

**Titre:** Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à l'industrie du transport.  
**Title:**

**Auteur:** Farida Bensadoun  
**Author:**

**Date:** 2011

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Bensadoun, F. (2011). Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à l'industrie du transport. [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
**Citation:** <https://publications.polymtl.ca/569/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/569/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** François Trochu, & Edu Ruiz  
**Advisors:**

**Programme:** Génie mécanique  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT ET CARACTÉRISATION D'UN PROCÉDÉ DE FABRICATION DE  
COMPOSITES ET BIOCOMPOSITES À BASE DE NANOPARTICULES D'ARGILE ET DE  
RÉSINE POLYESTER INSATURÉE DESTINÉS À L'INDUSTRIE DU TRANSPORT

FARIDA BENSADOUN  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉCANIQUE)  
AVRIL 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

DÉVELOPPEMENT ET CARACTÉRISATION D'UN PROCÉDÉ DE FABRICATION DE  
COMPOSITES ET BIOCOMPOSITES À BASE DE NANOPARTICULES D'ARGILE ET DE  
RÉSINE POLYESTER INSATURÉE DESTINÉS À L'INDUSTRIE DU TRANSPORT

Présenté par : BENSADOUN Farida

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. CARREAU Pierre, Ph.D., président

M. RUIZ Eduardo Antonio Julian, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TROCHU François, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., membre

## DÉDICACE

*« A mes parents et à ma sœur qui m'ont apporté leur soutien et leur amour,  
A amis qui ont été là pour moi contre vents et marées. »*

*« L'imagination est plus importante que le savoir »  
« La façon dont on trouve n'est pas celle dont on prouve »  
Albert Einstein*



## REMERCIEMENTS

Premièrement, je tiens à remercier le Professeur Edu Ruiz et le Professeur François Trochu, pour m'avoir encadré, guidé et soutenu au cours de mes recherches. J'ai beaucoup appris à leurs côtés, que ce soit au niveau scientifique qu'au niveau humain. Merci de m'avoir confié un sujet de recherche riche, dans lequel je me suis épanouie et qui m'a donné le goût de continuer dans cette voie. Je remercie également le Pr. Pierre Carreau pour avoir accepté de présider ce jury et le Pr. Marie-Claude Heuzey pour avoir accepté d'en être membre.

Je voudrais également remercier Catherine Billotte-Cabre et Nadir Kchit pour leur accueil, leur soutien et leur précieuse aide lors de ces deux années bien remplies. C'est grâce à leurs expériences et leurs formations des techniques de caractérisation qui m'ont permis d'atteindre tous les objectifs de mes travaux. Je tiens également à remercier le Pr. Simon Bickerton avec qui j'ai eu le plaisir de faire mes premiers pas dans le monde du composite travailler au début de ma maîtrise ainsi que le Pr. Juan David Vanegas Jaramillo pour son aide inestimable et ses conseils pour la fabrication du mini-bateau.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Christian-Charles Martel, Alex Bourgeois pour leurs conseils techniques avisés ainsi qu'à tous mes collègues du CCHP qui m'ont appuyé et permis d'approfondir mes connaissances. Leur aide et leur enthousiasme permanents, leurs disponibilités, ainsi que leurs conseils avisés m'ont beaucoup aidée.

Mention spéciale à Tommy Carozzani, Émilie Charrette, Elizabeth Michaud, Thierry Grégoire-Gauthier, Coralie Motillon et Jean-Nicolas Rhéaume-Perey, qui ont effectué leurs projets intégrateur III et stages au sein de l'équipe nano. Merci pour votre bon travail et merci pour votre efficacité, ce fût un réel plaisir de travailler avec vous.

Je ne saurais oublier de remercier Matthieu Sola, Amir E. Fanaei, Nicolas Vernet, Laura Mouret, Julian Gutierrez ainsi que tous mes collègues et amis du CCHP qui m'ont permis de passer deux supers années en leur compagnie. Leur perpétuelle bonne humeur ainsi que leur blagues n'ont rendu que plus agréable mon passage au CCHP. Je suis ravie d'avoir passé ces deux ans dans un environnement scientifique qui m'a beaucoup apporté et d'avoir eu l'opportunité de côtoyer des personnes dont l'humanisme, le professionnalisme et la personnalité m'a énormément plu.

## RÉSUMÉ

Depuis les dix dernières années, l'ajout de nanoparticules dans la fabrication de pièces en matériaux composites provoque un intérêt croissant grâce aux nombreuses améliorations des propriétés observées une fois combinées à une matrice polymère et à un renfort fibreux. Bien que récente, cette technologie est en plein développement et est promise à un brillant avenir. L'attrait principal des nanoparticules est que celles-ci n'agissent pas seulement comme des additifs conventionnels, mais aussi comme un renfort qui apporte une contribution importante au niveau des propriétés générales des matériaux composites. L'obtention de telles propriétés, une bonne compréhension de l'interaction entre les nanoparticules et le polymère est essentielle.

Ce projet de maîtrise a pour objectif le développement d'un matériau composite aux propriétés améliorées par l'addition de nanoparticules d'argile dans une matrice de résine polyester insaturée. L'étude vise l'optimisation des propriétés mécaniques de la pièce ainsi que de ses propriétés ignifuges grâce aux nanoargiles et ces améliorations sont de première importance pour l'industrie du transport. Le premier défi a été la dispersion des nanoparticules d'argiles dans une matrice afin d'obtenir une structure homogène sans agglomérats. En effet, ces derniers agissent en tant que concentrateurs de contraintes qui pourraient fragiliser la pièce. Trois différentes techniques de mélange ont été expérimentées dont la sonication, le mélange à haut cisaillement (HSM) et le mélange manuel. Dépendamment du choix de la technique de dispersion, différentes structures peuvent être obtenues, l'idéal étant une exfoliation des nanoparticules. De plus, cette dispersion dépend grandement de la compatibilité nanoargile-polymère ainsi que du choix de la technique de dispersion. Des études rhéologiques ont été accomplies afin de caractériser la structure interne des nanocomposites obtenus. Dans un premier temps, des mesures en cisaillement simple ont illustré une augmentation de la viscosité de l'ordre de 3 décades. De plus, un fort comportement non-Newtonien rhéofluidifiant est observé pour le mélange obtenu par HSM après l'addition et la dispersion des nanoparticules. Ce comportement se définit par une structure initiale désorganisée des feuillets et est dû à la baisse de la mobilité des chaînes polymères. Des mesures en mode oscillatoire à faible amplitude dans le domaine linéaire ont illustré un comportement de type « gel faible » pour les mélanges HSM. Cet état est régi par de fortes interactions entre les nanoargiles et la matrice indiquant une probable exfoliation des

nanoargiles. Des images par microscopie électronique à balayage ont également montré une diminution de la taille des agglomérats grâce à cette méthode. La gélification prématurée des échantillons nano-chargés, due à l'effet catalytique des nanoargiles, a également été étudiée par rhéologie afin de déterminer la fenêtre de temps nécessaire pour infuser une pièce composite.

Ensuite, deux procédés de mise en forme ont été étudiés et adaptés à la mise en œuvre des nanocomposites, soit l'infusion *Seeman Composite Resin Infusion Molding Process* (SCRIMP) et l'injection de résine *Resin Transfer Molding* (RTM). Une optimisation des paramètres de fabrication a été faite afin de réduire la variabilité des pièces obtenues. Une limite de viscosité pour la matrice nano-chargées évaluée à 1 Pa.s pour l'infusion SCRIMP et 10 Pa.s pour l'injection RTM empêche l'utilisation des mélanges HSM en plus de restreindre la concentration et le type de nanoparticules utilisés. En ce qui a trait aux propriétés mécaniques, une augmentation du module de flexion a été observée après l'addition d'une faible proportion de nanoargiles (2%wt). De plus, les plaques obtenues par infusion SCRIMP sont celles dont les propriétés mécaniques sont les plus stables comparativement aux pièces fabriquées par RTM. En ce qui a trait aux propriétés ignifuges, une réduction drastique de la génération de fumée a été observée après l'addition de nanoparticules, combinées à une résine dite biologique, comparativement à des retardateurs de flamme conventionnels.

Dans le contexte environnemental actuel, il est essentiel de développer de nouveaux matériaux verts afin de réduire l'impact des produits pétroliers sur l'environnement. Dans cet ordre d'idée, le remplacement des fibres synthétiques par des fibres naturelles en plus de l'utilisation d'une résine biologique sont envisagés. Dans la dernière étape du projet, un bateau miniature est fabriqué en utilisant des renforts naturels et une résine biologique qui sont combinés aux nanoparticules d'argile pour former un « bionanocomposite ». Plusieurs stratégies d'infusion ont été testées et il est à noter que le maintien de la pression de vide est une condition essentielle au bon déroulement de la fabrication de ce bateau. Les conclusions de ce projet permettront le développement de nouvelles méthodes fabrication impliquant des composants verts qui seront destinés à l'industrie du transport canadienne et internationale.

**Mots Clés:** SCRIMP, RTM, sonication, mélange à haut cisaillement, nanoargiles, dispersion, biocomposite, nanocomposite

## ABSTRACT

For the ten last years, the addition of nanoparticles in the manufacturing process of composite material has a growing interest due to the enhancement of many properties obtained once they are combined to a polymeric matrix and a fibrous reinforcement. Although this technology is recent, it has a brilliant future ahead. Nanoparticles are not just usual additives, they also act as a reinforcement that makes an important contribution to the composite performance and in order achieve those improvements, a good understanding of the interaction between nanoparticles and the polymer is essential.

The purpose of this project is to develop a composite with improved properties by the addition of clay nanoparticles in the unsaturated resin polyester matrix. This study seeks the general improvement of composite mechanical properties as well as its fireproof properties with the addition of nanoclays. This aspect would be most useful for the transport's industry. The first challenge was the dispersion of nanoclays in a polymeric matrix to obtain a homogeneous structure without agglomerates. Three techniques were compared: manual mixing, sonication and high shear mixing (HSM). Various structures can be obtained depending on the dispersion technique, the ideal being exfoliation, i.e. a homogenized distribution of polymer between silicate nano-layers in order to increase matrix properties. This dispersion mainly depends on compatibility between clay and polymer. Rheological studies were accomplished in order to characterize the internal structure of manufactured nanocomposites. First, simple shear measurements showed an increase in viscosity of about 3 decades for HSM blends. Moreover, strong non-Newtonian behavior was observed for the HSM mixtures after the addition of nanoparticles and dispersion into the unsaturated polyester matrix. This behavior is defined by an initially disorganized structure of clay layers due to the decrease of polymer chains mobility. Later on, small amplitude oscillatory shear measurements in the linear viscoelastic zone illustrated a solid-like behavior for HSM mixtures. This state is governed by strong interactions between the nanoclay particles and the polymer indicating a probably exfoliated structure. The scanning electron microscopy images showed a reduction of the agglomerate's size for the type of dispersion compared to manual mixing and sonication. Furthermore, the catalytic effect due to

the addition of nanoparticles was also studied by rheology. This analysis was done in order to assess the time frame necessary to manufacture a composite part.

Two types of processes were studied and adapted for nanocomposites manufacturing: infusion *Seeman Composite Resin Infusion Molding Process* (SCRIMP) and resin injection *Resin Transfer Molding* (RTM). An optimization of manufacturing parameters was made in order to reduce the variability of the parts. It was found that a viscosity limit of 1 Pa.s for infusion SCRIMP method and 10 Pa.s for injection RTM prevents the use of nano-charged HSM mixtures, as well as restricting the concentration and nanoparticles type. As for the mechanical properties, an increase in the flexural modulus was observed after the addition of a small proportion of nanoclays (2%wt). Moreover, the plates obtained by infusion SCRIMP have higher mechanical properties if compared to RTM parts. As for the flammability properties, a drastic decrease of smoke generation was observed after the addition of nanoparticles once combined to a bioresin, compared to conventional flame retardant. As of today, the development of new green materials is essential in order to reduce the impact of the petroleum-based products on the environment. To do so, the replacement of synthetic fibers by natural fibers as well as the use of a bioresin, is considered. In the last stage of the project, a miniature boat is manufactured by using natural reinforcements and a bioresin combined to nanoclay particles to form what is called a “bionanocomposite”. Several infusion strategies were implemented for the manufacturing of the two parts composing this mini-boat. It has to be noted that maintaining a constant vacuum pressure is an essential condition to guarantee an optimized part. The final outcomes of this project are essential for the future development of new manufacturing methods that involves green components for the Canadian and international transportation industry.

**Keywords:** SCRIMP, RTM, sonication, high shear mixing, nanoclay, dispersion, biocomposite, nanocomposite

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	VII
TABLE DES MATIÈRES .....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
LISTE DES FIGURES .....	XV
LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS .....	XX
LISTE DES ANNEXES .....	XXIV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1    REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE .....	6
1.1    Généralités et définitions.....	8
1.1.1    Types de nanoparticules d'argiles .....	8
1.1.2    Les renforts.....	10
1.1.3    Résines polyester insaturées pétrolifères.....	13
1.1.4    Résines polyester biologiques .....	15
1.2    Polymérisation de la résine polyester insaturée .....	16
1.2.1    Additifs.....	16
1.2.2    Mécanisme de polymérisation.....	19
1.3    Mélange et dispersion des nanoparticules dans la résine .....	20
1.3.1    Microstructure et modification de surface .....	20

1.3.2	Dispersion des nanoargiles.....	21
1.3.3	Média de dispersion .....	22
1.3.4	Techniques de dispersion .....	23
1.3.5	Impact de la qualité de la dispersion sur les propriétés du polymère.....	25
1.4	Nature des forces internes des suspensions.....	26
1.5	Microcaractérisation des nanocomposites.....	27
1.5.1	Rhéologie .....	27
1.5.2	Calorimétrie – Cinétique de polymérisation des résines polyesters.....	28
1.5.3	Propriétés ignifuges et inflammabilité .....	30
1.5.4	Visualisation de la dispersion des nanoparticules : XRD, MET, MEB .....	31
CHAPITRE 2 MATÉRIAUX, MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET SYNTHÈSE DES ARTICLES.....		33
2.1	Matériaux .....	33
2.1.1	Nanoparticules d'argile .....	33
2.1.2	Résines .....	34
2.1.3	Les renforts.....	35
2.1.4	Retardateur de flamme .....	35
2.2	Méthode expérimentale .....	36
2.2.1	Préparation et dispersion de la résine nano-chargée .....	36
2.2.2	Caractérisation des échantillons à l'état liquide.....	38
2.2.3	Fabrication des nanocomposites et bionanocomposites.....	40
2.2.4	Caractérisation des nanocomposites et bionanocomposites à renforts fibreux .....	41
2.3	Synthèse et liens entre les articles .....	48

### CHAPITRE 3 A STUDY OF NANOCLAY REINFORCEMENT OF BIOCOMPOSITES MADE BY LIQUID COMPOSITE MOLDING ..... 52

3.1	Présentation de l'article .....	52
3.2	Abstract .....	53
3.2.1	Abbreviations .....	54
3.3	Introduction .....	54
3.4	Experimental .....	58
3.4.1	Material .....	58
3.4.2	Nanoclay Dispersion .....	58
3.4.3	Fiber Reinforced Nanocomposite Manufacturing .....	59
3.4.4	Material Characterization .....	63
3.5	Nanoclay Dispersion and Processability Analyses .....	63
3.5.1	Nanoclay Dispersion Analysis .....	63
3.5.2	Processability Analysis .....	67
3.5.3	Mechanical Properties of Nanoclay Composites .....	68
3.6	Flammability Results .....	74
3.7	Concluding Remarks .....	75
3.8	Acknowledgments .....	76
3.9	References .....	76

### CHAPITRE 4 A COMPARATIVE STUDY OF DISPERSION TECHNIQUES FOR NANOCOMPOSITES MADE WITH NANOCLOCKS AND AN UNSATURATED POLYESTER RESIN..... 82

4.1	Présentation de l'article .....	82
4.2	Abstract .....	83



4.2.1	Abbreviations .....	84
4.3	Introduction .....	84
4.4	Experimental .....	88
4.4.1	Material .....	88
4.4.2	Nanoclay Dispersion .....	89
4.4.3	Rheology and electron microscopy .....	90
4.4.4	Calorimetry.....	92
4.5	Results and Analyses.....	93
4.5.1	Rheology Analyses.....	93
4.5.2	RTM Shear Simulation and Process Limitations .....	99
4.5.3	Catalytic effect of the nanoclays .....	104
4.6	Conclusion.....	110
4.7	Acknowledgments.....	111
4.8	References .....	111
CHAPITRE 5 EPIC SAIL, UN BATEAU ÉCOLOGIQUE.....		116
5.1	Études préliminaires .....	116
5.1.1	<i>Propriétés mécaniques des biocomposites</i> .....	116
5.1.2	Propriétés ignifuges des bionanocomposites.....	119
5.2	Présentation des moules .....	122
5.3	Stratégie d'infusion SCRIMP.....	124
5.3.1	Infusion du moule inférieur.....	124
5.3.2	Infusion du moule supérieur.....	131
5.4	Assemblage final .....	132

5.5	Conclusion du chapitre.....	134
CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE .....		135
6.1	Caractérisation en rhéologie de la matrice nano-chargée.....	135
6.2	Fabrication et propriétés des nanocomposites.....	136
6.3	Fabrication d'un bateau miniature en biocomposites.....	139
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....		140
RÉFÉRENCES .....		143
ANNEXES .....		158

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Propriétés des renforts synthétiques et naturels. ....	13
Tableau 1-2 : Avantages et inconvénients des résines polyesters. ....	14
Tableau 2-1 : Caractéristiques des physiques et chimiques des nanoargiles. ....	33
Tableau 2-2 : Caractéristiques des résines polyester R937 et Envirez Q11500 d’Ashland .....	34
Tableau 3-1 : Comparative mechanical properties of glass and flax fibers[120].....	56
Tableau 3-2: Properties of nanoclay particles. ....	58
Tableau 3-3: SCRIMP and RTM process parameters. ....	63
Tableau 4-1: Properties of the nanoclay platelets used in this work. ....	88
Tableau 4-2: Gel time results using two different calculation methods.....	104
Tableau 4-3: Storage temperature influence on nano-charged resin using HSM and sonication dispersion techniques. ....	106
Tableau 4-4: K and m constants of the autocatalytic model for UP resin/nanoclay systems depending on the dispersion method.....	109
Tableau 5-1 : Stratégies d’infusion pour le moule inférieur. ....	125

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Intérieur d'une porte de voiture faites d'un biocomposite de jute et de polyéthylène. .7	7
Figure 1-2: Les différents types de nanoargiles et structure cristalline des nano-feuillets[19].....9	9
Figure 1-3: Exemples de renfort : a) tissé <i>plain weave</i> 0°/90°, b) mat[31]. ....11	11
Figure 1-4: Quelques exemples de fibres naturelles [32].....11	11
Figure 1-5: Variété de produits dérivés de l'utilisation des fibres de lin [33]. ....12	12
Figure 1-6: Molécule de catalyseur MEKP [45]. ....17	17
Figure 1-7: Structure moléculaire de l'ammonium polyphosphate. ....18	18
Figure 1-8: Structure moléculaire de l'acide Phosphorique. ....18	18
Figure 1-9: Réseau tridimensionnel d'une résine polyester insaturée.....20	20
Figure 1-10:Différentes structures des composites résultants de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère [53].....22	22
Figure 1-11 : Principe de fonctionnement d'un mélangeur calandre à trois roues [62].....25	25
Figure 1-12: Flux de chaleur total lors de la réaction de polymérisation [35]. ....30	30
Figure 1-13 : Mesure de l'intensité par XRD de nanocomposite époxy/nano argile à des proportions de 1 et 2%wt [107].....31	31
Figure 2-1: Viscosité en fonction de la charge en APP.....36	36
Figure 2-2: Boîte à gants (BAG). ....36	36
Figure 2-3: Bain à ultrasons <i>Elmasonic</i> . ....37	37
Figure 2-4: Homogénéisateur <i>Avestin EmulsiFlex- C5</i> . ....38	38
Figure 2-5: Rhéomètre <i>Anton Paar MCR 501</i> . ....39	39
Figure 2-6: DSC, Q1000 TA Instrument.....39	39

Figure 2-7: Filtration des particules de retardateur de flamme APP.....	40
Figure 2-8: Procédé SCRIMP modifié. ....	41
Figure 2-9: Plan de découpe.....	42
Figure 2-10: a) Machine de test universelle <i>MTS</i> b) Schématisation du test de flexion 3 points et cisaillement courte portée.....	43
Figure 2-11: a)DMA Q800, TA Instruments b) Serre-joint flexion-3-points. ....	44
Figure 2-12: Détermination de la densité de fumée. ....	46
Figure 2-13 : Montage du test de densité de fumée .....	47
Figure 2-14: Montage du test de densité de fumée .....	48
Figure 3-1: Nanoclay dispersion methods.....	59
Figure 3-2: SCRIMP composite manufacturing setup. ....	60
Figure 3-3: Optimization of SCRIMP process parameters a) infusion time and b) vacuum pressure required to obtain the same filling time. ....	62
Figure 3-4: RTM composite manufacturing setup. ....	62
Figure 3-5: Shear viscosity sweep at 23°C for 3%wt C30B nanoclay dispersed in petroleum-based resin R937 by different methods. ....	65
Figure 3-6: Successive shear viscosity sweeps at 23°C for 3%wt C30B nanoclay dispersed in petroleum-based resin R937 using the A1 mixing method. ....	66
Figure 3-7: Viscosity at 23°C for various types of nanoclays and percentage. The dotted line indicates the maximum viscosity allowed for Liquid Composite Molding. ....	67
Figure 3-8: Flexural modulus of nanoclays reinforced polyester bioresin (matrix only). ....	68
Figure 3-9: Ultimate strength of nanoclays reinforced polyester bioresin (matrix only).....	69
Figure 3-10: Mechanical properties of composite laminates made by RTM and SCRIMP processes: a) Flexural modulus, b) Ultimate strength. ....	71

Figure 3-11: Mechanical properties of glass and flax reinforced nanoclays composite made by SCRIMP process: a) Specific flexural modulus b) Specific ultimate strength. ....	73
Figure 3-12: Results of the flammability tests carried out on various composite laminates made by SCRIMP process. ....	75
Figure 4-1: States of dispersion of nanoclay platelets.....	85
Figure 4-2: Mixing techniques used for nanoclay dispersion in the resin matrix: manual mixing, sonication (A) and high shear mixing (B). ....	90
Figure 4-3: Shear viscosity of pure resin and nano-charged resin with 3% wt C30B using different mixing methods. ....	94
Figure 4-4: Internal structure behavior of UP resin with 3% wt C30B nanoclays for various mixing methods a) storage modulus of b) $\tan \delta$ . ....	96
Figure 4-5: SEM micrograph of nano-charged resin with 3% wt C30B using different dispersion methods: a) manual mixing b) A1 - sonication c) B1- HSM. ....	97
Figure 4-6: Storage modulus depending on the blending techniques. ....	98
Figure 4-7: RTM injection simulation on the rheometer (B1 – HSM 10 passes). ....	99
Figure 4-8: Storage and loss moduli and $\tan \delta$ during the cure of B1 – HSM 5 passes blend at 23°C.....	100
Figure 4-9: Gel time at 23°C UP resin with 3%wt of C30B mixed with various dispersion techniques : a) method of maximum $\tan \delta$ b) 10% slope of $\eta^*$ and c) gel point tendency obtained with the maximum $\tan \delta$ . ....	103
Figure 4-10: Heat of reaction of the sonicated 3% wt C30B nano-charged resin exposed at 70°C and maintained at -18°C in freezer (control) for 24h. Catalyst added to the mix just before M-DSC analysis. ....	107
Figure 4-11: Modelling of conversion-time curves for sonicated and HSM blends. Experimental data comes from M-DSC analyses. Fitting curves are polynomial. ....	109

Figure 5-1 : Comparaison des modules de conservation d'une résine pétrolière et d'une résine biologique.....	117
Figure 5-2: Analyse dynamique de la biorésine pure et chargée de 1.75%wt de C30B. ....	118
Figure 5-3: Analyse dynamique sur différentes des laminés de jute combiné à une matrice pure et nano-chargée. ....	119
Figure 5-4: Test de combustion verticale a) longueurs brûlées b) perte de masse totale et temps moyen d'auto-extinction. ....	121
Figure 5-5: Test de densité de fumée du laminé biocomposite a) côté supérieur b) côté flamme. ....	122
Figure 5-6: Moules du bateau <i>Epic Sail</i> : a) moule inférieur b) moule supérieur. ....	123
Figure 5-7: Infusion du premier bateau - 20 min après de début de l'infusion. ....	126
Figure 5-8: Pliure des fibres causée par le manque de pression.....	127
Figure 5-9: Vue de certains défauts sur le dessous du bateau. ....	127
Figure 5-10: Infusion de la seconde pièce 2 min après de début de l'infusion. ....	128
Figure 5-11: Photo du moule après l'infusion et l'ajout d'un second sac à vide. ....	129
Figure 5-12: Pièce finale et défauts. ....	129
Figure 5-13: Pièce finale obtenue avec la stratégie III. ....	130
Figure 5-14: Stratégie III : schéma simplifié. ....	131
Figure 5-15: Simulation physique de la Stratégie III : a) côté insert b) côté avant de la pièce c) côté arrière d) vue globale. ....	131
Figure 5-16: Pièce finale supérieure du bateau. ....	132
Figure 5-17: Joints entre les deux pièces composant sur les parties planes. ....	133
Figure 5-18 : Assemblage final du bateau miniature <i>Epic Sail</i> . ....	133
Figure 5-19 : Pièce finale <i>Epic Sail IV</i> . ....	133

Figure B- 1: Module de flexion et de contrainte à la rupture. ....	181
Figure B- 2: Taux de fibre $V_f$ .....	181
Figure B- 3: Résistance au cisaillement à courte portée. ....	182
Figure B- 4: Test d'impact Izod. ....	183
Figure B- 5: Résistance d'impact Izod. ....	183
Figure B- 6: Résultats des tests de densité de fumée et de perte de masses des composites contenants de l'APP et des nanoargiles.....	184
Figure B- 7: Test de Combustion verticale : a) temps d'auto-extinction b) longueur brûlée et perte de masse. ....	186
Figure B- 8: Évolution de la longueur brûlée.....	187
Figure C- 1: Plaque chauffante.....	188
Figure C- 2: Mélangeur tête plongeante.....	189
Figure C- 3: Moules utilisés pour la fabrication des échantillons de nanocomposite.....	189



## LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

### Alphabet Grec

$A$	degré de polymérisation
$\alpha_{\text{styrène}}$	degré de polymérisation dû au styrène
$\alpha_{\text{nano}}$	degré de polymérisation dû à l'addition des nanoargiles
$\delta$	différence de phase
$\tan \delta$	facteur d'amortissement
$\gamma$	Déformation en cisaillement
$\gamma_0$	amplitude de déformation
$\dot{\gamma}$	amplitude du taux de cisaillement
$\Delta H_R$	Chaleur de réaction totale pendant la réaction de polymérisation (Changement enthalpique)
$\Delta H_{\text{res}}$	chaleur résiduelle non-réversible
$d\alpha/dt$	Taux de réaction.
$dh/dt$	chaleur instantanée générée lors de la réaction de polymérisation
$\eta$	viscosité (Pa.s)
$\eta^*$	viscosité complexe (Pa.s)
$\eta_{\text{résine}}$	viscosité de la résine pure (Pa.s)
$E/\rho$	module de flexion spécifique
$\rho_{\text{surf}}$	densité surfacique des fibres
$\rho_{\text{vol}}$	densité volumique des fibres
$\rho_i$	masse volumique du composé i.
$\sigma$	contrainte ultime

$\sigma/\rho$	contrainte ultime spécifique
$\tau_0$	amplitude de la contrainte
$\tau_{21}(t)$	réponse de la contrainte de cisaillement
$\omega$	fréquence angulaire

### Alphabet Latin

A	mélange obtenu par sonication
B	mélange obtenue par haut taux de cisaillement
APP	ammonium polyphosphate
ASTM:	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BAG	boîte à gants
CMT	<i>Combined Motor and Transducer</i>
$D$	espacement inter-feuillet ( <i>d-spacing</i> )
DMA	analyseur dynamique thermomécanique
DSC	calorimètre à balayage différentiel
$e$	épaisseur
E	Module de flexion (module élastique)
FAA	<i>Federation Aviation Administration</i>
FEG-MEB	microscopie électronique à balayage avec un Field Emission Gun
$F_{\text{sbs}}$	force de cisaillement à courte portée
FFBiores-C	<i>Flax Fibers Bioresin Composite</i>
FFBiores-NC	<i>Flax Fibers Bioresin Nanocomposite</i>
FRC	<i>Fiber Reinforced Composite</i>

$G'$	Module de conservation (module élastique)
$G''$	Module de perte (module visqueux)
GFBiores-NC	<i>Glass Fibers Bioresin Nanocomposite</i>
GFC	<i>Glass Fibers Composite</i>
GF-NC	<i>Glass Fibers Nanocomposite</i>
GFBiores-C	<i>Glass Fibers Bioresin Composite</i>
HSM	Mélangeur à haut taux de cisaillement ( <i>high shear mixing</i> )
HT	<i>Hydrogenated Tallow</i>
$H_{\text{res-blend}}$	chaleur de réaction des mélanges nano-chargés
$H_{\text{res-resin}}$	chaleur de réaction de la matrice pure
L	distance entre les deux appuis
LVE	Domaine linéaire viscoélastique ( <i>Linear Viscoelasticity</i> )
LCM	fabrication des composite par moulage liquide ( <i>Liquid Composite Molding</i> )
$m_c$	masse du composite
$M_F$	masse des fibres
MEKP	Methyl Ethyl Ketone Peroxide
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
M-DSC	<i>Modulated Differential Scanning Calorimetry</i>
MET	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
MMT	montmorillonite
MTS	<i>Mechanical Testing and Simulation machine</i>
$N$	nombre de couches du laminé
phr	parts per hundred

PHRR	dégagement de chaleur maximal ( <i>peak heat release</i> )
RTM	<i>Resin Transfer Molding</i>
SAOS	small-amplitude oscillatory strain
SCRIMP	<i>Seeman Composite Resin Infusion Molding Process</i>
SEM:	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
$S_c$	surface du composite
T	<i>tallow</i>
T (°C)	température
$T_g$	température de transition vitreuse
THR	dégagement de chaleur total ( <i>total heat release</i> )
UP resin	<i>Unsaturated Polyester resin</i>
VARTM	<i>Vacuum Assisted Resin Transfer Molding</i>
VARI	<i>Vacuum Assisted Resin Infusion</i>
$V_c$	volume du composite
$V_f$	taux de fibre
%vol	concentration volumique
$w_i$	fraction massique du composé i dans le mélange infusé
%wt	poids massique
XRD	<i>x-ray diffraction</i>
3-D	réseau tridimensionnel

## Liste des annexes

ANNEXE A: PRESENTATION ORALE DU MEMOIRE.....	158
ANNEXE B – ÉTUDE COMPLÉMENTAIRE SUR LES EFFETS DES NANOARGILES ET D’UN RETARDATEUR DE FLAMME PHOSPHORIQUE.....	180
Tests mécaniques- flexion trois points et cisaillement à courte portée .....	180
Tests d’impact- Résistance à l’impact Izod .....	182
Propriétés ignifuges- Densité de fumée et combustion verticale .....	184
ANNEXE C : PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS .....	188
Évaporation .....	188
Dispersion.....	188
Mixage.....	189
Mise en forme des éprouvettes.....	189
ANNEXE D: PROCÉDÉ RTM MODIFIÉ.....	190

## INTRODUCTION

Depuis quelques années, l'utilisation des nanoparticules révolutionne la science des matériaux et le monde des composites. Cette industrie est en plein essor et fait l'objet d'un grand nombre de recherches fondamentales et appliquées dans le monde, promettant la création de nouveaux matériaux à haute performance. Parmi les produits contenant des nanomatériaux déjà commercialisés, citons comme exemple les balles de golf contenant des nanoparticules de caoutchouc ou encore tout ce qui relève des crèmes cosmétiques. Dans le domaine des composites, l'ajout de nanoparticules permettra d'améliorer leurs performances à plusieurs niveaux comme la conductivité électrique, les propriétés mécaniques ou encore la stabilité thermique. De plus, comme ces nanoparticules ont un ratio rigidité/poids élevé, elles permettent aux composites de facilement rivaliser avec les matériaux plus traditionnels tels que les métaux. Ces dernières années, l'industrie du composite s'est développée de manière exponentielle dans plusieurs domaines tels que l'automobile, le sport, l'aéronautique, la marine ou encore l'industrie du bâtiment. Dans le cas de l'industrie aéronautique, les composites sont utilisés pour remplacer des pièces métalliques structurelles existantes, tout en permettant une réduction de masse importante. Ceci est bénéfique financièrement en permettant d'accueillir plus de passagers ainsi que réduire la consommation de carburant. Un matériau nanocomposite est typiquement un assemblage de trois composants : un renfort, une matrice et des nanoparticules. Le premier assure l'essentiel de la tenue mécanique, le second lie les composants et les dernières renforcent la matrice en plus d'assurer le transfert de charge entre le renfort et la matrice. Étant donné que la matrice assure la cohésion de la structure et le transfert des efforts mécaniques vers le renfort, une bonne interface doit la relier au renfort. L'utilisation des nanoparticules permet d'améliorer cette cohésion matrice-renfort. Une très faible charge de nanoparticules permet l'amélioration des caractéristiques mécaniques, thermiques, chimiques, électriques et ignifuges du composite de manière importante. Une dispersion homogène de ces nanoparticules dans la matrice est cependant cruciale.

À ce jour, plusieurs types de nanoparticules, tels que les nanotubes de carbone, les nanoargiles ou encore les nano-fibres, sont disponibles et couramment utilisés dans l'industrie du sport et des loisirs. La difficulté majeure liée à leur utilisation reste l'obtention d'une bonne dispersion et la

minimisation de la taille des agglomérats dans la matrice, ceci afin de maximiser les interactions nanoparticules-polymère. Une bonne compréhension du monde nanométrique, des liens physiques et chimiques est donc primordiale.

Étant donné que les ressources pétrolières ne sont pas inépuisables, des solutions alternatives doivent être proposées pour le futur afin de pouvoir continuer production de matériaux composites à grande échelle. L'introduction de matériaux verts est donc un choix intéressant puisque leur incorporation dans permet de réduire cette dépendance aux produit pétroliers. Des résines à base de soja et des fibres naturelles, telles que le chanvre, la fibre de jute ou le lin, sont des possibilités de remplacement des composants synthétiques et permettent aux industries d'adopter des politiques plus écologiques tout en utilisant en obtenant des pièces de haute performance.

L'objectif principal du travail présenté dans ce mémoire est le développement d'un procédé de fabrication de nanocomposites destinées à l'industrie du transport. Tout d'abord, il a fallu évaluer et comprendre les interactions polymère-nanoparticules et les optimiser. Deux techniques de moulage ont été utilisées et comparées : la fabrication par infusion sur renfort *Seeman Composite Resin Infusion Molding Process* (SCRIMP) et par injection de résine en moule fermé *Resin Transfer Molding* (RTM). Des renforts tissés de fibre de lin et de verre ( $0^\circ/90^\circ$ ), une matrice polyester insaturée contenant de l'huile de soja et des nanoparticules d'argiles ont été choisies, ces dernières étant facilement disponibles et à moindre coût. Une expertise a donc été développée pour la fabrication de nanocomposites verts au sein de la Chaire sur les Composites à Haute Performance (CCHP). Une méthodologie précise, décrite dans les prochaines sections, a été suivie pour mener à bien ce projet qui se base sur les hypothèses scientifiques citées ci-dessous.

## Hypothèses scientifiques

La qualité du mélange résine-nanoparticules est l'élément clé dans la fabrication des nanocomposites et une dispersion optimisée est cruciale pour l'obtention des propriétés recherchées. Cependant, l'ajout de ces nano-charges peut considérablement augmenter la viscosité de la résine ce qui restreint la mise en œuvre avec des procédés tels que le SCRIMP ou le RTM. Il faut donc optimiser la dispersion des nanoparticules ainsi que les paramètres de fabrication de manière à obtenir des nanocomposites aux propriétés homogènes. L'utilisation de matériaux biologiques présente également un défi puisque ceux-ci sont peu utilisés dans la fabrication de nanocomposites. Afin d'atteindre les objectifs pour ce projet, les hypothèses suivantes ont été considérées:

1. Les nanoargiles subissent un traitement chimique qui sépare les feuillets d'une distance  $d$ , en plus de les rendre hydrophobes et compatibles à la résine. Plus cette distance est importante, plus il est facile de les exfolier, et donc, plus la viscosité après dispersion sera élevée.
2. Les différentes techniques de mélange permettront d'obtenir des dispersions intercalées, exfoliées ou un mélange des deux.
3. Une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice permettra l'obtention d'un nanocomposite aux propriétés mécaniques et barrières (inflammabilité) améliorées. Également, le caractère ignifuge de celui-ci sera amélioré par la dispersion des nanoargiles. Cela permettrait d'envisager leur utilisation à une plus grande échelle, notamment dans l'industrie automobile et aéronautique.
4. Étant donné que les nanoargiles sont des composés naturels, les interactions entre les fibres naturelles et la résine « biologique » devraient être plus importantes. L'amélioration des propriétés mécaniques et ignifuges devra être égale ou plus élevée qu'avec les matériaux synthétiques traditionnels.



## Méthodologie de la recherche

En termes de fabrication, le but de ce projet est de développer un procédé pour intégrer les nanoargiles dans un composite de manière simple, peu coûteuse et adaptable à une échelle industrielle. Plusieurs études sur les mélanges et les différents procédés de mise en œuvre ont été faites, mais peu d'études ont démontrées la possibilité d'utiliser une telle combinaison de matériaux dans un procédé industriel. Le but de ce projet est la fabrication d'un bateau à 1/5<sup>ème</sup> de la taille réelle qui combine des nanoargiles, des renforts naturels de lin et de jute ainsi qu'une résine contenant de l'huile de soja. Dans un premier temps, un état de l'art des nanocomposites est présenté dans ce mémoire. Par la suite, les matériaux utilisés de même que les techniques de fabrication et les défis entourant leur incorporation dans les composites classiques sont exprimés.

La première étape du projet fut de développer un procédé de mélange des nanoargiles dans la matrice polyester afin d'optimiser les interactions polymère-montmorillonite (nano-feuillets d'argile) et de maximiser l'exfoliation. L'influence de trois différents types de nanoparticules sur une résine pétrolière et une résine biologique a été étudiée. Plusieurs techniques de mélange ont été analysées dont le mélange manuel, le bain à ultrasons et le mélange par haut taux de cisaillement. L'impact de ces techniques de dispersion a été évalué sur la structure obtenue par de la caractérisation rhéologique, en microscopie électronique et par calorimétrie, afin de mieux définir les limites de la combinaison matrice polymère-nanoparticules.

La seconde étape a été d'adapter les procédures de fabrication SCRIMP et RTM pour la mise en œuvre des nanocomposites. Des plaques rectangulaires constituées de plusieurs couches de fibres de verre tissées ou de fibres naturelles tissées ont été réalisées et testées mécaniquement afin d'évaluer l'amélioration apportée par l'ajout des nanoparticules. Aucun media de dispersion ni de tissu d'arrachage usuellement employé pour l'infusion SCRIMP n'ont été utilisés pour éviter la filtration des nano-charges. De plus, afin d'obtenir une épaisseur égale sur toute la pièce, une plaque en aluminium a été posé sur les fibres. La pression de vide est ajustée de manière à avoir un temps d'infusion constant et éviter les phénomènes capillaires et ainsi obtenir un bon fini de surface des pièces composites fabriquées par moulage liquide.

Parallèlement, différentes caractérisations sont accomplies dont les essais mécaniques en flexion ainsi que les tests des propriétés ignifuges selon les standards ASTM et FAA. Les premières pièces produites ont été réalisées avec un retardateur de flamme classique, l'ammonium polyphosphate (APP), à différentes concentrations afin de connaître l'impact et les proportions nécessaires à l'amélioration des propriétés ignifuges. Cette étape a permis de fixer une limite en remplaçant l'APP par les nanoargiles. Le but était globalement de vérifier si l'utilisation des nanoargiles est pertinente par rapport aux avantages de l'APP, et les différences dans le mode d'action de ces deux additifs sur l'inflammabilité et les propriétés mécaniques.

Ce mémoire comporte cinq chapitres. Le premier consiste en une revue de la littérature portant sur les caractéristiques des nanocomposites, les liaisons chimiques avec le polymère, les problématiques de fabrication actuelles, ainsi qu'un survol des principaux résultats obtenus jusqu'à ce jour. Le second chapitre fait mention de la méthodologie de travail et des protocoles expérimentaux employés ainsi qu'une description des techniques de mesure utilisées pour la caractérisation. Le troisième chapitre porte sur le premier article qui lie les propriétés de la dispersion des nanoparticules et les effets de leur incorporation aux renforts pour la fabrication de nanocomposites et bionanocomposite. Le chapitre suivant est constitué du second article portant sur la caractérisation des méthodes de dispersion et l'effet de l'ajout des nanoparticules. Le cinquième chapitre présente la fabrication d'une pièce à géométrie complexe en biocomposites nano-chargés, un bateau miniature. Finalement, pour clore ce mémoire, une discussion générale porte sur l'ensemble des études menées et les résultats obtenus dans le cadre de ce projet.

## CHAPITRE 1 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Les composites renforcés, communément nommé « *Fibre Reinforced Composite* » (FRC) ont trouvé des applications s'étendant de la construction, de l'industrie aéronautique et automobile [1]. Les FRC sont reconnues pour avoir ont d'excellentes propriétés mécaniques en direction longitudinale due à la rigidité des fibres, tandis que dans la direction transversale, les propriétés sont principalement supportés par la matrice polymère. L'ajout des nanoparticules, exposés dans les prochaines sections, permet d'améliorer les caractéristiques de celles-ci, notamment les propriétés électriques, mécaniques [2-4], barrières [5] et la stabilité thermique [6, 7], en plus des propriétés transversales du composite [8]. De plus, L'incorporation de ces particules permet également de grandement améliorer les propriétés ignifuges [9, 10] de la matrice polymère.

Récemment, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur la fabrication des nouveaux FRC nano-renforcés (FRNC). Particulièrement, Dean et al. [11] utilisent un procédé d'infusion appelé VARI, « *Vacuum Assisted Resin Infusion* », pour la mise en forme de ce type de pièces. Celles-ci ont montré une amélioration de 31% dans le module d'Young et de 24% pour la contrainte ultime après l'ajout de 2%wt de nano-charges. Cependant, aucune amélioration n'a été décelée pour la résistance en cisaillement « interlaminaire » et les tests d'impact. Dans leur études sur les effets de l'ajout d'une faible proportion de nanoargiles (1%wt) nanoparticules d'argiles sur les propriétés des composites, Haque et al. [12] ont conclu que l'incorporation des nano-charges permet une nette amélioration des propriétés mécaniques des stratifiés<sup>1</sup> de fibre de verre de type S-2. Notamment, la résistance au cisaillement, à la flexion et la résistance à la rupture des FRC ont été améliorées, respectivement, de 44%, de 24%, et de 23%. Li-Yu et al. [13] ont utilisé un processus similaire appelé VARTM, i.e. moulage par transfert de résine par vide assisté, et ont corroboré les résultats de Haque [12] en concluant que l'ajout d'une quantité limité de nanoargiles permet l'augmentation des propriétés des composites renforcés de fibre de verre, confirmant les effets synergiques entre les fibres et les nanoparticules. Dans cette même optique, des composites à base de résine contenant 20-25% d'huile de soja ont été développé par

---

<sup>1</sup>Stratifié= couches de plusieurs tissus utilisé dans la fabrication des composites

Mohanty et al. [14, 15]. Ils ont observés que l'utilisation de ce type de matrice entraîne une diminution du module D'Young de l'ordre de 63% et la température de transition vitreuse de 10-12°C tout en augmentant la résistance à la rupture. Selon Haq et al. [16], il est possible d'équilibrer les propriétés en additionnant des nanoargiles à la matrice polymère. Ces bionanocomposites exploitent la synergie entre les fibres naturelles et le polymère nano-renforcé et ceux-ci permettent l'obtention de propriétés améliorées tout en maintenant l'attrait environnemental [16].

A l'heure actuelle, il n'existe peu d'applications concrètes qui combinent des nanoparticules à un biocomposite et le remplacement des fibres par les nano-renforts paraît irréalisable si l'on tient compte des difficultés actuelles de fabrication des nanocomposites. Par contre, la combinaison d'une matrice nano-renforcée et d'un renfort fibreux ouvre la voie à un nouveau type de matériau haute performance et multifonctionnel. Tel que le mentionnent Gojny et al. [17], les nanoparticules améliorent les propriétés transverses du laminé, essentiellement dominées par le comportement de la matrice, ainsi que sa résistance interlaminaire. Il est alors envisageable d'utiliser ce type de matrice renforcée dans la fabrication d'une pièce en bio composite comme la portière de voiture, illustrée à la Figure 1-1, afin d'en améliorer les performances à un coût relativement faible.



**Figure 1-1: Intérieur d'une porte de voiture faites d'un biocomposite de jute et de polyéthylène.**

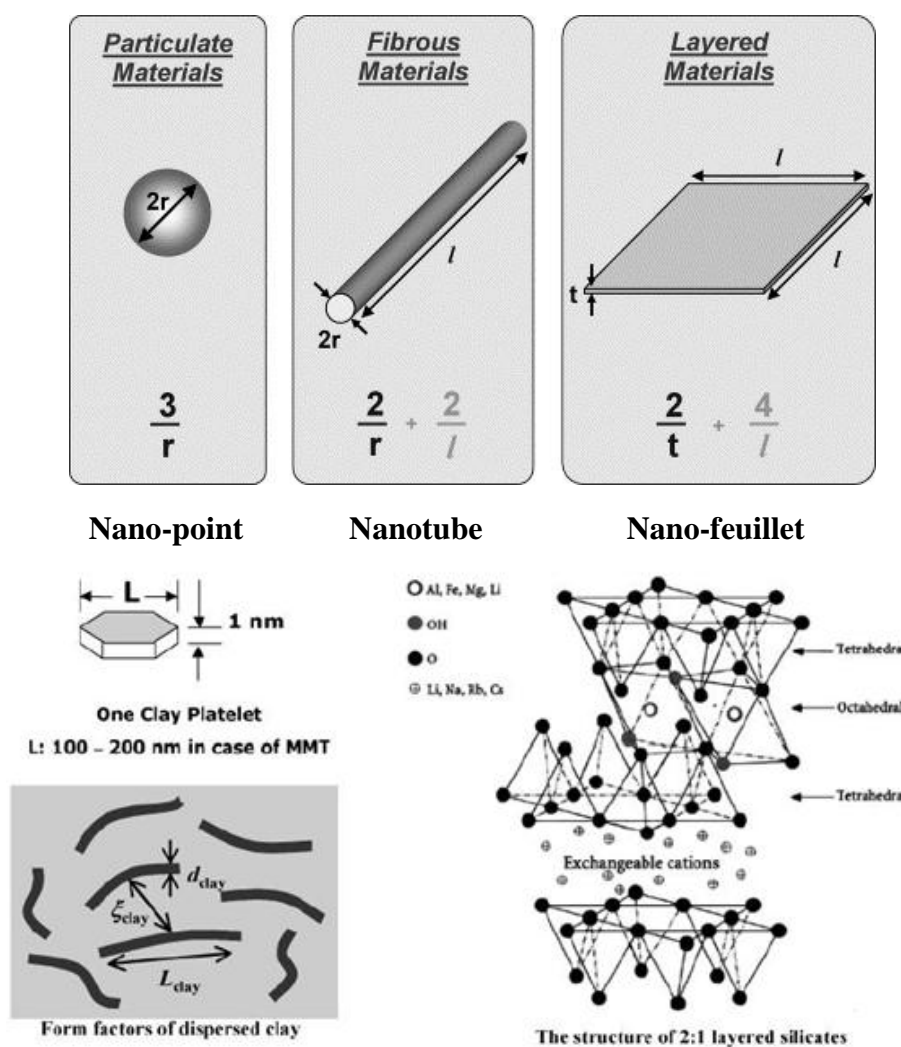
## 1.1 Généralités et définitions

Un nanocomposite est un matériel solide multiphasé qui combine deux ou plusieurs composants d'une, deux ou trois dimensions de moins de 100 nanomètres, ou défini une « structure ayant des distances de répétition de nano-échelle entre les différentes phases qui composent le matériel » [18, 19]. Cette définition est utilisée habituellement pour établir la combinaison solide d'une matrice et d'une phase nano-dimensionnelle différant dans les propriétés dues aux dissimilitudes dans la structure et la chimie. Cette structure peut également inclure des renforts fibreux. Ces nanoparticules ajoutées en très faible quantité, de 1 à 5%wt, permettent d'améliorer les propriétés de la matrice et de ce fait, les propriétés du composite [20]. L'interface créée entre la matrice et les nanoparticules, qui peuvent se composer de particules sphériques, de feuillets ou de fibres et le renfort est typiquement d'un ordre de grandeur plus grand que celui des matériaux composites traditionnels.

Il est intéressant de noter que pour les nanocomposites à matrice polymère, les propriétés sont principalement dépendantes de la chimie locale, du traitement chimique des nanoparticules et du degré de polymérisation. La mobilité des chaînes de polymère est également altérée après l'ajout de ces nano-charges [18]. Les améliorations en ce qui a trait aux propriétés mécaniques [1, 2, 4, 8, 21], à la stabilité thermique [4, 7] et aux propriétés ignifuges [3] apportées par les nanoparticules d'argile une fois mélangées à une matrice polymère [22] ont été largement documentées et seront décrites dans les prochaines sections.

### 1.1.1 Types de nanoparticules d'argiles

La forme et la structure des nanoparticules d'argile peuvent fortement varier ce qui leur donne un facteur de forme très important se situant entre 10 et 1000 permettant une bonne interaction polymère-nanoparticules pour de très faibles concentrations massiques [20]. Il existe plusieurs types de nanoparticules d'argile sur le marché. On les classe selon leur forme, leur prix et leurs applications. Elles peuvent être sphériques, tubulaires ou en feuillets tel qu'illustré à la Figure 1-2.



**Figure 1-2: Les différents types de nanoargiles et structure cristalline des nano-feuillets[19].**

Bien qu'il existe plusieurs types d'argiles, mais seuls les phyllosilicates sont utilisés en nano-feuillets. Parmi lesquels l'hectorite, la saponite et la montmorillonite sont ceux qui le plus d'intérêt pour les chercheurs [23-26]. De toutes des nanoparticules sur le marché, la montmorillonite (feuillets d'argile) est la plus étudiée et répandue actuellement. Cela s'explique de par son faible coût, sa disponibilité et sa facilité de fabrication. Découvertes dans les années 1950, les nanoargiles n'ont été utilisés dans un procédé industriel pour la première fois dans les années 1970, pour la fabrication de composites polyamide-nanoargiles [27, 28]. Ce ne fut qu'en 1990, à la suite d'une étude approfondie de la compagnie automobile Toyota que les

nanocomposites à base de nanoargiles sont devenus populaires [29]. Les nano-feuillets d'argiles ont une structure 2D en plaquette d'environ 1 nm d'épaisseur et d'une longueur comprise entre 30 nm et quelques microns.

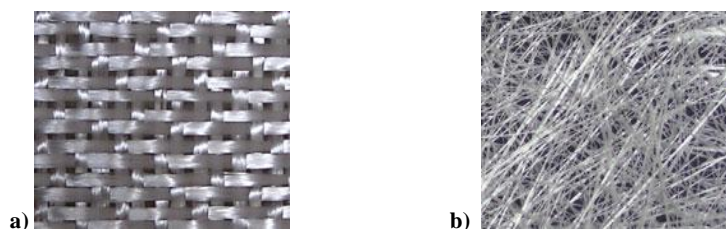
À l'origine, l'argile est une roche sédimentaire composée de minéraux tels que les silicates d'aluminium plus ou moins hydratés. Les nanoparticules sont obtenues par broyage de la montmorillonite, un minéral présent à l'état naturel. Il est important de noter que les particules ainsi engendrées ne peuvent pas être utilisées sous leur forme propre, puisqu'elles sont hydrophiles. Pour les rendre compatibles avec les matrices polymères, i.e. hydrophobe, celles-ci subissent un traitement de surface afin d'améliorer l'interaction nanoargiles/polymère. Ce traitement, appelé fonctionnalisation, est réalisé en remplacement des cations  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  présents en surface par des cations onium organiques [22]. Ces nanoargiles ainsi fonctionnalisés sont appelés « *organoclay* » et leur structure cristalline est présentée à la Figure 1-2.

L'étape la plus délicate dans l'élaboration de nanocomposites est la dispersion des particules dans la matrice [23, 30]. Les nanoparticules ont naturellement tendance à se regrouper pour former des agglomérats, ce bien qu'elles aient été traitées chimiquement afin d'être hydrophobes. Dans le cas de la montmorillonite, on obtient des empilements de feuillets espacés à une distance  $d$  en Angstrom (Å). Une bonne dispersion consiste en une augmentation de cet espacement permettant ainsi aux chaînes de polymère de se fixer plus facilement sur la surface de la particule. On peut discerner trois types de nanocomposite, selon le mélange obtenu : conventionnel, intercalé, ou exfolié. Le dernier état étant le cas idéal, car les interactions feuillet-résine sont optimales, améliorant ainsi la contribution des nanoparticules aux propriétés de la pièce au niveau de l'inflammabilité et mécaniques.

### 1.1.2 Les renforts

Il existe de nombreux types de renforts, certains sont synthétiques, comme le Kevlar, les fibres de carbone ou de verres, d'autre sont d'origine organique comme le lin, la jute, le chanvre ou la lignine (bois). Les renforts synthétiques sont intéressants à plus d'un titre puisqu'ils ne possèdent pas de structure macromoléculaire linéaire, mais une structure céramique amorphe offrant une très grande rigidité. Ainsi, il est possible d'obtenir des réductions de masse tout en améliorant les performances. A titre d'exemple, l'utilisation de fibres de verre amène un allègement des

structures d'environ 30 % par rapport à l'acier, tout en gardant un prix compétitif. Le renfort constitue l'ossature supportant la majorité des efforts mécaniques. Ils peuvent être classés selon leur composition, leur forme ou leur disposition. Les fibres peuvent être tissées ou bien placées de manière aléatoire (mat) tel qu'illustré à la Figure 1-3. Le renfort peut être seul au sein d'une matrice formant un composite homogène ou associé à un renfort de nature différente ce qui donnera un composite hybride.



**Figure 1-3: Exemples de renfort : a) tissé *plain weave* 0°/90°, b) mat[31].**

Les renforts d'origine naturelle (Figure 1-4), tel que les fibres sont également fréquemment utilisés dans le domaine du transport et du sport (voir Figure 1-5). Le terme « fibre naturelle » regroupe les fibres organiques d'origine végétale, animale ou minérale. Pour des raisons de disponibilité et de coût, les fibres naturelles d'origine végétale sont plus utilisées pour le renforcement de matériaux composites. Ce type de matériau est utilisé lors de la réalisation de paliers d'arbres d'hélice, de pièces d'accastillage pour voiliers et leur avantage majeur est leur utilisation dans l'eau [31].



**Figure 1-4: Quelques exemples de fibres naturelles [32].**





**Figure 1-5: Variété de produits dérivés de l'utilisation des fibres de lin [33].**

Dernièrement, les fibres naturelles connaissent un nouvel essor en raison de l'augmentation constante du prix du pétrole, des obligations de recyclage et de respect de l'environnement. Même si les matériaux métalliques et plastiques occupent le premier rang, l'utilisation des composites renforcés de fibres naturelles est en constante augmentation. Le lin est l'une des fibres les plus populaires. En plus d'avoir la particularité d'être une fibre longue de plusieurs centimètres, elle est particulièrement prisée pour les cordes et voilures de bateaux, les tissus et même comme isolant dans l'industrie de construction. Ces renforts sont également utilisés dans l'industrie automobile, pour améliorer la solidité des pare-chocs, en remplacement de la fibre de verre. Au niveau industriel, l'usage de renforts naturels permet une réduction des coûts et du poids des pièces en plus d'améliorer les perspectives de recyclage et ainsi réduire l'impact environnemental. Dans le domaine du bâtiment, l'intérêt n'est pas seulement économique, mais également technique en donnant des niveaux d'isolation thermique de loin supérieurs aux matériaux usuels tels que le caoutchouc ou la laine de verre [31, 32]. Le Tableau 1-1 récapitule les l'ensemble des avantages et inconvénients de l'utilisation des renforts synthétiques et naturels

**Tableau 1-1: Propriétés des renforts synthétiques et naturels.**

	<b>Fibre Synthétiques (verre)</b>	<b>Fibres naturelles</b>
<b>Avantages</b>	Rapport propriétés mécaniques/prix Bonne résistance spécifique Bonne adhérence avec toutes les résines Tenue en température Incombustibilité Dilatation et conductivité thermique faibles Bonnes propriétés diélectrique	Faible coût Souplesse, fine et très bonne propriétés mécaniques (résistance et rigidité) Biodégradable et renouvelable Neutre pour l'émission de CO <sub>2</sub> Aucune irritation cutanée lors de la manipulation des fibres Bonne isolation thermique et acoustique Non abrasif Grande résistance en environnement agressif et aux UVs Bonne résistance au feu
<b>Inconvénients</b>	Non « environnement –friendly » Vieillissement prématuré au contact de l'eau	Absorption de l'eau Faible stabilité dimensionnelle Mauvaise tenue en vieillissement et thermique Fibres discontinues Demande une bonne gestion des stocks pour les applications industrielles

### 1.1.3 Résines polyester insaturées pétrolifères

La résine polyester est un polymère thermodurcissable très utilisée pour la fabrication de matériaux composites à grande diffusion. Cette matrice est le liant qui tient le composite et assure le maintien du renfort dans sa position initiale en plus d'assurer la transmission des efforts. Les propriétés de matrice peuvent varier selon les spécifications requises et les propriétés anticipées du composite final. La résine polyester est également très prisée pour son faible coût, 1.2 USD/kg

[34] et sa disponibilité en grande quantité. Elle est parmi l'une des premières à avoir été utilisée dans le domaine du composite et est utilisée dans la plus large gamme et le plus grand nombre de structures. Une fois produite, la résine est vendue industriellement sous forme de mélange peu visqueux (environ 0.2 Pa.s) et le plus souvent fréquemment préalablement « promotée » avec du cobalt ethylexanate. Les formulations courantes contiennent entre 30 et 50% massique de monomère insaturé (le styrène), très liquide et volatile, qui va définir la viscosité finale de la résine.

La matrice polyester est polymérisée à l'aide d'un catalyseur de peroxyde organique souvent à température ambiante et sa réaction est fortement exothermique [35, 36]. Sa structure chimique est illustrée à la Figure 1-2 (à la section 1.2.2) et se décrit selon trois composantes :

- Une résine polyester insaturée;
- Le monomère réactif qui copolymérise avec la résine et diminue sa viscosité;
- Un inhibiteur pour assurer la stabilité de la résine pendant son entreposage.

L'utilisation de ce type de résine offre plusieurs avantages dont la facilité de mise en œuvre. Pour bien intégrer ce type de matrice aux matériaux composites, il est nécessaire d'en connaître les caractéristiques répertoriées au Tableau 1-2.

**Tableau 1-2 : Avantages et inconvénients des résines polyesters.**

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Bonne adhérence sur les fibres de verres	Mauvaise tenue au feu et dégagement de fumée important
Transparent	
Durcissement rapide	Retrait au moulage important (6-15%)
Bonne résistance chimique	Faible résistance à la fatigue
Facile à mettre en œuvre	Conservation limitée due à l'évaporation de styrène
Bonne tenue en température	Mauvaise performance en température
Bas prix	
Bonne résistance à la traction	

#### 1.1.4 Résines polyester biologiques

Récemment, un nouveau type de résine polyester contenant une proportion d'huile de soja a envahi le marché. En plus de contenir moins de composants nocifs comme le styrène, ce type de résine ouvre la voie à un tout nouveau marché des composites verts et permet donc une alternative écologique aux entreprises. Le développement de solutions de rechange pour les matériaux dérivés du pétrole s'est accéléré avec la flambée des prix des matières premières et suite aux dernières études sur le réchauffement climatique [37, 38]. L'utilisation de cette huile végétale comme matière première peut avoir une incidence positive pour la diminution des émissions de dioxyde de carbone causant l'effet de serre en plus de ralentir l'épuisement des combustibles fossiles.

L'huile de soja, qui contient des triglycérides naturels dont la polyvalence structurelle, a prouvé que leur incorporation dans la structure moléculaire des polyesters insaturés peut apporter une amélioration substantielle aux propriétés des résines. Les polyols présents dans l'huile de soja participent également à la réduction du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère puisque pour chaque livre d'huile de soja utilisée, trois livres de dioxyde de carbone sont extraits de l'air [39]. Une analyse de cycle de vie des polyols indique qu'ils ont environ le quart de l'impact sur l'environnement des polyols tirés du pétrole. Au niveau des propriétés, les composites à base de résine de soja montrent une bonne résistance à la corrosion en plus d'améliorer la dureté de la résine. Ceci est dû à la réduction de la densité de réticulation du système qui mène à des déformations plastiques élevées [14, 40]. Cependant, cette augmentation de dureté affecte le module d'élasticité [14, 40, 41], les propriétés thermiques [40, 41] et les propriétés barrières [41] du polymère.

Ce sont des résultats attrayants pour les industries qui font constamment face aux augmentations du coût des matières premières et qui sont de plus en plus restreintes par les politiques environnementales des gouvernements. Notamment, la compagnie *John Deere* a décidé d'augmenter, pour des raisons de coût et d'économie d'énergie, l'utilisation des polyols à base de soja dans la fabrication des coussins de tracteurs et à d'autres plus petits équipements [42]. L'addition des feuillets de silicates est une approche proposée par Haq et al. [43] pour améliorer les propriétés perdues avec l'ajout des bio-composants. Bien que l'addition des nanoargiles améliore les propriétés du bio-polymère, cet ajout soulève de nouvelles problématiques telles que

la séparation de phase et dégradation thermique des constituants du polymère [41]. Les impacts de cette combinaison sont détaillés plus loin à la section 1.5.2.

## **1.2 Polymérisation de la résine polyester insaturée**

La réticulation de la résine conduit à des matériaux solides, infusibles et insolubles dans tous les solvants. La synthèse de ce matériau est réalisée en deux étapes :

- Une polyestérification pour la préparation prépolymère du polyester insaturé.
- La copolymérisation radicalaire faisant réagir les insaturations de la chaîne polyester et celles du co-monomère réactif, solvant du pré-polymère, le styrène.

Les systèmes réactifs à base de polyester insaturé sont vendus industriellement sous forme de mélange styrène-résine. Le styrène, en plus d'ajuster la viscosité, a une influence sur la cinétique de réaction ainsi que sur la morphologie du réseau, car il intervient directement dans la réaction de réticulation [44].

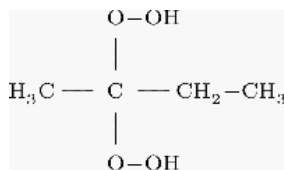
### **1.2.1 Additifs**

Un additif désigne une substance qui est ajoutée, habituellement en petite quantité, à un mélange pour modifier ou apporter une propriété spécifique. Chaque additif à un rôle prédéfini et dans le cadre des composites à base de résine polyester, ces additifs chimiques autres que les nanoparticules, peuvent altérer plusieurs propriétés telles que la couleur, les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques ou encore la résistance au feu. Dans le processus de fabrication des nanocomposites, les principaux additifs utilisés sont le catalyseur, le promoteur, l'inhibiteur ainsi que les retardateurs de flamme.

#### **1.2.1.1 Le catalyseur**

Le peroxyde éthylique méthylique cétone (MEKP) est le catalyseur qui est recommandé pour activer la réaction de polymérisation. C'est un explosif puissant à base de peroxyde d'acétone et des mesures de sécurité sont donc nécessaires lors de son utilisation et de son entreposage. A température ambiante, le MEKP est liquide, incolore et a une texture huileuse [45]. En général, des solutions diluées de MEKP sont employées dans l'industrie du composite. Cet initiateur a pour rôle d'amener la macromolécule de polyester à un niveau énergétique tel que la réaction de

copolymérisation devient possible dans les conditions de transformations prédéterminées [45]. Également, il est essentiel que le catalyseur, dont la structure moléculaire est présentée à la Figure 1-6, soit soluble dans le monomère et ne pas réagir chimiquement avec celui-ci.



**Figure 1-6: Molécule de catalyseur MEKP [45].**

#### 1.2.1.2 Inhibiteur (C4)

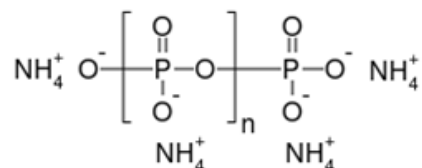
L'inhibiteur est un composé dont le but est de ralentir la polymérisation de la matrice polymère, i.e. il agit sur la vitesse de réaction (facteur cinétique). Il a une fonction contraire à celle du catalyseur et ajouté à faible proportion (entre 0,01 et 0,1%), il retarde et stabilise le mécanisme de polymérisation. Lors de la fabrication des composites, l'inhibiteur est ajouté à la résine juste avant le catalyseur. Le phénomène d'inhibition ou de retardement se manifeste par une réaction radicalaire durant l'étape de la propagation des chaînes de polymère [46]. Le radical stabilisé réamorce une nouvelle macromolécule et la réaction de propagation est ralentie. Au niveau de la fabrication des composites, l'inhibiteur permet de contrôler la réticulation et d'améliorer l'imprégnation du renfort. Il peut également être ajouté à différents produits chimiques pour palier certaines réactions indésirables, induites par des températures élevées, la présence d'oxygène ou des rayons UV.

#### 1.2.1.3 Accélérateur/promoteur

Pour obtenir un durcissement rapide à la température, des accélérateurs de polymérisation sont utilisés. Cette substance est ajoutée en faible quantité au catalyseur pour en augmenter l'activité [47]. Les accélérateurs sont principalement des sels métalliques comme l'octate de cobalt ou la naphtéate de cobalt. Ces composés réagissent avec le catalyseur à température ambiante libérant des radicaux libres qui initient la réaction de polymérisation.

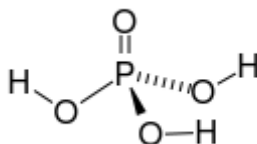
#### 1.2.1.4 Retardateur de flamme

Les composés phosphoriques sont souvent très utilisés en tant que retardateurs de flamme pour les polymères.



**Figure 1-7: Structure moléculaire de l'ammonium polyphosphate.**

L'ammonium polyphosphate (APP), dont la structure moléculaire illustrée à la Figure 1-7, est combiné sous la forme de poudre à des polymères riches en oxygènes tels que les polyesters [27] et existe sous deux phases cristallines. La phase I ne présente pas de réticulation. Les chaînes assez courtes ( $n < 100$ ) se décomposent vers  $150^{\circ}\text{C}$ . La phase II est très au contraire réticulée avec des chaînes plus longues ( $n > 1000$ ) et une meilleure stabilité thermique (jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$ ). Lors de la combustion du polymère, l'APP se décompose en groupes hydroxyde-acide qui se condense rapidement en acide polyphosphorique hautement réticulé (Figure 1-8). Celui-ci estérifie et déshydrate le polymère. Il y a alors formation de composés insaturés qui forment une couche carbonée protectrice stoppant la propagation de la flamme [48]. Cette couche limite notamment l'évaporation de fumée toxique et empêche la formation de nouveaux radicaux libres, limite la diffusion de l'oxygène et donc la combustion en plus d'isoler le polymère de la chaleur.



**Figure 1-8: Structure moléculaire de l'acide Phosphorique.**

De plus, des composés réducteurs, appelés phosphites, suppriment l'incandescence résiduelle en limitant l'oxydation du carbone. Ce dernier point entraîne toutefois la formation de résidus carbonés appelés « char » qui s'envolent dans l'air ambiant [28, 48, 49]. Le principal

inconvénient de l'ajout de l'APP au polymère, comme pour les nombreux retardateurs de flamme conventionnels, est que la quantité ajoutée doit être importante pour être efficace, soit une concentration massique d'environ 30%. Or, de telles charges augmentent énormément la viscosité du mélange rendant difficile l'injection de la résine et remettant en question le procédé de mise en œuvre.

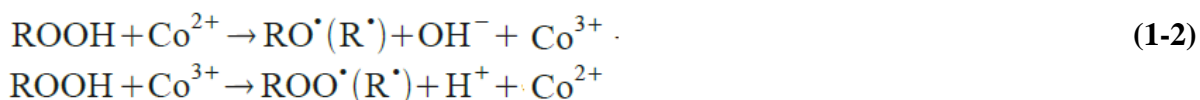
### 1.2.2 Mécanisme de polymérisation

La polymérisation commence par l'apport d'un amorceur radicalaire (peroxyde organique) qui conduit à la création de radicaux libres  $R^\bullet$ . La réaction peut advenir de deux façons [5] :

- *Décomposition thermique du catalyseur peroxyde :*



- *Décomposition par oxydoréduction avec le promoteur de cobalt :*



En théorie, la présence du promoteur n'est pas requise. Cependant étant donné que la cinétique de décomposition thermique du catalyseur est très lente, l'ajout du promoteur augmente la vitesse de réaction, puisqu'il réagit avec le catalyseur peroxyde. La réaction de polymérisation radicalaire de la résine UP comporte quatre étapes principales :

#### 1. Réaction d'inhibition: décomposition et inhibition du centre actif

L'inhibiteur de polymérisation a un rôle très important puisqu'il assure la conservation et fait varier le temps de gel en consommant les radicaux libres engendrés par la décomposition de l'amorceur.

#### 2. Réaction d'amorçage : formation d'un centre actif

Les radicaux libres réagissent avec le styrène et le polyester insaturé pour créer des liens (réticulation). Cela mène à la formation de micro-gels : les radicaux en fin de chaîne peuvent être alors coincés dans les micro-gels donnant lieu à une propagation interne ou en surface.



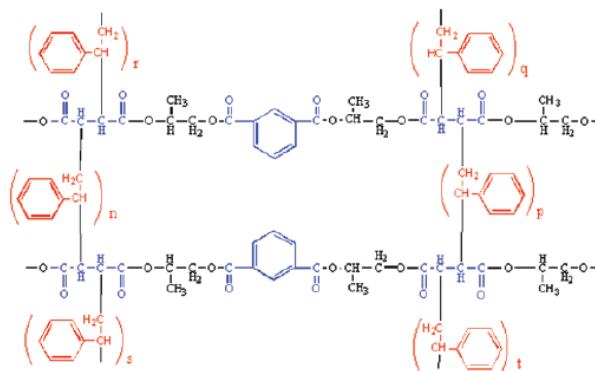
### 3. Cuisson : réaction de propagation

Les deux mécanismes de propagation entraînent la croissance des gels existants et la formation de nouveaux micro-gels. Lors de cette étape, la viscosité augmente graduellement jusqu'à l'obtention d'un solide. La gélification correspond approximativement au début de cette étape.

### 4. Post cuisson: réticulation complète

Bien que la résine soit solide, la réticulation complète peut prendre beaucoup plus de temps. Ainsi, une post-cuisson est généralement réalisée.

La résine polymérisée forme un réseau tridimensionnel, présenté à la Figure 1-9. La réaction de polymérisation est accompagnée d'une forte réaction exothermique et d'un retrait de la résine après la complétion de la réaction.



**Figure 1-9: Réseau tridimensionnel d'une résine polyester insaturée.**

## 1.3 Mélange et dispersion des nanoparticules dans la résine

### 1.3.1 Microstructure et modification de surface

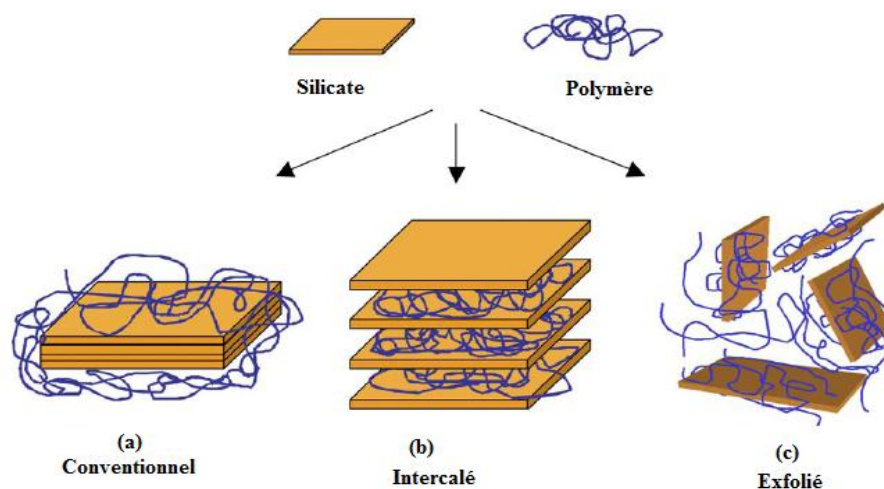
A la base, il y a très peu d'affinité entre les nano-feuillets d'argiles qui sont hydrophiles, et le polymère qui est hydrophobe. Ceci donne donc lieu à une agglomération du minéral un fois incorporé dans la matrice polymère. Une modification de la surface de l'argile est donc nécessaire par échange cationique et par le greffage d'organosilanes ou encore par l'utilisation d'ionomères ou de copolymère [50]. Les nanosilicates de type montmorillonite (voir section

1.1.2) sont modifiés en surface à l'aide de sels organiques d'alkyl ammonium. Ces composés agissent en tant qu'agent de compatibilité et permettent donc la liaison des nanoparticules à la résine, augmentant ainsi l'espace (*d-spacing*) entre les feuillets. La dispersion des nanoparticules dans la résine permettra d'homogénéiser le mélange et offrira donc la possibilité aux feuillets d'organoargiles de s'espacer encore plus, menant ainsi à l'établissement d'une structure idéalement exfoliée. Les feuillets de nanoparticules présentent une structure flexible extrêmement mince, d'environ un nanomètre d'épaisseur.

### 1.3.2 Dispersion des nanoargiles

La difficulté dans l'élaboration de nanocomposites est la dispersion des particules dans la matrice. En effet, comparativement aux particules conventionnelles de taille micrométrique, les nanoparticules possèdent une très grande surface spécifique et ont donc fortement tendance à s'agglomérer. Dans le cas de la montmorillonite, l'espacement entre les feuillets varie selon le traitement chimique qu'ils ont subi. Ce type de nanoparticule est généralement choisi parce que les couches empilées sont facile à disperse étant donné la présence de forces électrostatiques relativement faibles entre elles [51, 52]. Le but est donc d'augmenter cet espacement afin d'exfolier ces particules et permettre au polymère de pénétrer dans les galeries entre les feuillets. L'historique chimique subi par les nanoargiles est donc important et va définir la morphologie des feuillets. Ce sont les forces d'interactions entre le polymère et les feuillets de nanoargiles qui vont déterminer leur structure dans la matrice. Trois types de nanocomposites peuvent être distingués et sont illustrées à la Figure 1-10 :

- **Nanocomposite conventionnel** : les macromolécules ne pénètrent pas dans la structure ordonnée des silicates feuilletés.
- **Nanocomposite intercalé** : Il existe une certaine compatibilité entre les feuillets silicates et le polymère. Il y a donc pénétration des macromolécules entre les feuillets.
- **Nanocomposite exfolié** : Dans ce cas, il y a une forte pénétration des macromolécules entre les couches d'argile, ce qui gêne les interactions inter-couches, les nano-feuillets sont alors désorganisés. Idéalement, les couches de silicate sont complètement dispersées aléatoirement dans la matrice polymère et les galeries sont complètement détruites.



**Figure 1-10: Différentes structures des composites résultant de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère [53].**

Les nanoparticules exfoliées sont celles dont les interactions matrice-particules sont optimales. La contribution des nanoparticules à l'amélioration des propriétés générales de la pièce plus importante. Plusieurs techniques ont été précédemment développées pour la dispersion des nanoparticules, les plus communes étant la sonication et les mélangeurs à haut cisaillement comme les calandres à trois roues. L'exfoliation complète n'a cependant pas encore été atteinte dans le cas de la montmorillonite.

### 1.3.3 Média de dispersion

La dispersion étant l'étape la plus critique dans la fabrication des nanocomposite et est beaucoup plus facile dans media plus liquide, car les forces mécaniques d'agitation se transmettent mieux aux agglomérats permettant leur réduction comparativement à la matrice polymère de nature plus visqueuse [54]. Ce media, appelé agent de dispersion, est employé afin de pré-disperser les particules avant leur incorporation à la résine qui vient sceller la structure. Ce media est généralement composé de molécules polaires qui rééquilibrent les forces d'attraction entre les particules menant à une stabilisation de la suspension de nanoparticules. De plus, il doit être compatible avec la matrice polymère afin de créer un mélange homogène. Fréquemment, ce media est par la suite retiré (évaporeré) [26, 55, 56].

Burgentzle et al. [54] ont étudié le comportement des nanoargiles dans différents media de dispersion afin évaluer l'interaction entre les particules et les milieux de dispersion. Cette étude a démontré qu'une pré-dispersion dans un milieu moins visqueux amène à une amélioration de l'espacement inter-feuillet  $d$ . De par sa faible viscosité, l'acétone est un media usuellement choisi pour exfolier les nanoparticules, cependant, il doit être extrait du mélange final car il engendre une gélification prématuré, une séparation de phase ainsi qu'une diminution générale des propriétés mécaniques [26, 43, 55, 57]. Dans le cas de la matrice polyester insaturée, il est possible d'utiliser le monomère de styrène comme média de dispersion, ce qui présente l'avantage d'être déjà dans la composition de résine à raison de 35 à 50% wt [26].

### 1.3.4 Techniques de dispersion

Pour obtenir l'augmentation attendue avec l'ajout des nanoparticules d'argile, il est indispensable que celles-ci soient convenablement dispersées dans la matrice polymère. L'interface formée entre les particules et la matrice permet alors un transfert des contraintes de la matrice vers les renforts. Les nanoparticules d'argiles sont cependant difficiles à disperser et demandent un apport énergétique important pour briser les agglomérats. Les techniques comme les ultrasons et les mélangeurs mécaniques qui induisent un fort cisaillement sont parmi les techniques de dispersion les plus communément utilisées. Il est important de noter que l'efficacité de chacune de ces techniques de dispersion peut varier selon le système renfort-matrice étudié. Il y a un grand nombre de paramètres qui peuvent influencer sur les interactions matrice-particule, qu'elles soient intrinsèques comme le facteur de forme, la taille, la tortuosité, l'organisation de feuillets et les groupements fonctionnels des chaînes polymères ou encore extrinsèques, comme le temps, la température ou la quantité de mélange préparée. Il faut donc adapter le procédé de dispersion selon cette combinaison. Plusieurs approches étudiant les effets des divers procédés de mélange, les niveaux de cisaillement appliqués ou bien le contenu de nanoargiles ont été développées [25, 29, 58, 59]. Elles constituent une base pour une meilleure compréhension des interactions et des forces qui relie la matrice et les nanoparticules.

#### **1.3.4.1 Ultrasons**

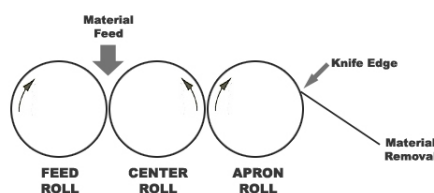
Le mélange par ultrasons est l'une des méthodes les plus répandues pour la dispersion de petites quantités des nanoparticules dans un média liquide avec un bon contrôle du temps, de la température et de la puissance d'agitation. Cette méthode de dispersion par énergie des ultrasons envoie des pulsions ultrasoniques propagée par l'eau et qui procurent plus d'énergie aux chaînes de polymère et aux couches de silicate, de sorte que ces chaînes entrent plus facilement dans les interstices qui se trouvent entre les couches de nanoargiles. Cette technique permet ainsi d'obtenir une dispersion homogène de nanoparticules dans la matrice [60]. Malgré leur efficacité démontrée expérimentalement, cette méthode peut engendrer des défauts ou réduire la taille des particules générant un rapport de forme trop faible pour qu'il y ait une amélioration des propriétés notable. Chun Ki Lam et al. [61] ont analysé la taille des agglomérats de nanoargiles dans une matrice époxy en fonction du temps d'exposition aux ultrasons. Ils ont remarqué, en utilisant les images de microscopie électronique à balayage (MEB), une réduction de taille de 100 nm à 10 nm après 5 min et 15 min de dispersion. Cependant, dans cette étude, l'énergie fournie aux agglomérats était insuffisante pour obtenir une exfoliation des feuillets de silicates. Également, si l'énergie fournie est trop élevée, une dégradation de la résine est détectée et peut être la cause d'une baisse des propriétés de la matrice [61].

#### **1.3.4.2 Mélangeur mécanique**

L'utilisation d'un mélangeur mécanique permet facilement d'obtenir une bonne dispersion des nanoparticules en plus d'être très efficace pour briser les agglomérats. En général, la viscosité du mélange ou la température de traitement ont peu d'impact et les forces de cisaillement sont généralement suffisantes pour obtenir de bonnes dispersions. Ce types de procédé permet donc un contrôle précis de la taille finale des agglomérats et peut également être utilisé pour une grande variété de nanoparticules sans affecter la matrice ou les nanoparticules. Également, cette méthode ne requiert pas l'utilisation d'un media de dispersion pour l'incorporation des nanoparticules dans la matrice polymère.

### 1.3.4.3 Calandres à trois roues

Le mélangeur calandre à trois roues, « *Three-Roll-Mill* », est un équipement munit de rouleaux qui tournent selon des directions opposées à différentes vitesses et forces. De par la force de cisaillement engendrée, les nanoparticules sont dispersées dans la matrice de manière homogène. Le principe de ce mélangeur est illustré à la Figure 1-11. La distance entre les rouleaux est réglable à quelques micromètres près. Lors du passage entre les rouleaux, les particules sont entraînées dans le vortex, puis les agrégats contenus dans la résine sont soumis à une force de cisaillement très élevée permettant leur réduction jusqu'à une taille très fine correspondant à la distance inter-rouleau. Gojny et al. [17] ont plusieurs fois utilisé cette technique de dispersion pour des nanotubes de carbone dans une matrice époxy. Ils ont démontrés, de par leurs résultats d'essais mécaniques, que cette technique de préparation était plus efficace que les méthodes de mélange conventionnelles par agitation mécanique.



**Figure 1-11 : Principe de fonctionnement d'un mélangeur calandre à trois roues [62].**

## 1.3.5 Impact de la qualité de la dispersion sur les propriétés du polymère

### 1.3.5.1 Propriétés mécaniques

L'une des caractéristiques des mélanges polymères-argiles est de présenter de bonnes propriétés mécaniques, cependant cela nécessite que les nanoparticules soient convenablement dispersées dans la matrice. La grande interface formée entre les particules et la matrice permet alors un transfert des contraintes de la matrice vers les renforts. Des études ont démontré que l'ajout des nanoparticules d'argile dans une matrice polymère [29, 53, 63] a amélioré les propriétés mécaniques comme le module d'Young et la résistance à la traction, et ce à de faibles charges allant de 1 à 5 %wt et cette amélioration est exponentielle. À partir d'une certaine concentration,

l'amélioration des propriétés atteint un plateau maximal. L'augmentation initiale de la rigidité est liée au grand allongement des particules d'argile qui permet de partager les efforts entre le renfort et la résine et ceci dépend des interactions entre les nanoparticules argile et de leur degré d'intercalation ou d'exfoliation [29, 64, 65]. Cependant, au-delà d'une certaine quantité de nanoparticules, il y a atteinte d'une saturation et ce phénomène peut être attribué à la présence d'agglomérats étant donnée la concentration trop importante de nanoparticules, ce qui a pour effet de décroître l'adhérence des nanoargiles à la résine. La conséquence est alors une réduction du module de rigidité et du module de tension [14, 63].

### **1.3.5.2 Propriétés ignifuges**

Si les nanoparticules d'argile sont bien exfoliées et réparties dans la matrice, la tenue au feu du nanocomposite devrait être améliorée. En effet, lors de la combustion, le polymère est détruit et les nano-feuillets d'argile vont former une couche céramique en surface. La principale contribution des nanoargiles sur l'inflammabilité se fait par effet barrière. S'ils sont bien exfoliés et répartis, les feuillets créent un labyrinthe ralentissant l'échappement des phases gazeuses [63]. Cette couche est thermiquement résistante et crée une barrière à l'oxygène. La percolation des nano-feuillets au cours de la combustion conduit à l'augmentation de la viscosité empêchant le polymère de s'écouler [66]. De même, les résidus carbonés auront tendance à rester dans le matériau à la fin de la combustion, lors de la production de fumée. Plusieurs études [6, 20, 67, 68] par calorimétrie à cône ont confirmé cet effet, les observations montrant que la chaleur totale dégagée lors de la combustion est la même, mais étalée sur un temps plus important. Le pic de chaleur est ainsi fortement diminué, ce qui limite la propagation du feu. De plus, la conjugaison des nanoargiles et d'un retardateur de flamme traditionnel, comme l'APP, pourrait permettre d'arrêter la combustion très rapidement.

## **1.4 Nature des forces internes des suspensions**

Les nanoparticules, contrairement aux particules micrométriques, ont une très grande surface spécifique qui est responsable de cette tendance à l'agglomération. Or, il a été évoqué auparavant qu'une bonne dispersion des nanoparticules doit être réalisée afin d'améliorer le renforcement du

nanocomposite. Les nanoparticules en suspension dans la matrice polymère sont soumises à des forces hydrodynamiques dues au déplacement des particules lors de l'écoulement ainsi qu'à des forces non-hydrodynamiques liées aux interactions particules-particules et matrice/particules. Les forces non-hydrodynamiques sont composées des forces découlant de l'agitation thermique telle que le mouvement brownien, des forces de dispersion de Van der Waals ou encore des forces électrostatiques. L'ampleur des interactions non-hydrodynamiques est directement liée à la taille des particules en suspensions. Plus la taille des particules diminue et plus le champ d'action de ces forces augmente. Ce type de forces est très présent dans les suspensions nanométriques et régit la mobilité des nanoparticules dans la matrice polymère en plus d'être responsable du comportement non-newtonien de la matrice.

Le mouvement Brownien est caractérisé par l'énergie thermique et le temps requis pour que la particule puisse diffuser à une distance comparable à son rayon [69, 70]. Il se caractérise par un mouvement irrégulier des particules qui sont portées par les molécules de la matrice. Les forces dispersives de London-Van der Waals découlent de l'interaction entre les dipôles spontanés sur la surface des particules et elles sont le résultat d'un champ électrique produit par le premier dipôle et agissant sur le second. Ce type de force est responsable de l'agrégation des nanoparticules [71]. Les forces électrostatiques, sont causées par la distribution des charges ioniques à la surface des particules [72]. Celles-ci peuvent être répulsives si les surfaces en interaction ont la même charge, ou attractives si elles sont de charges opposées. L'ampleur relative de ces forces détermine également le comportement rhéologique des suspensions nanométriques. La présence de forces répulsives suffisamment fortes entre les particules mène à un système stable, alors que si les forces d'attraction sont dominantes, alors le phénomène d'agglomération aura lieu.

## **1.5 Microcaractérisation des nanocomposites**

### **1.5.1 Rhéologie**

La connaissance de la rhéologie de la résine nano-renforcée est cruciale pour l'évaluation de la viscosité pour sa mise en œuvre ainsi que pour l'étude de son état de dispersion. Pour des procédés d'infusion et d'injection, la viscosité de la résine conditionne à la fois le temps



d'imprégnation ainsi que la facilité et la qualité d'imprégnation du tissu. L'ajout de nanoparticules va affecter la viscosité en plus du comportement de la résine.

Les propriétés rhéologiques des nanocomposites à base de nano-feuillets d'argile ont beaucoup attiré l'attention, tel que le montre les nombreuses publications dont celles de Krishnamoorti et Yurekli, Sinha Ray et Mobuchon et al. [24, 51, 52, 73]. La plupart des résines thermodurcissables, telle polyester, se comportent comme un fluide Newtonien. Cependant, l'ajout des nanoparticules peut mener à un comportement non-newtonien, appelé « *shear thinning* » ou comportement pseudo-plastique. Ce comportement non Newtonien fait se sorte que la viscosité du fluide dépend alors du taux de cisaillement appliqué [74]. Plusieurs études [58, 75-77], font état de cette relation qualitative entre le comportement non-Newtonien et la concentration de nanoargiles. Une étude menée par Sinha et Okamoto [5, 78] sur les composite polylactides (PLA) relate du comportement non-Newtonien des PLA renforcés de nanoparticules d'argile et de la viscosité initiale élevée du mélange. Ce comportement est lié à la restriction de la mobilité des chaînes du polymère à l'état liquide après l'addition des particules de montmorillonite [5, 24, 75]. Les nanoparticules, fortement anisotropes, changent alors la dynamique de relaxation du polymère [79, 80]. Ce comportement est fortement lié à l'état de dispersion des nano-feuillets de silicate. Ces particules, en raison de leur surface spécifique importante ( $750 \text{ m}^2/\text{g}$ ) lorsqu'exfolié, présentent notamment une structure traduite par une viscosité initiale très importante et un comportement prédominé par le mouvement brownien conduisant à un index rhéofluidifiant important [70, 71, 81].

### 1.5.2 Calorimétrie – Cinétique de polymérisation des résines polyesters

L'un des paramètres critiques lors de la fabrication de composite par injection est la détermination du temps de gel. Ce paramètre définit le moment où il y a la création de liaisons covalentes dans la matrice menant à la création d'un réseau tridimensionnel [51]. La présence des silicates altère le comportement viscoélastique de la matrice pure qui passent d'un état dit « liquide » ( $G' \propto \omega^2$ ,  $G'' \propto \omega^1$ ) à un état dit « solide » ( $G' \propto \omega^0$ ,  $G'' \propto \omega^0$ ) en raison de la formation d'un réseau tridimensionnel de la structure exfoliée ou intercalée [82]. Ce comportement est une conséquence directe de la nature fortement anisotrope des nanoargiles qui empêche le libre mouvement et la dissipation de l'effort [77]. Cette formation de « superstructure » affecte

directement la réaction de polymérisation [73, 83, 84]. La présence de cette structure nanométrique ressemblant à un gel altère la réaction de polymérisation en raison de la réduction de la mobilité des chaînes et du volume libre [85, 86]. Cette limitation n'est pas attribuée à la nature de résine elle-même qui suit généralement la loi des mélanges, mais à la présence des nanoargiles menant à un comportement complexe [87]. La composition de la matrice de polymère et de la préparation de surface nanoargiles influence également la réaction de polymérisation [88]. C'est dans cet ordre d'idée que de nombreuses théories qui prédisent l'évolution des suspensions pendant la gélification. Notamment, les premières théories développées en 1943 et 1953 par Stockmayer [89] et Flory [90] respectivement se basent sur la statistique combinatoire. Depuis, de nombreuses autres théories ont été étudiées, comme la théorie de percolation [91, 92], les équations constitutives de Winter et Chambon en 1986-87 [93, 94] ou les lois de puissances, très souvent utilisées pour leur simplicité [95].

### 1.5.2.1 Définitions de l'enthalpie de polymérisation

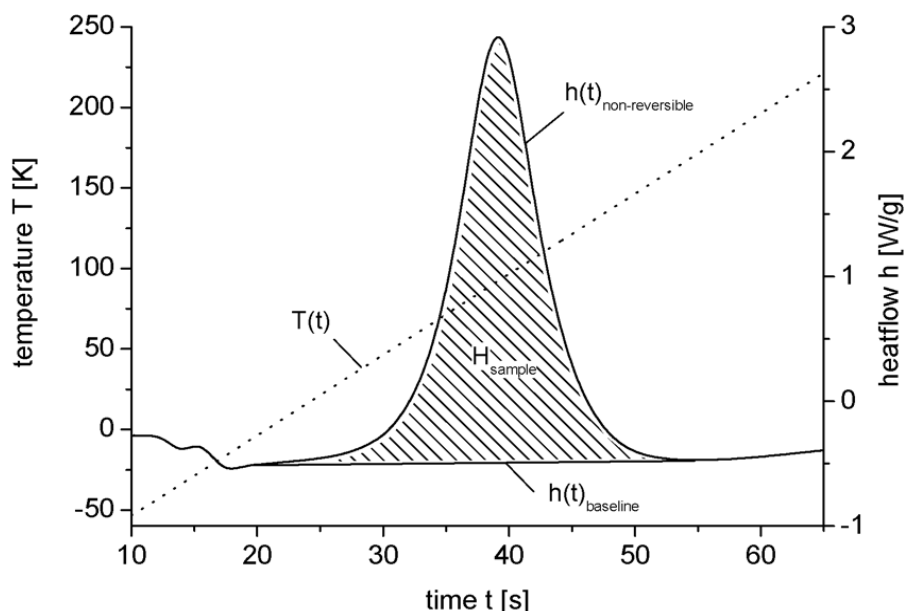
La polymérisation des résines thermodurcissable a une exothermicité importante due à la solidification de la matrice. Cette réaction est une combinaison du phénomène de diffusion d'espèces et de collisions moléculaires. Lors du processus de polymérisation, des réseaux tridimensionnels se forment et les monomères qui constituaient les résines se rejoignent pour former plusieurs chaînes de polymère. Au fur et à mesure de la réaction, les différentes chaînes se rejoignent et créent des chaînes plus denses, mais des radicaux libres sont toujours présents et cherchent un lien pour pouvoir former une autre chaîne. Étant donné que la structure est devenue compacte, il est difficile pour les atomes de rejoindre un lien libre sur une chaîne, ils doivent alors se diffuser à travers les chaînes déjà formées pour créer une nouvelle chaîne à l'intérieur du polymère [35, 36]. La chaleur instantanée produite pendant la réaction de polymérisation peut être exprimée comme suit [35, 96, 97] :

$$\frac{dH}{dt} = \Delta H_R \frac{d\alpha}{dt} \quad (1-3)$$

Où  $\Delta H_R$  est la chaleur de réaction totale pendant la réaction de polymérisation et  $d\alpha/dt$  le taux de réaction. Si la diffusion des espèces chimiques est négligée, on assume que le taux de réaction est une fonction unique du degré de cuisson  $\alpha$  et de la température  $T$  et cette expression prend la forme de :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(T, \alpha) \quad \text{et} \quad \alpha = \int_0^t \frac{d\alpha}{dt} \cdot dt \quad (1-4)$$

Où la chaleur de réaction correspond à l'aire sous la courbe (Figure 1-12) [36, 97-99].



**Figure 1-12: Flux de chaleur total lors de la réaction de polymérisation [35].**

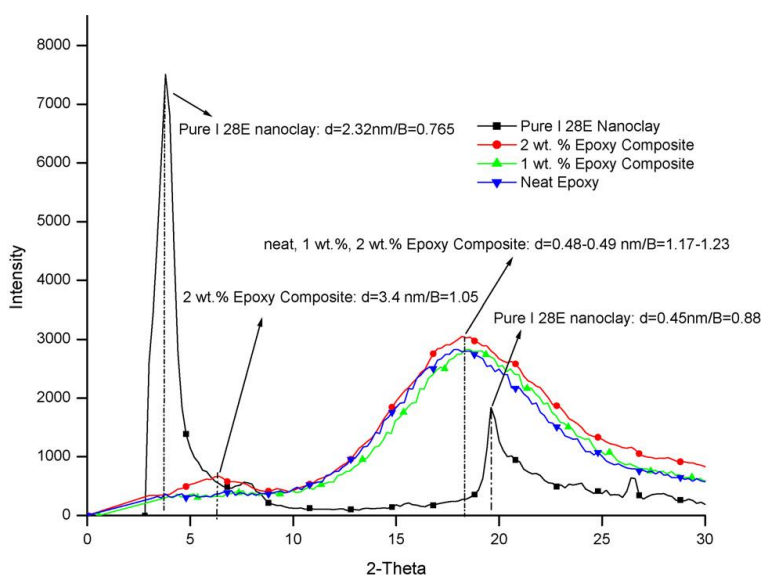
### 1.5.3 Propriétés ignifuges et inflammabilité

Les exigences de sécurité deviennent plus strictes concernant la réponse de polymères au feu et leur capacité de résister aux flammes. Par définition, l'inflammabilité est définie par la facilité avec laquelle une pièce va brûler et le moment de son extinction. Le niveau de la complexité nécessaire pour causer la combustion d'une substance est quantifié par des essais de combustion selon des standards de la FAA et de l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM) [68]. Pour améliorer les propriétés ignifuges des composites, des additifs tels que le polyphosphate d'ammonium sont généralement ajoutés (APP), mais récemment, ceux-ci ont été remplacé par les nanoparticules qui agissent comme une barrière à la propagation du feu une fois mélangé à une matrice polymère [5, 27, 67, 100]. Nazare et al. [67] et Gilman et al. [101-104] ont prouvé qu'en incorporant 5%wt des nanoparticules permet de réduire le dégagement de chaleur maximal, le dégagement de chaleur total et l'index de croissance du feu d'environ 25%. De plus, les nanoargiles diminuent également la production de cendre toxique en plus de créer une couche

isolante à la surface qui agit en tant que protection pour le transport de la masse et d'énergie [27, 43, 105]. Les principaux défis dont l'industrie a besoin pour développer les systèmes ignifuges rentables et favorables à l'environnement pour les matrices de composites qui ont actuellement la résistance très pauvre à la flamme et à la génération élevée de fumée [67, 106].

#### 1.5.4 Visualisation de la dispersion des nanoparticules : XRD, MET, MEB

La microscopie électronique est l'une des techniques les plus utilisées pour l'évaluation de la structure interne des nanocomposites. Il est possible d'avoir plusieurs indices sur l'exfoliation des particules dans la matrice polymère. Selon certains chercheurs [83, 107, 108], le seul type de mesures permettant réellement de qualifier la dispersion est l'analyse de la diffraction à rayons X (DRX). La diffractométrie de rayons, dont l'abréviation anglaise **XRD** (*X-ray diffraction*) est souvent utilisée, est une méthode d'analyse basée sur la diffraction des rayons X lorsqu'ils entrent en contact avec la matière. Avec cette technique, il est possible d'évaluer la distance inter-feuillets  $d$  citée auparavant pour évaluer le degré de dispersion des nanocomposites. Plus cette la distance inter-feuillet augmente, le pic d'intensité décroît détecté, ce qui est signe d'une éventuelle exfoliation comme illustré à la Figure 1-19 [107].



**Figure 1-13 : Mesure de l'intensité par XRD de nanocomposite époxy/nano argile à des proportions de 1 et 2%wt [107].**

La microscopie électronique permet de visualiser les résultats et de les généraliser à tout l'échantillon. Il existe deux types de méthode soit le microscope à balayage (MEB) ou en transmission (MET). Le premier permet de visualiser la structure à une échelle micrométrique et la seconde au nanomètre. En plus de valider l'état de dispersion, ces méthodes permettent de contrôler l'homogénéité de celle-ci et de visualiser et quantifier les agglomérats.

La microscopie électronique en transmission est une méthode de microscopie basée sur le principe de diffractions des électrons. Le MET est un outil puissant mais ambivalent, c'est-à-dire qu'il permet une résolution et une analyse de la composition locale extrêmement précise. Les échantillons de bonne qualité peuvent être observés avec un grossissement pouvant aller jusqu'à 5 000 000X avec une résolution près du niveau atomique. Cette zone visible étant très petite, quelques nanomètres, il est possible de ne rien détecter lors de l'analyse si l'on tombe dans une zone de résine pure dans le cas d'une mauvaise dispersion. De plus, les techniques de préparation d'échantillons pour ce types d'étude sont fastidieuses et très longues (8 heures), ce qui rend cette méthode coûteuse et peu accessible [26]. Le MEB est un appareil d'analyses d'échantillons pouvant fournir rapidement des informations sur la structure interne et la composition chimique d'un objet solide transparent. Sa grande facilité d'utilisation, sa souplesse de visualisation des échantillons épais, sa bonne résolution ( $\approx 100\ 000X$ ) ainsi que l'étendue de sa profondeur de champ, font du MEB un outil indispensable dans l'exploration de la microstructure des matériaux [109]. Des images de nanocomposite prise avec un MEB et un TEM sont illustrés à la Figure 1-20 ci-dessous.

## CHAPITRE 2 MATÉRIAUX, MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET SYNTHÈSE DES ARTICLES

### 2.1 Matériaux

#### 2.1.1 Nanoparticules d'argile

Les nanoparticules d'argile utilisées dans le cadre de ce projet proviennent de la compagnie Southern clay products®. Elles sont toutes traitées, principalement à l'ammonium quaternaire, pour les rendre hydrophobes et ainsi assurer une meilleure adhésion à la résine, qui est également hydrophobe. La structure chimique, les caractéristiques physiques ainsi que les autres traitements chimiques sont détaillés au Tableau 2-1.

**Tableau 2-1 : Caractéristiques des physiques et chimiques des nanoargiles.**

Type de nanoargiles	Traitement de surface	Concentration (meq/100g de nanoargiles)	Structure chimique	Espacement (Å)	Densité (g/cc)
<i>Cloisite 11B</i> (C11B)	Dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium	95	$  \begin{array}{c}  \text{HT} \\    \\  \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  \quad (1)  $	18.4	1.9-2.1
<i>Cloisite 15A</i> (C15A)	Dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium	125	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\    \\  \text{HT}  \end{array}  \quad (1)  $	31.5	1.66
<i>Cloisite 30B</i> (C30B)	Alkyl quaternary ammonium	90	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\    \\  \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\    \\  \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  \quad (2)  $	18.5	1.98

(1) HT pour *Hydrogenated Tallow* (~65% pour C18; ~30% pour C16; ~5% pour C14)

(2) T pour *Tallow* (~65% pour C18; ~30% pour C16; ~5% pour C14)

### 2.1.2 Résines

La résine principale utilisée dans le cadre de ce projet est une résine polyester 100% pétrolière *Altek® R937-DPE-24* d'Ashland. Au chapitre 3, une biorésine polyester *Envirez® Q 11500* d'Ashland comportant un pourcentage de soja dans sa composition a été étudiée. Les matrices polymères *Envirez®* ont été parmi les premières biorésines à être disponibles sur le marché. Dans leur composition de base, une partie de la résine pétrolière est remplacée par de l'huile de soja et de l'éthanol (brevet - #s 6.107.446 et 6.222.005, USA). Pour une production de 38 000 livres de résine biologique, 12 barils (près de 2000 litres) de pétrole brut sont épargnés, soit une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> de près de 18 000 livres. Ces résines sont recommandées pour la mise en œuvre de petites pièces nécessitant un beau fini de surface. Elles peuvent être utilisées en moule fermé, selon la méthode RTM ou encore pour des procédés d'infusion. Les caractéristiques des résines sont détaillées dans le Tableau 2-2.

**Tableau 2-2 : Caractéristiques des résines polyester R937 et Envirez Q11500 d'Ashland**

	<i>R937-DPE24</i>	<i>Q11500</i>
<b>Quantité de styrène (phr)</b>	34.7	42
<b>Proportion d'huile de soja (%)</b>	-	8
<b>Quantité de promoteur Cobalt Ethylexanate (phr)</b>	0.1-1	0.1-1
<b>Masse Moléculaire (g/mol)</b>	1 000 à 15 000	-
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	145°C (styrène)	145°C (styrène)
<b>Viscosité fabricant (Pa.s)</b>	0.14	0.15
<b>Viscosité mesurée (Pa.s)</b>	0.1804	0.195

La viscosité de la résine et du styrène ont été mesurées en rhéologie et sont respectivement de 0.1804 Pa.s et de 7.43x10<sup>-4</sup> Pa.s. Ces fluides sont utilisés en tant que contrôle pour la caractérisation.

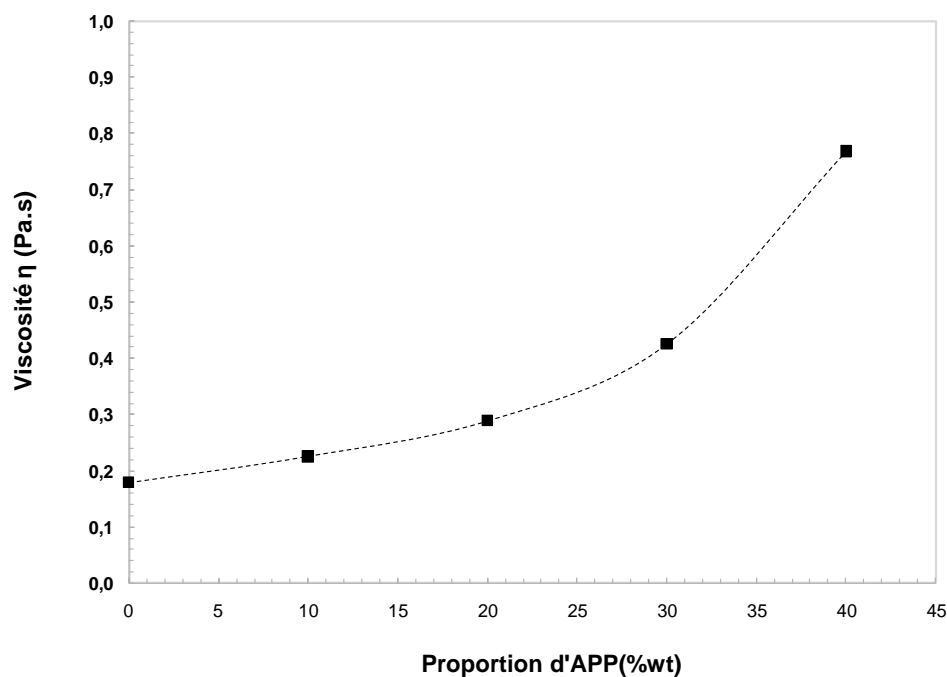
### 2.1.3 Les renforts

Trois types de renforts ont été utilisés pour la fabrication des nanocomposites et bionanocomposites : les fibres de verre tissées, les fibres de lin et les fibres de jute. Le choix de ces renforts tissés a été guidée par les bonnes propriétés mécaniques et ignifuge qu'ils confèrent aux composites. Ces renforts assurent notamment un taux de fibre entre 35 et 50%. Les densités surfaciques de ces renforts ont été mesurées à 0.383 kg/m<sup>2</sup> pour le tissu de verre et 0.15 kg/m<sup>2</sup> pour le lin. Ces renforts sont orientés 0°/90° et proviennent respectivement de *JB martin* et d'un magasin de tissu traditionnel (*lin vivaldi*).

### 2.1.4 Retardateur de flamme

Le retardateur de flamme utilisé est l'*Exolit AP422* provenant de Clariant Corp. Il s'agit de la phase II de l'ammonium polyphosphate (décomposition à 300°C), ayant des particules de taille inférieure à 50µm. Une analyse de la viscosité en fonction de la concentration massique d'APP dans la résine R937 a été réalisée en rhéologie. La viscosité initiale ( $\eta_{\text{résine}}=0.1804$  Pa.s) avec l'addition de 30% massique a plus que doublée ( $\eta_{30\% \text{APP}}=0.426$  Pa.s). Le procédé de mise en forme par infusion SCRIMP requiert une viscosité inférieure à 1 Pa.s environ. On constate d'ores et déjà qu'à 40% massique d'APP le mélange risque de ne pas bien imprégner les renforts (voir Figure 2-1).



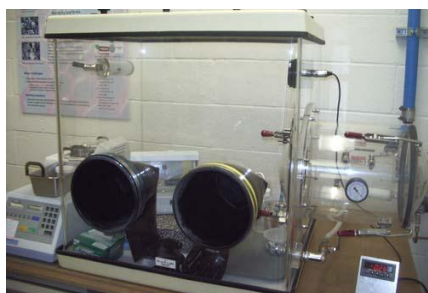


**Figure 2-1: Viscosité en fonction de la charge en APP.**

## 2.2 Méthode expérimentale

### 2.2.1 Préparation et dispersion de la résine nano-chargée

Afin de s'assurer de la bonne dispersion des nanoparticules dans la résine, différentes techniques de dispersion ont été évaluées : le mélange manuel, les ultrasons et le haut cisaillement. Les nanoparticules sous forme sèche ont été introduites dans les liquides (polymères ou média de dispersion) dans une boîte à gant (Figure 2-2) pour des questions de santé et sécurité.



**Figure 2-2: Boîte à gants (BAG).**

Pour le mélange manuel, les nanoparticules sont simplement incorporées à la résine à l'aide d'une spatule en aluminium. Dans le cas des ultrasons, comme la matrice polyester est trop visqueuse, la pré-dispersion des nanoargiles est réalisée dans le media de styrène. Le bain ultrason *Elmasonic* est utilisé (Figure 2-3). La proportion de styrène utilisée est de 50% par rapport à la résine. La résine est ajoutée au mélange une fois la sonication complétée et le styrène excédentaire est évaporé à une température maximale de 70°C. Cette étape est réalisée sous une hotte avec une plaque chauffante et une agitation magnétique pour une durée de 3h. Cette opération s'est déroulée sous un vide partiel. Tous les paramètres ont été enregistrés (température, vitesse, temps,...). Cette évaporation du styrène ajouté est significative et elle est suivie par la pesée. Au besoin, elle peut être corrigée par l'ajout de styrène. Le mélange est refroidi puis caractérisé.

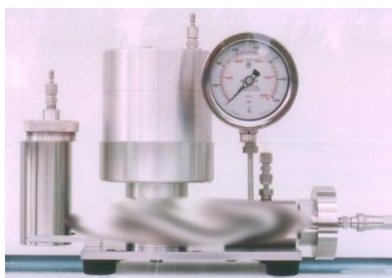
Des essais préliminaires avec le bain ultrasons ont cependant montré que la répartition de l'énergie n'était pas homogène et dépendait de la position de l'échantillon. Il a donc fallu trouver la configuration optimale du bain qui permettait d'obtenir une énergie maximale. Concernant le réglage des paramètres du bain, pour de meilleurs résultats, sans dégradation du mélange, ont été obtenus pour une fréquence de 35 kHz en mode continu. La température du bain a été fixée à 50°C et le temps de sonication à 60 minutes.



**Figure 2-3: Bain à ultrasons *Elmasonic*.**

Lors du mélange à haut cisaillement, les nanoparticules d'argile sont directement incorporées à la résine. Ce mélangeur, illustré à la Figure 2-4, permet de réduire la taille des nanoparticules de manière uniforme et ainsi créer un mélange homogène et potentiellement exfolié. Cette technique ne requiert pas l'ajout d'un média de dispersion (styrène) et réduit donc l'impact de composants

volatiles présents dans la composition de la résine. Le même mélange de résine-nanoparticules peut être écoulé plusieurs fois dans le mélangeur et l'impact de ce nombre de passage sera étudié en rhéologie (Chapitre 4).



**Figure 2-4: Homogénéisateur Avestin *EmulsiFlex- C5*.**

## **2.2.2 Caractérisation des échantillons à l'état liquide**

### **2.2.2.1 Rhéologie**

Dans le cadre de ce projet, un rhéomètre à moteur et transducteur combiné (CMT) MCR 501 d'Anton Paar est utilisé (Figure 2-5). La géométrie couette a été utilisée pour les fluides peu visqueux et pour les mélanges plus consistants, les plaques parallèles de 25 mm de diamètre avec un entrefer de 1 mm entre les plaques. Des mesures ont été réalisées en cisaillement simple et en mode oscillation à faible amplitude (SAOS- *Small Amplitude Oscillatory Shear*) dans le domaine linéaire (LVE) avec une amplitude de déformation de 1%. Les essais en cisaillement ont été réalisés dans le but d'étudier l'effet de la qualité de la dispersion des mélanges et pour visualiser l'impact sur le changement en viscosité en fonction du taux de cisaillement. Les essais SAOS ont pour but d'étudier la structure des mélanges en terme d'énergies. Le module de perte  $G''$  et de conservation (entreposage)  $G'$  ont été étudié en fonction de la fréquence. Le rhéomètre a également été utilisé lors de la validation de la quantité de styrène contenu dans les mélanges obtenue par ultrasons ainsi que pour évaluer la viscosité des différents composants.



**Figure 2-5: Rhéomètre *Anton Paar* MCR 501.**

#### **2.2.2.2 Calorimétrie**

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) permet de détecter les changements de phase et dans le cadre de ce projet, les événements d'intérêt ont été la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la chaleur associée à la cinétique de polymérisation. La DSC utilisée est de modèle *Q1000* de TA Instruments (Figure 2-6) qui présente l'avantage de tenir compte de la distorsion du signal du flux de chaleur et compense les asymétries, au niveau résistance et capacitance électrique, entre l'échantillon et la référence, éliminant donc les artefacts de la ligne de base. De plus cette DSC présente l'avantage de pouvoir travailler en mode « modulé » et ainsi séparer les événements liés à la cinétique (non-réversible) de celles liés à la capacité calorifique (réversibles). Des analyses ont été réalisées et sont décrites et analysées au Chapitre 4.



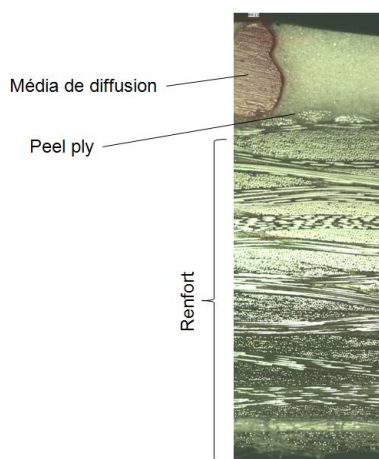
**Figure 2-6: DSC, Q1000 TA Instrument.**

## 2.2.3 Fabrication des nanocomposites et bionanocomposites

### 2.2.3.1 Procédé SCRIMP

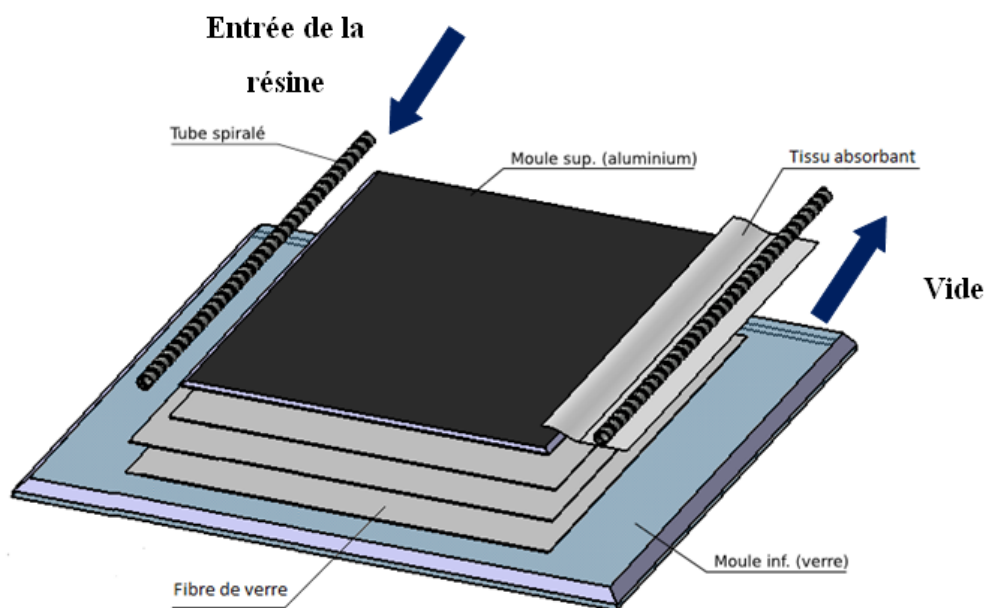
L'un des procédés de mise en forme choisi est l'infusion de type SCRIMP. Celui-ci est souvent utilisé pour la mise en forme des composites dans l'industrie nautique. Le principe de base est l'imprégnation du renfort sous l'action du vide en utilisant un média de dispersion pour accélérer l'infusion. Il y a une entrée pour la résine et une sortie (évent) par laquelle le vide est tiré. Cette technique ne permet pas la fabrication de pièce à grand volume par rapport à d'autres types de moulage tels que RTM, mais elle permet l'obtention d'une certaine homogénéité entre les pièces produites.

Dans notre cas, les infusions SCRIMP posent un problème majeur de filtration : la résine devant passer par le tissu d'arrachage (*peel ply*) avant d'imprégner les fibres. De simples observations visuelles et microscopiques ont montré que le *peel ply* filtre l'APP (Figure 2-7), et avait de fortes chances de filtrer également les nanoargiles. Pour éviter ce type de problème, deux solutions ont été proposées soit l'utilisation d'un film perforé en remplacement *peel ply* ou le retrait de média de diffusion et l'ajout d'une couche de renfort mat au centre. Ce dernier cas est notamment mis en œuvre dans l'industrie navale, où un mat est inséré au milieu du renfort pour servir de média de diffusion. Ce genre de renfort contenant beaucoup de vides, la vitesse d'imprégnation est très élevée. Malgré l'amélioration de la vitesse de fabrication, le désavantage de l'utilisation du mat est qu'il crée une zone riche en résine qui dégrade les propriétés mécaniques et ignifuges du composite.



**Figure 2-7: Filtration des particules de retardateur de flamme APP.**

La version finale du montage SCRIMP ne contient donc ni *peel ply* ni media de dispersion. Un moule supérieur (une plaque d'aluminium) est mise en place sur le laminé pour obtenir un fini de surface semblable des deux côtés de la pièce et pour atteindre une meilleure uniformité de l'épaisseur. Ce procédé a été renommé « SCRIMP modifiée », est illustré à la Figure 2-8. La définition des paramètres de fabrication sont décrits au Chapitre 3.



**Figure 2-8: Procédé SCRIMP modifié.**

#### **2.2.3.2 Procédé RTM modifié**

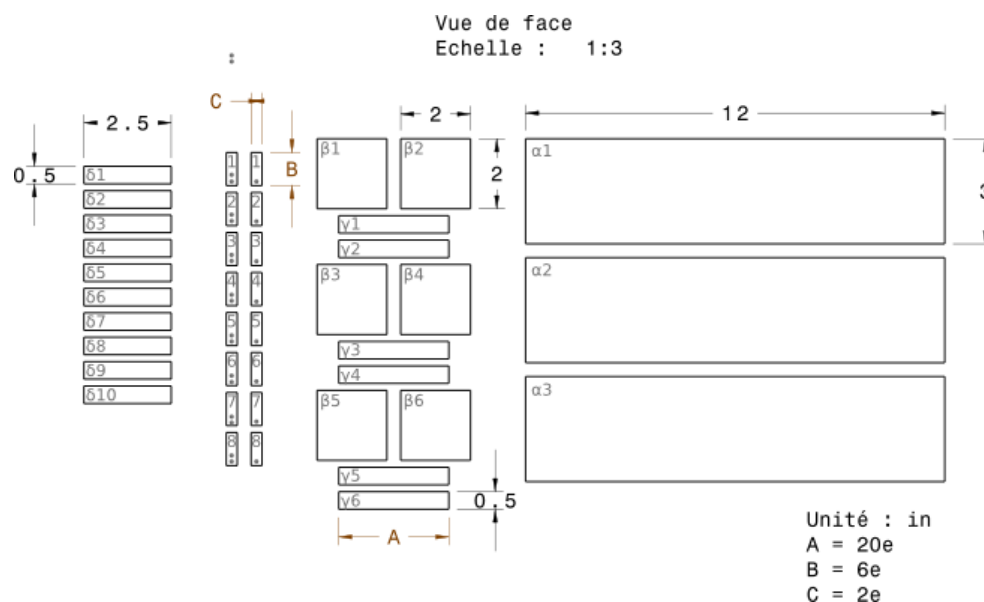
Le moulage par injection de résine liquide RTM s'effectue entre moule et contre-moule rigides. Le renfort est disposé dans l'entrefer du moule. Une fois celui-ci solidement fermé, la résine, accélérée et catalysée, est injectée sous faible pression (1.5 à 4 bars) à travers le renfort jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. Après durcissement de la résine, le moule est ouvert et la pièce démoulée. Le procédé complet est décrit dans le Chapitre 3 ainsi qu'à l'Annexe C.

#### **2.2.4 Caractérisation des nanocomposites et bionanocomposites à renforts fibreux**

Afin de procéder aux tests mécaniques et de d'inflammabilité, une découpe des échantillons doit être réalisée selon un sens précis tenant compte de l'orientation du renfort et des hétérogénéités

de fabrication. Les plaques sont découpées selon le plan de la Figure 2-9. Il est à noter que la dimension  $e$  correspond à l'épaisseur de la plaque.

La caractérisation des échantillons a par la suite été conduite sur des biocomposites où une matrice biologique remplace la résine conventionnelle 100% pétrolière et les renforts synthétiques sont remplacés par des fibres de lin et de jute. Les matériaux biocomposites ont en ce sens apporté une solution partielle aux à l'ajout d'additifs d'origine chimique. Ceux-ci permettent d'obtenir des propriétés mécaniques comparables, voire meilleures que les matériaux conventionnels, tout en réduisant drastiquement la masse d'APP nécessaire pour améliorer le comportement en inflammabilité.



**Figure 2-9: Plan de découpe.**

Afin de pouvoir retrouver la position des échantillons lors des tests, et éventuellement de les orienter d'une certaine manière, tous sont numérotés à un endroit précis. Les échantillons sont destinés comme suit:

- $\alpha$  Combustion verticale
- $\beta$  Densité de fumée
- $\gamma$  Flexion trois points
- • et •• Cisaillement à courte portée
- $\delta$  Résistance à l'impact Izod

Les dimensions de la pièce finale après post-cuisson sont mesurées en 16 points à l'aide d'un micromètre. Les plaques réalisées présentaient une épaisseur allant de 2.15mm pour un laminé de 6 couches de fibre de verre et de 3.3 à 3.5 mm un laminé de 6 couches de fibre de lin, avec un écart type de l'ordre de 0.091 pour une même pièce. Ces différences sont très acceptables pour un procédé d'infusion. Ces variations impliquent des taux de fibres hétérogènes, et peuvent donc mener éventuellement à une variation des résultats mécaniques et d'inflammabilité. Pour minimiser cette variabilité de l'épaisseur, il serait potentiellement souhaitable d'appliquer une pression de compaction.

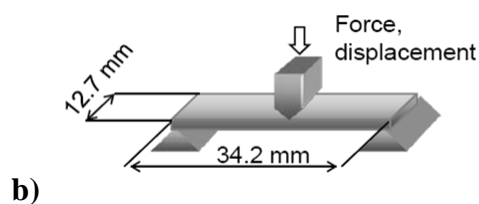
#### 2.2.4.1 Caractérisation des propriétés mécaniques

##### 2.2.4.1.1 Flexion trois points

Ce test de flexion trois points a permis de mesurer le module de flexion et la contrainte à la rupture du matériau selon la norme ASTM D790. Il a été réalisé sur une presse *MTS* (Figure 2-10a), modifié par Lab Integration, ayant un module de 50kN et une précision de l'ordre du newton. L'échantillon est placé sur deux appuis aux extrémités, et soumis à une charge concentrée au centre, schématisé à la Figure 2-10(b). La distance entre les deux appuis  $L$  est égale à 16 fois l'épaisseur de la pièce.



a)



b)

**Figure 2-10: a) Machine de test universelle *MTS* b) Schématisation du test de flexion 3 points et cisaillement courte portée.**

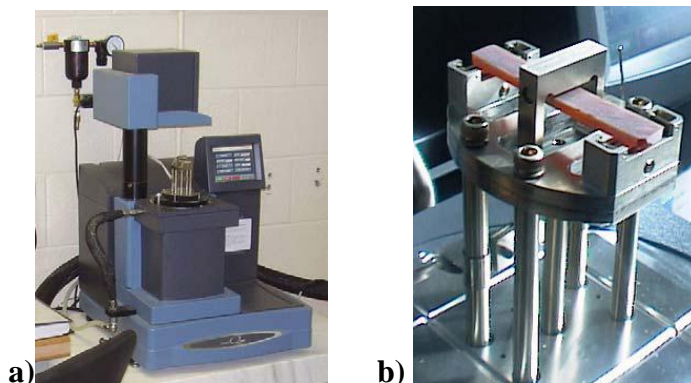


#### 2.2.4.1.2 Résistance au cisaillement à courte portée

Cet essai, décrit par la norme ASTM D2344, donne des renseignements sur les contraintes internes du matériau. Le dispositif de tests est similaire à celui de la flexion trois points, mais les dimensions de l'échantillon sont très réduites avec une distance entre les deux appuis égale à 4 fois l'épaisseur de la pièce. La charge maximum enregistrée permet de calculer la force de cisaillement à courte portée  $F_{sbs}$ . Celle-ci est une grandeur qualitative, liée notamment à l'adhésion de la résine au renfort et donc à l'énergie nécessaire pour délaminer le composite. Les nanoargiles, ayant beaucoup d'interactions avec le polymère, sont sujet à faire varier cette grandeur. Ce test est réalisé seulement pour les nanocomposite à renfort fibreux.

#### 2.2.4.1.3 Analyses thermomécaniques dynamiques

L'analyseur dynamique thermomécanique (DMA) mesure le module élastique ( $E$ ) et la dissipation d'énergie lorsque le matériau est déformé de façon périodique. Ainsi, il est possible de caractériser thermo-mécaniquement des matériaux viscoélastiques, comme les polymères, dont la réponse à la déformation dépend de la force, de la température, du temps et de la fréquence de la charge imposée. L'analyseur, *DMA Q800* de TA Instruments, a été utilisé dans le cadre de cette étude avec une fixation de type flexion trois points afin d'évaluer le comportement dynamique des échantillons solides obtenus (Figure 2-11). La force maximale avec cet instrument est de 18 N. Les échantillons sont testés dans leur domaine linéaire et étant donné la faible fréquence d'utilisation (1Hz), il est possible de considérer le module trouvé comme un module statique, soit le module élastique.



**Figure 2-11: a)DMA Q800, TA Instruments b) Serre-joint flexion-3-points.**

#### 2.2.4.1.4 Calcul du taux volumique de fibre

Afin d'homogénéiser les résultats des différents échantillons, ces derniers ont été ajustés selon leur taux volumique de fibres calculé. La méthode de calcul choisie permet de vérifier que le taux de fibre est du même ordre pour toutes les pièces fabriquées. En mesurant précisément les dimensions de plusieurs échantillons découpés, on obtient un volume  $V_c$  pour une surface  $S_c$  et une masse  $m_c$ . Le taux de fibre est calculé selon l'opération suivante pour les laminés contenant 2 types de fibre différents et plus :

$$V_f = \frac{V_c - \sum_i \frac{w_i(m_c - m_f)}{\rho_i}}{V_c} \quad (2-1)$$

Où  $V_f$  est le taux de fibre,  $V_c$  est le volume du composite,  $m_c$  est la masse du composite,  $M_F$  est la masse des fibres,  $w_i$  est la fraction massique du composé  $i$  dans le mélange infusé et  $\rho_i$  est la masse volumique du composé  $i$ . Pour le laminé ayant un seul type de fibre, le calcul du taux volumique de fibre se fait comme suit :

$$V_f = \frac{\rho_{surf} \times N}{\rho_{surf} \times e} \quad (2-2)$$

Où  $\rho_{surf}$  est la densité surfacique et  $\rho_{vol}$  est la densité volumique,  $N$  le nombre de couches du laminé et  $e$  est l'épaisseur du laminé.

#### 2.2.4.2 Les propriétés ignifuges

La densité de fumée et la combustion verticale selon les standards ASTM et *Federal Aviation Administration* (FAA). Les premières pièces ont été produites avec un retardateur de flamme classique, l'ammonium polyphosphate, à différentes concentrations. Ceci permet de connaître l'impact sur l'amélioration des propriétés ignifuges ainsi que les proportions nécessaires pour obtenir cette amélioration. Cette étape permet de fixer le but à atteindre pour le remplacement de l'APP par les nanoargiles.

### 2.2.4.2.1 Test de densité de fumée

Ce premier test, basé sur une norme ASTM (D2843), permet de mesurer la densité de fumée produite par la combustion d'un matériau. Bien qu'a priori, l'APP et les nanoargiles n'aient pas une grande influence sur la fumée émise, il est intéressant de mener plusieurs tests, un minimum de six, et de les comparer. La vitesse de propagation du feu peut changer la façon dont la fumée est produite. C'est pour cette raison que les tests sont menés dans une chambre spéciale semi-étanche, aux dimensions normalisées, placée sous une hotte (Figure 2-13). Elle comprend un brûleur au propane et sa flamme frappe l'échantillon à un angle de  $45^\circ$ . Ce dernier est ainsi brûlé pendant 4 minutes. Au-dessus du porte-échantillon, une lampe et un détecteur placés de manière parallèle permettent de mesurer la transmission de la lumière, notée toutes les 15 secondes. Le taux de densité de fumée se traduit par le rapport entre l'aire sous la courbe obtenue (Figure 2-12 - courbe *Résultats*) et de l'aire totale (Figure 2-12- courbe *Aire Totale*).

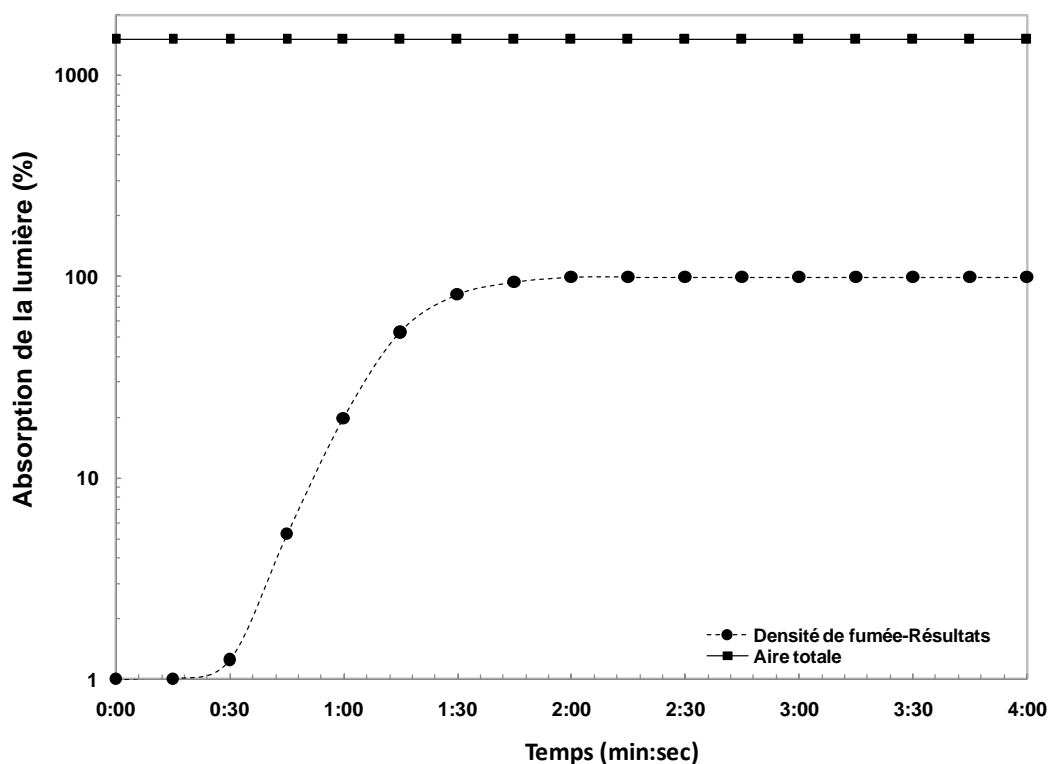
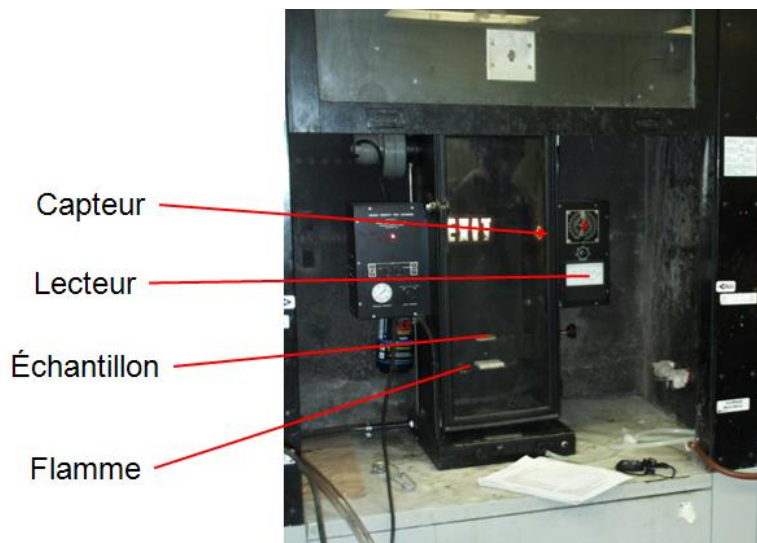


Figure 2-12: Détermination de la densité de fumée.

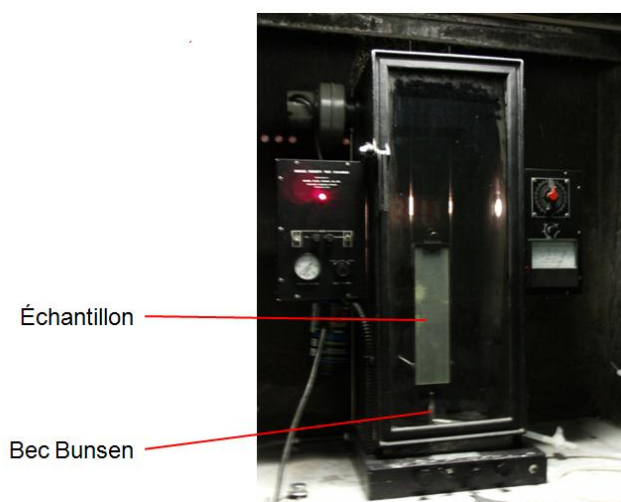
Pour des raisons de mise en place sur le montage et afin d'avoir des résultats plus fiables, les échantillons utilisés dans le cadre de ce projet ont des dimensions plus importantes que celles préconisées par la norme (2x2 pouces au lieu d'1x1). En plus de la densité de fumée, la perte de masse est également mesurée à la fin du test. Comme ce test est très qualitatif, une comparaison visuelle aide à la compréhension des résultats.



**Figure 2-13 : Montage du test de densité de fumée**

#### **2.2.4.2.2 Combustion verticale**

Ce test est basé sur la norme américaine de la *Federal Aviation Administration*, Article : 25.853 (a), nommée « 60s Vertical Burn Test », très répandue dans l'industrie aéronautique. Il s'agit de brûler un échantillon de 12x3 pouces disposé verticalement pendant une minute, puis de retirer la flamme et de noter le temps d'auto-extinction de l'échantillon. La norme en vigueur demande à ce que ce temps soit inférieur à 15 secondes valider le test. La longueur des dommages sur l'échantillon doit quant à elle être inférieure à 6 pouces (152mm). Ce test requiert une chambre normalisée, que nous n'avons pas à disposition. Cependant, comme le but de cette étude est comparatif entre les matériaux, ces essais ont donc été menés dans la même chambre que celle utilisée pour les essais de densité de fumée en créant une fixation spéciale pour ce test (Figure 2-14). La perte de masse est également reportée et l'expérience filmée.



**Figure 2-14: Montage du test de densité de fumée**

#### **2.2.4.2.3 Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans cette étude pour visualiser la structure interne des nanocomposite polymériques et évaluer l'état de dispersion selon la taille des agglomérats. Ses caractéristiques sont décrites au Chapitre 4.

### **2.3 Synthèse et liens entre les articles**

Le premier article s'intitule « *A Study of Nanoclay Reinforcement of Biocomposites made by Liquid Composite Molding* ». Dans cet article, il est question de l'utilisation des mélanges de nanoparticules pour la mise en œuvre de nanocomposites à renfort fibreux. Dans un premier temps, cinq mélanges ont été traités par sonication selon différents procédé de dispersion. Il a été observé que les échantillons pré-dispersés dans un média de styrène, qui est par la suite retirée du mélange, ont un comportement non-newtonien rhéofluidifiant typique des matrices nano-chargées. Par la suite, trois types de nanoargiles ayant reçus des traitements de surface ont été sélectionné afin d'évaluer l'impact de leur addition sur les propriétés mécaniques et rhéologiques dans une résine dite biologique puisque celle-ci contient une proportion d'huile de soja dans sa composition. Après la dispersion des nanoparticules selon la méthode choisie, les résultats préliminaires ont démontrés que chaque type de nanoparticules interagit différemment avec la

matrice et qu'un maximum des propriétés est atteint à une certaine proportion massique ajoutée. Les propriétés mécaniques, module de flexion ( $E$ ) et la contrainte ultime ( $\sigma$ ) sont grandement influencés par le type de particule ajoutée. Le module  $E$  est amélioré dans la plupart des cas, mais  $\sigma$  est diminué pour tous les échantillons, i.e. que le matériau est rigide, mais fragilisé par l'ajout des nanoparticules. Également, dans certains cas, il n'a pas été possible de mouler les échantillons ayant plus de 2%wt de nanoargiles, puisqu'il était impossible de retirer les bulles piégées à l'intérieur du mélange liquide. De ce fait, les limites de viscosité pour la mise œuvre est composites ont été fixées à 1 et 10 Pa.s pour la méthode SCRIMP et RTM respectivement. En observant les résultats rhéologiques des dispersions obtenues, il est remarqué qu'une des trois particules testées dépassent ces limites et ne pourra donc être utilisée pour la fabrication. A ce stade, la particule Cloisite 11B à une proportion de 2% a été choisie, de par ses résultats des essais mécaniques et rhéologiques, pour la mise en œuvre.

Dans un second temps, il a fallu déterminer les paramètres de fabrication des plaques nanocomposites et bionanocomposites renforcées. Les pressions de vide ont dû être ajustées selon la viscosité des mélanges pour éviter l'apparition des phénomènes capillaires ainsi que l'ébullition du styrène contenue dans la matrice polyester biologique afin d'obtenir un temps de remplissage constant. Par la suite, les résultats obtenus en ce qui a trait au choix du mélange nano-renforcé et à l'optimisation des paramètres des fabrications, des nanocomposites à renfort fibreux synthétique (fibre de verre) ont été produits par RTM et SCRIMP. L'un des principaux buts est d'observer si le procédé de fabrication a une incidence sur les propriétés mécaniques. Les variations étant minimes, il a été conclu que les deux procédés sont équivalents. Il est à noter que les composites renforcés de nanoargiles améliorent le module de flexion et la contrainte ultime varie peu dans le cas RTM. Par la suite, la même comparaison a été faite entre les nanocomposites et bionanocomposites renforcés de fibre de verre et lin produits par SCRIMP. Ne pouvant comparer leurs performances mécaniques, ce sont les améliorations de  $E$  et  $\sigma$  qui sont ici jugées et il est observé que l'interaction résine biologique-nanoargile-lin est équivalente à celle de la combinaison résine biologique-nanoargile-verre à taux de fibre équivalent. La dernière étape de cette étude est l'étude des propriétés ignifuges des composites à matrice biologique nano-chargée et renforcé de fibre de verre. Ceux-ci ont été comparé à des composites et nanocomposite conventionnels (résine 100% pétrolière) ainsi qu'à un composite contenant un

retardateur de flamme (APP). Des tests de densité de fumée ont démontré que l'alliance d'une faible proportion de nanoargiles et de la biorésine permettent de réduire la génération de fumée et la perte de masse de près de 20% comparativement à un composite conventionnel.

La seconde étude est décrite dans le second article intitulé «*A comparative Study of Dispersion Techniques for Nanocomposite made with Nanoclays and an Unsaturated Polyester Resin*» qui met en évidence l'influence de la technique de dispersion ainsi que l'effet de l'ajout des nanoparticules sur la structure interne des nanocomposite. Celle-ci est la suite logique de l'analyse de la structure interne de suspensions réalisées dans l'article précédent. D'importantes interactions résines-particules ont été détectés dans la première étude et il est nécessaire de comprendre et de quantifier l'effet de l'addition sur le comportement de la résine qui sera mise en œuvre par RTM et SCRIMP.

Un mélange initial de nanocomposite contenant 3% massique de nanoargiles a été préparé manuellement, par sonication ou mélangé à haut taux de cisaillement (HSM). Les échantillons dispersés ont été évalués en rhéologie et les nanocomposites dispersés par sonication et HSM ont présenté un comportement non-newtonien rhéofluidifiant, comparativement aux résines pures ou le mélange manuel. Des mesures ont également été faites en mode dynamique (SAOS) afin d'évaluer la structure des dispersions. A faible fréquence, un plateau du module élastique a été détecté pour les nanocomposites mélangés par HSM. Ce type de comportement démontre qu'un réseau tridimensionnel s'est formé entre les nanoargiles et la matrice polyester, caractérisé par l'indépendance du module élastique par rapport à la fréquence. Ceci porte à croire qu'une structure probablement exfoliée a pu être réalisée par HSM.

De nombreux chercheurs avaient détecté un alignement des nanoparticules, après l'application d'un cisaillement croissant, dû au réalignement des nanoargiles dans le sens de l'écoulement (comportement non-newtonien rhéofluidifiant). D'un point de vue pratique, ce cisaillement est similaire à celui que le mélange subi lors de l'injection de la résine par RTM dans le renfort fibreux et une simulation du procédé a donc été faite en rhéologie. Lors de l'application d'un cisaillement élevé, la viscosité diminue drastiquement dans les premières secondes, puis une fois le cisaillement enlevé, une restructuration à l'état initial est observée. Ce retour à l'état initial nécessite un temps minimal qui devra être considéré lors de la polymérisation et devra être inférieur à celui du temps de gel. Ce dernier est intimement lié à l'état de dispersion des

nanoparticules ainsi qu'à leur effet catalytique. Suite à ces résultats, des analyses DSC des mélanges qui illustrent cet effet catalytique ont été réalisés. Des mélanges soumis à une température un temps défini ont été comparés à des mélanges identiques issus du congélateur (conditions habituelles d'entreposage). Il a été observé que les échantillons ayant été dispersés par la méthode HSM ont un degré de polymérisation associé aux nanoparticules nettement supérieur à ceux ayant été réalisés manuellement ou par sonication. Bien que la dernière méthode, HSM, donne des dispersions aux caractéristiques améliorées, d'un point de vue fabrication, celles-ci sont trop visqueuses et ont un temps de gélification trop court.



## **CHAPITRE 3      A STUDY OF NANOCCLAY REINFORCEMENT OF BIOCOMPOSITES MADE BY LIQUID COMPOSITE MOLDING**

### **3.1 Présentation de l'article**

Ce chapitre présente le premier article en lien entre les travaux sur les matrices polyester insaturée nano-chargées de feuillet d'argile. Cet article a été soumis à la revue scientifique *International Journal of Polymer Science*, pour une édition spéciale sur les fibres naturelles, les nanocomposites et les bionanocomposites. Cet article se penche sur l'utilisation potentielle des nanocomposites pour la mise en œuvre de pièces haute performance. Plusieurs types de nanoparticules d'argile ont été étudiés et celles-ci ont été combinées à une matrice polyester en partie biologique et plusieurs techniques de dispersion ont été prospectées. Un des mélanges a été retenu et la mise en œuvre a été faite selon deux procédés de fabrication SCRIMP (*Seeman Composite Resin Infusion Molding Process*) et RTM (*Resin Transfer Molding*) avec des renforts fibreux synthétiques et naturels. L'addition de ces nanoargiles a permis l'amélioration des propriétés mécaniques et surtout ignifuge du composite.

## **A Study of Nanoclay Reinforcement of Bio-Composites made by Liquid Composite Molding**

Farida Bensadoun<sup>1</sup>, Nadir Kchit<sup>1</sup>, Catherine Billotte<sup>1</sup>, Simon Bickerton<sup>2</sup>, François Trochu<sup>1</sup>, Edu Ruiz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chair on Composites of High Performance (CCHP), Ecole Polytechnique de Montréal,  
Department of Mechanical Engineering, P.O. Box 6079, Station “Centre-Ville”,  
Montreal, Canada, H3C 3A7, Research Centre on Plastics and Composites (CREPEC)

<sup>2</sup>The University of Auckland, Private Bag 92019, Auckland 1142, New Zealand

Corresponding author's e-mail: [edu.ruiz@polymtl.ca](mailto:edu.ruiz@polymtl.ca)

Article soumis à la revue *Journal of International Journal of Polymer Science* pour une édition spéciale sur les fibres naturelles, bio- et nanocomposites

Soumis le 1<sup>er</sup> Mars 2011

Accepté le 3 Mai 2011

### **3.2 Abstract**

Liquid Composite Molding (LCM) processes are widely used to manufacture composite parts for the automotive industry. An appropriate selection of the materials and proper optimization of the manufacturing parameters are keys to produce parts with improved mechanical properties. This article reports on a study of bio-based composites reinforced with nanoclay particles. A soy-based unsaturated polyester resin was used as synthetic matrix, and glass and flax fiber fabrics were used as reinforcement. This study aims the improvement of mechanical and flammability properties of reinforced composites by introducing nanoclays particles in the unsaturated polyester resin. Four different mixing techniques were investigated to improve the dispersion of nanoclay particles in the bioresin in order to obtain intercalated or exfoliated structures. An

experimental study was carried out to define the adequate parameter combinations between vacuum pressure, filling time and resin viscosity. Two manufacturing methods were investigated and compared: RTM and SCRIMP. Mechanical properties, such as flexural modulus and ultimate strength were evaluated and compared for conventional glass fiber composites (GFC) and flax fiber biocomposites (GFBiores-C). Finally, smoke density analysis was performed to demonstrate the effects and advantages of using an environment friendly resin combined with nanoclay particles.

**Keywords:** Nanoclay, Unsaturated Polyester, Bioresin, RTM, Flax Fibers, Flammability

### 3.2.1 Abbreviations

Glass Fibers Composite: GFC

Glass Fibers Nanocomposite: GF-NC

Glass Fibers Bioresin Composite: GFBiores-C

Glass Fibers Bioresin Nanocomposite: GFBiores-NC

Flax Fibers Bioresin Composite: FFBiores-C

Flax Fibers Bioresin Nanocomposite: FFBiores-NC

Unsaturated Polyester resin: UP resin

Parts per hundred: phr

Weight percentage: wt

## 3.3 Introduction

Recent advances in the composites field are related to the addition of nanoparticles such as carbon nanotubes, nanoclays or silicates nanoparticles to improve the thermal, mechanical and electrical properties. Nanoparticles additives, like nanoclay, are widely used in various industries such as cable coatings, adhesives, inks, pharmaceutical and automotive [110, 111]. One of the most common nanoclay forms is montmorillonite (MMT) with a particle thickness of 1 nm and 70 to 100 nm crosswise silica platelets [5, 112]. The choice and extensive use of montmorillonite nanoparticles in previous research is mainly due to the fact that they are commonly available and

inexpensive [113]. Minimal content (1-5%wt) of such additives can improve the reinforcement of the polymer matrix by increasing flexural modulus by up to 31% and lowering the coefficient of linear thermal expansion [11, 27, 114]. However, the incorporation of nanoparticles into the liquid matrix is still a challenge, because it requires proper dispersion and exfoliation of the nanoclay. Since they are hydrophilic in their natural state and unevenly distributed, they must be organically modified to avoid agglomeration between the platelets in the dispersion media [67, 115]. This modification will increase the degree of exfoliation and thus, increase the level of surface interaction. This can be done through common dispersion techniques such as exfoliation-absorption, in-situ polymerization, melt-intercalation or, sonication [43, 56, 67, 116]. Usually, in order to easily incorporate nanoparticles within the matrix, a polymer dispersion media is used. The idea is that particle motion would be easier in a less viscous media than the polymer itself. Burgentzle et al. [54] studied the behaviour of nanoclays in various solvents to evaluate the interaction between the particles and the dispersion media at different scales. They demonstrated that the surface energy of the dispersion media is superior to clay, which leads to an enhancement of the d-spacing, and therefore a balance between hydrophilic and hydrophobic natures which is the key to good dispersion. The choice of solvent will mainly depend on the matrix. If a media is used to disperse nanoparticles, and is then added to the resin, the quantity control will be crucial, otherwise an overall decrease of mechanical performances may result [26, 43]. This issue can be overcome for unsaturated polyester (UP) resins since they are composed of 35 to 38%wt of styrene monomer, which can be easily used as dispersion media without resorting to the use of another solvent.

Liquid Composite Molding (LCM) is widely used for manufacturing composite parts particularly because it is less expensive compared to autoclave process. LCM processes, such as Resin Transfer Molding (RTM) and Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM), are commonly used to manufacture glass fiber composites as well as nano-reinforced composites. Hussain et al.[12], using a resin infusion process, showed a significant improvement in mechanical properties of laminates made of glass fibers using 1%wt nanoclay. However, the infusion processes listed above are limited by the low viscosity required to impregnate the fibrous reinforcement [11, 13, 43] and knowing that the viscosity could significantly increase with the addition of nanoclays. Due to their exfoliation, the nanoclay content is often limited to a

maximum of 5%wt. Thus, good knowledge of the matrix rheological behavior is mandatory and the viscosity should be controlled in order to properly impregnate the fibers and produce parts with variability in mechanical performances.

Green technologies are increasingly important on the world stage, and have been implemented in several industries. Bio-based materials appear to have a promising future, and could play an important role in solving current environmental issues. Using these materials could reduce the impact of petroleum-based products, and generate lightweight and inexpensive composites. Most often, a bio component is introduced into the conventional resin, offering the significant advantage of reducing fossil fuel dependence for composite manufacturing and contributing to the reduction of greenhouse gas emissions. However, the addition of bio-based content slightly decreases the storage modulus and glass transition temperature ( $T_g$ ), but increases the toughness [14, 55]. Given that stiffness and toughness are opposed performance parameters, a proper balance is then required to obtain an efficient composite by optimizing the percentages of bio products and nano-additives. This can be done by the addition of layered silicates as shown in previous studies [117-119]. The simple replacement of a portion of the resin by a bio component reduces the overall mechanical properties, but if used in conjunction with the nanoclay, it counterbalances the properties, because the nanoparticles greater affinity with bio-based resins [11, 16, 17].

Nowadays, natural fibers are well known, some proving to be as strong as standard glass fiber. Their use does not require any change in the current methods for composites manufacture [120]. Moreover, natural fibers can also be recycled which is an added value [121-126]. In terms of mechanical performance, the use of flax fibers shows higher elongation at break than glass fibers, and thermal barrier properties are also improved. Table 3-1 illustrates the comparative properties of flax and glass fibers [127].

**Tableau 3-1 : Comparative mechanical properties of glass and flax fibers[120].**

<b>Fiber type</b>	<b>Density (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Young's Modulus (GPa)</b>	<b>Specific Modulus (10<sup>6</sup> m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>	<b>Elongation at break (%)</b>	<b>Moisture absorption (%)</b>
<b>Glass</b>	2.55	73	29	3	-
<b>Flax</b>	1.4	60-80	26-46	1.2-1.6	7

Safety regulations are becoming more restrictive with regards the response of polymers and polymer composites when exposed to fire. The main challenge remains that composite matrices have poor resistance to fire and generate large quantities of smoke, and industry needs to develop cost effective and environmentally friendly flame retardant systems [67]. Conventional flame retardants, such as ammonium polyphosphate (APP), are well known to be effective in thermoset resins by reducing the peak heat release (PHRR) and the total heat release (THR). However, to improve fire resistance to an acceptable level, very high amounts of APP, close to 30%wt, are required [128, 129]. In addition, conventional flame retardants are suspected to be harmful to the environment. This justifies their replacement by nanoclays particles, which have the advantage of acting as an effective flame retardant when mixed at low concentrations in a polymeric matrix [5, 67, 100]. Nazare et al. [67] as well as Gilman et al. [102-104] have shown that incorporating a small amount of nanoparticles (1-5%wt) can reduce the PHRR, THR and fire growth index by 25%. Wilkie et al. [66] also observed that flammability diminution is directly related to the surface treatment used to functionalize the nanoclay and its proportion in the matrix. Thus, it is necessary to optimize the combination between the resin and the type of nanoclays particles. Besides acting like a flame retardant, nanoclays also influence the UP resin cure by reducing cross-linking, which also lowers char formation, thus reducing flammability.

This study will focus on the manufacture of composites by LCM processes using nano-charged resins. Key parameters such as dispersion of nanoparticles will be analyzed thoroughly, as well as the mechanical properties and flammability performance. Two different resins and reinforcements will be considered, where one will lead to the manufacturing of a greener material. Three types of nanoclay particles will be investigated at weight fraction varying from 1 to 5%. The structure of the nano-reinforced thermoset matrices will be studied using rheology, in order to select the best dispersion while keeping in mind the processability of the resin for manufacturing. Glass and flax fiber reinforced composites will be fabricated and mechanically tested to obtain the elastic modulus ( $E$ ) and the ultimate stress ( $\sigma$ ). These composites will also be evaluated in terms of their flammability. Mechanical and flammability properties will be explored

in this research project to determine and confirm the positive impact of the addition of nanofillers to the manufactured composites.

### 3.4 Experimental

#### 3.4.1 Material

In this work, two resins were used to disperse the nanoclays particle and manufacture the composite laminates. Petroleum-based unsaturated polyester (R937-DPE24) from AOC was initially used to prepare nano-reinforced composites. Then, petroleum-based unsaturated polyester diluted with 8% of soy oil, Envirez Q11500 INF from Ashland, was used. Both resins were pre-promoted with Cobalt Ethylexanate (0.05%) and initiated using Methyl Ethyl Ketone Peroxide (MEKP925) from Norox at 1.5 parts per 100 parts of resin. Three different kinds of nanoclay particles were investigated in this work. Table 3-2 summarizes their properties. They are all montmorillonite type nanoclays, which is an organically modified layered magnesium aluminum silicate, and are all provided by Southern Clay Products. Two types of fibrous reinforcement were also used in this study, a bidirectional 0°/90° glass fabric from JB Martin and 0°/90° flax fibers fabric.

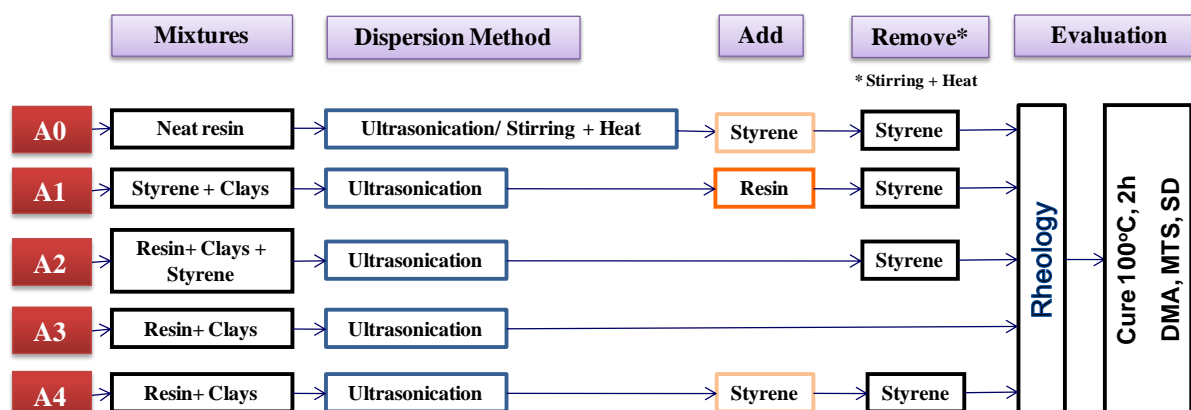
**Tableau 3-2: Properties of nanoclay particles.**

	<b>Cloisite 11B</b>	<b>Cloisite 15A</b>	<b>Cloisite 30B</b>
<b>D-spacing</b>	18.4Å	31.5Å	18.5 Å
<b>Density</b>	1.9-2.1 g/cc	1.66 g/cc	1.98 g/cc
<b>Surface treatment</b>	Benzy(hydrogenated Tallow Alkyl)dimethyl, Salts With Bentonite	Bis (hydrogenated Tallow Alkyl) dimethyl, Salt with Bentonite	Alkyl quaternary ammonium bentonite

#### 3.4.2 Nanoclay Dispersion

Dispersion of nanoclay particles into the matrix is key to obtain the desired properties of the composite. In this work, three techniques were used to disperse the nanoparticles in the unsaturated polyester resin: hand mixing, three-roll-mill and sonication. This paper reports the results obtained with the sonication technique, which proved to lead to the best mixing quality. In

this study, a high frequency ultrasonication bath from *Elmasonic* was used for nanoparticles dispersion at 35 kHz and 100 W during an hour. Four different procedures were studied to optimize the ultrasonication parameters and the mixing strategy. Figure 3-1 shows a flow diagram of the A0 to A4 techniques studied in this work. The dispersion media was either styrene, resin or a mixture of both. Pure samples were sonicated using technique A0 in order to study the impact of ultrasonication on resin properties and to establish a comparative basis. After sonication, styrene is either removed or added to ensure the same percentage in all samples. Styrene quantity was measured by mass control and incorporated using a high speed mechanical stirrer.



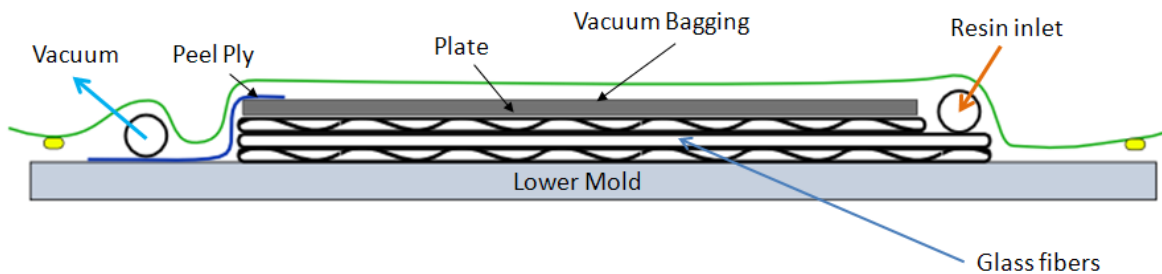
**Figure 3-1: Nanoclay dispersion methods.**

### 3.4.3 Fiber Reinforced Nanocomposite Manufacturing

Two Liquid Composite Molding (LCM) processes were investigated in this research: the Seeman Composite Resin Infusion Molding Process (SCRIMP), and Resin Transfer Molding process (RTM). The SCRIMP process (see Figure 3-2) was modified using an aluminum plate on top of the laminate in order to better control the overall thickness of the manufactured composite, and create good surface finish on both sides. Usually, SCRIMP method requires the use of a distribution media, sit on top of a layer of peel ply, on top of the laminate. In this work, these layers were removed, because of major nanoclays filtration problems. Laminates are composed of either six layers of 0°/90° woven glass fibers or eight layers of 0°/90° woven flax and glass fiber



fabrics. The infusion pressure was chosen by taking into account the initial viscosity of the nano-reinforced resin and the minimum allowable pressure to prevent boiling and evaporation of styrene. The viscosity of the mixture is critical, because it will influence the filling time of the part and the impregnation of the fiber tows. Manufacture was followed by a 2h post-cure at a 100°C. This step was preceded by a 3h post-cure at room temperature for SCRIMP composite plates only.



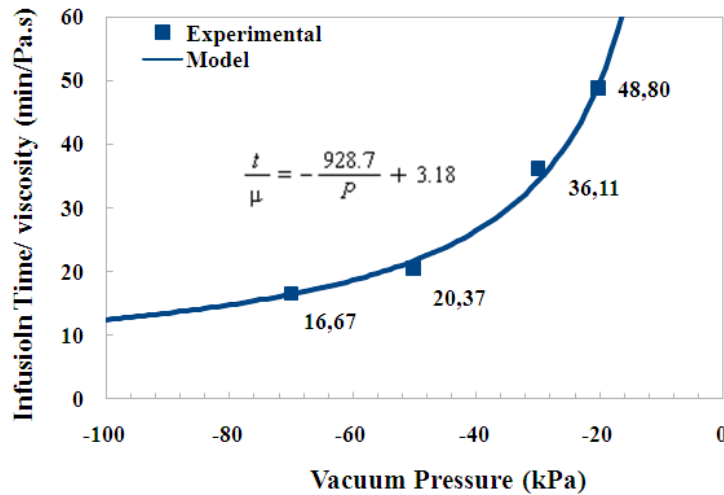
**Figure 3-2: SCRIMP composite manufacturing setup.**

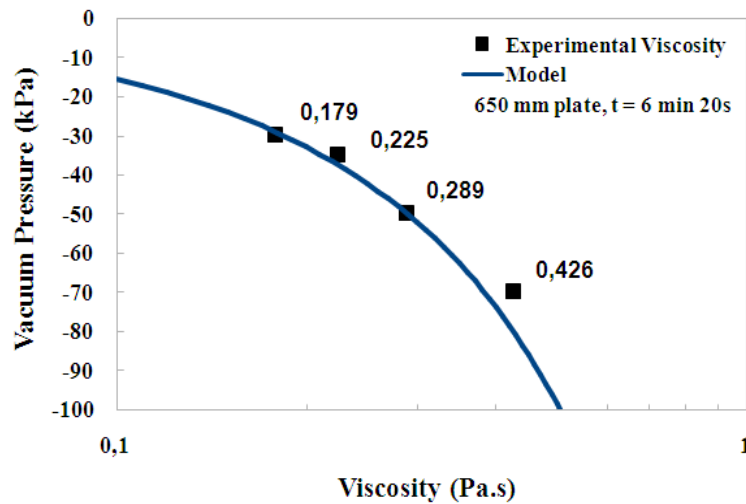
During the SCRIMP infusion process, the thickness of the part varies from the resin inlet to the vent location. This is due to the pressure gradient during resin flow and the decompaction of the fibers. After filling, the pressure in the cavity becomes uniform and the thickness equilibrates. However, this step, called post-filling, is very slow and often the resin cures before reaching the thickness equilibrium. To avoid this phenomenon, the filling time has to be relatively short compared to the post-filling stage [22]. Furthermore, if the resin flow is too fast, voids can be entrapped within the laminate reducing its mechanical performance. It has been demonstrated in previous work [130] that macro and micro voids are formed at respectively low and high capillary number. Since in this study resin viscosity will be affected by the presence of nanoparticles, then the pressure gradient in the mold has to be adjusted to ensure the same flow velocity (i.e. capillary number) for manufacture of all composite samples. To improve the robustness of the process, several composites plates were manufactured by SCRIMP using a polyester resin with different viscosities. The viscosity of the resin was modified by styrene dilution. At the same time, the vacuum pressure was varied for each laminate according to the viscosity of the applied resin. Figure 3-3(a) shows the resulting infusion times as a function of

vacuum pressure. This evolution is found to be linear and can be illustrated by the model of Equation 3-1 in terms of vacuum pressure, resin viscosity and infusion time:

$$\frac{t}{\mu} = -\frac{a}{P} + b \quad \text{or} \quad P = \frac{a}{b - t/\mu} \mu \quad (3-1)$$

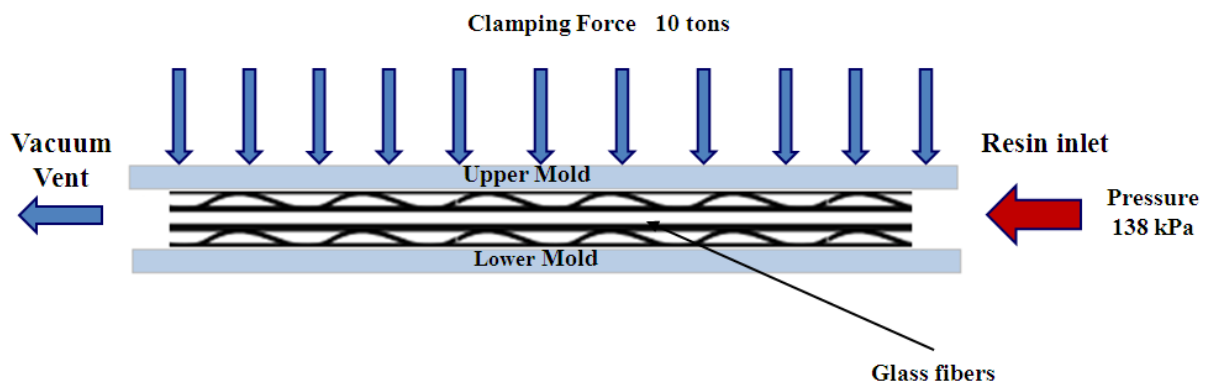
where  $t$  is the infusion time in minutes,  $P$  the vacuum pressure in kPa,  $\mu$  the viscosity of the resin in Pa.s and  $a$  and  $b$  are experimental parameters (respectively 928.7 and 3.18). In this work, the viscosity of the nano-charged resin will vary according to the nanoclay content. It is desirable to keep a constant capillary number for all samples. To do so, the infusion time has to be similar for all manufactured plates. Since the composite plates have a fixed length of 65 cm and the same reinforcement, by fixing a desired filling time, the vacuum pressure can be adjusted according to the viscosity of the resin. Figure 3(b) shows the experimental results for an infusion time of 6 min 20 sec with different resin viscosities. For this mold configuration and a fixed filling time, the previous model is used to adjust the vacuum pressure  $P$  as a function of nano-charged resin viscosity.





**Figure 3-3: Optimization of SCRIMP process parameters a) infusion time and b) vacuum pressure required to obtain the same filling time.**

In addition to the SCRIMP process, an RTM manufacturing process was also implemented in this research. As shown in Figure 3-4, the fibers were placed between the two rigid aluminum mold parts and were clamped with a hydraulic press. The advantage of this process is that the thickness of the laminates is controlled by the mold cavity. A plate, used as a spacer, was added to adjust the depth of this cavity in order to obtain the same dimensions for both processes. Afterwards, the RTM set up was heated up to reduce the viscosity of the resin and improve impregnation of the fibers. Table 3-3 summarizes the manufacturing parameters used during SCRIMP and RTM experiments.



**Figure 3-4: RTM composite manufacturing setup.**

**Tableau 3-3: SCRIMP and RTM process parameters.**

	Part size (mm)	Fiber volume content $V_f$ (%)	Resin injection pressure (kPa)	Mold and Preform Temperature (°C)	Vacuum pressure (kPa)	Closing mold pressure (tons)
<b>RTM</b>	300x100x2.19	40	138	80	70	10
<b>SCRIMP</b>	650x300x2.12	41	-	Room Temperature	30 - 70	-

### 3.4.4 Material Characterization

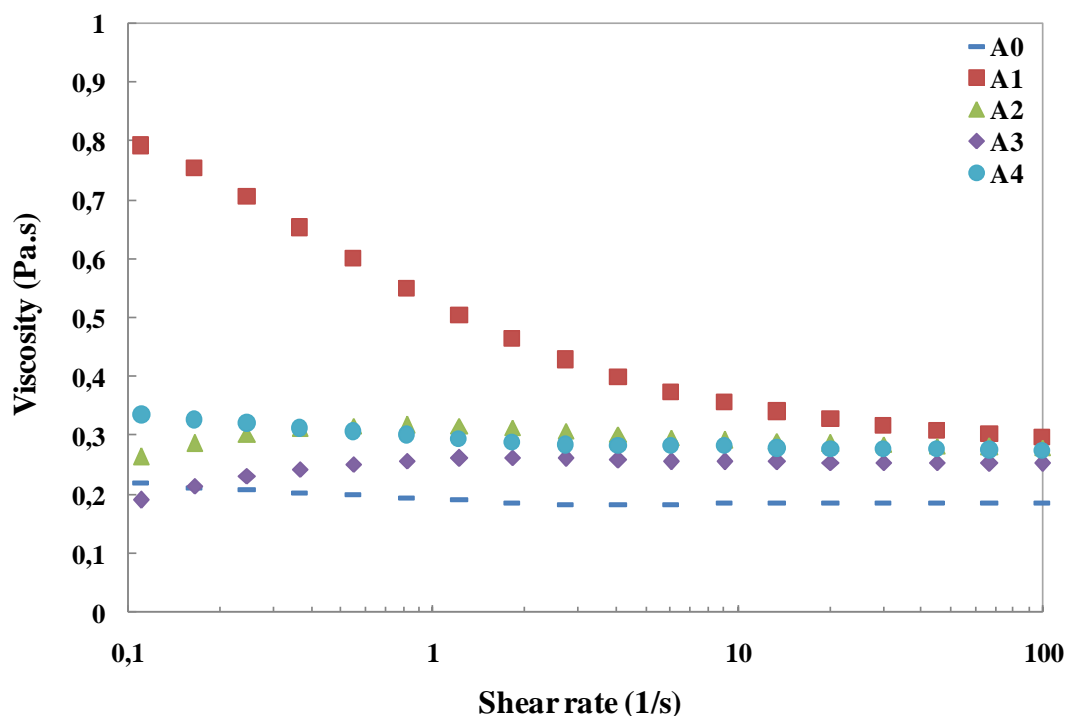
Simple shear rheology tests were performed on the nano-dispersed resins using a controlled stress rheometer MRC501 from Anton Paar with concentric cylinders and parallel plate geometries. Tensile and flexural mechanical tests were performed using a Mechanical Testing and Simulation (MTS) machine from Lab Integration. A crosshead speed of 1.15 mm/min and a span length of 60 mm were used according to ASTM D790 standard. For all tests, a minimum of four samples were tested to ensure reproducibility. The flammability of the samples was studied by testing smoke density according to ASTM D2843. For this test, the flame strikes the sample at an angle of 45 degrees for a period of 4 minutes. Above the sample holder, a lamp and a light detector are located on each side of the chamber to measure the light transmission. The light intensity decreases with the smoke density generated by the burning sample. In order to obtain reproducible results, six samples of the same size were tested.

## 3.5 Nanoclay Dispersion and Processability Analyses

### 3.5.1 Nanoclay Dispersion Analysis

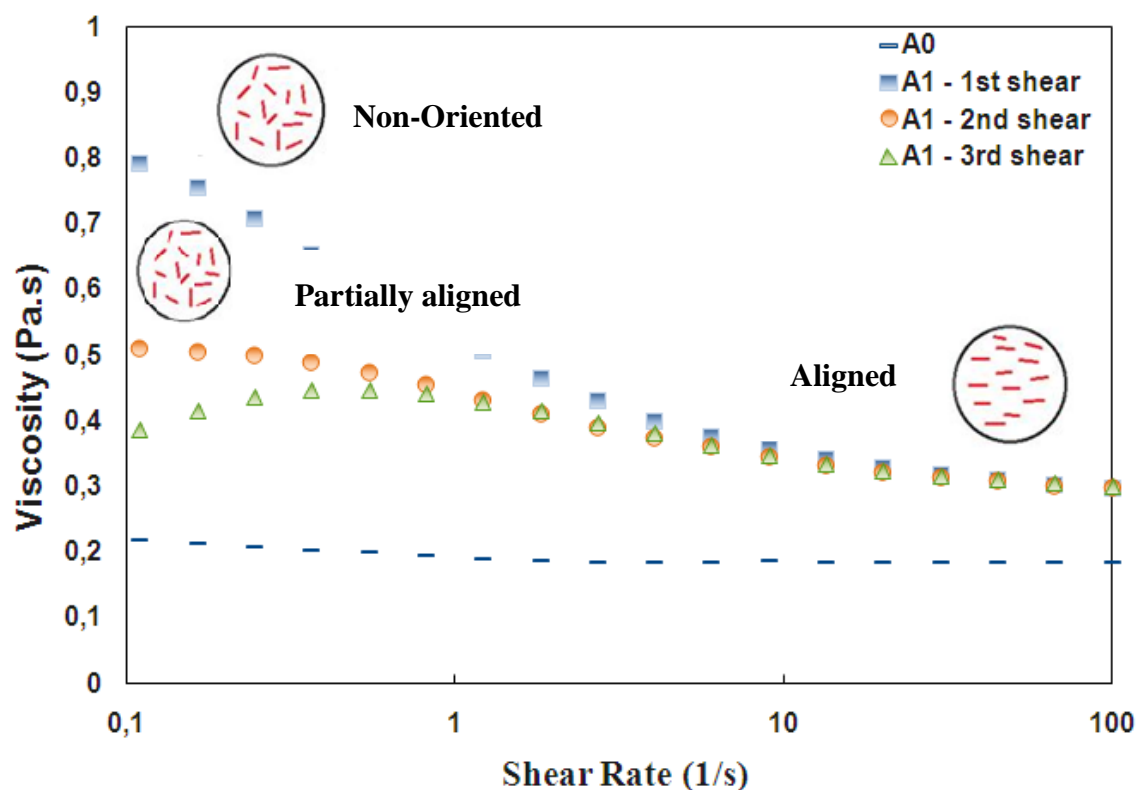
In this work, rheology was used to study the dispersion of the nanoclays in the liquid resin. The objective was to link the shear viscosity behavior to the level of dispersion and exfoliation of the nanoclay platelets in the mixture. Higher shear viscosity is associated to a better exfoliation of the structure [75, 98]. The shear viscosity can also be related to the ability of the polymer to bond to the nanoclays and will depend on the type of clay and its surface treatment.

Shear experiments were carried out on resin-nanoclay mixtures dispersed by methods A1 to A4 in order to verify the impact of clay addition on viscosity. As illustrated in Figure 3-5, the viscosity increases by up to four times if compared to the neat resin A0, with 3%wt of nanoclay content. However, the A1 blend shows a non-Newtonian shear-thinning behaviour while blends A2 to A4 exhibit a nearly Newtonian behaviour similar to the neat resin A0. The non-Newtonian behaviour of mix A1 may be a direct consequence of the creation of links between the nanoparticles and the resin. It can be concluded from these results that only the dispersion technique A1 would be able to produce a well dispersed and probably intercalated/exfoliated structure. An exfoliated structure would result in higher surface interaction due to the physical properties of the montmorillonite clay itself and intercalation due to the polymer diffusion into the galleries of the nanoclays [74, 131, 132]. Duran et al [133] observed a similar behavior for montmorillonite suspensions under shear experiments, and Sinha[5] showed that the linear viscoelastic performance of the polymer chains are indeed altered by the addition of the nanoparticles in the composition. The dispersion method chosen requires the use of styrene as the dispersion media. Due to its low viscosity (0.762 mPa.s) the styrene allows better movement of the particles. Adding the resin afterwards seals the internal structure and maintains the intercalated-exfoliated structure.



**Figure 3-5: Shear viscosity sweep at 23°C for 3%wt C30B nanoclay dispersed in petroleum-based resin R937 by different methods.**

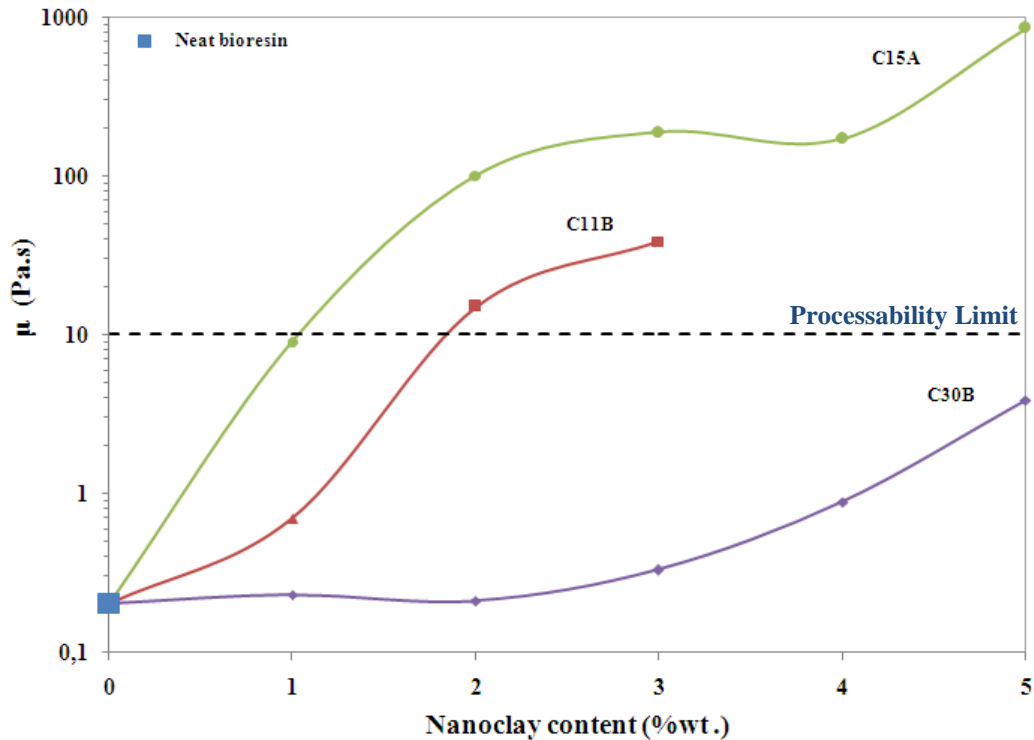
Figure 3-6 shows the results of shear viscosity tests carried out on the Envirez Q11500 UP bioresin charged with 3%wt of Cloisite 30B nanoclays dispersed with the A1 technique. In this analysis, successive shear tests were conducted to study the reorientation of the nanoclays platelets along the rotation axis. During the first rotation, the viscosity of the blends at a shear rate of  $0.1 \text{ sec}^{-1}$  is  $0.8 \text{ Pa.s}$ , reducing to  $0.3 \text{ Pa.s}$  for a shear rate of  $100 \text{ sec}^{-1}$ . This shear thinning behaviour is related to the reorientation of the nanoclays platelets around the rotational axis. When the test is held for one minute before starting the second rotation, the nanoclays tend to reorganize in their original random position. As a consequence, the viscosity at low shear rates during the second sweep is lower than for the first. This phenomena, is also reproduced for the third shear rate sweep. However, for all three cases, the viscosity of the blends is the same for high shear rate of  $100 \text{ sec}^{-1}$ , showing that the same reorientation of nanoparticles appears after all three sweeps.



**Figure 3-6: Successive shear viscosity sweeps at 23°C for 3%wt C30B nanoclay dispersed in petroleum-based resin R937 using the A1 mixing method.**

Figure 3-7 shows the initial viscosity at a constant shear rate of  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , for various types and percentage of Cloisite nanoclay dispersed in the bioresin Q11500. Generally, the viscosity increases with the nanoparticles content. It is notable that for the same amount of nanoclay, the viscosity is higher for C15A than for C11B and C30B. This phenomenon can be related to the higher surface interaction between the nanoclays and the UP resin which leads to a possible better dispersion for C15A. This difference can be explained by the chemical treatment and d-spacing between nanoclay platelets. The latter can also have an impact on the capacity of the particle to exfoliate with sonication energy. As described in Table 3-1, even if particles C15A and C11B have almost the same chemical treatment, C15A has a higher d-spacing. This higher d-spacing will facilitate the diffusion of the polymer macromolecules between the platelets resulting in higher surface interaction and higher viscosity. For C30B and C11B, the d-spacing is similar, but

their chemical treatment was different. This will affect the initial viscosity value, respectively 0.28 Pa.s and 0.8 Pa.s.



**Figure 3-7: Viscosity at 23°C for various types of nanoclays and percentage. The dotted line indicates the maximum viscosity allowed for Liquid Composite Molding.**

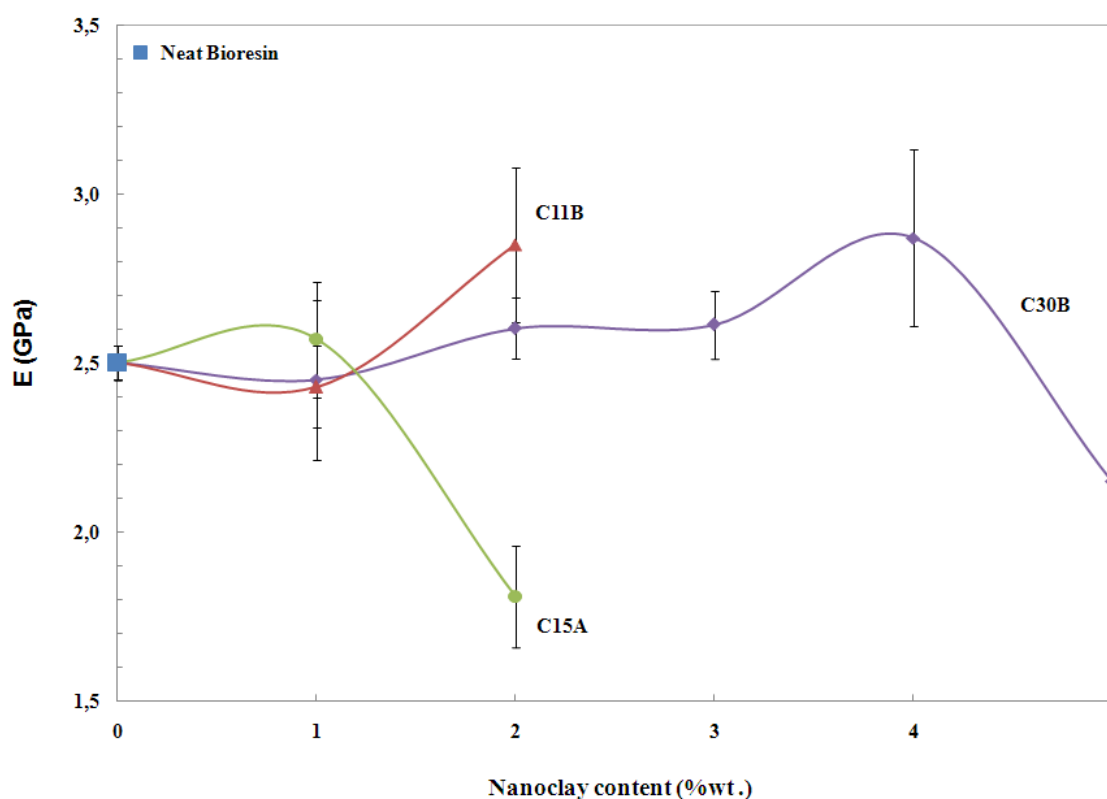
### 3.5.2 Processability Analysis

In LCM processes, the impregnation of the fibrous preform and time required to fill-up the mold are intimately related to the viscosity of the resin. These manufacturing processes are limited to low viscosities due to the very dense nature of typical porous media to be infiltrated (i.e. compacted fibers) and relatively low infusion pressures compared to injection molding of pure plastics. In practice, resin viscosity is limited to 1 Pa.s for SCRIMP process and 10 Pa.s for RTM. This processability limit of the nano-charged resin is illustrated in Figure 3-7 by the dotted line at 10 Pa.s. These manufacturing requirements limit the application of nanoclays to 1% for C15A, 2% for C11B and 5% for C30B. These nanoclay concentrations are applied in this study for the manufacture of composite laminates with the nano-charged bioresin.



### 3.5.3 Mechanical Properties of Nanoclay Composites

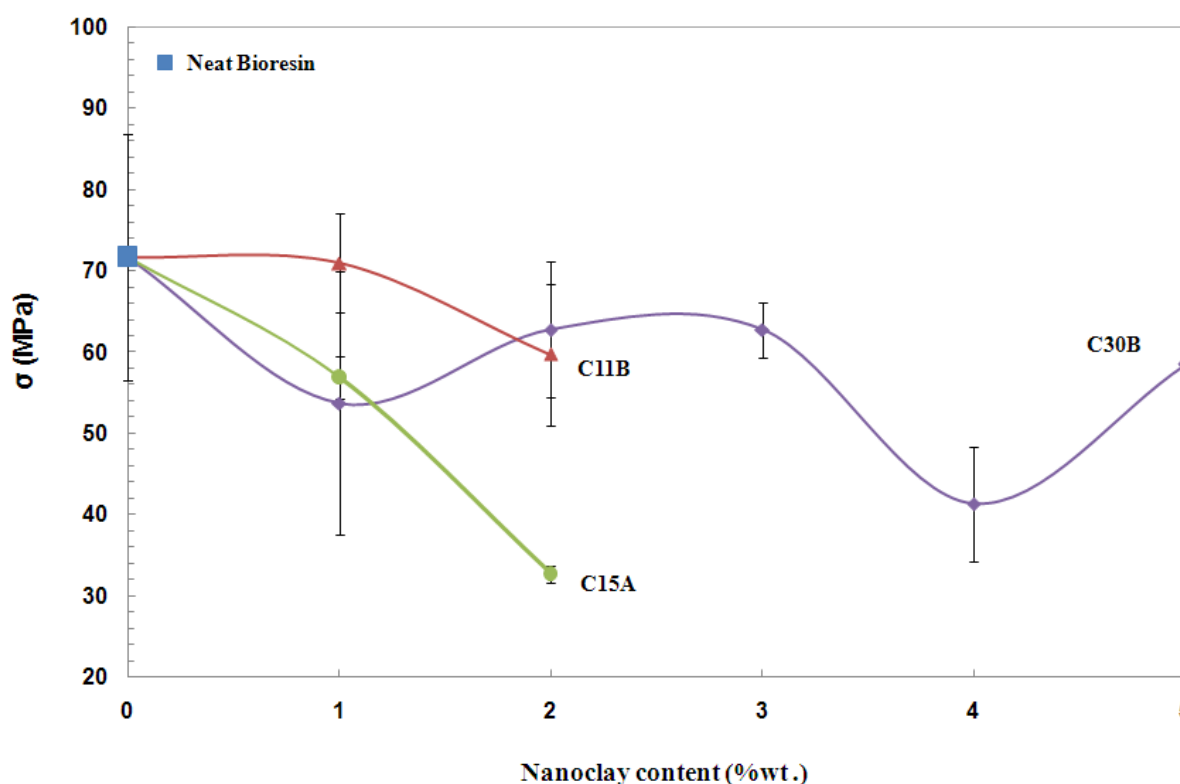
In this work, different types and percentages of nanoclays were used to study their impact on mechanical properties of the composite laminate. The resulting flexural properties for C11B, C15A and C30B nano-charges are shown in Figures 3-8 and 3-9. As illustrated in Figure 3-8, the addition of 1%wt of nanoclays does not have an impact on flexural modulus. This is most probably due to the low interaction between nanoparticles dispersed in the matrix. However, significant increases are observed for contents above 2%wt.



**Figure 3-8: Flexural modulus of nanoclays reinforced polyester bioresin (matrix only).**

The flexural modulus of the nano-filled resin samples decreases to 1.6 GPa with the addition of 2%wt of Cloisite 15A. This decrease in elastic properties is related to the very high viscosity of the mix (see Figure 7) and the limitations of the processability by the SCRIMP technique. For samples manufactured with Cloisite 11B and 30B, an increase in elastic modulus is observed for

2 to 4%wt of nanoclays content. Dispersion of nanoparticles in the resin is limited to 2% for C11B and 5% for C30B. In these cases, significant agglomerates were observed after dispersion, which have decreased the elastic response of the composite laminates. It can be concluded from Figure 3-8 that the elastic modulus of the nano-charged bioresin can be improved with the addition of 2% of Cloisite 11B and 3 to 4% of C30B.

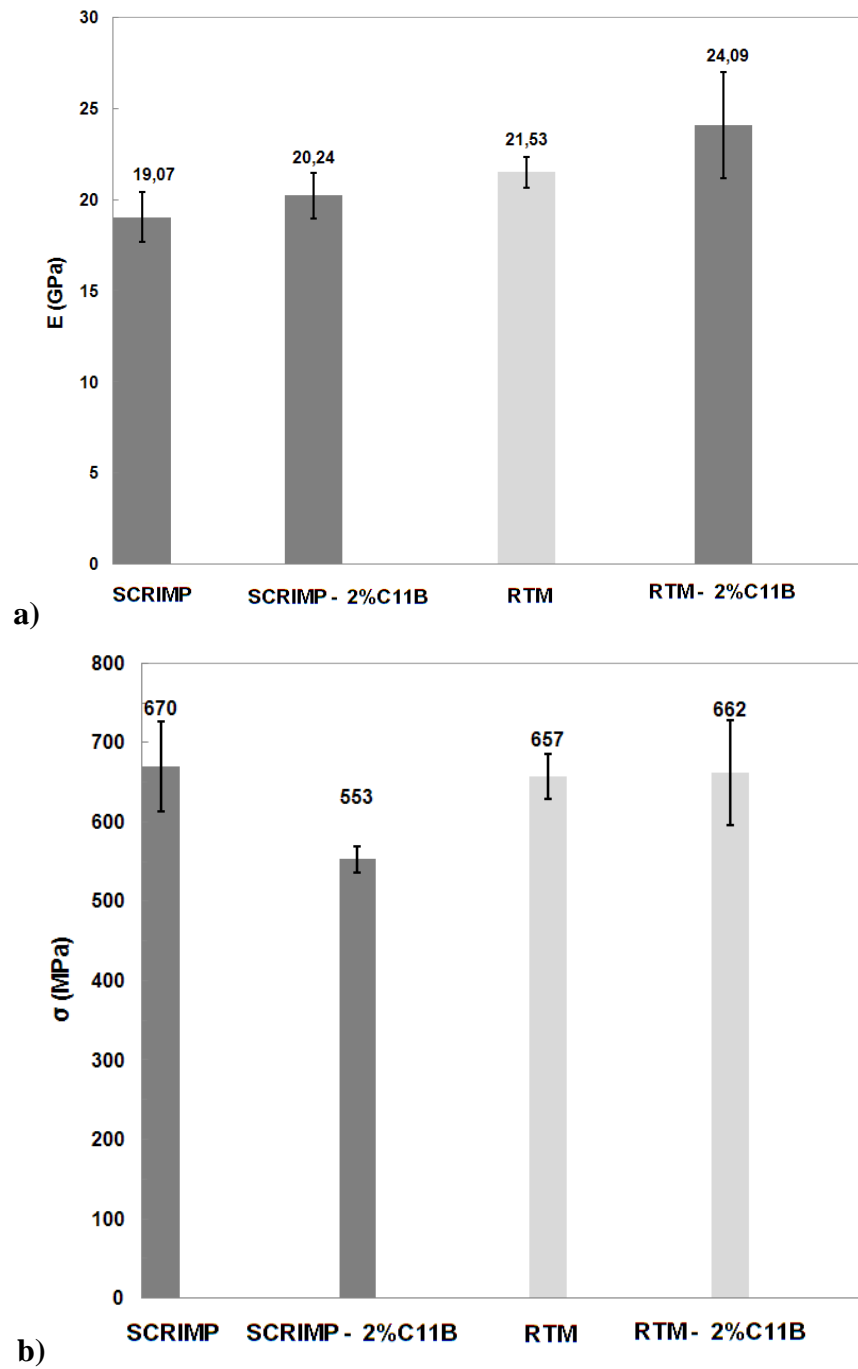


**Figure 3-9: Ultimate strength of nanoclays reinforced polyester bioresin (matrix only).**

Figure 3-9 shows the resulting ultimate strengths of the nano-charged bioresin manufactured at different proportions of nanoclays. It was observed that for all samples, the ultimate strength is lower than the neat resin, and the worst case is for 2%wt of C15A. This decrease in the ultimate strength is probably due to the fact that the nanoclays platelets are probably well dispersed but not exfoliated. Due to the relatively large amount of resin required to manufacture the composite plates, the ultrasonication technique used in this work may not guarantee full dispersion and exfoliation of the nanoclays. If agglomerates are present in the nano-charged resins, polymer

chains will not diffuse between the clay platelets creating voids inside the agglomerate. This material discontinuity will initiate micro-cracking that decreases the ultimate strength of the composite laminate, which may explain the variability in the data for Cloisite 30B. It can also be concluded from Figures 3-8 and 3-9, that Cloisite 15A is not appropriate to be used as reinforcement for the Q11500 bioresin. Moreover, both C11B and C30B, at 2 and 3%wt respectively, are suitable as nano-reinforcements for composite laminates manufactured by SCRIMP and RTM processes. For the remainder of this study, which will focus on the manufacturing, the Cloisite 11B was chosen at a concentration of 2%wt.

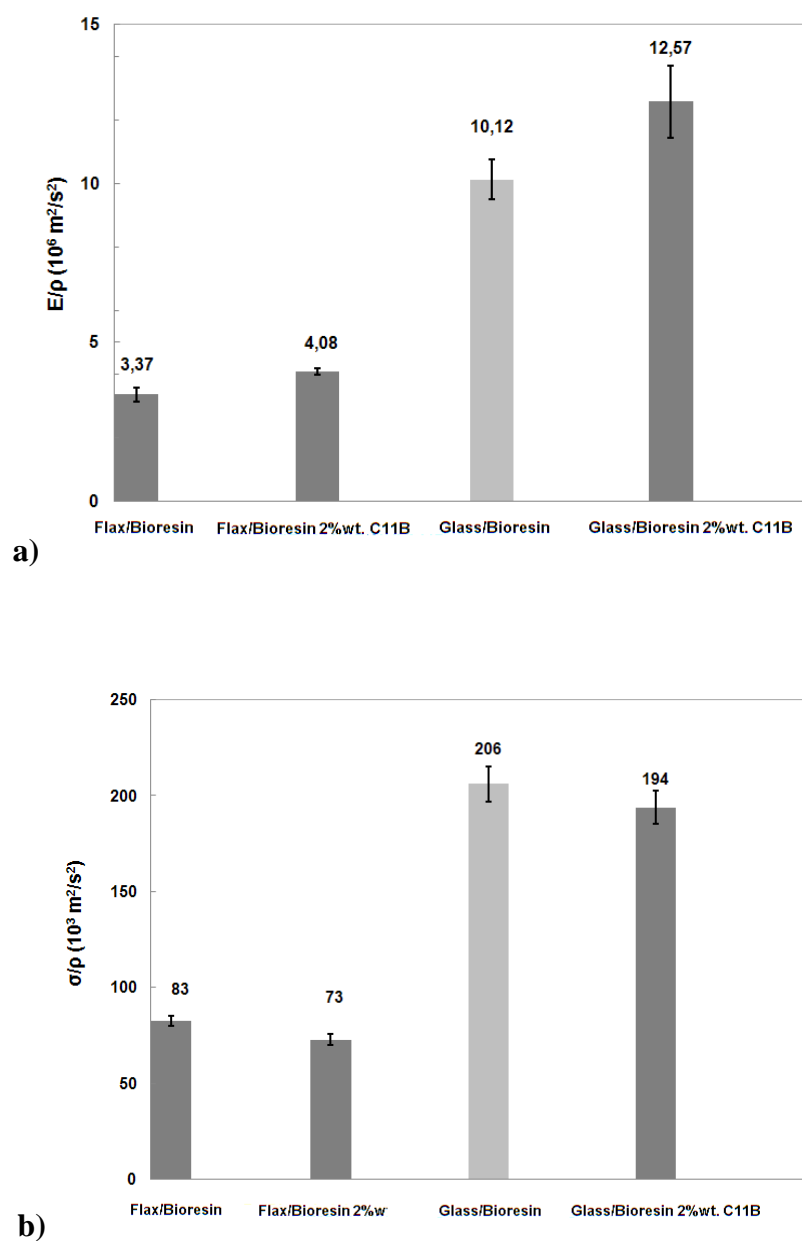
In order to study the feasibility of nano-reinforced composites, rectangular plates were injected using the processes described above. These composite plates were manufactured using bidirectional glass fibers as described in Table 3-1. The Q11500 UP bioresin containing 8% of soy oil was mixed with 2% of C11B nanoclays. Prior to RTM injection, the mold was heated to 80°C to reduce cycle time and improve impregnation of the fibers. Table 3-3 summarizes the parameters used for RTM processing. Figure 3-10 illustrates the resulting mechanical properties of the composite plates with pure resin, and with resin nano-reinforced with 2%wt of C11B. These experimental data show that the RTM process results in improved mechanical properties as compared to the SCRIMP process. This was due to the higher molding temperature which improves fibers impregnation, higher injection pressure and rigid mold that ensure a constant thickness and thus, a constant fiber volume fraction.



**Figure 3-10: Mechanical properties of composite laminates made by RTM and SCRIMP processes: a) Flexural modulus, b) Ultimate strength.**

The addition of 2% of nanoclay C11B provided an improvement of both the flexural modulus and ultimate strength for both processes. An improvement of 11% in flexural modulus results of RTM laminates, whereas it was 6% for the SCRIMP laminates. No significant changes were observed in ultimate strength for both processes, taking into consideration on the standard deviation. Even if this improvement of mechanical properties appears promising, it may be considered to be irrelevant due to the complexity of mixing the nanoparticles with the resin.

One of the purposes of this research was the manufacturing of green composite nano-reinforced with mineral particles. To do so, glass fibers were replaced by natural fibers and a green composite was made with soy-based resin injected with the SCRIMP process. The manufacturing conditions were the same as of the previous case, except that there were eight layers of  $0^\circ/90^\circ$  flax or glass fibers instead of six. Figure 3-11 shows the results of the mechanical tests carried out on the green composites. Using the law of mixtures, it was found that the specific properties  $E/\rho$  and  $\sigma/\rho$  of natural composites are much lower than those of the glass fiber composites at an equivalent fiber volume fraction of 50%. This was identified as a limitation for the practical use of these green composites. The addition of 2%wt of nanoclays C11B improved the flexural modulus of flax laminates by 18%, which is in the same order of magnitude as for the glass laminates of Figure 3-10. However, the ultimate stress carried by the natural fiber composites was slightly reduced by the addition of nanoclays. These latter results would require further study to develop a better understanding of the underlying reasons.



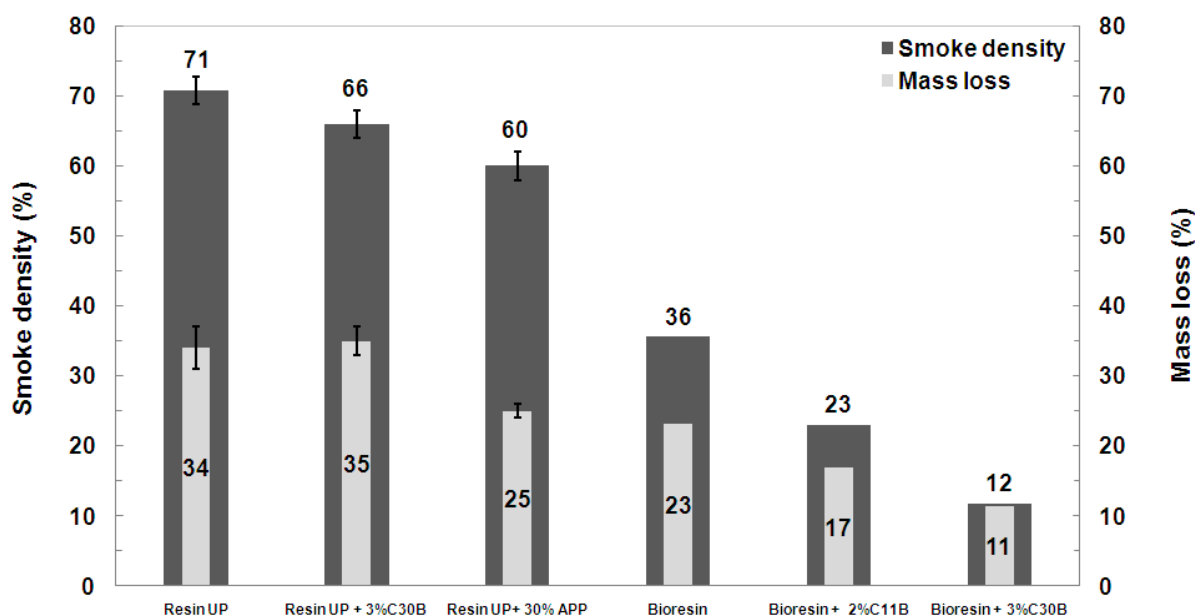
**Figure 3-11: Mechanical properties of glass and flax reinforced nanoclays composite made by SCRIMP process: a) Specific flexural modulus b) Specific ultimate strength.**

### 3.6 Flammability Results

Flammability of composite parts is a major concern since the considerable amount of smoke and toxic fumes released during burning restrict their use in the transport and building applications. Additives such as ammonium polyphosphate (APP) are often used as flame retardants in replacement of more toxic additives used in the past. However, the addition of a significant amount of these particles decreases the mechanical properties of the resin. Thus, one of the aims of the present research was to study the use of nanoclays as a potential flame retardant.

To analyze the flame retardancy of nanoclay reinforced composites, glass fiber plates were produced by the SCRIMP process using the bioresin with different amounts of nanoclay. Figure 3-12 shows the resulting smoke density and mass loss of the six tested laminates. These measurements were carried out with a smoke density test facility modified to fit the ASTM D2843 standard. Six samples were tested in order to get a good reproductability within the results. The first part of the study was conducted using a petroleum-based UP resin, resulting in a smoke density of 71% and a loss of one third of the mass after burning. Then the glass fibers/petroleum based UP resin laminates were manufactured adding 30% of APP flame retardant or 3%wt C30B nanoclay particle. The smoke density of these samples was reduced to 60 and 66% respectively. The addition of 30% of APP resulted then in a diminution of 15% in the smoke density and 26% in the mass loss. The addition of 3% of nanoclays equals the improvement of the flame retardancy for these laminates.

In the second part of this study, the petroleum-based UP resin was replaced by the soy oil diluted resin Q11500. For the neat bioresin/glass fibers laminate, the smoke density was reduced to 36% and the mass loss to 23%. This is an improvement of more than 50% of the results obtained with the petroleum based resin. The addition of 2% of C11B nanoclays to this soy-based resin reduced the smoke density to 23% and the mass loss to 17% while the addition of 3%wt C30B resulted in only 12% of smoke density and 11% of mass loss. These results clearly indicate the potential use of nanoclays as an effective, more environment friendly flame retardant for bio-composites. This difference between C11B and C30B can be explained by their chemical affinity to the soybean oil contained in the Q11500 resin.



**Figure 3-12: Results of the flammability tests carried out on various composite laminates made by SCRIMP process.**

### 3.7 Concluding Remarks

In this paper, rheology analyses were completed on different nanoclay mixtures dispersed in a styrene media. Experimental rheological and mechanical analyses have shown that the properties of the charged resin are directly dependent on the nanoclay content as well as on the chemical treatment used to functionalize the nanoclays. Two bidirectional reinforcements: glass and flax fibers, were used to manufacture parts using RTM and SCRIMP processes. Two types of resin: petroleum-based unsaturated polyester and soy oil-based resin were also investigated, with three types of nanoclays: Cloisite 11B, 30B and 15A. The choice of nanoparticles for manufacturing was restricted to the processability limit of the nano-charged resin of 10 Pa.s. First, mechanical property evaluation showed that the elastic modulus of the nano-filled resin with only 2% of Cloisite 11B increased by 14%, however, the ultimate stress decreases by 16 %. This type of nano reinforcement was chosen for further manufacturing of laminates.

Composite plates manufactured with glass and flax fibers were mechanically tested showing an improvement of 6% with the SCRIMP process and 11% for RTM when adding 2 wt% of nano-



clays. The laminates made with natural fibers showed an increase of 18% of the elastic modulus. Finally, fire resistance of nanocomposites was evaluated with the smoke density tests. The addition of 3 wt% of nanoclays improved the flammability by up to 30% compared to the conventional composite and the combination of nanoclay and bioresins doubled this value. Moreover, replacing current flame retardant, such as APP, by nanoclay particles is ecological and also reduces the impact of petroleum and chemical-based products. This study illustrates that the use of well dispersed nanoclays in polyester resin brings a global improvement and is suitable for resin infusion process.

### 3.8 Acknowledgments

The authors acknowledge the support provided by the Chair of High Performance Composite (CCHP) and the Center for Applied Research on Polymers and Composites (CREPEC). The financial contribution of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) is also greatly appreciated.

### 3.9 References

- [5] S. Sinha Ray, M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
- [10] M. Hussain, G. P. Simon, "Fabrication of phosphorus-clay polymer nanocomposites for fire performance," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 22, pp. 1471-1475, 2003.
- [11] D. Dean, A. M. Obore, S. Richmond, E. Nyairo, "Multiscale fiber-reinforced nanocomposites: Synthesis, processing and properties," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 2135-42, 2006.
- [12] F. Hussain, D. Dean, A. Haque, A. M. Shamsuzzoha, "S2 glass/vinylester polymer nanocomposites: Manufacturing, structures, thermal and mechanical properties," *Journal of Advanced Materials*, vol. 37, pp. 16-27, 2005.

- [13] L. Joong-Hee, L. Li-Yu, H. Chang-Eui, Y. Gye-Hyoung, S. G. Advani, "Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 2116-25, 2006.
- [14] H. Miyagawa, A. K. Mohanty, R. Burgueno, L. T. Drzal, M. Misra, "Novel biobased resins from blends of functionalized soybean oil and unsaturated polyester resin," *Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics)*, vol. 45, pp. 698-704, 2007.
- [16] R. Burgueno, M. Haq, A. K. Mohanty, M. Misra, "Hybrid bio-based composites from nano-reinforced bio-petro polymer blends and natural fibers," in *7th Annual Automotive Composites Conference and Exhibition, ACCE 2007 - Driving Performance and Productivity, September 11, 2007 - November 13, 2007*, Troy, MI, United states, 2007, pp. 32-40.
- [17] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte, "Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, pp. 1525-1535, 2005.
- [22] Q. Govignon, S. Bickerton, J. Morris, P. A. Kelly, "Full field monitoring of the resin flow and laminate properties during the resin infusion process," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, pp. 1412-1426, 2008.
- [26] I. Ortega, "Fabrication et caracterisation de nanocomposites a matrice epoxy," M.Sc.A dissertation, Mechanical Engineering, Ecole Polytechnique, Montreal, 2008.
- [27] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, "New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites," *Materials Science & Engineering R: Reports*, vol. 63, pp. 100-25, 2009.
- [43] M. Haq, R. Burgueno, A. K. Mohanty, M. Misra, "Processing techniques for bio-based unsaturated-polyester/clay nanocomposites: tensile properties, efficiency, and limits," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, pp. 394-403, 2009.

- [54] D. BURGENTZLE, J. DUCHET, J. F. GERARD, A. JUPIN, B. FILLON, "Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 278, pp. 26-39, 2004.
- [55] M. HAQ, R. BURGUEÑO, A. K. MOHANTY, M. MISRA, "Bio-based unsaturated polyester/layered silicate nanocomposites: characterization and thermo-physical properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, pp. 540-7, 2009.
- [56] R. PETHRICK, "Polymer-Clay Nanocomposites, Edited by TJ PINNAVAIA and GW BEALL JOHN WILEY & SONS LTD, Chichester, UK, 2000 0-471-6300-9 pp xi + 345, price £125.00," *Polymer International*, vol. 51, pp. 464-464, 2002.
- [66] C. WILKIE, "Recent advanced in fire retardancy of polymerclay nanocomposite," in *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymers* vol. 13, ed. Norwalk: Business Communications Co Inc., 2002, pp. 206-217.
- [67] S. NAZARE, B. K. KANDOLA, A. R. HORROCKS, "Flame-retardant unsaturated polyester resin incorporating nanoclays," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 17, pp. 294-303, 2006.
- [74] F. A. MORRISON, *Understanding Rheology*. New-York Oxford University Press, 2001.
- [75] R. KRISHNAMOORTI, J. REN, A. S. SILVA, "Shear response of layered silicate nanocomposites," *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, pp. 4968-4973, 2001.
- [98] R. WAGENER, T. J. G. REISINGER, "A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites," *Polymer*, vol. 44, pp. 7513-18, 2003.
- [100] A. H. BK. KANDOLA, D. PRICE, *Nanocomposites, Fire Retardant Materials* vol. Chapter 6. Cambridge, 2001.
- [102] J. W. GILMAN, "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites," *Applied Clay Science*, vol. 15, pp. 31-49, 1999.

- [103] J. Gilman, T. Kashiwagi, A. Morgan, R. Harris, L. Brassell, M. VanLandingham, C. Jackson, "Flammability of polymer clay nanocomposites consortium: year one annual report," 2000.
- [104] J. W. Gilman, *et al.*, "Flammability Properties of Polymer–Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites†," *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 1866-1873, 2000. *Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 344-355, 2010.
- [110] S. Abend, G. Lagaly, "Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions," *Applied Clay Science*, vol. 16, pp. 201-227, 2000.
- [111] W.-F. Lee, Y.-T. Fu, "Effect of montmorillonite on the swelling behavior and drug-release behavior of nanocomposite hydrogels," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, pp. 3652-3660, 2003.
- [112] F. Gao, "Clay/polymer composites: The story," *Materials Today*, vol. 7, pp. 50-55, 2004.
- [113] L. A. Utracki, M. Sepehr, E. Boccaleri, "Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs)," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 18, pp. 1-37, 2007.
- [114] J. Denault, B. Labrecque. (2002, *Groupe technologique sur les nanocomposites polymères – PNC-Tech* [Web page]. Available: <http://ww2.imi.nrc.ca/francais/PDF/factsheets/pnc-tech.pdf>
- [115] M. Bartholmai, B. Schartel, "Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 15, pp. 355-64, 2004.
- [116] M. Alexandre, P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 28, pp. 1-63, 2000.
- [117] C. Weinong, S. Bo, L. Zengshe, S. Erhan, "Compressive properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites," *International Journal of Plasticity*, vol. 22, pp. 1549-68, 2006.

- [118] Z. Liu, S. Z. Erhan, J. Xu, "Preparation, characterization and mechanical properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites," *Polymer*, vol. 46, pp. 10119-10127, 2005.
- [119] H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto, M. Nakano, A. Usuki, S. Kobayashi, "Green nanocomposites from renewable resources: Plant oil-clay hybrid materials," *Chemistry of Materials*, vol. 15, pp. 2492-2494, 2003.
- [120] R. Kozowski, M. Wadyka-Przybylak, "Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, pp. 446-453, 2008.
- [121] N. R. C. o. Canada. (2010, September 2010). *From fiber glass to biofibres*. Available: <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/dimensions/issue3/flax.html>
- [122] P. J. Roe, M. P. Ansell, "Jute-reinforced polyester composites," *Journal of Materials Science*, vol. 20, pp. 4015-20, 1985.
- [123] M. K. Sridhar, G. Basavarappa, S. G. Kasturi, N. Balasubramanian, "Mechanical properties of jute-polyester composites," *Indian Journal of Technology*, vol. 22, pp. 213-15, 1984.
- [124] A. N. Shah, S. C. Lakkad, "Mechanical Properties of Jute-Reinforced Plastics," *Fibre Science and Technology*, vol. 15, pp. 41-46, 1981.
- [125] E. T. N. Bisanda, M. P. Ansell, "Effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of Sisal-epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 41, pp. 165-178, 1991.
- [126] S. V. Prasad, C. Pavithran, P. K. Rohatgi, "Alkali treatment of coir fibres for coir-polyester composites," *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 1443-54, 1983.
- [127] W. D. Brouwer. (2000, September 2010). *Natural fibre composites in structural components: alternative applications for Sisal?* Available: <http://www.fao.org/docrep/004/y1873e/y1873e0a.htm>,
- [128] S. Horold, "Phosphorus flame retardants in thermoset resins," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 64, pp. 427-431, 1999.

- [129] S. V. Levchik, "Halogen-free approach in fire retardancy of thermoplastic polyesters," *In Recent Advances in Flame Retardancy of Polymers*, vol. 13, pp. 296–314, 2002.
- [130] J. S. Leclerc, E. Ruiz, "Porosity reduction using optimized flow velocity in resin transfer molding," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, pp. 1859-68, 2008.
- [131] M. Bousmino, "Rheology of polymeric systems by Pierre J. Carreau, Daniel C.R. De Kee and Raj P. Chhabra, 1st Edition, 1997, Hanser Publishers, New York, NY, xiv + 520 pages; price \$197.00 US; ISBN 1-56990-218-6," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 78, pp. 428-428, 2000.
- [132] T. Phillips. (2008, September 2010). *The physics of whipped cream*. Available: [http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2008/25apr\\_cvx2/](http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2008/25apr_cvx2/)
- [133] J. D. G. Durán, M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo, F. González-Caballero, "Rheological and Electrokinetic Properties of Sodium Montmorillonite Suspensions: I. Rheological Properties and Interparticle Energy of Interaction," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 229, pp. 107-117, 2000.

## **CHAPITRE 4      A COMPARATIVE STUDY OF DISPERSION TECHNIQUES FOR NANOCOMPOSITES MADE WITH NANOCCLAYS AND AN UNSATURATED POLYESTER RESIN**

### **4.1 Présentation de l'article**

Ce chapitre présente le second article en lien les travaux sur les matrices polyester insaturée nano-chargées de feuillet d'argile. Cet article a été soumis à la revue scientifique. *Journal of nanomaterials* pour une édition spéciale sur la fabrication, la caractérisation et les applications des nanocomposites à matrice polymère (*Polymer Nanocomposite Processing, Characterization, and Applications 2011*). Cet article met en lien les travaux sur les comportements rhéologiques et l'effet catalytique des nanocomposites à base de nanoparticules d'argiles. Au cours des dernières années, la combinaison de polymère-nanoargile a été un domaine d'intenses recherches dues à leur capacité d'améliorer les propriétés de la matrice. Ces nanocomposites montrent un comportement rhéologique complexe à la suite de l'ajout des nanoargiles dans la matrice. Afin d'acquérir une compréhension fondamentale des phénomènes qui régissent les nanocomposites, une caractérisation de leur structure interne et de leur comportement rhéologique est cruciale. Dans le cadre de cet article, les effets des différentes techniques de dispersion des nanoargiles dans une matrice polyester y sont notamment abordés. Les trois techniques en question sont : le mélange manuel, la sonication et le mélange à haut taux de cisaillement (HSM). Une telle compréhension est également essentielle afin de déterminer les conditions de fabrication pour produire ces nanoparticules par moulage liquide (LCM). La microscopie électronique à balayage et des techniques de la caractérisation de M-DSC ont également été employées pour analyser la morphologie de mélanges et pour évaluer l'effet catalytique des nanoargiles.

## **A Comparative Study of Dispersion Techniques for Nanocomposites made with Nanoclays and an Unsaturated Polyester Resin**

Farida Bensadoun, Nadir Kchit, Catherine Billotte, François Trochu, Edu Ruiz

Chair on Composites of High Performance (CCHP), École Polytechnique de Montréal,  
Department of Mechanical Engineering, P.O. Box 6079, Station “Centre-Ville”,  
Montreal, Canada, H3C 3A7, Research Centre on Plastics and Composites (CREPEC)

Corresponding author's e-mail: [edu.ruiz@polymtl.ca](mailto:edu.ruiz@polymtl.ca)

Article soumis à la revue *Journal of Nanomaterials* pour une édition spéciale sur la fabrication, la caractérisation et les applications des nanocomposites à matrice polymère (*Polymer Nanocomposite Processing, Characterization, and Applications 2011*)

Soumis en Avril 2011

### **4.2 Abstract**

Over the last few years, polymer/clay nanocomposites have been an area of intensive research due to their capacity to improve the properties of the polymer resin. These nano-charged polymers exhibit a complex rheological behavior due to their dispersed structure in the matrix. Thus, to gain fundamental understanding of nanocomposite dispersion, characterization of their internal structure and their rheological behavior are crucial. Such understanding is also key to determine the manufacturing conditions to produce these nano-materials by Liquid Composite Molding (LCM) process. This work investigates the mix of nanoclays particles in an unsaturated polyester resin using three different dispersion techniques: manual mixing, sonication and high shear mixing (HSM). This study shows that the mixing method has a significant effect on the sample morphology. Rheology, scanning electron microscopy (SEM) and M-DSC



characterization techniques were used to analyze the blends morphology and evaluate the nanoclays stacks/polymer matrix interaction. Several phenomena, such as shear thinning and premature polymer gelification, were notably observed.

**Keywords:** High Shear Mixing, Sonication, Rheology, Nanoclay, Unsaturated Polyester resin, shear-thinning, catalytic effect

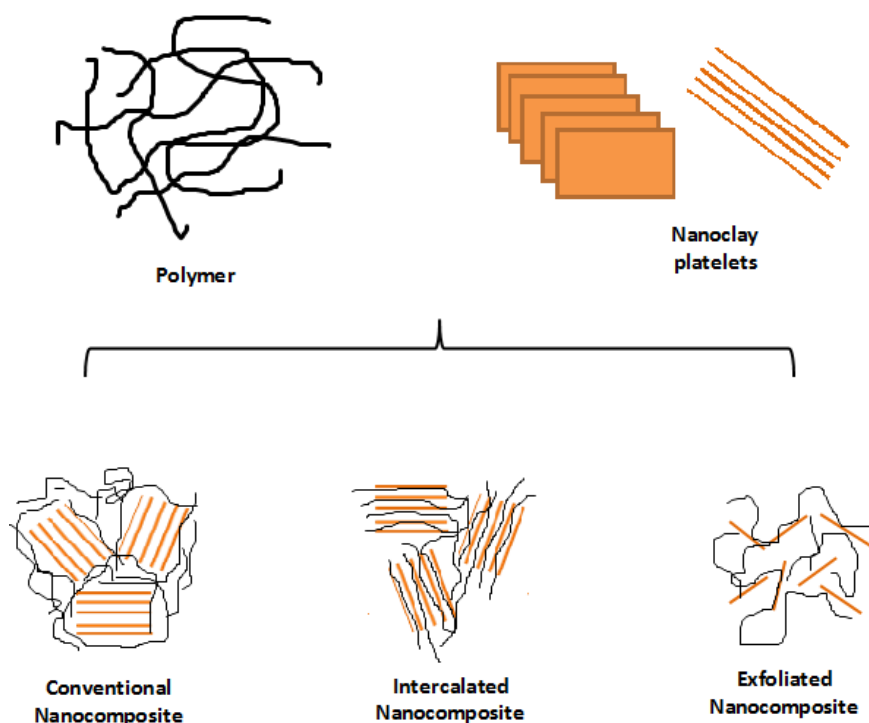
#### 4.2.1 Abbreviations

HSM	High Shear Mixing
LCM	Liquid Composite Molding
LVE	Linear Viscoelastic
M-DSC	Modulated Differential Scanning Calorimetry
MMT	Montmorillonite
phr	Parts per hundred
RTM	Resin Transfer Molding
SCRIMP	Seeman Composite Resin Infusion Molding Process
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electronic Microscopy
UP	Unsaturated Polyester resin
VARI	Vacuum Assisted Resin Infusion
% wt	Weight percentage
XRD	X-Ray Diffraction

### 4.3 Introduction

Recent advances in the composite materials field are related to the addition of nanoparticles such as carbon nanotubes or nanoclays to improve thermal, mechanical or electrical properties. Nanoparticles additives, like nanoclays, are widely used in various industries such as cable coatings, adhesives, inks, pharmaceutical and automotive [26, 110] . One of the most common nanoclay forms is MMT layered silicate with a particle thickness of 1 nm and 70 to 100 nm

crosswise silica platelets [5]. The choice of montmorillonite nanoparticles in previous researches is mainly due to the fact that they are commonly available in nature and inexpensive. A minimal content of such additives in between 1 to 6 %wt can improve the properties of the polymer matrix by increasing flexural modulus by up to 31% and lowering the coefficient of linear thermal expansion by 66 % [11, 26, 134]. However, the incorporation of nanoparticles into the liquid matrix is still a challenge, because it requires proper dispersion and exfoliation. Nanoclays are widely used in thermoplastic matrices, but only few studies report to their addition in polyester thermoset resins. This explains the lack of results on the thermal and mechanical properties and especially on the rheology of the mix.



**Figure 4-1: States of dispersion of nanoclay platelets.**

Rheology is a widely used evaluation method for detecting the presence of interconnected structures. This technique seems to be relevant for the study of the dispersion state which defines the nanostructure of the mixture between the conventional, the intercalated or exfoliated

nanocomposite as illustrated in Figure 4-1. However, in practice, the final mixture would probably be a combination of these three morphologies, where the best case scenario is the fully exfoliated structure [24, 26]. Due to the high aspect ratio of the platelets, a small percentage of nanoclay particles properly dispersed in the matrix can generate a very large surface area for polymer/filler interactions [24, 26]. Many factors can influence the dispersion and exfoliation of the nanoparticles in the polymer. The final properties of the nanostructure will mainly depend on the choice of the mixing technique and the resulted degree of exfoliation of the nanoclay platelets [76, 107]. Techniques such as in situ polymerization, solution mixing or sonication are widely used to disperse nanoparticles in a liquid. The latter technique in particular seems to be relatively effective to obtain an exfoliated structure [26, 61, 108]. The changes of morphology of the mix are associated to the dispersion of the nanoparticles in the liquid matrix. When using a Newtonian polymer, the morphology change is detectable with rheology analyzes by the apparition of a shear-thinning behaviour [23, 26, 107, 135]. This non-Newtonian behaviour can be attributed to various factors such as the change in the nanoparticles volume fraction, shape and size or size distribution [24, 135]. This decrease of viscosity is due to the re-orientation of the layered silicate (montmorillonite) in the direction of flow in response to the external applied shear [75, 76, 136]. The degree of the shear-thinning can then be used as an indicator of the exfoliation state of the nanoclays inside the polymer matrix; a steeper slope can be associated to an exfoliated mixture [76, 107]. When the shear stress is released after testing, a restructuration to the original disorganized structure of the nanoclay is initiated. The viscosity of the blend gradually go back to its original steady state value [136].

The presence of layered silicates in non-aqueous polymers changes the viscoelastic behavior of the unfilled matrix from liquid-like ( $G' \propto \omega^2$ ) to solid-like ( $G' \propto \omega^0$ ) because of the formation of a three-dimensional percolating network of exfoliated or intercalated stacks [51]. This gel-like behavior is a direct consequence of the highly anisotropic nature of the nanoclays which prevents their free-rotation and the dissipation of stress [82]. This superstructure formation will directly affect the polymerization reaction [73, 75, 77]. The presence of this gel-like structure limits the cross-linking altering the curing reaction because of the reduction of the molecular mobility and thus free volume [84]. This limitation is not attributed to the resin nature itself which generally follows the rule of mixtures, but to the presence of nanoclays leading to a more complex

chemical behavior [85]. According to Gholizadeh et al. [87], the addition of nanoclay decrease the free volume. On the other hand, Yu et al. [137] observed an increase in free volume after the addition of bentonite clay attributed to the cyanate ester polymer/nanoparticles interaction. The effect of the nano-platelets on the free volume depends on the clay/polymer interactions and this type of characterization seems to give contradicting results. These interactions can be affected by the interfacial region, the interstitial cavities of agglomerates, the chain segments mobility of the polymer or the cross-linking density [138]. The composition of the polymer matrix and the nanoclay surface treatment will also influence the curing reaction [85, 139].

From the manufacturing point of view, the gel time is a critical parameter for proper composites molding [97, 140]. It was observed in the past that the level of exfoliation of nanoclay platelets has an important impact on resin cure causing premature cross-linking [77]. Goertzen et al. [88] did a rheokinetic study on fumed silicate nano-charged cyanate ester resin at various volume fraction up to 3.4%. They have observed a reduction in gel time by 9% during isothermal cure at 130°C because of the nanoparticles. In similar way, the addition of nanoclay to an epoxy/diamine resin was found to enhance the curing reaction [141]. Generally speaking, the organoclays tend to facilitate the homopolymerisation reaction because of the catalytic action of the octadecylammonium ions of the clays [139, 141, 142].

Other techniques, such as electron microscopy, XRD are also widely used to characterize the dispersion state of the nanoparticles in the polymer matrix. Due to its high resolution, TEM is suitable only at nano-scale which is not necessarily representative of the entire composite sample at the macro-scale. Moreover, sample preparation for TEM analysis is quite complex and time consuming and results are not guaranteed regarding the cost of such characterization. On the other hand, SEM allows observations of the nanocomposites internal structure at larger scales than TEM. The micro-scale could reveal the size and distribution of agglomerates in a more representative sample [109]. Combined to rheology characterization, SEM microscopy is a good indicator of the dispersion of nanoparticles in the resin and may also confirm the level of exfoliation.

This present study focuses on the mixing techniques and the understanding of the dispersion of nanoclays in unsaturated polyester resin. The main challenge is to achieve exfoliation of large stacks of clay nano-platelets into single layers keeping in mind the manufacturing process

limitations. A previous study [143] already identifies the main process parameters to consider for proper injection of a nanoclay reinforced resin and impregnation of natural fibers by LCM. This work has also shown improved mechanical and flammability properties of nanoclay reinforced UP. Three dispersion methods were investigated on this study: manual mixing, sonication and high shear mixing, will be investigated. The dispersion state of nanoparticles in the matrix will be evaluated using both rheology and SEM analyzes. The catalytic effect of the nanoclays will also be investigated by gel time measurements and cure kinetics study using rheology and M-DSC techniques. The main objective of this research is to identify the most efficient dispersion technique and its impact on rheological and cure kinetics on nano-charged UP matrix keeping in consideration future manufacturing possibilities.

## 4.4 Experimental

### 4.4.1 Material

In this work, an unsaturated polyester petroleum-based resin (UP) R937-DPE24 from AOC was used, which has an average viscosity of 0.1804 Pa.s at 23°C. The resin was pre-promoted with Cobalt Ethylexanate and initiated using 1.5 phr of Methyl Ethyl Ketone Peroxide (MEKP925) from Norox. The resin was reinforced using 3%wt of Cloisite 30B nanoclay from Southern Clay Products. These nanoparticles are organically modified layered magnesium aluminum silicates and their properties are summarized in Table 4-1.

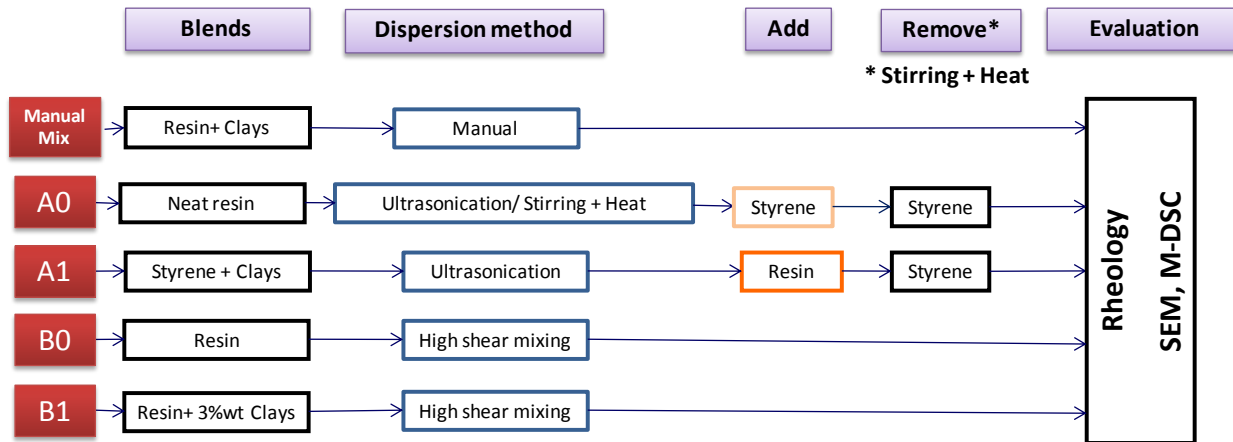
**Tableau 4-1: Properties of the nanoclay platelets used in this work.**

Type	D-spacing	Density	Surface treatment
Cloisite 30B	18.5 Å	1.98 g/ml	Alkyl quaternary ammonium bentonite

#### 4.4.2 Nanoclay Dispersion

A good dispersion is a key challenge to achieve the best possible combination of matrix-nanoparticles. For that reason, a new dispersion technique using high shear mixer was investigated in this work and compared to sonication and manual mixing. The choice of the 3% wt Cloisite 30B was notably based on previous researches [143, 144] showing that this type of nanoparticles is easier to disperse due to their chemistry providing general improvement on the matrix properties. Furthermore this type of nanoclay was investigated in earlier study focusing on composites manufacturing [143], and the mass fraction of 3%wt was considered adequate for RTM processing.

The sonication and manual preparations are detailed in a previous study [143]. In these techniques, the nanoclays were incorporated and pre-dispersed in styrene first. The resin was then added to the mix and the styrene in excess was evaporated using high speed mechanical stirring. The amount of each component was weight controlled. Since the HSM is performed in a sealed chamber, the nanoclays were directly incorporated into the resin. The gap in the geometry interaction chamber has been fixed between 50 and 100 microns and the resin was circulated inside the chamber at high pressure. The size of particles agglomerates was significantly reduced with this mixing technique resulting in a well dispersed and homogeneous blend. Figure 4-2 summarizes the blend preparation procedures with the different approaches. The letter A refers to sonication technique whereas the letters B to high shear mixing. Pure and nano-charged resins were mixed by three methods in order to take into account the possible effect of the mixing technique on the resin itself. The temperature and pressure were maintained at 23°C and 1 atm for (A0) and (A1) blends to limit the possible formation of microgels or styrene evaporation.



**Figure 4-2: Mixing techniques used for nanoclay dispersion in the resin matrix: manual mixing, sonication (A) and high shear mixing (B).**

#### 4.4.3 Rheology and electron microscopy

Rheology experiments were conducted using a Combined Motor and Transducer (CMT) rheometer MCR501 from Anton-Paar. Both steady shear and Small Amplitude Oscillatory Shear (SAOS) measurements were carried out using two types of geometries: parallel plates of 25 cm diameter with a constant gap of 1 mm for high viscosity blends and concentric cylinders for low viscosity blends. All experiments were conducted at 23°C and before measurement the sample was left in the geometry for stabilization during 20 minutes. The steady shear measurements were performed using a shear rate varying from 0.1 to 1000 s<sup>-1</sup>.

For steady shear viscosity, the non-Newtonian viscosity  $\eta$  is defined as follows [74, 84]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{-\tau_{21}}{\dot{\gamma}} \quad (4-1)$$

where  $\tau_{21}$  is the shear stress,  $\dot{\gamma}$  the shear rate applied. The SAOS experiments were carried out under strain amplitudes of 1%, inside the linear viscoelasticity (LVE) domain. Frequency sweep

test measurements were performed at frequencies varying from 0.1 to 100 Hz. A strain wave was imposed to the sample and the SAOS shear stress response  $\tau_{21}(t)$  defined as follows [74, 84]:

$$-\tau_{21}(t) = (\tau_0 \cos(\delta)) \sin(\omega t) + (\tau_0 \sin(\delta)) \cos(\omega t) \quad (4-2)$$

where  $\tau_0$  is the stress amplitude,  $\omega$  the angular frequency and  $\delta$  the phase difference between the strain wave and the stress response. For elastic solids, the shear stress is directly proportional to the strain imposed as defined by Hooke's law:

$$\tau_{21} = -G \cdot \gamma_{21} = -G \cdot \gamma_0 \quad (4-3)$$

where  $\gamma_0 = \dot{\gamma}_0 / \omega$  is the strain amplitude and  $G$  the elastic modulus. Equations (2) and (3) can be combined to obtain the SAOS material function:

$$-\frac{\tau_{21}}{\gamma_0} = G' \sin(\omega \cdot t) + G'' \cos(\omega \cdot t) \quad \text{and} \quad \tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (4-4)$$

where  $G'$  is the storage modulus and  $G''$  the loss modulus, related respectively to the energy stored (elastic contribution) and dissipated (viscous contribution). The ratio between modulus is defined as the damping factor  $\tan \delta$ . The complex viscosity  $\eta^*(\omega)$  is finally defined as:

$$\eta^*(\omega) = \frac{-\tau_{21}(t)}{\dot{\gamma}_{21}(t)} \quad (4-5)$$

where  $\dot{\gamma}_{21}(t)$  is the SAOS strain rate.



In order to quality the size of the agglomerates and thus, evaluate the quality of the nano-reinforced blends, Scanning Electron Microscopy (SEM) technique is used. A Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG-SEM–4700) from Hitachi is used at an operation voltage of 2 kV. FEG technology is made for the characterization of non-conducting sample such as polymers. The samples were prepared using an ultramicrotome. This device cuts thin slices of nanocomposite to the desired thickness and the observed area is around 100  $\mu\text{m}$ . In this case, an industrial grade diamond knife is used to slice the nano-charged polymer.

#### 4.4.4 Calorimetry

The addition of nanoclay particles in the UP resin can cause premature cross-linking of the matrix which could be the source of composite part failure and restrict the manufacturing capabilities. Consequently, it is important to understand the effects of nanoclays on the resin cure kinetic. In order to see the possible catalytic effect of nanoparticles, calorimetry experiments were performed on blends A and B and on the resin alone. First, the samples were isothermally maintained at 70°C for different periods of time up to 24 hours in order to study the effect of the storage conditions on the nano-charged mixtures. Afterwards, the MEKP catalyst was added to the blends and the samples were cured on the DSC at a dynamic ramp of 10°C/min from room temperature to 250°C. The instrument used on this study is a Modulated Differential Scanning Calorimeter (M-DSC) Q1000 from TA Instrument. This instrument has the great advantage of being able to separate the heat flow related to the cure kinetic from the changes in thermodynamic heat capacity. The instantaneous heat generated during the polymerization reaction can be expressed as follows [96, 97]:

$$\frac{dH}{dt} = \Delta H_R \frac{d\alpha}{dt} \quad (4-6)$$

where  $\Delta H_R$  is the total heat of reaction measured by DSC and  $d\alpha/dt$  the reaction rate. If the diffusion of chemical species is neglected, the reaction rate is assumed to be a unique function of the degree of conversion  $\alpha$  and temperature  $T$  and this expression takes the form of:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(T, \alpha) \quad \text{and} \quad \alpha = \int_0^t \frac{d\alpha}{dt} \cdot dt \quad (4-7)$$

and the total heat of reaction corresponds to the area under the non-reversing heat flux curve measured by M-DSC [96, 97].

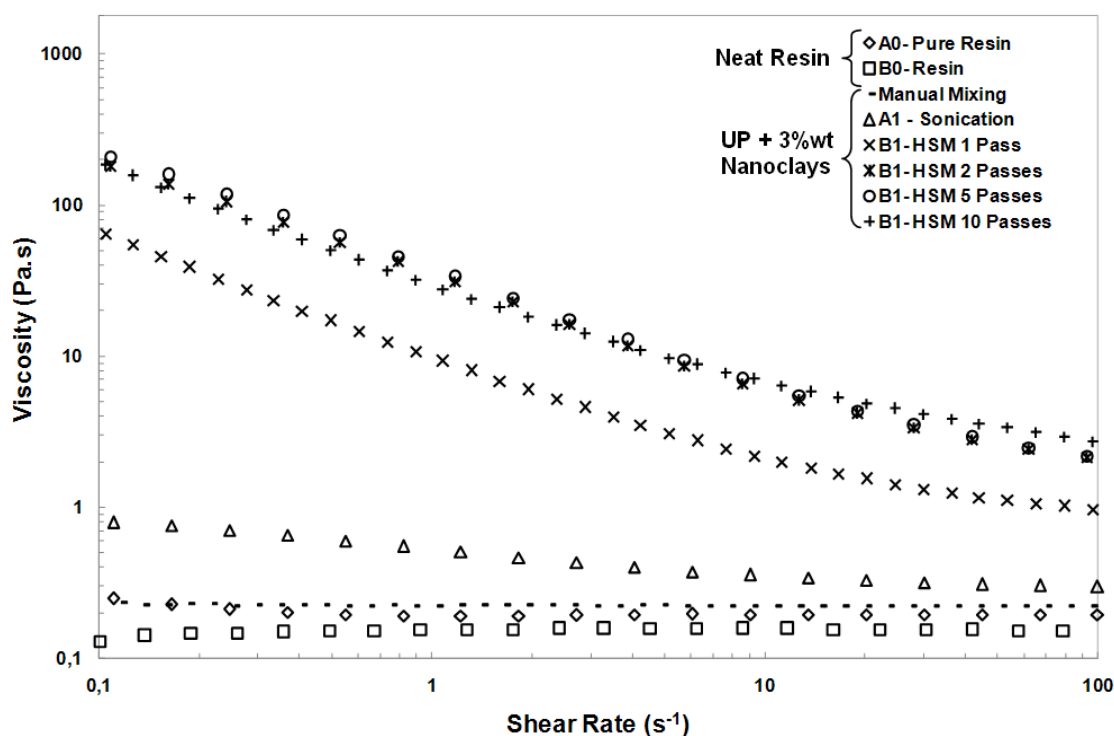
## 4.5 Results and Analyses

### 4.5.1 Rheology Analyses

In this work, the quality of the dispersion of nanoclays in the liquid resin was evaluated from rheology tests knowing that a high initial viscosity and strong shear thinning behavior are associated to a high level of exfoliation of the nanoclay platelets [24, 26]. This rheological behavior illustrates the ability of the nanoclays to “interact” with the polymer matrix and is intimately related to the clay type, its surface treatment and affinity with the polymeric matrix [24, 144].

Figure 4-3 illustrates the viscosity change with shear rate for eight samples dispersed by three different mixing techniques. As shown, the resin viscosity increases after the addition of the nanoparticles with the three mixing techniques studied in this work. The initial viscosity can rise over 3 decades. The mixing techniques does not influence the pure resin viscosity as illustrated by the A0 and B0 curves showing the same Newtonian behavior with a viscosity around 0.20 Pa.s, close to the manufacturer data of 0.1804 Pa.s. For the manually mixed blend, the size of particles is probably still quite large due to high probability of aggregates. The sonication mix (A1) results in a slight non-Newtonian shear thinning behavior with an increase of the initial viscosity to 0.80 Pa.s. This can be attributed to a better dispersion and possible intercalation of the nanoclay platelets. The high shear mixing (B1) blends show a strong shear thinning behavior

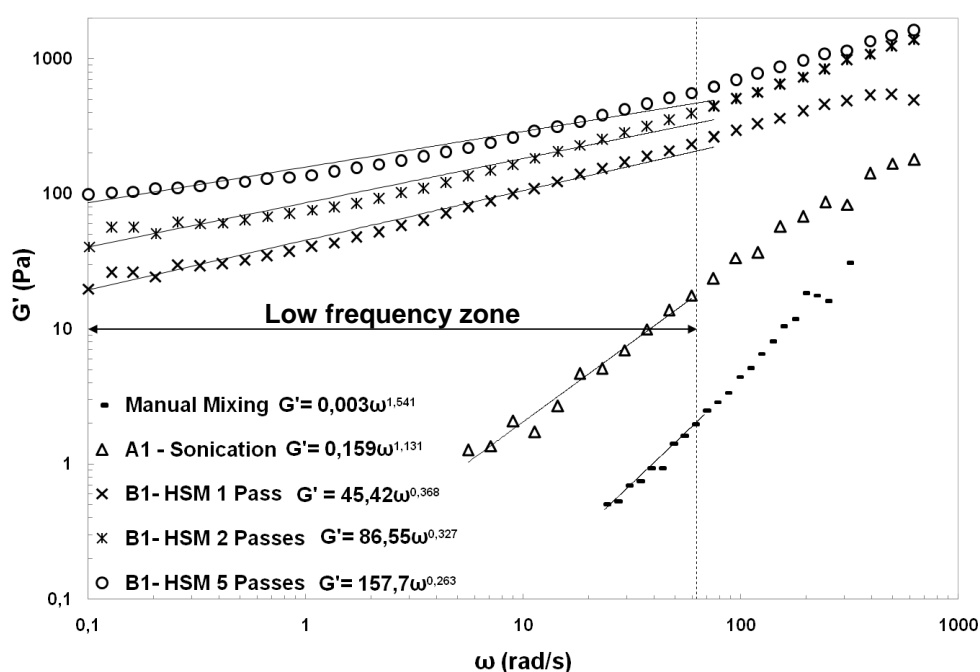
with an initial viscosity varying from 70 to 250 Pa.s. The initial viscosity increases with the number of passes in the high shear chamber.



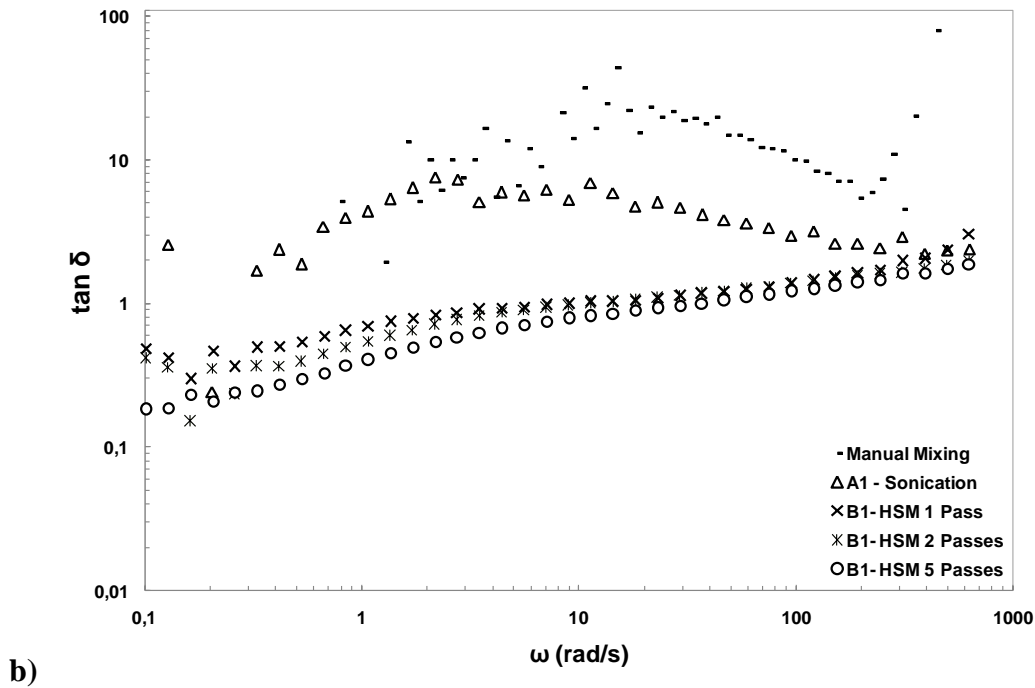
**Figure 4-3: Shear viscosity of pure resin and nano-charged resin with 3%wt C30B using different mixing methods.**

However, at higher shear rates ( $20 \text{ s}^{-1}$  and over), the viscosity of the nano-reinforced resin is below 10 Pa.s. This value has been previously estimated as the processability limit to manufacture composite parts by RTM [143]. In the case of the high shear mixing blends, the number of passes will have an important influence on the initial viscosity of the nano-charged resin. After two passes, the nanoclays platelets seem to reach their maximum exfoliated state, the interactions between the platelets are maximised and there is no more space for further stacks exfoliation. From these results, it can be concluded that the (B1) high shear mixing technique is more suitable to obtain a mainly exfoliated structure.

The non-Newtonian behavior of the shear viscosity curves of blends A and B can be attributed to the creation of hydrogen bonds to the oxygen groups on the surface of the C30B clay platelets and the polar groups of the polymer backbone [88]. A steeper decrease of the viscosity slope, observed for the HSM blends, is a sign of an enhanced shear-thinning behavior. According to these results, the dispersion state is probably exfoliated. This behavior is due to a loss in local entropy enhancing the movement of the polymer chains in flow direction [76].



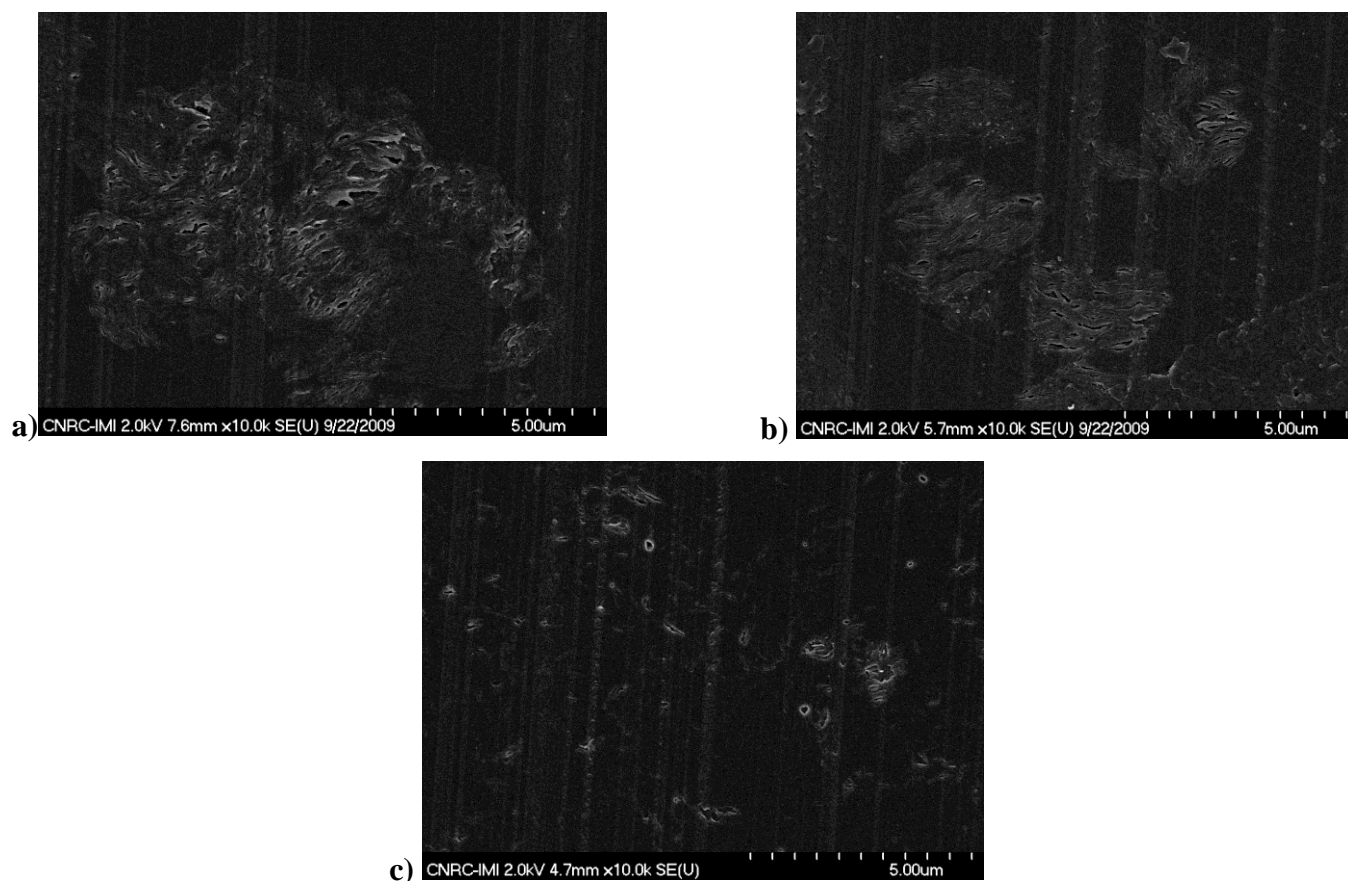
a)



**Figure 4-4: Internal structure behavior of UP resin with 3%wt C30B nanoclays for various mixing methods a) storage modulus of b)  $\tan \delta$ .**

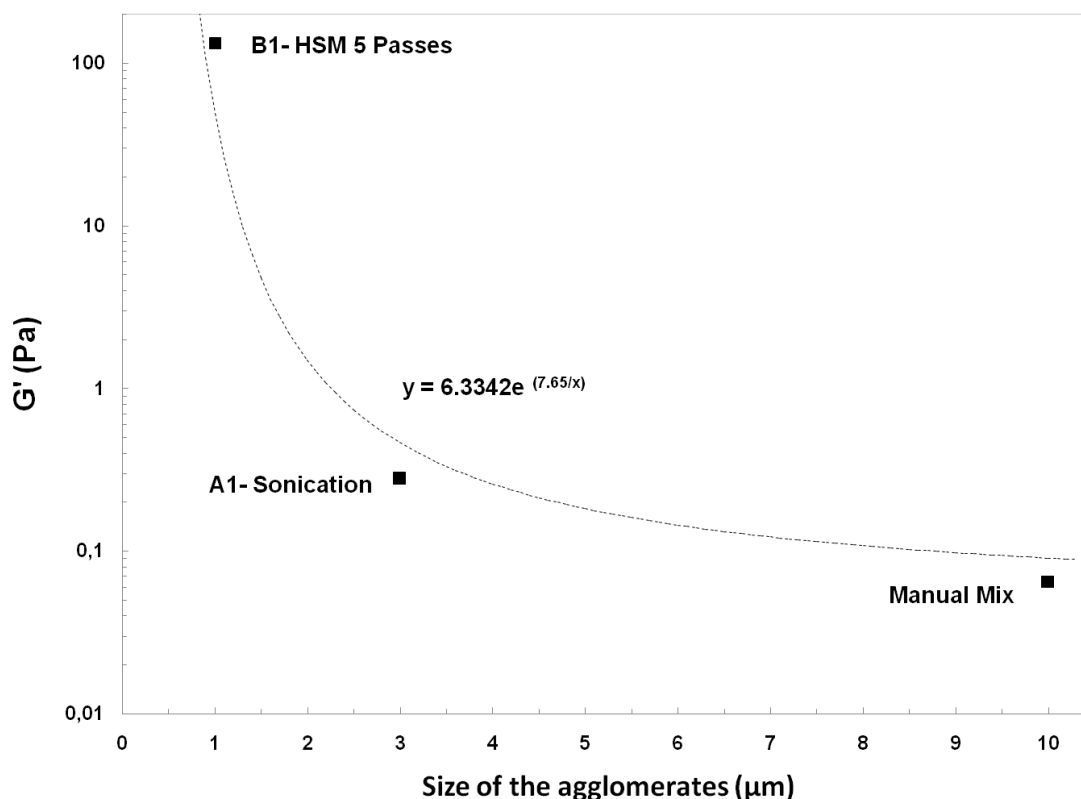
Figures 4-4 (a) and (b) illustrate the variations in storage modulus  $G'$  and  $\tan \delta$  with frequency the different mixing techniques evaluated on this work. The mixing technique has a major impact on the storage modulus, as shown in Figure 4-4(a) by the differences in  $G'$  between the manual, sonication (A1) and high shear mixing (B1). The storage modulus of the manual and (A1) blends show an almost second order dependency with frequency ( $G' \propto \omega^2$ ), with slopes of 1.541 and 1.131 respectively. This is a typical behavior of liquid-like blends and can be attributed to a probably intercalated morphology of the nanoclays. As for the high shear mixed blends (B1),  $G'$  is quasi-independent of the frequency indicating an almost gel-like structure ( $G' \propto \omega^0$ ) [5] with slopes varying from 0.368 to 0.263 for 1 to 5 passes. This behavior induces to believe on the formation of a 3-D polymer/nanoclays network [24]. Furthermore, the increase of  $G'$  with the number of passes in the HSM is a direct consequence of the enhancement of the exfoliated state of nanoclays. It has to be noted that no accurate values of  $G'$  were detected for frequencies below 0.1 rad/s due to the precision of the rheometer.

In Figure 4-4(b), small variations of  $\tan \delta$  for the HSM mixtures at low frequency are observed, which confirms the gel-like structure of these blends. However, these are considered to be weak gels, because the ratio between the dissipative ( $G''$ ) and elastic energy ( $G'$ ) is low, between 0.1 and 0.7. So the viscous nature still dominates the elastic behavior in opposite to a strong gel ( $\tan \delta$  below  $10^{-2}$ ) [145]. At almost  $\omega=10$  rad/s, the  $\tan \delta$  value reaches a maximum for the (A1) and manual blends (peak of the bell shape). This marks a transition to a more dissipative behavior, meaning a transition from a liquid-like state to a gel-like state. This behavior can be related to the alignment of the platelets in the flow direction. For the (B1) blends, it can be observed a slight increase of  $\tan \delta$  and  $G'$  at 10 rad/s, indicating the beginning of a morphological change. At higher frequencies ( $\omega > 62.8$  rad/s),  $G'$  seems to tend to the same value for all systems. It was finally found that at high frequencies, the  $G'$  response is dominated by the matrix since the values of all mixtures trend to 1000 Pa at 1000 rad/s [3].



**Figure 4-5: SEM micrograph of nano-charged resin with 3%wt C30B using different dispersion methods: a) manual mixing b) A1 - sonication c) B1- HSM.**

In order to validate the rheology results showing the differences in dispersion of the nano-platelets, visual observation was performed using SEM and micrographs of the blends as illustrated in Figure 4-5. The manual mixing (a) shows important agglomerations in the order of 10 microns whereas they are diminishing around 3 microns for sonication (b). Finally, the high shear mixing seems to be a relevant technique for nano-dispersion showing agglomerates smaller than 1 micron (c). Figure 4-6 presents the initial storage modulus as function of the size of the agglomerates obtained after the dispersion by manual mixing, (A1) and (B1) techniques. The first method shows a high level of aggregation compared to the (B1) 5 passes blend which probably has a fully exfoliated morphology. As illustrated by the  $G'$  data, there is an increase in elasticity of more than two decades between (A1) and (B1) blends. This is attributed to an important change in the internal structure of the nanoclay platelets and confirming also the gel like 3-D network structure.



**Figure 4-6: Storage modulus depending on the blending techniques.**

### 4.5.2 RTM Shear Simulation and Process Limitations

In order to simulate an RTM injection and relate it to the organization of the nanoclays with the resin flow, a rheology cycle was imposed to the most viscous (B1) blend that underwent 10 passes through the HSM system. The choice of this particular blend was based on the fact that it is the one showing the most important morphological changes. The imposed shear cycle combines shear and rest periods as illustrated in Figure 4-7. This cycle starts with a very low shear rate ( $0.1 \text{ s}^{-1}$ ) reproducing the initial state of the resin at rest before the injection. This is followed by a sudden increase of the shear rate to  $1000 \text{ s}^{-1}$  representing the resin injection into the mold. This step is very fast, taking less than 25 seconds and is followed by a rest period of several minutes representing the end of fibres impregnation.

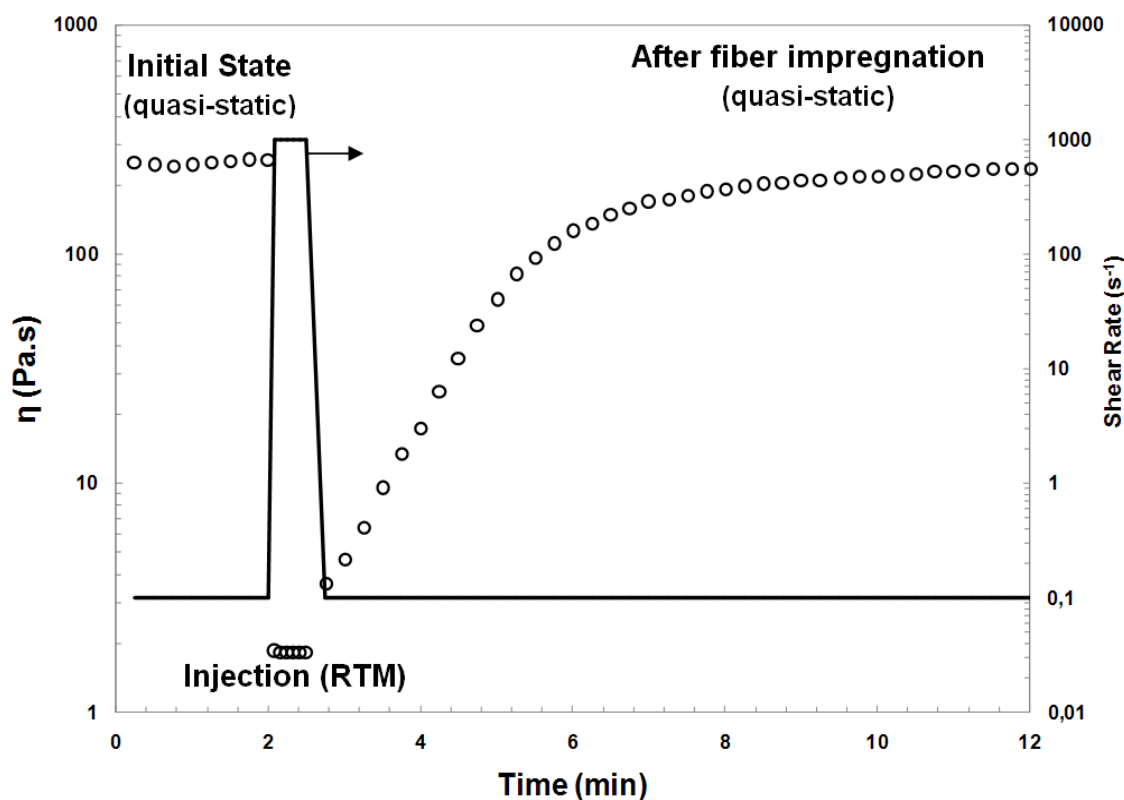
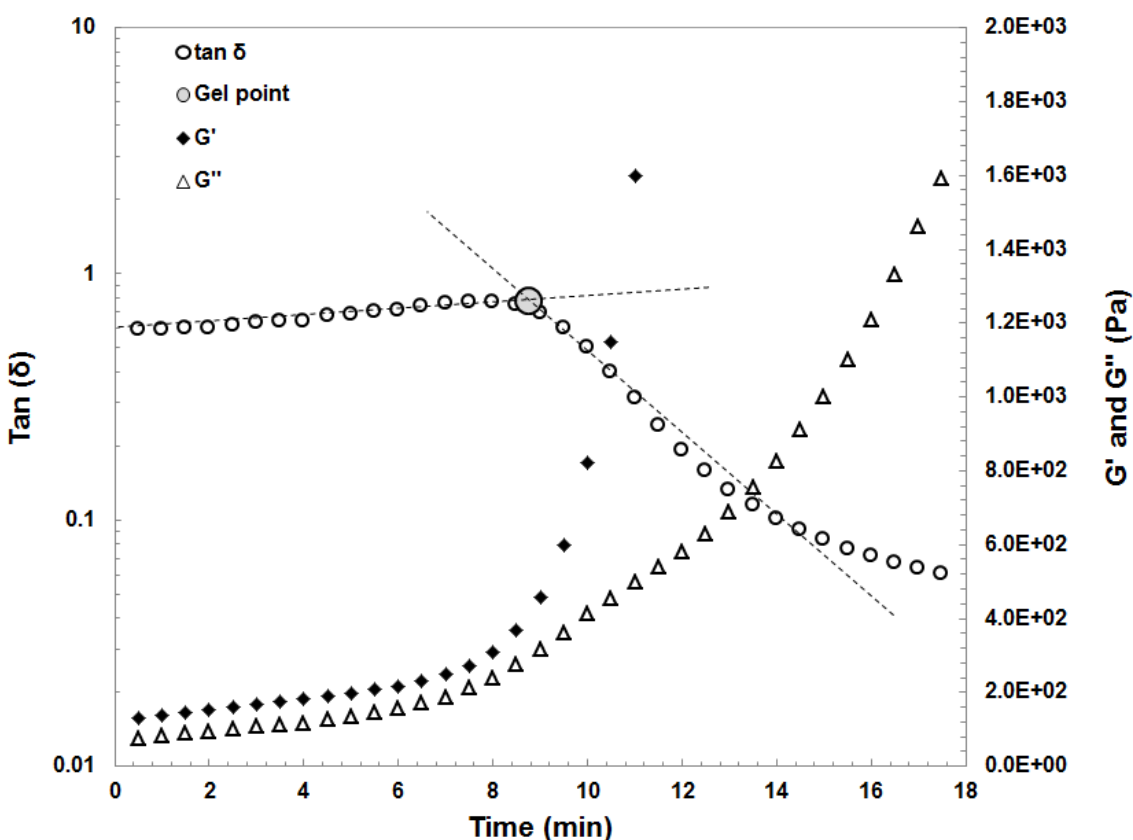


Figure 4-7: RTM injection simulation on the rheometer (B1 – HSM 10 passes).

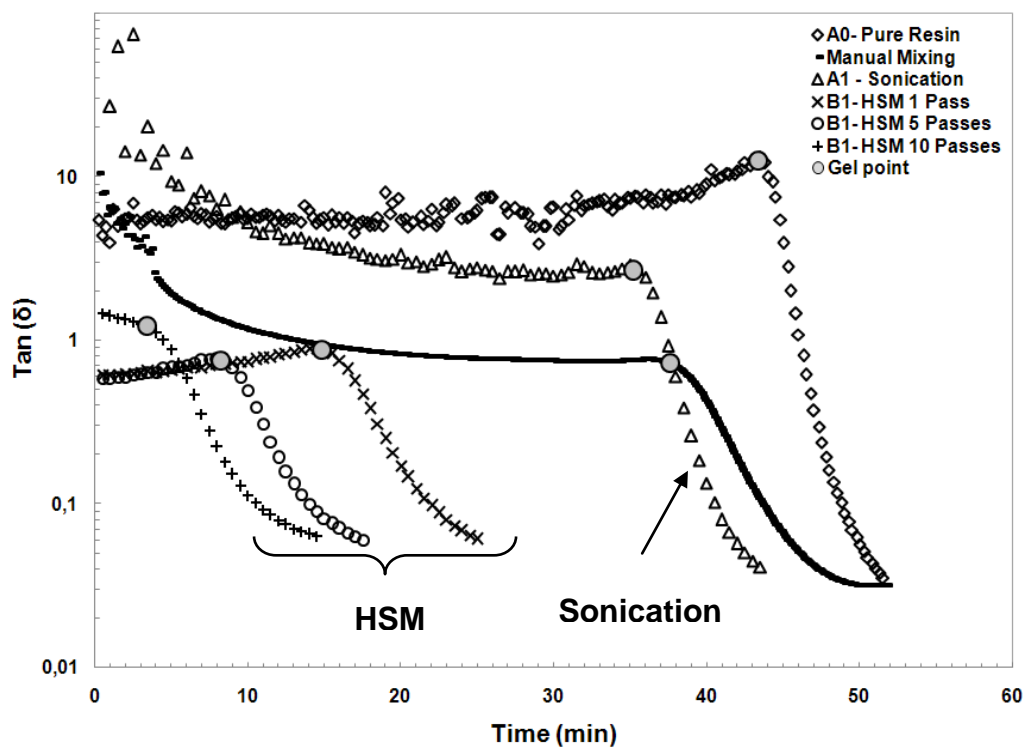


At the very beginning of the cycle, the nano-charged resin is at rest and the initial exfoliated structure of the platelets randomly disorganized. This leads to a very high viscosity of 250 Pa.s on the first two minutes. When the resin is injected at a shear rate of  $1000 \text{ s}^{-1}$ , the viscosity decreases abruptly to 1.8 Pa.s and the original nano-structure is destroyed. The particles at this point are oriented in the fluid flow direction. After the filling is completed, at around 3 minutes, the shear is released and the viscosity gradually increases until it reaches its initial value after 10 minutes. There is a restructuration of the nanoparticles in the blend which disorganized themselves to their original exfoliated structure after this period. This rheology simulation gives precious indication about the time necessary for the exfoliated nano-blend to reach a viscosity small enough for injection in addition to its ability to recover rapidly to its original exfoliated state which is of interest for the improvement of the properties of the final part.

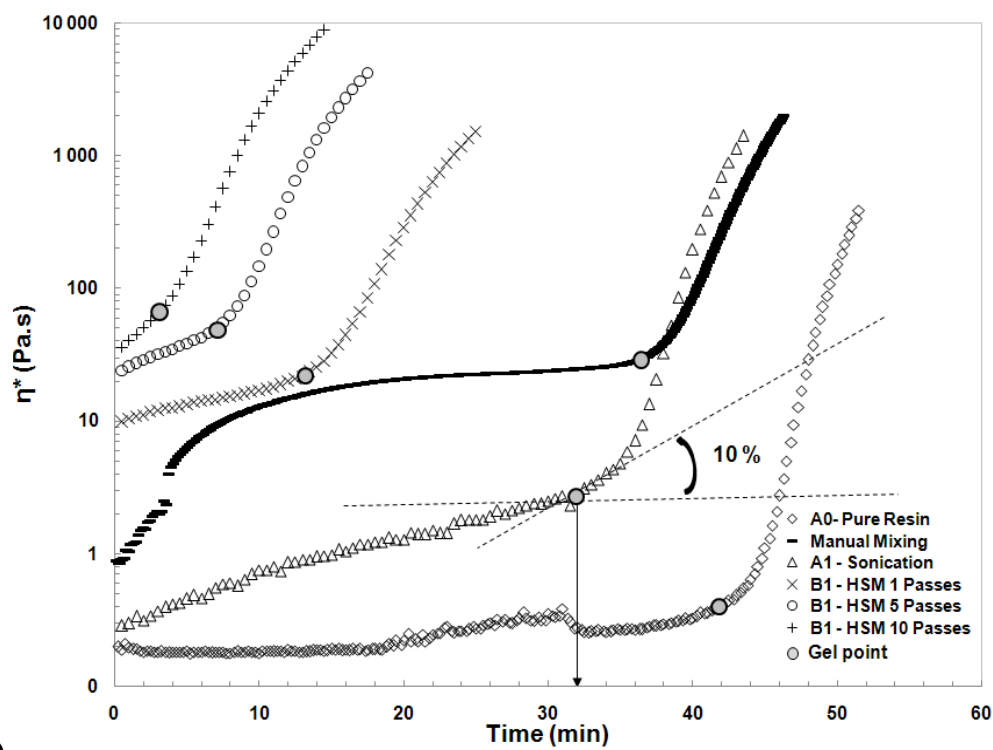


**Figure 4-8: Storage and loss moduli and  $\tan \delta$  during the cure of B1 – HSM 5 passes blend at 23°C.**

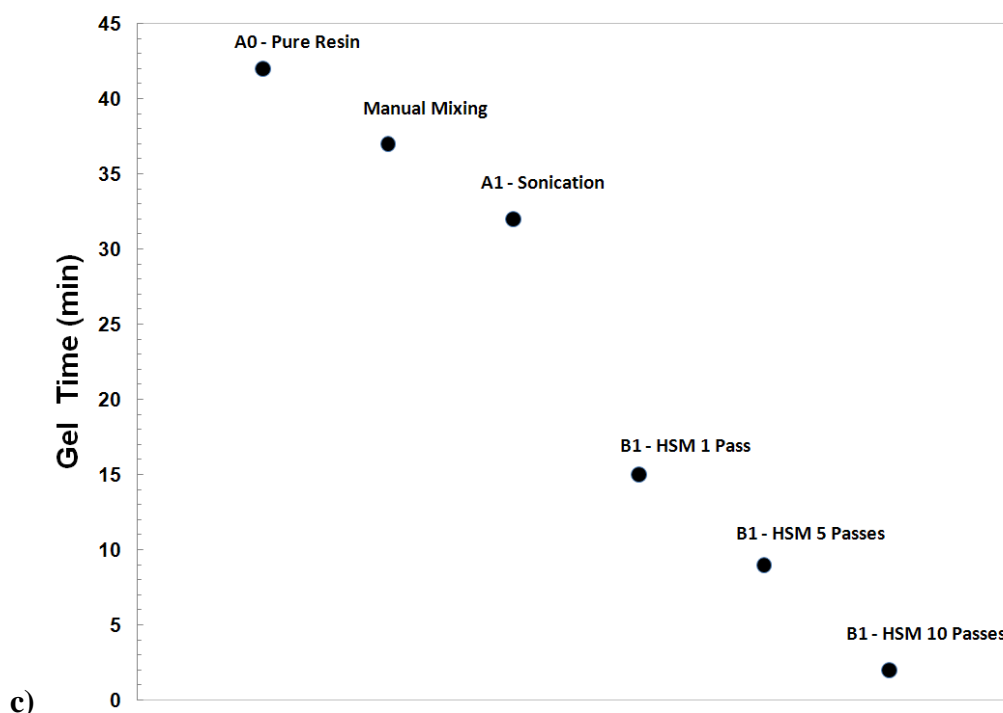
The gel point is defined as the required time for the covalent bound of the monomer to connect across the network to form the infinite network [51]. At that time, the polymer viscosity tends to infinity. Numerous techniques [84, 96, 146] can be used to determine the gel point, such as the crossing point between the baseline and the tangent drawn from the turning point of  $G'$  curve, the cross-over of the modulus  $G'$  and  $G''$  or when the  $\tan \delta$  becomes invariant with frequency. The chosen criteria will depend on the system being studied as well as the stoichiometry of the different components. One of the techniques selected in this study was successfully used for epoxy preregs, consisting in determining the gel time at the maximum of the  $\tan \delta$  [146]. Figure 4-8 illustrates the evolution of  $G'$ ,  $G''$  and  $\tan \delta$  during the cure of the B1- 5 passes blend at 23°C. It can be seen that  $G'$  is always higher than  $G''$  because of the gel-like structure of the blend. As a consequence, no cross-over is observed between  $G'$  and  $G''$ . At around 9 minutes from the beginning of cure, there is a sudden increase of the storage modulus to infinity which indicates an important change in the polymer structure. At this point, the  $\tan \delta$  curve reaches a maximum close to 1. This is an indication of the gel formation which denotes the beginning of the cross-linking of the polymer. The calculation of the gel time with this method was carried out on the resin/nano-particles blends mixed with different techniques as illustrated in Figure 4-9(a). As shown, the blends mixed with high shear mixer result in the lowest gel times, between 3 and 15 minutes. Moreover, it is observed that the gel time decreases proportionally with the number of passes in the mixer.



a)



b)



**Figure 4-9: Gel time at 23°C UP resin with 3%wt of C30B mixed with various dispersion techniques : a) method of maximum  $\tan \delta$  b) 10% slope of  $\eta^*$  and c) gel point tendency obtained with the maximum  $\tan \delta$ .**

The gelification point is often defined as the time at which the  $G'$  exceeds  $G''$  (i.e.,  $\tan \delta = 1$ ), but this point corresponds to a high resin viscosity. In LCM process analysis, the processing gel time may be defined as the point at which the resin viscosity curve has a slope of 10% [97]. This criterion results in a viscosity increase between 2 to 5 times from the initial value. At this point the resin will not flow under normal injection pressures [97]. Figure 4-9(b) illustrates the evolution of the complex viscosity with time during cure. This processing gel time calculated from complex viscosity is in good agreement with the data obtained from the maximum of  $\tan \delta$ . The catalytic effect of the nanoclay tends to decrease the gel time due to the increased interactions between nanoclay platelets and the polymer resin. Table 4-2 resumes the gelification time for each system according to the mixing method. Figure 4-9(c) summarizes the gelification times calculated from the maximum of  $\tan \delta$  according to the mixing method. The gelification time has been reduced in 17 minutes between (A1) and (B1) blends. This is mainly due to an

enhanced exfoliation which results in a greater surface for interaction between the polymer matrix and the clays. This interfacial region acts as a catalyst and accelerates the curing reaction.

**Tableau 4-2: Gel time results using two different calculation methods.**

		Maximum $\tan \delta$ (min) (Figure 9a)	10% slope (min) (Figure 9b)
Pure Resin		44	42
3% Cloisite 30B	Manual Mixing	38	37
	A1- Sonication	36	32
	B1 1 Pass	15	14
	HSM 5 Passes	9	8
	10 Passes	3	3

#### 4.5.3 Catalytic effect of the nanoclays

As illustrated by the gel time results, the addition of nanoclays has a non-negligible impact on the polymerization process. In order to better understand this catalytic effect on the cross-linking reaction of the UP resin, samples of the different blends were isothermally maintained at 70°C for various dwell times. The catalyst was then added to the blend and the heat of reaction was analyzed with an M-DSC using a constant heating rate process. The residual heat of reaction was compared to the total heat of reaction generated during the cure of the pure resin. . As well, the samples exposed at 70°C were compared to the samples stored at -18°C, so-called control samples. Neat resin samples were exposed to the same isothermal condition to take into account the styrene evaporation which has an influence on the released heat of reaction. For that reason, a correction of the total heat is made for all stored samples. The non-released heat due the evaporation of styrene for the pure resin sample,  $\Delta H_{pure\ resin}$ , during storage at 70°C was calculated as follows:

$$\Delta H_{pure\ resin} = H_{pure\ resin\ at\ -18^{\circ}C} - H_{pure\ resin\ at\ 70^{\circ}C} \quad (4-8)$$

The evaporation of the cross-linking agent (styrene) during heating lowers the total heat or reaction of the resin a quantity equals to  $\Delta H_{pure\ resin}$ . As shown in Table 4-3, exposing the pure resin at 70°C, for long periods, results in a decrement of the heat of reaction of 9.5% and 14.5 % after 6 and 24 hours respectively. Therefore, for the nanocomposite samples maintained at 70°C, the total heat of reaction has to be compared to the one of the pure resin under similar thermal treatment ( $H_{pure\ resin\ at\ 70C}$ ). Thus, the degree of cure associated to the catalytic effect of the nanoclays  $\alpha_{nano}$ , was calculated based on the total heat of reaction generated during cure of the nano-composites and the one of the pure resin:

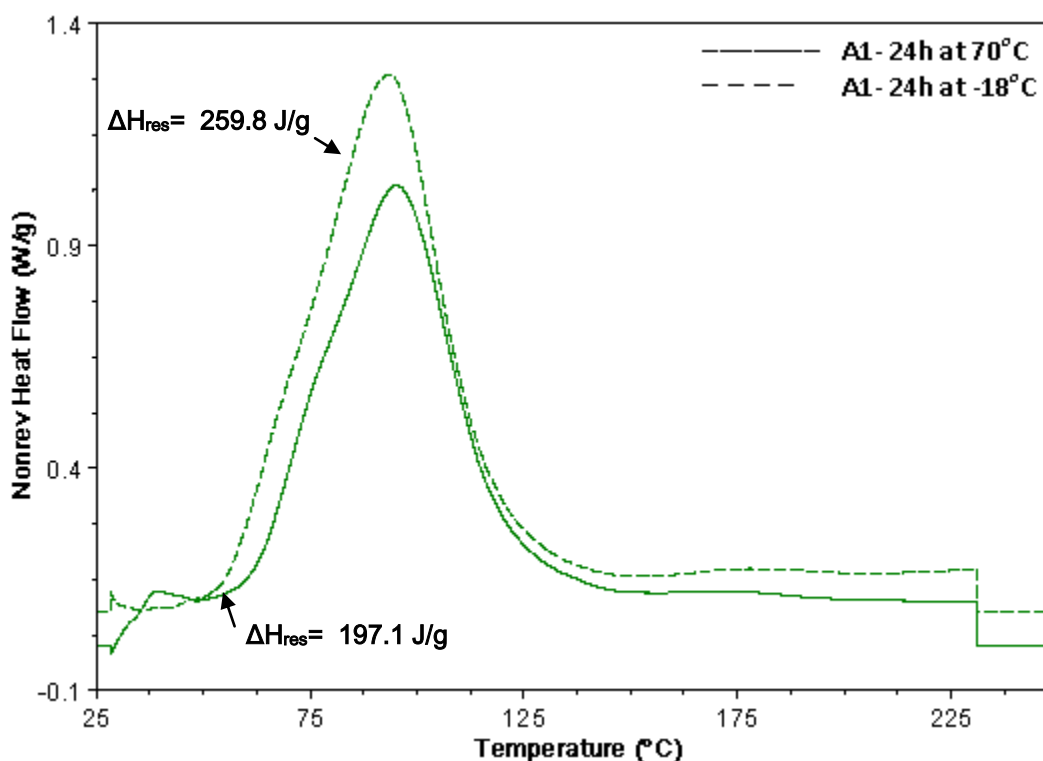
$$\alpha_{nano} = 1 - \left( \frac{H_{blend}}{H_{pure\ resin}} \right) \quad (4-9)$$

where,  $H_{blend}$  is the heat of reaction of the nano-charged blend and  $H_{pure\ resin}$  the heat of reaction for the pure resin, both at 70°C and at the same dwell time. Figure 4-10 shows the results of two MDSC tests of the sonicated blend (A1) maintained at -18°C and 70°C during 24 hours. It can be seen that the residual heat of reaction after thermal exposure has decreased by 10% at -18°C and by 17.6% at 70°C. This clearly indicates the influence of the nanoclays on the cure reaction of the unsaturated polyester resin. Table 4-3 presents the resulting degree of cure  $\alpha_{nano}$  after exposing the nano-composites at these temperatures.

**Tableau 4-3: Storage temperature influence on nano-charged resin using HSM and sonication dispersion techniques.**

Isothermal Temperature (°C)	Dwell Time (h)	Pure resin		Sonication A1		HSM B1- 5 Passes	
		H <sub>res</sub>	ΔH <sub>res</sub>	H <sub>res</sub>	α <sub>nano</sub> <sup>1</sup>	H <sub>res</sub>	α <sub>nano</sub> <sup>1</sup>
		(J/g)	(J/g)	(J/g)	(%)	(J/g)	(%)
-18	24	279.8	-	259.7	6.5	273.1	4.4
70	1					224.6	18.4
	1.5					214.2	21.5
	2					166.7	38.5
	6	260.1	19.7	214.7	14.4		
70	12	243.6	36.2	206.9	15.1		
70	24	239.3	40.5	197.1	17.6		

<sup>1</sup>Calculation based on ΔH<sub>res</sub> of the corresponding pure resin storage



**Figure 4-10: Heat of reaction of the sonicated 3%wt C30B nano-charged resin exposed at 70°C and maintained at -18°C in freezer (control) for 24h. Catalyst added to the mix just before M-DSC analysis.**

As for the HSM blend (B1), this catalytic effect of nanoclays is much important. The degree of cure  $\alpha_{nano}$  reaches 18% after 1h of exposition and 38.5% after 2h at 70°C. After this point the resin gels and is no longer possible to add the catalyst. The differences in cure reaction between the (A1) and (B1) blends can be attributed to an increased exfoliation of the HSM blend. This catalytic effect of nanoclay platelets is probably due to the existence of attractive forces between the clay and the polymer matrix. The cation-exchange capacity of the nanoclay influences the cure reaction. This acceleration is induced by the alkylammonium ions contained in the surface treatment of the nano-charges [85].

Figure 4-11 shows the results of the measured degree of cure  $\alpha_{nano}$  for (A1) and (B1) blends as a function of exposition time at 70°C. A phenomenological autocatalytic model was used to model



the cure reaction of both blends. The degree of cure was evaluated by an  $n^{\text{th}}$ -order model as follows [96, 97].

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_A \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4-10)$$

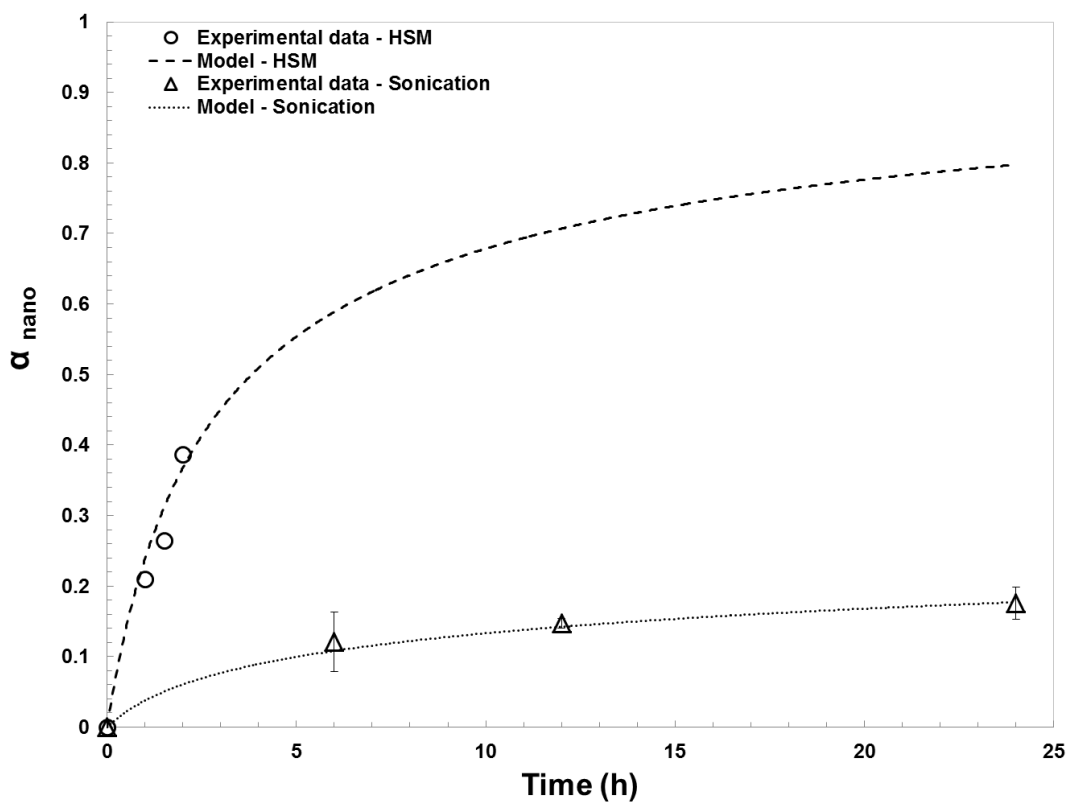
where  $\alpha$  is the degree of polymerization,  $n$  the reaction order and  $K_A$  the rate constant given by an Arrhenius temperature dependence defined as:

$$K_A = K_0 \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (4-11)$$

where  $K_0$  is the Arrhenius constant,  $E_A$  is the activation energy and  $R$  is the ideal gas constant. Equations (4-10) and (4-11) are widely used to model the cure of many polymer systems such as polyester and epoxies. This model is used on the assumption that only one kind of reaction may represent the whole cure process [96]. The parameters of the proposed cure kinetics model were obtained by fitting the experimental data extracted from M-DSC tests and presented in Table 4-3. The coefficients of the two models are shown in Table 4-4. As illustrated in Figure 11, there is a good agreement between the M-DSC experiments and the proposed models. This indicates that an autocatalytic reaction of the polymer can be started due to the presence of nanoclay particles. Moreover, these results demonstrate that the degree of exfoliation accelerates the autocatalytic cure reaction. It is then concluded that the exfoliation of MMT changes the cure rate of the UP resin tested on this work. Similar results were reported in the past for epoxy resins [147]. This could also indicate that the interfacial region between the clay and the polymer may dominate the properties of the blend.

**Tableau 4-4: K and m constants of the autocatalytic model for UP resin/nanoclay systems depending on the dispersion method.**

T=70°C	Sonication Model	HSM Model
$K_A$ (1/min)	0.000875	0.00575
<b>n</b>	16.5	2.7



**Figure 4-11: Modelling of conversion-time curves for sonicated and HSM blends. Experimental data comes from M-DSC analyses. Fitting curves are polynomial.**

## 4.6 Conclusion

The scope of this work was to study the nanoclays dispersion in an UP resin and by means of three different mixing techniques. Rheology tests based on simple shear and SAOS experiments revealed the differences between the manual mixing, sonication and high shear mixing techniques. Notably, the shear thinning behavior is a result of the morphological change of the blend due to the rearrangement of the silicate nanoclays. Furthermore the intercalated and exfoliated structure has shown a gel-like structure of high shear mixed blends. This is however a weak gel since  $\tan \delta$  is in the order of  $10^{-1}$ . This gel-like structure is a direct consequence of the interaction between the polymer and the nano-platelets leading to the creation of a 3D-network in the liquid.

The high shear mixing has the highest elastic modulus (100 Pa) and initial viscosity (up to 250 Pa.s compared to other mixing techniques. However, the viscosity decreases at high shear rate due to the reorientation of the nanoclays. The viscosity reaches 2 Pa.s at high shear which makes it possible to process the blend by RTM. The dispersion was also verified by SEM microscopy showing agglomerates of 10 microns for the manual mixing and less than 1 micron for the high shear technique. The nanoclays seem also to have a catalyst effect on the resin system, showing a reduction of the gel time due to their exfoliation state. The neat resin showed a gel time of 45 minutes whereas the 10 passes HSM blend jellified at around 3 minutes. This phenomenon has to be taken into account for proper composites molding. The DSC study confirms the catalytic effect of the nanoclays showing a degree of cure of 38.5% for the high shear mix after 2 hours of exposition at a 70°C.

This study illustrates how well dispersed nanoclays in UP resin bring many interesting structural changes in the polymer matrix. This work also shows that processing may be achievable since the time to orient the nanoparticles in the direction of fluid flow is within seconds and the restructuration to their initial random disorganized structure takes few minutes. Future work will focus on the use of HSM technique for manufacturing biocomposite parts improved by nanoclay reinforcing of the bioresin.

## 4.7 Acknowledgments

The authors acknowledge the support provided by the Chair of High Performance Composite (CCHP) and the Center for Applied Research on Polymers and Composites (CREPEC). The financial contribution of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) is also greatly appreciated.

## 4.8 References

- [3] A. J. Kinloch, A. C. Taylor, "The mechanical properties and fracture behaviour of epoxy-inorganic microand nano-composites," *Journal of Materials Science*, vol. 41, pp. 3271-97, 2006.
- [5] S. Sinha Ray, M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
- [11] D. Dean, A. M. Obore, S. Richmond, E. Nyairo, "Multiscale fiber-reinforced nanocomposites: Synthesis, processing and properties," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 2135-42, 2006.
- [13] L. Joong-Hee, L. Li-Yu, H. Chang-Eui, Y. Gye-Hyoung, S. G. Advani, "Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 2116-25, 2006.
- [23] Y. Zhong, S.-Q. Wang, "Exfoliation and yield behavior in nanodispersions of organically modified montmorillonite clay," *Journal of Rheology*, vol. 47, pp. 483-495, 2003.
- [24] S. Sinha Ray, "Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 12, pp. 811-842 2006.
- [26] I. Ortega, "Fabrication et caracterisation de nanocomposites a matrice epoxy," M.Sc.A dissertation, Mechanical Engineering, Ecole Polytechnique, Montreal, 2008.

- [51] C. Mobuchon, P. J. Carreau, M.-C. Heuzey, "Structural analysis of non-aqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow," *Journal of Rheology*, vol. 53, pp. 1025-1048, 2009.
- [52] C. Mobuchon, P. J. Carreau, M. C. Heuzey, N. K. Reddy, J. Vermant, "Anisotropy of nonaqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow," *Journal of Rheology*, vol. 53, pp. 517-38, 2009.
- [61] C.-k. Lam, K.-t. Lau, H.-y. Cheung, H.-y. Ling, "Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites," *Materials Letters*, vol. 59, pp. 1369-1372, 2005.
- [73] R. Krishnamoorti, K. Yurekli, "Rheology of polymer layered silicate nanocomposites," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, pp. 464-470, 2001.
- [74] F. A. Morrison, *Understanding Rheology*. New-York Oxford University Press, 2001.
- [75] R. Krishnamoorti, J. Ren, A. S. Silva, "Shear response of layered silicate nanocomposites," *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, pp. 4968-4973, 2001.
- [76] A. Lele, M. Mackley, G. Galgali, C. Ramesh, "In situ rheo-x-ray investigation of flow-induced orientation in layered silicate--syndiotactic polypropylene nanocomposite melt," *Journal of Rheology*, vol. 46, pp. 1091-1110, 2002.
- [77] J. Ren, A. S. Silva, R. Krishnamoorti, "Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 3739-3746, 2000.
- [82] R. Prasad, V. Pasanovic-Zujo, R. K. Gupta, F. Cser, S. N. Bhattacharya, "Morphology of EVA based nanocomposites under shear and extensional flow," *Polymer Engineering & Science*, vol. 44, pp. 1220-1230, 2004.
- [84] E. Ruiz, C. Billotte, "Predicting the cure of thermosetting polymers: The isoconversion map," *Polymer Composites*, vol. 30, pp. 1450-1457, 2009.
- [85] O. Becker, Y.-B. Cheng, R. J. Varley, G. P. Simon, "Layered silicate nanocomposites based on various high-functionality epoxy resins: The influence of cure temperature on

- morphology, mechanical properties, and free volume," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 1616-1625, 2003.
- [86] O. Becker, G. P. Simon, R. J. Varley, P. J. Halley, "Layered Silicate Nanocomposites Based on Various High-Functionality Epoxy Resins: The Influence of an Organoclay on Resin Cure," *Polymer Engineering and Science*, vol. 43, pp. 850-862, 2003.
- [87] B. Gholizadeh, A. Arefazar, J. Barzin, "Polycarbonate/polyamide 6/nanoclay ternary nanocomposite membranes: Preparation, characterisation, and gas separation properties," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 17, pp. 181-187, 2009.
- [88] W. K. Goertzen, X. Sheng, M. Akinc, M. R. Kessler, "Rheology and curing kinetics of fumed silica/cyanate ester nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 48, pp. 875-883, 2008.
- [96] E. Ruiz, F. Trochu, "Thermomechanical Properties during Cure of Glass-Polyester RTM Composites: Elastic and Viscoelastic Modeling," *Journal of Composite Materials*, vol. 39, pp. 881-916, May 1, 2005 2005.
- [97] E. Ruiz, F. Waffo, J. Owens, C. Billotte, F. Trochu, "Modeling of Resin Cure Kinetics for Molding Cycle Optimization," in *Flow Processes in Composite Materials (FPCM-8) Int. Conf*, Ecole des Mines de Douai, France 2006.
- [98] R. Wagener, T. J. G. Reisinger, "A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites," *Polymer*, vol. 44, pp. 7513-18, 2003.
- [99] F. Trochu, E. Ruiz, V. Achim, S. Soukane, "Advanced numerical simulation of liquid composite molding for process analysis and optimization," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 890-902, 2006.
- [100] A. H. BK. Kandola, D. Price, *Nanocomposites, Fire Retardant Materials* vol. Chapter 6.
- [107] S. Zainuddin, M. V. Hosur, Y. Zhou, A. Kumar, S. Jeelani, "Durability study of neat/nanophased GFRP composites subjected to different environmental conditioning," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 3091-3099, 2010.

- [108] S. Lakshminarayanan, B. Lin, G. A. Gelves, U. Sundararaj, "Effect of clay surfactant type and clay content on the rheology and morphology of uncured Fluoroelastomer/ clay nanocomposites prepared by melt-mixing," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, pp. 3597-3604, 2009.
- [109] L. Botta, R. Scaffaro, F. P. L. A. Mantia, N. T. Dintcheva, "Effect of different matrices and nanofillers on the rheological behavior of polymer-clay nanocomposites," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 344-355, 2010.
- [110] S. Abend, G. Lagaly, "Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions," *Applied Clay Science*, vol. 16, pp. 201-227, 2000.
- [134] Y. Rao, T. N. Blanton, "Polymer Nanocomposites with a Low Thermal Expansion Coefficient," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 935-941, 2007.
- [135] I. Ortega, C. Billotte, E. Ruiz, "Thermo-Mechanical and Rheological Characterization of Various Epoxy-Based Nanocomposites for High Performance Composites," in *4th International Symposium on Polymer Nanocomposites Science and Technology*, Montreal, Quebec, 2007.
- [136] J. Ren, B. F. Casanueva, C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti, "Disorientation kinetics of aligned polymer layered silicate nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 4188-4194, 2003.
- [137] D. H. Yu, B. Wang, Y. Feng, Z. P. Fang, "Investigation of free volume, interfacial, and toughening behavior for cyanate ester/bentonite nanocomposites by positron annihilation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, pp. 1509-1515, 2006.
- [138] G. Choudalakis, A. D. Gotsis, H. Schut, S. J. Picken, "The free volume in acrylic resin/laponite nanocomposite coatings," *European Polymer Journal*, vol. 47, pp. 264-272, 2011.
- [139] F. Roman, S. Montserrat, J. M. Hutchinson, "On the effect of montmorillonite in the curing reaction of epoxy nanocomposites," Van Godewijkstraat 30, Dordrecht, 3311 GZ, Netherlands, 2007, pp. 113-118.

- [140] E. Ruiz, F. Trochu, "Multi-criteria thermal optimization in liquid composite molding to reduce processing stresses and cycle time," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 913-924, 2006.
- [141] K. C. Cole, J. J. Hechler, D. Noel, "A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy/amine thermosetting resins. 2. Application to a typical system based on bis[4-(diglycidylamino)phenyl]methane and bis(4-aminophenyl) sulfone," *Macromolecules*, vol. 24, pp. 3098-3110, 1991.
- [142] T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, "Epoxy self-polymerization in smectite clays," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, pp. 1005-1010.
- [143] F. Bensadoun, N. Kchit, C. Billotte, S. Bickerton, F. Trochu, E. Ruiz. (2011, *A Study of Nanoclay Reinforcement of Bio-Composites made by Liquid Composite Molding*.
- [144] C. H. Dan, M. H. Lee, Y. D. Kim, B. H. Min, J. H. Kim, "Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites," *Polymer*, vol. 47, pp. 6718-6730, 2006.
- [145] M. Hamdine, M.-C. Heuzey, A. Bégin, "Effect of organic and inorganic acids on concentrated chitosan solutions and gels," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 37, pp. 134-142, 2005.
- [146] M. Hayaty, M. H. Beheshty, M. Esfandeh, "A new approach for determination of gel time of a glass/epoxy prepreg," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 120, pp. 1483-1489, 2011.
- [147] W.-B. Xu, S.-P. Bao, S.-J. Shen, G.-P. Hang, P.-S. He, "Curing kinetics of epoxy resin–imidazole–organic montmorillonite nanocomposites determined by differential scanning calorimetry," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, pp. 2932-2941, 2003.



## CHAPITRE 5    EPIC SAIL, UN BATEAU ÉCOLOGIQUE

La dernière étape de ce projet de maîtrise consiste en la fabrication d'un bateau miniature par infusion, en biocomposite avec des propriétés améliorées. L'un des buts est d'obtenir un biocomposite plus performant et aux propriétés ignifuges améliorées. Il est également question de connaître l'étendue des possibilités qu'amène l'utilisation de produits verts agencés à des nanoparticules en utilisant le fruit des études précédentes (Chapitres 3 et 4) sur la fabrication SCRIMP et les techniques de mélange permettant d'obtenir de meilleures interactions entre le renfort naturel, la résine biologique et les nanoargiles. Dans les sections suivantes, la caractérisation préliminaire des propriétés mécaniques et ignifuges sera exposée suivi de la mise en œuvre des pièces du bateau.

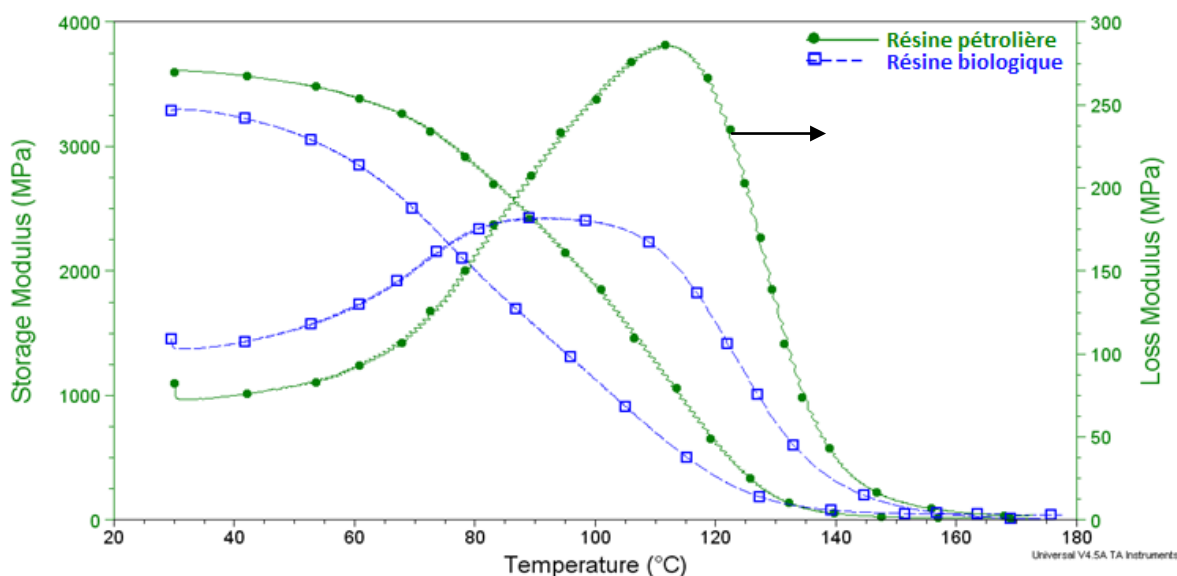
### 5.1 Études préliminaires

#### 5.1.1 *Propriétés mécaniques des biocomposites*

Les tests préliminaires ont été réalisés sur un laminé 30 cm par 30 cm constitué de 8 couches de jute ainsi que sur une combinaison de lin et de jute (3 couches lin - 2 couches jute - 3 couches lin), afin d'évaluer les performances mécaniques des biocomposites. Ces biocomposites ont été fabriqués selon la méthode SCRIMP en combinant une résine biologique contenant 12% de soja (*Envirez 86400*) et 3% massique de nanoargiles *Cloisite 30B*. Les nanoparticules ont été dispersées selon le procédé de sonication (méthode A1 – chapitre 3). Les caractéristiques mécaniques en flexion des échantillons ont été étudiées avec l'analyseur DMA Q800. Les échantillons, 6 au total, ont été découpés de manière à ce que le premier échantillon soit situé près de la zone d'injection de la résine et le dernier près de la zone de l'évent. L'hypothèse de base est que les propriétés mécaniques de ces plaques nano-chargées auront tendance à diminuer entre le port d'injection et l'évent à cause du possible filtrage des nanoparticules par le renfort.

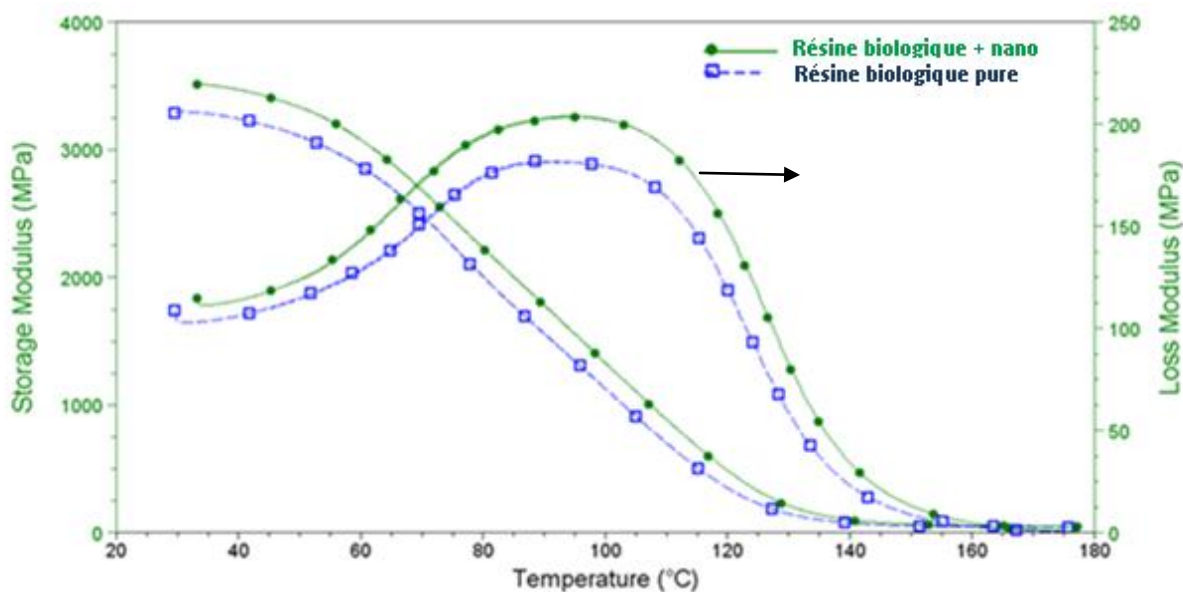
Une analyse a tout d'abord été réalisée sur la résine biologique seule non-chargée afin de déterminer l'impact éventuel de la substitution d'une partie de la résine par l'huile de soja sur les propriétés mécaniques. Le résultat comparatif des modules d'entreposage et de perte est illustré à

la Figure 5-1. Une diminution importante des modules est observée, notamment le module de perte de l'ordre de 35% et le module de conservation de 10%, ceci étant attribué donc à l'incorporation de l'huile de soja.



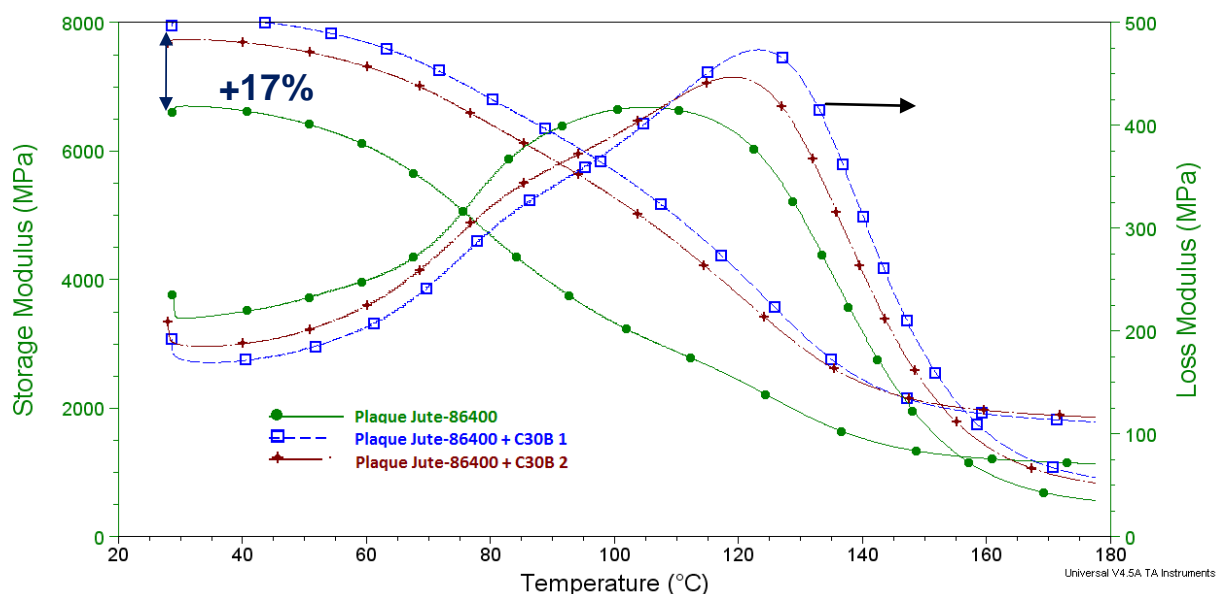
**Figure 5-1 : Comparaison des modules de conservation d'une résine pétrolière et d'une résine biologique.**

Cette perte des propriétés avait déjà été observée par certains chercheurs [14, 43], cependant, l'ajout des nanoparticules d'argile devrait compenser. Les échantillons de résine biologique pure ont donc été comparés à des échantillons de la même résine mais contenant des nanoargiles. Les courbes illustrant l'évolution des modules d'entreposage et de perte en fonction de la température à la Figure 5-2 montre une hausse de 16% du module de perte et 8% pour le module de conservation après l'ajout de seulement 1.75% massique de nanoargiles C30B. Ceci amène à la conclusion que l'ajout des nanoparticules compense en partie pour la perte des propriétés amenée par l'huile de soja.



**Figure 5-2: Analyse dynamique de la biorésine pure et chargée de 1.75%wt de C30B.**

Afin de vérifier la faisabilité de cette amélioration pour un composite renforcé de fibre naturelle, des plaques biocomposites contenant de la résine nano-chargée avec 1.75% massique de nanoargiles C30B ont été réalisées. Le résultat des analyses dynamiques est présenté à la Figure 5-3 et montre que l'addition de nanoparticules améliore de près de 17% le module de conservation  $G'$ . Cette valeur de  $G'$  est du même ordre de grandeur que celle attribuée précédemment à la résine nano-chargée (voir Figure 5-2). Ceci confirme donc l'hypothèse du renforcement probable de la structure de la matrice par l'addition des nanoargiles. Une baisse du module élastique  $G'$  de l'ordre de 10% a également été observée entre les échantillons pris au niveau du port d'injection et au niveau de l'évent (Figure 5-3). Il est donc probable qu'il y ait une filtration des nanoparticules par les fibres de jute.



**Figure 5-3: Analyse dynamique sur différentes des laminés de jute combiné à une matrice pure et nano-chargée.**

On note également que l'addition des nanoargiles a un effet catalytique sur les plaques de biocomposites. La température de transition vitreuse  $T_g$ , localisée ici sur la courbe par le point maximum du module de perte, augmente de près de 20% pour les plaques de juste nano-renforcé comparativement à la plaque biocomposite. Cette augmentation de  $T_g$  est associée à l'ajout des fibres de jute puisque qu'à la Figure 5-1 l'on remarque une baisse de cette valeur après l'ajout de l'huile de soja dans la composition de la résine et aussi par le fait que cette valeur n'a pas variée après l'addition des nanoparticules (Figure 5-2).

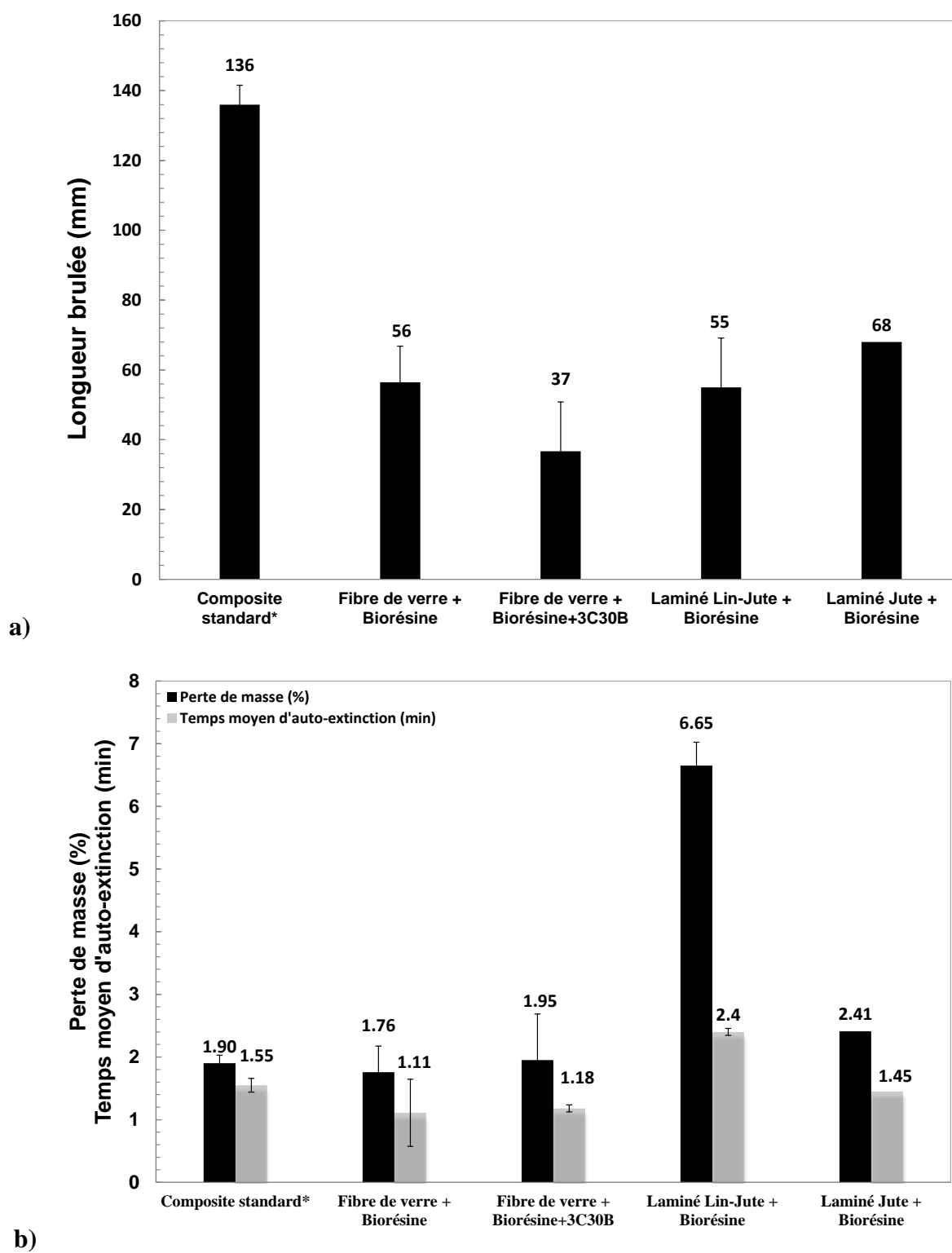
## 5.1.2 Propriétés ignifuges des bionanocomposites

### 5.1.2.1 Test de combustion verticale

Dans le domaine des composites, le « *60s Vertical Burn test* » est l'analyse la plus représentative des attentes de l'industrie en matière de propriétés ignifuges. Ce test consiste en l'observation du temps d'auto-extinction de la flamme, donc la capacité du matériau d'arrêter la propagation du feu. Ces résultats d'inflammabilité des plaques biocomposites, renforcées de fibre de verre ou de fibre naturelles de jute sont illustrés à la Figure 5-6a et l'utilisation de la biorésine se traduit par

une nette amélioration de la longueur brûlée. De manière détaillée, la substitution de la résine pétrolière par de la résine à base d'huile de soja a permis de réduire de près de 60% la longueur brûlée pour un renfort de fibre de verre. L'ajout de 3% massique de C30B réduit encore cette longueur de 35% (56 à 36 mm). Ce résultat peut s'expliquer de par l'amélioration des propriétés barrières conférée par l'addition des nanoargiles. Celles-ci ont tendance à ralentir la production des gaz de combustion et par conséquent, la propagation de la flamme [63, 106]. Les dégâts seront donc moins importants pour un temps de combustion d'un même ordre de grandeur. Cependant, tel que l'illustre la Figure 5-6b, l'ajout de nanoargiles n'a pas d'effet notable sur le temps d'auto-extinction. Ce dernier est approximativement le même pour tous les échantillons excepté pour le laminé de biocomposite lin-jute-biorésine qui a subi une perte de masse quatre fois supérieure (6.65%) à celle du biocomposite de jute (2.41%). Il a été remarqué lors des essais que la masse perdue était due à la désintégration totale du matériau sur toute la longueur brûlée.

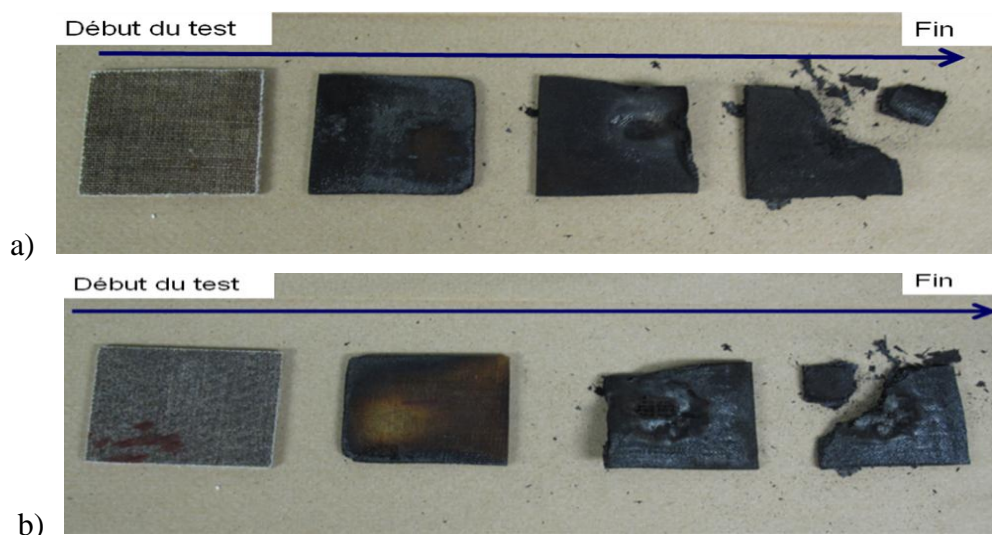
Les standards pré-requis de la norme, 15 secondes pour l'auto-extinction et un maximum de 152 mm pour la longueur brûlée, ont été partiellement atteints puisque que le temps de combustion est plus élevé. On peut toutefois conclure que de la résine biologique agit de manière synergique une fois combiné à des nanoargiles, ce qui a pour effet de ralentir et stopper la propagation de la flamme.



**Figure 5-4: Test de combustion verticale a) longueurs brûlées b) perte de masse totale et temps moyen d'auto-extinction.**

### 5.1.2.2 Test de densité de fumée

Ce test permet d'évaluer la quantité de fumée dégagée lors de la combustion du composite. Un premier essai, présenté à la Figure 5-4, illustre une destruction quasi-complète de l'échantillon de laminé lin-jute à la fin de l'expérience d'une durée totale de 4 min. Cette observation permet de comprendre le pourquoi de la perte de masse importante enregistrée lors du précédent test de combustion verticale pour le laminé en biocomposite car la destruction de l'échantillon est totale et ne permet donc pas de conclure quant à l'impact de la résine sur la génération de fumée enregistrée.



**Figure 5-5: Test de densité de fumée du laminé biocomposite a) côté supérieur b) côté flamme.**

## 5.2 Présentation des moules

L'application concrète du projet, présentée dans les prochaines sections, est la fabrication d'un modèle réduit d'un bateau de plaisance. Le moule inférieur, illustré à la Figure 5-5a, d'une largeur de 0.5 m, une longueur de 1.2 m et une profondeur de 0.15 m, est assez simple. Le moule supérieur (Figure 5-5b) a un niveau de complexité beaucoup plus important ayant notamment plusieurs angles de 90° qui peuvent rendre la fabrication et du démoulage de la pièce difficiles. Cette pièce s'imbrique dans le moule inférieur lors de l'assemblage finale et a donc les mêmes

dimensions. La stratégie d'infusion, ainsi que l'assemblage sont décrits dans les prochaines sections. Il est important de noter que la fibre de jute est utilisée comme média de dispersion au centre du laminé pour accélérer la fabrication.



**Figure 5-6: Moules du bateau *Epic Sail* : a) moule inférieur b) moule supérieur.**

Les matériaux de base utilisés pour la fabrication sont les suivants :

- Résine biologique *Envirez* Q11500 INF avec 9% de soja
- Ligne de vide et spirales de diffusion de la résine de 3/8''
- Feutre de drainage (*breather*)
- Laminé : tissés de lin et de jute
- Nanoparticules *Cloisite* 30B à une proportion de 3%wt



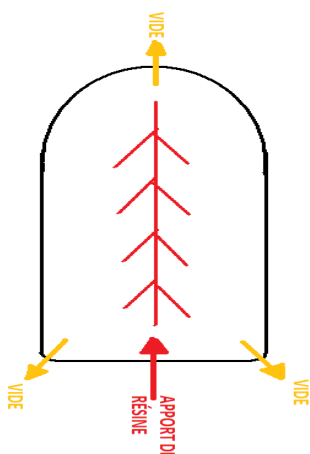

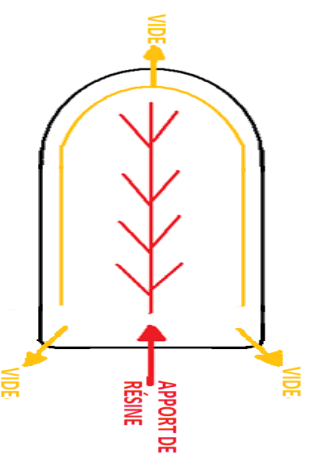

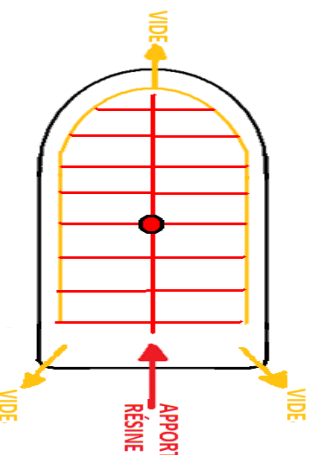

### **5.3 Stratégie d'infusion SCRIMP**

La préparation des moules pour l'infusion est similaire à celle des plaques rectangulaires fabriquées pour de l'étude. Lors du drapage, les couches de tissus doivent à se chevaucher à certains endroits pour éviter que les fibres ne se plient dans les coins et sur les bords. Ces coupes sont faites à des endroits stratégiques et différents sur chaque couche pour éviter de créer un défaut au même endroit. Avant de draper la première couche de tissu, une couche d'adhésif communément appelé «*gel coat*» est apposée afin que la première couche de fibre puisse adhérer correctement au moule. Il faut que cette première couche soit parfaitement posée pour des questions notamment esthétiques car elle est la partie visible du bateau.

#### **5.3.1 Infusion du moule inférieur**

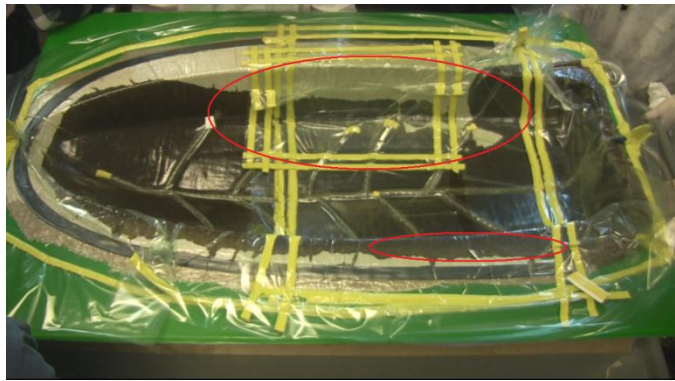
Avant de procéder à la fabrication de la première pièce du bateau en biocomposite, plusieurs stratégies ont été développées. Le Tableau 5-1 présente les stratégies d'infusion qui ont été utilisées pour le moule supérieur et celle-ci sont également détaillées dans les sections qui suivantes.

Tableau 5-1 : Stratégies d'infusion pour le moule inférieur.

<div>Stratégie I</div> <div>Bionanocomposite (3%wt C30B)</div>	 	<div>Stratégie II</div> <div>Bionanocomposite (3%wt C30B)</div>	 	<div>Stratégie III</div> <div>Biocomposite</div>	 
<div>Structure fibreuse/Matrice</div> <div>3 lins-2 jutes-3 lins/<i>EnvirezQ86400</i></div> <div>Catalyseur/inibithueur (phr)</div> <div>1 -0.4</div> <div>Temps d'infusion prévue</div> <div>25 min</div>	<div>Structure fibreuse/Matrice</div> <div>3 lins-2 jutes-3 lins/<i>EnvirezQ86400</i></div> <div>Catalyseur-inibithueur (phr)</div> <div>1 -0.7</div> <div>Temps d'infusion prévue</div> <div>25 min</div>	<div>Structure fibreuse/Matrice</div> <div>2 lins-1 jute-2 lins/<i>EnvirezQ11500</i></div> <div>Catalyseur-inibithueur (phr)</div> <div>1 -0</div> <div>Temps d'infusion prévue</div> <div>5 min</div>			

### 5.3.1.1 Stratégie I

La première technique d'infusion du Tableau 5-1 implique l'utilisation de trois événements et d'un port d'injection de résine connecté à un réseau d'arborescence constitué de tubes spiralés (en rouge) de 3/8'' de diamètre. Il est primordial que la distance entre chaque pointes d'arborescence et le rebord du moule soient identiques, afin d'obtenir une vitesse d'infusion constante. Dans cette stratégie, le port d'injection est situé à l'extrémité droite du moule (côté à 90°), plutôt que sur la partie supérieure, ce afin d'éviter l'accumulation de résine par gravité dans la partie inférieure de la pièce. Les événements dans la partie droite de la figure ont été posés au centre du laminé, afin de créer l'aspiration directement dans le média de diffusion qui est la fibre de jute. Étant donné la grande dimension de la pièce, il était nécessaire d'avoir un temps de gélification de la résine suffisamment élevé pour éviter que la polymérisation ne se produise avant la fin de l'infusion. Des évaluations des temps de gel ont été réalisées au préalable afin d'évaluer le temps de gel idéal et ainsi évaluer la quantité précise d'inhibiteur qui sera éventuellement nécessaire pour ralentir au besoin la polymérisation.



**Figure 5-7: Infusion du premier bateau - 20 min après de début de l'infusion.**

Lorsque la mise au vide a été réalisée, le sac à vide (*bagging*), qui manquait d'élasticité, s'est perforé. Il a donc fallu y pratiquer une incision et le doubler dans les coins afin d'assurer la mise à plat des renforts dans le fond du moule. Cette étape est critique, puisque dans le cas où le *bagging* ne se colle pas correctement aux parois, une accumulation de résine à la base de la pièce sera visible. Cette première infusion n'a pas été un succès car d'importantes zones sèches sont

apparues sur les côtés du bateau. La Figure 5-7 montre les côtés ne sont complètement infusés à cause du manque de succion causé par l'obstruction des tubes de vide posé à l'intérieur du laminé. Afin remédier à ce problème, des trous furent percés dans le *bagging* pour injecter de la résine à l'aide d'une seringue, cette technique est largement utilisé dans l'industrie du bateau. Comme le trou créé n'a pu être parfaitement scellé, le vide n'a pas pu être total. Afin de garder une certaine pression à l'intérieur du moule, il a fallu utiliser la pompe à vide, ce qui a pour effet d'aspirer la résine. La pièce résultante contenait donc beaucoup de zones avec peu de résine en surface. De même comme la pression de vide était insuffisante, des fibres sur les bords du bateau se sont repliées affectant le fini de la surface (voir Figure 5-7).



**Figure 5-8: Pliure des fibres causée par le manque de pression.**

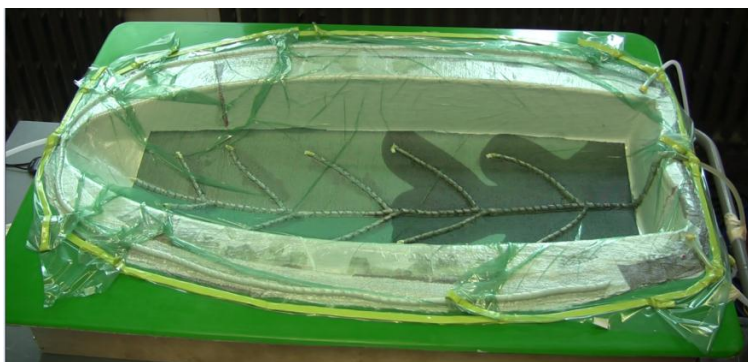
Également, des zones pauvres en résines sont apparues sur la surface externe de la pièce (voir Figure 5-8 cercles rouges). Cette complication est causée par la colle utilisée pour le drapage des fibres de lin qui imperméabilise les fibres et leur bonne imprégnation.



**Figure 5-9: Vue de certains défauts sur le dessous du bateau.**

### 5.3.1.2 Stratégie II

Certaines modifications furent apportées au niveau de la seconde technique d'infusion (voir Tableau 5-1). Les tubes en spirales ont été attachés au port de vide à l'avant du bateau et parcourent les côtés du bateau. Ces tubes en spirale sont entourés d'un feutre de drainage (*breather*), qui freine la succion de la résine lorsque celle-ci arrive à la hauteur des tubes, l'air est alors aspiré tandis que l'apport de résine est ralenti. De plus, les événements se trouvant dans les coins du bateau ne furent pas posés au milieu du laminé comme lors de la première infusion, ceci afin d'éviter que les fibres ne bouchent les tuyaux. Finalement, contrairement à la stratégie I, les arborescences dans le réseau d'injection de la résine furent placées dans la direction de l'infusion. Cette orientation est plus cohérente et évite ainsi à la résine de revenir en arrière lors de son infusion. Étant donné les difficultés rencontrées avec le premier sac à vide lors de la première infusion, il fut décidé d'en utiliser un plus flexible. Également, un média de diffusion et de dispersion furent utilisés afin d'accélérer l'infusion et d'éviter les zones sèches apparues lors de la première infusion.



**Figure 5-10: Infusion de la seconde pièce 2 min après de début de l'infusion.**

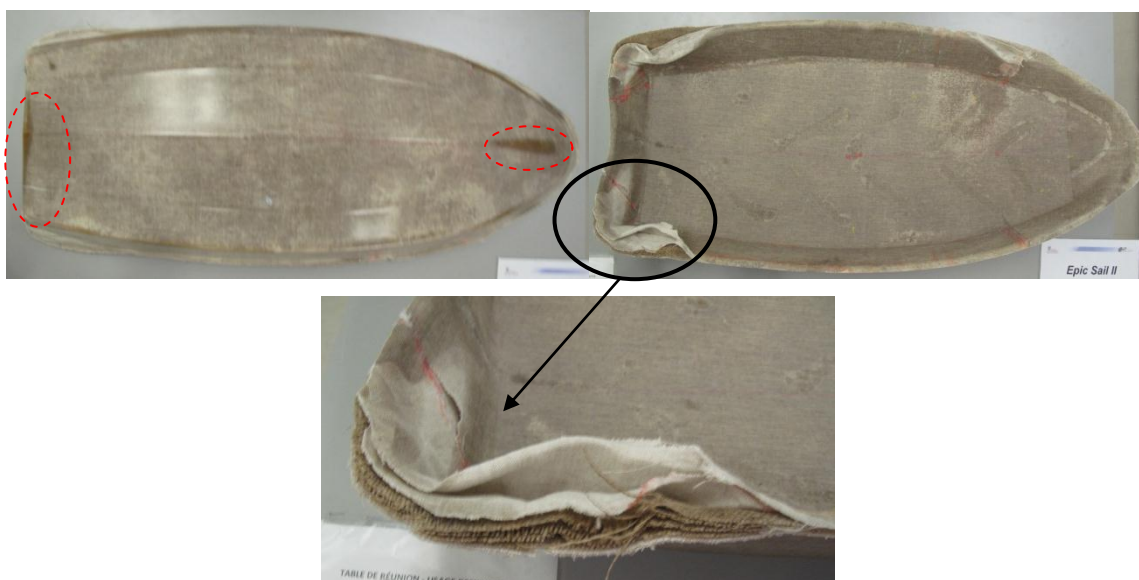
Dès les premières minutes de l'infusion (Figure 5-9), la dispersion de la résine présente une symétrie et la différence apportée par la nouvelle matrice de diffusion est importante. Cependant, le nouveau sac à vide était, dans ce cas-ci, trop flexible et s'est percé peu après le début de l'infusion. Il demeura toutefois intact lors du test de vide pré-infusion qui dura plus d'une heure. Plusieurs trous se créèrent le long des tubes en spirale, créant une perte de vide et l'apparition de porosités dans la matrice étant donné l'apport d'air dans le système fermé. De plus, puisque ce



film était trop élastique (500% de déformation élastique), il vint bloquer les tubes de vide, empêchant la diffusion de la résine dans les coins du bateau. Un film de vide supplémentaire a donc été ajouté à la base du moule (voir Figure 5-10) pour limiter les fuites et ainsi maintenir le vide afin de compenser pour les deux ports bloqués (cercles rouges). Des zones sèches sont présentes près des deux ports de vide. Étant donné la gélification prématurée de la résine, l'infusion complète de pièce n'a pas été possible. Une accumulation de résine est visible à la Figure 5-11 (cercles rouges) ainsi qu'une délamination des zones non-imprégnées.



**Figure 5-11: Photo du moule après l'infusion et l'ajout d'un second sac à vide.**



**Figure 5-12: Pièce finale et défauts.**

### 5.3.1.3 Stratégie III

Cette stratégie a été développée et optimisée par un groupe d'étudiants du cycle supérieur dans le cadre de leur projet de cours MEC6318 [148] et a été reprise pour réaliser la troisième et dernière fabrication du moule inférieur. En tenant compte des résultats obtenus avec les précédentes stratégies, ils ont simulé, avec l'aide du logiciel PAM-RTM, le temps de remplissage et l'emplacement des ports de vide et d'injection. Avec cette nouvelle méthode, les spirales de diffusion de la résine sont placées (voir les éléments en dans le schéma au Tableau 5-1) perpendiculairement à la ligne centrale. Le port d'injection est situé au centre du bateau et les lignes perpendiculaires sont équidistantes afin d'uniformiser le remplissage du moule. Pour accélérer la fabrication, le nombre de couches de fibre a été réduit de huit à cinq, soit 2 couches de lin - 1 couche de jute - 2 couches de lin ainsi qu'une grille de dispersion placés au-dessus du tissus d'arrachage (*peel ply*) qui est lui-même placé au-dessus des fibres. Le diamètre des tuyaux d'injection et de suction a été également agrandi de 3/8 po à 1/2 po. Le temps de remplissage de la pièce était de 3 min 30, plus rapide que les résultats trouvés par simulation qui était de 5 min. Après la fabrication et le démoulage de la pièce, aucune zone sèche ou non imprégné n'était visible tel que l'illustre la Figure 5-12.

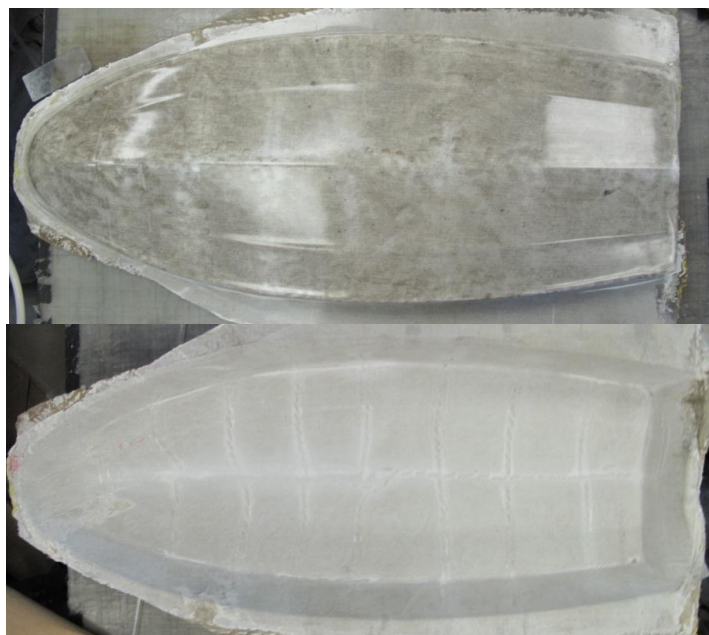


Figure 5-13: Pièce finale obtenue avec la stratégie III.

### 5.3.2 Infusion du moule supérieur

Le second moule ayant une géométrie plus complexe, un drapage par morceaux a été accompli. La stratégie d'infusion est presque similaire à la troisième stratégie du moule inférieur à seule différence que des lignes supplémentaires placées parallèlement à ligne centrale ont été ajoutées pour atteindre la zone des inserts (ligne pointillée à la Figure 5-13a). Les Figures 5-13 et 5-14 illustrent la stratégie mise en place pour le moule supérieur. La différence par rapport à la stratégie III est que l'injection de la résine se fait par le centre de la pièce (cercles rouge et noir au centre du schéma) à l'aide de deux ports distants de 50 cm. Également, les événements, au nombre de quatre, ont été placés aux extrémités symétriquement et connectés à la ligne de vide centrale (ligne jaune).

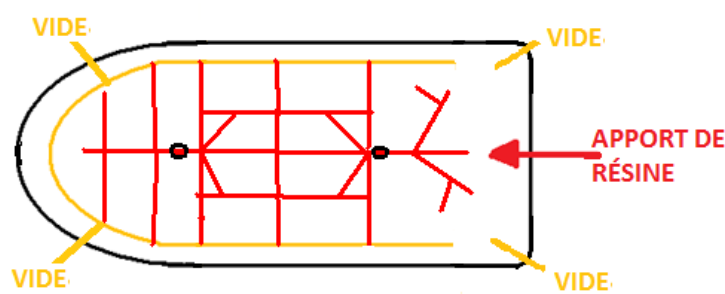


Figure 5-14: Stratégie III : schéma simplifié.

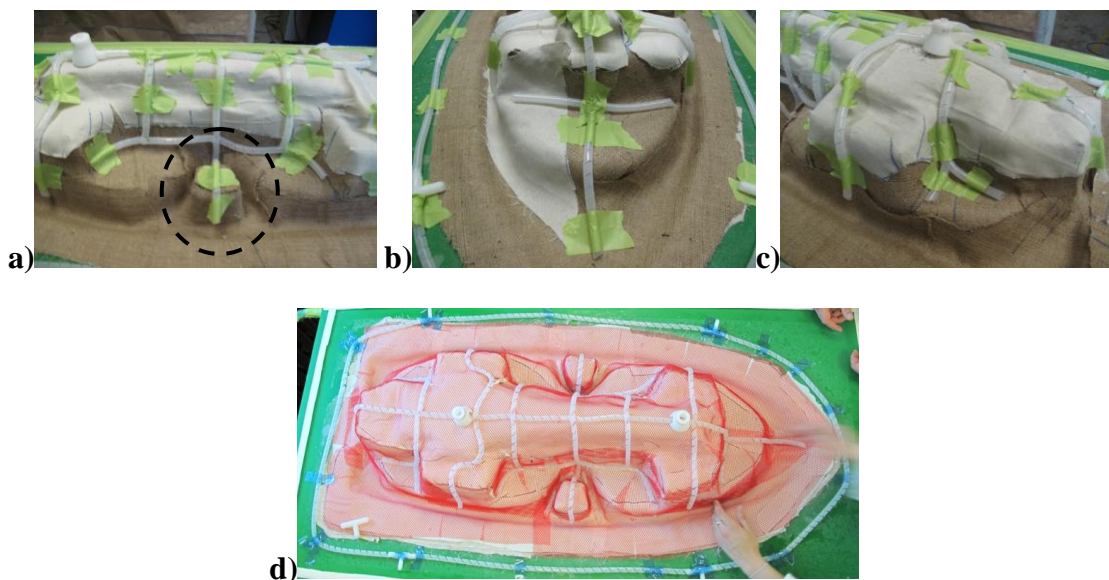


Figure 5-15: Simulation physique de la Stratégie III : a) côté insert b) côté avant de la pièce c) côté arrière d) vue globale.



Le principal défi de cette pièce est le drapage des fibres et dû à la complexité de la pièce, de nombreux chevauchements de tissus ont été faits pour renforcer les bords de la pièce. Cinq couche de lin et de jute constitue le laminé de biocomposite (2 lins-1 jute-2 lins) ainsi qu'une grille de dispersion placés au-dessus du tissus d'arrachage (*peel ply*) qui est lui-même placé au-dessus des fibres et le diamètre des tuyaux d'injection et de succion est de ½ po similairement à celui de la Stratégie III. Avant l'injection de la résine, de nombreuses précautions ont été prises pour éviter d'obtenir une accumulation de la résine à la base de la pièce. Notamment la mise en place d'une deuxième bande de scellant sut le contour de la pièce pour stabiliser la pression interne et consolider le montage. L'infusion s'est déroulée en 2 min 30 secondes et lors du démoulage, aucune zones sèche ni rugosités n'ont été détectée.



**Figure 5-16: Pièce finale supérieure du bateau.**

## 5.4 Assemblage final

Les deux pièces composant le bateau miniature ont été découpées puis assemblées par moulage contact (*hand lay-up*). Ce procédé est souvent utilisé pour la fabrication de faible volume pour de grandes pièces tel que la coque d'un bateau. Le principe est simple, il suffit de mettre en place manuellement sur les joints entre les deux pièces des fibres trempées dans la résine catalysée. Ce résultat est illustré à la Figure 5-17). Une fois ce processus accompli sur tout le contour du bateau, une pression est appliqué afin de maintenir le tout en place jusqu'à la polymérisation complète de la résine. L'assemblage finale est illustré à la Figure 5-18.



**Figure 5-17: Joints entre les deux pièces composant sur les parties planes.**



**Figure 5-18 : Assemblage final du bateau miniature *Epic Sail*.**



**Figure 5-19 : Pièce finale *Epic Sail IV*.**

## 5.5 Conclusion du chapitre

Cette dernière étape du projet a permis de passer de la théorie à la pratique afin d'obtenir un produit final, un bateau créé à base de biocomposites nano-chargées, qui simule une véritable fabrication à l'échelle industrielle. Les résultats des tests mécaniques réalisés avec un analyseur dynamique (DMA), ont montré qu'une faible proportion de nanoparticules permet de récupérer une partie des propriétés perdues après l'addition de l'huile de soja dans la composition de la matrice polyester. Quant aux essais poursuivis pour évaluer les propriétés ignifuges, ils ont démontrés que les biocomposites ont une pauvre résistance à la flamme. Cet aspect est l'un des plus important à considérer lors de la fabrication de pièces destinées à l'industrie du transport et une analyse approfondie est nécessaire afin d'améliorer cette caractéristique. Au niveau de l'infusion des pièces de bateau avec la méthode SCRIMP, les erreurs rencontrées ont permis l'optimisation continue de la stratégie de fabrication, en évitant de les répéter ultérieurement. Pour l'infusion de pièces à géométrie complexe, la validation par simulation des stratégies de fabrications plus élaborées est souhaitée afin de maximiser les chances de réussite.

## CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce projet de maîtrise recherche consistait à étudier l'amélioration des propriétés apportée par l'ajout de nano-feuillets d'argile à une résine polyester insaturée pour la fabrication de composites par un procédé d'injection sur renforts fibreux. L'objectif principal était donc d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et barrières de la matrice polymère, lui conférant ainsi un rôle de renforcement en plus de celui de simple agent liant. Le second objectif était l'utilisation de composants « verts », comme une résine biologique à base d'huile de soja et des renforts en fibres naturelles. L'attrait principal de ces matériaux est qu'ils permettent d'apporter une « conscience » plus écologiste aux pièces composites, en plus de fournir une alternative aux industriels qui souhaitent réduire leur dépendance aux produits à base de pétrole. Le processus de fabrication des nanocomposites est cependant complexe et nécessite donc une caractérisation approfondie préalablement à la mise en forme. Les propriétés finales des pièces nanocomposites dépendent en grande partie de la qualité de la dispersion des nanoparticules dans la matrice de résine. Dans le cadre de ce projet, trois techniques de dispersion ont été étudiées : le mélange manuel, la sonication et la dispersion à l'aide d'un mélangeur à haut taux de cisaillement (HSM). La première discussion présentée dans ce chapitre porte sur la caractérisation de la dispersion. Celle-ci est suivie de la fabrication et de la caractérisation des laminés nanocomposites. Finalement, la mise en œuvre d'un bateau miniature en bionanocomposites est abordée.

### 6.1 Caractérisation en rhéologie de la matrice nano-chargée

La caractérisation de la matrice nano-chargée en rhéologie permet d'évaluer de manière rapide et directe l'état de dispersion des nano-feuillets. Une dispersion optimisée se traduit par une augmentation importante de la viscosité initiale du mélange ainsi qu'un comportement non-Newtonien rhéofluidifiant important avec l'écoulement, dû à l'application d'un cisaillement. Les mélanges réalisés par sonication et surtout par HSM sont ceux qui ont donné les résultats les plus prometteurs. Notamment, la viscosité initiale est 1250 fois supérieure à une simple addition de charges nanométriques, cas du mélange manuel, et le comportement rhéofluidifiant, illustré par

une décroissance rapide de la viscosité avec le taux de cisaillement croissant, est très important. Ceci amène à conclure qu'une dispersion par HSM permet probablement l'exfoliation des feuillets de nanoargile dans la matrice polymère. Ceci est souhaitable pour une amélioration optimale des propriétés mécaniques. Cette structure est imputée aux forces attractives de Van der Waals et au mouvement Brownien qui permettent la création de liens entre les chaînes du polymère et la surface chimiquement modifiée des nanoparticules d'argiles. D'autres analyses réalisées en mode oscillatoire (SAOS) ont également démontré que les dispersions HSM présentaient une structure de type gel faible. Ceci est visualisé par un module élastique  $G'$  toujours légèrement supérieur au module visqueux  $G''$  qui ne varie pas avec l'augmentation de la fréquence. Il est donc possible de conclure que les interactions entre la matrice polymère et les nano-feuillets d'argile conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel. Ce type de structure permet une distribution égale des efforts mécaniques et favorise le transfert de charge. De plus, la distribution homogène et aléatoire des nano-feuillets d'argile permet de ralentir la propagation du feu grâce aux propriétés isolantes conférées par les nanoargiles qui agissent en tant qu'élément barrière. Une vérification par microscopie électronique de l'état de dispersion a confirmé l'absence d'agglomérats dans les mélanges dispersés par HSM.

## 6.2 Fabrication et propriétés des nanocomposites

La fabrication par les méthodes SCRIMP et RTM sont possible pour des viscosités maximales de la résine injectée de 1 et 10 Pa.s respectivement. Ceci a donc limité le choix du type de nanoargile ainsi que sa quantité dans la matrice polymère. Deux types de nanoargiles ont été retenus dans ce projet : la Cloisite 11B à 2% wt et 30B à 3% wt. À cause de la limite de viscosité, la fabrication des plaques composites a été réalisée avec les particules C11B dispersées par sonication. L'adaptation et la paramétrisation des deux méthodes de mise en forme a donc été nécessaire afin d'y inclure la matrice nano-chargée. Idéalement, une infusion doit se faire à vitesse constante afin de permettre une bonne imprégnation des fibres et ainsi limiter la formation de micro et macro-vides dans la pièce qui conduit à des défauts structurels. La vitesse d'infusion est étroitement liée à la pression de vide à l'évent qui est limitée entre -30 kPa et -70 kPa pour éviter l'évaporation du styrène présent dans la résine polyester insaturée de même que l'apparition de phénomènes capillaires à faible pression. Par ailleurs, afin de diminuer la

variabilité des résultats des essais mécaniques, une plaque en aluminium a été placée au-dessus des fibres afin d'uniformiser l'épaisseur du laminé et de ce fait, le taux volumique de fibres. Cette caractéristique est importante, puisque plus le composite est dense, plus le module de flexion et la contrainte ultime seront élevés.

La mise en œuvre des nanocomposites a permis de démontrer une amélioration globale des propriétés mécaniques du même ordre que celle obtenue préalablement pour les échantillons de matrice de résine nano-chargée. Il y a très peu de différences entre les méthodes RTM et SCRIMP, mais la rapidité de fabrication obtenue avec la première technique lui donne un avantage important dans l'éventualité d'une production à grand volume. D'autre part, la méthode SCRIMP permet une infusion plus uniforme et plus stable, donnant lieu à une faible variabilité des résultats des essais mécaniques.

Les essais mécaniques réalisés sur les biocomposites, fabriqués par infusion SCRIMP, ont également démontré que l'ajout d'une faible proportion massique de nanoargiles améliorent le module de flexion du même ordre que les composites renforcés de fibres de verre. Il est possible d'observer que la substitution de ces fibres synthétiques par des fibres de lin n'a pas eu d'incidence sur les interactions matrice-nanoargiles-renfort. De même, la baisse des propriétés mécanique due à la substitution d'une partie de la résine par de l'huile de soja entraîne une baisse des propriétés mécaniques et cette diminution est compensée par l'ajout de nanoargiles. Ceci est prometteur pour les mises en œuvre futures de biocomposites.

Lors de la caractérisation des propriétés ignifuges des composites renforcés de fibre de verre, une baisse de la production de fumée et de la perte de masse a été observée. Celle-ci est semblable à celle obtenue dans le cas des composites qui contiennent de l'ammonium polyphosphate (APP), un retardateur de flamme chimique couramment employé en industrie. Cependant, seulement 3%wt de nanoargiles ont été nécessaire pour égaliser ces performances. L'APP a le désavantage de fragiliser le composite, en plus du gain de masse important de l'ordre de 13% qu'il apporte, étant donné qu'il faut ajouter près de 30%wt pour atteindre les objectifs des normes ASTM et FAA. La substitution de la résine pétrolière par la résine polyester à base d'huile de soja a permis la diminution drastique de la production de fumée de 66%, de la perte de masse de 55% et la longueur brûlée d'environ 50% une fois combiné à des nanoargiles. Cette baisse est

potentiellement liée à l'apparition d'une couche de cendres qui permet d'isoler le composite du feu en plus de la synergie entre la matrice et renfort nanométrique.

La possibilité de mise en œuvre par injection de résines nano-chargées était le but principal de cette recherche. Il est donc essentiel de tenir compte des effets de la dispersion sur le comportement thermique et de bien comprendre les phénomènes structuraux internes qui régissent le matériau. À notre connaissance, la simulation en rhéologie d'un procédé de fabrication n'a jamais été faite auparavant. Cette technique innovatrice permet de prédire le comportement de la résine lors de son injection, afin d'en optimiser les paramètres de fabrication et d'obtenir un nanocomposite performant. Étant donné que la fabrication par le procédé RTM est limitée en terme de viscosité à un maximum de 10 Pa.s, les mélanges dispersés par HSM, dont la viscosité de la résine nano-chargée peut aller jusqu'à 250 Pa.s, ne sont donc pas moulables tel quels. L'utilisation de ce type de dispersion n'est donc envisageable que s'il est possible d'en abaisser la viscosité en dessous de 10 Pa.s. C'est dans cette optique qu'une simulation de mise en œuvre par RTM a été réalisée par l'entremise de la rhéologie. Il a été possible d'établir un parallèle entre ces deux éléments par l'augmentation subite du taux de cisaillement dû à l'injection de la résine dans le moule. En effet, lorsque que le cisaillement augmente brutalement, les nanoparticules s'alignent immédiatement dans le sens de l'écoulement, réduisant ainsi la viscosité du mélange vers de 2 Pa.s, dans la zone de moulabilité pour le procédé RTM. Cet état permet donc une imprégnation adéquate du renfort fibreux. Une fois le cisaillement arrêté, le mélange revient à l'état quasi-statique initial et la viscosité revient à la valeur de départ de 250 Pa. La structure initiale désorganisée des nanoargiles est retrouvée en quelques minutes seulement. Ce phénomène de recouvrance élastique permettant le retour à l'état exfolié est idéal puisqu'il maximisant les interactions renfort-matrice et optimisant ainsi les propriétés du nanocomposite qui sera fabriqué.

Cependant, le temps de recouvrance est limité par le temps de gélification de la résine nano-chargée. Dans le cas des mélanges HSM, le temps de gel est réduit de l'ordre de 66% par rapport à la résine pure. Également, plus le mélange est cisailé (augmentation du nombre de passes dans le HSM) et plus le temps de gel diminue dû à l'augmentation de la présence de feuillets individuels (exfoliation). Cette observation illustre un effet catalytique important traduisant cette la gélification prématurée de la matrice nano-chargée de même qu'une diminution de la chaleur de réaction durant la polymérisation, observée en calorimétrie à balayage différentiel. Cette

gélification est expliquée par la facilité avec laquelle les chaînes de polymères, déjà partiellement liées entre elles grâce aux nano-feuillets d'argile, se connectent pour former un réseau 3D réticulé à travers les différents sites de nucléation à la surface des nano-feuillets d'argile. Ce temps de gel a donc un impact direct sur la vitesse d'infusion, la température du moule et le mécanisme de polymérisation. Il est donc essentiel que ce temps de gel soit supérieur au temps de recouvrance élastique de la suspension et de permettre aux nanoparticules de revenir à leur état exfolié initial et d'ainsi maximiser les propriétés mécaniques et barrières.

### **6.3 Fabrication d'un bateau miniature en biocomposites**

Les travaux effectués sur les mélanges nano-chargés ainsi que leur mise en forme avait pour but de démontrer que leur addition dans un procédé LCM était viable. La caractérisation de leurs propriétés a permis de déterminer la plage d'utilisation pour de possibles applications dans l'industrie du transport. L'optimisation préliminaire sur des laminés a permis de développer des stratégies de fabrication par infusion simples et efficaces qui ont pu par la suite être transposées pour la fabrication de pièces à géométrie complexe telles qu'un bateau miniature. Fabriqué à base de composants verts, des renforts naturels de lin et de jute ainsi que d'une résine biologique nano-chargée, le bateau miniature « *Epic Sail IV* » est l'aboutissement de ce projet de maîtrise. Cette fabrication d'une pièce réelle a permis de mettre en avant toute l'évolution de la démarche expérimentale, allant de la caractérisation en rhéologie de la dispersion de la résine nano-chargée au développement des stratégies d'infusion. De plus, l'optimisation des paramètres de fabrication de la méthode SCRIMP a permis de fixer les bases des différentes stratégies d'infusion développées pour la fabrication du bateau miniature. Il a été observé que la qualité finale de la pièce dépendait fortement des matériaux utilisés pour la fabrication. Notamment, un sac à vide de qualité et une pression de compaction stable se sont avérés nécessaires afin d'éviter la fragilisation de la pièce par la création de zones sèches ou riches en résine ainsi qu'une variation de l'épaisseur. Finalement, les deux pièces qui composent ce bateau ont été assemblées par moulage contact en vue de futurs tests de flottabilité selon les normes nautiques.



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce projet a permis de combiner différentes expertises afin de développer un nanocomposite à base de résine polyester insaturée biologique nano-chargée de particules d'argile combiné à des renforts synthétiques ou naturels. L'objectif de départ, soit l'obtention d'une bonne dispersion des nanoargiles en vue de leur mise en forme par infusion, ont été atteints. Le principal défi de la mise en œuvre des nanocomposites est l'obtention d'une dispersion homogène idéalement exfoliée des nanoargiles dans la matrice. Cette optimisation des mélanges nano-chargés mène ultimement à une amélioration des propriétés mécaniques et barrières. Ce processus d'optimisation doit être poursuivi tout en gardant à l'esprit qu'il doit potentiellement être intégré à un procédé industriel. Le choix d'un équipement de dispersion capable de fournir l'énergie nécessaire à la réduction des agglomérats sans altérer les propriétés de la matrice était décisif pour relever ce défi. D'où la sélection stratégique des bains ultrasoniques et des mélangeurs à haut cisaillement déjà très utilisés dans l'industrie. En ce qui concerne la dispersion des nanoargiles, plusieurs améliorations restent à apporter notamment en ce qui concerne les propriétés mécaniques. Il est possible que l'augmentation du module de flexion ne soit pas optimale après l'addition des nanoargiles dû à l'agglomération ou la non-exfoliation des nano-charges. De plus, certaines techniques de mélange, comme les ultrasons, peuvent détruire les amas de nanoargiles en totalité.

Les analyses des différents systèmes nanoparticules/résine polyester insaturée, menées grâce à la rhéologie ont permis d'étudier une large gamme de combinaisons afin de déterminer la plus adaptée pour la fabrication. De plus, en évaluant l'état de dispersion, l'effet catalytique des nanoargiles a été mis en évidence une fois que ceux-ci ont été dispersés. La gélification prématurée des suspensions pose de nouvelles restrictions en ce qui concerne la fabrication, puisque le temps de gel s'en trouve affecté et de ce fait, le temps de remplissage du moule est réduit. Cette caractérisation rhéologique montre l'importance des études préliminaires avant de procéder à la mise en œuvre de pièces de qualité en nanocomposite. Cette technique a notamment permis de déterminer les paramètres optimaux de fabrication afin d'obtenir des pièces aux propriétés homogènes, en plus d'adapter le montage original SCRIMP afin que l'épaisseur et le volume de fibres soient constants.

Les analyses avancées de perméabilité des renforts fibreux permettraient une meilleure optimisation des paramètres et des stratégies d'infusion. De plus, des études rhéologiques sur les structures internes des mélanges nanocomposites, combinées à des analyses par XRD et MET procureraient une meilleure compréhension des états de dispersion des nanoparticules en plus des phénomènes qui mènent à la gélification prématurée des résines nano-chargées. En ce qui concerne le procédé d'infusion en lui-même, la technique proposée semble adapté à ce type de matériaux. Cependant, d'éventuelles filtrations de particules par les renforts fibreux ne sont pas définitivement écartées. Il serait également pertinent d'analyser le comportement des nanoargiles pendant l'infusion, leur alignement lors de l'injection et leur restructuration. Cela permettrait un meilleur contrôle de l'imprégnation des fibres en plus de diminuer les possibles variations des propriétés. Il a été illustré dans ce travail que les tests d'inflammabilité utilisés étaient conforme vis-à-vis de nos objectifs. Cependant, la méthode du calorimètre à cône serait une meilleure manière de quantifier l'inflammabilité en évaluant le taux de fumée ainsi que le flux chaleur dégagée lors de la combustion. D'un autre côté, il pourrait être intéressant de comparer l'effet de la combinaison de l'APP et de la montmorillonite sur l'inflammabilité de la résine biologique avec et sans ajout de renforts naturelles. Plusieurs avenues sont donc possibles pour de futures études, que ce soit pour l'utilisation à l'échelle industrielle ou des études plus poussées sur l'architecture interne des nanocomposites.

Dans une optique d'une fabrication de grand volume, le méthode RTM a l'avantage de pouvoir produire des pièces plus rapidement en utilisant peu de ressources matérielles, i.e. pas de sac à vide, ni de spirale d'injection, ni de *peel ply* et matrice de dispersion. Néanmoins, cette méthode peut être plus coûteuse dû à la conception d'un moule et d'un système d'injection. Dans un proche avenir, il serait intéressant de simuler la fabrication à la chaîne des nanocomposites afin d'adapter le processus de fabrication actuel et de l'accorder aux besoins de l'industrie. Éventuellement, pour aller dans le sens d'une application industrielle, une diminution du temps de dispersion des particules dans la matrice polymère pourrait être un axe de réflexion. Cela pourrait être possible grâce à l'utilisation d'un dispositif industriel de mélange par haut cisaillement. Le procédé SCRIMP développé dans ce travail a tout de même l'avantage d'être très peu coûteux, puisqu'il ne nécessite que deux plaques rigides planes et du matériel courant. Également, le bateau miniature *Epic Sail*, fabriqué dans le cadre de ce projet, en est un très bon exemple de la

mise en œuvre par SCRIMP et de l'utilisation de matériau biologiques en remplacement des fibres synthétiques et résines pétrolières. Pour la fabrication de pièces de cette envergure, l'amélioration du drapage et des techniques de découpes sont essentielles, afin d'accélérer le processus de mise en forme. Il serait intéressant dans le futur de simuler ce procédé afin d'optimiser la stratégie d'infusion et ainsi éviter l'apparition d'éventuelles zones sèches dans la pièce. Les études futures pourraient donc faire varier les matériaux (fibres, nanoparticules, résine) et leur concentration en combinaison avec des résines biologiques et des fibres naturelles.

Les travaux accomplis sont de la première importance pour au Canada. Les résines biologiques donnent aux industriels du transport un choix durable pour le remplacement de matériaux issus du pétrole tout en restant compétitif au niveau des propriétés obtenues. Également, l'amélioration des propriétés ignifuges grâce aux nanoargiles, sans ajout de masse additionnelle, peut être une solution intéressante pour l'industrie aéronautique. La dernière partie du projet portant sur la fabrication d'un bateau miniature a mis à profit tout le savoir-faire acquis dans les études précédentes sur l'optimisation des paramètres d'infusion. Cette expertise pourrait être transférée à tous les secteurs de l'industrie du composites. Bien que les propriétés mécaniques des biocomposites et bionanocomposites développées dans le cadre de ce projet ne soient pas les mêmes que celles des composites conventionnels, l'aspect «vert» pourrait être une alternative viable aux industriels qui souhaiteraient adopter le virage écologique. De plus, les nanoargiles possèdent l'avantage d'être économiquement très abordables et avec des propriétés avantageuses appropriées pour une fabrication à grande échelle.

## RÉFÉRENCES

- [1] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced Composites*. New York: Marcel Dekker, 1993.
- [2] C. Chenggang, D. Curliss, "Preparation, characterization, and nanostructural evolution of epoxy nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, pp. 2276-87, 2003.
- [3] A. J. Kinloch, A. C. Taylor, "The mechanical properties and fracture behaviour of epoxy-inorganic microand nano-composites," *Journal of Materials Science*, vol. 41, pp. 3271-97, 2006.
- [4] F. Hussain, J. Chen, M. Hojjati, "Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 445-446, pp. 467-476, 2007.
- [5] S. Sinha Ray, M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
- [6] M. Hussain, R. J. Varley, Z. Mathys, Y. B. Cheng, G. P. Simon, "Effect of Organo-Phosphorus and Nano-Clay Materials on the Thermal and Fire Performance of Epoxy Resins," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, pp. 1233-1253, 2004.
- [7] C. Nah, S. H. Han, J.-H. Lee, M.-H. Lee, S. D. Lim, J. M. Rhee, "Intercalation behavior of polyimide/organoclay nanocomposites during thermal imidization," *Composites Part B: Engineering*, vol. 35, pp. 125-131, 2004.
- [8] U. Arimitsu, K. Yoshitsugu, K. Masaya, O. Akane, F. Yoshiaki, K. Toshio, K. Osami, "Synthesis of nylon 6-clay hybrid," *Journal of Materials Research*, vol. 8, pp. 1179-1184 1993.
- [9] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 35, pp. 2289-2294, 1997.
- [10] M. Hussain, G. P. Simon, "Fabrication of phosphorus-clay polymer nanocomposites for fire performance," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 22, pp. 1471-1475, 2003.

- [11] D. Dean, A. M. Obore, S. Richmond, E. Nyairo, "Multiscale fiber-reinforced nanocomposites: Synthesis, processing and properties," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 2135-42, 2006.
- [12] F. Hussain, D. Dean, A. Haque, A. M. Shamsuzzoha, "S2 glass/vinylester polymer nanocomposites: Manufacturing, structures, thermal and mechanical properties," *Journal of Advanced Materials*, vol. 37, pp. 16-27, 2005.
- [13] L. Joong-Hee, L. Li-Yu, H. Chang-Eui, Y. Gye-Hyoung, S. G. Advani, "Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 2116-25, 2006.
- [14] H. Miyagawa, A. K. Mohanty, R. Burgueno, L. T. Drzal, M. Misra, "Novel biobased resins from blends of functionalized soybean oil and unsaturated polyester resin," *Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics)*, vol. 45, pp. 698-704, 2007.
- [15] G. Mehta, A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, "Biobased resin as a toughening agent for biocomposites," *Green Chemistry*, vol. 6, pp. 254-258, 2004.
- [16] R. Burgueno, M. Haq, A. K. Mohanty, M. Misra, "Hybrid bio-based composites from nano-reinforced bio-petro polymer blends and natural fibers," in *7th Annual Automotive Composites Conference and Exhibition, ACCE 2007 - Driving Performance and Productivity, September 11, 2007 - November 13, 2007*, Troy, MI, United states, 2007, pp. 32-40.
- [17] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte, "Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, pp. 1525-1535, 2005.
- [18] K. A. Jackson, *Front Matter*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [19] E. T. Thostenson, C. Li, T.-W. Chou, "Nanocomposites in context," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 491-516, 2005.

- [20] M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui, G. Camino, "Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 881-887, 2002.
- [21] E. P. Giannelis, "Polymer Layered Silicate Nanocomposites," *Advanced Materials*, vol. 8, pp. 29-35, 1996.
- [22] Q. Govignon, S. Bickerton, J. Morris, P. A. Kelly, "Full field monitoring of the resin flow and laminate properties during the resin infusion process," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, pp. 1412-1426, 2008.
- [23] Y. Zhong, S.-Q. Wang, "Exfoliation and yield behavior in nanodispersions of organically modified montmorillonite clay," *Journal of Rheology*, vol. 47, pp. 483-495, 2003.
- [24] S. Sinha Ray, "Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 12, pp. 811-842 2006.
- [25] X. Kornmann, L. A. Berglund, J. Sterte, E. P. Giannelis, "Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester," *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, pp. 1351-1358, 1998.
- [26] I. Ortega, "Fabrication et caracterisation de nanocomposites a matrice epoxy," M.Sc.A dissertation, Mechanical Engineering, Ecole Polytechnique, Montreal, 2008.
- [27] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, "New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites," *Materials Science & Engineering R: Reports*, vol. 63, pp. 100-25, 2009.
- [28] Y.-F. Shih, Y.-T. Wang, R.-J. Jeng, K.-M. Wei, "Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, pp. 339-348, 2004.
- [29] D. J. Suh, Y. T. Lim, O. O. Park, "The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods," *Polymer*, vol. 41, pp. 8557-8563, 2000.
- [30] J. Jancar, *et al.*, "Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites," *Polymer*, vol. 51, pp. 3321-3343, 2010.

- [31] C. Baley. (2005, *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-fonctionnels-ti580/fibres-naturelles-de-renfort-pour-materiaux-composites-n2220/>
- [32] C.A.R.M.A, "Glossaire des Matériaux Composites Renforcés des Fibres d'origine Renouvelable," 2006.
- [33] L. g. d. Lin. (2010, *Sports d'Hiver 2010: Skiez sur le Lin*. Available: <http://blog.legrenierdulin.com/>
- [34] CCFEI. (2010, *Polyester Price Index*. Available: <http://www.ccfel.net/Polyester.aspx>
- [35] M. Henne, C. Breyer, M. Niedermeier, P. Ermanni, "A new kinetic and viscosity model for liquid composite molding simulations in an industrial environment," *Polymer Composites*, vol. 25, pp. 255-269, 2004.
- [36] A. A. Skordos, I. K. Partridge, "Cure kinetics modeling of epoxy resins using a non-parametric numerical procedure," *Polymer Engineering & Science*, vol. 41, pp. 793-805, 2001.
- [37] A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 276-277, pp. 1-24, 2000.
- [38] R. Burgueno, M. J. Quagliata, A. K. Mohanty, G. Mehta, L. T. Drzal, M. Misra, "Load-bearing natural fiber composite cellular beams and panels," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, pp. 645-656, 2004.
- [39] N. Hildeberto, B. Stephen, S. Tony. *Soybean Based Hybrid Unsaturated Polyester Resin*.
- [40] D. Ratna, "Mechanical properties and morphology of epoxidized soyabean-oil-modified epoxy resin," *Polymer International*, vol. 50, pp. 179-184, 2001.
- [41] M. Haq, R. Burgueno, A. K. Mohanty, M. Misra, "Development and thermo-physical properties of bio-based polymer/clay nanocomposites," in *7th Annual Automotive Composites Conference and Exhibition, ACCE 2007 - Driving Performance and Productivity, September 11, 2007 - November 13, 2007*, Troy, MI, United states, 2007, pp. 243-251.

- [42] C. World. (2008, *Bio-Composites Update: Bio-Based Resins Begin to Grow* Available: <http://www.compositesworld.com/articles/bio-composites-update-bio-based-resins-begin-to-grow>
- [43] M. Haq, R. Burgueno, A. K. Mohanty, M. Misra, "Processing techniques for bio-based unsaturated-polyester/clay nanocomposites: tensile properties, efficiency, and limits," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, pp. 394-403, 2009.
- [44] J. Adami, "Études rhéocinétiques et diélectriques de systèmes réactifs à base de polyester insaturé (résines UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [45] N. A. Milas, A. Golubović, "Studies in Organic Peroxides. XXV. Preparation, Separation and Identification of Peroxides Derived from Methyl Ethyl Ketone and Hydrogen Peroxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 81, pp. 5824-5826, 1959.
- [46] J.-P. Mercier, E. Maréchal, *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations* Lausanne, 1993.
- [47] J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. Vermeersch, G. Leloup. (2005, *Résines composites*. Available: <http://www.belbachadental.com/upload/pdf/oc/Resines-composites.pdf>
- [48] B. Bodzay, K. Bocz, Z. Barkai, G. Marosi, "Influence of rheological additives on char formation and fire resistance of intumescent coatings," 2010.
- [49] L. Carter, J. Hendricks, D. Bolley, "D. S., U. S. Patent2, 531, 396," USA Patent, 1950.
- [50] L. Le Pluart, "Nanocomposite Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation. la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," Ph.D Thesis, École Doctorale matériaux de Lyon : Matériaux Polymères et Composites, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 2002.
- [51] C. Mobuchon, P. J. Carreau, M.-C. Heuzey, "Structural analysis of non-aqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow," *Journal of Rheology*, vol. 53, pp. 1025-1048, 2009.



- [52] C. Mobuchon, P. J. Carreau, M. C. Heuzey, N. K. Reddy, J. Vermant, "Anisotropy of nonaqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow," *Journal of Rheology*, vol. 53, pp. 517-38, 2009.
- [53] P. J. Schubel, M. S. Johnson, N. A. Warrior, C. D. Rudd, "Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications: Part III - Shrinkage control via nanoscale reinforcement," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 1757-1772, 2006.
- [54] D. Burgentzle, J. Duchet, J. F. Gerard, A. Jupin, B. Fillon, "Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 278, pp. 26-39, 2004.
- [55] M. Haq, R. Burgueno, A. K. Mohanty, M. Misra, "Bio-based unsaturated polyester/layered silicate nanocomposites: characterization and thermo-physical properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, pp. 540-7, 2009.
- [56] R. Pethrick, "Polymer-Clay Nanocomposites, Edited by TJ Pinnavaia and GW Beall John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2000 0-471-6300-9 pp xi + 345, price £125.00," *Polymer International*, vol. 51, pp. 464-464, 2002.
- [57] P. Pustkova, J. M. Hutchinson, F. Roman, S. Montserrat, "Homopolymerization effects in polymer layered silicate nanocomposites based upon epoxy resin: implications for exfoliation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, pp. 1040-7, 2009.
- [58] R. Krishnamoorti, E. Giannelis, "Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 30, pp. 4097-4102, 1997.
- [59] J. Lee, E. P. Giannelis, "Synthesis and characterization of unsaturated polyester and phenolic resin nanocomposites," in *Proceedings of the 1997 Las Vegas ACS Meeting, September 7, 1997 - September 12, 1997*, Las Vegas, NV, USA, 1997, pp. 688-689.
- [60] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 2868-2870, 2000.

- [61] C.-k. Lam, K.-t. Lau, H.-y. Cheung, H.-y. Ling, "Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites," *Materials Letters*, vol. 59, pp. 1369-1372, 2005.
- [62] J. Zhang, "Operation of a three roll mill," Threerollmill.jpg, Ed., ed, 2007.
- [63] R. K. Bharadwaj, *et al.*, "Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites," *Polymer*, vol. 43, pp. 3699-3705, 2002.
- [64] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, D. R. Paul, "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight," *Polymer*, vol. 42, pp. 09929-09940, 2001.
- [65] A. Baran Inceoglu, U. Yilmazer, "Synthesis and mechanical properties of unsaturated polyester based nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 43, pp. 661-669, 2003.
- [66] C. Wilkie, "Recent advanced in fire retardancy of polymerclay nanocomposite," in *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymers* vol. 13, ed. Norwalk: Business Communications Co Inc., 2002, pp. 206-217.
- [67] S. Nazare, B. K. Kandola, A. R. Horrocks, "Flame-retardant unsaturated polyester resin incorporating nanoclays," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 17, pp. 294-303, 2006.
- [68] B. Scharrel, T. R. Hull, "Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data," *Fire and Materials*, vol. 31, pp. 327-354, 2007.
- [69] I. M. Krieger, "Rheology of Monodisperse Latices," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, p. 111, 1972.
- [70] D. M. Heyes, J. R. Melrose, "Brownian dynamics simulations of model hard-sphere suspensions," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 46, pp. 1-28, 1993.
- [71] P. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1986.
- [72] R. J. Flatt, P. Bowen, "Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson-Boltzmann equation for nonideal electrolytes," *Cement and Concrete Research*, vol. 33, pp. 781-791, 2003.

- [73] R. Krishnamoorti, K. Yurekli, "Rheology of polymer layered silicate nanocomposites," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, pp. 464-470, 2001.
- [74] F. A. Morrison, *Understanding Rheology*. New-York Oxford University Press, 2001.
- [75] R. Krishnamoorti, J. Ren, A. S. Silva, "Shear response of layered silicate nanocomposites," *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, pp. 4968-4973, 2001.
- [76] A. Lele, M. Mackley, G. Galgali, C. Ramesh, "In situ rheo-x-ray investigation of flow-induced orientation in layered silicate--syndiotactic polypropylene nanocomposite melt," *Journal of Rheology*, vol. 46, pp. 1091-1110, 2002.
- [77] J. Ren, A. S. Silva, R. Krishnamoorti, "Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 3739-3746, 2000.
- [78] S. Sinha Ray, K. Okamoto, M. Okamoto, "Structure-Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 2355-2367, 2003.
- [79] Y. H. Hyun, S. T. Lim, H. J. Choi, M. S. Jhon, "Rheology of Poly(ethylene oxide)/Organoclay Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 34, pp. 8084-8093, 2001.
- [80] M. M. Cross, "Relation between viscoelasticity and shear-thinning behaviour in liquids," *Rheologica Acta*, vol. 18, pp. 609-614, 1979.
- [81] D. Bonn, H. Kellay, H. Tanaka, G. Wegdam, J. Meunier, "Laponite: What Is the Difference between a Gel and a Glass?," *Langmuir*, vol. 15, pp. 7534-7536, 1999.
- [82] R. Prasad, V. Pasanovic-Zujo, R. K. Gupta, F. Cser, S. N. Bhattacharya, "Morphology of EVA based nanocomposites under shear and extensional flow," *Polymer Engineering & Science*, vol. 44, pp. 1220-1230, 2004.
- [83] J. Aalaie, A. Rahmatpour, "Study on preparation and properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/montmorillonite nanocomposites," *Journal of Macromolecular Science - Physics*, vol. 46, pp. 1255-65, 2008.
- [84] E. Ruiz, C. Billotte, "Predicting the cure of thermosetting polymers: The isoconversion map," *Polymer Composites*, vol. 30, pp. 1450-1457, 2009.

- [85] O. Becker, Y.-B. Cheng, R. J. Varley, G. P. Simon, "Layered silicate nanocomposites based on various high-functionality epoxy resins: The influence of cure temperature on morphology, mechanical properties, and free volume," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 1616-1625, 2003.
- [86] O. Becker, G. P. Simon, R. J. Varley, P. J. Halley, "Layered Silicate Nanocomposites Based on Various High-Functionality Epoxy Resins: The Influence of an Organoclay on Resin Cure," *Polymer Engineering and Science*, vol. 43, pp. 850-862, 2003.
- [87] B. Gholizadeh, A. Arefazar, J. Barzin, "Polycarbonate/polyamide 6/nanoclay ternary nanocomposite membranes: Preparation, characterisation, and gas separation properties," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 17, pp. 181-187, 2009.
- [88] W. K. Goertzen, X. Sheng, M. Akinc, M. R. Kessler, "Rheology and curing kinetics of fumed silica/cyanate ester nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 48, pp. 875-883, 2008.
- [89] W. H. Stockmayer, "Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 11, pp. 45-55, 1943.
- [90] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*. New-York: Cornell University Press, 1953.
- [91] P.-G. De Gennes, *SCALING CONCEPTS IN POLYMER PHYSICS*. Ithaca: Cornell University Press, 1979.
- [92] K. Binder, D. Stauffer, "Theory for the Slowing Down of the Relaxation and Spinodal Decomposition of Binary Mixtures," *Physical Review Letters*, vol. 33, p. 1006, 1974.
- [93] H. H. Winter, F. Chambon, "Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point," *Journal of Rheology*, vol. 30, pp. 367-82, 1986.
- [94] F. Chambon, H. H. Winter, "Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry," *Journal of Rheology*, vol. 31, pp. 683-697, 1987.
- [95] M. C. Guo, Y. C. Peng, "Study of shear nucleation theory in continuous microcellular foam extrusion," *Polymer Testing*, vol. 22, pp. 705-709, 2003.

- [96] E. Ruiz, F. Trochu, "Thermomechanical Properties during Cure of Glass-Polyester RTM Composites: Elastic and Viscoelastic Modeling," *Journal of Composite Materials*, vol. 39, pp. 881-916, May 1, 2005 2005.
- [97] E. Ruiz, F. Waffo, J. Owens, C. Billotte, F. Trochu, "Modeling of Resin Cure Kinetics for Molding Cycle Optimization," in *Flow Processes in Composite Materials (FPCM-8) Int. Conf*, Ecole des Mines de Douai, France 2006.
- [98] R. Wagener, T. J. G. Reisinger, "A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites," *Polymer*, vol. 44, pp. 7513-18, 2003.
- [99] F. Trochu, E. Ruiz, V. Achim, S. Soukane, "Advanced numerical simulation of liquid composite molding for process analysis and optimization," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 890-902, 2006.
- [100] A. H. BK. Kandola, D. Price, *Nanocomposites, Fire Retardant Materials* vol. Chapter 6. Cambridge, 2001.
- [101] J. W. Gilman, T. Kashiwagi, J. E. T. Brown, S. Lomakin, E. P. Giannelis, E. Manias, "Flammability studies of polymer layered silicate nanocomposites," in *Proceedings of the 1998 43rd International SAMPE Symposium and Exhibition. Part 1 (of 2), May 31, 1998 - June 4, 1998*, Anaheim, CA, USA, 1998, pp. 1053-1066.
- [102] J. W. Gilman, "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites," *Applied Clay Science*, vol. 15, pp. 31-49, 1999.
- [103] J. Gilman, T. Kashiwagi, A. Morgan, R. Harris, L. Brassell, M. VanLandingham, C. Jackson, "Flammability of polymer clay nanocomposites consortium: year one annual report," 2000.
- [104] J. W. Gilman, *et al.*, "Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites†," *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 1866-1873, 2000.
- [105] Y. Mingshu, Q. Huaili, Z. Shimin, Z. Chungui, H. Guangjun, "Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene," *Polymer*, vol. 46, pp. 8386-95, 2005.

- [106] T. R. Hull, A. A. Stec, S. Nazare, "Fire retardant effects of polymer nanocomposites," 26650 The Old Road, Valencia, California, 91381-0751, United States, 2009, pp. 4478-4486.
- [107] S. Zainuddin, M. V. Hosur, Y. Zhou, A. Kumar, S. Jeelani, "Durability study of neat/nanophased GFRP composites subjected to different environmental conditioning," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 3091-3099, 2010.
- [108] S. Lakshminarayanan, B. Lin, G. A. Gelves, U. Sundararaj, "Effect of clay surfactant type and clay content on the rheology and morphology of uncured Fluoroelastomer/ clay nanocomposites prepared by melt-mixing," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, pp. 3597-3604, 2009.
- [109] L. Botta, R. Scaffaro, F. P. L. A. Mantia, N. T. Dintcheva, "Effect of different matrices and nanofillers on the rheological behavior of polymer-clay nanocomposites," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 344-355, 2010.
- [110] S. Abend, G. Lagaly, "Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions," *Applied Clay Science*, vol. 16, pp. 201-227, 2000.
- [111] W.-F. Lee, Y.-T. Fu, "Effect of montmorillonite on the swelling behavior and drug-release behavior of nanocomposite hydrogels," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, pp. 3652-3660, 2003.
- [112] F. Gao, "Clay/polymer composites: The story," *Materials Today*, vol. 7, pp. 50-55, 2004.
- [113] L. A. Utracki, M. Sepehr, E. Boccaleri, "Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs)," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 18, pp. 1-37, 2007.
- [114] J. Denault, B. Labrecque. (2002, *Groupe technologique sur les nanocomposites polymères* – *PNC-Tech* [Web page]. Available: <http://ww2.imi.nrc.ca/francais/PDF/factsheets/pnc-tech.pdf>
- [115] M. Bartholmai, B. Schartel, "Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 15, pp. 355-64, 2004.

- [116] M. Alexandre, P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 28, pp. 1-63, 2000.
- [117] C. Weinong, S. Bo, L. Zengshe, S. Erhan, "Compressive properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites," *International Journal of Plasticity*, vol. 22, pp. 1549-68, 2006.
- [118] Z. Liu, S. Z. Erhan, J. Xu, "Preparation, characterization and mechanical properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites," *Polymer*, vol. 46, pp. 10119-10127, 2005.
- [119] H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto, M. Nakano, A. Usuki, S. Kobayashi, "Green nanocomposites from renewable resources: Plant oil-clay hybrid materials," *Chemistry of Materials*, vol. 15, pp. 2492-2494, 2003.
- [120] R. Kozowski, M. Wadyka-Przybylak, "Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, pp. 446-453, 2008.
- [121] N. R. C. o. Canada. (2010, September 2010). *From fiber glass to biofibres*. Available: <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/dimensions/issue3/flax.html>
- [122] P. J. Roe, M. P. Ansell, "Jute-reinforced polyester composites," *Journal of Materials Science*, vol. 20, pp. 4015-20, 1985.
- [123] M. K. Sridhar, G. Basavarappa, S. G. Kasturi, N. Balasubramanian, "Mechanical properties of jute-polyester composites," *Indian Journal of Technology*, vol. 22, pp. 213-15, 1984.
- [124] A. N. Shah, S. C. Lakkad, "Mechanical Properties of Jute-Reinforced Plastics," *Fibre Science and Technology*, vol. 15, pp. 41-46, 1981.
- [125] E. T. N. Bisanda, M. P. Ansell, "Effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of Sisal-epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 41, pp. 165-178, 1991.
- [126] S. V. Prasad, C. Pavithran, P. K. Rohatgi, "Alkali treatment of coir fibres for coir-polyester composites," *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 1443-54, 1983.

- [127] W. D. Brouwer. (2000, September 2010). *Natural fibre composites in structural components: alternative applications for Sisal?* Available: <http://www.fao.org/docrep/004/y1873e/y1873e0a.htm>,
- [128] S. Horold, "Phosphorus flame retardants in thermoset resins," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 64, pp. 427-431, 1999.
- [129] S. V. Levchik, "Halogen-free approach in fire retardancy of thermoplastic polyesters," *In Recent Advances in Flame Retardancy of Polymers*, vol. 13, pp. 296–314, 2002.
- [130] J. S. Leclerc, E. Ruiz, "Porosity reduction using optimized flow velocity in resin transfer molding," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, pp. 1859-68, 2008.
- [131] M. Bousmino, "Rheology of polymeric systems by Pierre J. Carreau, Daniel C.R. De Kee and Raj P. Chhabra, 1st Edition, 1997, Hanser Publishers, New York, NY, xiv + 520 pages; price \$197.00 US; ISBN 1-56990-218-6," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 78, pp. 428-428, 2000.
- [132] T. Phillips. (2008, September 2010). *The physics of whipped cream*. Available: [http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2008/25apr\\_cvx2/](http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2008/25apr_cvx2/)
- [133] J. D. G. Durán, M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo, F. González-Caballero, "Rheological and Electrokinetic Properties of Sodium Montmorillonite Suspensions: I. Rheological Properties and Interparticle Energy of Interaction," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 229, pp. 107-117, 2000.
- [134] Y. Rao, T. N. Blanton, "Polymer Nanocomposites with a Low Thermal Expansion Coefficient," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 935-941, 2007.
- [135] I. Ortega, C. Billotte, E. Ruiz, "Thermo-Mechanical and Rheological Characterization of Various Epoxy-Based Nanocomposites for High Performance Composites," in *4th International Symposium on Polymer Nanocomposites Science and Technology*, Montreal, Quebec, 2007.
- [136] J. Ren, B. F. Casanueva, C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti, "Disorientation kinetics of aligned polymer layered silicate nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 4188-4194, 2003.



- [137] D. H. Yu, B. Wang, Y. Feng, Z. P. Fang, "Investigation of free volume, interfacial, and toughening behavior for cyanate ester/bentonite nanocomposites by positron annihilation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, pp. 1509-1515, 2006.
- [138] G. Choudalakis, A. D. Gotsis, H. Schut, S. J. Picken, "The free volume in acrylic resin/laponite nanocomposite coatings," *European Polymer Journal*, vol. 47, pp. 264-272, 2011.
- [139] F. Roman, S. Montserrat, J. M. Hutchinson, "On the effect of montmorillonite in the curing reaction of epoxy nanocomposites," Van Godewijkstraat 30, Dordrecht, 3311 GZ, Netherlands, 2007, pp. 113-118.
- [140] E. Ruiz, F. Trochu, "Multi-criteria thermal optimization in liquid composite molding to reduce processing stresses and cycle time," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 913-924, 2006.
- [141] K. C. Cole, J. J. Hechler, D. Noel, "A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy/amine thermosetting resins. 2. Application to a typical system based on bis[4-(diglycidylamino)phenyl]methane and bis(4-aminophenyl) sulfone," *Macromolecules*, vol. 24, pp. 3098-3110, 1991.
- [142] T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, "Epoxy self-polymerization in smectite clays," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, pp. 1005-1010.
- [143] F. Bensadoun, N. Kchit, C. Billotte, S. Bickerton, F. Trochu, E. Ruiz. (2011, *A Study of Nanoclay Reinforcement of Bio-Composites made by Liquid Composite Molding*.
- [144] C. H. Dan, M. H. Lee, Y. D. Kim, B. H. Min, J. H. Kim, "Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites," *Polymer*, vol. 47, pp. 6718-6730, 2006.
- [145] M. Hamdine, M.-C. Heuzey, A. Bégin, "Effect of organic and inorganic acids on concentrated chitosan solutions and gels," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 37, pp. 134-142, 2005.
- [146] M. Hayaty, M. H. Beheshty, M. Esfandeh, "A new approach for determination of gel time of a glass/epoxy prepreg," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 120, pp. 1483-1489, 2011.

- [147] W.-B. Xu, S.-P. Bao, S.-J. Shen, G.-P. Hang, P.-S. He, "Curing kinetics of epoxy resin–imidazole–organic montmorillonite nanocomposites determined by differential scanning calorimetry," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, pp. 2932-2941, 2003.
- [148] T. Gallizioli, A. Turcotte-Ménard, S. Carton, F. Camara, E. Sommier, Projet de cours MEC6318.

## ANNEXES

### ANNEXE A: PRÉSENTATION ORALE DU MÉMOIRE



Soutenance de maîtrise  
28 Avril 2011  
École Polytechnique de Montréal



## Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à l'industrie du transport

Présenté par

**Farida Bensadoun**, Candidate M.sc.A

Dirigée par Pr. Edu Ruiz

Co-dirigée par Pr. François Trochu

Chaire sur les Composites Haute Performance (CCHP)



[farida.bensadoun@polymtl.ca](mailto:farida.bensadoun@polymtl.ca)

## Mise en contexte

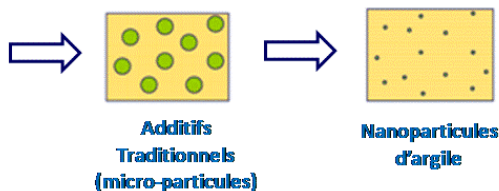


Matrice polymère



Renforts fibreux

## PROJET DE MAÎTRISE

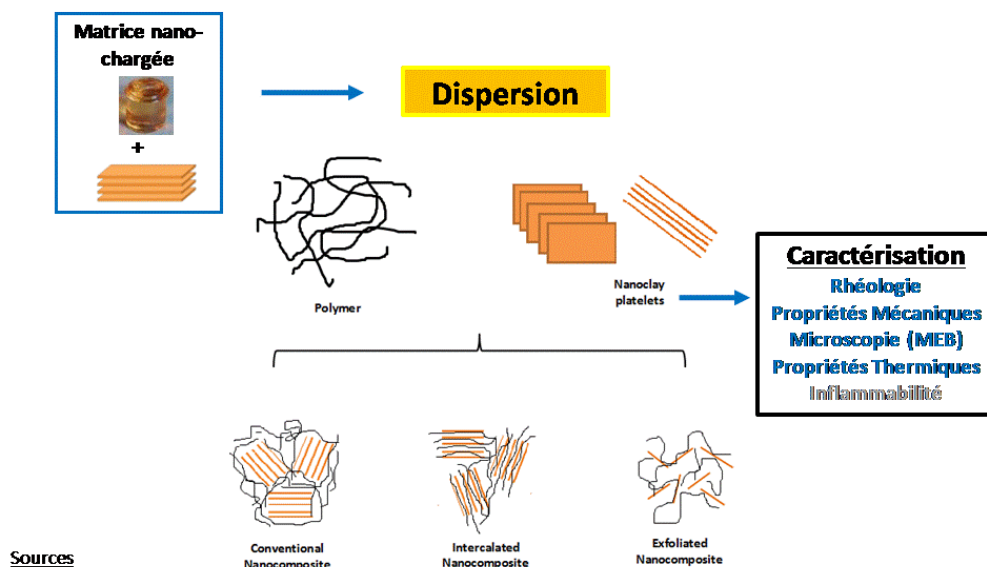


Sources: sncf – transport régional

## OBJECTIFS

**Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée**

- Étude de l'état de dispersion: structure interne
- Optimisation et caractérisation de procédés LCM afin d'y intégrer les matrices nano-chargées
  - Amélioration des propriétés mécaniques et ignifuges des composites à renforts fibreux
- Mise en oeuvre d'une pièce à géométrie complexe par LCM (*Liquid Composite Molding*)

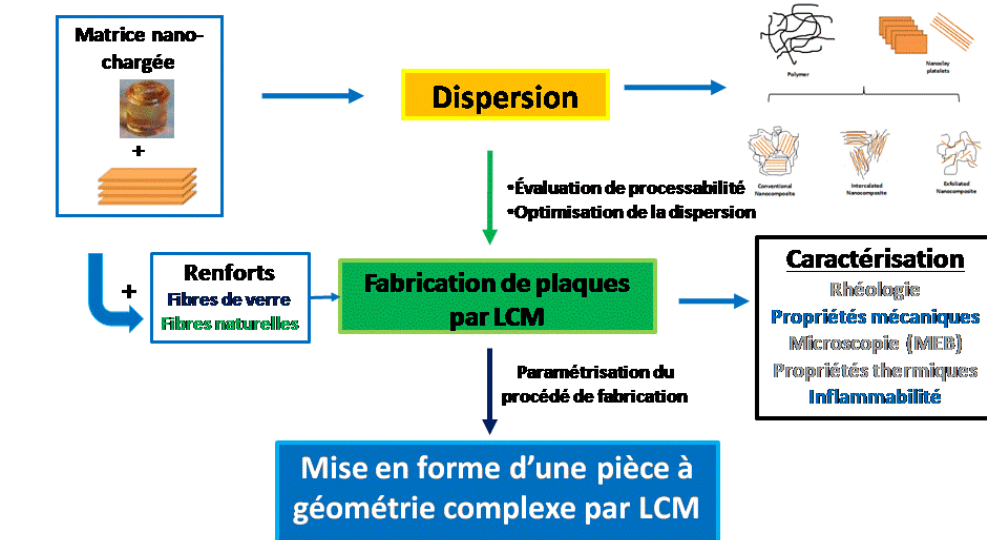


Sources  
jicolin.free.fr/résine  
La science pour tous  
crepec  
centre de recherche en plasturgie et composites

28 Avril 2011

Soutenance de maîtrise

4



Sources  
jicolin.free.fr/résine  
La science pour tous  
crepec  
centre de recherche en plasturgie et composites

28 Avril 2011

Soutenance de maîtrise

5

- **MATÉRIAUX UTILISÉS**
- **PARTIE I:** Développement, caractérisation et fabrication par LCM des nanocomposites
- **PARTIE II:** Étude approfondie de la dispersion des nano-argiles
- **PARTIE III:** Mise en œuvre d'une pièce de géométrie complexe
- **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

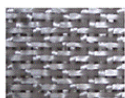
### Résines polyester insaturées

**Résine 100% pétrolière**  
R937-DPE24 (Ashland)

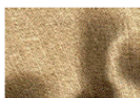
### Résine biologique

Envirez Q-11500 (Ashland) avec 8% d'huile de soja

### Renforts



Tissu de verre



Tissu de jute



Tissu de lin

### Retardateur de flamme

**Exolit AP422 de Clariant Corp.**

### APP

Ammonium Polyphosphate



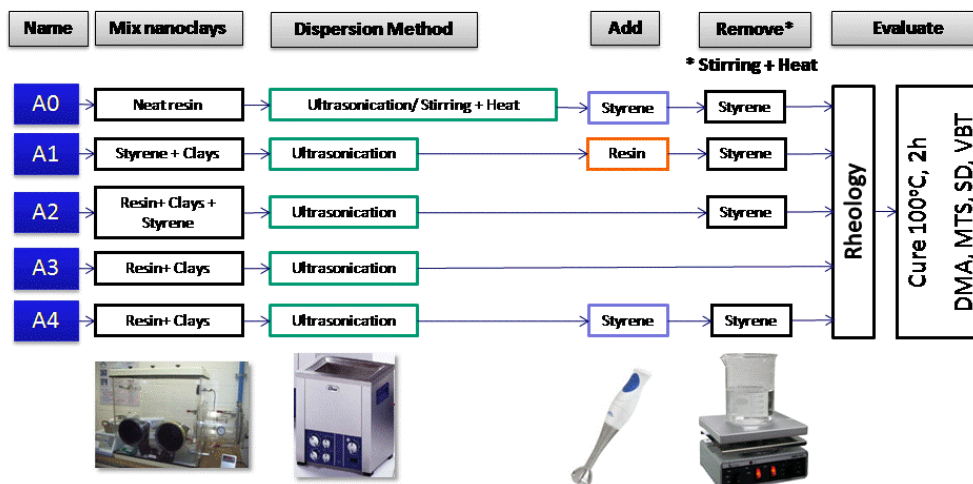
### Nanoparticules d'argiles

**Nanoargiles de type montmorillonite**  
provenant de *Southern Clay Products*

Type de nanoargiles	Espacement (Å)
<b>Cloisite 11B (C11B)</b>	<b>18.4</b>
<b>Cloisite 15A (C15A)</b>	<b>31.5</b>
<b>Cloisite 30B (C30B)</b>	<b>18.5</b>

## Développement, caractérisation et fabrication par LCM de plaques nanocomposites et bionanocomposites

### Caractérisation de la dispersion Choix de la technique de dispersion

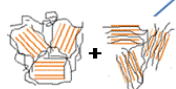




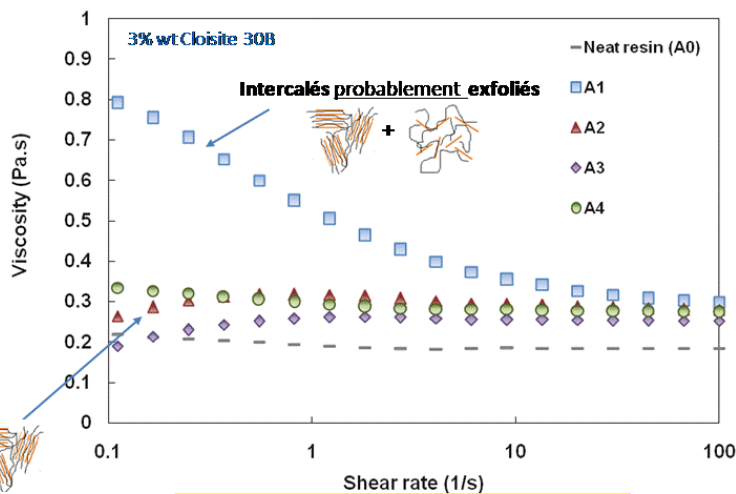
## Analyse rhéologique Évaluation de l'état de dispersion



Rhéomètre  
Anton Paar  
MRC501



Dispersés  
mais pas  
exfoliés



### Choix de la technique de dispersion



28 Avril 2011

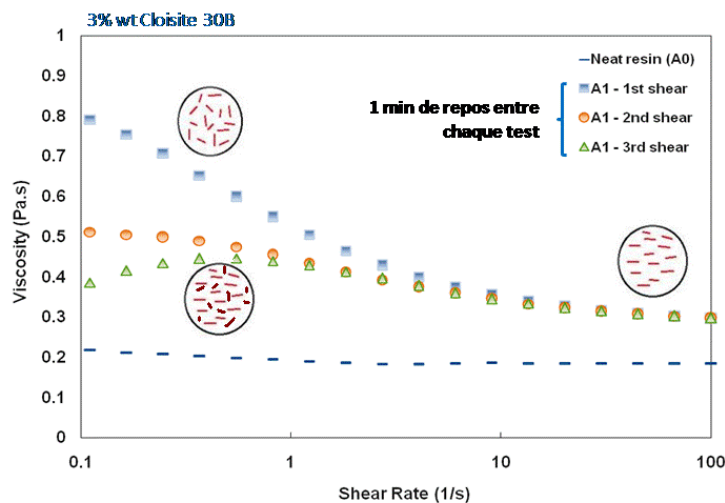
Soutenance de maîtrise

10

## Analyse rhéologique Évaluation de l'état de dispersion

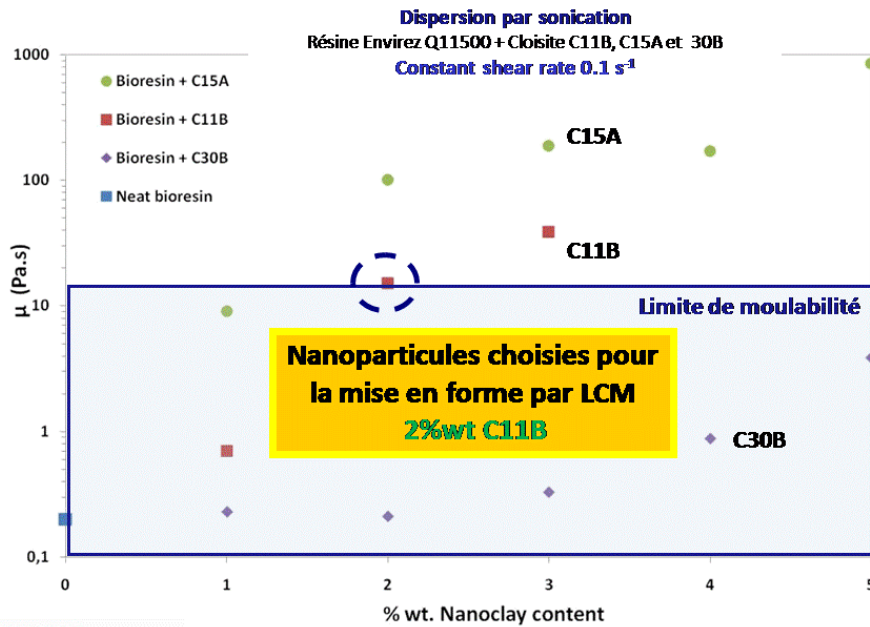


Rhéomètre  
Anton Paar  
MRC501



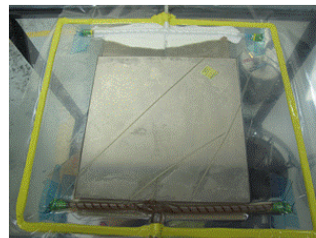
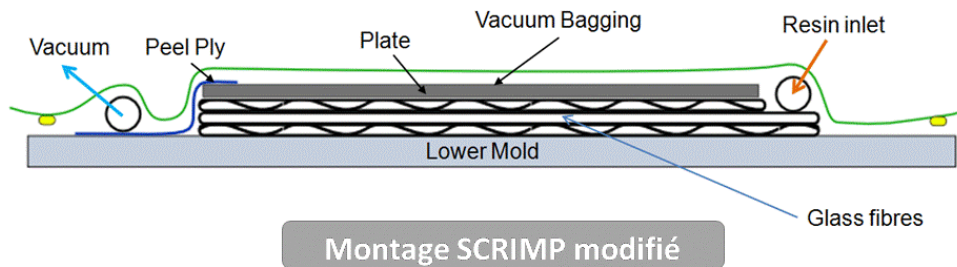


## Analyse de la moulabilité



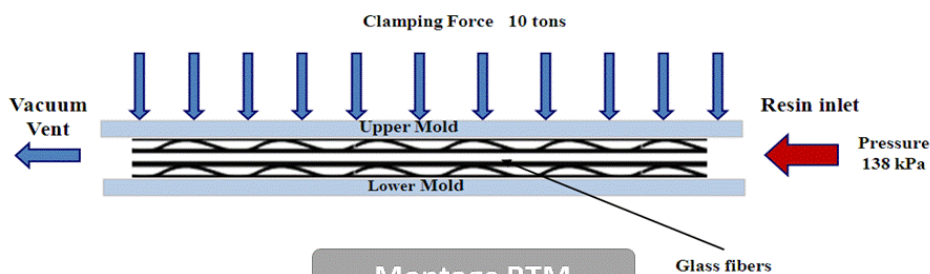
## Moulage par infusion SCRIMP

Seeman Composite Resin Infusion Molding Process



Dimension des plaques  
650 mm x 300 mm x 2.12 mm

## Moulage par transfert de résine RTM Resin Transfer Molding



Dimension des plaques  
300 mm x 100 mm x 2.19 mm

Montage RTM

Étape 1



Étape 2



Étape 3



Étape 4

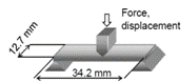


## Résultats des tests mécaniques (1/2)



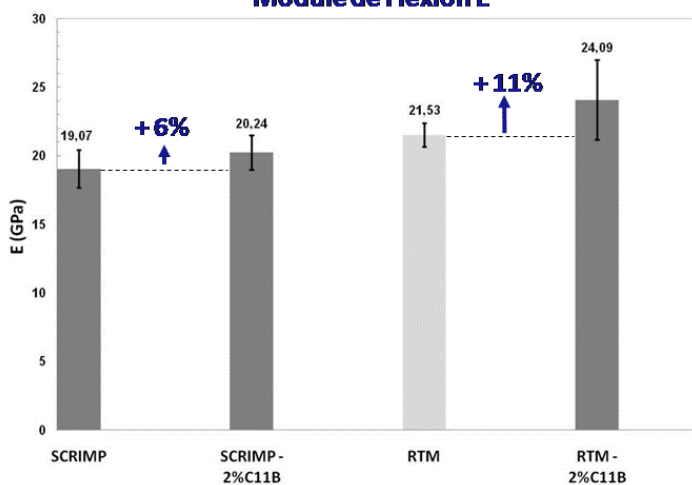
### Plaques nanocomposites

ASTM D790  
Flexural testing



\*Résine Enviroz Q11500 nano-chargée de 2%wt Cloisite 11B  
\*Plaques renforcées de fibres de verre  
\*Résultats à taux de fibres équivalents  
\*Cinq échantillons pour chaque test

Module de Flexion E

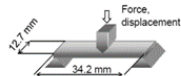


## Résultats des tests mécaniques (1/2)



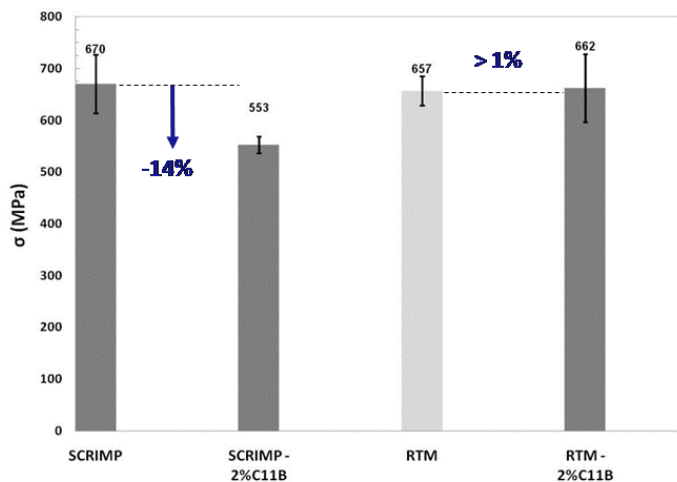
### Plaques nanocomposites

#### ASTM D790 Flexural testing



- Résine Enviroz Q11500 nano-chargée de 2%wt Cloisite 11B
- Plaques renforcées de fibres de verre
- Résultats à taux de fibres équivalents
- Cinq échantillons pour chaque test

#### Contrainte ultime $\sigma$

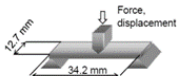


## Résultats des tests mécaniques (2/2)



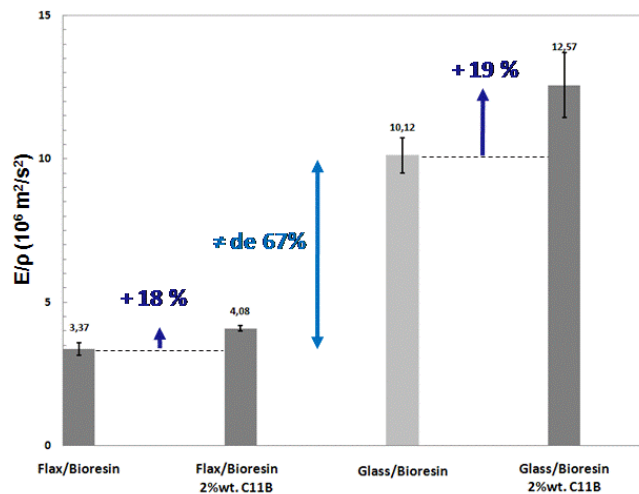
### Nanocomposites vs Bionanocomposites

#### ASTM D790 Flexural testing



- Résine Enviroz Q11500 nano-chargée de 2%wt Cloisite 11B
- Densité spécifique
- Résultats à taux de fibres équivalents
- Cinq échantillons pour chaque test

#### Module de flexion E

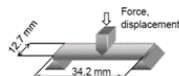


## Résultats des tests mécaniques (2/2)



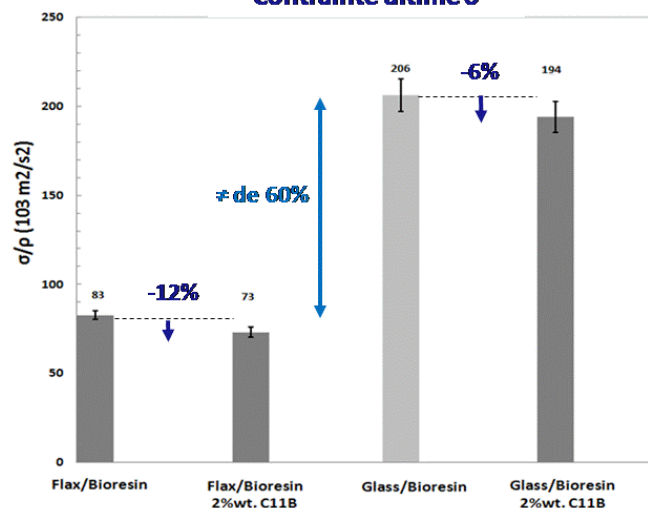
### Nanocomposites vs Bionanocomposites

#### ASTM D790 Flexural testing



- Résine Enviroz Q11500 nano-chargée de 2%wt Cloisite 11B
- Densité spécifique
- Résultats à taux de fibres équivalents
- Cinq échantillons pour chaque test

#### Contrainte ultime $\sigma$



## Tests d'inflammabilité (1/2)



#### Test de combustion verticale



FAA (Federal Aviation Administration) article 25.853 (a)

#### Test de densité de fumée



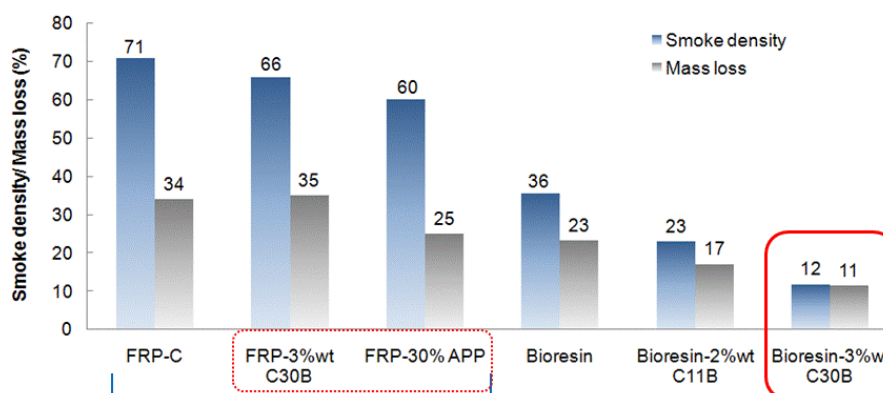
ASTM D2843



## Tests d'inflammabilité (2/2)



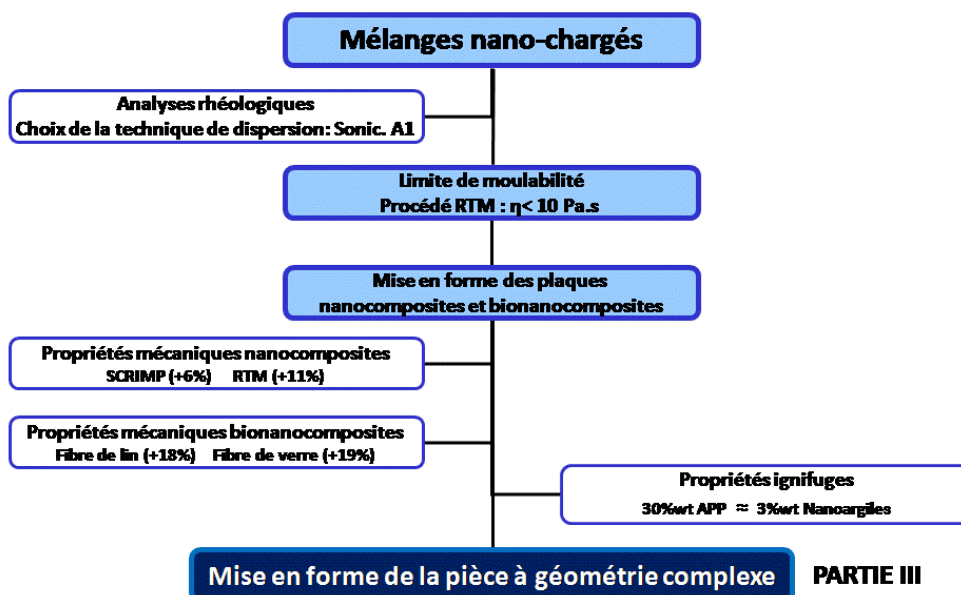
### Test de densité de fumée



FRP= Fiber Reinforced Composite  
Avec des fibres de verre et une résine  
pétrolière

Tous les échantillons ont des renforts en fibres de verre  
APP: Ammonium Polyphosphate

## Partie I: Conclusion

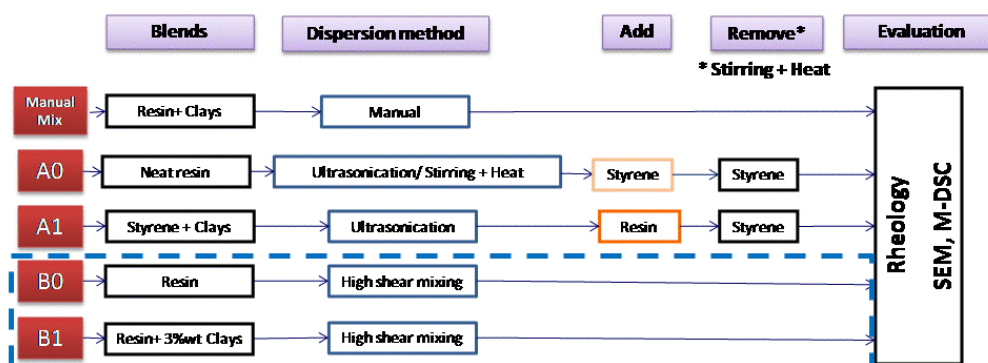


## Étude approfondie de la dispersion

### Comportement rhéologique des résines nano-chargées d'un point de vue fabrication

### Introduction d'une nouvelle méthode de dispersion

#### Mélange à haut taux de cisaillement (HSM)



- Résine R937 nano-chargée de 3%wt Cloisite 30B
- HSM: High shear Mixing pour les mélanges B0 et B1

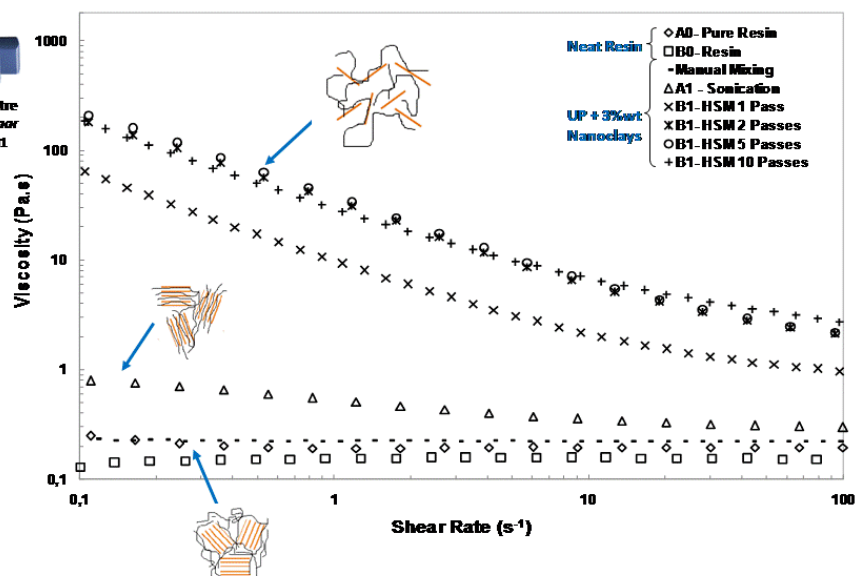


Rhéomètre  
Anton Paar  
MCR 301

## Analyse rhéologique



### Évaluation de l'état de dispersion

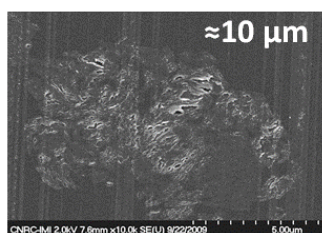


## Évaluation qualitative

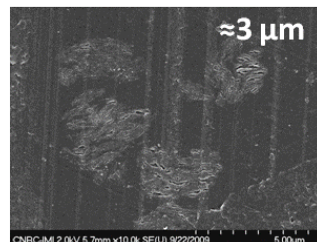


### Taille des agglomérats

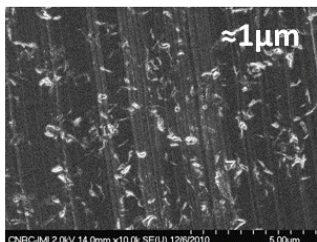
#### Mélange manuel



#### A1- Sonication



#### B1- HSM



Tous les échantillons de  
résine UP R937  
sont chargés de  
3%wt Cloisite 30B  
Échelle: 5µm  
G: 10000 x

Baisse de la  
taille des  
agglomérats  
de 90%

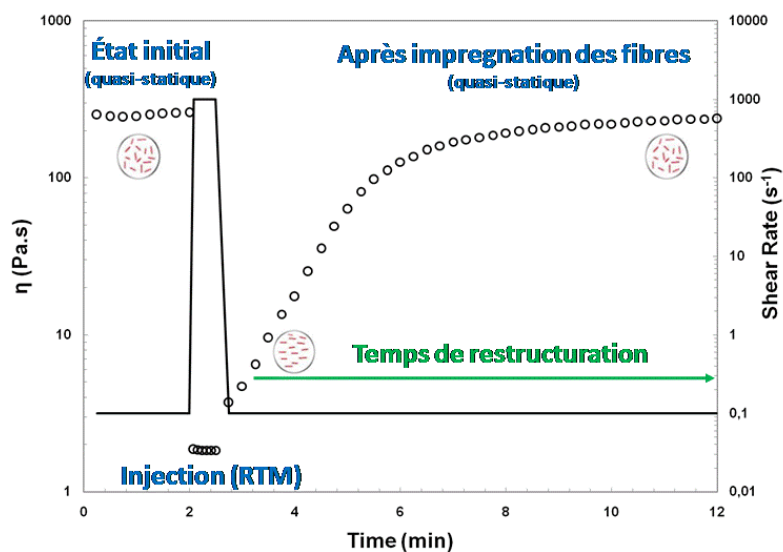
## Analyse du procédé RTM avec un rhéomètre



Rhéomètre  
Anton Paar  
MCR301

B1 – HSM 10  
passes

Résine UP R937  
nano-chargées  
à 3%wt Cloisite  
30B



## Effet catalytique des nanoargiles (1/3)

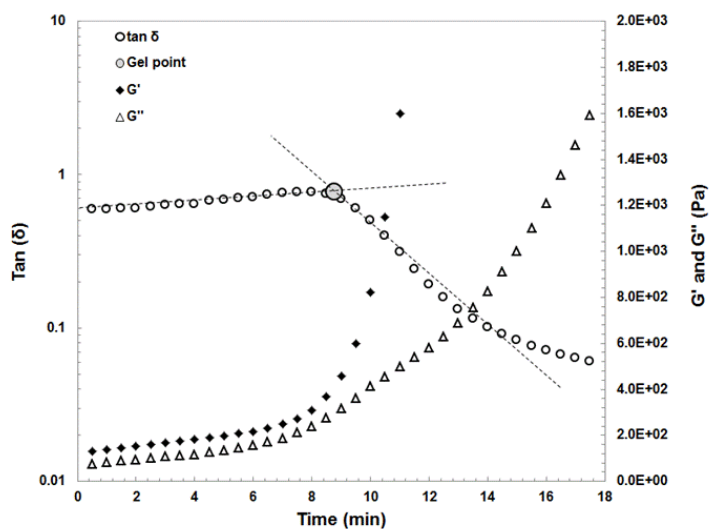


### Détermination du temps de gel

#### Méthode 1: Maximum du $\tan \delta$



Rhéomètre  
Anton Paar  
MCR301



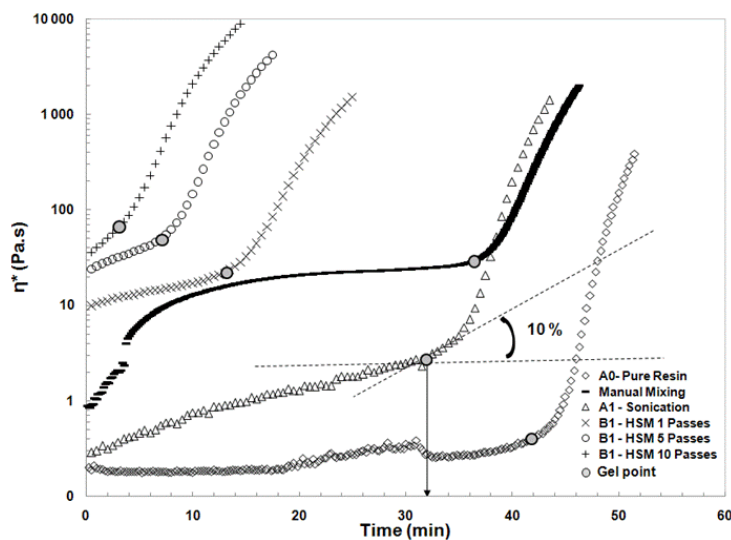


## Effet catalytique des nanoargiles (1/3)



### Détermination du temps de gel

Méthode 2: Pente de  $\eta^*$  > de 10%



## Effet catalytique des nanoargiles (2/3)



### Tableau récapitulatif du temps de gel

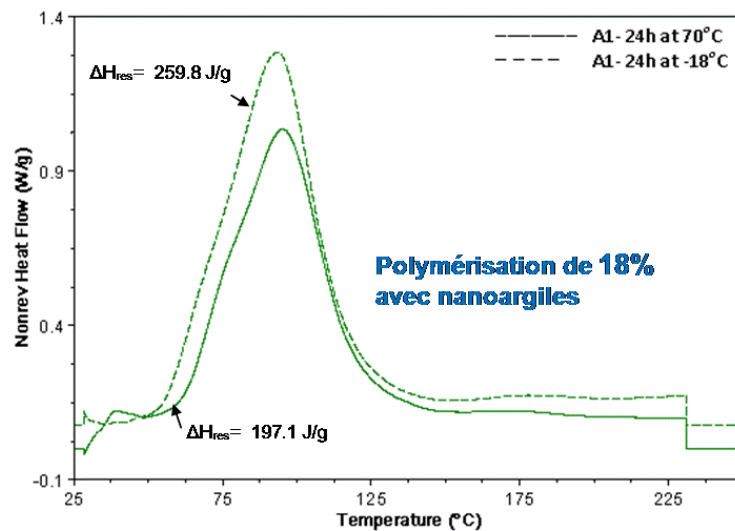
		Méthode 1 Max tan $\delta$ (min)	Méthode 2 Pente de $\eta^*$ > 10% (min)
Résine pure		44	42
Mélange manuel		38	37
A1- Sonication		36	32
B1-HSM	1 Passe	15	14
	5 Passes	9	8
	10 Passes	3	3

≈ 6% de différence

## Effet catalytique des nanoargiles



M-DSC  
Q1000 de TA  
Instrument



- Comportement non-Newtonien des les mélanges HSM
  - Mélange probablement exfolié
  - Taille des agglomérats réduite à 10%
- Analyse du procédé RTM
  - Une baisse de la viscosité à un haut taux de cisaillement permet d'envisager l'utilisation de mélanges nano-chargées plus visqueux
- Effet catalytique des nanoargiles
  - Diminution du temps de gélification

## Mise en œuvre d'une pièce à géométrie complexe

*Epic Sail IV* - Bateau miniature en biocomposites

### Modèle réduit d'un bateau en biocomposite



Moule inférieur



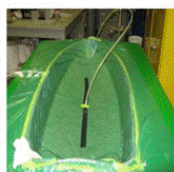
Moule supérieur

**Préparation du moule**

**Laminé Lin-Jute/ Biorésine/ 3%wt Cloisite 30B**



**Drapage et  
préformage des fibres**



**Infusion SCRIMP  
en 4 étapes**

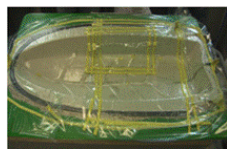
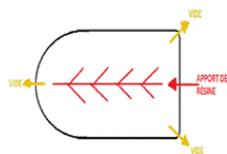
## Fabrication de la coque inférieure



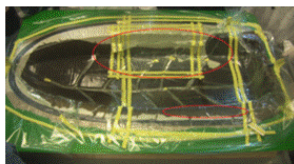
### Définition de la stratégie d'infusion

#### Stratégie I

Bionanocomposite (3%wt C30B)



#### Infusion



#### Résultats



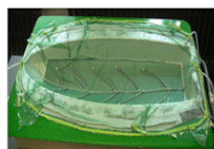
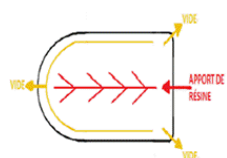
## Fabrication de la coque inférieure



### Définition de la stratégie d'infusion

#### Stratégie II

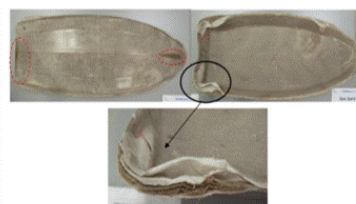
Bionanocomposite (3%wt C30B)



#### Infusion



#### Résultats





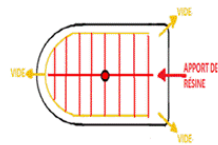
## Fabrication de la coque inférieure



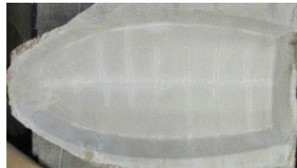
### Définition de la stratégie d'infusion

#### Stratégie III

Biocomposite



Intérieur



Côté moule



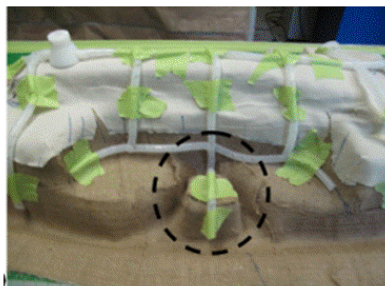
Statégie III  
Vidéo

## Fabrication de la coque supérieure

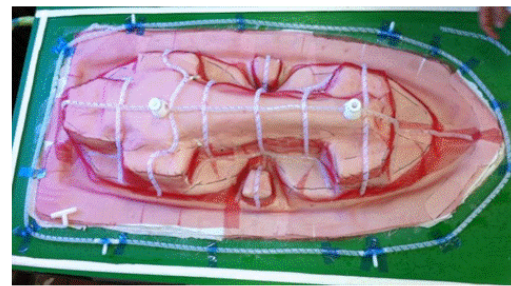


### Stratégie d'infusion

- 2 ports d'injections centraux
- Média de dispersion afin d'accélérer l'infusion
- 4 événements sur la périphérie de la pièce



Drapage des fibres de lin et jute



Stratégie d'infusion

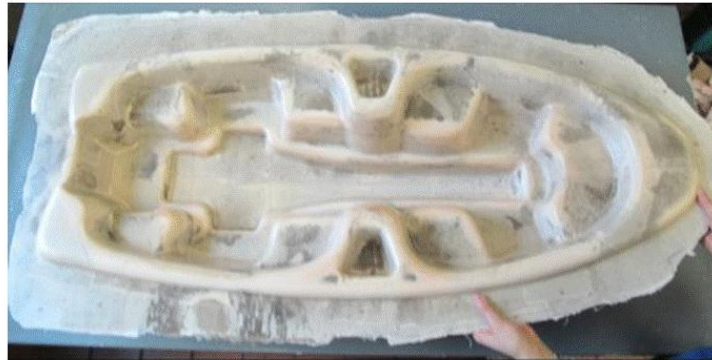
Infusion  
Vidéo

## Fabrication de la coque supérieure



### Résultat final

**Bon fini de surface : lisse et peu d'aspérités**



## Assemblage final



**Modèle de bateau en fibres de lin et de jute  
et résine biologique nano-chargée**



### Epic Sail IV

## Conclusions

- La technique de dispersion des nanoparticules est un élément clé afin d'obtenir des composites aux propriétés améliorées
  - Améliorations des propriétés mécaniques de 6 à 18% avec 2%wt de nanoargiles
  - Améliorations des propriétés ignifuges de 60% avec 3%wt de nanoargiles. De plus, l'effet de l'addition de 30%wt APP vs 3%wt nanoargiles est équivalent.
  - Gélification prématurée des mélanges nano-chargés dû à l'ajout des nanoargiles
- Les mélanges avec HSM donnent des meilleurs résultats de dispersion que l'ultrason
- Une stratégie d'infusion optimisée permet la mise en œuvre d'une pièce complexe en bio-nanocomposites

Farida Bensadoun  
farida.bensadoun@polymtl.ca

40

## Perspectives

- Optimisation de la dispersion par HSM afin d'obtenir un mélange exfolié moulable pour la fabrication de nanocomposites
- Optimisation du procédé SCRIMP pour la mise en forme de pièces complexes en biocomposites

Farida Bensadoun  
farida.bensadoun@polymtl.ca

41



## Publications

### Conférences

C. Billotte, N. Kchit, F. Bensadoun, E. Ruiz, F. Trochu, "A study of nanoclays composite fabricated by liquid composite molding," in Proceedings of Flow Processing Composite Materials 2010 (FPCM10), Ascona, Switzerland, 2010.

F. Bensadoun, N. Kchit, E. Ruiz, F. Trochu, "Fabrication and Mechanical Properties of Nanocomposites Fabricated by Resin Infusion with Bioresin and Natural Fibers," in Proceedings of the 8th Workshop on Composite Canada-Japan, École de Technologie Supérieure, Montréal, Canada, 2010

### Articles de journaux soumis

F. Bensadoun, N. Kchit, C. Billotte, S. Bickerton, F. Trochu, E. Ruiz, "A Study of Nanoclay Composites made by Liquid Composite Moulding: Nanoparticles Dispersion and Nanocomposite manufacturing", Submitted to *The Intl. Journal of Polymer Sc.*, 2011.

F. Bensadoun, N. Kchit, C. Billotte, F. Trochu, E. Ruiz, "A comparative Study of Dispersion Techniques with Nanoclay in a Thermoset Resin ", Submitted to *The Journal of Nanomaterials*, 2011.

Farida Bensadoun  
farida.bensadoun@polymtl.ca

42





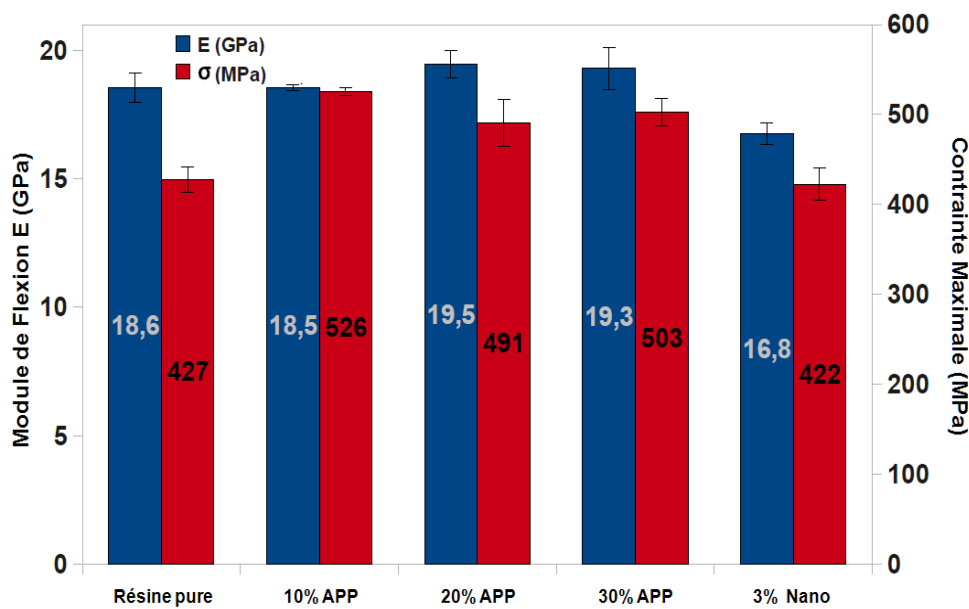
## ANNEXE B – ÉTUDE COMPLÉMENTAIRE SUR LES EFFETS DES NANOARGILES ET D'UN RETARDATEUR DE FLAMME PHOSPHORIQUE

### Tests mécaniques- flexion trois points et cisaillement à courte portée

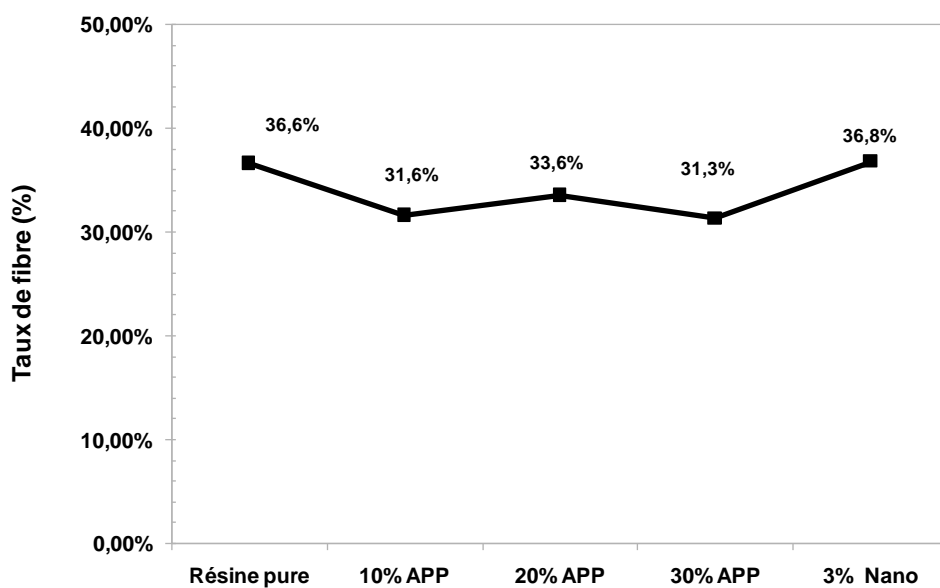
La Figure A-1 illustre les résultats des tests mécaniques effectués sur des pièces composites rectangulaires mise en œuvre par infusion SCRIMP. On y compare les plaques composite conventionnels (fibre de verre-résine *R937*), nano-renforcées (3%wtC30B) ou bien contenant un retardateur de flamme APP à 10, 20 et 30%wt.

En tenant compte de la variabilité des résultats, il est observé que l'ajout d'APP ou de nanoargiles ne semble pas influencer le module de flexion  $E$  ou la contrainte ultime  $\sigma$  de façon significative et cela est possiblement dû au fait que les efforts sont principalement soutenus par les fibres. C'est mis en évidence par la comparaison du module élastique de la résine pure d'une valeur de 3.3 GPa comparativement celui des renforts qui est de 18 GPa ( $E$  en bleue - voir Figure B-1). De ce fait, il est normal que l'augmentation enregistrée pour  $E$  soit faible (+9%) après l'ajout de la résine. En ce qui attrait au nanocomposite contenant 3%wt de nanoargiles, on dénote une légère baisse du module élastique d'environ 10% et il n'est pas possible de conclure sur les effets de leur addition. Le même comportement est visualisé pour la contrainte ultime à la rupture  $\sigma$ , illustrée en rouge à la Figure B-1. Ce comportement peut être attribué à la présence d'agglomérats dans la résine nano-chargées ce qui peut créer des concentrations de contrainte dans la matrice et ainsi l'affaiblir.

Les différences observées lors des tests pourraient être causées par les variations du taux de fibre illustrée à la Figure B-2, ou bien par la présence d'agglomérats d'APP ou de nanoargiles. Bien qu'approximatif, le taux de fibre calculé pour chaque pièce est considéré acceptable, ce qui indique une certaine constance dans le procédé. Il est à noter que le  $V_f$  est assez faible, environ 34%, ce qui est en partie dû au mat utilisé, et à l'absence du manque de compaction du renfort.



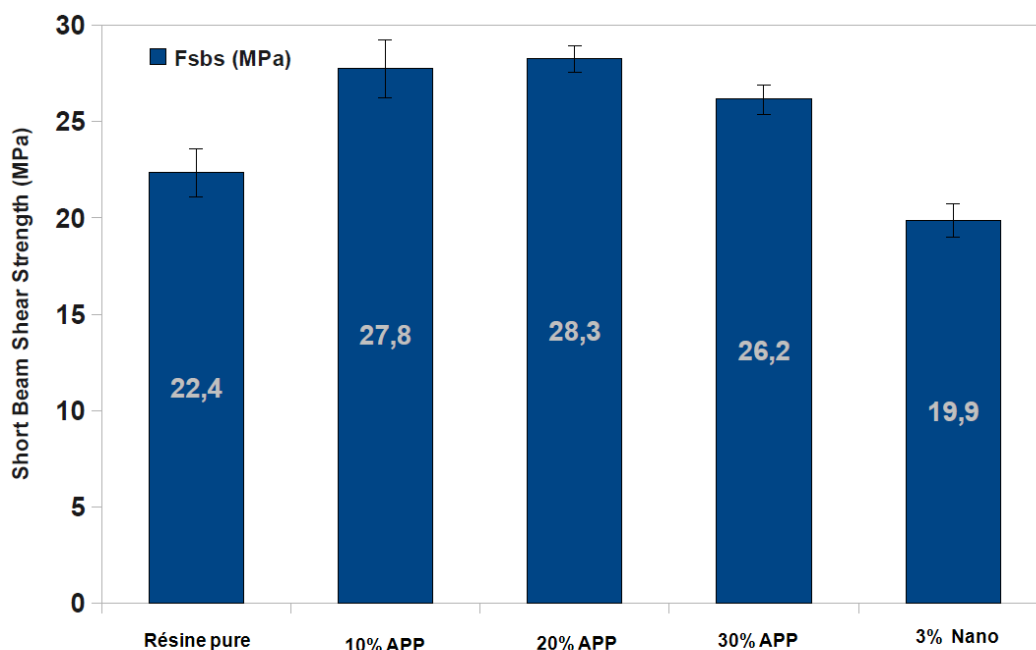
**Figure B- 1: Module de flexion et de contrainte à la rupture.**



**Figure B- 2: Taux de fibre  $V_f$ .**

En ce qui concerne la contrainte ultime ( $F_{sbs}$ ), la même tendance est observée avec une légère baisse dans les résultats obtenus pour le nanocomposite (10%). Ce test confirme que les propriétés mécaniques sont en général peu influencées par l'ajout additif et cela même à charge élevée. Également, il est possible que la légère diminution constatée du module d'élasticité et de

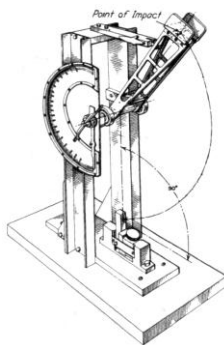
la résistance au cisaillement soit en partie due au temps d'infusion trop rapide, i.e. qu'il n'y a pas eu une bonne imprégnation des fibres, supposant ainsi une moins bonne adhérence renfort-résine. De plus, hypothétiquement, il est possible que la présence de nanoargiles puisse modifier le comportement interne de la matrice polyester tel que la réaction de réticulation, ce qui affecter l'interaction renfort-polymère.



**Figure B- 3: Résistance au cisaillement à courte portée.**

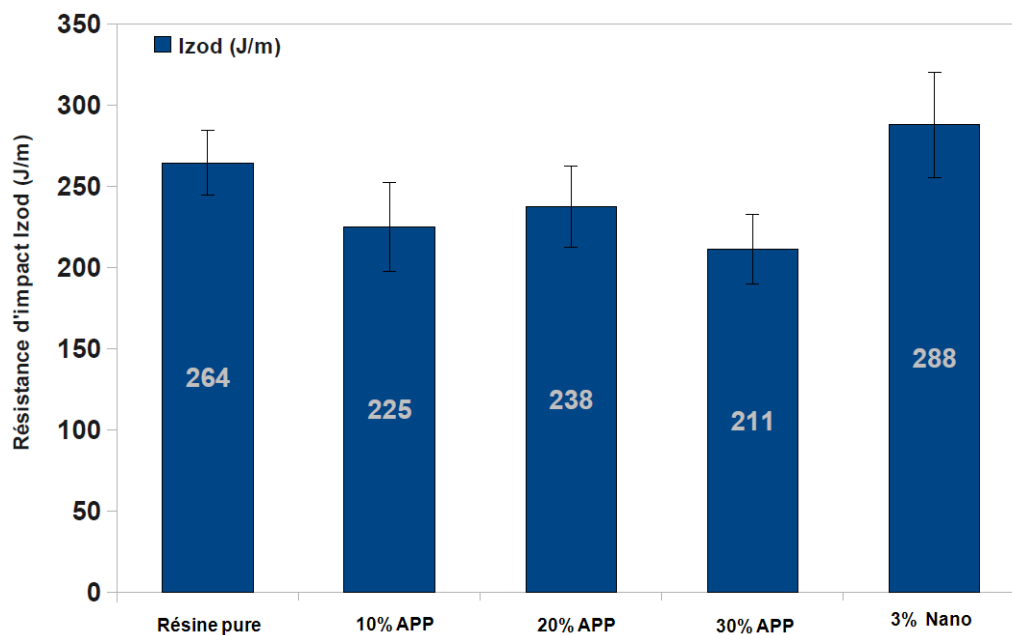
### Tests d'impact- Résistance à l'impact Izod

Le test d'impact Izod (Figure B-4) est un test mécanique très répandu qui mesure l'énergie de rupture ainsi que le mode rupture d'un échantillon selon la norme ASTM D256. Une encoche est usinée à 45° à l'endroit où le bras vient casser l'échantillon de composite. L'énergie mesurée est celle que le bras mécanique perd lors de l'impact avec l'échantillon. Celle-ci est évaluée en mesurant l'angle parcouru par le bras après l'impact, en appliquant les corrections nécessaires pour compenser les frottements, il est alors possible de calculer l'énergie d'impact Izod, donné en joules par mètre d'épaisseur ou de profondeur (J/m).



**Figure B- 4: Test d'impact Izod.**

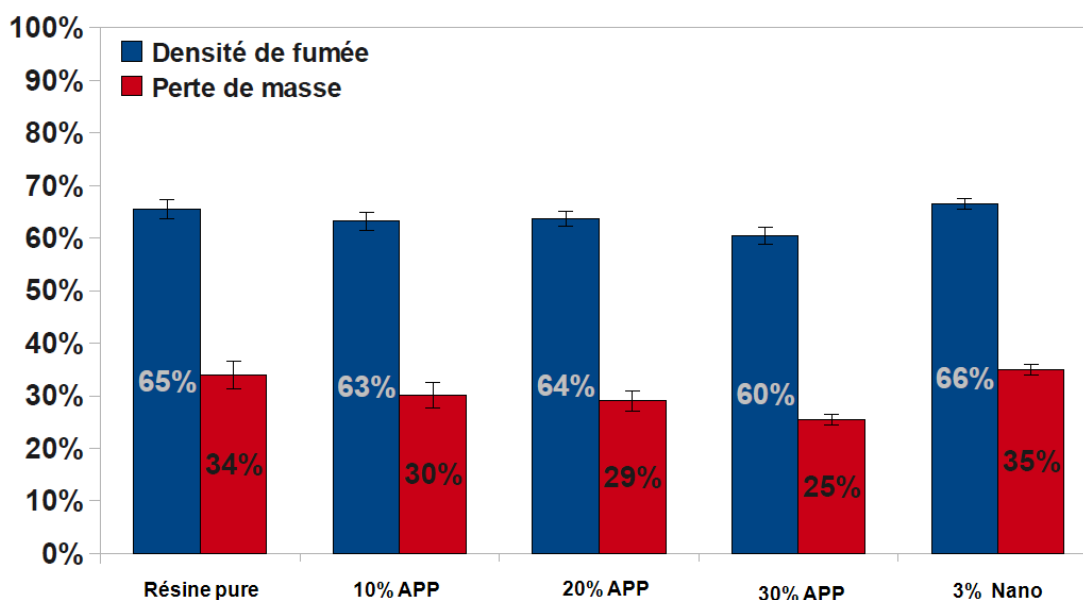
Contrairement aux premiers résultats, les échantillons nanocomposite ne détériorent pas les propriétés d'impact, et en tenant compte de la variabilité des résultats obtenus. Cependant, dans le cas des échantillons contenant de l'ammonium polyphosphate (APP), on note une diminution entre 10 et 20% après l'ajout de 10 à 30% d'APP (voir Figure B-5). Il est possible que ces plaques, dépendant de leur utilisations futures, ne soit pas conforme aux demandes les industriels dans le domaine du transport. D'un autre côté, à ce stade-ci les efforts faits pour inclure des nanoargiles dans la résine ne peuvent pas être justifiés par de meilleures propriétés mécaniques, hormis peut-être pour la résistance à l'impact.



**Figure B- 5: Résistance d'impact Izod.**

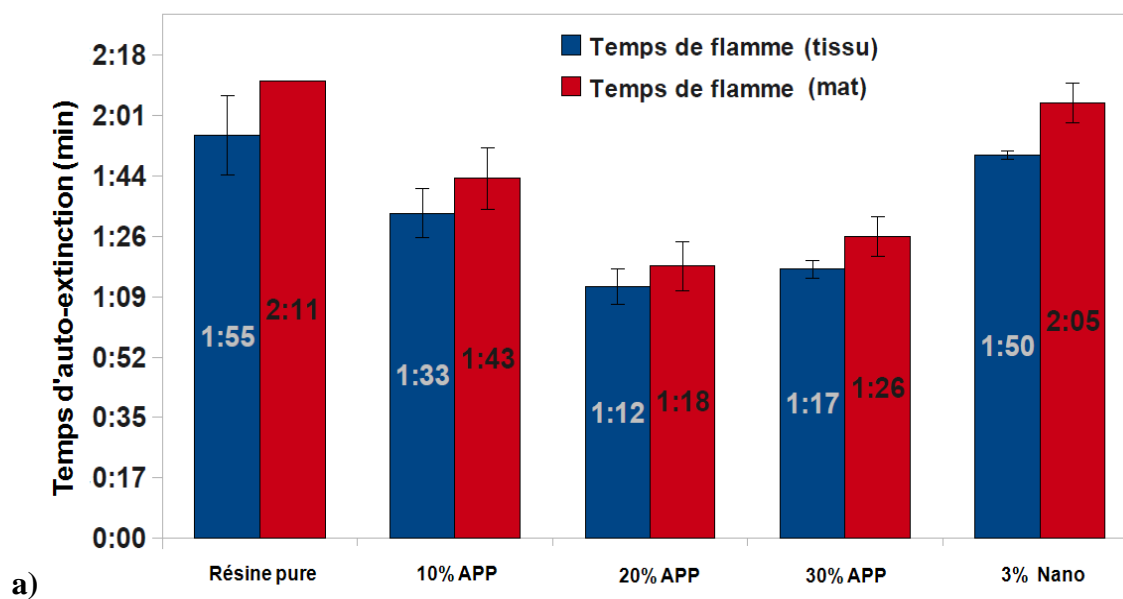
### Propriétés ignifuges- Densité de fumée et combustion verticale

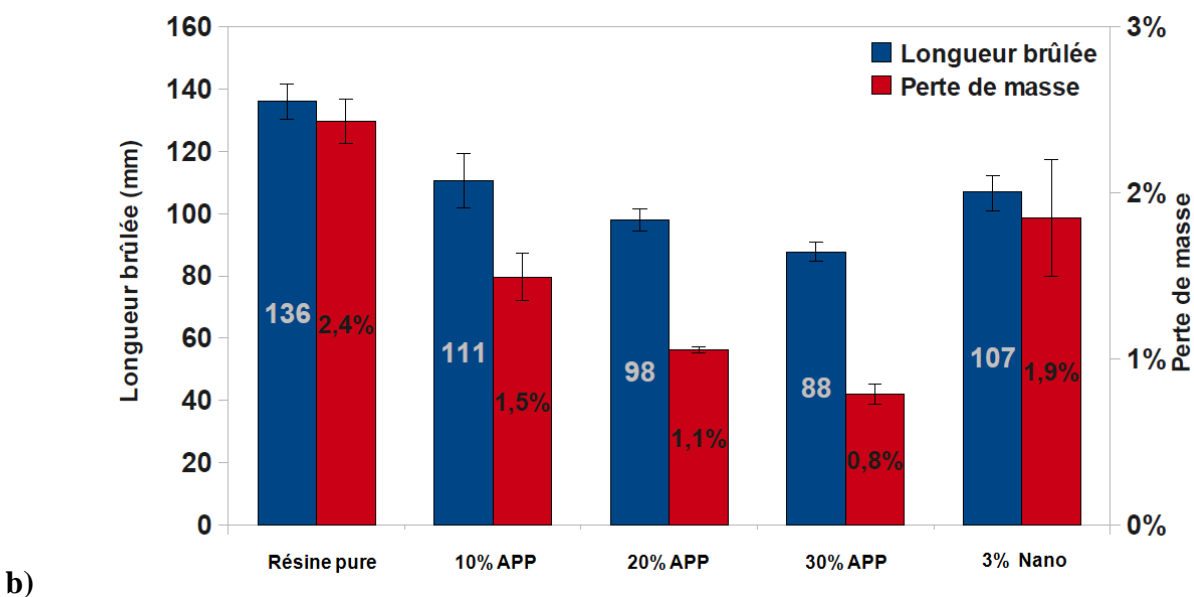
Une quatrième batterie de tests sur les propriétés ignifuges a permis de comparer la performance des nanoargiles face à un retardateur de flamme les plus utilisés dans l'industrie. Ces tests ont permis de déterminer dans un premier temps si les procédures de caractérisation du comportement mécanique étaient pertinentes en plus d'évaluer l'impact des nanoargiles sur l'inflammabilité. Les tests de densité de fumée illustrés à la Figure B-6 révèlent qu'une amélioration des propriétés ignifuges avec l'ajout graduel de la charge d'APP. Cet additif n'étant pas un suppresseur de fumée (*smoke suppressant*), il ne réduit pas de manière drastique la quantité de fumée générée. D'un autre côté, les nanoargiles n'améliorent pas l'inflammabilité s'il est comparé à au composite conventionnel. Ce résultat est partiellement prévisible puisque contrairement à l'APP, les nanoargiles ne modifient pas le processus de combustion du polymère. L'effet barrière des nanoparticules est minimisé dans ce cas-ci puisque la flamme est maintenue pendant toute la durée du test qui est de 4 min. En théorie, il serait possible d'observer des différences au niveau de la courbe d'évolution de la densité de fumée en fonction du temps de test, i.e. que la propagation de la flamme au début du test devrait être plus lente que celui des composites chargés d'APP.



**Figure B- 6: Résultats des tests de densité de fumée et de perte de masses des composites contenant de l'APP et des nanoargiles.**

Un des tests les plus significatifs est le test de combustion vertical plus communément appelé le *60s Vertical Burn*. Dans ce cas-ci, les résultats sont encourageants, puisqu'une nette amélioration est observée avec l'augmentation de la charge en APP ainsi qu'avec les nanoargiles (Figure B-7). Le temps d'auto-extinction est réduit du tiers pour les échantillons chargés d'ammonium polyphosphate (Figure B-7a), en plus de diminuer la longueur brûlée de 136 à 88 mm (Figure B-7b). Cependant, cette amélioration nécessite l'addition de près de 30% massique d'APP ce qui fait drastiquement monter la masse de la pièce. Pour un temps de combustion du même ordre de grandeur que celui de la résine pure, la longueur brûlée et la perte de masse sont réduits de 20% après l'ajout de nanoargiles. L'effet barrière de la montmorillonite explique bien ce phénomène puisque la production des gaz de combustion est réduite et de ce fait la propagation de la flamme dans l'échantillon est limitée et sera les dommages occasionnés moins importants. Il est alors possible d'obtenir des propriétés ignifuges similaire à 10-20% d'APP avec l'ajout de seulement 3%wt de nanoargiles. Les améliorations n'étant pas importante avec l'un ou l'autre des additifs, il serait judicieux de les combiner pour éventuellement pouvoir viser de plus grandes améliorations.

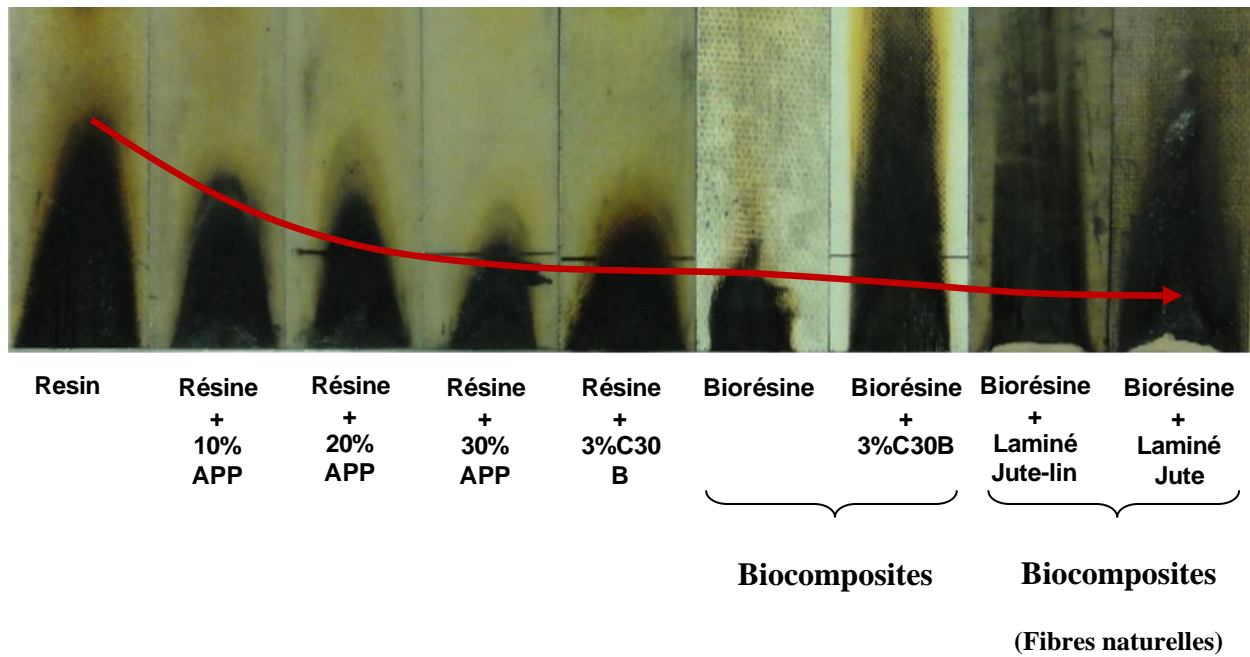




**Figure B- 7: Test de Combustion verticale : a) temps d’auto-extinction b) longueur brûlée et perte de masse.**

Finalement, dans une seconde partie de la caractérisation des composites en combustion verticale, des biocomposites et des bionanocomposites ont été comparés aux composites précédemment testés (fibre de verre+ résine pétrolière + APP). Sur les résultats présentés à la Figure B-8 suivante, une diminution drastique de la longueur brûlée en échangeant la résine polyester à base pétrolière (100% de la composition) par une résine contenant 9% d’huile de soja. Cette amélioration est estimée à 8 % pour la longueur brûlée et à 58.8% pour le temps d’auto-extinction.

En ce qui attrait aux bionanocomposites, qui sont eux renforcés de fibres naturelles, le temps d’auto-extinction est évalué à 2 min 40 secondes pour le laminé de jute et de lin et à 1 min 45 seconde pour le laminé de jute. Cependant, une perte de masse importante est observée à la fin des tests. Ceci est dû à la destruction totale de la fibre pendant la combustion du composite. Leur performance globale en inflammabilité, si comparée aux autres types de plaques, est considéré comme peu concluantes et cela même si la longueur brûlée se situe dans les zones acceptés par la norme FAA, soit moins de 150 mm.



**Figure B- 8: Évolution de la longueur brûlée.**



## ANNEXE C : PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

### Évaporation

Il est connu que le styrène diminue les caractéristiques mécaniques ainsi que la qualité de la matrice qu'on va utiliser pour fabriquer le composite. Pour cela, la proportion de styrène qui était ajouté à nanoparticule dans la première étape doit être enlevé afin d'avoir un bon mélange nano-résine. Une plaque chauffante avec agitateurs magnétiques de laboratoire est utilisée pour évaporer le styrène ajouté. Par ailleurs, le mélange est mis sous vide dans le but d'accélérer évaporation du styrène.



Figure C- 1: Plaque chauffante

### Dispersion

Les nanoparticules ne révèlent pas leurs caractéristiques lorsqu'on les mélange directement avec la résine car les nano-feuillets ne dispersent pas assez bien. C'est la raison pour laquelle, l'étape de sonication est ajoutée dans le procédé fabrication des composites à base les nanoparticules. La sonication consiste à l'utilisation d'ondes ultrasons à une fréquence de 35kHz pour rompre les liens positifs entre les nano-feuillets et ainsi les mélanger et les disperser de manière homogène dans la matrice de dispersion qu'est le styrène.

## Mixage

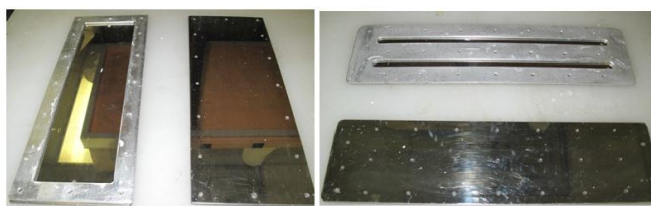
Le mixage, comme la sonication, est une étape de dispersion des nanoparticules. Afin d'obtenir un mélange homogène, la méthode de mixage par cisaillement est proposée. On utilise cette méthode deux fois durant notre procédé fabrication, une fois pour le mélange nano-styrène et une autre fois après l'ajout de la résine à notre mélange nano-styrène. A la fin de deuxième mixage, on a un mélange (nano-styrène-résine) bien homogène qui est prêt pour la prochaine. Il ne faut pas oublier que dans ce projet nous avons utilisé un mixeur de cuisine traditionnel. Il existe des mixeurs spéciaux qui vont donner une qualité supérieure à notre mélange comme les mélangeurs à haut cisaillement.



**Figure C- 2: Mélangeur tête plongeante**

## Mise en forme des éprouvettes

Tous les échantillons indiqués dans le plan d'essai sont préparés selon la section précédente et ils sont injectés dans les petites moules (Figure B-3). Ces éprouvettes sont par la suite testées mécaniquement (la section suivante) pour trouver la meilleure combinaison résine-nano.



**Figure C- 3: Moules utilisés pour la fabrication des échantillons de nanocomposite**

## ANNEXE D: PROCÉDÉ RTM MODIFIÉ

**Étape 1** : Dépôt des fibres de verre dans le moule à 80°C

**Étape 2** : Dépôt de la plaque en Aluminium, afin de compacter les fibres et obtenir un taux de fibres le plus élevé possible

**Étape 3** : Dépôt d'une plaque en acier pour uniformiser la pression exercée sur les fibres

**Étape 4** :

- Fermeture de la presse (10 tonnes)
- Injection à 20 Psi grâce à un pistolet
- Température moule : 80°C
- Démoulage après 10 minutes

