

Isolants organiques hautes températures à base de polyesterimides insaturés - propriétés thermomécaniques.

Louiza FETOUHI^{1,2,4}, Eric DANTRAS³, Benoit PETITGAS⁴, Juan MARTINEZ-VEGA^{1,2}

¹Université de Toulouse; UPS, INP; CNRS LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie);

²CNRS; LAPLACE; F- 31062 Toulouse, France.

³Physique des Polymères, Institut Carnot CIRIMAT, Université Paul Sabatier

118 route de Narbonne, F- 31062 Toulouse Cedex 9, France

⁴Emerson Industrial Automation; Bd Marcellin Leroy, F- 16915 Angoulême Cedex 9, France

RESUME – L'objectif de ce travail est la caractérisation des propriétés mécaniques d'une résine à base de polyesterimide insaturé, BDDMA (1,4 butandiol diméthacrylate) et autre monomère méthacrylate utilisé dans l'imprégnation des machines tournantes. L'utilisation de la technique d'analyse mécanique dynamique (AMD) a permis de quantifier l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température. Les résultats obtenus montrent une diminution importante du module mécanique et la présence de deux relaxations mécaniques. D'autre part les analyses d'enthalpie différentielle (AED) confirment bien la présence de deux températures de transitions vitreuses T_g . Ce travail a permis de mettre en évidence les relations existantes entre le comportement thermomécanique de la résine et la miscibilité relative de ses différents composants.

Mots clés : Vernis d'imprégnation, polyesterimides insaturés, BDDMA, monomère méthacrylate, propriétés thermomécaniques, relaxation mécanique, Transition vitreuse.

1. INTRODUCTION

Les résines polyester insaturées (UPR) sont largement utilisées dans l'imprégnation des machines tournantes. La présence de groupes imides dans des réseaux polymères a montré une augmentation importante de leur stabilité thermique. D'autre part le styrène qui est le solvant réactif le plus fréquemment utilisé au niveau industriel est très volatil et a été reconnu comme polluant atmosphérique dangereux [1] voire cancérigène [2]. Le remplacement du styrène, à court terme, est donc un enjeu majeur dans l'industrie des résines d'imprégnation. Du fait de sa compatibilité avec les polyesters insaturés, par sa faible viscosité et sa faible volatilité, le BDDMA (1,4 Butandiol Diméthacrylate) est un bon candidat pour remplacer le styrène [3]. Une résine à base de PEI et de BDDMA est une solution pour obtenir un bon compromis entre la tenue en température, apportées par les fonctions imides de la structure chimique du PEI, et la résistance mécanique aux vibrations apportée par la flexibilité du BDDMA dans la chaîne polymère du vernis.

Dans cette étude, nous analysons l'évolution des propriétés thermomécaniques d'une résine d'imprégnation fabriquée à base de polyesterimide insaturé et de diluants réactifs à base de BDDMA.

2. EXPERIMENTATION ET RESULTATS

2.1. Expérimentation

Les mesures du module mécanique complexe de la matrice PEI ont été réalisées à l'aide d'un dispositif d'analyse mécanique dynamique (AMD). Une contrainte sinusoïdale (10^{-1} Hz) de cisaillement a été appliquée sur des échantillons

parallélépipédiques de 5cm de longueur, 1cm de largeur et 500 μ m d'épaisseur. La caractérisation a été effectuée sous une rampe en température de 3°C/min allant de -50 à 240°C.

Des analyses thermiques ont été réalisées à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel AED 2010 CE pour confirmer les résultats obtenus par AMD en évaluant la ou les température(s) de transition vitreuse de la matrice. Deux balayages en température ont été réalisés sur une plage de température allant de -50°C à 240°C avec une rampe de 40°C/min. Cette vitesse de balayage a été choisie après étude approfondie de l'influence de la vitesse de balayage sur les sauts endothermiques de C_p associés à la transition vitreuse du vernis.

Les échantillons analysés ont été préparés à partir d'un vernis d'imprégnation commercial. L'élaboration des échantillons a été réalisée à partir du cycle de polymérisation habituellement appliqué dans l'industrie.

2.2. Résultats de la spectroscopie mécanique

La figure 1 représente l'évolution du module conservatif G' et dissipatif G'' du vernis PEI en fonction de la température obtenus par spectroscopie mécanique dynamique.

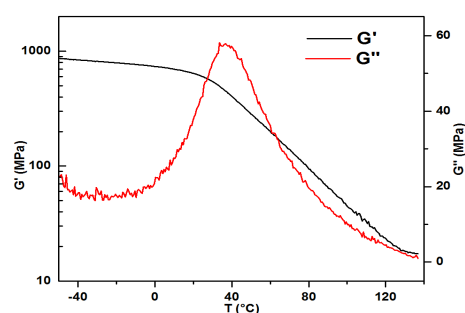


Fig. 1. Module conservatif (G') et dissipatif (G'') du PEI insaturé en fonction de la température pour le second balayage en AMD.

Nous observons une importante chute du module élastique G' (en noir) sur une large plage de température allant de 20°C à 140°C. Le module vitreux initialement de l'ordre de 1GPa diminue d'un facteur 100. Le module complexe G'' (en rouge) présente un maximum autour de 40°C associé à la manifestation mécanique de la transition vitreuse.

Le facteur de pertes $\tan \delta$, calculé à partir du rapport $\frac{G''}{G'}$, est présenté sur la figure 2 pour deux thermogrammes consécutifs. Le premier passage (trait continu) montre deux relaxations mécaniques distinctes. La première se situe autour de 20°C et la seconde est localisée autour de 80°C. Au second passage, les relaxations observées tendent à s'atténuer et à se décaler vers

les hautes températures pour atteindre respectivement 50°C et 100°C. Ce phénomène a été associé à une post-réticulation du réseau polymère lors de la montée en température pendant la mesure.

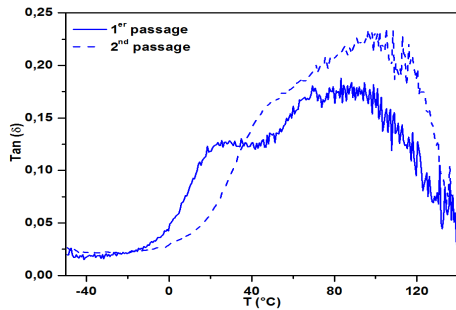


Fig. 2. Tan δ du PEI insaturé en fonction de la température obtenu au 1^{er} et au 2nd passage par DMA.

3. DISCUSSION

Les résultats obtenus par spectroscopie mécanique, notamment les thermogrammes de tan δ mettent en évidence la présence de deux relaxations dans la gamme de température étudiée. Deux hypothèses découlent de cette observation. La première est la présence d'une relaxation β à $T = 40^\circ\text{C}$ (2nd passage). Les relaxations secondaires β associées à des mobilités localisées (groupements latéraux des chaînes polymère). Elles se produisent généralement à plus basses températures. La seconde hypothèse attribuerait ces relaxations à deux relaxations principales. Dans ce cas le matériau possède des constituants avec des niveaux de miscibilités variables, donc deux T_g différentes.

Les études menées par Cousinet et al. [3] sur les polyesters insaturés dissous dans des diluants réactifs à bases de composés méthacrylates tels que le BDDMA et l'IBOMA (isobornyl méthacrylate), mettent en évidence la présence de deux pics sur tan δ . Les thermogrammes du module élastique G' et de tan δ obtenus par AMD d'une résine UP-BDDMA-IBOMA sont exposés sur la figure 3. Ainsi le premier pic situé autour de 70°C provient de la partie UP-BDDMA plus précisément de la phase riche en résine polyester. Le second maximum autour de 165°C est relatif à la phase d'IBOMA dont l'intensité augmente en fonction de la concentration de ce réactif dans le mélange global [3].

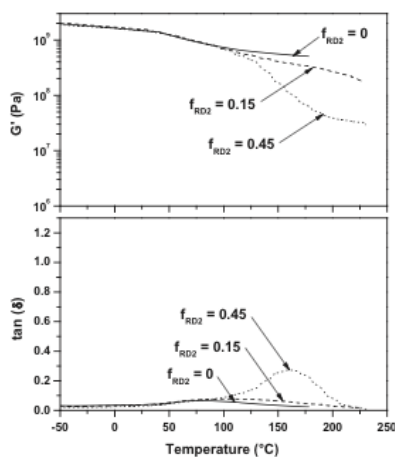


Fig. 3. Module élastique (G') et tan δ en fonction de la température d'une résine UP-BDDMA-IBOMA. [3].

La méthode la plus communément utilisée pour évaluer la miscibilité de composant dans un mélange est la mesure des températures de transition vitreuse. La présence de deux T_g indique la présence de deux phases dans le système polymère et la présence d'une T_g unique est souvent attribuée à la

formation de mélanges de polymères miscibles [4]. Les résultats obtenus lors d'un deuxième balayage en AED sur la matrice PEI sont présentés sur la figure 4. Le thermogramme associé au flux de chaleur ne permet pas une bonne observation des sauts endothermiques habituellement inhérents à la transition vitreuse. La solution choisie, outre l'augmentation de la vitesse de balayage et le vieillissement physique de la résine pour la mise en évidence de ces variations, a été de tracer la courbe dérivée de la puissance en fonction de la température. La courbe dérivée, présentée également sur la figure 4 (en bleu), montre deux variations endothermiques. La première se situe autour de 20°C et la seconde est localisée autour de 80°C, sur une large gamme de température [40 ; 140°C].

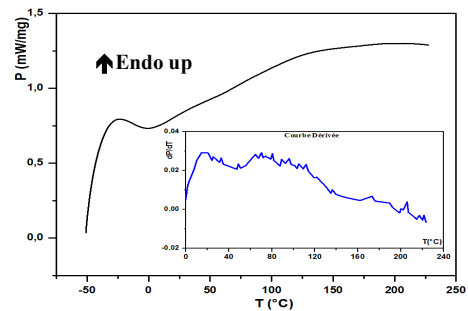


Fig. 4. Courbe de puissance (P) et sa courbe dérivée du PEI insaturé en fonction de la température obtenue par AED lors du 2nd balayage.

4. CONCLUSIONS

Les analyses réalisées sur la matrice polyesterimide insaturée ont montré une diminution nette du module mécanique au passage des transitions vitreuses et deux relaxations mécaniques sur tan δ . Les analyses AED ont mis en évidence et confirmé la présence de deux transitions vitreuses au sein du matériau, la première se situant autour de 20°C et la seconde est autour de 80°C.

Cette étude montre donc clairement une miscibilité partielle des constituants de la résine à base de PEI insaturé et de diluants réactifs méthacrylates.

La proximité entre les différentes relaxations (20°C et 80°C) et l'étendue de la seconde relaxation [40 ; 140°C] peuvent expliquer la diminution continue et progressive du module mécanique de la résine sur une plage de température aussi large [20 ; 140°C]. Ceci peut conférer au vernis une souplesse qui permettrait d'atténuer les effets des contraintes mécaniques engendrées entre autres par les vibrations de la machine.

Cette étude thermomécanique nous permettra, dans un deuxième temps, une modélisation de la contribution des contraintes mécaniques au vieillissement voire à la dégradation générale des propriétés du polymère isolant.

5. REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'entreprise Leroy Somer⁴ (Emerson) et l'ANRT pour leurs contributions financières dans ce projet.

6. REFERENCES

- [1] Environmental protection agency (2003), vol. 68.
- [2] US department of health and human services, public health services (2011). Report on concinogens, National toxicology program, 12th ed.
- [3] Cousinet S. et al. Toward replacement of styrene by bio-based methacrylates in unsaturated polyester resins. European Polymer Journal 67 (2015), p. 539-550.
- [4] Xian L, Weiss RA. Relationship between the Glass Transition Temperature and the Interaction Parameter of Miscible Binary Polymer Blends. Macromolecules 25 (1992), p. 3242-3246.