

Propriétés thermomécaniques et performance au feu des mousses syntactiques phénoliques de type résol

Mounia Bouslah, Michelle Salvia, Isabelle Deschères, Bruno Berthel et Stéphane Benayoun

- Résumé** Il y a un intérêt croissant pour l'utilisation de mousses syntactiques phénoliques dans de nombreuses applications thermostructurales en raison de leurs bonnes propriétés d'isolation thermique, de leurs propriétés mécaniques spécifiques élevées et surtout de leur performance au feu. Une étude expérimentale sur la caractérisation thermomécanique et la performance structurale au feu de ces mousses a été réalisée selon la fraction volumique de microsphères de verre creuses.
- Mots-clés** Mousse syntactique, résine phénolique, teneur en microsphères, analyse thermomécanique, comportement au feu.
- Abstract** **Thermo-mechanical properties and fire performance of phenolic syntactic foams**
There is a growing interest in the use of phenolic syntactic foams for many thermo-structural applications due to their good thermal insulation properties, their high specific mechanical properties and especially their fire performance. An experimental investigation on their thermo-mechanical characterizations and their structural performance in fire was performed depending on the volume ratio of glass hollow microspheres.
- Keywords** Syntactic foam, phenolic resin, microsphere content, thermo-mechanical analysis, fire behavior.

Les spécifications et les contraintes normatives actuelles imposent le développement de matériaux d'isolation et ignifuges pour de nombreuses applications thermostructurales (industries navales, aéronautiques, pétrolières et gazières, du bâtiment). Le matériau doit être suffisamment léger pour ne pas surcharger les installations, présenter des propriétés mécaniques satisfaisantes et conserver son intégrité structurale à haute température pour éviter la diffusion de la chaleur à travers l'épaisseur de la couche.

L'utilisation de mousses syntactiques constituées d'une matrice en résine phénolique renforcée par des microsphères creuses de verre (figure 1a) paraît être l'un des meilleurs compromis isolation/comportement au feu et tenue mécanique [1-2]. Les résines phénoliques ont une excellente tenue thermique et au feu sans adjonction d'agents ignifugeants grâce à leur structure chimique [3]. Le réseau tridimensionnel comporte une forte proportion de cycles aromatiques, et donc des liaisons carbone-carbone de forte énergie (figure 1b). Les matériaux phénoliques ont ainsi une tendance naturelle à la carbonisation avec la formation d'un résidu carboné communément appelé « char » qui isole et protège le matériau sous-jacent. Ils ne sont pas inflammables et ont la particularité de dégager une très faible quantité de fumées et peu d'émanations toxiques à l'exposition au feu, avec principalement du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau et une faible teneur

de monoxyde de carbone [4-5]. L'introduction de microbilles de verre creuses dans ces résines confère à ces matériaux de bonnes propriétés mécaniques, spécialement en compression, et d'isolation thermique.

La relation structure-propriété et en particulier l'influence du taux de microsphères sur le comportement au feu de mousses syntactiques fait l'objet de cette étude.

Matériaux

La résine phénolique utilisée est du type résol. Elle résulte de la polycondensation en milieu alcalin de plus d'une mole de formol pour une mole de phénol (ratio molaire ~ 1,5 pour 1), avec une libération d'eau. Le durcissement est obtenu par l'addition d'un catalyseur acide, l'acide para-toluène

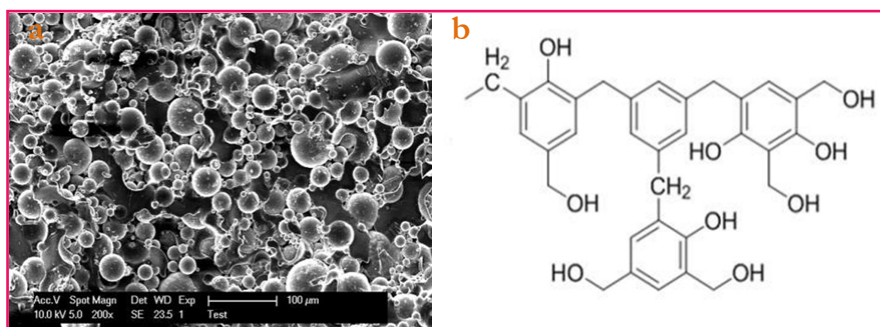


Figure 1 - (a) Image MEB d'une mousse syntactique et (b) structure moléculaire d'une résine phénolique (résol).

sulfonique. Les microsphères en verre creuses de type S38 (société 3M) ont un diamètre moyen de 40 μm . Après dispersion mécanique des microsphères, la mise en œuvre de plaques (300 x 240 x 30 mm) est réalisée par coulée à température ambiante. Trois systèmes ont été étudiés : la matrice et deux composites avec les fractions volumiques en microsphères de 30 et 50 %.

Caractérisations thermiques et thermomécaniques

La mesure de la perte de masse des trois systèmes soumis à un cycle de température de 30 à 950 °C (10 °C/min) est menée sous atmosphère oxydante d'oxygène par analyse thermogravimétrique (ATG Perkin-Elmer 6000). Les thermogrammes (figure 2a) présentent pour tous les systèmes une perte initiale en masse entre la température ambiante et 300 °C, liée à l'évaporation de l'eau et d'autres substances résiduelles telles que le formaldéhyde et le phénol. À ce stade, le réseau polymère est intact. À partir de 300 °C apparaissent des réactions de scissions de la chaîne polymère conduisant à la volatilisation de produits gazeux de pyrolyse (CO_2 , H_2O , CO ...) et à la chute drastique de masse des systèmes. La matrice phénolique sans microsphères ne présente aucune résistance structurale vis-à-vis de la forte pression interne générée par les gaz de dégradation, ce qui conduit à l'explosion du matériau à haute température.

L'analyse dynamique mécanique (DMA pour « dynamic mechanical analysis ») est utilisée pour l'étude des structures et du comportement viscoélastique des matériaux. Elle consiste à appliquer à un matériau des sollicitations sinusoïdales (hors résonance) de faible amplitude et mesurer la réponse. Cette technique permet d'étudier le phénomène de relaxation primaire, associé à la transition vitreuse, ainsi que les relaxations secondaires associées aux mouvements locaux. L'analyse peut être effectuée en continu sur des gammes de température et de fréquence variables et donne accès aux modules de stockage (E') et de perte (E''). La tangente de l'angle de perte ($\tan(\delta)$) est déterminée par le rapport entre le module de perte et celui de stockage. Les mesures réalisées entre 23 et 150 °C (1 °C/min) à la fréquence de 1 Hz à l'aide du DMA 50 de Metravib en traction-compression (figure 2b) révèlent pour chaque système un début de chute du module de conservation E' vers 60 °C associé au début de la relaxation primaire α liée à la transition vitreuse. Au-delà, la chute est ralentie puis a tendance à se stabiliser, et même à augmenter légèrement pour les systèmes les moins renforcés. En fait, simultanément au phénomène de relaxation α , les solvants qui ont un rôle de plastifiant ont tendance à s'évaporer et le matériau à post-cuire. Le module observé

décrit l'ensemble des phénomènes qui ont lieu dans le matériau. Les matériaux évoluent avec la température avec le déplacement de la transition α vers de plus hautes températures (115 °C). Lors d'un second balayage, les matériaux sont hautement réticulés et secs et présentent donc la transition α à cette même température de 115 °C.

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour « differential scanning calorimetry ») consiste à mesurer la variation de flux thermique émis ou reçu par les systèmes soumis à une rampe de température. Les essais ont été menés de -50 à 250 °C (10 °C/min) à l'aide du DSC1 STAR System de Mettler Toledo en atmosphère inerte (N_2) (figure 2c). Pour tous les systèmes, le premier balayage sur le matériau initial présente la combinaison de deux phénomènes entre 20 et 150 °C : un pic endothermique associé à l'évaporation de composés volatils (eau, traces de formaldéhyde...), suivi et superposé par un pic exothermique relié à la polymérisation résiduelle des systèmes phénoliques. Au deuxième passage, les différents pics révélés précédemment ont disparu, ce qui signifie que le matériau, au préalable sous-réticulé et humide, est complètement réticulé et sec. Ces résultats sont cohérents avec ceux de l'analyse DMA montrant que les matériaux phénoliques de l'étude sont des matériaux « vivants » dont les propriétés thermomécaniques évoluent avec la température en raison de la présence de solvants, essentiellement de l'eau, et de la polymérisation à température ambiante conduisant à un matériau sous-réticulé.

Performance structurale au feu

L'échantillon en matériau phénolique est encastré dans un montage isolant et une plaque d'acier (3 mm), peinte en noir pour une meilleure émissivité, et placée sur une face. Sur l'autre face, le matériau est soumis à un flux de gaz de propane de température supérieure à 1 000 °C sous une pression de 4 bar pour simuler l'effet d'ablation d'une torche. Les variations de la température au dos de l'échantillon (T_d) ont été suivies à l'aide d'un thermocouple K et sa distribution a été visualisée sur toute la surface de la plaque d'acier à l'aide d'une caméra infrarouge (FLIR SC7600 MWIR) (figure 3a). Le critère de fin d'essai est considéré comme atteint dès que $T_d = 200$ °C. Les variations de T_d avec la durée d'exposition à la flamme de propane révèlent que plus le taux de renfort est élevé, plus la durée pour atteindre le critère de fin de vie est longue (figure 3b). En particulier, la matrice phénolique n'a aucune tenue mécanique face à l'impact de la flamme et n'a pas le temps de « charbonner ». Elle est continuellement érodée et T_d atteint la température de la flamme au bout de 5 min, après perforation complète du système. En revanche, l'intégrité structurale des systèmes

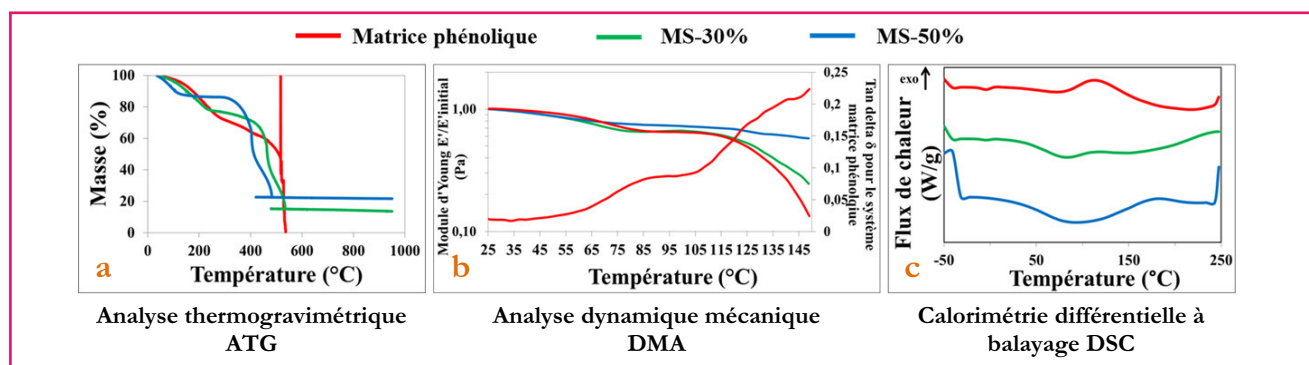


Figure 2 - Courbes des différentes analyses thermiques et thermomécaniques.

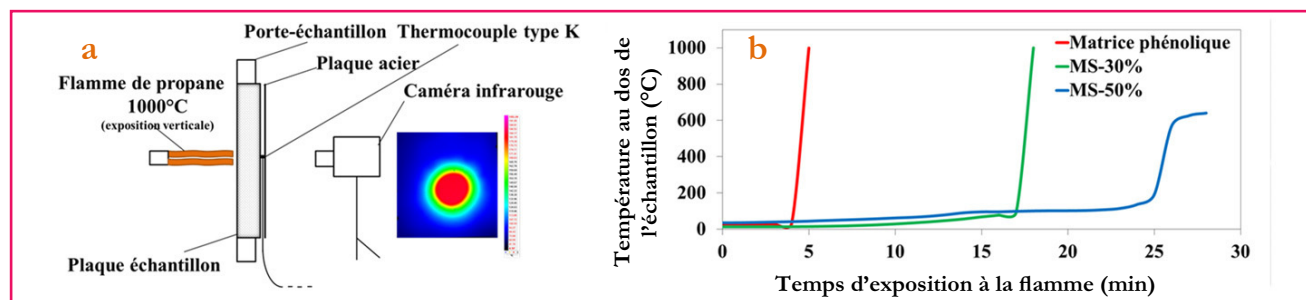


Figure 3 - (a) Schéma du banc d'essai au feu et (b) variation de la température au dos pour les différents systèmes.

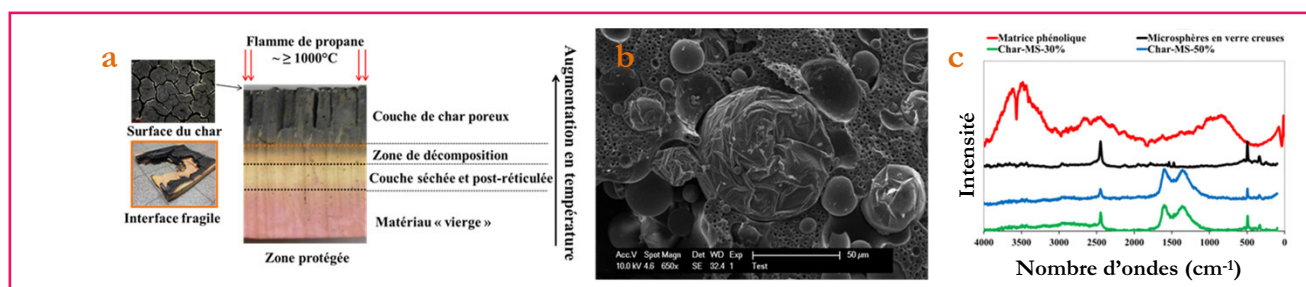


Figure 4 - Analyse de l'effet de « carbonisation » de la mousse syntactique : (a) gradient de température dans l'épaisseur ; (b) image MEB de la surface d'un « char » et (c) spectroscopie Raman.

renforcés à 30 et 50 % est maintenue respectivement pendant 17 et 25 min. La propriété d'isolation thermique est notable car avant perforation de l'échantillon au niveau du flux de gaz, T_e reste inférieure à 200 °C. L'analyse des découpes transversales post-mortem des systèmes renforcés montre quatre couches d'aspect différent (figure 4a) mettant en évidence un gradient de température dans l'épaisseur durant l'essai au feu. La couche supérieure révèle la formation d'un « char » multifissuré mais avec des microsphères encore présentes, bien que déformées, le verre constituant cette charge ayant une température de ramollissement de 600 °C (figure 4b).

La présence des microsphères semble donc jouer un rôle dans la tenue mécanique du « char » sous l'impact de la flamme, ainsi que sur la propagation des fissures et l'apparition d'un délaminage entre la couche de « char » et le composite sous-jacent non dégradé, ces phénomènes étant retardés quand le taux de renforts passe de 30 à 50 %. La technique d'analyse par spectroscopie Raman indique pour les « chars » des deux systèmes de mousses syntactiques, la disparition des bandes larges caractéristiques de la matrice phénolique et le maintien des bandes caractéristiques des microsphères en verre creuses. En revanche, l'apparition des pics associés au carbone indique une transformation complète de la phase organique, avec carbonisation (bande D à ~ 1 350 cm⁻¹, phase amorphe) et graphitisation (bande G à ~ 1 600 cm⁻¹, phase cristalline hexagonale) (figure 4c).

Conclusion

Les matériaux phénoliques réticulant en conditions ambiantes sont des matériaux « vivants », avec une évolution des propriétés avec la température (vaporisation de composés volatils et post-réticulation). Leur utilisation en tant que retardateur de feu est prometteuse, mais une introduction adaptée de microsphères en verre creuses est nécessaire pour améliorer la tenue thermique et au feu des résines phénoliques, les renforts devant rester en place bien

après que le polymère soit dégradé et malgré le fort impact de la flamme de propane. Leur optimisation peut être réalisée en étudiant l'effet de l'ensimage des microsphères ou par l'incorporation en dispersion aléatoire de fibres de longueur adéquate pour minimiser l'initiation et la propagation des défauts (fissures, décohésion entre la couche de « char » et le matériau sous-jacent sain...) pouvant compromettre l'intégrité du matériau. Des tests mécaniques (compression, impact...) sur le matériau vierge et le « char » doivent alors aussi être menés.

Références

- [1] Bibin J., Reghunadhan Nair C.P., *Update on Syntactic Foams*, iSmithers Rapra Publishing, **2010**.
- [2] Ruckebusch J.M., Microsphères creuses de verre pour mousses syntactiques, *Techniques de l'Ingénieur*, **2009**, traité Matériaux non métalliques, AM 5110.
- [3] *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato (ed.), Springer, **2010**.
- [4] Mouritz A.P., Gibson A.G., *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, Series Solid Mechanics and its Applications, Springer, **1999**, 143, XII.
- [5] Bahramian A.R., Kokabi M., Famili M.H.N., Beheshty M.H., Ablation and thermal degradation behavior of a composite based on resol type phenolic resin: Process modeling and experimental, *Polymer*, **2006**, 47, p. 3661.



M. Bouslah

Mounia Bouslah (auteur correspondant) est doctorante au Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes (LTDS) et au Laboratoire de Génie de la Fonctionnalisation des Matériaux Polymères (GFMP, ITECH)¹⁻². Elle a reçu le **prix CNRS pour sa communication par affiche** présentée lors du Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac, Paris, 4-6 décembre 2013).

Michelle Salvia et **Bruno Berthel** sont maîtres de conférences et **Stéphane Benayoun** est professeur au Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes (LTDS)¹. **Isabelle Deschères** est responsable pédagogique au Laboratoire de Génie de la Fonctionnalisation des Matériaux Polymères (GFMP) de l'ITECH².

¹ Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes (LTDS), UMR CNRS 5513, École Centrale de Lyon (ECL), 36 avenue Guy de Collongue, F-69134 Ecully Cedex.

Courriel : mounia.bouslah@ec-lyon.fr

² Laboratoire de Génie de la Fonctionnalisation des Matériaux Polymères (GFMP), Institut Textile et Chimique de Lyon (ITECH), 64 chemin des Mouilles, F-69134 Ecully Cedex.