénomènes. La modélisation de la cinétique d'évaporation nécessitera donc de prendre en compte ces considérations thermocinétiques.

En parallèle, les premiers suivis de croissance de pores au cours de la polymérisation de la résine Elium® C195E ont permis de valider le dispositif ainsi que la démarche expérimentale. Une campagne d'observation sous différentes conditions de synthèse couplée aux analyses thermiques de la résine est prévue afin de remonter aux paramètres de diffusion du MMA et ainsi de développer un modèle multiphysique de prédiction de la porosité dans cette matrice thermoplastique réactive. Cette étude visera ensuite à prendre en compte l'influence des renforts sur ces phénomènes couplés d'évaporation.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier sincèrement M. Quentin Sirvin (Institut Clément Ader) pour son aide précieuse dans la conception du dispositif expérimental d'observation de la croissance de pores.

Références

- [1] K. van Rijswijk and H. E. N. Bersee, 'Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview', *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 666–681, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.05.007.
- [2] S. F. Gayot, C. Bailly, T. Pardoën, P. Gérard, and F. Van Loock, 'Processing maps based on polymerization modelling of thick methacrylic laminates', *Mater. Des.*, vol. 196, p. 109170, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109170.
- [3] Y. Suzuki, D. Cousins, J. Wassgren, B. B. Kappes, J. Dorgan, and A. P. Stebner, 'Kinetics and temperature evolution during the bulk polymerization of methyl methacrylate for vacuum-assisted resin transfer molding', *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 104, pp. 60–67, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.compositesa.2017.10.022.
- [4] N. Han, I. Baran, J. S. M. Zanjani, O. Yuksel, L. An, and R. Akkerman, 'Experimental and computational analysis of the polymerization overheating in thick glass/Elium® acrylic thermoplastic resin composites', *Compos. Part B Eng.*, vol. 202, p. 108430, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108430.
- [5] S. F. Gayot, J. Soete, J. Vanhulst, P. Gérard, and T. Pardoën, '4D-XCT monitoring of void formation in thick methacrylic composites produced by infusion', *Acta Mater.*, vol. 281, p. 120449, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.actamat.2024.120449.
- [6] B. de Parscau du Plessix *et al.*, 'In situ real-time 3D observation of porosity growth during composite part curing by ultra-fast synchrotron X-ray microtomography', *J. Compos. Mater.*, vol. 53, no. 28–30, pp. 4105–4116, Dec. 2019, doi: 10.1177/0021998319846260.
- [7] C. Pupin, A. Ross, C. Dubois, J.-C. Rietsch, N. Vernet, and E. Ruiz, 'Formation and suppression of volatile-induced porosities in an RTM epoxy resin', *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 94, pp. 146–157, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.12.006.
- [8] Q. Charlier, 'Adhesion phenomena in thermoplastic composites based on acrylic matrices obtained by free radical polymerization', PhD Thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2016. Available: <http://www.theses.fr/2016LYSEI140>
- [9] M. Biondi, A. Borzacchiello, and P. A. Netti, 'Isothermal and non-isothermal polymerization of methyl methacrylate in presence of multiple initiators', *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 2, pp. 776–786, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.06.004.
- [10] S. K. Soh and D. C. Sundberg, 'Diffusion-controlled vinyl polymerization. I. The gel effect', *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 20, no. 5, pp. 1299–1313, 1982, doi: 10.1002/pol.1982.170200513.