N° d'ordre NNT : **2021LYSES017**

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Jean Monnet

Ecole Doctorale ED SIS 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Chimie et Sciences des Matériaux

Soutenue publiquement le 26/05/2021, par :
Kelly Tran

Hybride associant polymère biosourcé et un système renforçant les propriétés de tenue au feu : analyse de la morphologie des mélanges et de leur structure pour l'optimisation des propriétés fonctionnelles

---

Devant le jury composé de :

Berzin, Françoise	Professeure	Université de Reims	Rapportrice
Poulesquen,Arnaud	Ingénieur de recherche	CEA Marcoule	Rapporteur
Bounor-Legare, Véronique	Directrice de recherche CNRS	Université Lyon 1	Examinatrice
Grohens, Yves	Professeur	Université de Bretagne Sud	Examinateur
Chalamet, Yvan	Professeur	Université Jean Monnet	Directeur de thèse
Mignard, Nathalie	Maitre de conférences, HDR	Université Jean Monnet	Co-directrice de thèse
Carrot, Christian	Professeur	Université Jean Monnet	Co-directeur de thèse
Gyppaz, Franck	Ingénieur R&D	Nexans	Superviseur industriel
Auvray, Thierry	Ingénieur R&D	Nexans	Superviseur industriel

Table des matières

TABLE DES MATIERES I

REMERCIEMENTS VII

NOTATIONS X

TABLE DES FIGURES XV

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 6

I. INTRODUCTION 7

II. LA RESISTANCE AU FEU DES POLYMERES 7

A. La réaction au feu des polymères 7

B. Retardateurs de flamme 10

1- Les dérivés halogénés 10

2- Les dérivés phosphorés 11

3- Les charges inorganiques inertes 12

4- Les hydroxydes métalliques 12

5- Les nanocomposites 13

6- Les systèmes intumescents 13

III. QU'EST-CE QUE LE GEOPOLYMERE ? 17

A. Définition 17

B. Elaboration du géopolymère 18

C. Structure chimique et nomenclature 18

D. Mécanisme de géopolymérisation 23

E. La cinétique de géopolymérisation 25

1. Suivi cinétique de la réaction 25

2. L'influence de la composition sur le temps de percolation 28

a) L'influence du cation dans la solution d'activation 28

b) L'influence de la quantité d'eau 28

c) L'influence de la source d'aluminosilicate 29

F. La résistance au feu du géopolymère 34

IV. QU'EST-CE QUE L'AMIDON ? 36

A. Définition 36

B. Composition et structure de l'amidon 37

1. Amylose 37

2. Amylopectine 38

4. La structure semi-cristalline de l'amidon 40

C. Élaboration de matériaux à base d'amidon 42

1. La gélatinisation 42

2. La rétrogradation 44

3. La plastification donnant l'amidon thermoplastique (TPS) 44

D. Mise en œuvre du TPS ... 46
1. En voie solvant ... 46
2. En voie fondue ... 46
a) L'extrusion ... 46
b) La dégradation de l'amidon lors de l'extrusion ... 49
c) La cristallinité induite de l'amidon thermoplastique ... 50
V. LES SYSTEMES GEOPOLYMERES HYBRIDES OU COMPOSITES MINERAL/ORGANIQUE ... 51
A. Bambou/géopolymère ... 52
B. Balles de riz/géopolymère ... 52
C. Fibres de coton/géopolymère ... 53
D. Laine/géopolymère ... 53
E. Chitosane/géopolymère ... 54
F. Résine Epoxy/géopolymère ... 54
G. Polydimethylsiloxane/géopolymère ... 57
H. Polyéthylène glycol/géopolymère ... 59
I. Alcool polyvinylique/géopolymère ... 61
VI. CONCLUSION ... 62
VII. REFERENCES ... 63

CHAPITRE II : MATERIAUX, TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES ... 68

I. MATERIAUX ... 69
A. Caractérisation de la phase organique ... 69
1. Les amidons ... 69
2. Les plastifiants ... 69
B. Du géopolymère ... 70
1. La source d'aluminosilicate ... 70
2. Silicate de sodium et soude ... 71
C. Protocole de préparation ... 71
1. De la solution de silicate alcaline ... 71
2. Du géopolymère ... 71
3. Formulation des géopolymères : ... 72
D. La synthèse des matériaux hybrides ... 72
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ... 73
A. Étude de la pâte de géopolymère à l'état frais ... 73
1. Rhéologie ... 73
2. Diffraction des rayon X (DRX) ... 76
3. Calorimétrie isotherme ... 76
B. Techniques de caractérisation et protocoles ... 77
1. Protocole de mesures DRX sur poudres et sur extrudâts ... 77
2. Résonnance magnétique nucléaire à l'angle magique de rotation (RMN-MAS) ... 77

3. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde X 77
4. Dissolution sélective 78
5. Granulométrie 78
6. Chromatographie par perméation de gel (GPC) 78
C. Étude des propriétés mécaniques des matériaux hybrides 79
a) Rhéomètre capillaire 79
b) Traction 79
c) Analyse dynamique mécanique (DMA) 79
D. Thermodégradation et étude des propriétés au feu 80
1. Analyse thermogravimétrique (ATG) 80
2. Réponse au feu : le cône calorimètre 80
3. Resistance au feu : test à la flamme calibrée 81
III. REFERENCES 82

CHAPITRE III. ÉTUDE DE LA GEOPOLYMERISATION 83

I. INTRODUCTION 84
II. DISSOCIATION DES ETAPES DE DISSOLUTION ET DE POLYCONDENSATION 84
A. Indicateur de la dissolution 84
B. Indicateur de la polycondensation 87
1. Rappel : définition rhéologique du point de gel 87
2. Les étapes de la réaction 88
C. Superposition des phénomènes. 89
III. ÉTUDE RHEOCINETIQUE 91
A. Influence de la température 91
1. Sur la cinétique de réticulation du géopolymère à base de MK_{750} 91
2. Sur les modules viscoélastiques, application du principe d'équivalence temps-température. 94
3. Vérification de la validité du modèle 97
B. Influence de la composition en aluminosilicate 98
1. Sur le temps de gel 99
2. Mise en évidence d'un seuil de percolation 100
C. Influence simultanée de la température et de la composition. 101
1. Sur les temps de gel 101
2. Modèle de prédiction du temps de gel 103
IV. MODELISATIONS DES MECANISMES MIS EN JEU 105
A. Mise en évidence d'un réseau fractal 105
B. Modèle de prédiction de la fraction volumique intégrant la notion de percolation et de prédiction des modules mécaniques 106
1. Le modèle de Takayanagi 106
2. Hypothèse d'une variation linéaire de la fraction volumique au cours du temps 108
3. Hypothèse d'une variation linéaire entre le temps et le rayon des sphères de dissolution 110
C. Mécanisme envisagé 112

V. CONCLUSION 113
VI. REFERENCE 114

CHAPITRE IV. FORMULATION DU MATERIAU HYBRIDE 116

I. INTRODUCTION 117
II. ETUDE ET CHOIX DU PROCEDE D'ELABORATION DU MATERIAU COMPOSITE 117
A. *Extrusion du TPS avec alimentation de pâte de géopolymère 117*
1. Description du protocole 117
2. Etude du procédé 119
B. *Extrusion du TPS chargé en métakaolin et activation ultérieure par reprise en extrusion monovis 123*
1. Description du protocole 123
2. Etude du procédé 124
a) Influence du plastifiant : solution de sorbitol ou glycérol 124
b) Influence de la méthode d'alimentation de la solution d'activation 124
C. *Extrusion du TPS chargé en métakaolin et alimentation de la solution d'activation en une seule étape d'extrudeuse bi-vis 126*
1. Description du protocole 126
2. Etude du procédé 128
III. INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LA MORPHOLOGIE DES MELANGES 129
A. *Source botanique de l'amidon 130*
B. *Profil de vis 132*
C. *Plastifiant 134*
D. *Etat de dispersion de la solution d'activation 135*
IV. QUANTIFICATION DE LA REACTION DE LA REACTION DE GEOPOLYMERISATION 136
A. *Caractérisation de la phase inorganique seule 136*
B. *Caractérisation de la phase inorganique en présence de la matrice TPS 141*
1. Influence de la formulation 142
a) Modification de la formulation du TPS 142
b) Modification de la source d'aluminosilicate employée 143
2. Influence du procédé 145
a) Vitesse de vis 145
b) Temps de mélangeage 146
V. CONCLUSION 147
VI. REFERENCES 148

CHAPITRE V. RELATION ENTRE MORPHOLOGIE ET PROPRIETES DES MELANGE 149

I. INTRODUCTION 150
II. LA FACILITE DE MISE EN ŒUVRE DU MATERIAU HYBRIDE 150
III. EFFET DU VIEILLISSEMENT 154

A. Évolution des propriétés mécaniques ... *154*
B. Évolution de la géopolymérisation au cours du temps ... *155*
IV. PROPRIETES THERMIQUES ... 157
A. Dégradation thermique ... *157*
B. Résistance au feu ... *163*
C. Réaction au feu ... *166*
1. TPS chargé avec du métakaolin ... 167
2. Influence de l'ajout de la solution d'activation ... 170
3. Influence d'un second passage en extrudeuse et du vieillissement des échantillons ... 174
4. Influence de la modification du géopolymère ... 177
V. RELATION ENTRE STRUCTURES ET PROPRIETES ... 179
A. Aspect des cendres ... *179*
B. Dissolution, compatibilité ... *181*
VI. CONCLUSION : SYNTHESE DU MECANISME PROPOSE ... 183
A. Formation du réseau de géopolymère in-situ par extrusion réactive ... *183*
B. Tenue thermique et résistance au feu du matériau hybride ... *185*
VII. REFERENCE ... 187
CONCLUSION GENERALE ... 189
ANNEXES ... 195
1. ANALYSES DE LA COMPOSITION CHIMIQUE PAR SPECTROMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE A PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP-AES) ... 196
2. MESURE DE L'AIRE SPECIFIQUE ... 196
3. RAPPEL DU PRINCIPE DE LA RMN-MAS ... 197

Remerciements

Ce manuscrit de thèse n'est pas seulement le fruit de mon travail, mais également celui de tous ceux que j'ai rencontrés au cours de mes dix années à Saint-Étienne. C'est à l'Université Jean Monnet que tout a commencé, puis au laboratoire IMP, que j'ai eu la chance de me former, d'échanger et de partager des moments inoubliables.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, Yvan Chalamet, pour ses conseils avisés, sa patience et sa bienveillance tout au long de ce projet. Je voudrais le remercier de son soutien indéfectible et sa disponibilité.

Je remercie également ma co-directrice de thèse, Nathalie Mignard pour ses conseils, sa disponibilité et sa gentillesse. J'ai beaucoup appris à ses côtés que ce soit sur le plan scientifique et humain.

Je remercie également mon co-directeur de thèse, Christian Carrot pour son expertise, sa rigueur et sa disponibilité.

Je remercie aussi, mes encadrants industriels Frank Gyppaz et Thierry Auvray pour leurs confiances, leurs temps ainsi que leurs expertises.

Je souhaite exprimer ma gratitude aux membres du jury, Yves Grohens, Véronique Bounor-Legaré, Françoise Berzin et Arnaud Poulesquen pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de cette thèse et pour leurs remarques constructives

Je tiens à dire un grand merci aux membres de l'IMP : Jean Charles, Frederick P, Melinda, Corinne, Frederick B., Benoit, Marlene, Lucie, Claude et Gilles. Je remercie particulièrement Cyril et Caroline pour leur disponibilité et leur aide pendant ces années.

Merci également à l'équipe du NRC : Anne Gaelle, Stephanie, Nicolas, Linda, Philippe, Julie pour leur accueil et leur aide.

Je remercie Isabelle Anselme, Nora Mallouk, Chantal Lorentz, et Alexandre GOVIN pour leurs expertises dans la caractérisation de mes échantillons.

Un immense merci à mes collègues et amis du meilleur bureau : « Le bureau 9 ». Merci à Ilhem, Xavier, Nadège, Camille, Mariam et Benjamin ! Partager ce bureau avec vous a été un vrai plaisir, et je garderai en mémoire nos long débats, nos moments de complicité et ces instants qui ont rendu ces années de thèse si agréables.

Je n'oublie pas les doctorants et post-doctorants : Shaobo, Nanjunda, Marwa, Romain, Carine, Xiang, Kedafi, Nelmary, Teddy, Souad, Alessandro, Julien, Bastien, Dara, Manon, Nikhil, Benoit… merci à tous pour votre compagnie et vos échanges enrichissants.

A titre personnel, je tiens à remercier ma famille et mes amis pour leurs soutiens. Merci Christian L. pour votre soutien pendant toutes ces années

Merci à vous tous, qui ont permis de rendre ce projet réalisable

Je dédie cette thèse à mes parents et à mon frère,
pour leur amour, leur soutien constant et leur présence
précieuse tout au long de ces années.

Cette réussite est aussi la vôtre.

Notations

Abréviations :

ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Méthode Brunauer, Emmett et Teller
CES	Chromatographique d'exclusion stérique
CP	Polarisation croisée
DD	Découplage Dipolaire
DMA	Analyse dynamique mécanique
DMS	Diméthylsiloxane
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DP	Degré de polymérisation
DRX	Diffraction des rayons X
DXDE	Diffraction des rayons X en dispersion d'énergie
EMS	Energie mécanique spécifique
GPC	Chromatographie par perméation de gel
GTS	Centrale géothermique
HFFR	Retardateurs de flamme sans halogène
HRR	Taux de dégagement de chaleur
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
LOI	Perte au feu
MAS	Magic Angle Spinning
MEB	Microscopie Electronique à balayage
MK	Métakaolin
PC	Polycarbonate
PEG	Polyéthylène glycol
PET	Polyéthylène téréphtalate
pHRR	Pic du taux de dégagement de chaleur
PLA	Acide polylactique
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PVA	Alcool polyvinylique

PVC	Polychlorure de vinyle
RF	Retardateur de Flamme
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Tg	Température de transition vitreuse
TPS	Amidon Thermoplastique
TTI	Temps d'ignition

Grandeurs et propriétés physiques :

α	Facteur pré-exponentiel en s-1
α_T	Coefficient de translation horizontal
D	Débit
df	Dimension fractale
Ea	Energie d'activation en J.mol-1
ε	Coefficient de translation
G'	Module de conservation
G''	Module de perte
K	Consistance
$\dot{\gamma}$	Déformation (%)
n	Exposant de relaxation
m	Indice d'écoulement
ω	Fréquence (Hz)
ϕ	Fraction volumique en MK_{750}
ϕ_c	Seuil de percolation critique
ψ	Fraction volumique de la charge percolante
Q	Chaleur globale dégagée
R	Constante des gaz parfait
T	Température en Kelvin.
T_α	Température de transition de la phase riche en amidon
T_β	Température de transition de la phase riche en plastifiant
Tan δ	Facteur de perte

t_{gel}	Temps de gel en s
$\beta_{T\,G'}$	Coefficient de translation vertical appliqué sur G'
$\beta_{T\,G''}$	Coefficient de translation vertical appliqué sur G''
τ	Contrainte
τ_0	Contrainte seuil

Table des figures

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : SCHEMA DES DIFFERENTS ELEMENTS CONSTITUANT UN CABLE ELECTRIQUE 3
FIGURE I. 1: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU TETRAEDRE DE FEU 8
FIGURE I. 2:REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU CYCLE DE COMBUSTION DU POLYMERE [2] 9
FIGURE I. 3 : EFFET DE L'AJOUT DE RETARDATEUR DE FLAMME SUR LA CHALEUR DEGAGEE AU COURS DE LA COMBUSTION D'UN POLYMERE.[4] 10
FIGURE I. 4 : STRUCTURE INTERCALEE (GAUCHE) ET EXFOLIEE A (DROITE) [2] 13
FIGURE I. 5: MODELE DE DEGRADATION D'UN MATERIAU INTUMESCENT [12] 14
FIGURE I. 6: MECANISME DE LA DEGRADATION DE L'AMIDON [13] 16
FIGURE I. 7: REPRESENTATION DES POLY(SIALATE)S [18] 19
FIGURE I. 8 : SPECTRES DRX OBTENUS AVEC UNE RADIATION COKα, DU METAKAOLIN ET DE MELANGES MK/SOLUTION D'ACTIVATION A DIFFERENTS RATIOS DE SiO_2/Na_2O [45] 20
FIGURE I. 9 : COORDINATION DE L'ATOME CENTRAL DE SILICIUM SELON LA NOTATION D'ENGERHARDT [21][16] 21
FIGURE I. 10 : REPRESENTATION D'UN NA-PSS SELON BARBOSA ET AL.[23] (A) ET REPRESENTATION D'UN NA-PSS PROPOSEE PAR DAVIDOVITS (B) [18] 22
FIGURE I. 11 : MODELE DE LA GEOPOLYMERISATION PROPOSE PAR DUXSON [30] 24
FIGURE I. 12 : AVANCEMENT DE LA REACTION EN FONCTION DU TEMPS A) D'UN K-GEOPOLYMERE AVEC DIFFERENTS RATIOS DE SiO_2/Al_2O_3 B) D'UN SYSTEME AVEC LE RATIO SiO_2/Al_2O_3 D'UN K-GEOPOLYMERE (O) ET D'UN NA-GEOPOLYMERE (●) [31] 25
FIGURE I. 13 : MODELISATION DE L'EVOLUTION DE LA CONSOMMATION DU METAKAOLIN EN FONCTION DU TEMPS DE REACTION POUR DES GEOPOLYMERES DE FORMULATION AL = 1,9 –2 –2,2 – 2,5 ; NA/AL = 1 ; H_2O/Na_2O = 15 A T = 40°C [16] 26
FIGURE I. 14 : ÉVOLUTION DES MODULES VISCOELASTIQUES DE GEOPOLYMERE A L'ETAT FRAIS A 25°C [33] 27
FIGURE I. 15 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CINETIQUE DE REACTION DE GEOPOLYMERISATION D'UN METAKAOLIN ACTIVE PAR DE L'HYDROXYDE DE SODIUM SUIVI PAR CALORIMETRIE ISOTHERME [34] 28
FIGURE I. 16 : DISTRIBUTION DES TAILLES DE A) CENDRE DE BALLES DE RIZ (RHA), B) SILICE PROVENANT DE CENTRALE GEOTHERMALE (GTS), C) CENDRES VOLANTES (FA), D) METAKAOLIN (MK) ET E) LAITIER DE HAUT FOURNEAU (GBFS) [36] 30
FIGURE I. 17 : EFFET DU TEMPS DE BROYAGE SUR LA DISSOLUTION DE DIFFERENTES SOURCES D'ALUMINOSILICATES [36] 30
FIGURE I. 18 : REPRESENTATION DE LA STRUCTURE DE L'ATOME D'ALUMINIUM AVEC LA COORDINENCE IV, V ET VI SUITE A LA DEHYDROXYLATION DE LA KAOLINITE [38] 31
FIGURE I. 19 : SPECTRE RMN-MAS DE L'ALUMINIUM DE LA KAOLINITE APRES DES TRAITEMENTS THERMIQUES A DIFFERENTES TEMPERATURES ET DE LA MULLITE [37-38] 32
FIGURE I. 20 : TEMPS DE PERCOLATION (A) ET RESISTANCE A LA COMPRESSION (B) DE GEOPOLYMERES SYNTHETISES A BASE DE 3 KAOLINS CALCINES A DIFFERENTES TEMPERATURES [39] 33
FIGURE I. 21: EVOLUTION DE LA TEMPERATURE MESUREE AU NIVEAU DE L'INTERFACE GEOPOLYMERE/BETON, DE LA COUCHE NON EXPOSEE DU BETON AU COURS DU TEMPS LORSQU'ILS SONT EXPOSES A LA COURBE DE TEMPERATURE RWS.[42] 34
FIGURE I. 22: PHOTOGRAPHIE D'ECHANTILLON DE GEOPOLYMERE APRES UNE EXPOSITION A 500°C SANS ET AVEC 2% DE FIBRE DE CARBONE HACHE [43] 35
FIGURE I. 23 : A/GRAINS D'AMIDON OBSERVES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE : B/ AMIDON DE POMME DE TERRE ; C/ AMIDON DE BLE ; D/ AMIDON DE RIZ. (ENCADRE : MICROSCOPIE PHOTONIQUE EN LUMIERE POLARISEE) [45] 36

FIGURE I. 24 : STRUCTURE DE LA MOLECULE D''AMYLOSE 37
FIGURE I. 25 : REPRESENTATION 3D DE L'AMYLOSE A) D'UNE SIMPLE HELICE ET B) ET DOUBLE HELICE 38
FIGURE I. 26 : STRUCTURE DE LA MOLECULE D'AMYLOPECTINE 38
FIGURE I. 27 : REPRESENTATION DE LA STRUCTURE DE L'AMYLOPECTINE PROPOSEE (1) HAWORTH, (2) STAUDINGER, (3) MEYER ET (4) MEYER AVEC CLUSTER [46] 39
FIGURE I. 28 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE SEMICRISTALLINE DU GRAIN D'AMIDON. B) MODELE D'UNE COUCHE CRISTALLINE DEFINI PAR UNE SUPERPOSITION DE LAMELLES PARACRISTALLINES DANS UN MILIEU AMORPHE C) STRUCTURE EN GRAPPE DE L'AMYLOPECTINE DANS L'ANNEAU SEMI-CRISTALLIN [49] 40
FIGURE I. 29 : DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES TYPES CRISTALLINS A, B ET V [46] 41
FIGURE I. 30: ARRANGEMENT CRISTALLIN DES TYPES A ET B PROJECTION DE LA STRUCTURE DANS LE PLAN (A,B) [46] ET CRISTALLIN DE TYPE V[50] 42
FIGURE I. 31 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA GELATINISATION DE L'AMIDON 42
FIGURE I. 32 : PRINCIPE DE LA PLASTIFICATION 45
FIGURE I. 33 : CONTRAINTE MAXIMUM ET ALLONGEMENT A LA RUPTURE D'UN FILM A BASE D'AMIDON DE POMME DE TERRE EN FONCTION DU TAUX DE GLYCEROL A 25°C [60] 45
FIGURE I. 34 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU PROCEDE DE L'EXTRUSION DE L'AMIDON THERMOPLASTIQUE 47
FIGURE I. 35 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DESTRUCTURATION DE L'AMIDON SOUS L'EFFET DU CISAILLEMENT ET DE LA TEMPERATURE [62] 48
FIGURE I. 36 : INFLUENCE DES POSITIONS DE RUPTURE DANS LES CHAINES D'AMYLOPECTINE SUR LA REPARTITION DES MASSES MOLAIRES [62] 49
FIGURE I. 37 : A) ÉVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DE MASSE DES ECHANTILLONS PRELEVES LE LONG DE L'EXTRUDEUSE B) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'EVOLUTION DES MASSES MOLAIRES DE L'AMYLOSE ET DE L'AMYLOPECTINE LE LONG DU FOURREAU, JUSQU'A LA SUPERPOSITION DES PICS [65] 50
FIGURE I. 38 : DIFFRACTOGRAMMES DES STRUCTURES V_A, V_H, ET E_H DE L'AMIDON THERMOPLASTIQUE [56] 51
FIGURE I. 39 : SCHEMATISATION DES INTERACTIONS ENTRE LE GEOPOLYMERE ET LES CHAINES DE CHITOSANE MODIFIEES [70] 54
FIGURE I. 40 : COURBE D'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) DU GEOPOLYMERE A BASE DE POTASSIUM, AVEC (–) ET SANS (…) RESINE EPOXY ET DE LA RESINE EPOXY SEULE (- - -) [72] 56
FIGURE I. 41 : COURBES REPRESENTANT LE TAUX DE CHALEUR DEGAGEE EN FONCTION DU TEMPS DE LA RESINE EPOXY DGEBA SEULE, AVEC 20 % EN MASSE DE KAOLIN ET 20 % DE GEOPOLYMERE SOUS UN FLUX DE CHALEUR DE 50 $kW.m^{-2}$ [74] 57
FIGURE I. 42 : COURBES DU TAUX DE CHALEUR DEGAGEE EN FONCTION DU TEMPS DU GEOPOLYMERE SEUL, LE MATERIAU HYBRIDE GEOPOLYMERE/RESINE EPOXY A BASE DE MELANINE I (GEO-MEL) ET II (GEO MELAPTES) ET DE LA RESINE EPOXY SEULE SOUS UN FLUX DE CHALEUR DE 50 $kW.m^{-2}$ [78] 57
FIGURE I. 43 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES POSSIBLES LIAISONS FORMEES ENTRE LE METAKAOLIN ET LES SILOXANES AU COURS DE LA POLYCONDENSATION SIMULTANEE DES DEUX SYSTEMES FORMANT LE MATERIAU HYBRIDE SILIGEO. [79] 58
FIGURE I. 44 : COURBES DU TAUX DE CHALEUR DEGAGEE EN FONCTION DU TEMPS DU GEOPOLYMERE SEUL (—), AVEC 10 % DE RESINE EPOJET©(—), 10 % DE DMS (—)ET DU PDMS (- - -) [79] 59
FIGURE I. 45 : RESISTANCE A LA FLEXION EN FONCTION DU TEMPS DE VIEILLISSEMENT POUR LES DIFFERENTS TAUX DE PEG AJOUTES : 0 %, 3 % ET 6 % MASSIQUE [80] 60

FIGURE I. 46 : CLICHES MEB DES ECHANTILLONS DE GEOPOLYMERE CONTANT 0% (A), 3% (B) ET 6% (C) DE PEG [80] 60
FIGURE I. 47 : FORCE EN FONCTION DU DEPLACEMENT LORS D'ESSAIS DE FLEXION 3 POINTS [81] 61

FIGURE II. 1 : STRUCTURE CHIMIQUE DES PLASTIFIANTS UTILISES. 69
FIGURE II. 2: DIFFRACTOGRAMMES OBTENUS AVEC LA RADIATION CUKα DU MK_{1000} ET MK_{750}. 71
FIGURE II. 3 : PHOTOGRAPHIE DES GEOMETRIES PLAN-PLAN DE 25 MM DE DIAMETRE RECOUVERTE DE PLATEAU EN EPOXY 73
FIGURE II. 4: COMPARATIF DES MESURES RHEOLOGIQUES DU PP EFFECTUEES AVEC LES PLATEAUX EN ALUMINIUM ET LES PLATEAUX EN EPOXY BALAYAGE EN FREQUENCE DU PP AVEC UNE DEFORMATION DE 30 %. 74
FIGURE II. 5 : ÉVOLUTION DES MODULES VISCOELASTIQUES AINSI QUE DE TANδ AU COURS DU TEMPS DU MELANGE G_0-100 A 313K AVEC UNE DEFORMATION DE 0.05% A 1HZ. 75
FIGURE II. 6 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU CONE CALORIMETRE 81
FIGURE II. 7 : PHOTOGRAPHIE DE L'ESSAI DE RESISTANCE AU FEU. 81

FIGURE III. 1: COURBES DRX DU MK_{750} ET DU GEOPOLYMERE GEO_{750} OBTENUS AVEC LA CUKα 85
FIGURE III. 2 : COURBES DRX DU SUIVI DE LA GEOPOLYMERISATION IN SITU DU GEO_0-100 A 296 K AU COURS DU TEMPS 86
FIGURE III. 3 : AIRE NORMALISEE DU PIC DU QUARTZ PAR CELLE DU PIC DE L'ANATASE EN FONCTION DU TEMPS 86
FIGURE III. 4 : TAN DELTA DU MELANGE 0-100 A 313 K EN FONCTION DU TEMPS OBTENU EN MODE MULTIWAVE 88
FIGURE III. 5 : ÉVOLUTION DES MODULES DE CONSERVATION ET DE PERTE POUR LE GEO_{750} A 298 K SOUS UNE DEFORMATION APPLIQUEE DE 0.05 %. 89
FIGURE III. 6 : SUPERPOSITION DES COURBES DE G' ET G'' ET L'EVOLUTION DE L'AIRE NORMALISEE DU PIC DE QUARTZ PAR RAPPORT A CELUI DE L'ANATASE OBTENU EN DRX AU COURS DU TEMPS POUR LE MELANGE GEO_0-100 A 298 K. 89
FIGURE III. 7 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA REACTION DE GEOPOLYMERISATION. 90
FIGURE III. 8 : ÉVOLUTION DES MODULES DE G' ET G'' EN FONCTION DU TEMPS POUR LES MELANGES GEO_0-100 A 298 K (A) , 313 K (B) ,323 K (C) ET LA SUPERPOSITION DES COURBES OBTENUES AUX DIFFERENTES TEMPERATURES (D) 92
FIGURE III. 9 : TRACE DE LA LOI D'ARRHENIUS LN $(1/T_{GEL})$ = F(1/T) AVEC T_{GEL} SECONDE ET T LA TEMPERATURE EN KELVIN. 93
FIGURE III. 10 : G' (A) ET G'' (B) EN FONCTION DU TEMPS CORRIGES PAR LE FACTEUR DE TRANSLATION α_T. 94
FIGURE III. 11 : TRACES D'ARRHENIUS DES COEFFICIENTS DE TRANSLATION HORIZONTAUX ET VERTICAUX EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE. 96
FIGURE III. 12 : COURBES MAITRESSES DE G' (A) ET DE G''(B), AVEC LA TEMPERATURE DE REFERENCE FIXEE A 313K 97
FIGURE III. 13 : MODULES G' ET G'' EN FONCTION DU TEMPS A LA TEMPERATURE DE REFERENCE DE 313K(G' ● ET G''■), LES COURBES THEORIQUES OBTENUES PAR LES EQUATIONS PREDICTIVES (G' — ET G'' - - -)ET EXPERIMENTALES A 308 K (G' ● ET G''■), ... 98
FIGURE III. 14 : ÉVOLUTION DE G' ET G'' AU COURS DU TEMPS DES MELANGES (A) GEO_0-100, GEO_12.5-87.5, GEO_25-75 ET GEO_50-50, ET (B) DU MELANGE GEO_75-25 A 313 K 99
FIGURE III. 15 : TEMPS DE GEL EN FONCTION DE LA FRACTION MASSIQUE EN MK_{750} ET SEUIL DE PERCOLATION. 101
FIGURE III. 16 : ÉVOLUTION DE G' ET G'' AU COURS DU TEMPS DU MELANGES GEO_75-25 A 313 K, 323 K ET 333 K 102
FIGURE III. 17 : SUPERPOSITION DES MODULES G' ET G'' POUR LES MELANGES GEO_0-100, GEO_12.5-87.5 ET GEO_25-75 ET GEO _50-50 AVEC L'APPLICATION DU COEFFICIENT DE TRANSLATION $\varepsilon_{313\,K}$ 103

FIGURE III. 18 : VALEURS EXPERIMENTALES (•) ET THEORIQUES DU TEMPS DE GEL EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA FRACTION VOLUMIQUE EN MK_{750} 105

FIGURE III. 19: REPRESENTATION DU MODELE EN SERIE PARALLELE PROPOSE PAR TAKAYANAGI ETENDU PAR OUALI POUR DES SYSTEMES BIPHASES COMPORTANT UNE MATRICE ET UNE PHASE DISPERSEE FORMANT UN RESEAU PERCOLANT. LES PARTICULES BLEUES CORRESPONDANT A LA PHASE DISPERSEE ET LES PARTICULES ORANGE A LA PHASE PERCOLANTE 107

FIGURE III. 20: ÉVOLUTION LINEAIRE DE LA FRACTION VOLUMIQUE ET DE LA FONCTION DE LA FONCTION $\psi=G_C/G_R$ AU COURS DU TEMPS. DONNEES OBTENUES POUR LE GEO_100-0 A 313K AVEC G_R=103MPA. 108

FIGURE III. 21 : REPRESENTATION DE LA FRACTION VOLUMIQUE φ, DES FONCTIONS ψ_{EXP} (O) ET ψ'_{EXP} (•) OBTENUES PAR LES DONNEES EXPERIMENTALES ET $\psi_{MODELISEE}$ (•) EN FONCTION DU TEMPS 110

FIGURE III. 22 : TRACE DES FONCTIONS ψ ' EXPERIMENTALE ET ψ CALCULEE A PARTIR DE LA FONCTION MODELISEE DE LA FRACTION VOLUMIQUE (A) ET FRACTION VOLUMIQUE EXPERIMENTALE ET MODELISEE EN FONCTION DU TEMPS AU CUBE (B) 111

FIGURE III. 23 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'EVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE AU COURS DE LA REACTION DE GEOPOLYMERISATION ET DE LA FORMATION D'UN RESEAU TRIDIMENSIONNEL FRACTAL 112

FIGURE IV. 1 : SCHEMA DE L'EXTRUSION DU TPS AVEC ALIMENTATION DE LA PATE DE GEOPOLYMERE 118

FIGURE IV. 2: ASPECTS DES EXTRUDATS D'AMIDON DE POIS AVEC LA SOLUTION DE SORBITOL EN SORTIS D'EXTRUDEUSE BIVIS AVEC UNE FILIERE PLATE. (A) EXTRUDAT BLANC OPAQUE MONTRANT QUE LE MECANISME EST INCOMPLET DE LA DESTRUCTURATION ET (B) EXTRUDAT TRANSLUCIDE CARACTERISTIQUE DE LA PLASTIFICATION ET DESTRUCTURATION DE L'AMIDON. 118

FIGURE IV. 3 : FLUX DE CHALEUR DEGAGEE PAR GRAMME DE METAKAOLIN AU COURS DES 72 HEURES D'ACQUISITION A 25°C 119

FIGURE IV. 4 : CHALEUR CUMULEE EN $J.G^{-1}$ DE METAKAOLIN AU COURS DU TEMPS 121

FIGURE IV. 5 : ÉVOLUTION DE LA VISCOSITE COMPLEXE MESUREE A ω = 1 HZ DU MELANGE GEO_100-0 A 298 K AU COURS DU TEMPS 122

FIGURE IV. 6 : SCHEMA DU PROCEDE EN DEUX ETAPES AVEC L'EXTRUSION BIVIS DANS UN PREMIER TEMPS ET REPRISE EN MONOVIS AVEC AJOUT DE LA SOLUTION D'ACTIVATION 123

FIGURE IV. 7 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'EXTRUSION DU COMPOSITE EN UNE SEUL ETAPES PAR UNE EXTRUDEUSE BI-VIS CO-ROTATIVE. 126

FIGURE IV. 8 : CHROMATOGRAMME D'EXCLUSION STERIQUE POUR DES AMIDONS NATIFS ET DES AMIDONS PLASTIFIES (A) DE POIS ET (B) DE POMME DE TERRE 128

FIGURE IV. 9 : PROFILS DE VIS UTILISES A ET B 129

FIGURE IV. 10 : CARTOGRAPHIES DES ATOMES D'ALUMINIUM ET DE SILICIUM DANS LES ECHANTILLONS $PT_S_MK_{1000}_A$ ET $P_S_MK_{1000}_A$ REALISE A 15KV (GROSSISSEMENT X120), DEUX NODULES (CORRESPONDANT AUX ZONES NOIRES) SONT MISES EN EVIDENCES PAR LES FLECHES BLEUS SUR LES CLICHES 130

FIGURE IV. 11 : CLICHE MEB DES ECHANTILLONS $PT_S_MK_{1000}_A$ (A) ET $P_S_MK_{1000}_A$ (B) A UN GROSSISSEMENT X120, TRAITEES AVEC LE LOGICIEL IMAGEJ ET MISE EN EVIDENCE DES NODULE DE TPS REPRESENTES EN ROSE 131

FIGURE IV. 12 : CLICHE MEB DES ECHANTILLONS $PT_S_MK_{1000}_B$ (A) ET $P_S_MK_{1000}_B$ (B) A UN GROSSISSEMENT X120, TRAITEES AVEC LE LOGICIEL IMAGEJ ET MISE EN EVIDENCE DES NODULES DE TPS REPRESENTES EN ROSE. 133

FIGURE IV. 13 : CLICHE MEB DES ECHANTILLONS $PT_G_MK_{1000}_B$ (A) ET $P_G_MK_{1000}_B$ (B) A UN GROSSISSEMENT X120, TRAITEES AVEC LE LOGICIEL IMAGEJ ET MISE EN EVIDENCE DES NODULE DE TPS REPRESENTES EN ROSE. 134

FIGURE IV. 14 : CARTOGRAPHIES DE L'ATOME DE SILICIUM ET D'ALUMINIUM DE L'ECHANTILLON P_G_SA REALISEES AU MEB COUPLE A LA SONDE X. 135
FIGURE IV. 15 : SPECTRE RMN MAS DE L'AL^{27} DU MELANGE MK_{25-75} 137
FIGURE IV. 16 : SPECTRE DE RMN MAS DE L'AL^{27} DU MK_{25-75} (A) ET DU MELANGE GEO_25-75(B) 138
FIGURE IV. 17 : SPECTRES DE RMN MAS AL^{27} DES METAKAOLINS MK_{1000}, MK_{750} ET MK_{50-50} AINSI QUE DES GEOPOLYMERES RESULTANTS. 140
FIGURE IV. 18 : SUPERPOSITION DES MODELES DES SPECTRES DECONVOLUES DU MK_{1000} (EN VERT) ET DU GEO_100-0 (EN ROUGE) NORMALISEE PAR L'AIRE TOTALE DES DEUX PICS 141
FIGURE IV. 19 : SUPERPOSITION DES SPECTRES DE RMN MAS DE L'AL^{27} DU MK_{1000} SEUL ET DISPERSE DANS DU TPS A BASE D'AMIDON DE POMME DE TERRE OU DE POIS PLASTIFIE AVEC DU GLYCEROL 142
FIGURE IV. 20 : SPECTRE DE RMN MAS DE L'AL^{27} DES MELANGES (A)PT_G_GEO_100-0_B (B) P_G_GEO_100-0_B (C)PT_S_GEO_100-0_B ET (D) P_S_GEO_100-0_B, EN VERT LE SPECTRE DE BASE, EN ROUGE LES PICS DECONVOLUES ET EN JAUNE LE MODELE RESULTANT 143
FIGURE IV. 21 SPECTRES RMN MAS DE L'AL^{27} DES MELANGES P_G_MK_{50-50}_B ET P_G_GEO_50-50_B 144
FIGURE IV. 22 SPECTRES DE RMN MAS DE L'AL^{27} DES MELANGES P_G_MK_{750}_B ET P_G_GEO_0-100_B. 145
FIGURE IV. 23 : SPECTRES RMN MAS DE L'AL^{27} DES MELANGES P_G_GEO_50-50_B OBTENUS PAR EXTRUSION A DIFFERENTES VITESSES DE ROTATION DE VIS (100, 200, 300 ET 400T.MIN^{-1}) ET LE MELANGE P_G_MK_{50-50}_B 145
FIGURE IV. 24: SPECTRES DE RMN MAS DE L'AL^{27} DES MELANGES P_G_GEO_100-0 ET P_G_GEO_50-50 OBTENUS PAR MELANGEUR INTERNE AU BOUT DE 600S ET 1000S. 146

FIGURE V. 1 : COURBES DE VARIATION DE LA TANGENTE DE L'ANGLE DE PERTE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE MESUREE EN DMA A 1HZ, ECHANTILLONS CONDITIONNES A 50% D'HR A 30°C, MELANGES A BASE DE D'AMIDON DE POIS (A) ET A BASE D'AMIDON DE POMME DE TERRE (B) 151
FIGURE V. 2 : COURBES MAITRESSES DES MELANGES A 110°C POUR LES MELANGES A BASE D'AMIDON DE POIS AVEC MK_{1000} ET GEO_100-0 AVEC LES LOIS D'ECOULEMENT CALCULEES EN CONTRAINTE (A) ET EN VISCOSITE (B) 153
FIGURE V. 3 : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE (A), DE LA DEFORMATION (B) ET DU MODULE DE YOUNG (C) DES MELANGE PT_S_GEO_100-0_B ET P_S_GEO_100-0_B A 4, 29 ET 59 JOURS APRES EXTRUSION. 154
FIGURE V. 4 : SPECTRES RMN MAS DE L'AL^{27} DES MELANGES P_G_GEO_100-0_B (A) ET P_G_GEO_50-50_B (B) A J+4, J+11, J+26 ET J+60 APRES L'EXTRUSION. 156
FIGURE V. 5 : COURBE ATG DU P_S REGROUPANT LES ETAPES DE DEGRADATION OBSERVEES LORS DE SA COMBUSTION EN PHASE GAZ ET CONDENSEE. [10,12] 158
FIGURE V. 6 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES MELANGES PLASTIFIES AVEC LA SOLUTION DE SORBITOL OU DU GLYCEROL AVEC DU MK_{1000} OU DU MK_{50-50} A BASE D'AMIDON DE POIS (A) ET D'AMIDON DE POMME DE TERRE (B). 159
FIGURE V. 7 : EVOLUTION DE LA MASSE RELATIVE DE LA PHASE ORGANIQUES DES MELANGES D'AMIDON DE POIS (A) ET DE POMME DE TERRE (B) PLASTIFIE AVEC DU GLYCEROL AVEC OU SANS METAKAOLIN 160
FIGURE V. 8 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES TPS A BASE D'AMIDON DE POIS (A) ET D'AMIDON DE POMME DE TERRE (B), PLASTIFIES AVEC DE LA SOLUTION DE SORBITOL (S) OU AVEC DU GLYCEROL (G) AVEC OU SANS SOLUTION D'ACTIVATION (SA) 161

FIGURE V. 9 : COURBES D'ATG POUR LES ECHANTILLONS EN FAISANT VARIER LE PLASTIFIANT (S OU G), LA SOURCE BOTANIQUE DE L'AMIDON (P OU PT) AINSI QUE LA SOURCE D'ALUMINOSILICATE (GEO_100-0 ET GEO_50-50) 163
FIGURE V. 10 : SCHEMA DU PRINCIPE DE LA MESURE DE RESISTANCE AU FEU..... 164
FIGURE V. 11 : EVOLUTION DE LA CHALEUR TRANSMISE EN POURCENTAGE DES ECHANTILLONS SOUMIS A LA FLAMME CALIBREE AVEC LA SUPPERPOSITION DES COURBES D'ATG, POUR LES MELANGES PLASTIFIE AVEC LA SOLUTION DE SORBITOL (A) ET AU GLYCEROL (B)..... 165
FIGURE V. 12 : EFFET D'UN RETARDATEUR DE FLAMME SUR LE DEVELOPPEMENT D'UN INCENDIE (A) ET SUR LE DEBIT CALORIFIQUE DU MATERIAU (B) [16]..... 166
FIGURE V. 13 : COURBES DE HRR OBTENUES SOUS UN FLUX DE CHALEUR DE 50KW.M^{-2} POUR LES ECHANTILLONS DE TPS A BASE DE POMME DE TERRE PLASTIFIE AVEC DE LA SOLUTION DE SORBITOL (A) ET AVEC DU GLYCEROL (C) ET A BASE D'AMIDON DE POIS PLASTIFIE AVEC DE LA SOLUTION DE SORBITOL (B) ET AVEC DU GLYCEROL (D)..... 168
FIGURE V. 14 : SCHEMATISATION DE L'ALLURE DE L'EVOLUTION DU HRR DANS LE CAS A GAUCHE DE L'ABSENCE DE FORMATION D'UNE CROUTE CHARBONNEUSE QUI DONNE UN EFFET BARRIERE ET A DROITE LA FORMATION DE CELLE-CI [3] 169
FIGURE V. 15 : PHOTOGRAPHIES DES ECHANTILLONS PT_S_ MK$_{1000}$_A (A) ET P_S_MK$_{1000}$_A (B) APRES LES ESSAIS AU CONE CALORIMETRE SOUS UN FLUX DE CHALEUR DE 50 KW.M$^{-2.}$ 169
FIGURE V. 16 : COURBES DU HRR EN FONCTION DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS DE TPS A BASE D'AMIDON DE POIS (A) OU DE POMME DE TERRE (B) PLASTIFIE AVEC LA SOLUTION DE SORBITOL ET CONTENANT DE LA SOLUTION D'ACTIVATION AVEC OU SANS METAKAOLIN. 170
FIGURE V. 17 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'EXPOSITION DES BORDS LATERAUX DES ECHANTILLONS LORS DES ESSAIS AU CONE CALORIMETRE 171
FIGURE V. 18 : PHOTOS DES RESIDUS DE CALCINATION DES ECHANTILLONS (A) PT_S_GEO_100-0_B, (B) PT_S_SA_B, (C) P_S_GEO_100-0_B ET (D) P_S_SA_B..... 174
FIGURE V. 19 : COURBES DU HRR EN FONCTION DU TEMPS POUR LES ECHANTILLONS PT_S_GEO_100-0 A 1, 41 ET 60 JOURS RESPECTIVEMENT REPRESENTEES EN NOIR, ROUGE ET VERT. EN TRAIT PLEIN : ECHANTILLON EXTRUDE 1 FOIS, EN POINTILLES : LES ECHANTILLONS EXTRUDES UNE SECONDE FOIS EN MONOVIS..... 175
FIGURE V. 20 : COURBES DE HRR OBTENUES AU CONE CALORIMETRE SOUS UN FLUX DE CHALEUR DE 50KW.M^{-2} 177
FIGURE V. 21 : RESIDU DE CALCINATION DU CONE CALORIMETRE POUR LES ECHANTILLONS : (A) P_G_GEO_0-100, (B) P_G_GEO_50-50, (C) PT_G_GEO_100-0 ET (D) PT_G_GEO_50-50..... 178
FIGURE V. 22 : PHOTOS DES RESIDUS DE CALCINATION, DE L'ECHANTILLON P_S_GEO_100-0_B (A), P_G_GEO_100-0_B (B) ET DE P_S_SA_B (C) 180
FIGURE V. 23 : SCHEMATISATION DE LA REACTION DE GEOPOLYMERISATION DANS LA MATRICE DE TPS. 184
FIGURE V. 24 : SCHEMATISATION EN VUE LATERALE DE LA COMBUSTION D'UN ECHANTILLON DE TPS/GEOPOLYMERE. 185
FIGURE V. 25 : SCHEMATISATION D'UN ECHANTILLON DE TPS_ GEOPOLYMERE A BASE DE MK$_{50-50}$ VUE DE DESSUS AVANT ET APRES UN ESSAI AU CONE. 186

Liste des tableaux

TABLEAU I. 1 : POURCENTAGE EN POIDS D'AMYLOSE ET D'AMYLOPECTINE DANS DES AMIDONS DE DIFFERENTES SOURCES BOTANIQUES [46] 37

TABLEAU I. 2 : TEMPERATURE ET ENTHALPIE DE GELATINISATION EN FONCTION DE L'ORIGINE BOTANIQUE DE L'AMIDON, T_O LA TEMPERATURE DE DEBUT, T_P LA TEMPERATURE AU NIVEAU DU PIC ET T_C LA TEMPERATURE DE FIN [53] 43

TABLEAU I. 3 : TABLEAU RECAPITULATIF DE LA COMPOSITION DES MATERIAUX HYBRIDES A BASE DE GEOPOLYMERE ET DE RESINE EPOXY 55

TABLEAU II. 1: CARACTERISTIQUES DES AMIDONS DE POIS ET DE POMME DE TERRE 69

TABLEAU II. 2: COMPOSITIONS EN POURCENTAGE MASSIQUE DES MK1000 ET MK750 OBTENUES PAR ICP-AES (LOI* : LOSS ON IGNITION). 70

TABLEAU II. 3: FORMULATIONS DES GEOPOLYMERES ETUDIES. 72

TABLEAU II. 4: PARAMETRES DE L'ONDE APPLIQUEE EN MODE MULTIWAVE. 75

TABLEAU III. 1 : TEMPS DE GEL EN SECONDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'ESSAI DU MELANGE GEO_0-100 91

TABLEAU III. 2 : VALEURS DES COEFFICIENTS DE TRANSLATIONS α_T, $\beta_{T_G'}$ ET $\beta_{T_G''}$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET L'ENERGIE D'ACTIVATION QUI EN DECOULE 95

TABLEAU III. 3 COMPOSITION DES MELANGES DE GEOPOLYMERES 99

TABLEAU III. 4 : RECAPITULATIF DES TEMPS DE GEL EN SECONDE POUR CHAQUE MELANGE A DIVERSES TEMPERATURES 102

TABLEAU III. 5 : COEFFICIENTS DE TRANSLATION HORIZONTALE POUR LES DIFFERENTS MELANGES A 313 K PAR RAPPORT AU MELANGE DE REFERENCE : LE GEO_0-100 103

TABLEAU III. 6 : TEMPS DE GEL ET PARAMETRES DES LOIS D'ARRHENIUS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DES MELANGES..... 104

TABLEAU IV. 1 : CHALEUR CUMULEE (EN J PAR GRAMME DE METAKAOLIN) POUR LES DIFFERENTS MELANGES DE GEOPOLYMERES AU BOUT DE 72 HEURES A 298 K 121

TABLEAU IV. 2 : TABLEAU REPERTORIANT LES FORMULATIONS ETUDIEES ET LE PROFIL DE VIS UTILISE..... 127

TABLEAU IV. 3 : TABLEAU REPERTORIANT LES REPARTITIONS DES DIFFERENTES COORDINENCES DE L'ATOME D'ALUMINIUM DANS LES MELANGES DE METAKAOLIN (MK_{750}, $MK_{25\text{-}75}$, $MK_{50\text{-}50}$, ET MK_{1000}) ET DE GEOPOLYMERE (GEO_0-100, GEO_25-75, GEO_50-50, ET GEO_100-0) EN POURCENTAGE D'AIRE. 139

TABLEAU V. 1 : PARAMETRES RHEOLOGIQUES DES LOIS CALCULEES POUR LES MELANGES TESTES..... 153

TABLEAU V. 2 : CONTRAINTES ET DEFORMATIONS A LA RUPTURE ET MODULE DE YOUNG POUR LES MELANGES P_S_GEO_100-0 ET PT_S_GEO_100-0 A DIFFERENTES DUREES DE CONSERVATION 155

TABLEAU V. 3 : TABLEAU REPERTORIANT LES PARAMETRES DES PICS DECONVOLUES DE L'ECHANTILLON P_G_GEO_100-0_B AU COURS DU TEMPS. 156

TABLEAU V. 4 : TEMPERATURES (EN °C) DES PERTES DE MASSE POUR LES ECHANTILLONS PLASTIFIE AVEC DE LA SOLUTION DE SORBITOL OU DU GLYCEROL. 160

TABLEAU V. 5 : TABLEAU REGROUPANT LES TEMPS D'IGNITION ET LES PICS DE CHALEUR DEGAGEE OBSERVEE POUR LES ECHANTILLONS PLASTIFIES AVEC LA SOLUTION DE SORBITOL 173

TABLEAU V. 6 : PHOTOS DE RESIDUS DE CALCINATIONS DU MELANGES PT_S_GEO_100-0_B AVANT ET APRES LES AVOIR SUBIS DES ESSAIS AU CONE CALORIMETRE A DIFFERENTS TEMPS DE STOCKAGE ET APRES SA PREMIERE OU SECONDE EXTRUSION..... 176

TABLEAU V. 7 : VALEURS DES PIC DE CHALEURS DEGAGEES EN KW. M^{-2} ET TEMPS D'IGNITION (S) OBTENUES AU CONE CALORIMETRE EN EN FONCTION DES FORMUALTIONS..... 178

TABLEAU V. 8 : PHOTOGRAPHIES DES ECHANTILLONS IMMERGES DANS LE DMSO A 60°C (INITIALEMENT ET APRES 48 HEURES)... 182

TABLEAU V. 9 : POURCENTAGE D'AUGMENTATION DE LA MASSE DES ECHANTILLONS APRES UNE IMMERSION DE 48 HEURES DANS DU DMSO A 60°C..... 183

Introduction générale

Les matériaux polymères sont de nos jours présents tout autour de nous dans notre quotidien. Leurs utilisations vont du simple emballage plastique à des matériaux à fortes valeurs ajoutées dans des secteurs de pointe. Ces matériaux sont attractifs du fait de leurs faibles coûts, disponibilités et facilité de mise en forme. De plus, ils possèdent de nombreuses propriétés : ils sont légers du fait de leurs faibles densités et confèrent de bonnes propriétés mécaniques et chimiques. Leurs applications sont modulables, notamment par l'utilisation d'additifs ou en combinaison avec d'autres matériaux pour former des composites ; ils offrent un large panel d'application.

Les polymères peuvent se classer en trois familles : les polymères naturels biosourcés (cellulose, amidon, chitosane, …), les polymères synthétiques d'origine biosourcée (PET, PLA, PE, …) et les polymères synthétiques issus de la pétrochimie (PVC, PET, PP, …). Les polymères naturels ont été les premiers utilisés par l'Homme, jusqu'à la fabrication de la bakélite, premier polymère entièrement synthétique. Par la suite, les synthèses de nouveaux polymères synthétiques à partir du pétrole se sont accrues au cours du temps : la production mondiale de polymères est croissante depuis les années 1950. En effet, elle est passée de 1.5 millions de tonnes métrique à 368 millions en 2019 [1] mais seulement 1% concerne les biopolymères [2]. Les polymères synthétiques ont l'avantage d'être peu couteux, mais leur prix est intimement lié au prix du baril du pétrole.
Depuis quelques années, les chocs pétroliers entrainant l'inflation des prix, l'appauvrissement des ressources non renouvelables et une prise de conscience sur les enjeux environnementaux ont entrainé un regain d'intérêt pour les biopolymères issus de la biomasse.

C'est dans ce cadre que s'ancre ce travail de thèse. Il est consacré à l'étude d'un matériau biosourcé (l'amidon) contenant une charge renforçante (le géopolymère) pour améliorer ses propriétés de résistance au feu.
Cette thèse se déroule en collaboration avec le groupe Nexans spécialisé dans l'industrie du câble électrique.

Les câbles, comme les matériaux polymères, ont envahi notre quotidien, et sont parfois invisibles. En effet, une habitation peut contenir plusieurs centaines de mètre de câbles ou encore, dans le métro, environ 1000km de câble entre les stations de Chatelet et Gare du Nord [3].

Les polymères sont des matériaux combustibles malgré les retardateurs de flammes qui sont ajoutés à leurs formulations. Ceux-ci n'ont pas pour but de les rendre non combustibles mais de ralentir le cycle de la combustion voire l'inhiber. En effet, en cas d'une déclaration d'incendie, les matériaux polymères peuvent être un vecteur de propagation. Ils constituent, dans ce que l'on appelle communément le tétraèdre de feu, un des éléments : le combustible. Combiné avec le dioxygène présent dans l'air, la chaleur apportée par le feu, et les radicaux libres dégagés lors de la dégradation du polymère, ils contribuent à la propagation du feu. La règlementation concernant l'utilisation des retardateurs de flamme s'est durcie au cours de ces dernières années. Le développement de ces additifs s'oriente alors vers des composants non fumigènes, pouvant avoir des propriétés d'intumescence et d'origine biosourcée plus responsables de l'environnement.

L'hybride est destiné à intégrer la structure d'un câble électrique de moyenne et haute tension en tant que couche de bourrage. Il enveloppe les âmes conductrices recouvertes par une gaine isolante comme présenté dans la Figure 1. Il possède trois fonctions, la première est de permettre de donner une forme circulaire au câble ; la seconde est de former une couche de protection conférant de meilleures propriétés de résistance au feu au câble, et la dernière étant d'avoir une bonne réaction au feu, c'est-à-dire ne pas propager l'incendie et dégager peu de fumée.
En cas d'incendie cette couche de bourrage a pour fonction de prolonger le maintien de la fonction du câble qui est de garantir l'acheminement du courant électrique et le fonctionnement des systèmes qu'il alimente.

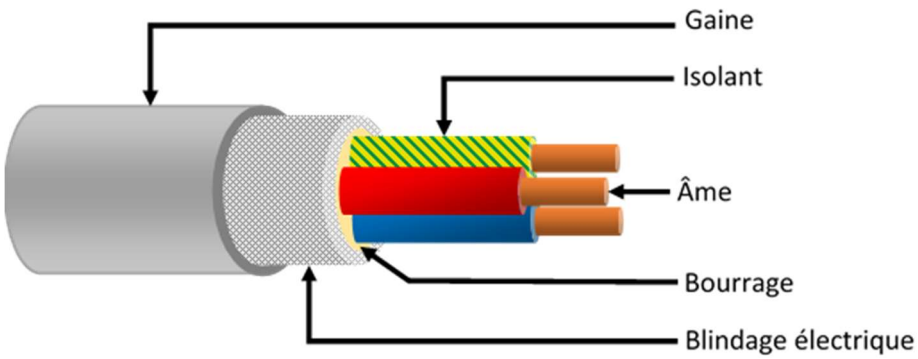


Figure 1 : Schéma des différents éléments constituant un câble électrique

L'amidon, issu de la biomasse est choisi comme matrice de l'hybride notamment comme source de carbone pour la formation d'une couche intumescente lors de la combustion, comme il sera présenté dans la synthèse bibliographique. Le géopolymère constitue la charge renforçante. Il est issu de l'activation d'une source d'aluminosilicate par une solution d'activation (basique ou acide) pour former un réseau d'aluminosilicate 3D. De par son origine inorganique, il contribue à la dilution de la matrice et donc permet de diminuer la quantité de matière combustible. De plus, le géopolymère est reconnu pour ses propriétés de résistance au feu : contrairement à d'autre matériaux cimentaires comme le ciment de Portland, il peut conserver l'intégrité de sa structure lorsqu'il est exposé à des températures avoisinant les 1200°C.

Les enjeux de cette thèse sont de parvenir, à partir d'une formulation de base qui est peu modifiée, à établir les différentes possibilités de fabrication et de déterminer les leviers impactant les propriétés finales du matériau hybride (TPS/géopolymère) et de l'intégrer dans la structure d'un câble électrique. Pour cela, une étude approfondie de la réaction de géopolymérisation est nécessaire ; tout d'abord dans le but de ne pas introduire des précurseurs de la géopolymérisation trop réactifs et éviter de réticuler dans l'extrudeuse, mais également dans l'objectif de comprendre les mécanismes mis en jeux au cours de la réaction afin de les transposer au sein de la matrice de TPS. L'une des finalités de cette étude est de relier la formulation, la morphologie des mélanges, et les propriétés finales du matériau.

Ce manuscrit de thèse est ainsi divisé en 5 parties :

Le chapitre I est une synthèse bibliographique permettant d'apporter les informations nécessaires à la compréhension du sujet. Le comportement au feu des matériaux polymères est dans un premier temps abordé. En cas d'incendie, les polymères omniprésents dans nos vies constituent une source de combustible pouvant alimenter le feu. Afin de limiter ce risque, les polymères sont couramment additivés par des retardateurs de flamme permettant de ralentir le cycle de combustion. Ensuite, les constituants de notre matériau hybride sont décrits : le géopolymère, la phase inorganique, puis l'amidon (la phase biosourcée). Leurs structures, origines et moyen de mise en œuvre sont détaillés. Ce chapitre se clôt par une liste non exhaustive des mélanges polymères/géopolymères étudiés dans la littérature.

Le chapitre II passe en revue les différentes techniques de caractérisation et protocoles expérimentaux utilisés au cours de ces travaux. Un accent est mis sur le suivi rhéologique de la pâte de géopolymère jusqu'à la réticulation du système.

Le chapitre III se consacre à l'étude de la réaction de géopolymérisation. Afin de pouvoir intégrer le géopolymère dans la formulation d'un matériau hybride TPS/Géopolymère, il a fallu comprendre en amont les mécanismes qui ont lieu au cours de la réaction de géopolymérisation. Pour cela, la rhéologie a été utilisée pour étudier les pates de géopolymère jusqu'au temps de réticulation. Cela a permis de mettre en évidence l'influence de la température ainsi que celle de la composition de la source de métakaolin utilisée, d'établir des modèles de prédiction sur les temps de réticulation et de permettre l'orientation du choix de la formulation de géopolymère à introduire dans l'extrudeuse. Le modèle en série-parallèle de Takayanagi [4] a également été utilisé afin de décrire le système de métakaolin en cours de dissolution.

Le chapitre IV est dédié à l'étude de la formulation du matériau hybride. Différents procédés d'élaboration possibles pour la génération du géopolymère in situ dans une extrudeuse sont présentés dans un premier temps. Ensuite, l'influence de la modification de ces paramètres d'extrusion sur la morphologie des mélanges est abordée. La technique de la RMN MAS de l'atome d'aluminium permet de vérifier que la formation de géopolymère a bien lieu au sein du TPS et également de déterminer les paramètres de mise en œuvre pouvant influer sur l'avancement de la réaction de géopolymérisation.

Dans le chapitre V, les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux hybrides sont étudiées. Du fait de son application industrielle, différents points ont dû être vérifiés. La réaction de géopolymérisation in situ étant confirmée, on observera dans un premier temps la processabilité de l'hybride car celui-ci doit rester thermoplastique. Les propriétés au feu de ces matériaux hybrides sont étudiées, mettant en évidence l'apport de chacun des composants de la formulation. L'influence du vieillissement des mélanges sur les propriétés mécaniques, chimiques et thermiques est également abordée. Ce chapitre se conclue par la synthèse des mécanismes ayant lieu au cours de la combustion du matériau hybride.

[1] HTTPS://WWW.PLASTICSEUROPE.ORG

[2] HTTPS://WWW.EUROPEAN-BIOPLASTICS.ORG

[3] HTTPS://WWW.NEXANS.FR

[4] M. TAKAYANAGI, S. UEMURA, AND S. MINAMI, "APPLICATION OF EQUIVALENT MODEL METHOD TO DYNAMIC RHEO-OPTICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE POLYMER," J. POLYM. SCI. PART C POLYM. SYMP., VOL. 5, NO. 1, PP. 113–122, MAR. 2007,

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I. Introduction

Depuis ces dernières décennies, les matériaux hybrides connaissent un développement important. Constitués à la fois d'une phase organique et d'une phase inorganique, ils possèdent des propriétés intermédiaires issues de leurs constituants mais aussi des propriétés qui leur sont propres. La phase inorganique utilisée dans ces travaux est le « géopolymère » et la phase organique, l'amidon et son plastifiant. Les géopolymères peuvent être classés selon deux catégories : les inorganiques purs et les matériaux composites. Dans cette étude, la propriété que nous cherchons à améliorer est la résistance au feu du matériau. Ainsi, la première partie de ce chapitre abordera brièvement la problématique du comportement au feu des matériaux polymères. La seconde partie traitera de la phase inorganique pure du matériau hybride : dans cette partie, le géopolymère sera introduit et décrit au niveau structural, puis la cinétique réactionnelle de géopolymérisation sera présentée. La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à la phase organique, l'amidon. Les matériaux hybrides seront détaillés dans la dernière partie ainsi que les différentes phases organiques étudiées dans la littérature, notamment celles constituées de matériaux d'origine biosourcée. Enfin, ce chapitre se conclura par une synthèse des informations les plus pertinentes et par les perspectives qui pourront en découler pour le projet.

II. La résistance au feu des polymères

A. La réaction au feu des polymères

Au cours des dernières décennies, le développement et l'utilisation des matériaux polymères a décuplé les risques d'incendie. Sous l'effet d'une source de chaleur (flamme, radiation, étincelle, etc…), un combustible (dans notre cas les polymères) peut comburer en présence de comburant (l'oxygène de l'air). On parle communément du triangle du feu, ce dernier illustrant le fait que la combustion ne peut s'effectuer qu'en présence des trois éléments : igniteur (chaleur), combustible et comburant. Depuis les années 1980, une nouvelle notion est introduite : c'est la réaction en chaine induite par les réactions radicalaires. On parle alors de tétraèdre de feu comme présenté dans la Figure I.1

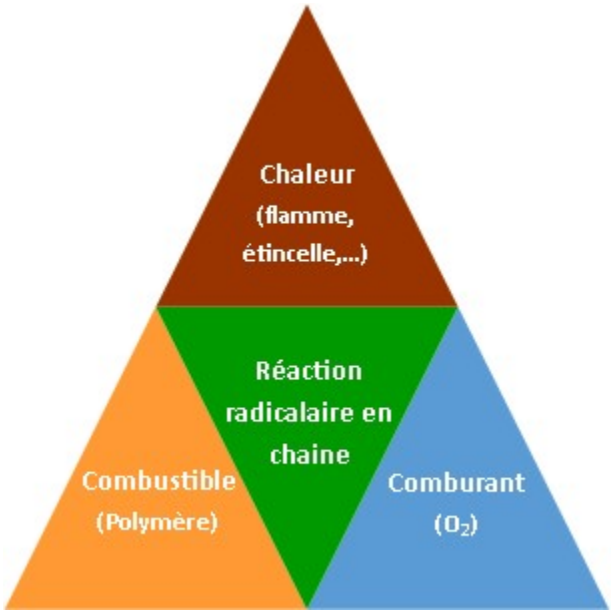


Figure I. 1: Représentation schématique du tétraèdre de feu

Le cycle de la combustion des polymères organiques peut être décrit dans la littérature [1] [2] et peut être schématisé par la Figure I.2. Lorsque le matériau polymère est soumis à une source de chaleur, l'élévation de la température génère une dégradation du matériau : c'est la pyrolyse. Des ruptures de liaisons chimiques libèrent des composants de petites tailles et volatils qui diffusent vers la phase gazeuse, et qui avec le dioxygène présent dans l'air, forment un mélange de gaz combustible. Ce mélange s'enflamme lorsque la température d'auto-ignition est atteinte ou lorsqu'une source d'énergie extérieure est apportée telle qu'une étincelle. La combustion du polymère correspond à l'oxydation du combustible avec le dégagement d'espèces radicalaires réactives notamment $HO^{\bullet}$, $H^{\bullet}$,… Ces réactions, exothermiques, dégagent de la chaleur et contribuent à maintenir la combustion du polymère.

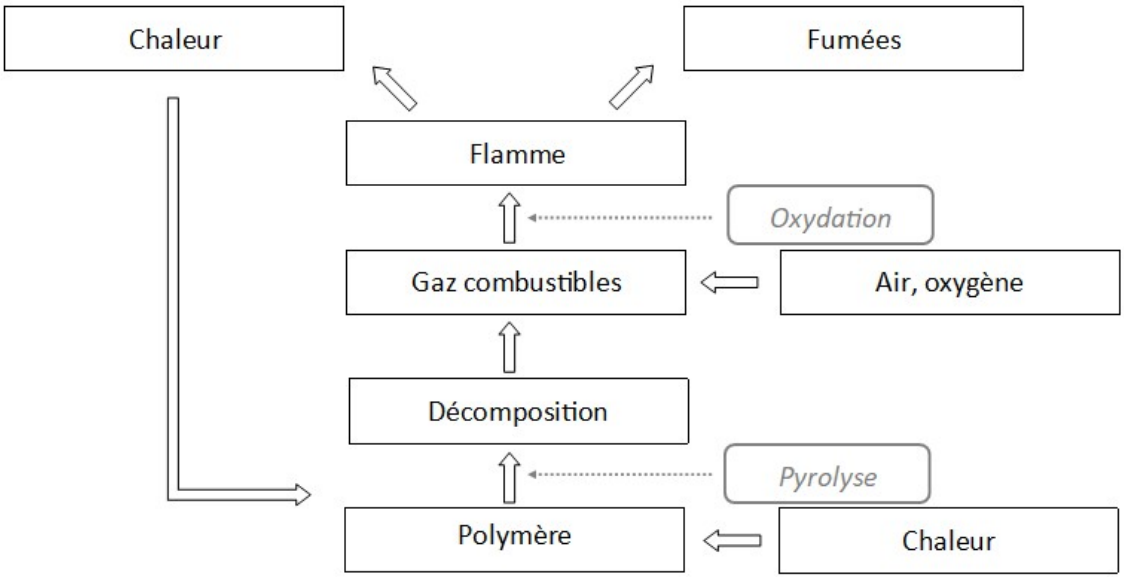


Figure I. 2:Représentation schématique du cycle de combustion du polymère [2]

Simultanément à ces réactions qui prennent place dans la phase gazeuse, des réactions ont également lieu dans la phase condensée du polymère. La combustion du polymère s'accompagne d'une réorganisation des chaînes macromoléculaires pouvant donner lieu à des réticulations. Ce phénomène peut conduire à la formation d'une couche charbonnée à la surface du polymère [3]. Son apparition n'est pas systématique, elle dépend du mécanisme de décomposition de chaque matériau.

Afin d'assurer la continuité de fonctionnement d'organes permettant l'évacuation des personnes en cas d'incendies, il a été nécessaire de développer des matériaux polymères ayant des propriétés de résistance et retardant au feu, c'est-à-dire pouvant assurer le plus longtemps possible leur fonction pendant l'incendie. Pour ce faire, des composés appelés retardateurs de flamme sont ajoutés au polymère.

Le développement d'un incendie se décompose en 4 étapes : l'ignition, la phase de croissance, la décroissance et enfin l'extinction. L'ajout de retardateurs de flamme ne permet pas d'éviter un incendie mais de retarder son développement notamment celui du phénomène de flashover, c'est-à-dire l'embrasement généralisé (Figure I.3).

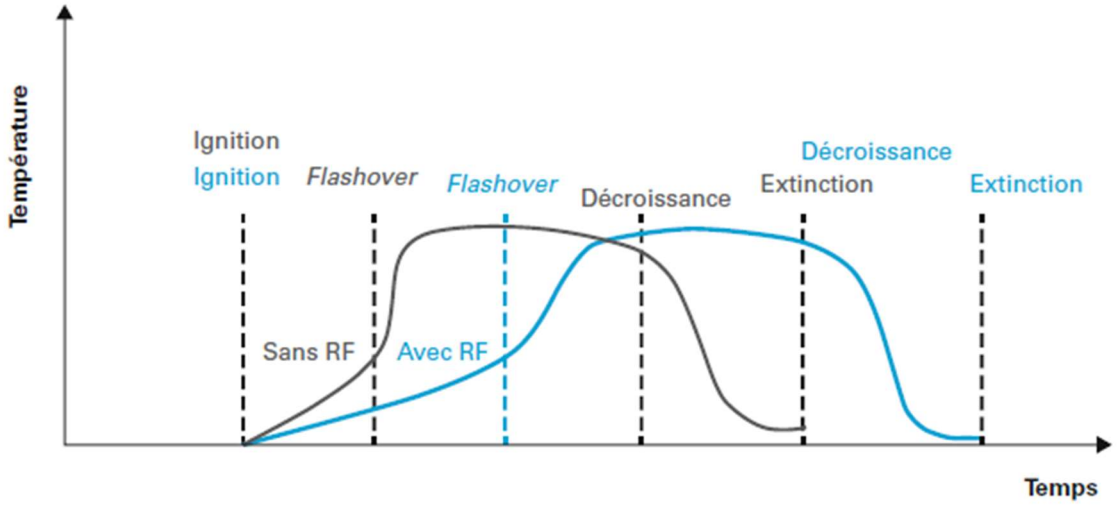


Figure I. 3 : Effet de l'ajout de retardateur de flamme sur la chaleur dégagée au cours de la combustion d'un polymère.[4]

B. Retardateurs de flamme

Les retardateurs de flamme ont pour fonction de perturber le cycle de feu et ainsi de ralentir les étapes de la décomposition, l'inflammation et la propagation. Ils peuvent avoir un mode d'action en phase gazeuse et/ou en phase condensée. Il est possible de perturber le cycle de feu à différents niveaux [2]. Une modification de la chimie du polymère peut permettre une augmentation de la quantité de résidu carboné et réduire le dégagement de gaz combustible, ce qui ralentit l'étape de la décomposition. La formation d'une couche charbonnée, intumescente ou non, permet de jouer un rôle de barrière thermique et limite la convection de la chaleur qui alimente la pyrolyse du polymère. L'ajout de capteurs de radicaux libres permet de limiter les réactions en chaine et donc de ralentir le cycle de combustion. Les principaux retardateurs de flamme (RF) utilisés dans l'industrie sont abordés ci-dessous.

1- Les dérivés halogénés

Les dérivés halogénés font partie de la famille des retardateurs de flamme agissant dans la phase gazeuse lors de la combustion du polymère. Au cours de la combustion, deux réactions d'oxydation ont lieu et alimentent le cycle de combustion [5] :

- $H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + {}^{\bullet}O^{\bullet}$ (1)
- $HO^{\bullet} + CO \rightarrow CO_2 + H^{\bullet}$ (2)

La première réaction (1) génère les radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$. La seconde réaction entre les radicaux hydroxyles formés et le monoxyde de carbone (2) conduit à la formation de CO_2 et régénère des radicaux $H^{\bullet}$. Cette réaction est plus exothermique et augmente la température du milieu. La production de radicaux $H^{\bullet}$ dans la réaction (2) entretient la combustion tant que du combustible est présent.

L'ajout de dérivés halogénés HX permet de capter ces radicaux libres à différents niveaux :

- $H^{\bullet} + HX = H_2 + X^{\bullet}$ (4)
- $X^{\bullet} + RH = HX + R^{\bullet}$ (5)
- $HX + HO^{\bullet} = H_2O + X^{\bullet}$ (6)

Premièrement, les dérivés halogénés vont réagir avec le radical $H^{\bullet}$ pour former du dihydrogène et des radicaux $X^{\bullet}$(4), ce qui limite la production de radicaux hydroxyles formés entre $H^{\bullet}$ et O_2 (1). Les radicaux $X^{\bullet}$ générés réagissent avec les gaz combustibles RH et forment du HX qui est un gaz non combustible. Les dérivés halogénés contribuent ainsi à une diminution des gaz combustibles dans la phase gazeuse (5). Ils interviennent également au niveau du piégeage des radicaux hydroxyles (6) et donc au niveau de la chaleur apportée au système lors de la combustion. De l'eau est également libérée, ce qui permet de refroidir le système.
Les dérivés bromés et chlorés ont montré leur efficacité en tant que retardateurs de flamme. Néanmoins, leur toxicité et les dégagements de gaz corrosifs qu'ils émettent lors de la combustion limitent leur utilisation de nos jours, ce qui explique le développement de RF non halogénés.

2- Les dérivés phosphorés

Les dérivés phosphorés représentent une large famille de RF utilisés dans l'industrie. Ils se divisent en deux classes : les dérivés phosphorés organiques et inorganiques. Ils agissent à la fois dans la phase condensée et dans la phase gazeuse.
Dans la phase gazeuse, ils agissent comme capteurs de radicaux libres. Le mécanisme d'action proposé des composés phosphoré phosphates est décrit par les réactions (7) à (12) [6]. Lors de la combustion, les composés phosphorés vont se décomposer et générer des radicaux $PO^{\bullet}$ qui réagissent avec les radicaux $H^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$. Ils ont le même mécanisme d'action que les dérivés halogénés en rendant moins disponibles les radicaux qui alimentent le cycle de combustion, réduisant ainsi la propagation des réactions en chaine et diminuant la température du système. Ils sont cinq fois plus efficaces que les dérivés bromés et dix fois plus efficaces que les dérivés chlorés. [7]

- $PO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow HPO$ (7)
- $PO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow HPO_2$ (8)

- $HPO + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + PO^{\bullet}$ (9)
- $HO^{\bullet} + H_2 + PO^{\bullet} \rightarrow H_2O + HPO$ (10)
- $HPO_2^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + PO_2$ (11)
- $HPO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + PO_2$ (12)

Dans la phase condensée, sous l'effet de la chaleur, ils se dégradent et forment de l'acide phosphorique qui participe à la formation d'une couche charbonnée (détaillée dans la partie I.6). Elle constitue une barrière physique limitant les échanges gazeux et de chaleur.

3- Les charges inorganiques inertes

Les charges inorganiques inertes jouent un rôle de diluant dans la phase condensée et/ou dans la phase gazeuse [8]. Le talc ou le carbonate de calcium sont deux minéraux couramment utilisés du fait de leur abondance et de leur faible coût. Dans la phase condensée, ces deux composées permettent de diminuer la masse de polymère et donc la quantité de combustible disponible pour la combustion. Le $CaCO_3$ sous l'effet de la chaleur va se décomposer en CaO et libérer du CO_2 et du H_2O qui vont diluer les gaz combustibles. Pour avoir de bonnes propriétés au feu, les matériaux composites doivent contenir de fort taux en charge (de 50 à 60%) [9]. Cela génère une baisse des propriétés mécaniques du polymère dont l'augmentation de la viscosité du polymère fondu, ce qui complique sa processabilité.

4- Les hydroxydes métalliques

Les oxydes métalliques tels que le trihydroxyde d'aluminium (ATH) ou le dihydroxyde de magnésium (MDH), sont des charges inorganiques réactives. Ils doivent être incorporés à de fortes concentrations dans les formulations : à plus de 50% pour le ATH et entre 30 et 60% pour le MDH. [9] Ils ont un mode d'action à la fois dans la phase condensée et gazeuse. Dans la phase condensée, ils ont un rôle de diluant de la matrice, leur utilisation diminue l'apport de combustible dans le cycle de combustion. Les oxydes subissent une déshydratation endothermique lors de leur dégradation thermique (10) et (11).

- $2\ Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2O$ (10)
- $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ (11)

Ils dégagent de l'eau dans la phase gazeuse, ce qui dilue les gaz combustibles, abaisse la température du système et, de ce fait, ralentit le cycle de la combustion en limitant la convection de la chaleur vers le polymère.

5- Les nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux constitués d'une matrice contenant une dispersion de particules de tailles nanométrique. [2] Il existe différentes familles de nanoparticules utilisées pour l'amélioration des propriétés de réaction et résistance au feu : les nanotubes de carbone, les nano-oxydes métallique ou encore les argiles. [8]

L'avantage des nanotubes de carbone est que le nanocomposite ne doit contenir qu'une faible quantité de charge (inférieure à 0.5% massique) afin d'améliorer ses propriétés (inférieure à 0.5% massique) contrairement aux charges inorganiques (quantité supérieure à 10% massique) [8].

Le caractère ignifugeant de ces nanocomposites provient de la couche charbonnée formée par la migration des nanocharges à la surface lorsqu'ils sont soumis à une source de chaleur, formant ainsi une barrière thermique et aux gaz [8]. Les argiles, tels que le kaolin ou la montmorillonite, ont l'avantage d'être constituées de silicate lamellaire. Leur incorporation dans la matrice de polymères permet l'obtention de structures intercalées ou exfoliées (Figure I.4). Les feuillets s'orientent lors de la combustion en migrant vers la surface exposée et créent une barrière physique aux échanges gazeux. En effet, les gaz doivent suivre un chemin tortueux afin de parvenir à atteindre la surface. Ces couches jouent également le rôle de barrière thermique et empêchent la diffusion de la chaleur dans les couches sous-jacentes.

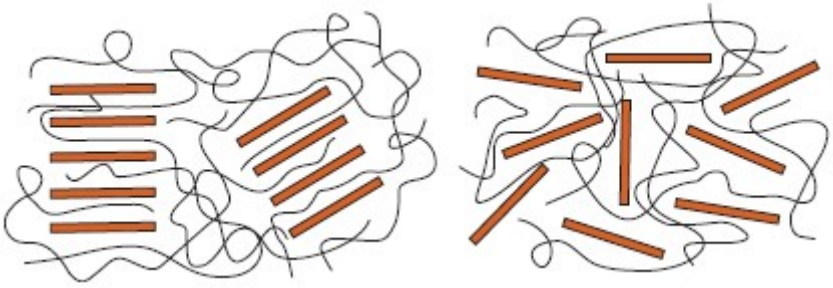


Figure I. 4 : Structure intercalée (gauche) et exfoliée à (droite) [2]

6- Les systèmes intumescents

Lors de la dégradation de certains polymères, la réticulation des chaines carbonées donne lieu à la formation d'une couche charbonnée appelée « char ». La formation de celle-ci peut s'accompagner d'un phénomène d'intumescence. Ce dernier correspond à la formation d'une structure alvéolaire expansée du résidu de calcination créée par le dégagement gazeux lors de la combustion [10].

Sous l'effet de la chaleur, les composés intumescents ajoutés à la formulation se dégradent et génèrent des gaz non combustibles et non toxiques piégés dans la matrice [9]. L'accumulation de ces gaz va engendrer une expansion et un moussage du polymère viscoélastique sous la couche charbonnée. Les émissions gazeuses sont piégées dans la matrice de polymère dans des cellules fermées, ce qui lui donne une structure en nid d'abeille [11]. Cette couche constitue une barrière physique en limitant les échanges gazeux entre la phase condensée et la phase gazeuse, et les échanges de chaleur. La couche de polymère sous-jacente est maintenue à des températures plus faibles, ce qui diminue sa vitesse de dégradation (Figure I.5).

La formation de ce char n'est possible que lorsque le polymère est dans un état viscoélastique [9]. Si la dégradation des composés intumescents a lieu à des températures inférieures à la température de transition vitreuse, le polymère est trop rigide pour mousser et s'écouler. Le dégagement gazeux va générer des fissures au sein de la couche charbonnée et altérer son effet barrière. Si la température de dégradation des composés intumescents est supérieure à la température de transition vitreuse, les dégagements gazeux peuvent s'échapper de la matrice sans former de couche charbonnée.

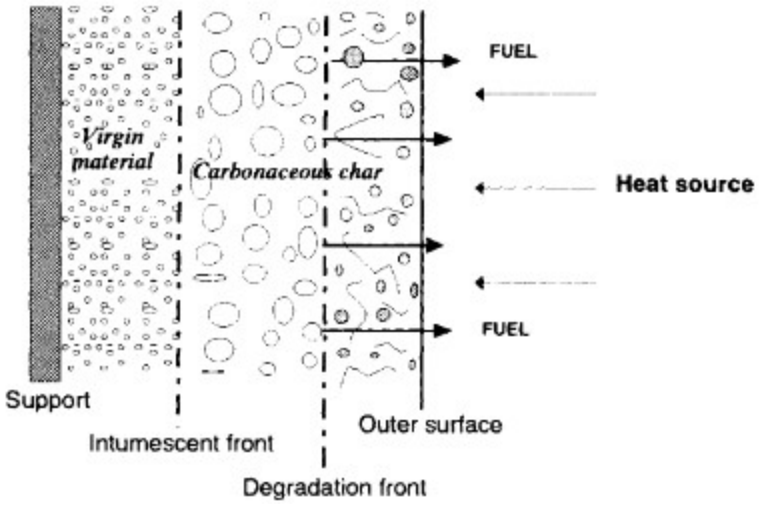


Figure I. 5: Modèle de dégradation d'un matériau intumescent [12]

Certains polymères ont la propriété de présenter ce phénomène, mais il est également possible d'apporter ces propriétés par l'addition de composés dits intumescents dans les formulations, tels que des dérivés phosphorés ou azotés. Ils vont principalement jouer le rôle d'agent gonflant permettant la génération de gaz tels que les gaz CO_2, H_2O, ou le NH_3 et l'expansion du polymère sous l'effet de la chaleur.

Plusieurs polymères biosourcés, tels que la lignine, la cellulose ou l'amidon, sont intégrés à la formulation de matériaux intumescents comme source de carbone. En effet de par leur composition et leur structure chimique, ils vont, par la dégradation thermique, conduire à la formation du char.

Dans le cas de l'amidon, Reti a combiné les analyses de RMN CP-DD-MAS^{13}C et d'IRTF couplé à une ATG afin de suivre à la fois la combustion dans la phase condensée et dans la phase gazeuse [13]. Les analyses RMN CP-DD-MAS^{13}C de la phase condensée montrent que la dégradation de l'amidon se déroule en trois étapes. A partir de 250°C, l'amidon se dégrade et libère des espèces aliphatiques et du glucose. L'amidon présente alors une structure oxydée avec des cycles aromatiques. A partir de 350°C, le glucose n'est plus présent et la structure aromatique continue de se développer.

A 500°C, le résidu de la combustion de l'amidon présente un aspect charbonneux. Les spectres de RMN montrent qu'il est principalement constitué de molécules aromatiques cycliques (Figure I.6)

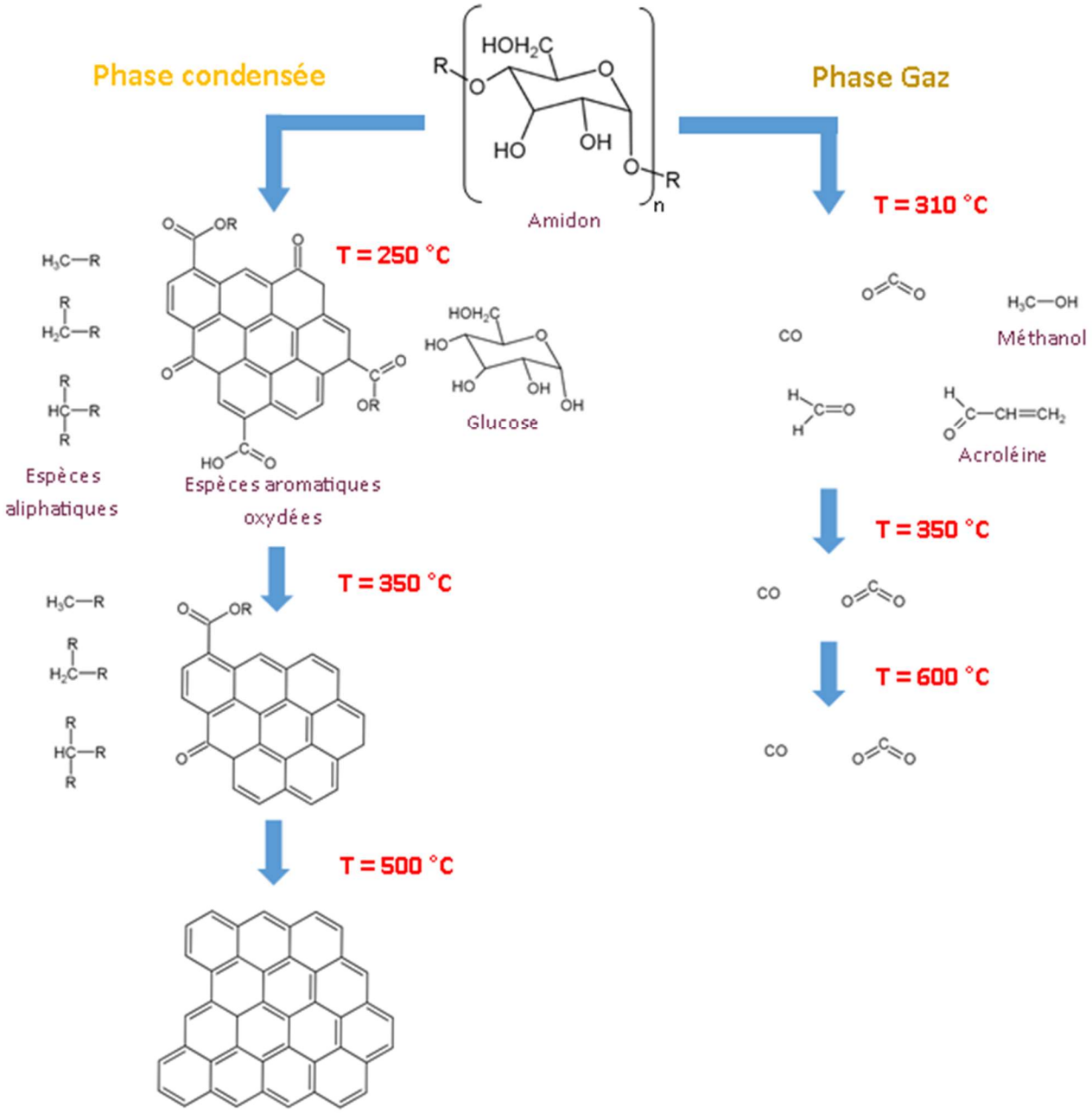


Figure I. 6: Mécanisme de la dégradation de l'amidon [13]

L'utilisation de l'amidon dans la formulation d'un matériau ignifugeant permet de perturber le cycle de la combustion [2]. En effet, l'amidon est sujet à la formation d'une couche charbonnée et à intumescence avec le dégagement de $C0_2$, permettant ainsi de protéger la couche inférieure de polymère et de ralentir sa combustion.

A travers le développement des retardateurs de flammes, on cherche à donner aux polymères des propriétés de résistance au feu. A titre d'exemple, la diminution de la chaleur dégagée par le polymère lors de la combustion, l'apparition d'une ignition décalée dans le temps ou encore le développement d'un matériau peu fumigène sont des paramètres recherchés.

Parmi les RF, les recherches se tournent actuellement vers des systèmes respectueux de l'environnement. Certains polymères biosourcés, de par leurs propriétés d'intumescence ont un bon potentiel, comme l'amidon. L'amidon reste un matériau organique, le résidu charbonné se dégrade également à haute température, d'où l'intérêt de le combiner à un matériau inorganique : le géopolymère qui va être abordé par la suite.

III. Qu'est-ce que le géopolymère ?

A. Définition

Le terme géopolymère a été introduit dans les années 1970 par Davidovits [14] afin de décrire un nouveau type de matériau inorganique. Par analogie avec la chimie des polymères, le géopolymère est un « polymère inorganique » issu d'une synthèse chimique.

De nombreuses études montrent l'engouement suscité par les géopolymères du fait des propriétés qu'ils peuvent apporter. Principalement étudiés comme solution alternative au ciment de Portland dans le domaine de la construction et du génie civil grâce à leurs propriétés mécaniques adaptées, ils ont aussi d'excellentes propriétés de résistance aux attaques chimiques. Ils peuvent ainsi constituer les matériaux de base pour des constructions plus spécifiques comme pour les déchets radioactifs [15] ou pour des puits pétroliers [16].

Une autre propriété attractive est leur résistance au feu. Des travaux sont réalisés dans le but de trouver une alternative aux matériaux plastiques couramment utilisés et qui sont hautement inflammables.

B. Elaboration du géopolymère

Le géopolymère est le produit de la réaction entre une source d'aluminosilicate solide et d'une solution d'activation. Différents matériaux peuvent être utilisés comme source alumino-silicatée : le métakaolin issu de la calcination du kaolin, des cendres volantes ou encore des laitiers de hauts fourneaux.

Ces sources alumino-silicatées doivent être activées par des activateurs chimiques présents dans la solution d'activation pour que la réaction de géopolymérisation ait lieu. Habituellement, les activateurs sont des solutions basiques d'hydroxyde alcalin ou encore des solutions de silicates alcalins. Des solutions d'activation acides (à base d'acide phosphorique [17]) sont également étudiées dans la littérature mais ne seront pas abordées dans la suite de notre étude. L'aluminosilicate est le seul élément contenant de l'aluminium dans le système réactif. La solution d'activation, elle, va apporter au mélange à la fois du silicium, l'eau mais également les cations nécessaires à la réaction comme cela sera détaillée dans les parties suivantes. La composition de la solution d'activation et le ratio entre celle-ci et la source alumino-silicatée va alors conditionner les ratios suivants : H_2O/M_2O (M étant le cation utilisé), Si_2O/M_2O, et Si/Al utilisés pour définir la formulation d'un géopolymère.

C. Structure chimique et nomenclature

Le terme géopolymère étant nouvellement introduit, il y manquait une nomenclature afin de pouvoir décrire sa structure chimique [17]. Pour cela, l'abréviation de poly(silicone-oxo-aluminate) : poly(sialate) est utilisée. Il s'agit d'un enchainement de SiO_2 et AlO_4 de coordination IV reliés par les atomes d'oxygène. Des cations alcalins tels que le sodium, le calcium ou le potassium sont présents afin de contrebalancer les charges négatives de l'aluminium tétravalent engagé dans la structure des sialates. La formule empirique suivante les définit :

$$M_n\{-(SiO_2)_z - AlO_2\}_n, wH_2O$$

Equation I. 1

Avec M qui correspond au cation présent dans la structure (Na, K, Cs,…), n le degré de polycondensation, z pouvant être égal à 1, 2 ou 3, et w indiquant le taux d'hydratation du système.

Les poly(sialates) sont des chaines et anneaux de polymères avec des ions Si^{4+} et Al^{3+} tétravalents partageant leurs atomes d'oxygène. Selon l'enchainement des atomes de silice, d'oxygène et d'aluminium constituant ces unités répétitives ou oligomères, la nomenclature varie. Elle est présentée dans la Figure I.7 :

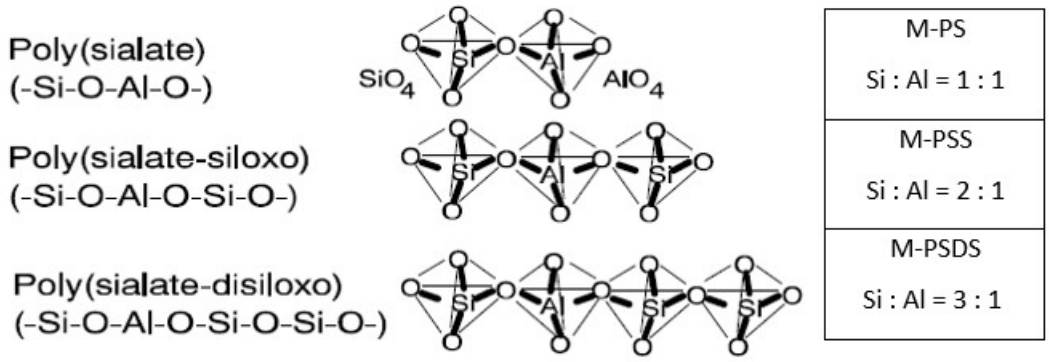


Figure I. 7: Représentation des poly(sialate)s [18]

Les géopolymères ont une structure principalement amorphe ce qui rend difficile leur caractérisation par DRX. Les spectres des polysialate-siloxo contenant les cations Na et K (Na-PSS et K-PSS) présentent un halo amorphe avec un maximum d'intensité situé aux angles de diffraction aux environs de 27-29°2θ avec la source Cu Kα [19]. En les comparant aux aluminosilicates naturels et synthétiques, Davidovits les décrit comme des équivalents amorphes de la plupart des aluminosilicates cristallins.

Favier [20] a comparé les spectres DRX du métakaolin avec ceux de mélanges de métakaolin et de solution d'activation avec des ratios de SiO_2/Na_2O = 1.06, 1.6 et 2.5 (Figure I.8). Elle montre que le halo amorphe est centré autour de l'angle de diffraction de 27°2θ pour le MK seul, et est décalé vers 32°2θ lorsque les solutions d'activation contenant les ratios SiO_2/Na_2O= 1.06 et 1.6 y sont mélangées. Ce résultat témoigne de la présence de la réaction de géopolymérisation. Lorsque ce ratio vaut 2.5, ce halo amorphe n'est pas décalé : il n'y a donc pas ou peu eu de réaction. Elle souligne ainsi que, même si l'analyse par DRX n'est pas la méthode la plus adaptée pour caractériser la structure d'un matériau amorphe, celle-ci permet de donner des informations qualitatives et est un bon outil comparatif.

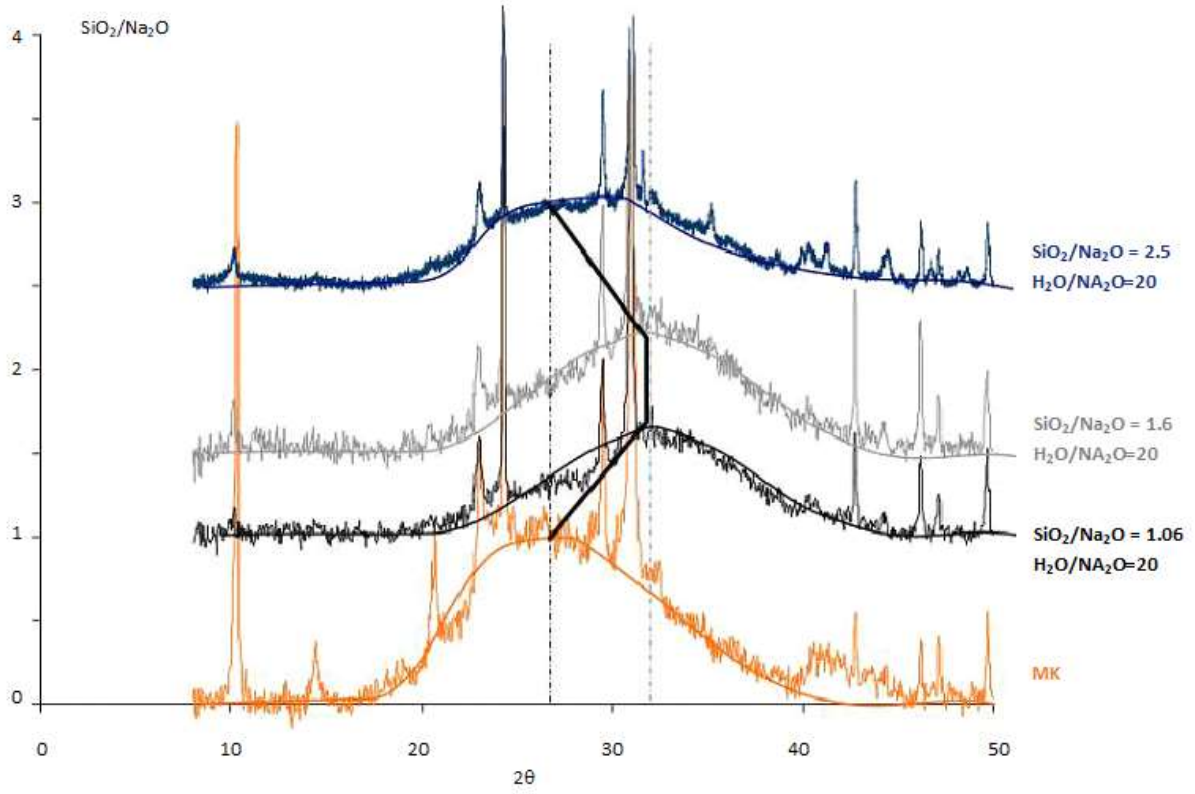


Figure I. 8 : Spectres DRX obtenus avec une radiation CoKα, du métakaolin et de mélanges MK/solution d'activation à différents ratios de SiO_2/Na_2O [45]

La DRX étant une technique limitée pour l'étude de la structure des géopolymères, l'utilisation d'autres techniques de spectroscopie a été nécessaire afin de mieux comprendre la structure des sialates. L'utilisation de la RMN du silicium a permis d'approfondir la compréhension de ces éléments notamment avec les travaux d'Engelhardt sur les zéolites [21][22]. Les déplacements des pics obtenus en RMN du silicium permettent de déterminer l'environnement en aluminium du silicium. Engelhardt propose ainsi une nouvelle notation qui permet de décrire les squelettes des aluminosilicates. Elle s'écrit sous la forme : $Q^n(mAl)$ avec $0 \leq m \leq n \leq 4$, n étant la coordinence de l'atome central et m le nombre d'atome(s) d'aluminium voisin(s). La Figure I.9 représente les environnements possibles de l'atome de silicium de coordinence 4 dans la structure du géopolymère.

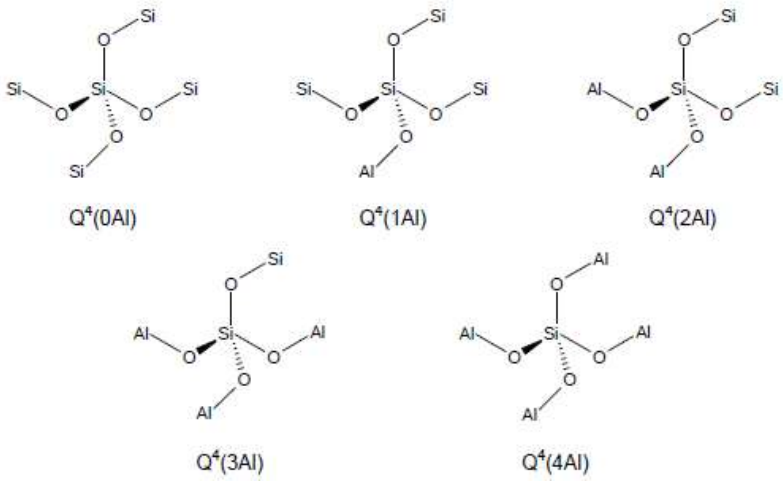


Figure I. 9 : Coordination de l'atome central de silicium selon la notation d'Engerhardt [21][16]

En effet, la réponse des (Na,K)-PSS est similaire à celle d'une structure désordonnée de zéolites cristallines. Davidovits propose ainsi une représentation du géopolymère en s'inspirant de celle des zéolites (Figure 1.10 (B)). Le silicium et l'aluminium se trouvent sous forme tétra coordonnée. Les atomes d'aluminium en milieu alcalin sont tétravalents. Les cations (Na^+, K^+,…) sont présents dans les cavités afin de neutraliser électriquement le milieu.

Barbosa [23] (Figure I.10 (A)), quant à lui, propose une autre représentation moins ordonnée : l'aluminium se trouve principalement sous sa forme tétravalente avec un enchaînement aléatoire des atomes de silicium et d'aluminium. On retrouve alors le silicium sous les formes Si Q4(1Al), Si Q4(2Al) mais principalement Si Q4(3Al). Cette structure est marquée par la présence d'eau dans la représentation des cavités.

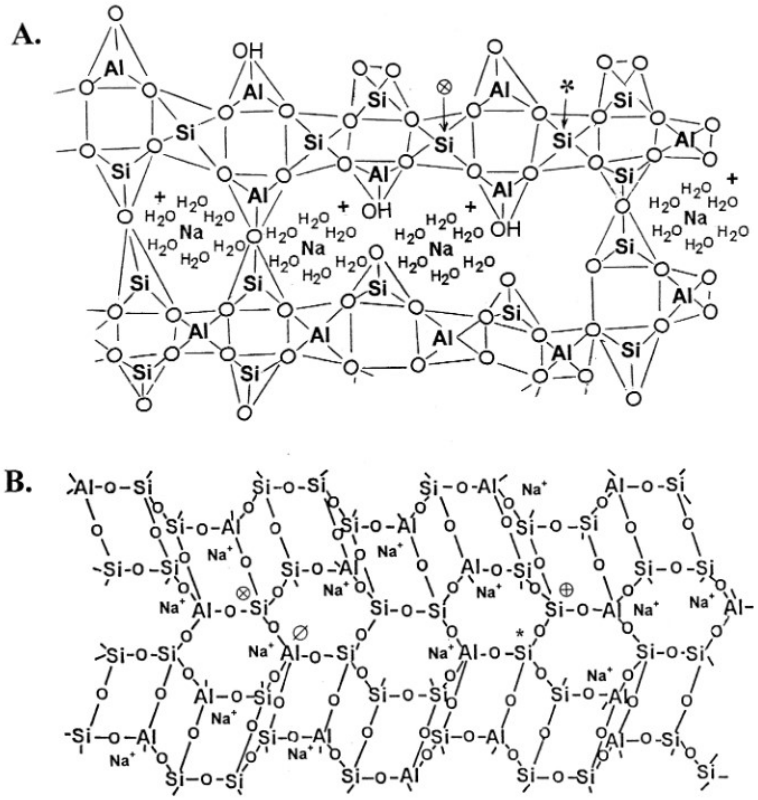


Figure I. 10 : Représentation d'un Na-PSS selon Barbosa et al.[23] (A) et représentation d'un Na-PSS proposée par Davidovits (B) [18]

D. Mécanisme de géopolymérisation

Les mécanismes entrant en jeu au cours de la géopolymérisation sont encore à ce jour mal connus du fait de la rapidité de la réaction. Glukhovsky, dans les années 1950, a proposé un mécanisme décrivant l'activation basique d'un alumino-silicate. Son modèle se divise en trois étapes : la destruction/coagulation, la coagulation/condensation et la condensation/cristallisation. [24][25]

Suite à ses travaux, d'autres études plus récentes sur les mécanismes mis en jeu lors de la géopolymérisation sont réalisées [26-29].

La réaction est alors divisée en trois étapes successives.

La première étape est celle de la dissolution/hydrolyse de la surface de l'aluminosilicate. La rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al va générer les monomères réactifs $Si(OH)_4$ et $Al(OH)^-_4$ dans la solution : c'est la dissolution [16].

La seconde étape est la restructuration : les espèces dissoutes vont se recombiner en oligomères afin d'atteindre un état thermodynamiquement stable.

La polycondensation constitue la dernière étape de la réaction. La concentration des oligomères va augmenter dans le milieu réactionnel et passer au-delà de la concentration de saturation. S'ensuit alors une condensation des espèces avec la création de liaisons Si-O-Al et Si-O-Si jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel.

Duxson et al. proposent un schéma simplifié de la réaction comprenant 5 étapes Figure I.11 [30]. La première étape est la dissolution de la source d'aluminosilicate avec consommation d'eau. Des espèces silicates et aluminates sont alors libérées dans le milieu aqueux. Les silicates déjà présents dans le milieu réactionnel vont se combiner avec les aluminates et aluminosilicates afin de former des complexes. La saturation du milieu va engendrer la formation d'un gel (I) riche en aluminium. Les oligomères forment un réseau par condensation et l'eau consommée lors de la dissolution va être en partie relarguée. Le gel se réorganise ensuite pour former le gel (II) cette fois-ci riche en silicium. S'ensuit un durcissement du matériau avec la formation d'un réseau tridimensionnel.

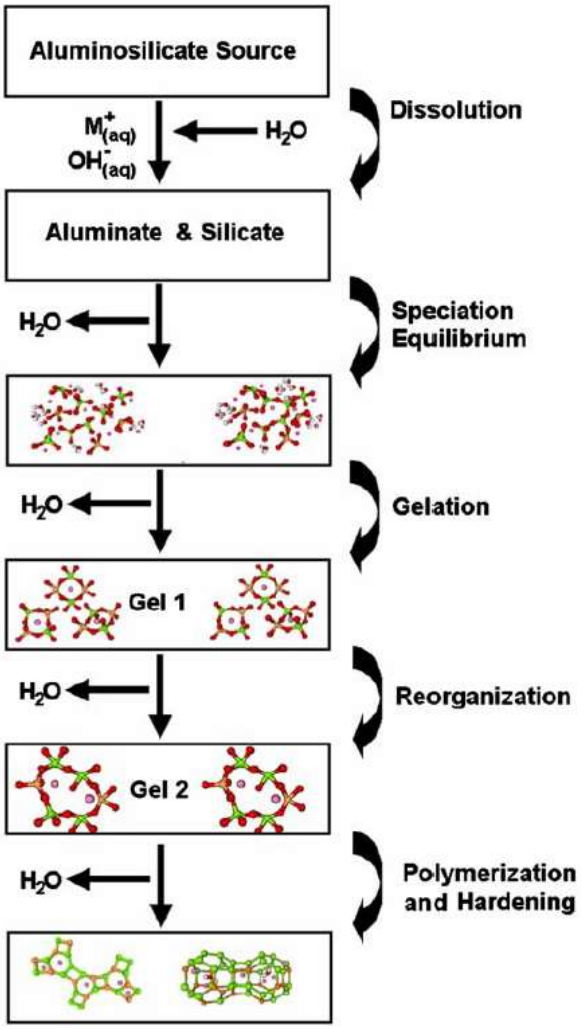


Figure I. 11 : Modèle de la géopolymérisation proposé par Duxson [30]

E. La cinétique de géopolymérisation

1. Suivi cinétique de la réaction

De nombreux auteurs ont étudié la cinétique de la réaction. Provis et al. [31] ont réalisé le suivi in situ par diffraction des rayons X en dispersion d'énergie (DXDE). Contrairement à la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX), la DXDE utilise un faisceau de rayon X polychromatique ou un faisceau blanc. Les photons sont diffusés à angles fixes mais pour des énergies différentes. Dans le cadre de cette étude, seules les premières étapes de la réaction de géopolymérisation (de la dissolution à la formation du gel (I)) sont observables, et l'avancement de la réaction étudié fait référence à la formation du gel (I).

Provis et al. ont mis en évidence l'impact du ratio SiO_2/Al_2O_3 et du cation choisi sur la vitesse de la réaction. Sur la Figure I.12.a il est possible de constater que l'augmentation de ce ratio va ralentir la cinétique de la réaction. Aussi, pour le ratio SiO_2/Al_2O_3 = 4, le palier visible aux alentours de 1 heure de réaction est attribué à une solidification du milieu autour du métakaolin entravant ainsi sa dissolution et ralentissant encore la réaction.

Dans cette étude, l'auteur montre également que le début de la réaction est plus rapide avec l'utilisation du sodium comparée à celle du potassium. Figure I.12.b

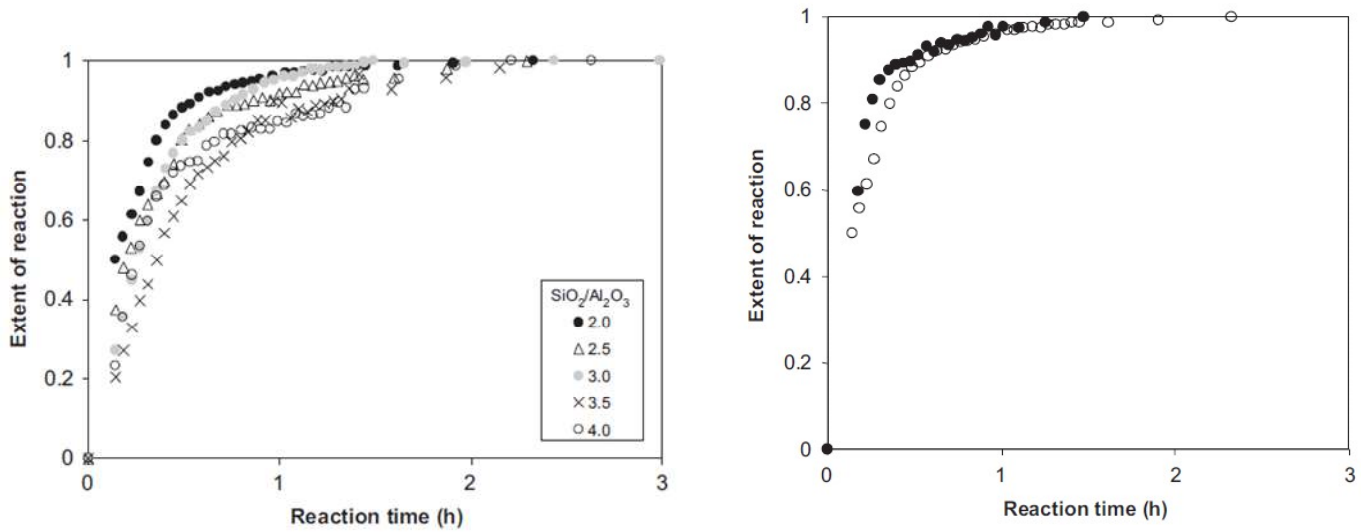


Figure I. 12 : Avancement de la réaction en fonction du temps a) d'un K-géopolymère avec différents ratios de SiO_2/Al_2O_3 b) d'un système avec le ratio SiO_2/Al_2O_3 d'un K-géopolymère (○) et d'un Na-géopolymère (●) [31]

Bourlon [16], en analysant la cinétique de dissolution du métakaolin par un suivi de l'évolution de la coordinence de l'atome d'aluminium par RMN MAS, montre que celle-ci est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction. Pour cela, il fait varier le ratio Si/Al pour mettre en évidence l'influence de celui-ci sur la dissolution de l'aluminosilicate : plus la quantité de silicium est importante dans le mélange, moins le métakaolin se dissout et plus la cinétique de dissolution est lente. (Figure I .13) En effet, pour un ratio de Si/Al ≤ 2, le taux de dissolution du métakaolin dans le géopolymère est environ de 80 % mais n'est plus que de 30 % lorsque le ratio atteint 2.5. Cette cinétique peut s'expliquer par ce même ratio Si/Al qui contrôle à la fois la viscosité de la solution d'activation et la spéciation des atomes de silicium.

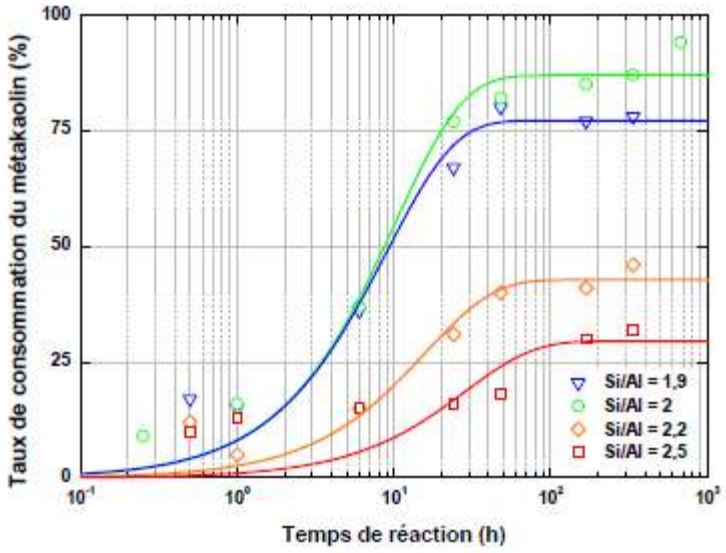


Figure I. 13 : Modélisation de l'évolution de la consommation du métakaolin en fonction du temps de réaction pour des géopolymères de formulation Al = 1,9 –2 –2,2 – 2,5 ; Na/Al = 1 ; H_2O/Na_2O = 15 à T = 40°C [16]

Plusieurs auteurs se basent sur des mesures rhéologiques afin d'étudier la cinétique de la réaction de géopolymérisation de pâte à l'état frais jusqu'à la percolation du géopolymère. [16,20,32]. Royer et Poulesquen [33] mettent en évidence la présence d'un réseau fractal percolant au sein du géopolymère au cours de la réaction. En s'appuyant sur l'évolution des modules élastiques du géopolymère à l'état frais au cours du temps, ils découpent la réaction en 5 phases représentées dans la Figure I.14 :

- La première phase représente la réorganisation rapide de l'échantillon après la mise en place pour l'essai caractérisée par une augmentation des modules au temps court.

- La deuxième phase est celle de la dissolution et la polycondensation des espèces avec une augmentation lente des modules.
- Début de la phase de polycondensation.
- Percolation du matériau avec une rapide augmentation des modules.
- Consolidation du système

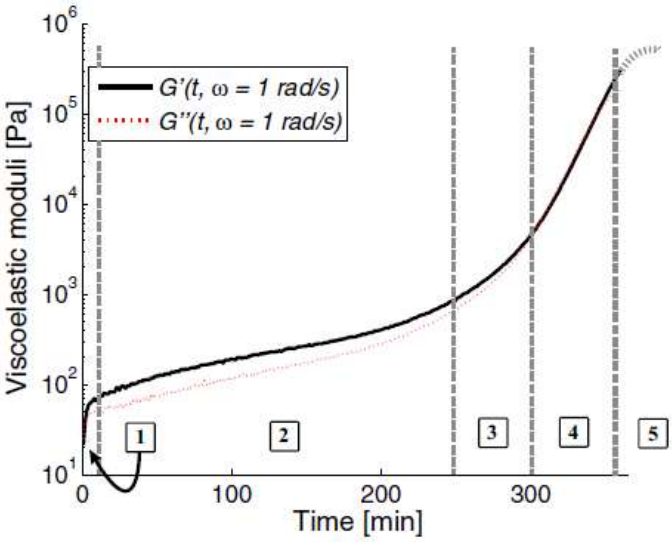


Figure I. 14 : Évolution des modules viscoélastiques de géopolymère à l'état frais à 25°C [33]

Z. Zhang et al. [34] ont étudié la cinétique de la réaction de géopolymérisation par calorimétrie en isotherme de la réaction de géopolymérisation à partir du métakaolin activé par une solution d'hydroxyde de sodium. Il a ainsi pu mettre en évidence trois pics spécifiques des étapes de la réaction comme représenté sur la Figure I.15. Le premier pic correspond à la dissolution de l'aluminosilicate (MK) avec la formation de monomères de silicates (S) et d'aluminates (A). Le deuxième vient de la polymérisation avec la recombinaison des espèces pour former des oligomères puis des petits fragments (P) et finalement le géopolymère (G). Le dernier pic, quant à lui, correspond à la réorganisation de la structure vers une forme thermodynamiquement plus stable. Dans son étude, Zhang s'intéresse aux deux paramètres que sont la concentration en NaOHaq et la température. Il montre d'une part que l'augmentation du ratio Na/Al de 0.74 à 1.1 permet d'accroître l'avancement final de la réaction et d'autre part que l'augmentation de la température de 25°C à 40°C accélère la vitesse de réaction au temps court mais ne change pas l'avancement final.

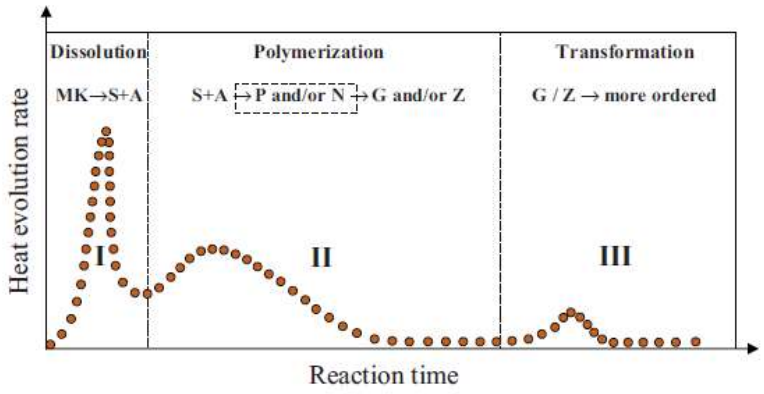


Figure I. 15 : Représentation schématique de la cinétique de réaction de géopolymérisation d'un métakaolin activé par de l'hydroxyde de sodium suivi par calorimétrie isotherme [34]

2. L'influence de la composition sur le temps de percolation

a) L'influence du cation dans la solution d'activation

Différents auteurs ont étudié l'impact de la composition de la solution d'activation sur le temps de percolation et notamment sur le choix du cation alcalin utilisé [32]. En effet, l'augmentation de la taille du cation ($Na^+ < K^+ < Cs^+$) favorise la formation d'espèces silicatées davantage polymérisées dans la solution [30] et diminue la disponibilité des ions hydroxyde nécessaires à la dissolution de la source minérale. L'hydrolyse de l'aluminosilicate est ainsi ralentie et le temps de percolation est retardé. [32]

M. Arnoult et al. [35] ont mis en évidence l'influence de la concentration en cation alcalin dans la solution d'activation sur le temps de percolation du géopolymère à base de métakaolin. En effet, celle-ci conditionne la dépolymérisation des espèces silicatées avec la favorisation des structure Q1 et Q2. Ces petites unités tétraédriques Q1 ($Si_2O_4^{6-}$) et Q2 (SiO_2O^{2-}) permettent une formation plus rapide d'oligomères et diminuent ainsi le temps de percolation.

b) L'influence de la quantité d'eau

La teneur en eau, définie par le ratio H_2O/Na_2O, joue un rôle important dans le mécanisme de la réaction de géopolymérisation. Comme le décrivent Barbosa et al. [23], l'eau permet les phénomènes de transport ionique et de diffusion essentiels à la dissolution de la source d'aluminosilicate. Bourlon et al. décrivent aussi l'importance de l'eau dans le géopolymère à l'état frais [16]. Il souligne le fait qu'elle permet la dilution des espèces silicatées dans le système et la mobilité des cations pour la dissolution de l'aluminosilicate. Cependant, la dilution des espèces aluminosilicatées fait que la structuration du réseau prend plus de temps et décale vers des temps plus longs la percolation du mélange.

c) L'influence de la source d'aluminosilicate

(1) Impact de la granulométrie

La granulométrie de la source d'aluminosilicate employée est un facteur déterminant pour la cinétique de dissolution. A. Hajimohammadi [36] étudie l'impact du broyage de ces sources sur la dissolution. Dans un premier temps, il se penche sur l'impact de la durée du broyage sur la distribution des tailles des particules. Il montre que pour trois des sources utilisées, les cendres de balles de riz (RHA), les cendres volantes (FA) et les laitiers de haut fourneau, un broyage prolongé jusqu'à 5 minutes permet de décaler les distributions des tailles des particules vers les plus petites tailles (Figure I.16). Le broyage de la silice provenant de centrale géothermique (GTS) pendant une minute permet de casser les agrégats et d'avoir une distribution décalée vers de plus petites tailles mais au-delà, une réagrégation apparait en moindre proportion de celle observée initialement. Le métakaolin a un comportement différent : le broyage forme des agrégats. La distribution de taille des particules devient plus large et au bout de 5 minutes de broyage, une nouvelle population de grands agrégats apparait et la distribution devient multimodale avec 3 modes.

Hajimohammadi [36] étudie ensuite l'effet de cette modification de la granulométrie sur la dissolution. Il apparait ainsi qu'une granulométrie plus fine favorise la dissolution. Cela est dû à une augmentation de la surface spécifique et donc à une augmentation des interactions entre la solution alcaline et l'aluminosilicate (Figure I.17).

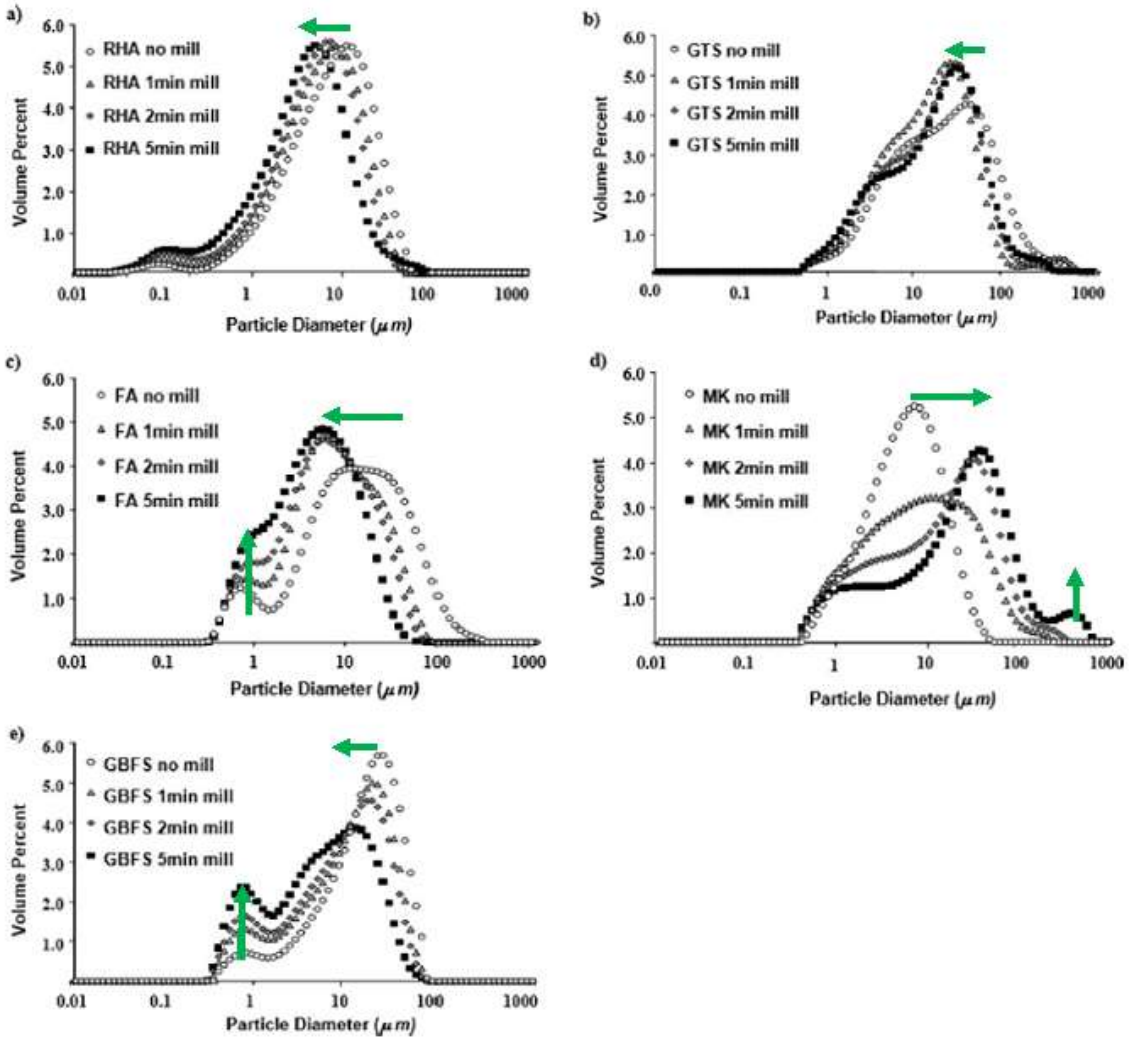


Figure I. 16 : Distribution des tailles de a) cendre de balles de riz (RHA), b) silice provenant de centrale géothermale (GTS), c) cendres volantes (FA), d) métakaolin (MK) et e) laitier de haut fourneau (GBFS) [36]

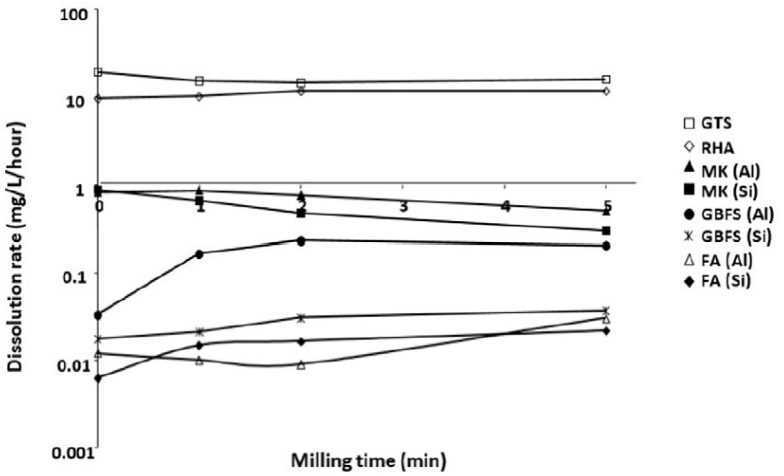


Figure I. 17 : Effet du temps de broyage sur la dissolution de différentes sources d'aluminosilicates [36]

(2) Impact du traitement thermique employé pour l'obtention du métakaolin

Le métakaolin est l'aluminosilicate choisi dans notre étude. De nombreux auteurs se sont penchés sur la question de son intégration dans le géopolymère. Il est obtenu par la calcination du kaolin. La kaolinite est déshydroxylée sous traitement thermique et devient de la métakaolinite. Un départ de deux molécules d'eau peut être schématisé selon la réaction : $AlO_2(OH)_4$ ➔ AlO_4 + 2 H_2O. [37]

Cette calcination génère deux oxydes d'aluminium, l'un avec la coordinence 4 (Al (IV)) et l'autre avec la coordinence 5 (Al (V)). Il reste alors un certain nombre de groupements hydroxyle donnant lieu à des coordinence VI de l'aluminium (Al (VI)). Lors de cette réaction, deux oxydes de l'aluminium de coordinence IV et V sont générés (Figure 1.18.a) et b). Du fait de groupements hydroxyle résiduels, l'aluminium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène et trois liaisons de Van der Waals avec les atomes d'oxygène des groupements hydroxyle (noté 4, 5 et 6 sur la Figure I.18 c).

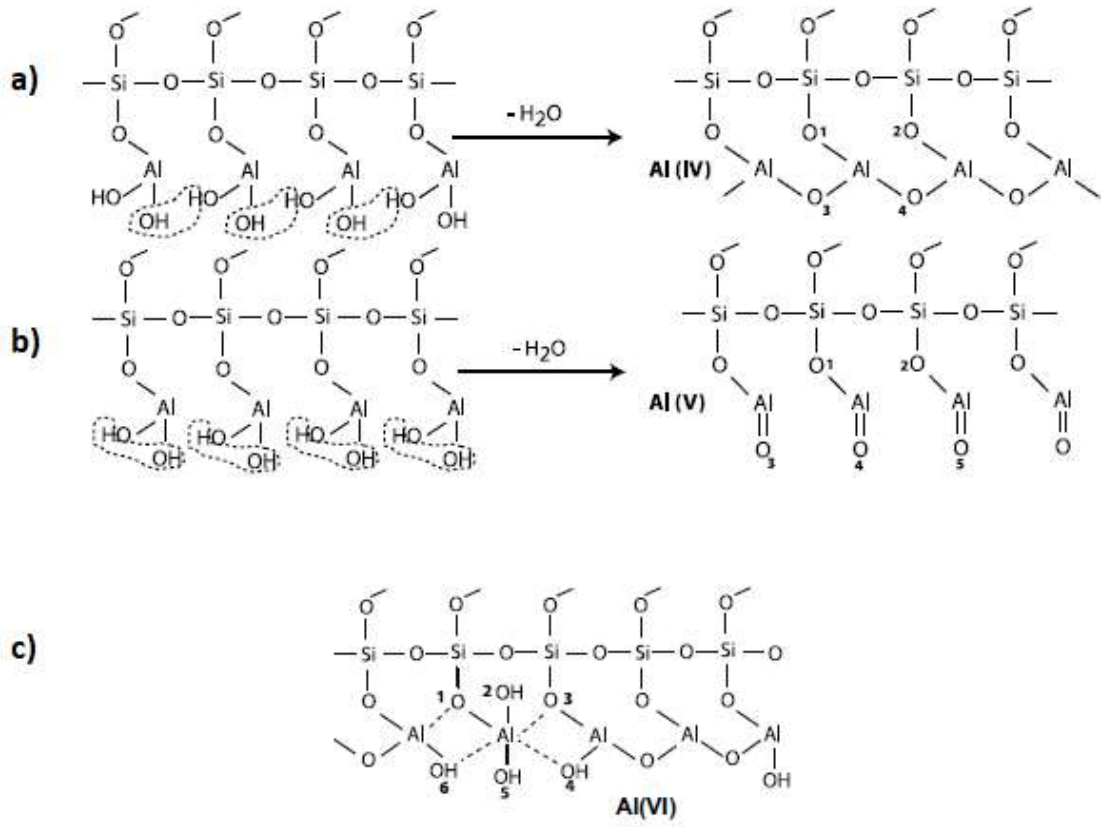


Figure I. 18 : Représentation de la structure de l'atome d'aluminium avec la coordinence IV, V et VI suite à la déhydroxylation de la kaolinite [38]

La formation des différentes coordinences de l'aluminium dépend de la température à laquelle le kaolin est calciné. Selon les travaux de J. Sanz [37], la température de calcination conditionne la coordinence des atomes d'aluminium dans le minéral. La kaolinite, sans traitement thermique (Figure I.19 a) à 20°C, est constituée d'aluminium IV caractérisé par la présence d'un pic aux alentours de 0 ppm en RMN-MAS. À partir de 450°C, la déhydroxylation débute et la coordinence de l'aluminium change. Deux pics apparaissent, un entre 55 et 60 ppm et un entre 25 et 30 ppm correspondant respectivement à l'aluminium IV et V. Lors de calcination allant jusqu'à 850°C, le taux d'aluminium V dans le métakaolin augmente. Au-delà de 980°C, le pic de l'aluminium V disparait et celui de l'aluminium (VI) augmente. La mullite se forme dans le minéral à 1055°C. L'intensité du pic de l'aluminium (V) est atteinte lorsque le kaolin est calciné entre 700 et 850°C. Le métakaolin obtenu, appelé le MK-750, est considéré comme l'un des plus réactifs.

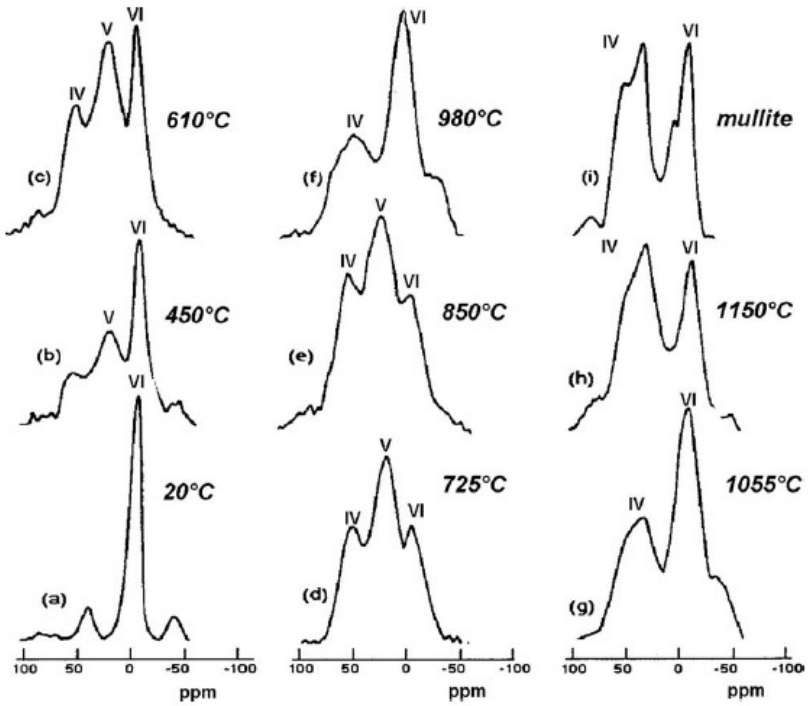
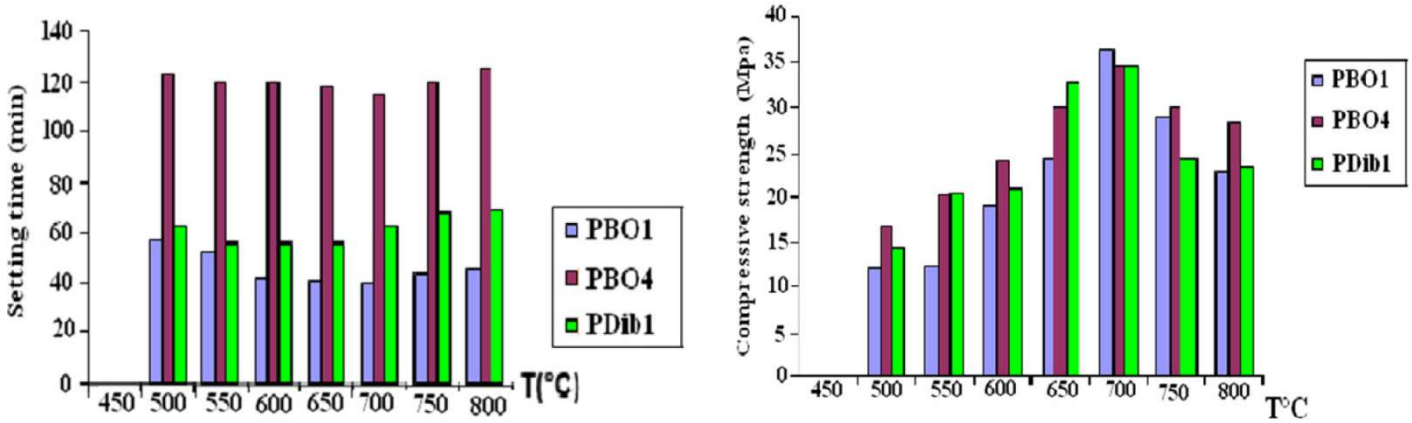


Figure I. 19 : Spectre RMN-MAS de l'aluminium de la kaolinite après des traitements thermiques à différentes températures et de la mullite [37-38]

La rampe et la température de calcination influent sur la structure du métakaolin et impactent les propriétés des géopolymères qui en résultent ainsi que leur temps de percolation. A. Elimbi [38] a mis en évidence un temps de percolation de MK-géopolymère plus court pour des kaolins (BO1, BO5 et Dib1) calcinés entre 600°C et 700°C (Figure I.20.a). Les géopolymères obtenus (PBO1, PBO5 et PDib1) ont de meilleures propriétés mécaniques. Les résistances à la compression mesurées sont doublées par rapport aux valeurs obtenues pour les géopolymères à base de kaolins calcinés à 500°C. (Figure I.21.b) Cela rejoint Davidovits sur le fait que les métakaolin obtenus à ces températures sont les plus réactifs.



(a) (b)

Figure I. 20 : Temps de percolation (a) et résistance à la compression (b) de géopolymères synthétisés à base de 3 kaolins calcinés à différentes températures [39]

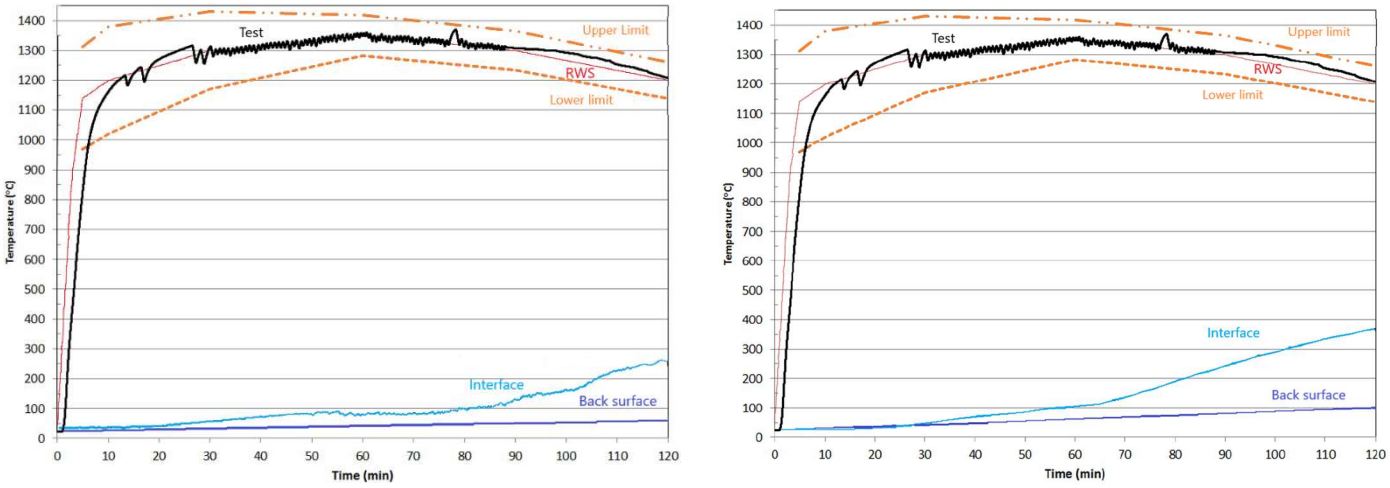
B.B. Kenne Diffo [40] a montré qu'une calcination de kaolin à 700°C pendant 30 minutes et à différentes rampes de température (1, 2.5, 5 ,10, 15 et 20°C/minute) génère des aluminosilicates différents. Les métakaolins obtenus possèdent des valeurs de surfaces spécifiques, de densités et de ratio SiO_2/Al_2O_3 similaires mais une structure cristalline différente. Plus la rampe de calcination augmente, plus le taux de kaolinite (une des structures cristallines présente dans le kaolin) résiduel est important. Ces métakaolins sont ensuite intégrés dans la formulation de géopolymère. Le temps de percolation est plus court pour le métakaolin résultant de la calcination réalisée avec la rampe de température de 1°C/minute, et la résistance à la compression est également plus élevée par rapport aux autres échantillons. Cela souligne le fait que le traitement thermique subi par le kaolin conditionne la réactivité du métakaolin et les propriétés mécaniques du géopolymère.

F. La résistance au feu du géopolymère

Le géopolymère est utilisé dans différents secteurs tel que le génie civil. Il est employé comme matériau de construction mais également pour ses propriétés au feu. Des études ont été menées sur la résistance au feu du géopolymère en cas d'incendie notamment dans les tunnels [41-42]. Pour cela, il se base sur une courbe de chaleur RWS (RijksWaterStaat) qui permet de simuler un incendie dans les conditions les plus drastiques (un camion-citerne transportant du fuel ou de l'essence pouvant atteindre une charge calorifique de 300MW pendant une durée de 120 minutes).

Deux essais successifs sont réalisés sur des échantillons cubiques (15cmx15cmx15cm) constitués d'une couche de géopolymère de 5cm ainsi que d'une couche de béton de 10cm. Les échantillons sont soumis à la source de chaleur sur une face et des thermocouples sont placés à l'interface géopolymère/béton ainsi que sur la face opposée à celle soumise à la chaleur.

La Figure I.21 montre l'évolution des températures mesurées par les thermocouples ainsi que la courbe de chaleur RWS lors du premier (a) et du second (b) essai. Les températures obtenues à l'interface sont de 250°C à la fin du premier essai et de 370°C à la fin du second. Ces températures sont inférieures à la température à laquelle le béton est considéré comme endommagé. Ces essais montrent l'efficacité du géopolymère en tant que barrière thermique en limitant la diffusion de la chaleur dans les couches sous-jacentes.



(a) (b)

Figure I. 21: Evolution de la température mesurée au niveau de l'interface géopolymère/béton, de la couche non exposée du béton au cours du temps lorsqu'ils sont exposés à la courbe de température RWS.[42]

Il a été montré que la résistance au feu du géopolymère seul possède des limites. Sous l'effet d'une exposition à la chaleur, il peut se fissurer et ainsi ne plus jouer son rôle de barrière thermique. Pour remédier à cela, de nombreuses études sur les matériaux composites ont été réalisées. L'étude de Zhang et al. [43] a ainsi montré que seul l'ajout de 2% de fibres de carbones broyées permettent d'éviter l'apparition de fissure dans le géopolymère suite à une exposition à une source de chaleur de 500°C pendant 60 minutes (Figure I.22).



Figure I. 22: Photographie d'échantillon de géopolymère après une exposition à 500°C sans et avec 2% de fibre de carbone haché [43]

De nombreuses études ont alors été réalisées dans le but d'étudier des matériaux composites dans le but d'améliorer à la fois les propriétés du géopolymère et des polymères. Divers systèmes vont être détaillés dans la partie III de ce chapitre.

Le géopolymère n'est qu'une partie du matériau hybride qui représente l'objet de cette étude. L'amidon, qui constitue la matrice organique, va être introduit dans la partie suivante.

IV. Qu'est-ce que l'amidon ?

L'amidon est la seconde macromolécule biosynthétisée dans la nature après la cellulose. Constituant la principale source d'énergie pour la vie animale, plus de 50% de sa production industrielle est destinée au secteur de l'alimentation humaine et animale [44]. Il est également utilisé dans d'autres domaines industriels non alimentaires tel que la papeterie, la cosmétique, la pharmaceutique ou encore la plasturgie.

A. Définition

Dans les végétaux, les molécules d'amidon se trouvent dans les chloroplastes où se déroule leur synthèse, et dans les amyloplastes où se trouve le lieu de stockage à long terme. On rencontre l'amidon dans les céréales (riz ou blé), les légumineuses (pois, haricots) ou bien les tubercules (pommes de terre, manioc). Présent sous la forme de grains dans les amyloplastes, il permet de stocker l'énergie pour la restituer en cas de besoin.

Ces grains se présentent sous la forme de poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Leur taille et leur forme (sphère, ellipsoïdale, polygone, plaquette ou tubule de forme irrégulière) permettent de différencier leur origine botanique. Par exemple, les grains d'amidon de tubercules sont volumineux, ellipsoïdaux et ont un hile centré alors que ceux des céréales sont polymorphes et de taille différente (Figure I.23).

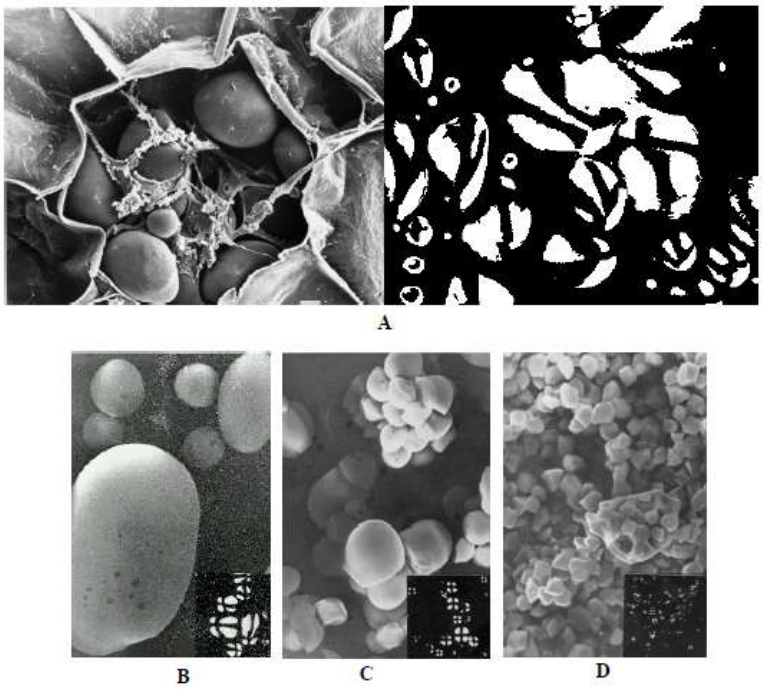


Figure I. 23 : A/Grains d'amidon observés par microscopie électronique à balayage : B/ Amidon de pomme de terre ; C/ Amidon de blé ; D/ Amidon de riz. (Encadré : microscopie photonique en lumière polarisée) [45]

B. Composition et structure de l'amidon

L'amidon est un glucide essentiellement constitué d'α-D-glucose (entre 98 et 99 %) dans la conformation chaise qui est la plus stable. Il contient également 1 à 2 % d'impuretés telles que les lipides, les matières minérales et les protéines. Même en faible quantité, ces impuretés modifient les propriétés finales de l'amidon.

L'amidon est constitué de deux types de polymères : l'amylose et l'amylopectine. Leur proportion varie en fonction de l'origine botanique et conditionne les propriétés physiques des matériaux à base d'amidon. L'amylopectine est généralement majoritaire (70 à 85 %) et l'amylose minoritaire (15 à 30 %). Le tableau suivant donne la répartition de ces deux molécules des amidons les plus courants.

Source de l'amidon	Amylose	Amylopectine
Blé	25%	75%
Maïs	26%	74%
Maïs cireux	1%	99%
Maïs riche en amylose	50-85%	15-50%
Pois	33-50%	50-67%
Pomme de terre	21%	79%
Riz	17%	83%
Tapioca	17%	83%

Tableau I. 1 : Pourcentage en poids d'amylose et d'amylopectine dans des amidons de différentes sources botaniques [46]

1. Amylose

L'amylose est une macromolécule linéaire contenant des unités d'α-D-glucose reliées par des liaisons α-1-4 (Figure I.24). Certaines liaisons osidiques sont de type α-1-6 (<1 %) donnant ainsi lieu à quelques ramifications sur la chaine principale de la macromolécule. L'amylose contient entre 300 et 1000 résidus de glucose et a une masse molaire allant de 10^5 à 10^6 g.mol^{-1}[47].

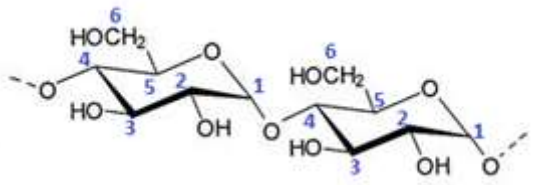


Figure I. 24 : Structure de la molécule d''amylose

Les chaines d'amylose s'enroulent pour former une structure hélicoïdale en simple ou double hélice présentées dans la Figure I.25. Chaque tour est constitué de six unités glycosidiques et la structure est stabilisée par la présence des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles. La surface externe des hélices est hydrophile alors que la face interne est hydrophobe.

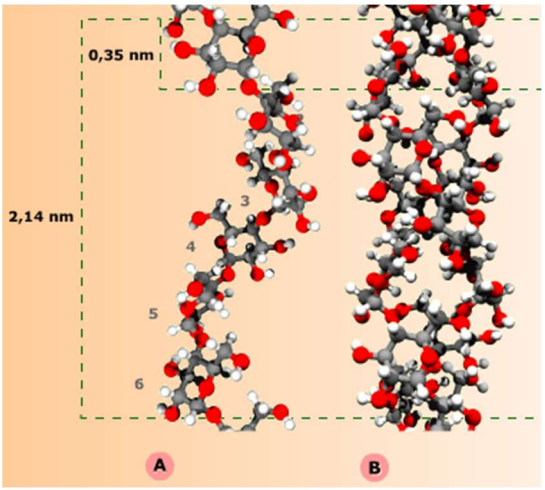


Figure I. 25 : Représentation 3D de l'amylose a) d'une simple hélice et b) et double hélice

2. Amylopectine

L'amylopectine forme une structure ramifiée composée de 10 000 à 100 000 unités de α-D-glucose, contenant des liaisons α-1-4 pour les parties linéaires et de 5 à 6 % de liaisons α-1-6 permettant des branchements (Figure I.26). Sa masse molaire est 1000 fois plus élevée que celle de l'amylose et est de l'ordre de 10^7 à 10^9 g.mol^{-1}. [47]

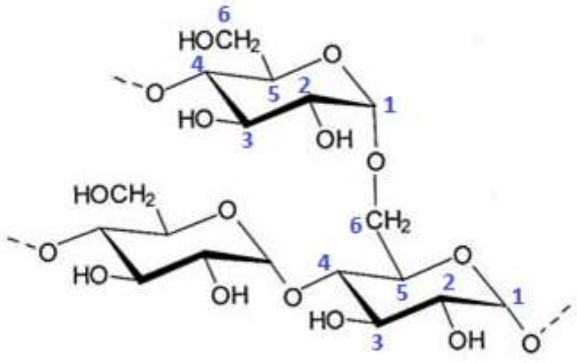


Figure I. 26 : Structure de la molécule d'amylopectine

Il existe plusieurs modèles de représentation de l'amylopectine Figure I.27. Meyer propose deux types de diagrammes de l'amylopectine, avec et sans cluster. Dans ces modèles, les chaines de l'amylopectine sont différenciées en plusieurs groupes selon leur DP (degré de polymérisation)[45] :

- les courtes chaines de type A externe, (12<DP<20),
- les chaines longues de type B, interne ou externe, (30<DP<45), et
- les chaines très longues de type C, interne, (DP>60) (Figure I.28 (3) et (4).

La chaine C est la chaine principale de la molécule. Elle est la seule à posséder un résidu réducteur en bout de chaine.

Les chaines B sont liées à la chaine C et les chaines A aux B par des liaisons osidiques de type α-1-6.

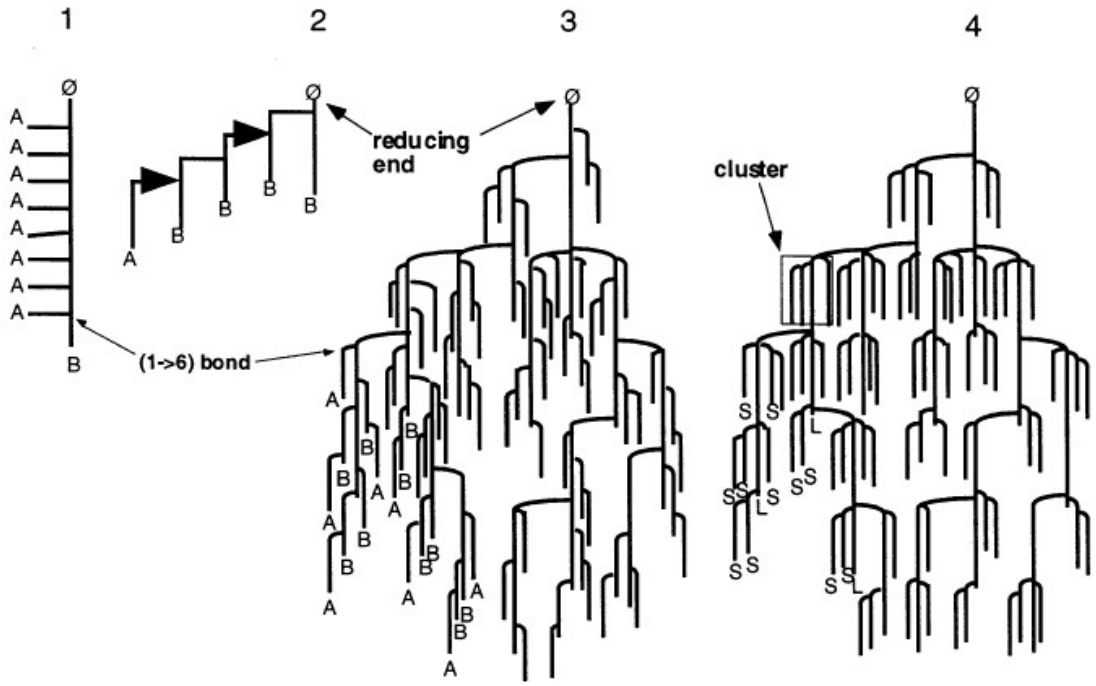


Figure I. 27 : Représentation de la structure de l'amylopectine proposée (1) Haworth, (2) Staudinger, (3) Meyer et (4) Meyer avec cluster [46]

4. La structure semi-cristalline de l'amidon

La synthèse de l'amidon se fait par dépôts successifs de couches concentriques autour d'un hile et formant un grain compact [48]. Cette structure présente une alternance de couches cristallines et amorphes, conférant ainsi des propriétés de semi-cristallinité au grain d'amidon.

En microscopie, sous lumière polarisée et entre polariseur et analyseur croisés, les propriétés semi-cristallines sont mises en évidence par une image en croix de Malte qui souligne le fait que l'orientation des molécules est surtout radiale.

Les anneaux de croissance amorphes et semi-cristallins ont des épaisseurs d'environ 120 à 400nm. Au sein des anneaux semi-cristallins, les courtes chaines externes de l'amylopectine enroulées en double hélice forment des clusters et constituent les lamelles cristallines. Les points de branchements avec les liaisons α-1-6 se situent au niveau des lamelles amorphes des anneaux semi-cristallins. Une couche constituée d'une lamelle cristalline et une amorphe mesure environ 9nm. [49] (Figure I.28)

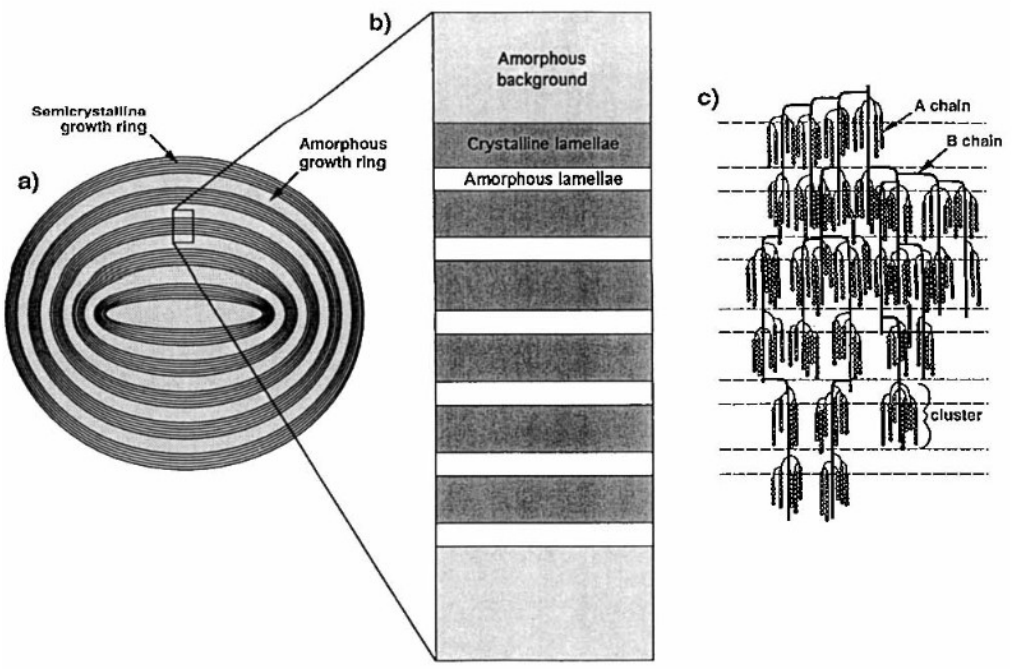


Figure I. 28 : Représentation schématique de la structure semicristalline du grain d'amidon. b) modèle d'une couche cristalline défini par une superposition de lamelles paracristallines dans un milieu amorphe c) structure en grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin [49]

L'analyse par diffraction des rayons X a permis de distinguer plusieurs types cristallins de l'amidon : A, B, C et V (Figure I.29). L'allomorphe A possède une structure avec une maille monoclinique, où chaque double hélice possède 6 voisines. Cela forme une structure dense qui ne peut accueillir que 4 molécules d'eau. L'allomorphe B est moins dense que l'allomorphe A. Il possède une structure avec une maille hexagonale où les doubles hélices ont chacune 3 voisines. Elles sont disposées autour d'une cavité centrale qui contient 36 molécules d'eau par maille (Figure I.30) [46]. Le type cristallin C correspond à un mélange des allomorphes de types A et B.

Ces types cristallins sont caractéristiques de la source botanique : le type A se trouve généralement dans les céréales, le type B dans les tubercules, et le type C dans les légumineuses et racines. Il existe aussi un type cristallin V, que l'on observe lors de formation de complexe entre l'amidon avec une organisation en simple hélice et des molécules telles que l'iode, les lipides ou encore des alcools.

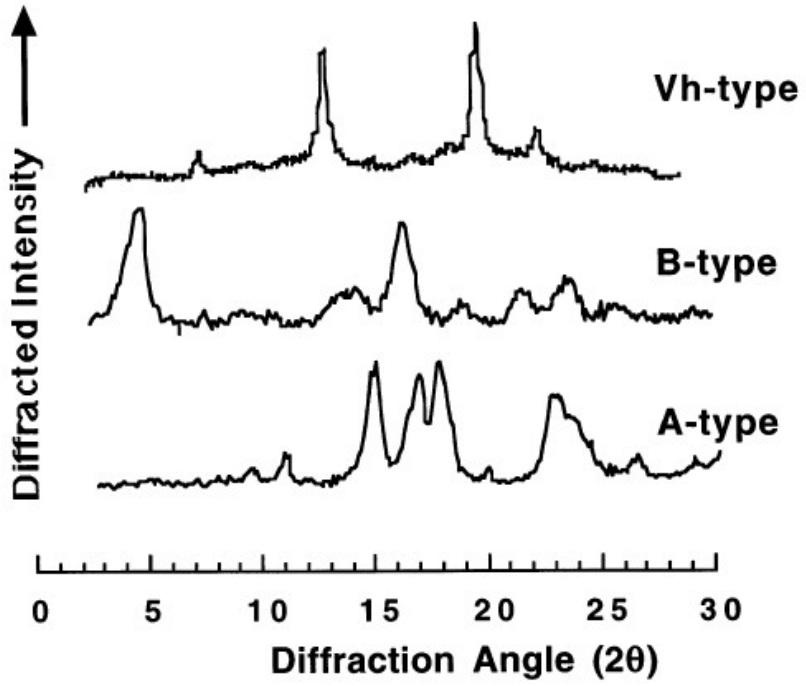


Figure I. 29 : Diagramme de diffraction des rayons X des types cristallins A, B et V [46]

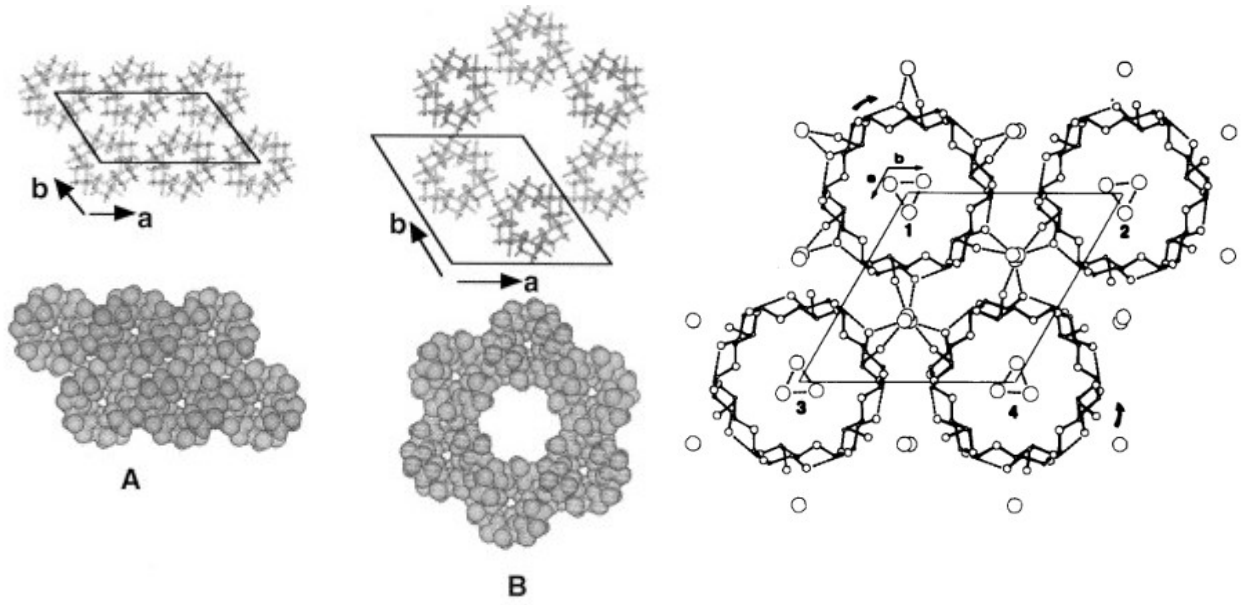


Figure I. 30: Arrangement cristallin des types A et B projection de la structure dans le plan (a,b) [46] et cristallin de type V[50]

C. Élaboration de matériaux à base d'amidon

1. La gélatinisation

La gélatinisation est définie comme étant une modification structurelle du grain d'amidon, dans un milieu en excès d'eau chauffé, conduisant à une perte de l'ordre, de la cristallinité et de la biréfringence. Elle s'accompagne d'une fusion des cristaux mais aussi d'une augmentation de la taille du grain [51-52].

Elle se déroule en plusieurs étapes : la sorption, l'empesage, la gélification et la rétrogradation (Figure I.31)

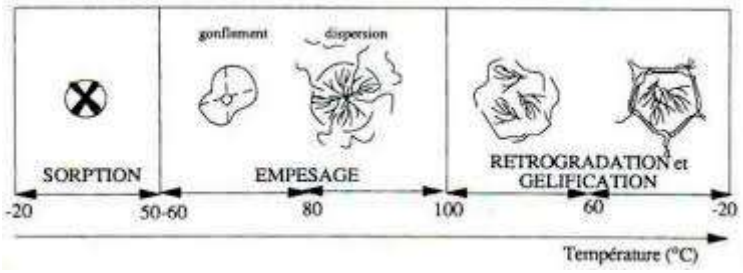


Figure I. 31 : Représentation schématique de la gélatinisation de l'amidon

L'amidon est initialement insoluble dans l'eau froide. Sa solubilité augmente avec la température de l'eau. De ce fait, lorsque la température de la suspension d'amidon est élevée jusqu'à 50-60°C, le phénomène réversible de la sorption apparaît. Les molécules d'eau interagissent avec certains groupements hydroxyles de l'amidon et forment ainsi des liaisons hydrogène. L'eau est présente dans les parties les moins denses donc dans les phases amorphes constituées par l'amylose et les branchements des chaines d'amylopectine. Le phénomène de gonflement s'accompagne d'une augmentation de la viscosité du mélange.

Lorsque la température atteint 100°C, le phénomène d'empesage apparaît accompagné d'une chute de la viscosité. L'eau présente dans les phases amorphes désorganise localement la structure et va engendrer une solubilisation de l'amylose qui va ensuite diffuser hors du grain d'amidon. Cela s'accompagne d'une rupture des liaisons hydrogène et de la dissolution des lamelles cristallines avec un déroulement des doubles hélices de l'amylopectine. La fusion est possible grâce à l'espace libéré par l'amylose, et l'amylopectine possède alors une structure amorphe comme l'amylose. Celle-ci engendre une perte de la structure irréversible du matériau ainsi qu'une dislocation des grains d'amidon : c'est la déstructuration. Les composants du grain d'amidon vont être libérés dans la phase continue que forme l'amylose solubilisée et l'ensemble va former l'empois d'amidon.

Les températures de gélatinisation de l'amidon diffèrent selon les origines botaniques (Tableau I.2)

	T_o (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH (J.g^{-1})
Blé	51.2±0.1	56.0±0.2	76±1	9±1
Pomme de terre	57.2±0.2	61.4±0.3	80.3±0.4	17.4±0.4
Maïs	62.3±0.3	67.7±0.1	84±1	14±2
Riz	62.0±0.2	67.4±0.1	97.5±0.4	11±1
Tapioca	60.9±0.2	65.3±0.2	88±2	20±1
Pois	51.9±0.8	58.3±0.2	83±1	6.5±0.3

Tableau I. 2 : Température et enthalpie de gélatinisation en fonction de l'origine botanique de l'amidon, T_o la température de début, T_p la température au niveau du pic et T_c la température de fin [53]

2. La rétrogradation

Après la gélatinisation, l'amidon peut subir une rétrogradation, c'est-à-dire une réorganisation structurale de l'amylose et l'amylopectine, caractérisée par une recristallisation partielle. Ce phénomène prend place lors du refroidissement (de 100°C à -20°C) de la préparation aqueuse d'amidon. Lorsque la solution contient assez d'amidon, celle-ci va former une solution de granules gonflés, se comportant ainsi comme un matériau viscoélastique. En refroidissant, la solution va s'épaissir et former un gel blanc et opaque : c'est la gélification. La rétrogradation se déroule en deux étapes [54] : la première correspond à la séparation et à l'agrégation des molécules de polymères alors que la seconde est la recristallisation de celles-ci dans les zones où elles sont concentrées. Les molécules d'amylose non dissociées des lipides, initialement présentes dans les grains d'amidon lors du traitement thermique, vont pouvoir cristalliser sous la forme cristalline V. L'amylose et les chaines externes de l'amylopectine présentes au niveau des clusters vont progressivement recristalliser sous la forme cristalline B [55-56]. Ce phénomène est plus rapide pour l'amylose que pour l'amylopectine. La cristallisation mettant en jeu l'amylose et l'amylopectine sous la forme de type B est réversible par un traitement thermique allant jusqu'à 100°C [54]. La température moyenne de cette transition se situe aux alentours de 60°C (pour de l'amidon de pois) et correspond à la température de gélatinisation de l'amidon utilisé. La fusion des phases recristallisées de l'amylose se produit à plus haute température (>140°C pour l'amidon de riz) [57].

3. La plastification donnant l'amidon thermoplastique (TPS)

Les plastifiants sont des molécules de faible masse molaire, compatibles avec le polymère, qui au niveau thermomécanique macroscopique vont permettre de diminuer la température de transition vitreuse (Tg), et au niveau moléculaire d'augmenter la mobilité des macromolécules. Le but de la plastification est de faire diminuer la Tg en dessous de la température ambiante afin que le matériau soit caoutchoutique.

Pour l'amidon, de petites molécules telles que l'eau, les polyols [58] ou l'urée sont utilisées. Elles vont diffuser au sein des macromolécules, et les liaisons hydrogène intermoléculaires vont être remplacées par des liaisons hydrogène polymères-plastifiant, ce qui va permettre la mobilité des macromolécules les unes par rapport aux autres (Figure I .32). C'est de cette façon que l'on obtient de l'amidon thermoplastique (TPS). L'eau présente dans l'amidon joue déjà un rôle de plastifiant et permet de diminuer la Tg. En effet, l'amidon de pomme de terre amorphe contenant 10.6 % massique d'eau possède une Tg à 91°C [59].

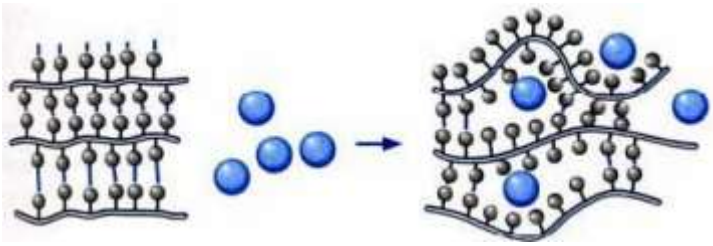


Figure I. 32 : Principe de la plastification

L'utilisation de plastifiant a pour but d'abaisser la température de transition vitreuse du matériau mais des phénomènes contraires peuvent parfois apparaitre comme une diminution de l'allongement à la rupture et une augmentation de la contrainte : c'est l'antiplastification. Ce phénomène est similaire à celui qui peut s'observer chez des polymères synthétiques tels que le PVC ou le PC avec de faibles taux de plastifiants. Pour l'amidon, lorsque les concentrations en plastifiant sont faibles, seules les propriétés d'allongement à la rupture diminuent avec l'augmentation du taux de glycérol jusqu'à 12 % en masse[60] (Figure I.33). Chang et al [59] ont étudié l'impact de la teneur en eau sur les films d'amidon à base de tapioca plastifié avec du glycérol. Il indique que les phénomènes d'antiplastification du glycérol ne sont visibles que dans des systèmes relativement secs, et qu'avec des teneurs en eau suffisantes, le glycérol joue son rôle de plastifiant. Ce phénomène est lié aux fortes interactions entre le plastifiant et le polysaccharide qui limitent localement la mobilité des chaines.

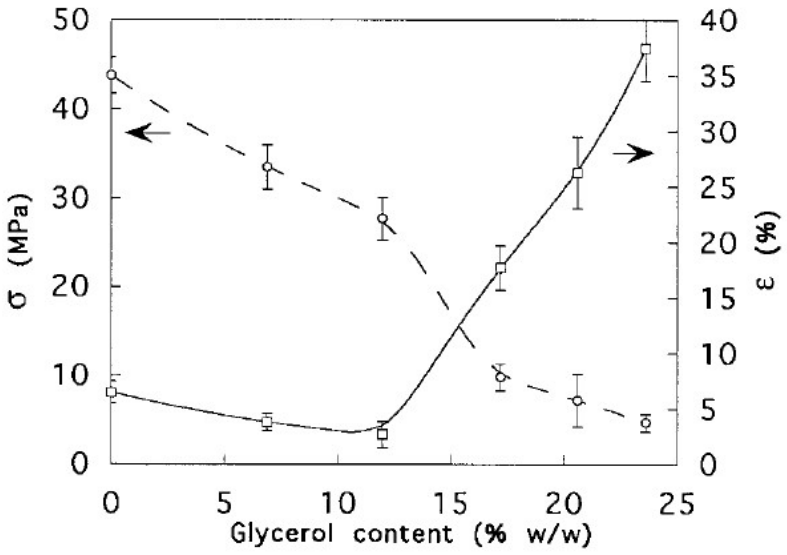


Figure I. 33 : Contrainte maximum et allongement à la rupture d'un film à base d'amidon de pomme de terre en fonction du taux de glycérol à 25°C [60]

D. Mise en œuvre du TPS

L'amidon est un matériau semi-cristallin qui possède des températures de fusion et de transition vitreuse supérieures à sa température de dégradation du fait des nombreuses liaisons hydrogène présentes au sein de sa structure. Bizot et al. [61] a étudié les transitions vitreuses de différents polysaccharides en fonction de leur teneur en eau. En extrapolant les données obtenues, ils ont montré que la température de transition vitreuse avec 0 % d'eau est d'environ 285°C pour l'amidon de maïs cireux et est de 316°C pour l'amidon de pomme de terre. Il est donc nécessaire d'utiliser des plastifiants afin de pouvoir le mettre en œuvre.

La plastification de l'amidon se fait industriellement selon deux procédés : la voie solvant (solvent casting) ou par voie fondue (l'extrusion). Les deux techniques diffèrent notamment sur la quantité d'eau utilisée dans le système.

1. En voie solvant

Nombreux sont les auteurs qui ont étudié cette technique de mise en forme basée sur le phénomène de gélatinisation de l'amidon. Différents protocoles sont présentés dans la littérature et notamment celui de Lourdin et al. [60]. Ce dernier solubilise l'amidon sous haute pression dans une solution contenant de l'eau (2% massique) et du plastifiant à différents taux pendant 20 minutes à 130°C. La solution est ensuite coulée sur un support puis séchée à 70°C jusqu'à l'évaporation de l'eau et obtention d'un film de faible épaisseur.

2. En voie fondue

a) L'extrusion

L'extrusion est un procédé de mise en œuvre couramment utilisé industriellement pour la mise en forme de matériaux thermoplastiques dont l'amidon, notamment pour la production en continu contrairement à la voie solvant.

La mise en œuvre de l'amidon par voie fondue passe par sa déstructuration dans un milieu à faible teneur en eau et nécessite un apport d'énergie mécanique fourni par le cisaillement et de l'énergie thermique par le chauffage.

Lors de l'extrusion du TPS, les grains d'amidon vont subir de nombreuses modifications tout au long de leur passage dans le fourreau de l'extrudeuse. (Figure I.34) L'amidon natif est introduit au niveau de la trémie et le plastifiant est ajouté. Les grains d'amidon vont subir une fragmentation, une déstructuration, une plastification et une fusion pour donner un matériau thermoplastique homogène. Au cours de ce procédé, l'amidon va subir une dépolymérisation partielle qui sera décrite dans le paragraphe suivant.

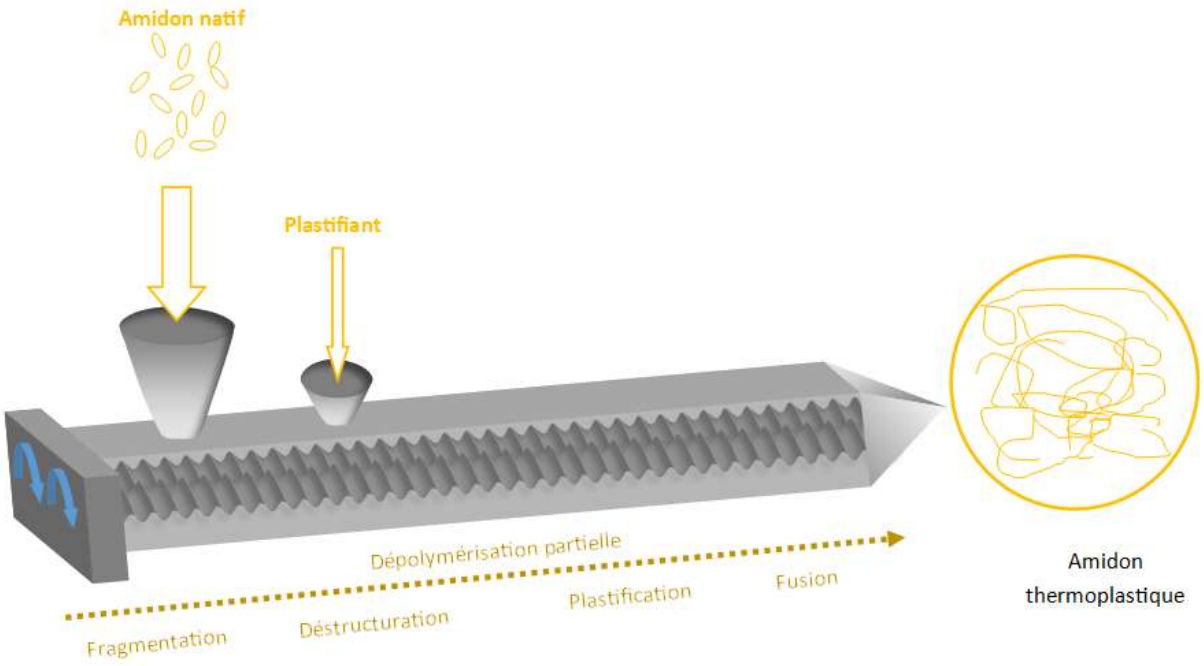


Figure I. 34 : Représentation schématique du procédé de l'extrusion de l'amidon thermoplastique

L'intensité de l'énergie mécanique apportée par le cisaillement, définie comme l'énergie mécanique spécifique (EMS), influe grandement sur la déstructuration de l'amidon. [62-63] Cette énergie en $kJ.kg^{-1}$ est calculée selon l'équation :

$$EMS = \frac{C*V}{D}$$

Equation I. 2

Avec C, le couple (en N.m), V la vitesse de rotation de vis ($rad.s^{-1}$) et D le débit d'alimentation en ($kg.s^{-1}$).

Barron et al [62] a utilisé un rhéomètre à pré-cisaillement (Rhéopolast) afin de simuler les conditions en extrudeuse. Il a montré la nécessité d'utiliser à la fois l'énergie mécanique et thermique afin d'avoir une destructuration complète du grain d'amidon.

Lors d'un traitement thermique seul, la chaleur apportée permet d'augmenter la mobilité locale des

chaines et ainsi de provoquer la désorganisation des phases les moins ordonnées. L'amorphisation de l'amidon se poursuit ensuite par une fusion des phases cristallines. Ce traitement seul induit une perte de cristallinité de seulement 61 % pour l'amidon de pois chauffé à 150°C et de 76 % pour l'amidon de maïs chauffé à 155°C.

Lorsque l'EMS est supérieure à 10 $kJ.kg^{-1}$, l'énergie mécanique générée par le cisaillement permet de fragmenter les grains d'amidon, phénomène s'accompagnant d'une perte partielle de la cristallinité. Toutefois même à forte EMS appliquée, l'amidon de pois (EMS = 1000 $J.g^{-1}$) et l'amidon de maïs (EMS = 750 $J.g^{-1}$) ne perdent respectivement que 50 % et 24 % de leur cristallinité. Il est nécessaire de coupler le traitement thermique et mécanique pour atteindre la destructuration complète de l'amidon. (Figure I.35).

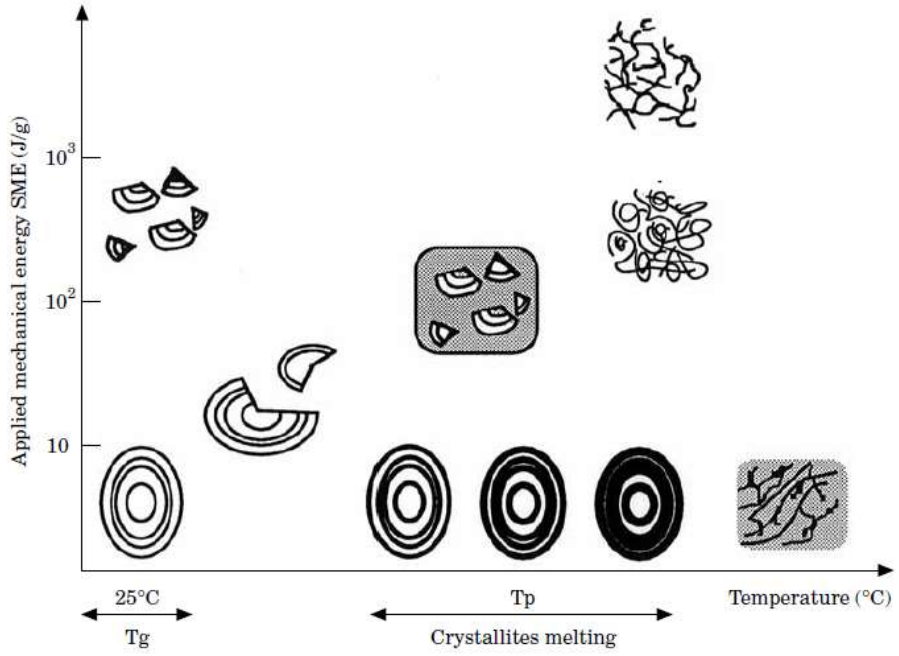


Figure I. 35 : Représentation schématique de la déstructuration de l'amidon sous l'effet du cisaillement et de la température [62]

b) La dégradation de l'amidon lors de l'extrusion

Au cours de l'extrusion, l'amidon peut subir une dégradation selon plusieurs mécanismes. Des études ont montré que sous l'effet de l'énergie thermomécanique appliquée, des coupures de chaines au sein de la molécule d'amylopectine peuvent avoir lieu. Des analyses CES (chromatographie d'exclusion stérique) ont montré une augmentation du volume de rétention de l'amidon après extrusion en bi-vis, indiquant une diminution de la masse molaire de l'amylopectine par rapport à l'amidon natif [64]. J.L. Willett souligne également la relation entre l'EMS appliquée et la diminution de la masse molaire de l'amylopectine : plus l'EMS est importante, plus la masse molaire diminue. Suite à l'extrusion, la répartition des masses molaires n'est plus bimodale, ce qui montre que les ruptures des chaînes ne s'effectuent pas au niveau des segments de chaines extérieures mais plutôt près des chaines polymères principales formant ainsi des chaines de longueur intermédiaire [65]. (Figure I.36)

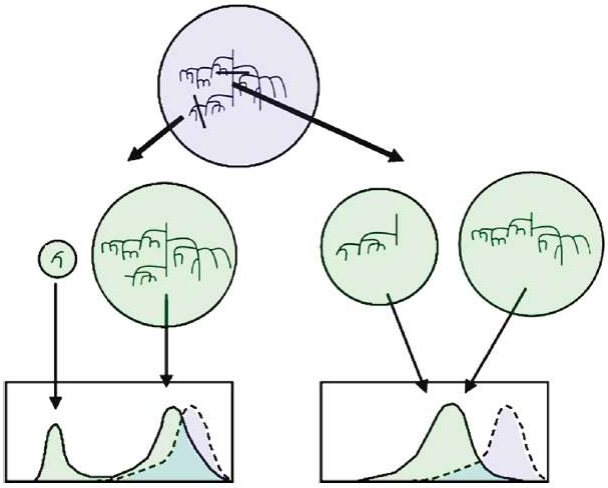
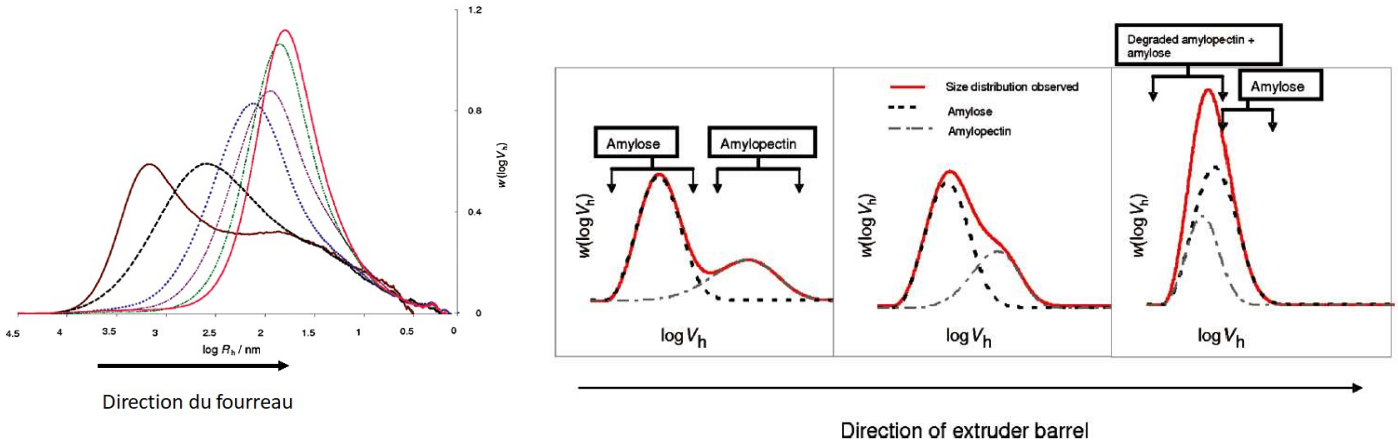


Figure I. 36 : Influence des positions de rupture dans les chaines d'amylopectine sur la répartition des masses molaires [62]

C. Liu [65] a étudié la dégradation de l'amylopectine au cours de l'extrusion. Il effectue des prélèvements d'échantillons tout au long de la vis et montre ainsi que des coupures de ramifications de l'amylopectine ont lieu tout au long du fourreau Figure I.37.a). Les fragments qui en résultent ont des tailles similaires à l'amylose et le pic de l'amylopectine finit par se superposer à celui de l'amylose en sortie de filière. (Figure I.37.b))



a) b)

Figure I. 37 : a) Évolution de la distribution de masse des échantillons prélevés le long de l'extrudeuse b) Représentation schématique de l'évolution des masses molaires de l'amylose et de l'amylopectine le long du fourreau, jusqu'à la superposition des pics [65]

c) La cristallinité induite de l'amidon thermoplastique

À l'issue de l'extrusion, le TPS peut présenter différents types de cristallinité : - la première est la cristallinité résiduelle, due à une déstructuration incomplète de l'amidon au cours du processus de transformation, - la seconde est la cristallisation induite par le procédé.

Des analyses DRX du TPS ont montré la présence de structures cristallines de types V_A, V_H, et E_H issues de la cristallisation d'hélice simple de l'amylose. (Figure I.38) Les formes V_H et V_E diffèrent par l'arrangement de la simple hélice au sein du réseau cristallin.

Les différents paramètres d'extrusion influencent la forme sous laquelle va cristalliser l'amylose : [56]

- Selon la température utilisée, les formes V_H et E_H vont être favorisées. En dessous de 180°C, la structure de type V_H est privilégiée alors que la forme E_H se développe à des températures supérieures.
- À des faibles teneurs en eau (<10% massique), les formes de type E_H et V_A sont favorisées. La forme V_A est observée dans les amidons riches en amylose comme l'amidon de maïs ou de riz avec moins de 10% en masse d'eau, et la forme E_H dans les amidons contenant moins d'amylose comme ceux provenant du blé.
- L'augmentation du temps de résidence va favoriser la forme cristalline de type E_H.

L'amidon thermoplastique peut contenir une cristallinité résiduelle en sortie du procédé de mise en forme si la température employée n'est pas suffisante afin de déstructurer complètement les grains d'amidon, alors que l'énergie thermomécanique apportée est suffisante afin de permettre une libération de l'amylose par perte de l'intégrité du grain.

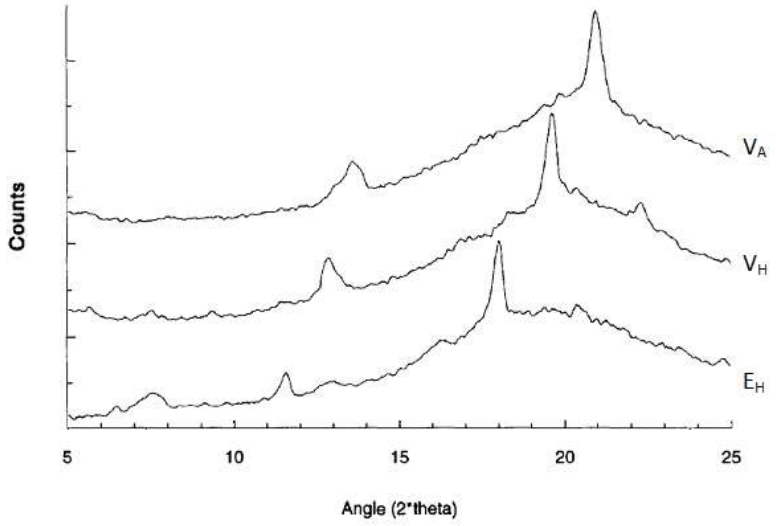


Figure I. 38 : Diffractogrammes des structures V_A, V_H, et E_H de l'amidon thermoplastique [56]

V. Les systèmes géopolymères hybrides ou composites minéral/organique

Les géopolymères, ayant des propriétés mécaniques proches de celle des céramiques, ne sont pas adaptés pour remplacer les matériaux plastiques flexibles. Les matériaux composites de géopolymère/organique sont ainsi développés afin de pallier le manque de flexibilité de ce matériau. Une liste non exhaustive des matériaux composites à base de géopolymère, et de leurs propriétés, sera détaillée par la suite.

A. Bambou/géopolymère

Riberio et al. [66] étudient un composite constitué de fibres de bambou et de géopolymère comme liant pour des lamelles de bambous dans le cadre du développement de matériaux durables pour la construction. La source d'aluminosilicate utilisée est un métakaolin provenant de la calcination de kaolin à 700°C pendant une heure et cela, à une rampe de température de 10°C/min.
Des microfibres ou particules de bambous sont obtenues suite à différents broyages et sont intégrées à un taux de 5 % en masse à la préparation de géopolymère. La préparation est transférée dans des moules en plastique recouverts d'un film plastique afin de limiter l'évaporation de l'eau. Les échantillons sont ensuite placés dans un four à 50°C pendant 24 heures, démoulés puis conditionnés à température ambiante le temps de réaliser les essais mécaniques. L'ajout de fibres de bambous dans la matrice de géopolymère diminue le module à la compression par rapport au géopolymère seul. Le module en flexion du composite est 3,5 fois supérieur à celui du géopolymère seul.

B. Balles de riz/géopolymère

Les balles de riz (enveloppe protectrice recouvrant les grains), contrairement aux autres polymères biosourcés tels que le maïs, le blé etc., contiennent de la silice amorphe en plus de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose. Sudhir S. Amritphale [67] utilise ce matériau pour synthétiser in situ le silicate de sodium présent dans la solution d'activation. Pour cela, 20 g de balles de riz sont placées dans un montage à reflux contenant 200 mL d'eau et 100 g d'hydroxyde sodium pour former une solution basique à 12,5 M. Ce système est chauffé durant 2 heures à 85°C. La solution d'activation préparée contient du silicate de sodium, de l'α-D-glucose, de la cellulose native, des composés phénoliques ainsi que du sucrose. Des cendres volantes sont ensuite mélangées à la solution d'activation. L'utilisation des balles de riz pour la formulation de géopolymère a permis une amélioration des propriétés de résistance à la compression et à la flexion de 25 %. Cette amélioration peut être due à la dispersion homogène de la fraction organique présente dans les balles de riz mais aussi à la formation de silice pentavalente ayant une liaison axiale ionique plus longue que pour la silice tétravalente généralement présente dans la structure du géopolymère.

C. Fibres de coton/géopolymère

Les fibres de coton, en tant que charges organiques potentielles issues de ressources renouvelables, ont également fait l'objet de recherches pour l'amélioration des propriétés de géopolymères. Alomayri [68] étudie l'incorporation de fibres de coton à des taux de 0.3, 0.5, 0.7 et 1 % massique dans le matériau composite. Les fibres de coton utilisées ont une longueur moyenne de 10 mm et un diamètre de 0.2 mm environ. Elles sont mixées avec les cendres volantes jusqu'à l'obtention d'un mélange de poudre homogène. Une solution d'activation préparée au moins un jour à l'avance contenant de l'hydroxyde de sodium et du silicate de sodium y est ensuite ajoutée.
Les essais mécaniques ont montré que l'ajout de 0.5 % massique de fibres de coton permettait d'améliorer les propriétés mécaniques du composite. Par exemple, la résistance à la compression est de 19.1 MPa pour le géopolymère seul contre 46 MPa lorsqu'il est chargé à 0.5 % en fibres de coton. Elles permettent la dissipation d'une partie de la contrainte à laquelle est soumise la matrice de géopolymère. Au-delà de 0.5 %, les propriétés mécaniques régressent du fait de l'agglomération des fibres.

D. Laine/géopolymère

Les fibres naturelles telles que la laine sont étudiées pour leur intégration dans des matériaux composites. Elles présentent de nombreux avantages notamment leur faible coût et leur non toxicité si on les compare à des fibres inorganiques. A. N. Murri [69] étudie la laine de mouton comme renfort d'un géopolymère à base de métakaolin. En effet, avec une faible conductivité thermique et un allongement à la rupture d'environ 25 à 35 %, la laine de mouton est une bonne candidate pour renforcer des matrices de composites utilisées pour l'isolation de cloisons dans les bâtiments.

Le métakaolin est ajouté à une solution de silicate de potassium et l'agitation est maintenue pendant 20 minutes. Les fibres de laine, préalablement coupées pour atteindre une longueur maximale de 10 mm, sont ajoutées à hauteur de 10 % et 15 % massique à la préparation de géopolymère. La préparation est transvasée dans des moules en silicone et est laissée à température ambiante pendant 24 heures. Elle est ensuite placée dans une étuve à 50°C pendant 3 jours. Les échantillons sont démoulés et sont ensuite introduits dans une étuve à 80°C pendant 3 heures afin qu'ils finissent de sécher.

L'ajout de 10 % massique en laine a permis de diminuer la conductivité thermique du composite en abaissant la valeur de 0.280 ± 0.002 $W.mK^{-1}$ à 0.200 ± 0.002 $W.mK^{-1}$. Cela permet également d'améliorer les propriétés mécaniques du composite où la résistance à la flexion atteint 4.7 MPa contre 1.4 MPa pour le géopolymère seul.

E. Chitosane/géopolymère

Le N-carboxylméthyle chitosane est un polysaccharide qui dérive du chitosane. Le groupement N-carboxylméthyle permet d'accroître la solubilité du chitosane en milieu basique, ce qui est primordial pour son intégration dans le géopolymère. Li et al [70] ont mélangé des cendres volantes avec le N-carboxylméthyle chitosane et une solution d'hydroxyde de sodium à 10 M. Le mélange est laissé sous agitation pendant 20 minutes puis est versé dans des moules en PMMA. Les échantillons sont conditionnés pendant 24 heures à température ambiante puis 6 jours à 60°C avant d'être testés.

Les matériaux hybrides contenant 0.1 % massique de N-carboxylméthyle chitosane présentent de meilleures résistances à la traction avec une augmentation de 8 MPa, soit 16 % de plus que le géopolymère seul. Comme l'a décrit Shchipunov [71], cette amélioration peut être attribuée aux interactions entre le géopolymère et la phase organique. En effet, selon ses travaux, les groupements silanols générés au cours de la dissolution de la source d'aluminosilicate peuvent se condenser avec les groupements hydroxyles du polysaccharide ou former des liaisons hydrogènes comme cela est présenté dans la Figure I.39:

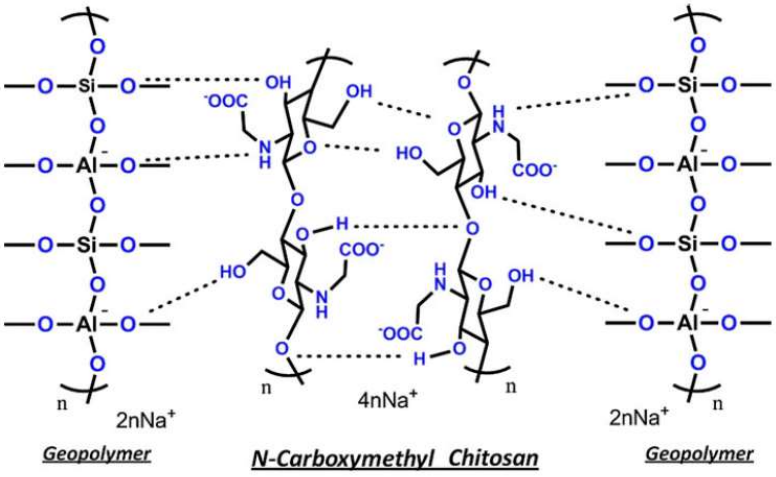


Figure I. 39 : Schématisation des interactions entre le géopolymère et les chaines de chitosane modifiées [70]

F. Résine Epoxy/géopolymère

Différents auteurs se sont penchés sur l'étude des réactions simultanées de géopolymérisation et de réticulation de résine époxy [72-76]. Les différents précurseurs mis en jeu sont mélangés afin de permettre une co-réticulation des phases et la création d'un réseau interpénétré. Le Tableau I.3 répertorie la composition de matériaux hybrides à base de résine époxy.

Résine Époxy		Source d'aluminosilicate	Taux de résine
diglycidyl éther of bisphénol-A	3,5-diéthyltoluène-2,4-diamine et 3,5-diéthyltoluène-2,6 diamine	Kaolin	80 % [74]
N,N-diglycidyl-oxyaniline 82,0 % w/w) N,N-diglycidyl-oxyaniline 79,6 % w/w)	Bis-(aminoéthyl)amine) (18,0% w/w) Bis-(aminoéthyl)amine) (4,4% w/w) 2,4-diamino-toluène (16,.% w/w)	Métakaolin	5-30 % [76]
Epojet® EpojetLV® résine bi-composante commercialisée par Mapei		Métakaolin	< 10 % [72]
Résine époxy Bisphénol A en phase aqueuse	Durcissant polyamine en phase aqueuse Diluant : benzyl glycidyl éther	Métakaolin et laitier de haut fourneau	12,5 %, 25 %, 50 % [77]
Melamine,+ N,N-diglycidyl-4-glycidyloxyaniline Melamine+ N,N-diglycidyl-4-glycidyloxyaniline	4-pyrrolidinopyridine (3-aminopropyl)triméthoxysilane	Métakaolin	5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % [77]

Tableau I. 3 : Tableau récapitulatif de la composition des matériaux hybrides à base de géopolymère et de résine époxy

Les travaux de Jiapei Du [77] montrent que l'ajout de résine époxy dans une matrice de géopolymère à des taux massiques de 12.5, 25 et 50 % a un impact sur le temps de percolation. La réaction de polymérisation de la résine est exothermique et la chaleur dégagée au cours de la réaction diminue le temps de percolation du géopolymère.

L'utilisation d'un diluant pour la résine, le benzyl glycidyl éther, permet de jouer sur les paramètres de temps de percolation en limitant la réactivité de la résine époxy pour diminuer la chaleur dégagée au cours de la polymérisation. Le diluant permet également une meilleure compatibilisation entre la phase organique et inorganique et améliore les propriétés mécaniques.

La résine époxy, avec ou sans diluant, permet d'améliorer la résistance à la compression du géopolymère au temps court (J+1) mais celle-ci est réduite au-delà de 3 jours si le taux de résine est inférieur à 50 %.

L'addition de résine époxy dans la matrice de géopolymère modifie la cinétique du départ d'eau dans le matériau composite. En effet, les groupes polaires présents dans la phase organique interagissent avec les molécules d'eau, ralentissant ainsi leur évaporation. [72-73-76] (Figure I.40)

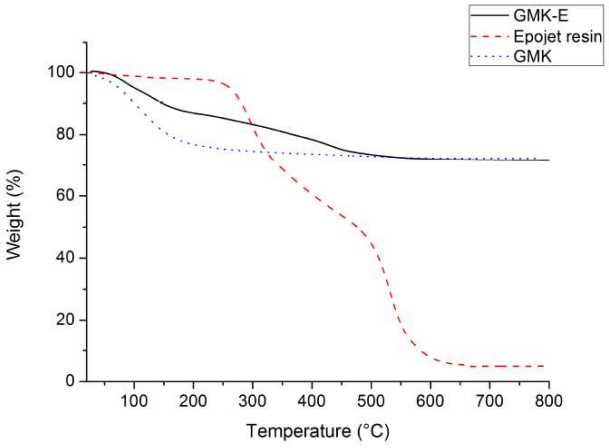


Figure I. 40 : Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) du géopolymère à base de potassium, avec (–) et sans (…) résine époxy et de la résine époxy seule (- - -) [72]

Contrairement à la majorité des travaux, Hussain [74] utilise la résine époxy en tant que matrice et étudie l'influence de l'addition de 20 % de kaolin ou de géopolymère dans les matériaux hybrides. L'addition de 20 % de kaolin et de 20 % de géopolymère dans la résine époxy permet de réduire respectivement de 21,5 % et de 47 % la valeur du pic maximum de chaleur dégagée du matériau soumis à un essai au cône calorimètre avec un flux de chaleur de 50 $kW.m^{-2}$. (Figure I.41) Les essais de Roviello [78] montrent qu'avec des mélanges contenant jusqu'à 25 % en masse de résine époxy, la chaleur dégagée au cours d'essais à la flamme sous un flux de 50 $kW.m^{-2}$ est la même que pour le géopolymère seul. Figure I.42.

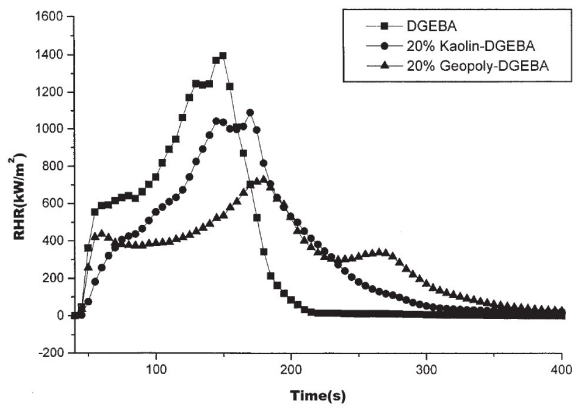


Figure I. 41 : Courbes représentant le taux de chaleur dégagée en fonction du temps de la résine époxy DGEBA seule, avec 20 % en masse de kaolin et 20 % de géopolymère sous un flux de chaleur de 50 kW.m^{-2} [74]

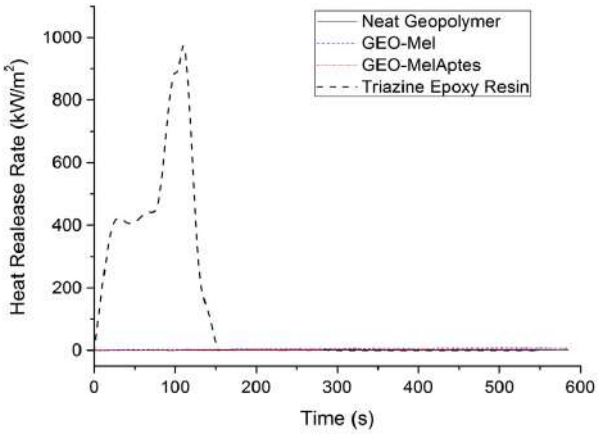


Figure I. 42 : Courbes du taux de chaleur dégagée en fonction du temps du géopolymère seul, le matériau hybride géopolymère/résine époxy à base de mélanine I (GEO-mel) et II (Geo MelAptes) et de la résine époxy seule sous un flux de chaleur de 50 kW.m^{-2} [78]

G. Polydimethylsiloxane/géopolymère

Suite à ses travaux sur les hybrides à base de résine époxy, Roviello et al. [79] se sont penchés sur l'étude des précurseurs de caoutchouc de silicone dans le but d'obtenir de meilleures interactions entre la phase organique et inorganique. Le polydiméthylsiloxane est un polymère inorganique constitué d'un enchaînement d'atomes de silicium et d'oxygène substitués par des groupements méthyle. Les similarités au niveau de la structure chimique des éléments mis en jeu laissent penser qu'il est possible qu'un réseau interpénétré et co-continu se forme, tel que représenté sur la Figure I.43 :

De l'hydroxyde de sodium est dissout dans une solution aqueuse de silicate de sodium 24 heures avant la préparation du matériau hybride. La composition de la solution obtenue est Na_2O 1.4 SiO_2 10 H_2O. La source d'aluminosilicate, le métakaolin, est ajoutée à la solution selon le ratio massique liquide/solide de 1.4/1. Ensuite, un mélange préparé quelques minutes avant contenant le diméthylsiloxane (DMS) et le catalyseur à base de Sn(IV) est ajouté à la suspension de géopolymère. À ce stade, les deux réactions de polycondensation ont démarré mais elles ne sont pas encore terminées. La préparation de l'hybride est transvasée dans des moules cubiques recouverts de film plastique pour limiter l'évaporation de l'eau. Les échantillons sont conditionnés selon deux procédés : un lot est gardé à température ambiante avec une humidité relative de 95 % pendant 7 jours puis 21 jours à l'air libre tandis que le second lot est placé dans une étuve à 60°C pendant 2 jours à 95 % d'humidité relative puis à température ambiante pendant 5 jours à 95 % d'humidité relative et enfin pendant 21 jours à l'air ambiant.

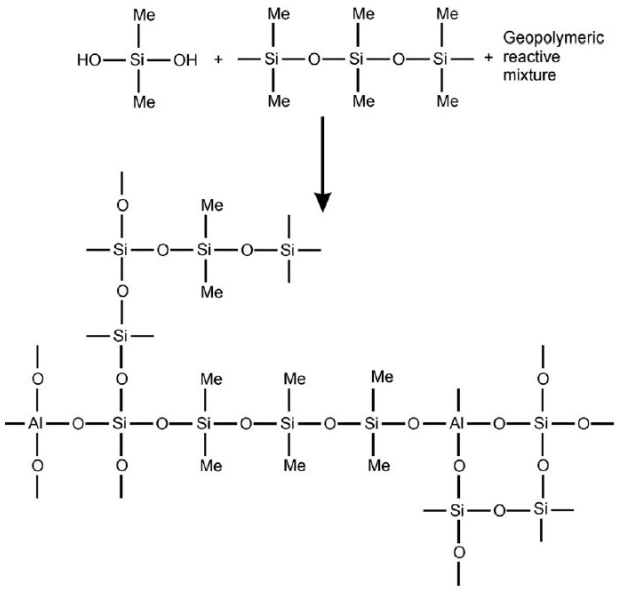


Figure I. 43 : Représentation schématique des possibles liaisons formées entre le métakaolin et les siloxanes au cours de la polycondensation simultanée des deux systèmes formant le matériau hybride Siligeo. [79]

Des essais mécaniques ont été réalisés afin de comparer les propriétés des différentes formulations. Il a ainsi été démontré que l'hybride contenant 10 % de DMS sans catalyseur et conditionné à 60°C (Siligeo NC10– T60) présente les meilleures propriétés mécaniques. Une augmentation de 39 % de la résistance à la compression est observée en passant de 47 MPa pour le géopolymère seul à environ 65 MPa pour Siligeo NC10– T60. L'addition de DMS dans la pâte de géopolymère jusqu'à 10% massique permet de générer un réseau interpénétré d'aluminosilicate et des unités de DMS.

L'utilisation d'un taux plus élevé de DMS ou de catalyseur, mène à la formation de particules de PDMS isolées dans le matériau, ce qui génère des faiblesses et des propriétés mécaniques plus faibles que pour le Siligeo NC10– T60. Les auteurs ont également mis au point un matériau hybride contenant 10 % de résine époxy Epojet© [72]. La réaction au feu de ces échantillons est testée au cône calorimètre avec un flux de chaleur de 50 $kW.m^{-2}$. Il apparait ainsi que le matériau hybride siligeo NC10-T60 a une réponse similaire au géopolymère seul avec un pic de chaleur dégagée pHRR (peak of Heat Release Rate) proche de 0 $kW.m^{-2}$ (Figure I.44).

Cette étude a montré que l'utilisation du DMS en dessous de 15% massique permet d'obtenir de meilleures propriétés au feu par rapport à d'autres composites contenant un même taux de polymère organique.

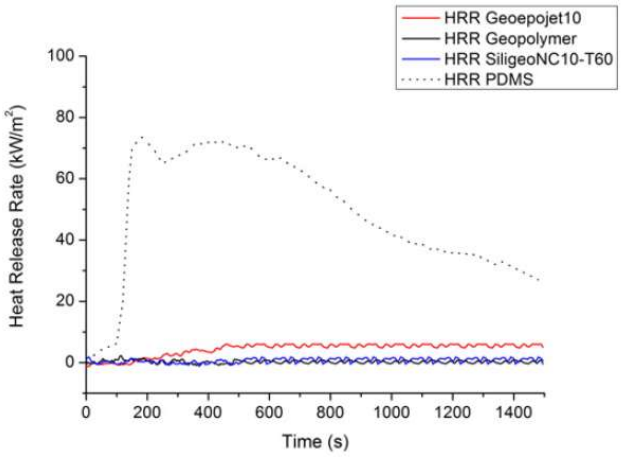


Figure I. 44 : Courbes du taux de chaleur dégagée en fonction du temps du géopolymère seul (—), avec 10 % de résine Epojet©(—), 10 % de DMS (—)et du PDMS (- - -) [79]

H. Polyéthylène glycol/géopolymère

Carauto [80] ajoute du polyéthylène glycol (un polymère hydrosoluble) dans une matrice de géopolymère. La solution d'activation employée est constituée de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium selon les ratios : SiO_2/Na_2O = 2.5 et $Na_2SiO_3/NaOH$ = 2.0. Dans cette étude, le PEG est ajouté à 3 % et 6 % massique. Une moitié du PEG est mélangée dans la solution d'activation alors que l'autre partie est ajoutée à la solution après l'addition du métakaolin. Le système est homogénéisé pendant 20 minutes puis est versé dans des moules en PMMA. Les échantillons sont conditionnés pendant 24 heures dans un four à 45°C puis pendant 28 jours à température ambiante.

De fortes interactions existent entre la phase organique et inorganique grâce notamment à la présence de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles du géopolymère et les atomes d'oxygène des fonctions éther ou alcool du PEG. Celles-ci sont mises en évidence par un déplacement du pic à 3440 cm^{-1} caractéristique des groupements hydroxyles à 3420 cm^{-1} sur les spectres IRTF du géopolymère seul et l'hybride contenant 6 % de PEG.

Contrairement à d'autres systèmes chargés, l'ajout de PEG dans la matrice de géopolymère a un effet négatif sur les propriétés mécaniques. (Figure I.45). En effet, plus on ajoute du PEG dans la matrice, plus la résistance à la flexion diminue pour des temps de vieillissement fixés. Les clichés MEB des échantillons contenant 0%, 3% et 6% de PEG présentés dans la Figure I.46 montrent la dispersion de particules discrètes de PEG dans la matrice de géopolymère. Les vides de forme sphérique correspondent aux particules de PEG arrachées à la matrice, au moment de la préparation des échantillons avant observation au microscope. Les surfaces homogènes des interfaces montrent que les interactions géopolymère-PEG sont plus faibles que les liaisons présentes au sein de la phase organique et de la phase inorganique.

Pour les échantillons sans PEG, les essais mécaniques ont montré une certaine stabilité des propriétés au cours du temps et pour les systèmes hybrides une augmentation de celles-ci.
Ces faits soulignent qu'avec l'ajout de PEG, le géopolymère atteint plus lentement les propriétés mécaniques finales.

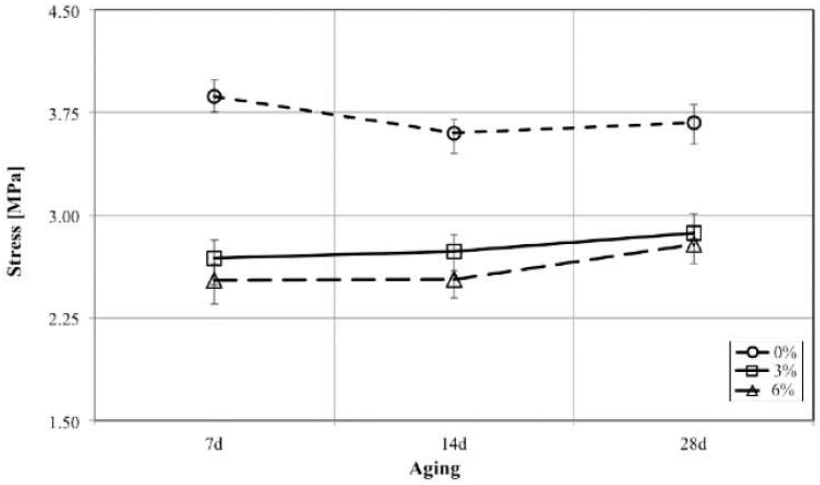


Figure I. 45 : Résistance à la flexion en fonction du temps de vieillissement pour les différents taux de PEG ajoutés : 0 %, 3 % et 6 % massique [80]

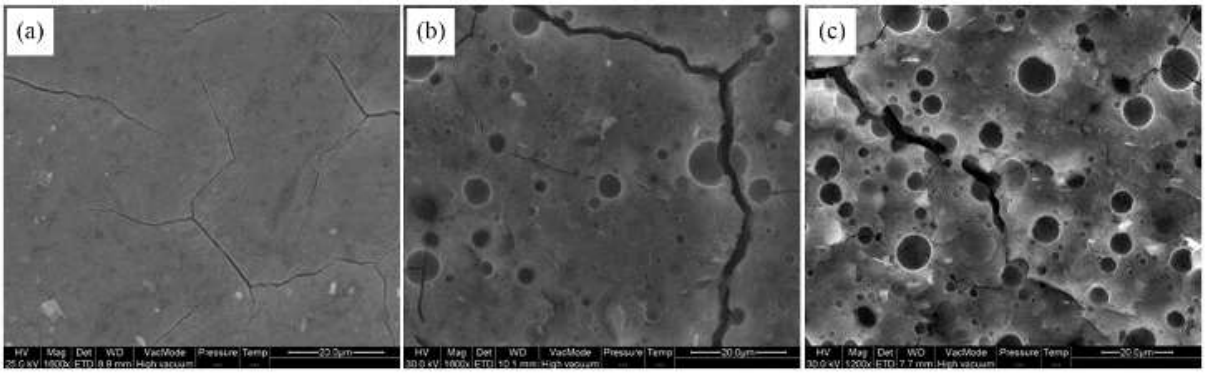


Figure I. 46 : Clichés MEB des échantillons de géopolymère contant 0% (a), 3% (b) et 6% (c) de PEG [80]

I. Alcool polyvinylique/géopolymère

Les fibres d'alcool polyvinylique (PVA) sont des charges couramment utilisées dans les matériaux composites à base de céramique. G. Masi [81] introduit d'une part des fibres de PVA dans du géopolymère à base de cendres volantes afin de modifier le caractère fragile du matériau, et d'autre part du peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent moussant pour diminuer la densité du composite. De l'hydroxyde de sodium et de l'aluminate de sodium en poudre sont dissouts pendant une nuit dans de l'eau déminéralisée à 70°C. Cette solution d'activation, dont la composition suit les ratios Na_2O/Al_2O_3=0.5 et H_2O/Na_2O=2.1, est préparée au moins 24 heures avant son utilisation. Des cendres volantes sont ajoutées à la solution d'activation afin d'atteindre la composition Si/Al=2.0 Na/Al=1.1 et 21 % massique d'eau. Le système est mélangé pendant 10 minutes et 0.5 % ou 1.0 % volumique de fibres y sont ajoutées au bout de 5 minutes. Pour générer des échantillons expansés, 1 % massique de surfactant est ajouté en même temps que les fibres, puis, au bout de 10 minutes, 0.1% massique de peroxyde d'hydrogène est ajouté et mélangé encore pendant 20 secondes. Les préparations sont coulées dans des moules, scellées, puis conditionnées à 70°C pendant 24 heures.

Les essais mécaniques ont montré que l'ajout des fibres de PVA ne modifie pas la résistance à la compression, qui est aux alentours de 20 MPa. Il modifie par contre la résistance à la flexion et le mode de fracture au sein de la matrice soumise à la contrainte (Figure I.47). Une fois que la force maximum supportée par l'échantillon est atteinte, la rupture n'est pas fragile et les échantillons avec des fibres de PVA présentent une zone de déformation plastique. De ce fait, cette charge a permis de passer d'un matériau fragile à ductile.

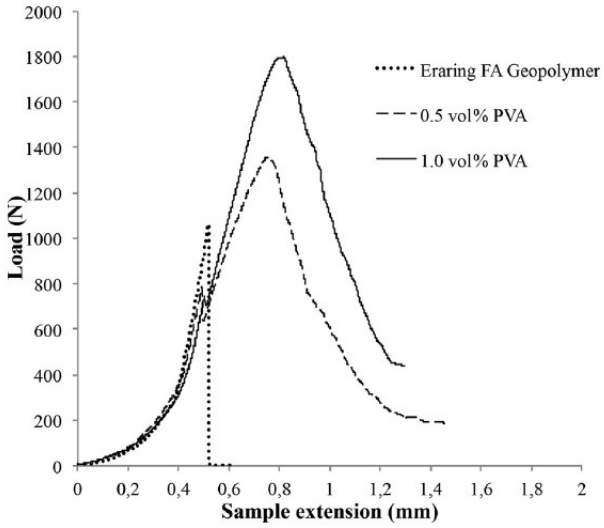


Figure I. 47 : Force en fonction du déplacement lors d'essais de flexion 3 points [81]

VI. Conclusion

L'utilisation croissante des polymères dans notre quotidien exacerbe les risques d'incendie. C'est dans ce contexte que divers travaux ont été menés afin de développer des retardateurs de flamme pouvant améliorer la résistance au feu des matériaux polymères. Parmi les retardateurs de flammes les plus couramment utilisés, on retrouve les RF inorganiques tel que le trioxyde d'aluminium qui représente 38% du marché mondial en 2016, les oxydes d'antimoine à 9% et les dérivés halogénés (bromés et chlorés) à 27% [82]. Les composés halogénés, surtout les dérivés bromés sont encore beaucoup utilisés du fait de leur efficacité en tant qu'inhibiteur de radicaux libres. Cependant, ils posent des problèmes de toxicité pour l'homme et l'environnement, d'où le développement de composés retardateurs de flamme sans halogène (HFFR).

De nombreuses études ont été menées lors de ces dernières années pour comprendre les phénomènes qui ont lieu au cours de la réaction de géopolymérisation. Celle-ci est sensible à de nombreux facteurs : la composition de l'aluminosilicate, de la solution d'activation ou encore les conditions de préparation. La température est un facteur déterminant pour la percolation et des propriétés mécaniques finales du géopolymère.

Les travaux menés sur les matériaux composites à base de géopolymère ont mis en évidence l'importance de la morphologie des mélanges et d'une bonne compatibilité entre les deux phases sur les propriétés finales du matériau. Le choix des matrices organiques utilisées montre un intérêt de la communauté scientifique pour des composites biosourcés.

A ce jour, peu d'études portent sur les géopolymères en tant que charge dans les matériaux polymères car les applications principales du géopolymère concernent le domaine de la construction en tant qu'alternative au ciment de Portland, et ce sont donc les propriétés mécaniques qui sont ciblées.

Les problématiques de cette thèse sont de comprendre les phénomènes qui ont lieu au cours de la réaction de géopolymérisation et l'étude des moyens de mise en œuvre de l'hybride compatibles avec l'extrusion du TPS. Une compréhension au préalable des phénomènes qui ont lieu au cours de la réaction de géopolymérisation est donc nécessaire afin d'éviter la réticulation du géopolymère au sein de l'extrudeuse.

VII. Références

[1] C. A. Wilkie and A. B. Morgan, Eds., Fire retardancy of polymeric materials, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

[2] J.-M. Lopez-Cuesta and L. Ferry, "Reaction au feu des nanocomposites," Techniques de l'ingenieur, Ref NM3060 v1, 2019

[3] P. Carty and S. White, "Char formation in polymer blends," Polymer, vol. 35, no. 2, pp. 343–347, 1994,

[4] C. Vagner, "Chimie de la combustion des polymeres et ignifugation," Techniques de l'ingenieur, Ref AF6049 v1, 2016

[5] Jean BROSSAS, "Retardateurs de flammes," Techniques de l'ingenieur, Ref AM3237 v1, 1999

[6] B. Schartel, "Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development?," Materials, vol. 3, no. 10, pp. 4710–4745, 2010

[7] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, and Ph. Dubois, "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites," Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 63, no. 3, pp. 100–125, 2009,

[8] S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J.-M. Lopez-cuesta, and F. Ganachaud, "Flame retardancy of silicone-based materials," Polymer Degradation and Stability, vol. 94, no. 4, pp. 465–495, 2009

[9] A. P. Mouritz and A. G. Gibson, Fire Properties of Polymer Composite Materials, vol. 143. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006.

[10] G. Camino, L. Costa, and L. Trossarelli, "Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part I—Thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures," Polym. Degrad. Stab., vol. 6, no. 4, pp. 243–252, 1984

[11] P. M. Visakh, Yoshihiko Arao, Flame Retardants, Polymer blends, composites and nanocomposites, New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2015.

[12] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, R. Decressain, and J.-P. Amoureux, "Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the carbonaceous structures using solid-state NMR," J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol. 92, no. 1, p. 149-158, 1996

[13] C. Reti, "Procedes d'elaboration de materiaux biosources a proprietes retard au feu amelioree: application a l'acide polylactique," These de doctorat, Universite Lille 1 - Sciences et technologies, France, 2009

[14] J. Davidovits, "Synthesis of New High-Temperature Geo-Polymers for Reinforced Plastics Composites," presented at the PACTEC '79 Society of Plastics Engineers, Costa Mesa, California, USA, 1979

[15] V. Cantarel, T. Motooka, and I. Yamagishi, "Geopolymers and their potential applications in the nuclear waste management field. A bibliographical study,"JAEA review, 2017

[16] A. Bourlon, "Physico-chimie et rheologie de geopolymeres frais pour la cimentation des puits petroliers," phdthesis, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010

[17] H. K. Tchakouté, C. H. Rüscher, E. Kamseu, F. Andreola, and C. Leonelli, "Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements," Appl. Clay Sci., vol. 147, pp. 184–194, 2017

[18] J. DAVIDOVITS, "PROPERTIES OF GEOPOLYMER CEMENTS," PROCEEDINGS FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALINE CEMENTS AND CONCRETES (UKRAINE), OCT. 1994, VOL. 1, PP. 131–149.

[19] J. DAVIDOVITS, "GEOPOLYMERS INORGANIC POLYMERIE NEW MATERIALS," JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY., VOL. 37, 1633-1656, 1991

[20] A. FAVIER, "MECANISME DE PRISE ET RHEOLOGIE DE LIANTS GEOPOLYMERES MODELES," THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE PARIS-EST, FRANCE, 2013.

[21] G. ENGELHARDT, U. LOHSE, A. SAMOSON, M. MÄGI, M. TARMAK, AND E. LIPPMAA, "HIGH RESOLUTION 29SI N.M.R. OF DEALUMINATED AND ULTRASTABLE Y-ZEOLITES," ZEOLITES, VOL. 2, NO. 1, PP. 59–62, 1982

[22] G. ENGELHARDT, "MULTINUCLEAR SOLID-STATE NMR IN SILICATE AND ZEOLITE CHEMISTRY," TRAC TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 8, NO. 9, PP. 343–347, 1989

[23] V. F. F. BARBOSA, K. J. D. MACKENZIE, AND C. THAUMATURGO, "SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF MATERIALS BASED ON INORGANIC POLYMERS OF ALUMINA AND SILICA: SODIUM POLYSIALATE POLYMERS," INTERNATIONAL JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS, VOL. 2, NO. 4, PP. 309–317, 2000

[24] V. D. GLUKHOVSKY, SOIL SILICATES. GOSTROIIZDAT PUBLISH, 1959.

[25] J. L. PROVIS AND J. S. J. VAN DEVENTER, EDS., GEOPOLYMERS: STRUCTURE, PROCESSING, PROPERTIES AND INDUSTRIAL APPLICATIONS. OXFORD : BOCA RATON, FL: WOODHEAD ; CRC PRESS, 2009.

[26] A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. PALOMO, AND M. CRIADO, "MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF ALKALI-ACTIVATED FLY ASH CEMENT: A DESCRIPTIVE MODEL," CEM. CONCR. RES., VOL. 35, NO. 6, PP. 1204–1209, 2005

[27] J. L. PROVIS, P. DUXSON, J. S. J. VAN DEVENTER, AND G. C. LUKEY, "THE ROLE OF MATHEMATICAL MODELLING AND GEL CHEMISTRY IN ADVANCING GEOPOLYMER TECHNOLOGY," CHEM. ENG. RES. DES., VOL. 83, NO. 7, PP. 853–860, 2005

[28] H. XU AND J. S. J. VAN DEVENTER, "THE GEOPOLYMERISATION OF ALUMINO-SILICATE MINERALS," INT. J. MINER. PROCESS., VOL. 59, NO. 3, PP. 247–266,. 2000

[29] J. S. J. VAN DEVENTER, J. L. PROVIS, P. DUXSON, AND G. C. LUKEY, "REACTION MECHANISMS IN THE GEOPOLYMERIC CONVERSION OF INORGANIC WASTE TO USEFUL PRODUCTS," J. HAZARD. MATER., VOL. 139, NO. 3, PP. 506–513,. 2007

[30] P. DUXSON, A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, J. L. PROVIS, G. C. LUKEY, A. PALOMO, AND J. S. J. VAN DEVENTER, "GEOPOLYMER TECHNOLOGY: THE CURRENT STATE OF THE ART," J. MATER. SCI., VOL. 42, NO. 9, PP. 2917–2933, 2007

[31] J. L. PROVIS AND J. S. J. VAN DEVENTER, "GEOPOLYMERISATION KINETICS. 1. IN SITU ENERGY-DISPERSIVE X-RAY DIFFRACTOMETRY," CHEM. ENG. SCI., VOL. 62, NO. 9, PP. 2309–2317, 2007

[32] P. STEINS, "INFLUENCE DES PARAMETRES DE FORMULATION SUR LA TEXTURATION ET LA STRUCTURATION DES GEOPOLYMERES," THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE LIMOGES (FRANCE), 2014.

[33] J. ROUYER AND A. POULESQUEN, "EVIDENCE OF A FRACTAL PERCOLATING NETWORK DURING GEOPOLYMERIZATION," J. AM. CERAM. SOC., VOL. 98, NO. 5, PP. 1580–1587, 2015

[34] Z. ZHANG, H. WANG, J. L. PROVIS, F. BULLEN, A. REID, AND Y. ZHU, "QUANTITATIVE KINETIC AND STRUCTURAL ANALYSIS OF GEOPOLYMERS. PART 1. THE ACTIVATION OF METAKAOLIN WITH SODIUM HYDROXIDE," THERMOCHIM. ACTA, VOL. 539, PP. 23–33, 2012

[35] M. ARNOULT, M. PERRONNET, A. AUTEF, AND S. ROSSIGNOL, "HOW TO CONTROL THE GEOPOLYMER SETTING TIME WITH THE ALKALINE SILICATE SOLUTION," J. NON-CRYST. SOLIDS, VOL. 495, PP. 59–66, 2018

[36] A. HAJIMOHAMMADI AND J. S. J. VAN DEVENTER, "DISSOLUTION BEHAVIOUR OF SOURCE MATERIALS FOR SYNTHESIS OF GEOPOLYMER BINDERS: A KINETIC APPROACH," INT. J. MINER. PROCESS., VOL. 153, PP. 80–86, 2016

[37] J. SANZ, A. MADANI, J. M. SERRATOSA, J. S. MOYA, AND S. AZA, "ALUMINUM-27 AND SILICON-29 MAGIC-ANGLE SPINNING NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDY OF THE KAOLINITE-MULLITE TRANSFORMATION," J. AM. CERAM. SOC., VOL. 71, NO. 10, PP. C418–C421, 1988

[38] J. DAVIDOVITS, "GEOPOLYMERS: CERAMIC-LIKE INORGANIC POLYMERS," J. CERAM. SCI. TECHNOL., NO. 03, 2017

[39] A. ELIMBI, H. K. TCHAKOUTE, AND D. NJOPWOUO, "EFFECTS OF CALCINATION TEMPERATURE OF KAOLINITE CLAYS ON THE PROPERTIES OF GEOPOLYMER CEMENTS," CONSTR. BUILD. MATER., VOL. 25, NO. 6, PP. 2805–2812, 2011

[40] B. B. KENNE DIFFO, A. ELIMBI, M. CYR, J. DIKA MANGA, AND H. TCHAKOUTE KOUAMO, "EFFECT OF THE RATE OF CALCINATION OF KAOLIN ON THE PROPERTIES OF METAKAOLIN-BASED GEOPOLYMERS," J. ASIAN CERAM. SOC., VOL. 3, NO. 1, PP. 130–138, 2015

[41] K. SAKKAS, S. KAPELARI, D. PANIAS, P. NOMIKOS, AND A. SOFIANOS, "FIRE RESISTANT K-BASED METAKAOLIN GEOPOLYMER FOR PASSIVE FIRE PROTECTION OF CONCRETE TUNNEL LININGS," OALIB, VOL. 01, NO. 06, PP. 1–9, 2014

[42] K. SAKKAS, A. SOFIANOS, P. NOMIKOS, AND D. PANIAS, "BEHAVIOUR OF PASSIVE FIRE PROTECTION K-GEOPOLYMER UNDER SUCCESSIVE SEVERE FIRE INCIDENTS," MATERIALS, VOL. 8, NO. 9, PP. 6096–6104, SEP. 2015

[43] H. ZHANG, V. KODUR, L. CAO, AND S. QI, "FIBER REINFORCED GEOPOLYMERS FOR FIRE RESISTANCE APPLICATIONS," PROCEDIA ENG., VOL. 71, PP. 153–158, 2014

[44] B. BOURSIER, "AMIDONS NATIFS ET AMIDONS MODIFIES ALIMENTAIRES," TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, REF 4690 V1, 2005.

[45] S. PEREZ, "STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU GRAIN D'AMIDON," IN INITIATION A LA CHIMIE ET A LA PHYSICO-CHIMIE MACROMOLECULAIRES, PREMIERE EDITION 2000., VOL. 13, GROUPE FRANÇAIS D'ETUDES ET D'APPLICATIONS DES POLYMERES, P. 41 A 86.

[46] R. THAKUR, P. PRISTIJONO, C. J. SCARLETT, M. BOWYER, S. P. SINGH, AND Q. V. VUONG, "STARCH-BASED FILMS: MAJOR FACTORS AFFECTING THEIR PROPERTIES," INT. J. BIOL. MACROMOL., VOL. 132, PP. 1079–1089, 2019

[47] A. BULÉON, P. COLONNA, V. PLANCHOT, AND S. BALL, "STARCH GRANULES: STRUCTURE AND BIOSYNTHESIS," INT. J. BIOL. MACROMOL., VOL. 23, NO. 2, PP. 85–112, 1998.

[48] HTTP://BIOCHIM-AGRO.UNIV-LILLE1.FR

[49] P. J. JENKINS AND A. M. DONALD, "THE INFLUENCE OF AMYLOSE ON STARCH GRANULE STRUCTURE," INT. J. BIOL. MACROMOL., VOL. 17, NO. 6, PP. 315–321, 1995

[50] J. BRISSON, H. CHANZY, AND W. T. WINTER, "THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF VH AMYLOSE BY ELECTRON DIFFRACTION ANALYSIS," INT. J. BIOL. MACROMOL., VOL. 13, NO. 1, PP. 31–39, 1991

[51] C. G. BILIADERIS, T. J. MAURICE, AND J. R. VOSE, "STARCH GELATINIZATION PHENOMENA STUDIED BY DIFFERENCIALL SCANNING CALORIMETRY," J. FOOD SCI., VOL. 45, NO. 6, PP. 1669–1674, 1980

[52] A.-I. YEH AND J.-Y. LI, "A CONTINUOUS MEASUREMENT OF SWELLING OF RICE STARCH DURING HEATING," J. CEREAL SCI., VOL. 23, NO. 3, PP. 277–283, 1996

[53] P. J. JENKINS AND A. M. DONALD, "GELATINISATION OF STARCH: A COMBINED SAXS/WAXS/DSC AND SANS STUDY," CARBOHYDR. RES., VOL. 308, NO. 1–2, PP. 133–147, 1998

[54] M. J. MILES, V. J. MORRIS, AND S. G. RING, "SOME RECENT OBSERVATIONS ON THE RETROGRADATION OF AMYLOSE," CARBOHYDR. POLYM., VOL. 4, NO. 1, PP. 73–77, 1984,

[55] R. A. Shanks and L. M. W. K. Gunaratne, "Gelatinization and retrogradation of thermoplastic starch characterized using modulated temperature differential scanning calorimetry," J. Therm. Anal. Calorim., vol. 106, no. 1, pp. 93–99, 2011

[56] J. J. G. van Soest and J. F. G. Vliegenthart, "Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties," Trends Biotechnol., vol. 15, no. 6, pp. 208–213, 1997

[57] P. Heussen, P. Ye, K. Menard, and P. Courtney, "Practical food applications of diffERential scanning calorimetry (DSC). In Differential Scanning Calorimetry," PerkinElmer, Waltham, MA, USA., 2011.

[58] X. Qiao, Z. Tang, and K. Sun, "Plasticization of corn starch by polyol mixtures," Carbohydr. Polym., vol. 83, no. 2, pp. 659–664, 2011

[59] Y. P. Chang, A. Abd Karim, and C. C. Seow, "Interactive plasticizing–antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films," Food Hydrocoll., vol. 20, no. 1, pp. 1–8, 2006

[60] D. Lourdin, H. Bizot, and P. Colonna, "'Antiplasticization' in starch-glycerol films?," J. Appl. Polym. Sci., vol. 63, no. 8, pp. 1047–1053, 1997

[61] H. Bizot, P. Le Bail, B. Leroux, J. Davy, P. Roger, and A. Buleon, "Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds," Carbohydr. Polym., vol. 32, no. 1, pp. 33–50, 1997.

[62] C. Barron, B. Bouchet, G. Della Valle, D. J. Gallant, and V. Planchot, "Microscopical Study of the Destructuring of Waxy Maize and Smooth Pea Starches by Shear and Heat at Low Hydration," J. Cereal Sci., vol. 33, no. 3, pp. 289–300, 2001

[63] N. Logié, G. Della Valle, A. Rolland-Sabaté, N. Descamps, and J. Soulestin, "How does temperature govern mechanisms of starch changes during extrusion?," Carbohydr. Polym., vol. 184, pp. 57–65, 2018

[64] J. L. Willett, M. M. Millard, and B. K. Jasberg, "Extrusion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopectin," Polymer, vol. 38, no. 24, pp. 5983–5989, 1997

[65] W.-C. Liu, P. J. Halley, and R. G. Gilbert, "Mechanism of Degradation of Starch, a Highly Branched Polymer, during Extrusion," Macromolecules, vol. 43, no. 6, pp. 2855–2864, 2010

[66] R. A. Sá Ribeiro, M. G. Sá Ribeiro, K. Sankar, and W. M. Kriven, "Geopolymer-bamboo composite – A novel sustainable construction material," Constr. Build. Mater., vol. 123, pp. 501–507, 2016

[67] S. S. Amritphale, D. Mishra, M. Mudgal, R. K. Chouhan, and N. Chandra, "A novel green approach for making hybrid inorganic- organic geopolymeric cementitious material utilizing fly ash and rice husk," J. Environ. Chem. Eng., vol. 4, no. 4, pp. 3856–3865, 2016

[68] T. Alomayri and I. M. Low, "Synthesis and characterization of mechanical properties in cotton fiber-reinforced geopolymer composites," J. Asian Ceram. Soc., vol. 1, no. 1, pp. 30–34, 2013

[69] A. Natali Murri, V. Medri, and E. Landi, "Production and thermomechanical characterization of wool-geopolymer composites," J. Am. Ceram. Soc., vol. 100, no. 7, pp. 2822–2831, 2017

[70] Z. Li, R. Chen, and L. Zhang, "Utilization of chitosan biopolymer to enhance fly ash-based geopolymer," J. Mater. Sci., vol. 48, no. 22, pp. 7986–7993, 2013

[71] Y. A. Shchipunov, "Sol–gel-derived biomaterials of silica and carrageenans," J. Colloid Interface Sci., vol. 268, no. 1, pp. 68–76, 2003

[72] L. Ricciotti, A. Molino, V. Roviello, E. Chianese, P. Cennamo, and G. Roviello, "Geopolymer Composites for Potential Applications in Cultural Heritage," Environments, vol. 4, no. 4, p. 91, 2017

[73] G. Roviello, L. Ricciotti, C. Ferone, F. Colangelo, R. Cioffi, and O. Tarallo, "Synthesis and Characterization of Novel Epoxy Geopolymer Hybrid Composites," Materials, vol. 6, no. 9, pp. 3943–3962, 2013

[74] M. Hussain, R. Varely, Y. B. Cheng, Z. Mathys, and G. P. Simon, "Synthesis and thermal behavior of inorganic-organic hybrid geopolymer composites," J. Appl. Polym. Sci., vol. 96, no. 1, pp. 112–121, 2005

[75] R. Briand, L. Betzen, J. Ethington, E. Mckenzie, and P. Smith, "Geopolymer and epoxy simultaneous interpenetrating polymer network composition, and methods for the same related applications," Brevet WO2012051522A1, 2010

[76] C. Ferone, G. Roviello, F. Colangelo, R. Cioffi, and O. Tarallo, "Novel hybrid organic-geopolymer materials," Appl. Clay Sci., vol. 73, pp. 42–50, 2013

[77] J. Du, Y. Bu, Z. Shen, X. Hou, and C. Huang, "Effects of epoxy resin on the mechanical performance and thickening properties of geopolymer cured at low temperature," Materials & Design, vol. 109, pp. 133–145, 2016

[78] G. Roviello, L. Ricciotti, C. Ferone, F. Colangelo, and O. Tarallo, "Fire resistant melamine based organic-geopolymer hybrid composites," Cem. Concr. Compos., vol. 59, pp. 89–99, 015

[79] G. Roviello et al., "Preparation, structure and properties of hybrid materials based on geopolymers and polysiloxanes," Mater. Des., vol. 87, pp. 82–94, 2015

[80] M. Catauro, F. Papale, G. Lamanna, and F. Bollino, "Geopolymer/PEG Hybrid Materials Synthesis and Investigation of the Polymer Influence on Microstructure and Mechanical Behavior," Mater. Res., vol. 18, no. 4, pp. 698–705, 2015

[81] G. Masi, W. D. A. Rickard, M. C. Bignozzi, and A. van Riessen, "The effect of organic and inorganic fibres on the mechanical and thermal properties of aluminate activated geopolymers," Compos. Part B Eng., vol. 76, pp. 218–228, 2015

[82] O. D. Ekpe, G. Choo, D. Barceló, et J.-E. Oh, " Introduction of emerging halogenated flame retardants in the environment ", Comprehensive Analytical Chemistry, vol. 88, p. 1-39, 2020

Chapitre II : Matériaux, techniques et méthodes expérimentales

I. Matériaux

A. Caractérisation de la phase organique

1. Les amidons

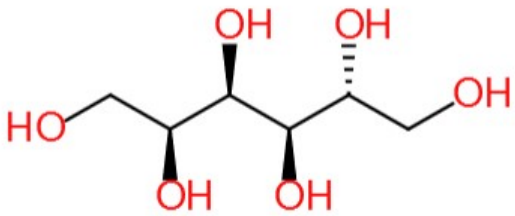
Les deux types d'amidon utilisés au cours de ces travaux sont l'amidon de pois et l'amidon de pomme de terre acquis auprès du fournisseur Roquette. Le tableau ci-dessous répertorie quelques caractéristiques communiquées par Roquette de ces amidons :

	Amidon de pois	**Amidon de pomme de terre**
Densité relative	~ 0.62	~ 0.55
Humidité (%)	~ 15.6	~ 25.9
pH à 20%	~ 5.6	~ 6.5
Granulométrie médiane (µm)	~ 34	~ 39.4
Taux d'amylose (% massique)	~ 35	~ 20

Tableau II. 1: Caractéristiques des amidons de pois et de pomme de terre

2. Les plastifiants

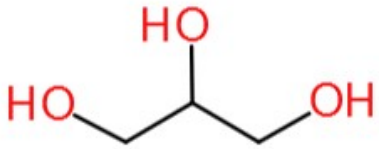
Au cours de cette études, deux plastifiants sont utilisés. Le premier est une solution de sorbitol contenant 30 ± 0.5 % d'eau fourni par Roquette, et du glycérol (99.5%) fourni par Dousselin. Leurs structures respectives sont présentées dans la Figure II.1.



Sorbitol

CAS : 68425-17-2

$C_6H_{14}O_6$



Glycérol

CAS : 56-81-5

$C_3H_8O_3$

Figure II. 1 : Structure chimique des plastifiants utilisés.

B. Du géopolymère

Le géopolymère sera formé à partir de l'activation d'une charge aluminosilicatée par une solution alcaline. Les constituants utilisés dans cette étude vont être détaillés par la suite ainsi que la méthode de préparation.

1. La source d'aluminosilicate

Conformément à ce qui a été vu dans le chapitre précédent, différents paramètres entrent en jeu dans la réactivité d'un métakaolin. La température de calcination, la composition ou encore la surface spécifique, ont un effet sur la réaction de géopolymérisation. Une étude préliminaire a été mise en place afin de caractériser deux types de métakaolins fournis par le groupe Imerys et utilisés au cours de cette étude. Le premier est issu de la calcination de kaolin à des températures supérieure à 1000°C et le second à des températures avoisinant les 750°C. Ils seront nommés respectivement MK_{1000} et MK_{750} au cours de cette étude.

Les compositions chimiques en masse de ces deux métakaolins ont été obtenues par analyse de spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) [Annexe 1.1].

Les métakaolin sont issus de la déhydroxylation de kaolin. Ils sont constitués de divers oxydes dont la proportion dépend du gisement où le kaolin est extrait. Les compositions sont détaillées dans le Tableau II.2 :

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI*
MK_{1000}	52.8	0.152	43.53	0.68	0.006	0.284	0	0.13	1.4	0.169	0.89
MK_{750}	49.5	0.865	47.5	0.6	0.001	0.039	0	0.24	0.21	0.103	1.04

Tableau II. 2: Compositions en pourcentage massique des MK1000 et MK750 obtenues par ICP-AES (LOI : Loss on Ignition).*

Les surfaces spécifiques et les diamètres moyens en nombre des particules de ces deux aluminosilicates sont déterminés par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller détaillée en Annexe I.2). Le MK_{1000} et MK $_{750}$ présentent respectivement une surface spécifique de 7.5966 $m^2.g^{-1}$ et de 14.2885 $m^2.g^{-1}$ ainsi qu'un diamètre moyen des particules de 789.8 nm et 417.0 nm.

La figure II.2 représente les diffractogrammes obtenues par DRX des MK_{1000} et MK_{750} sur lesquels on peut noter la présence des pics caractéristique de l'illite [$(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$]], du quartz [$SiO_2$], de l'anatase [$TiO_2$]et de la mullite [$Al_6Si_2O_{13}$]. Le pic large vers 2θ = 22° représente les phases amorphes. Si les deux aluminosilicates contiennent de l'illite, du quartz et de l'anatase. La mullite est présente dans le MK_{1000} seulement. Cela est dû à la différence des procédés de calcination. Le MK_{1000} étant calciné à des températures avoisinant les 1000°C, la kaolinite et l'illite présente dans le kaolin se réorganisent en mullite [1].

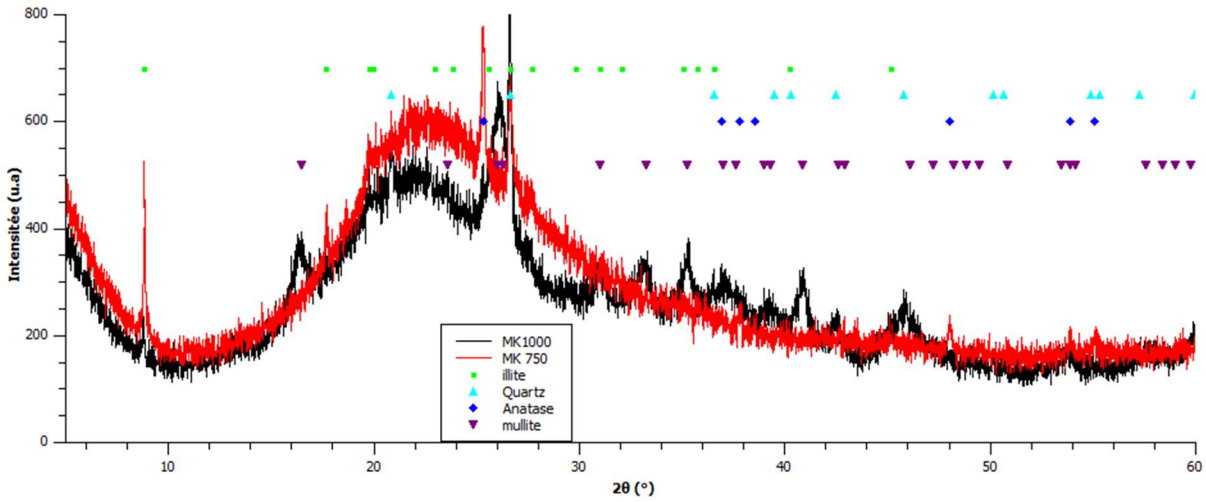


Figure II. 2: Diffractogrammes obtenus avec la radiation CuKα du MK_{1000} et MK_{750}.

2. Silicate de sodium et soude

Le silicate de sodium, sous forme de solution aqueuse, est acquis auprès de Silmaco. La composition de cette solution est définie par les ratios SiO_2/Na_2O = 0,49 et SiO_2/H_2O = 3,18. La soude provient du fournisseur Sigma Aldrich avec un degré de pureté ≥ 98.0 %.

C. Protocole de préparation

1. De la solution de silicate alcaline

La solution d'activation est réalisée à température ambiante en mélangeant le silicate de sodium avec de l'eau déminéralisée dans un contenant en plastique afin d'éviter la contamination par le verre. L'hydroxyde de sodium est ajouté sous agitation. Dans notre étude, une seule formulation de solution d'activation est étudiée et est définie par les ratios SiO_2/Na_2O = 1 et H_2O/Na_2O = 11.19. Cette solution d'activation est laissée sous agitation pendant au moins 12 h avant utilisation.

2. Du géopolymère

Le métakaolin est ajouté à la solution alcaline de silicate. La préparation obtenue est mélangée à l'aide d'une spatule en bois manuellement pendant 2 minutes. Selon les essais réalisés, les pâtes sont soit utilisées directement soit placées dans des étuves thermostatées. Par exemple, pour les essais mécaniques tels que la flexion 3 points ou la compression, les préparations sont coulées dans des moules en polystyrène ou en PVC, recouverts de films alimentaires afin de limiter l'évaporation de l'eau puis placés dans des étuves thermostatées à 60°C.

3. Formulation des géopolymères :

Une partie de ces travaux s'est concentrée sur l'étude de la cinétique de géopolymérisation et les temps de réticulation. Différentes formulations de géopolymère ont été préparées en modifiant la source d'aluminosilicate. Nous avons ainsi travaillé sur des divers mélanges des métakaolins MK_{1000} et MK_{750} à des taux massiques de 100-0, 75-25, 50-50, 25-75, 12.5-87.5 et 0-100 en MK_{1000} et MK_{750} respectivement, afin d'observer l'influence sur le temps de réticulation.

Les métakaolins n'ayant pas les mêmes compositions chimiques, nous avons choisi de limiter les variations des paramètres et de garder la même solution de silicate alcaline pour cette étude afin de travailler avec un ratio solide/liquide similaire au ratio ciment/eau employé par l'industrie cimentaire. Dans la suite de notre étude, les différentes formulations de géopolymères seront nommées de la manière suivante Géo_MK_{1000}-MK_{750} avec Géo pour géopolymère. Par exemple, l'échantillon Géo_75-25 est le géopolymère contenant 75 %w de MK_{1000} et 25 %w de MK_{750}. Le Tableau II.3 recapitule les ratios caractéristiques d'un géopolymère :

Géo_MK_{1000}-MK_{750}	Si/Al	H_2O/ SiO_2	H_2O/Na_2O	Na_2O/Al_2O_3	SiO_2/Na2O
Géo_100-0	1,61	4,02	11,19	1,15	2,79
Géo_75-25	1,56	4,06	11,19	1,13	2,76
Géo_50-50	1,51	4,10	11,18	1,11	2,73
Géo_25-75	1,46	4,14	11,18	1,08	2,70
Géo_12,5-87,5	1,44	4,16	11,17	1,07	2,68
Géo_0-100	1,42	4,18	11,17	1,06	2,67

Tableau II. 3: Formulations des géopolymères étudiés.

D. La synthèse des matériaux hybrides

Les TPS ainsi que les matériaux hybrides ont été mis en œuvre dans une extrudeuse bi-vis corotative. Les profils de vis sont modulables et le choix des éléments de vis ainsi que leur disposition le long des vis permettent d'ajuster le procédé au matériau extrudé.

Deux extrudeuses bi-vis ont été utilisées lors de notre étude. La première est une extrudeuse bi-vis de la marque Clextral avec un rapport L/D = 36. Elle est dotée de 9 blocs chauffant et d'un système de refroidissement hydraulique. Elle est alimentée par un doseur de poudre pondéral de la marque K-Tron et d'un doseur liquide pondéral pouvant alimenter l'extrudeuse latéralement. Une pompe péristaltique est également utilisée afin d'alimenter la bi-vis au niveau d'une zone de dégazage.

Une filière jonc est mise en place à la fin de l'extrudeuse avec permettant d'extruder un jonc de 3mm de diamètre.

La seconde extrudeuse utilisée est une machine de Werner & Pfleiderer ZSK dotée d'un doseur volumétrique de la marque K-Tron. Deux pompes péristaltiques sont utilisées afin d'alimenter la bi-vis en plastifiant et en solution d'activation. Une filière plate de type T de 2mm d'entrefer et 40mm de large est utilisée.

II. Techniques de caractérisations

A. Étude de la pâte de géopolymère à l'état frais

1. Rhéologie

La rhéologie est définie comme étant l'étude de la déformation et de l'écoulement des fluides et des matériaux sous l'effet d'une contrainte appliquée. En spectrométrie dynamique, la réponse du matériau est mesurée lorsque celui-ci est soumis à une déformation ou à une contrainte sinusoïdale de faible amplitude.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées en régime oscillatoire à l'aide d'un rhéomètre à déformation contrôlée de type ARES. Des géométries de type plan-plan de 25 mm de diamètre sont utilisées pour les études des pâtes de géopolymères à l'état frais. Elles sont généralement en aluminium. Du fait de la composition de la solution d'activation, il a été nécessaire d'adapter ces géométries. Pour cela, des plateaux en époxy sont usinés dans des plaques de circuit imprimé. Ils sont ensuite collés sur les géométries à l'aide d'une colle bi-composante époxy (Figure II.3).



Figure II. 3 : Photographie des géométries plan-plan de 25 mm de diamètre recouverte de plateau en époxy

Des essais comparatifs entre les plateaux en aluminium et en époxy ont été réalisés avec du polypropylène à 180°C lors d'un balayage en fréquence.

Les modules obtenus avec les plateaux époxy sont similaires à ceux obtenus avec les plateaux en aluminium (Figure II.4). Un léger décalage a été observé et peut être dû à la dégradation de la colle époxy du fait de la température élevée de l'essai. Comme les mesures rhéologiques sur les pâtes de géopolymères ont été réalisées à plus faible température (≤ 60°C) le problème de dégradation de la colle est limité. Des plateaux recouverts d'une plaque d'époxy sont ainsi utilisés pour réaliser les différentes études des pâtes de géopolymères.

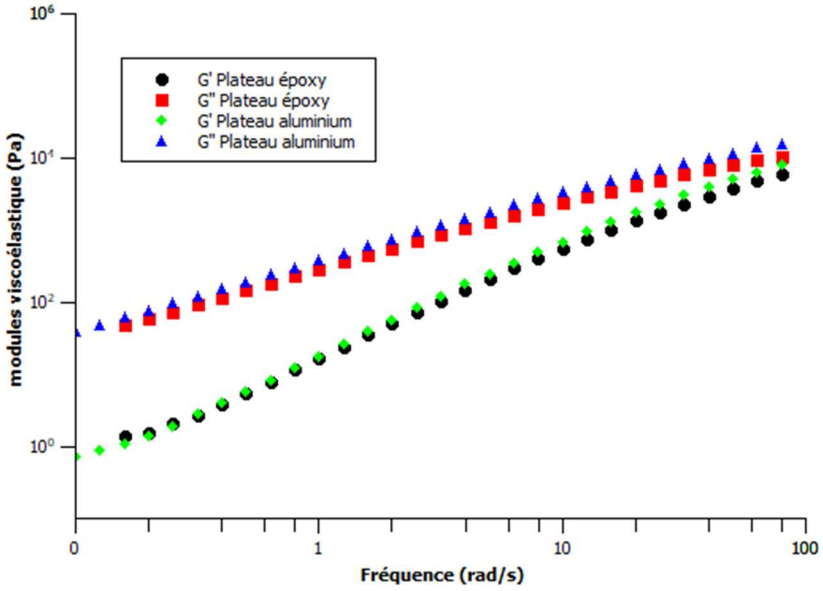


Figure II. 4: Comparatif des mesures rhéologiques du PP effectuées avec les plateaux en aluminium et les plateaux en époxy balayage en fréquence du PP avec une déformation de 30 %.

Ce sont essentiellement :

- Des balayages en déformation à fréquence et température constante pour déterminer le domaine linéaire. La déformation employée au cours des essais est de 0.05 %. Une faible déformation a été choisie afin de limiter la déstructuration du réseau de géopolymère formé au cours du temps ; déstructuration qui pourrait modifier le temps de réticulation.
- Des balayage temps : à température, déformation et fréquence constante (1Hz) dans le domaine linéaire pour le suivi de l'évolution des modules viscoélastiques G' (module de conservation) et G'' (module de perte) (Figure II.5). Certains auteurs définissent ce temps de réticulation par le pic de tan δ(G''/G') [2,3]. Au cours des différents essais réalisés, le pic de tan δ étant parfois mal défini ce critère n'a pas été retenu, mais plutôt celui du temps auquel apparait le second point d'inflexion de G'.

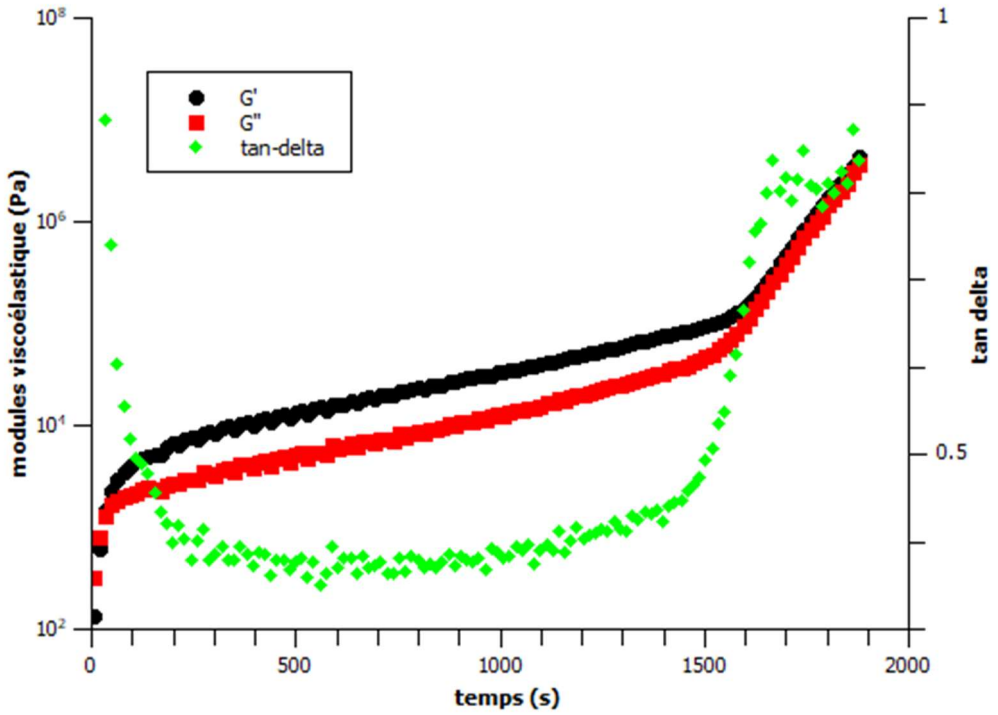


Figure II. 5 : Évolution des modules viscoélastiques ainsi que de tanδ au cours du temps du mélange G_0-100 à 313K avec une déformation de 0.05% à 1Hz.

Ce temps de réticulation est également défini dans la littérature comme étant un point de gel chimique. Une sollicitation multifréquentielle utilisant la transformée de Fourier du signal (mode multifréquence) été employé pour mesurer le temps de gel à plusieurs fréquences en une seule expérience et vérifier son indépendance vis-à-vis de la fréquence de sollicitation, critère définissant un point de gel du point de vue rhéologique. La construction du signal de déformation doit suivre plusieurs conditions, la première étant que la somme des déformations limites du domaine linéaire de l'échantillon. Ensuite, les fréquences sont des harmoniques de la fréquence fondamentale ω_0=1Hz avec $\omega_i=2^{(n-1)}.\omega_0$.

Le gradient de vitesse est constant ($\omega_i.\gamma_i$=constante). Le tableau II.4 répertorie les fréquences ainsi que les déformations utilisées pour construire le signal. La déformation finale appliquée pendant l'essai est définie par l'équation I.1

$$\gamma = \sum_i^m \gamma_i . \sin(\omega_i)$$

Equation I. 3

ω_i (Hz)	1	2	4	8	16
γ_i (%)	0,2	0,1	0,05	0,025	0,0125

Tableau II. 4: Paramètres de l'onde appliquée en mode multiwave.

Les autres mesures rhéologiques ne sont pas réalisées avec ce mode de sollicitation, mais à une fréquence de 1 Hz avec une déformation de 0.05 %. Ce choix a été fait en raison du caractère évolutif de l'échantillon au cours du temps. Il a été préférable de choisir une déformation faible mais pouvant générer un couple compris dans la gamme de mesure du rhéomètre mais également pour limiter la destruction du réseau tridimensionnel qui s'établie au cours du temps.

2. Diffraction des rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive permettant de caractériser les structures cristallines dans les matériaux. Le diffractomètre D8 Advance de Bruker utilise la radiation Cu-K_α pour générer un faisceau de rayons X qui irradie l'échantillon. Ces rayons X sont déviés par les atomes présent dans la matière sont alors diffractés et collectés par un détecteur. Le tracé du signal obtenu constitue un diffractogramme qui présente des pics, à des diffractions angulaires précises, caractéristiques de l'arrangement atomique des espèces cristallines. Les métakaolin et le géopolymère sont principalement amorphes mais présentent tout de même quelques structures cristallines comme l'illite, l'anatase, le quartz ou la mullite. Un suivi de la réaction de géopolymérisation in situ a été réalisé en observant l'évolution de l'intensité des pics cristallin dans le métakaolin. Les analyses DRX ont été réalisées par un diffractomètre du modèle
La pâte de géopolymères est placée dans un porte échantillon en plexiglass et des balayages angulaire du détecteur sont effectués entre 5° et 29.7° en 2θ avec un temps d'intégration de 0.5 s et un pas de 0.0153° pendant 6 heures.

3. Calorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme est une technique permettant de suivre l'évolution du flux de chaleur d'un échantillon au cours du temps à température constante. Les mesures sont effectuées sur un calorimètre de type B.C.P de Arion Électronique. Les pâtes de géopolymères sont préparées comme décrit plus haut, et environs 2 g d'échantillons sont placés dans la cellule de mesure. Les acquisitions sont lancées à 5 minutes après le début du mélangeage et l'évolution du flux de chaleur est enregistrée pendant 72 heures à une température de 25°C.

B. Techniques de caractérisation et protocoles

1. Protocole de mesures DRX sur poudres et sur extrudâts

Les analyses sur les échantillons sous forme de poudres (les métakaolin et les géopolymères broyés) ont été réalisées avec un angle allant de 5° à 120° avec un pas de 1/100 de degré avec un délai de 0.1s par pas. Les échantillons sont placés dans un porte échantillon permettant de limiter l'orientation de la forme cristalline et sont soumis à une rotation de 15 tours/minute avec un couteau anti-diffusion qui évite la diffusion aux bas angles.

Des analyses ont également été réalisées sur des échantillons sous forme de plaquez, celles-ci sont obtenues à partir de matériaux préalablement pressés contentant du TPS. Un balayage entre les angles 5° et 120° est effectué avec un pas de 15/1000 et un temps d'intégration de 16 s. Une fente variable de 16 mm permettant de travailler à surface constante a également été utilisée. L'échantillon est aplani par une lame de verre et est posé sur un support en pâte à modeler, ce qui peut expliquer la présence de calcite dans certains échantillons.

2. Résonnance magnétique nucléaire à l'angle magique de rotation (RMN-MAS)

Les analyses de RMN-MAS sont réalisées à l'IRCE Lyon avec un spectromètre Avance III 500WB. Un rappel du principe de la RMN MAS est présenté dans l'Annexe I.1. Le ^{29}Si possède un noyau de spin ½ et une impulsion $\pi/2$ est appliquée pendant 4 µs. Une rotation à une vitesse de 10 kHz est utilisée afin de réduire les interactions anisotropes des échantillons.

L'isotope ^{27}Al possède un spin de 5/2, une impulsion de $\pi/12$ est appliquée pendant 0.4 µs avec une rotation à 12 kHz afin d'effectuer les acquisitions. Les spectres du ^{29}Si sont réalisés avec 400 répétitions de 180 s et ceux de l'isotope ^{27}Al avec 4096 répétitions de 1 s.

3. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde X

Des observations microscopiques des extrudats ont été réalisées sur des échantillons cryofracturés dans de l'azote liquide. La conduction des électrons est assurée à la surface des échantillons par une fine couche de carbone déposée à l'aide d'un évaporateur Hitachi HUS-5GB.

Les observations ont été réalisées à l'aide de l'appareil Hitachi S 3000N. Un système de microanalyses X Thermo Noran Quest 2L permet de réaliser des cartographies des atomes présents ainsi que de réaliser des analyses élémentaires quantitatives.

Les clichés sont traités via le logiciel ImageJ mettant en évidence la dispersion des charges dans la matrice de TPS.

4. Dissolution sélective

Une dissolution sélective de l'amidon dans les extrudats est réalisée. Un granulé d'extrusion d'environ 0.06 g est introduit dans 6 g de DMSO dans un pilulier en verre. Il est ensuite placé sur un support afin d'éviter le contact direct avec la plaque chauffante et immergé dans un bain d'huile de silicone chauffé à 60°C. Des photographies des piluliers avant et après 48 heures d'immersion dans les bains sont réalisées afin de mettre en évidence les interactions entre les différents constituants des matériaux hybrides.

5. Granulométrie

La granulométrie des métakaolins a été analysée en phase aqueuse grâce à un granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument. Les métakaolins ont été ajoutés à la cuve d'eau jusqu'à ce que l'obscuration de la solution soit dans la bonne gamme du capteur. 20mL de hexametaphosphate de sodium de concentration 102 $g.L^{-1}$, un agent dispersif, ont été ajoutés dans la cuve d'échantillonnage ayant un volume d'environ 1L. après stabilisation de l'obscuration, le système est sous agitation mécanique pendant 60 secondes avant l'acquisition. Les particules de métakaolin passer alors devant laser fixe et chaque particule diffracte alors la lumière en fonction de leur taille. L'analyse de l'image obtenue permet d'obtenir la distribution des tailles des particules en volume.

6. Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Les analyses ont été réalisées sur deux types de chromatographes d'exclusion stérique. Le premier appareil est un chromatographe HT GPC Module 350A de Malvers avec une température d'injection de 70°C et un flux de 0.5 $ml.min^{-1}$ avec une calibration universelle. Le second est un chromatographe Omnisec Resolve couplé avec un four et système d'injection OMNIC Resolve. La température d'injection est de 60°C avec un débit de $1ml.min^{-1}$. Sur les deux appareillages, une pré-colonne et trois colonnes PPS GRAM sont utilisées (1 colonne 100-10 000 Da et 2 colonnes 1 000-1 000 000 Da). Les échantillons sont réalisés à des concentrations d'environ 10 $mg.ml^{-1}$ en amidon dans du DMSO. Les préparations sont laissées sous agitation pendant au moins 24 heures à 70°C avant injection dans les colonnes.

c. Étude des propriétés mécaniques des matériaux hybrides

a) Rhéomètre capillaire

Le temps de maintien dans l'appareil chauffé doit être minimisé afin de limiter les pertes d'eau qui modifient les propriétés rhéologiques. 35 g de matière sont placés dans le réservoir et après un délai de 5 minutes pour que la température soit stabilisée, ils sont extrudés par le piston avec une vitesse de 20mm.min^{-1}. Les essais sont réalisés avec 2 filières différentes de rapports L/D de 40 et 60 et à 4 températures d'extrusion en fonction des mélanges. Au moins 9 paliers de vitesses de piston sont choisis afin de balayer une large gamme de cisaillement.

b) Traction

Des essais de traction ont été réalisés avec un dynamomètre AGS-X Shimadzu et un capteur de force de 5 kN. Les différents mélanges extrudés sont pressés dans des moules de 2 mm d'épaisseur entre deux films en PET à des températures proche de 180°C sous une pression de 100 bars et sont démoulés à des températures inférieures à 90°C. Sous l'effet du cisaillement et de la chaleur, la matière va fluer et remplir le moule. L'excédent de matière va former des bavures qui vont sceller l'empreinte du moule en refroidissant et éviter un départ d'eau des échantillons.

Des éprouvettes, en forme d'haltère, normées de types 1 BA, sont découpées dans les plaques à l'aide d'un emporte-pièce. Certaines éprouvettes sont conditionnées à 50 % d'humidité relative et à 30°C pendant 48 heures dans une étuve de conditionnement Firlabo.

Les éprouvettes de traction sont serrées entre des mors et la traverse va les déformer à une vitesse de 5 mm.min^{-1}. Chaque lot d'essais comporte au moins 5 éprouvettes pour moyenner les résultats.

c) Analyse dynamique mécanique (DMA)

Des analyses dynamiques mécaniques permettent de mesurer les propriétés viscoélastiques des matériaux à l'état solide. Lors des analyses, les échantillons sont soumis à une contrainte ou déformation oscillatoire et le module élastique (G'), de perte (G''), le facteur d'amortissement (tanδ) et la relaxation associée à la température de transition vitreuse ont enregistrés.

Les essais ont été réalisés sur un appareil Q800 de TA instrument avec une géométrie de double encastrement. L'amplitude de sollicitation se situe dans le domaine linéaire. Les échantillons sont soumis à une rampe de température allant de -100°C à 140°C à 2°C.min^{-1} à une fréquence de 1 Hz.

D. Thermodégradation et étude des propriétés au feu

1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques permettent de mesurer les pertes de masse des échantillons en fonction de la température. Les essais sont réalisés sur l'instrument STA 449 F5 de Netzsch dans des creusets en alumine non fermés. Un creuset vide est utilisé comme référence. Une dizaine de milligrammes de matière est déposée au fond des creusets et tassée à l'aide d'un pilon. Les creusets sont soumis à une augmentation de température de 40°C à 1600°C avec une rampe de 10°C par minute sous un flux de 250mL par minute d'air.

Les pertes de masse sont rapportées à la masse de matière organique intégrée dans les formulations afin de mettre en évidence l'impact des différents composants sur la thermodégradation du matériau.

2. Réponse au feu : le cône calorimètre

Le cône calorimètre permet d'étudier le comportement au feu de matériaux à l'échelle du laboratoire. Il permet de mesurer le débit calorifique libéré par un matériau au cours de sa combustion. Le principe de l'appareillage est détaillé dans la Figure II.6. Un échantillon de 100 x 100 x 3 mm^3 est placé dans un support d'échantillons sur une balance. L'échantillon est ensuite soumis à un flux thermique émis par résistance conique à des flux caractéristiques des conditions d'incendie simulées : 50 $kW.m^{-2}$ pour un incendie développé en condition de pré flashover, c'est-à-dire un incendie généralisé. Les émissions sont aspirées par une hotte et sont analysées. Le débit calorifique dégagé est mesuré par le biais d'un analyseur permettant de mesurer le taux de dioxygène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. La consommation de 1 kg de dioxygène correspondant à une libération d'énergie de 13.1 MJ, il est possible de suivre l'évolution de la chaleur dégagée par le suivi du taux d'oxygène. Le cône calorimètre permet également de donner des informations de la quantité de fumée dégagée, la perte de masse au cours de la combustion et le temps au bout duquel apparait l'ignition et sa durée.

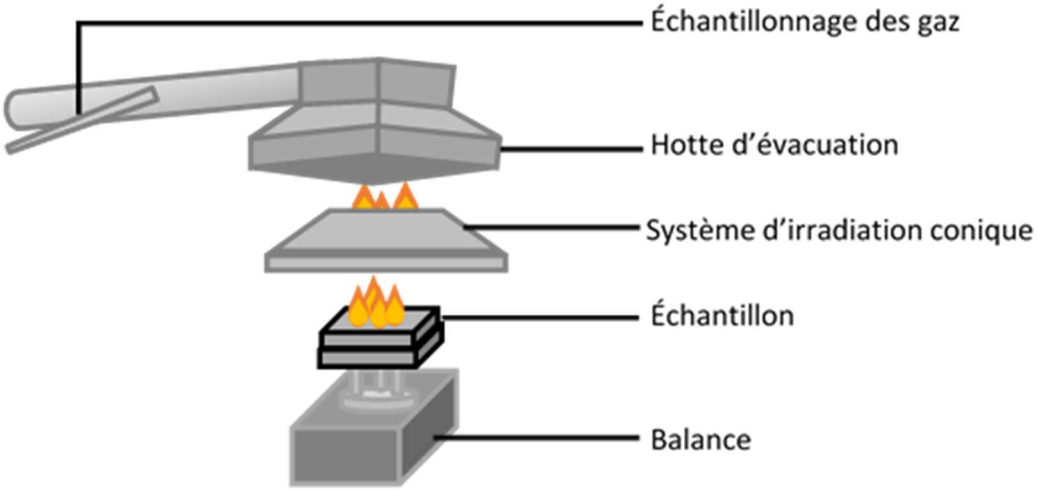


Figure II. 6 : Représentation schématique du cône calorimètre

3. Resistance au feu : test à la flamme calibrée

La résistance au feu des matériaux est analysée par une flamme calibrée à 1 kW. Durant le test, un échantillon de 25 x 25 x 3 mm^3 est exposé à la flamme et la température à l'arrière de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple. La flamme est orientée à 45° et atteint la surface de l'échantillon en position verticale (Figure II.7).



Figure II. 7 : Photographie de l'essai de résistance au feu.

III. Références

[1] S. TIAN, Y. ZHUO, ET C. CHEN, « CHARACTERIZATION OF THE PRODUCTS OF THE CLAY MINERAL THERMAL REACTIONS DURING PULVERIZATION COAL COMBUSTION IN ORDER TO STUDY THE COAL SLAGGING PROPENSITY », ENERGY FUELS, VOL. 25, NO 11, P. 4896-4905, 2011

[2] A. POULESQUEN, F. FRIZON, AND D. LAMBERTIN, "RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF ALKALI-ACTIVATED METAKAOLIN DURING GEOPOLYMERIZATION," J. NON-CRYST. SOLIDS, VOL. 357, NO. 21, PP. 3565–3571, 2011

[3]A. FAVIER, "MECANISME DE PRISE ET RHEOLOGIE DE LIANTS GEOPOLYMERES MODELES," THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE PARIS-EST, FRANCE, 2013

Chapitre III. Étude de la géopolymérisation

I. Introduction

Ce chapitre se focalise sur l'étude de la réaction de géopolymérisation. Dans un premier temps, différents moyens ont été mis en œuvre pour suivre cette réaction afin de découpler les deux étapes concomitantes : la dissolution et la polycondensation. La polycondensation est plus facile à suivre que la dissolution car elle se caractérise par un temps de gel lié à la réticulation. La seconde partie se concentre sur l'étude de paramètres pouvant faire varier la cinétique de la géopolymérisation. L'influence de la température, décrite par certains auteurs [1], [2] comme étant l'un des paramètres clé dans la structuration du réseau, influant le temps de gel ou encore les propriétés mécaniques, a été analysée. La réactivité de la source d'aluminosilicate employée a été étudiée en faisant varier le taux de métakaolin calciné à 1000°C (MK_{1000}) et calciné à 750°C (MK_{750}), le métakaolin calciné aux alentours de 750°C étant celui décrit comme le plus réactif dans la littérature notamment par Davidovits et Elimbi [3], [4] . Enfin, afin de comprendre ces phénomènes, différents modèles ont été proposés afin de prédire le temps de gel des mélanges de géopolymères.

II. Dissociation des étapes de dissolution et de polycondensation.

A. Indicateur de la dissolution

Des analyses DRX ont été réalisées sur le MK_{750} ainsi que sur le géopolymère à base de MK_{750} . Les spectres (Figure III.1) montrent des structures principalement amorphes avec la présence de structure cristalline sous la forme d'illite, de quartz et d'anatase. Un glissement du halo amorphe vers les plus grands angles est visible. Le maximum du pic large qui lui est associé passe de 24° en 2θ pour le métakaolin à 29° en 2θ pour le géopolymère. Ce décalage a été décrit par certains auteurs [5], [6] comme étant un indicateur de la réaction de géopolymérisation. Un décalage de 5° en 2θ vers de plus grands angles est également observé suite à la géopolymérisation dans l'étude d'Aurélie Favier[5] mais les valeurs des maxima sont différentes : 27° en 2θ pour le métakaolin et 32° en 2θ pour le géopolymère. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'anode utilisée pour les analyses DRX est différente : elle emploie la raie CoK_α de longueur d'onde de 1.78987 Å alors que les spectres de la Figure III.1 sont réalisés avec la raie du CuK_α de longueur d'onde de 1.54060 Å.

Suite à la réaction de géopolymérisation, les pics cristallins de l'illite à 8.801° et 17.655°2θ ont diminué en intensité. Cette diminution pourrait être liée à la dissolution de la structure cristalline de l'illite au cours de la réaction.

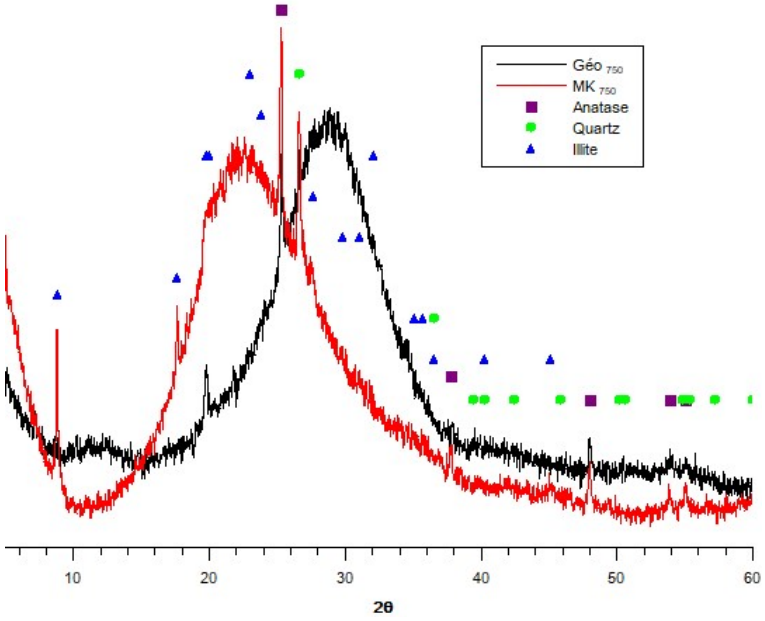


Figure III. 1: Courbes DRX du MK_{750} et du géopolymère Geo_{750} obtenus avec la CuKα

Des essais de suivi de la réaction de géopolymérisation in situ en utilisant la technique précédente ont donc été réalisés dans le but de dissocier la réaction de dissolution de la réaction de polycondensation en observant l'évolution des pics de l'illite au cours du temps. Pour cela, une pâte de géopolymère (Géo_0-100) à base de MK_{750}, correspondant à un mélange de métakaolin et de solution d'activation selon les ratios décrits dans le Chapitre II, a été préparée. Son évolution a été suivie en DRX pendant 6 heures à température ambiante (296 K). La largeur d'acquisition des spectres a été réduite entre 5° et 30° 2θ afin de raccourcir les temps d'acquisition et d'obtenir plus de spectres sur cette zone d'intérêt. Du fait d'un retrait de la préparation dans le support échantillon, les pics aux faibles angles ne sont pas visibles, ce qui rend le suivi par l'évolution des pics d'illite impossible. Par contre, les pics caractéristiques du quartz (26.640° 2θ) et de l'anatase (25.303° 2θ) restent visibles. (Figure III2).

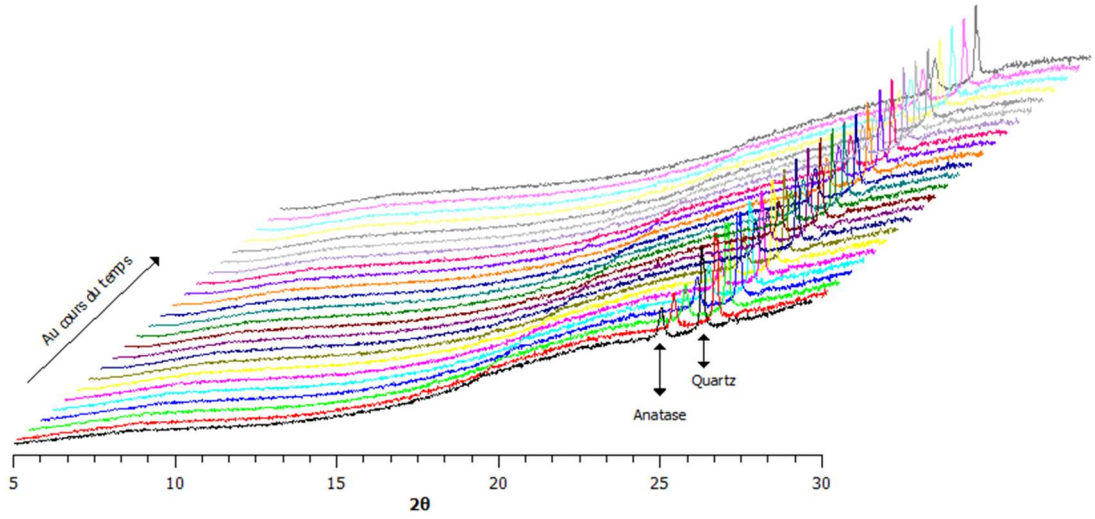


Figure III. 2 : Courbes DRX du suivi de la géopolymérisation in situ du Géo_0-100 à 296 K au cours du temps

L'aire du pic du quartz diminuant au cours du temps, ce dernier a ainsi été utilisé pour suivre la dissolution du métakaolin. Par ailleurs, le dioxyde de titane ne rentrant pas dans la composition du géopolymère, l'aire du pic de l'anatase est utilisée comme référence. La Figure III.3 présente l'aire du pic de quartz normalisée par l'aire du pic d'anatase. L'aire ainsi normalisée diminue dans un premier temps et se stabilise après 10000 s. On en déduit donc qu'au cours de la réaction de géopolymérisation du métakaolin MK_{750} à 296 K, la dissolution a lieu principalement pendant les 10000 premières secondes de l'essai.

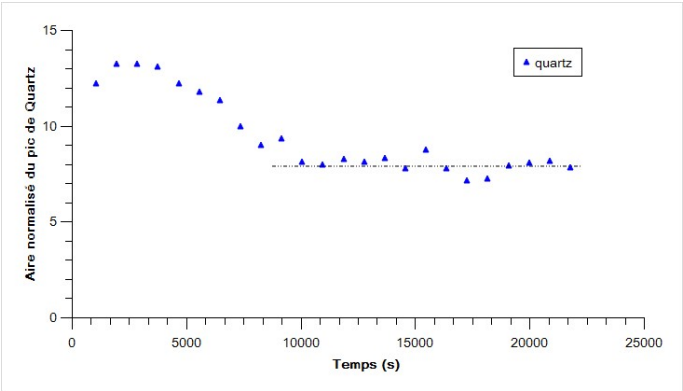


Figure III. 3 : Aire normalisée du pic du quartz par celle du pic de l'anatase en fonction du temps

Toutefois, le métakaolin étant principalement amorphe, le quartz et l'anatase n'en représentent qu'une partie minime. D'après l'analyse de la composition chimique présentée dans le chapitre précédent, le MK_{750} ne contient que 0.865 % massique de TiO_2.

Par ailleurs, la silice amorphe, moins stable au niveau thermodynamique, est plus propice à la dissolution que la silice sous forme cristalline dans le quartz. Cet essai n'est donc pas quantitatif car la proportion de phase cristalline est minime (environ 2%) et elle est plus difficilement dissoute que la silice amorphe. Il reste par contre qualitatif et permet de rendre compte des phénomènes de dissolution les plus lents.

B. Indicateur de la polycondensation

1. Rappel : définition rhéologique du point de gel

La rhéologie et plus particulièrement la mesure de l'évolution des modules dynamiques est une technique adéquate de suivi des réactions de polycondensation tridimensionnelle. Elle permet en particulier de mesurer précisément un point de gel. Différentes techniques sont décrites dans la littérature afin de déterminer le point de gel. Par exemple, le point de gel a été dans un premier temps défini dans la littérature comme étant le point de croisement des courbes de G' et G'' pour une fréquence donnée [7].

Les travaux de Winter et al. [8] ont mis en évidence une relation entre le module de conservation et de perte aux abords du point de gel. G' et G'' suivent une loi puissance du type : $G'(\omega) = A.\omega^n$ et $G''(\omega) = B.\omega^n$.

De par ces relations ainsi que celles de Kronig-Kramers [9], l'expression de la tangente de l' de perte peut être défini par l'équation III.1, avec n l'exposant de relaxation compris entre 0 et 1.

$$tan(\delta) = \frac{G''}{G'} = tan\left(n.\frac{\pi}{2}\right) = \text{constante}$$

Équation III. 1

Le point de gel est défini lorsque les courbes de tan δ se croisent indépendamment de la fréquence de sollicitation.

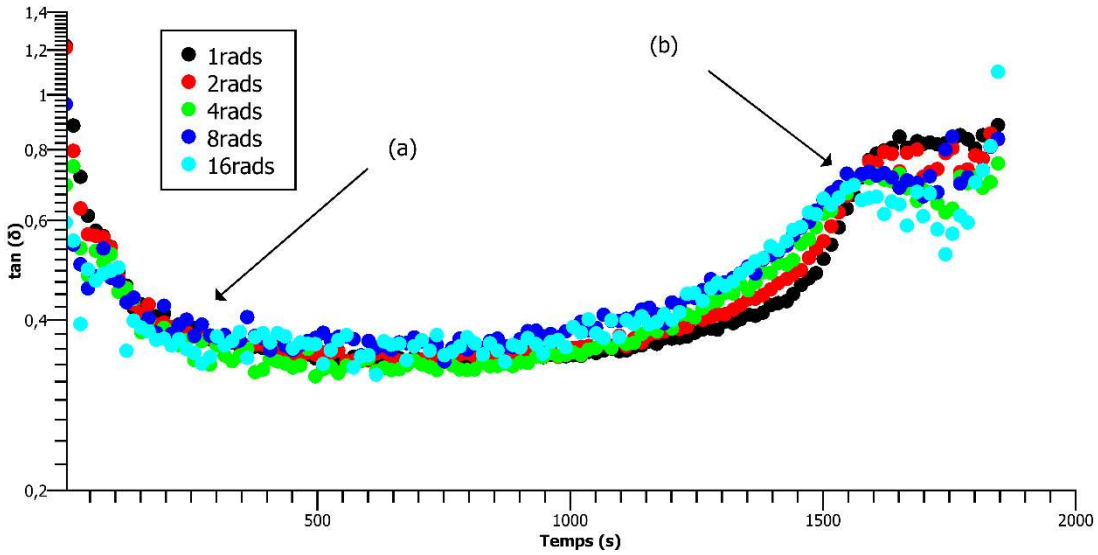


Figure III. 4 : Tan delta du mélange 0-100 à 313 K en fonction du temps obtenu en mode multiwave

L'évolution des modules de pertes au cours du temps pour l'échantillon Géo_0-100 est représentée dans la figure III.4.

Les courbes de tan (δ) se croisent deux fois indépendamment de la fréquence. Le premier croisement noté (a) correspond au moment où les grains de métakaolins partiellement dissous et entourés de gel d'aluminosilicate entrent en contact : il y a alors percolation mécanique. Le second croisement noté (b) correspond au temps de gel, ou encore à la percolation chimique. C'est le moment auquel les oligomères d'aluminosilicates se combinent entre eux et forment un réseau tridimensionnel dans tout le matériau. Le temps de gel mesuré est de 1560 ± 30 s avec tan (δ) = 0.69. L'équation III.1, permet de déterminer un exposant de relaxation n de 0.39.

2. Les étapes de la réaction

Au cours de la réaction, la pâte de géopolymère passe d'un état liquide à solide. Ce changement d'état a été observé dans la littérature par des mesures rhéologiques en suivant l'évolution des modules de conservation (G') et de perte (G'') ou encore la viscosité au cours du temps. La figure III.5 représente l'évolution de G' et G'' au cours du temps. Les courbes peuvent être décomposées en 4 parties. Rouyer et al. ont proposé une dissociation de ces courbes en 5 étapes, la 5^{e} n'étant pas visible sur nos courbes du fait des limites de l'appareil de mesure. La première étape correspond à la dissolution et à la réorganisation des espèces s'accompagnant d'une première augmentation des modules viscoélastiques (1). La seconde étape correspond à la poursuite de la dissolution de la source d'aluminosilicate et à l'oligomérisation avec une croissance plus douce des modules (2). La troisième étape correspond à une période d'incubation avec un accroissement plus rapide du module de perte par rapport au module de conservation (3). La dernière étape (4) est caractéristique de la polycondensation. Elle correspond à l'apparition d'un point de gel démontré par

l'analyse multifréquence : c'est la percolation chimique du système qui se traduit par une augmentation des modules.

La polycondensation est caractérisée par un temps de gel. Pour le Géo_0-100 à base de MK_{750} à 298 K, ce temps de gel est mesuré à 10390 ± 30 s

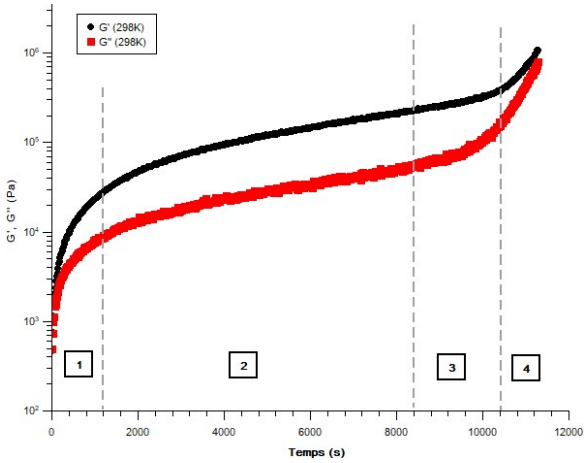


Figure III. 5 : Évolution des modules de conservation et de perte pour le $Géo_{750}$ à 298 K sous une déformation appliquée de 0.05 %.

c. Superposition des phénomènes.

Dans la Figure III.6 sont superposés les suivis de la dissolution et de la polycondensation. Ce graphique souligne la concomitance de ces deux phénomènes. Le temps au bout duquel la dissolution du quartz n'est plus significative correspond au temps de gel du géopolymère. Il est raisonnable de supposer que la percolation du réseau de géopolymère va induire une diminution de la mobilité des espèces alcalines et l'accessibilité du métakaolin par les phénomènes de diffusion pour la poursuite de la dissolution.

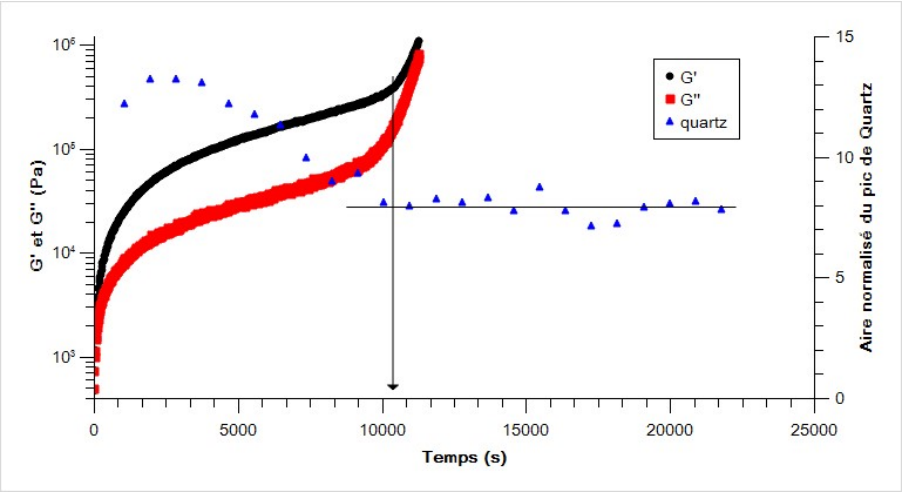


Figure III. 6 : Superposition des courbes de G' et G'' et l'évolution de l'aire normalisée du pic de quartz par rapport à celui de l'anatase obtenu en DRX au cours du temps pour le mélange Geo_0-100 à 298 K.

La Figure III. 7 montre une représentation schématique de la réaction de géopolymérisation basée sur les études de l'hydratation des matériaux cimentaires. Les indices numérotés de 1 à 4 correspondent aux différentes étapes de la géopolymérisation présentées avec le suivi rhéologique [10]–[13]. Au début de l'essai, le mélange est formé d'une suspension de métakaolin dans la solution d'activation. Le système est alors encore dans un état liquide avec un module de perte supérieur au module de conservation. Les grains de métakaolin sont dissous en surface par la solution d'activation libérant des espèces aluminates et silicates dans le milieu. Les espèces se réorganisent et se recombinent en oligomères formant dans un premier temps un gel riche en aluminium [12], [14]. Les grains entourés de gels à leur périphérie entrent en contact et percolent mécaniquement (phase notée a). S'ensuit une réorganisation des espèces dans le gel avec les réactions concomitantes de la dissolution et de la polycondensation. Le système se structure et les modules augmentent jusqu'à la percolation chimique du système avec formation d'un réseau tridimensionnel. Celle-ci est caractérisée par le temps de gel du mélange qui peut être obtenu par le point de la seconde inflexion des modules comme décrit dans le chapitre précédent. Cette percolation chimique (phase notée b) ne marque pas la fin de la réaction de géopolymérisation : le réseau continue à se structurer par la suite. Cependant, la dissolution du MK est ralentie ou arrêtée. L'augmentation de la viscosité du mélange limite la mobilité des espèces et la diffusion des espèces alcalines au sein des grains est limitée par le réseau de géopolymère.

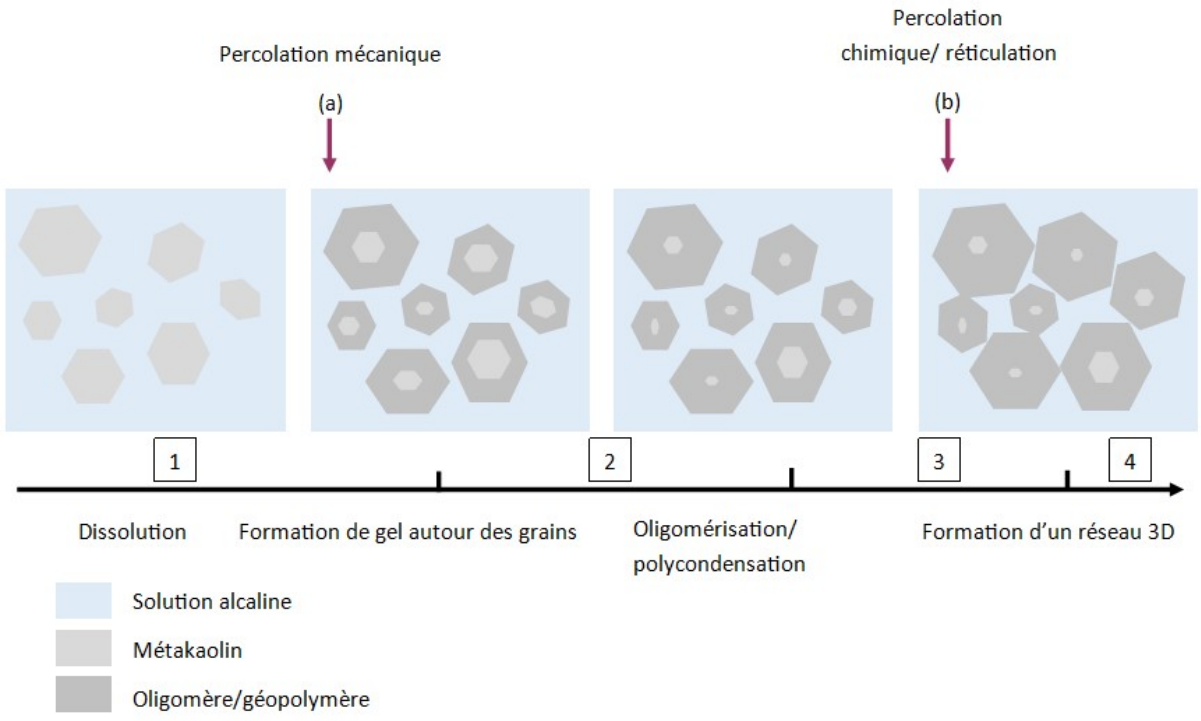


Figure III. 7 : Représentation schématique de la réaction de géopolymérisation.

III. Étude rhéocinétique

A. Influence de la température

Les phénomènes de dissolution et de polycondensation dépendent de la température. Son augmentation va accroitre la mobilité des espèces silicatées présentes dans la solution d'activation et faciliter la dissolution, mais en même temps, accélérer les phénomènes de polycondensation. Dans cette partie de l'étude, le ratio liquide/solide est conservé constant comme le fond les auteurs pour le ratio eau/ciment employé dans les études sur les matériaux cimentaires. Dans cette étude le liquide est une solution d'activation définie par les ratios SiO_2/Na_2O =1.0 et H_2O/Na_2O =11.2.

1. Sur la cinétique de réticulation du géopolymère à base de MK_{750}

Des suivis préliminaires de la réaction de géopolymérisation à base des MK_{1000} et MK_{750} ont montré une différence de cinétique de réaction entre les deux sources d'aluminosilicates. Cette première partie de l'étude utilise seulement le métakaolin MK_{750} nommé Géo_0-100, afin de pouvoir étudier les phénomènes mis en jeu. Le métakaolin est ajouté à la solution d'activation et la composition finale obtenue est : SiO_2/Al_2O_3=3.22 et Na_2O/Al_2O_3= 1.15.

Les suivis rhéocinétiques de la réaction de géopolymérisation du Géo_0-100 ont été réalisés aux températures de 298 K, 313 K et 323 K (Figure III.8). L'évolution des modules élastiques a la même allure quelle que soit la température de l'essai (Figure III.8 a, b, et c) et il est possible de décomposer les courbes selon les 4 étapes détaillées précédemment. La superposition des courbes obtenues sur la Figure III.8d) souligne l'impact de la température sur le temps de gel : plus la température est élevée, plus la durée pour atteindre le temps de gel est court.

La détermination du temps de gel permet de décrire l'état de la réaction et de comparer les cinétiques des réactions entre elles. Ces temps de gel sont reportés dans le Tableau III.1 en fonction de la température de l'essai.

Température de mesure (K)	Temps de gel (s)
298	10390 ± 30
313	1590 ± 30
323	530 ± 30

Tableau III. 1 : Temps de gel en seconde en fonction de la température d'essai du mélange Geo_0-100

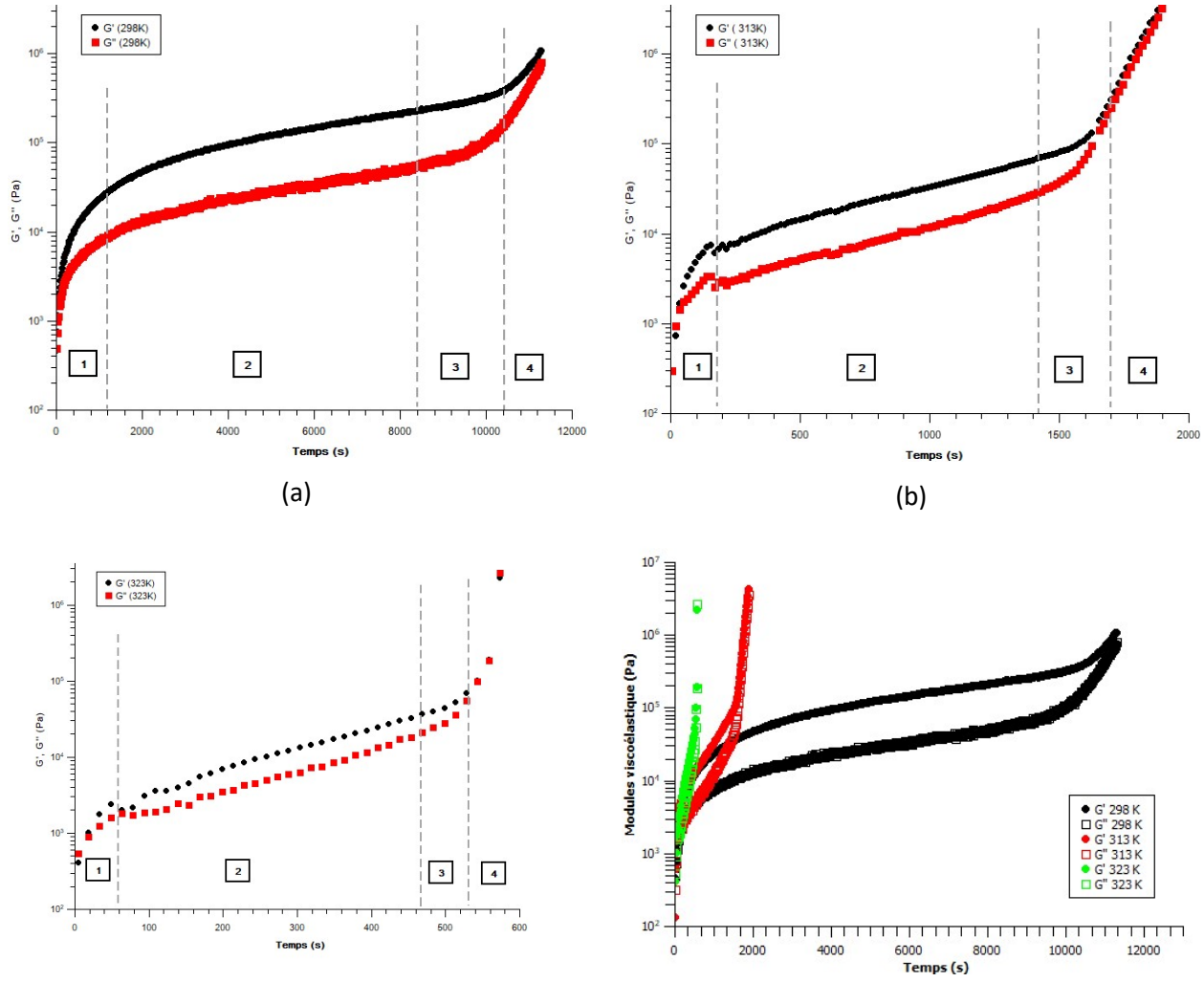


Figure III. 8 : Évolution des modules de G' et G'' en fonction du temps pour les mélanges Geo_0-100 à 298 K (a) , 313 K (b) ,323 K (c) et la superposition des courbes obtenues aux différentes températures (d)

La Figure III.9, représentant le logarithme népérien de l'inverse du temps de gel en fonction de l'inverse de la température, met en évidence la relation entre la température de l'essai et le temps de gel, relation du type loi d'Arrhenius (équation III.2) :

$$\frac{1}{t_{gel}} = A.exp\left(\frac{-Ea}{R.T}\right)$$

Équation III. 2

Avec t_{gel} : temps de gel en s

A : le facteur pré-exponentiel en s^{-1}

E_a : l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}$

R : la constante des gaz parfait : 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

T : la température en Kelvin.

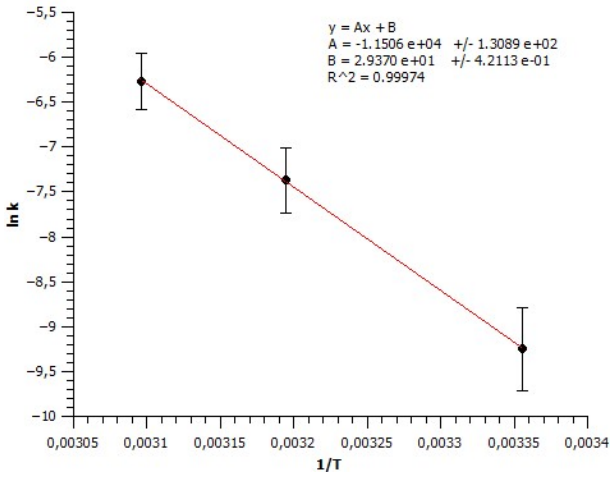


Figure III. 9 : Tracé de la loi d'Arrhenius ln ($1/t_{gel}$) = f(1/T) avec t_{gel} seconde et T la température en Kelvin.

L'énergie d'activation qui en résulte est de 95.6 kJ.mol^{-1}. Celle-ci est du même ordre que celles trouvées dans la littérature : A. Poulesquen obtient une énergie d'activation de 74.5 kJ.mol^{-1} [15] et A. Bourlon de 82 kJ.mol^{-1} [16]. Il est important de souligner que la préparation de l'échantillon, la formulation, ainsi que le traitement mécanique appliqué à la pâte de géopolymère avant le test influent sur le comportement du mélange. Il est ainsi difficile de comparer des valeurs obtenues par différents protocoles de préparations et de mesures.

Les résultats obtenus conduisent à l'équation III.3 qui permet de calculer un temps de gel pour une température donnée :

$$t_{gel} = exp\left(-29.37 + \frac{1.1506*10^4}{T}\right)$$

Équation III. 3

Avec t_{gel}, le temps de gel en seconde et T la température de l'expérience en Kelvin

2. Sur les modules viscoélastiques, application du principe d'équivalence temps-température.

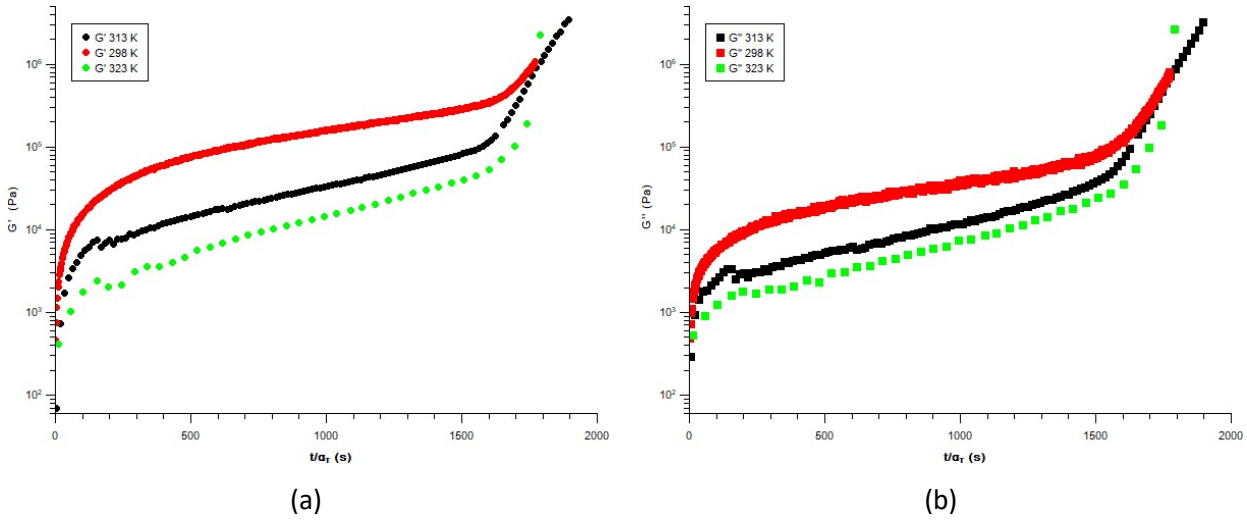
L'évolution des modules de conservations et de pertes du Geo_0-100 est présentée dans la Figure III.8d) pour les températures de 298, 313 et 323 K. Les allures des courbes des modules viscoélastiques sont similaires mais les courbes semblent dilatées sur l'échelle de temps lorsque la température diminue. Un principe similaire à celui de l'équivalence temps-température semble pouvoir s'appliquer. Utilisé initialement pour relier les phénomènes de relaxation dans les matériaux polymères à la température [17], ce principe peut être étendu à d'autres fonctions viscoélastiques [18]. Suivant ce principe d'équivalence temps-température, il est possible de superposer des mesures à toute température sur celles réalisées à une température de référence fixée arbitrairement. L'apport de l'énergie supplémentaire appliquée sous forme d'énergie thermique facilite les mouvements de chaines et des phénomènes devant être observés à un temps donné apparaitront à un temps plus court à plus haute température.

Dans cette étude, la température de référence est fixée à 313K, et le paramètre physique observé en fonction de la température est le temps de gel caractérisé par la seconde montée des modules.

La loi d'Arrhenius (équation III. 4) permet de relier l'énergie d'activation à un coefficient de translation α_T. Celui-ci permet d'ajuster les courbes horizontalement comme présenté dans la figure III.10 :

$$ln\alpha_T = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)$$

Équation III. 4



(a) (b)

Figure III. 10 : G' (a) et G'' (b) en fonction du temps corrigés par le facteur de translation α_T.

Comme pour l'équivalence temps-température classique de la viscoélasticité, la superposition des courbes nécessite également un ajustement des modules par un coefficient de translation vertical. Il est noté β_T et est défini par l'équation III.5. Conventionnellement en viscoélasticité, il prend en compte la modification de la densité du matériau du fait de la variation de température. Dans le cas présent, il pourrait être dû au retrait de l'échantillon au cours des essais. En effet, une augmentation de la force normale mesurée par le rhéomètre indique une contraction des échantillons au cours de la réaction de géopolymérisation. Afin de la compenser, l'entrefer a du parfois être ajusté (diminué) au cours du temps :

$$\beta_{T_G'} = \frac{G'(T_0)}{G'(T_i)} \text{ et } \beta_{T_G''} = \frac{G''(T_0)}{G''(T_i)}$$

Équation III. 5

Le graphique présenté dans la figure III.11 montre la variation de Ln β en fonction de 1000/T. L'énergie d'activation déterminée pour le module de conservation est supérieure à celle du module de perte. Les données concernant les coefficients de translation sont reportées dans le tableau III.2 Une différence des coefficients de translation verticaux pour les modules a été observée dans la littérature pour des systèmes chargés.[19], [20]. L'énergie d'activation plus élevée pour G'' pourrait être imputée au fait que G'' est relié à des interactions dynamiques charge-charge qui se rompent et se créent sous l'effet de la déformation, alors que le module de conservation est lié aux interactions charge-charge permanentes.

T(°K)	α_T	$\beta_{T_G'}$	$\beta_{T_G''}$
298	6.36	0.228	0.371
313	1.00	1.00	1.00
323	0.320	2.14	1.57
E_a (kJ.mol.$^{-1}$)	95.7	72.2	46.6

Tableau III. 2 : Valeurs des coefficients de translations α_T, $\beta_{T_G'}$ et $\beta_{T_G''}$ en fonction de la température et l'énergie d'activation qui en découle

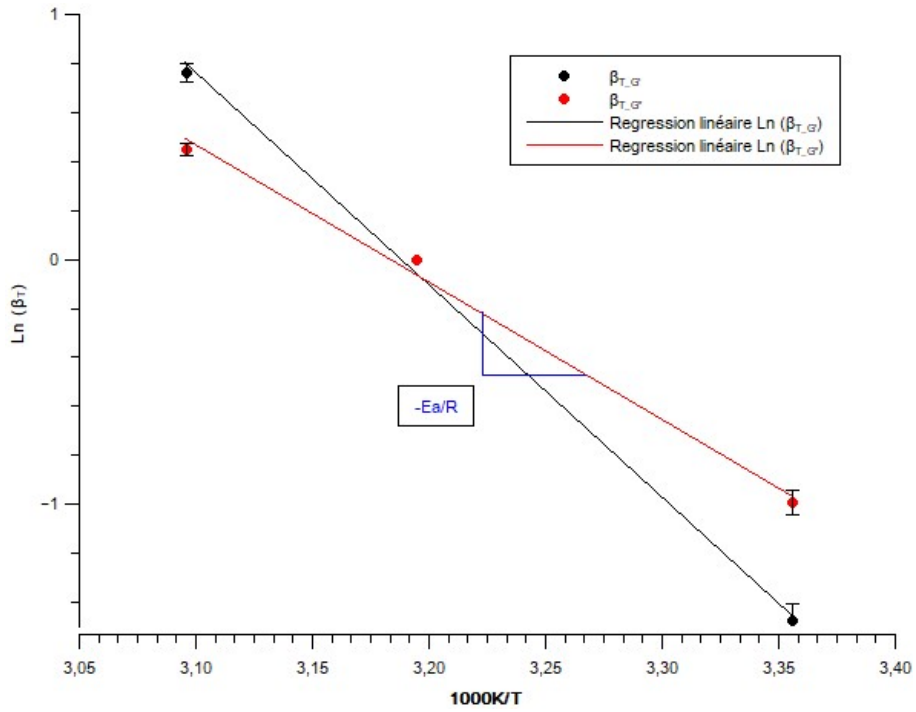


Figure III. 11 : Tracés d'Arrhenius des coefficients de translation horizontaux et verticaux en fonction de l'inverse de la température.

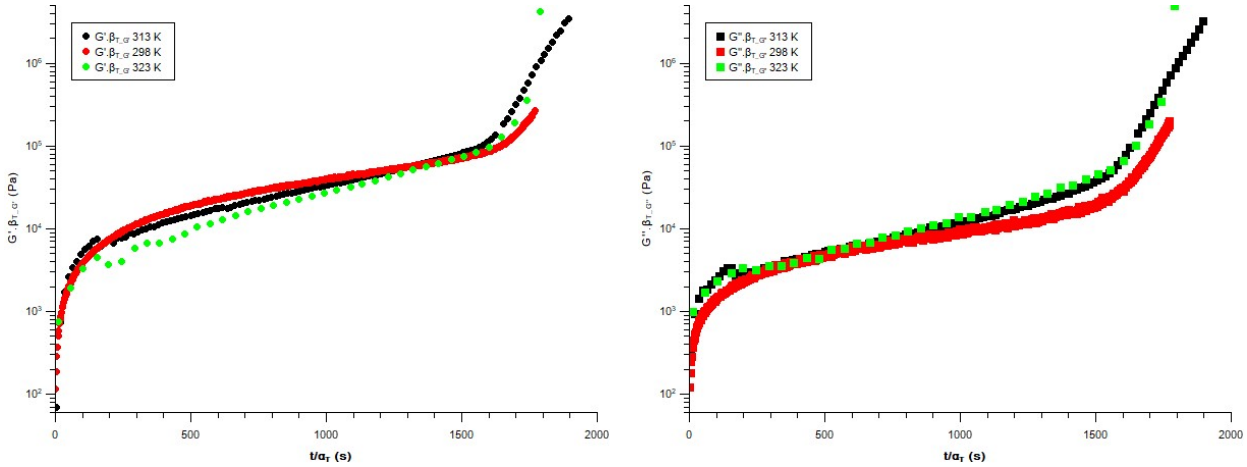
Finalement, les modules de conservation et de pertes sont définis par les équations III.6 et III.7. En appliquant les deux facteurs de translation, les courbes maîtresses de G' et G'' sont obtenues (Figure III.12)

$$G'(t,T_0) = G'\left(\frac{t}{\alpha_T},T_i\right) * \beta_{T_G'}$$

Équation III. 6

$$G''(t,T_0) = G''\left(\frac{t}{\alpha_T},T_i\right) * \beta_{T_G''}$$

Équation III. 7



(a) (b)

Figure III. 12 : Courbes maîtresses de G' (a) et de G''(b), avec la température de référence fixée à 313K.

3. Vérification de la validité du modèle

Dans le but de vérifier la capacité de prédiction du modèle par une comparaison à l'expérience, des essais complémentaires en rhéologie ont été réalisés à 308 K. Le temps de gel pour le mélange Geo_0-100 est calculé selon l'équation III.3 et la valeur théorique obtenue de 2940 s est cohérente avec la valeur expérimentale mesurée à 2960 s ± 30s.

Des coefficients de translation sont calculés à partir des lois d'Arrhenius présentées dans la figure III.11 et de l'équation III.4. L'échelle de temps est ainsi multipliée par le coefficient α_{308K}=1.81 pour dilater l'échelle de temps et les valeurs de G' sont quant à elles divisés par $\beta_{G'_308K}$= 0.60 et les valeurs de G'' par $\beta_{G''_308K}$= 0.70.

Les coefficients de translation ont ainsi permis de calculer les valeurs des modules à 308 K en se basant sur le principe de superposition temps-température. Les valeurs théoriques et expérimentales des modules sont tracées sur le graphique Figure III.13.

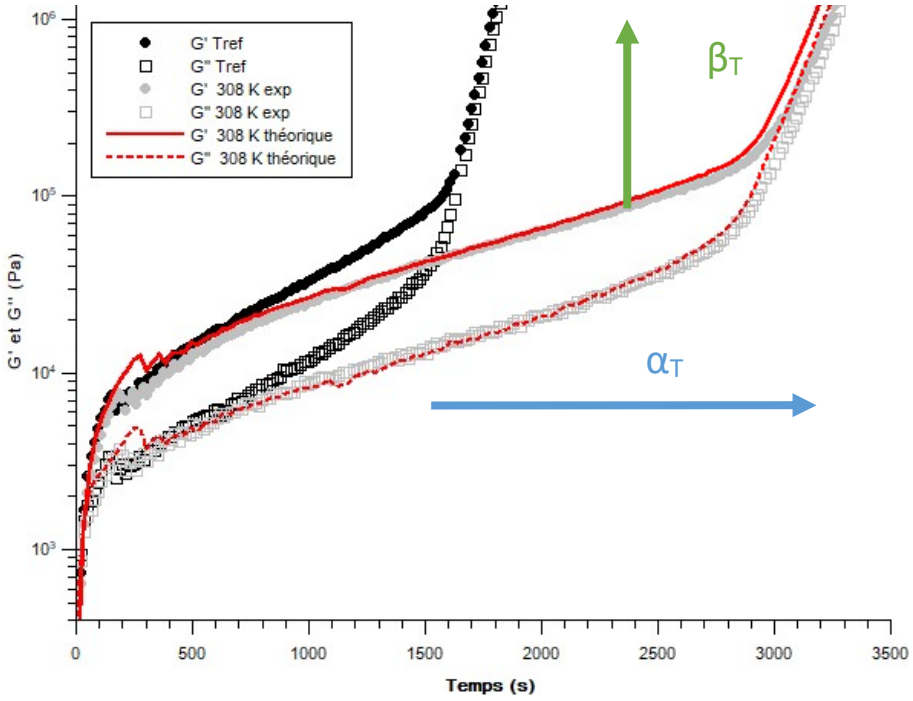


Figure III. 13 : Modules G' et G'' en fonction du temps à la température de référence de 313K(G' ● et G''■), les courbes théoriques obtenues par les équations prédictives (G' — et G'' - - -)et expérimentales à 308 K (G' ● et G''■),.

Les résultats montrent que les prédictions du modèle sont excellentes et prouvent que la température influence de manière prévisible le temps de gel. Il est également possible d'estimer les temps de gel de la formulation 0-100 ou les modules à un temps donné et ce pour des températures dans la gamme étudiée. Par contre, des essais réalisés à 333 K, à laquelle la réaction est extrêmement rapide montrent les limites du modèle.

B. Influence de la composition en aluminosilicate

Des essais préliminaires en étuve ont montré des différences significatives de réactivité des deux métakaolins utilisés au cours de cette étude. Pour le mélange de géopolymère à base de MK_{1000} on n'observe pas de réticulation ni de point de gel dans les conditions d'essais en rhéologie même au bout de 12h à 333K. Le métakaolin MK_{1000} est peu réactif : ce mélange n'est ainsi pas étudié par rhéologie. A l'opposé, le métakaolin MK_{750} a un temps de gel très court à 333 K. Aussi, cette partie se propose d'étudier l'influence des proportions du mélange des deux métakaolins MK_{1000} et de MK_{750} sur le temps de gel. Le tableau III.3 répertorie la nomenclature utilisée pour les géopolymères à base de mélange de MK_{1000} et MK_{750} selon leur composition massique. Comme pour la géopolymérisation du MK_{750} seul, les géopolymères, avec pour source d'aluminosilicate des mélanges de MK_{1000} et MK_{750}, ont été étudiées en rhéocinétique. L'objectif est de prédire le comportement du géopolymère au cours du temps en fonction de la composition et en particulier le temps de gel.

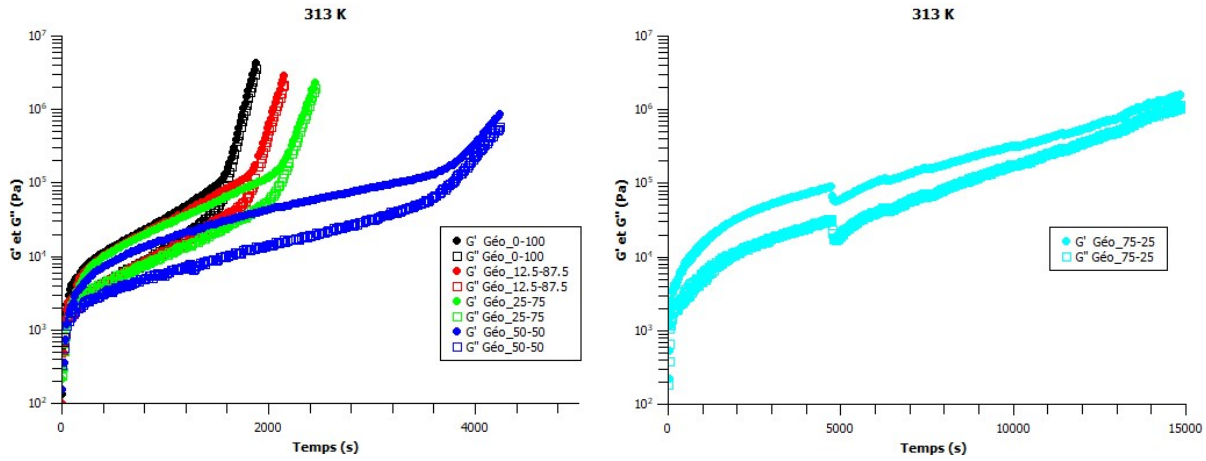
Nomenclature	%w MK_{1000}	%w MK_{750}	Fraction volumique de φ_{750}
Géo_100-0	100	0	0
Géo_75-25	75	25	0.25
Géo_50-50	50	50	0.5
Géo_25-75	25	75	0.75
Géo_12.5-87.5	12.5	87.5	0.875

Tableau III. 3 Composition des mélanges de géopolymères

1. Sur le temps de gel

Les évolutions des modules de conservation et de perte sont présentées dans la Figure III.14. La figure III.14(a) montre que le comportement des échantillons contenant jusqu'à 50 % massique de MK_{750} est similaire.

L'allure de l'évolution des modules pour le Géo_75-25 est différente (Figure III.14 (b)). La seconde augmentation rapide des modules, caractéristique de la réticulation du mélange, est absente à 313 K, même si l'écart entre le module de conservation et le module de perte diminue au cours du temps.



(a) (b)

Figure III. 14 : Évolution de G' et G'' au cours du temps des mélanges (a) Géo_0-100, Géo_12.5-87.5, Géo_25-75 et Géo_50-50, et (b) du mélange Géo_75-25 à 313 K

L'aspect de l'échantillon Géo_75-25 à la fin de la mesure confirme l'absence de réticulation : l'échantillon reste sous forme de pâte et ne forme pas une pastille solide.

Cette étude rhéologique des pâtes de géopolymère avec un mélange des deux aluminosilicates montre que les échantillons suivent le comportement du mélange 0-100 jusqu'à un ratio φ_{750} de 0.5. En deçà, le comportement du MK_{1000} prédomine avec une absence de réticulation à 313 K.

Comme prévu, l'ajout du MK_{1000} permet de modifier le temps de gel en l'augmentant. Cet effet doit être quantifié afin de prédire le comportement et la réticulation des mélanges de géopolymère à base de métakaolin MK_{750} et MK_{1000}.

2. Mise en évidence d'un seuil de percolation

Au sein d'un réseau dans lequel une proportion Φ de sites ou de liens participent à la connectivité, le seuil de percolation Φ_c se définit comme la concentration critique à laquelle un amas de taille infinie apparaît dans un réseau de taille infini. En dessous de cette valeur, les amas ne sont pas interconnectés.

Dans le cas de cette étude, le seuil critique de percolation correspond ainsi à une quantité limite de MK_{750} nécessaire dans le mélange afin qu'il y ait percolation chimique dans le matériau. Le graphique présenté dans la Figure III.15 montre l'évolution de l'inverse du temps de gel en fonction de la fraction volumique.

Il est possible d'ajuster une courbe de tendance afin de mettre en évidence la relation entre le temps de gel et la fraction volumique en MK_{750} (φ). Cette courbe (en rouge sur la Figure III.15) est du type :

$$\frac{1}{t_{gel}} = A.(\varphi - \varphi_c)^{\alpha} \qquad \text{lorsque } \varphi > \varphi_c$$

Equation III. 8

$$\text{et} \qquad \frac{1}{t_{gel}} \to 0 \qquad \text{lorsque } \varphi < \varphi_c$$

Equation III. 9

La fraction volumique critique φ_c et les paramètre ajustables A et α sont déterminés par minimisation. La Figure III.15 met bien en évidence le seuil de percolation.

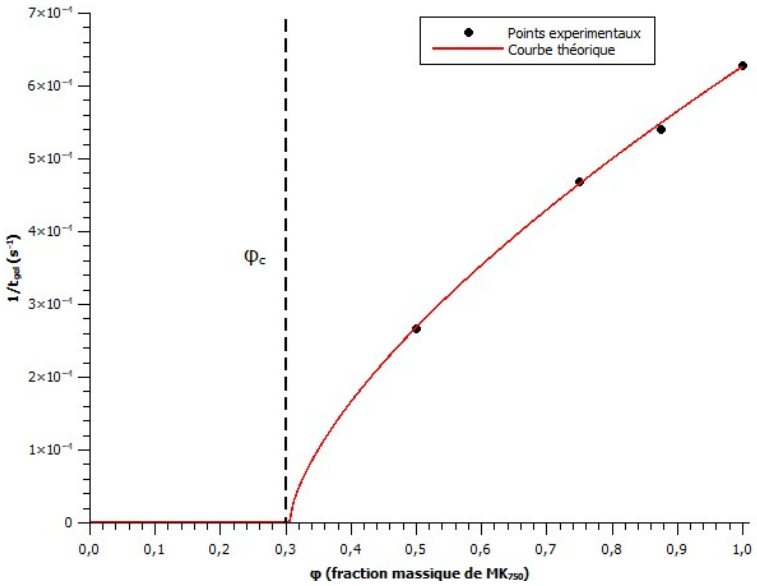


Figure III. 15 : Temps de gel en fonction de la fraction massique en MK_{750} et seuil de percolation.

Le seuil de percolation critique (φ_c) est défini comme étant la fraction massique critique en dessous de laquelle il n'y a pas de percolation des espèces oligomères du milieu et donc pas de réticulation du géopolymère, la valeur obtenue pas minimisation est de 0.306.

Les résultats obtenus avec le mélange Geo_75-25, à savoir un temps de gel non observable dans les conditions de l'expérience à 313 K, sont cohérents puisque la fraction volumique en MK_{750} est inférieure au seuil critique pour cette formulation. Le temps de gel devrait tendre vers des temps très longs à 313 K.

C. Influence simultanée de la température et de la composition.

1. Sur les temps de gel

La suite de l'étude rhéocinétique a été menée sur les géopolymères à base de métakaolin MK_{1000} et MK_{750} en faisant varier la température de 298K à 323K.

L'observation de la variation des modules de ces différents mélanges montre que pour une composition allant jusqu'à 50% en MK_{750}, les mêmes phénomènes que ceux observés à la température de 313K sont visibles. En effet, en dehors de la formulation Géo75-25, les échantillons présentent des courbes de G ' et G'' d'allures similaires avec une seconde augmentation des modules caractéristique de la percolation chimique. Les mesures sur la formulation Géo 75-25 sont également réalisées à 333K afin de vérifier si une température plus élevée provoque la gélification chimique.

Sur la figure III.16, est présentée l'évolution des modules G' et G'' en fonction du temps pour les températures de 313 K, 323 K et 333 K pour ce mélange. L'absence de la seconde croissance des modules montre que ce mélange a une cinétique de réaction différente par rapport au Géo_0-100. Aucune gélification n'a été observée sur cette formulation quelle que soit la température.

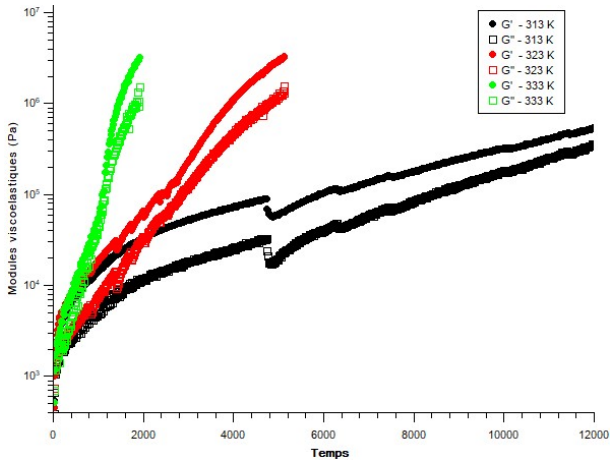


Figure III. 16 : Évolution de G' et G'' au cours du temps du mélanges Géo_75-25 à 313 K, 323 K et 333 K

Le tableau III.4 répertorie les temps de gel (exprimés en seconde) pour chaque composition du système réactif en fonction de la température de l'essai. Quelle que soit la température, l'ajout de MK_{1000} permet d'augmenter le temps de gel, en jouant un rôle de diluant.

	298 K	**308 K**	**313 K**	**323 K**
Géo_0-100	10390 ± 30s	2960 ± 30s	1590 ± 30s	530± 30s
Géo_12.5-87.5	11930 ± 30s	3300 ± 30s	1850 ± 30s	570 ± 30s
Géo_25-75	NC	3890 ± 30s	2130 ± 30s	660 ± 30s
Géo_50-50	NC	6090 ± 30s	3750 ± 30s	1020 ± 30s

Tableau III. 4 : Récapitulatif des temps de gel en seconde pour chaque mélange à diverses températures

L'influence de la température sur l'évolution des modules au cours du temps a été mis en évidence dans la partie III.A.2 avec l'établissement d'une courbe maitresse à 313 K pour le mélange Géo_0-100 (Figure III.12).

Les courbes présentées dans la Figure III.16 sont similaires mais semblent dilatées sur l'échelle du temps lorsque la fraction volumique de MK_{750} diminue. Un nouveau coefficient de translation $\varepsilon_{313\,K}$ est introduit et est défini par :

$$\varepsilon_{313K} = \frac{t_{gel_{ref}}}{t_{gel}}$$

Equation III. 10

Avec t_{gel} et t_{gel_ref} s'exprimant en seconde et t_{gel_ref} étant le temps de gel du mélange Géo_0-100 utilisé comme référence. Les coefficients calculés sont reportés dans le Tableau III.5.

Mélange	Géo_0-100	Géo_12.5-87.5	Géo_25-75	Géo_50-50
$\varepsilon_{313\,K}$	1.00	0.86	0.75	0.42

Tableau III. 5 : Coefficients de translation horizontale pour les différents mélanges à 313 K par rapport au mélange de référence : le Géo_0-100

Les coefficients de translations sont appliqués sur l'échelle du temps et la Figure III.17 présentent la superposition des modules de la référence avec les mélanges Geo_12.5-87.5 et Géo_25-75. Ces courbes montrent que l'ajout du MK_{1000} dans la formulation jusqu'à 50% modifie la cinétique globale de la réaction en ralentissant la formation du réseau de géopolymère. Le temps de gel augmente mais les modules restent similaires.

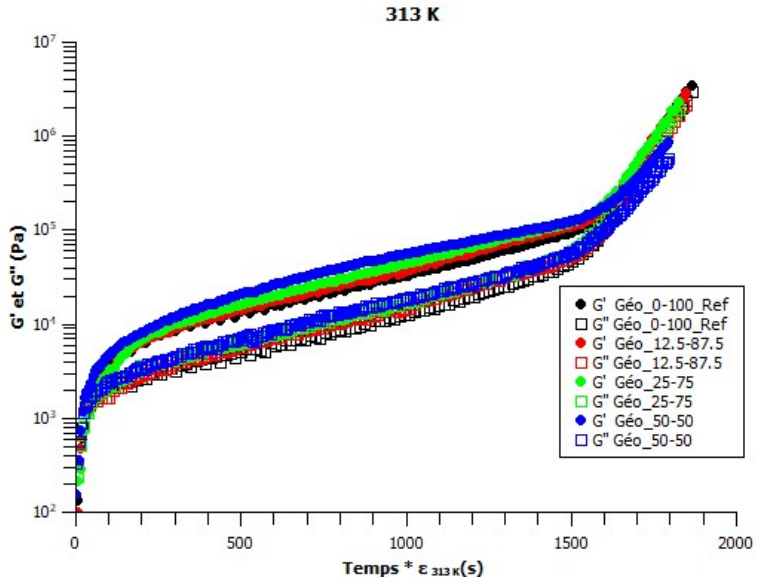


Figure III. 17 : Superposition des modules G' et G'' pour les mélanges Géo_0-100, Géo_12.5-87.5 et Géo_25-75 et Géo _50-50 avec l'application du coefficient de translation $\varepsilon_{313\,K}$

2. Modèle de prédiction du temps de gel

Le comportement du système réactif diffère en fonction de la température et de la composition. L'évolution de la cinétique globale suit une loi d'Arrhenius pour les mélanges de métakaolins 12.5-87.5, 25-75, 50-50 et 75-25. À partir des temps de gel de chacun des mélanges en fonction de la température, il a été possible de calculer les énergies d'activation des mélanges. Les valeurs sont reportées dans le tableau III.6.

	Géo_0-100	Géo_12.5-87.5	Géo_25-75	Géo_50-50
Ea (kJ.mol^{-1})	95.7	97.2	98.0	100.1
Ln(A) (A en s^{-1})	29.37	29.86	30.00	30.31

Tableau III. 6 : Temps de gel et paramètres des lois d'Arrhenius en fonction de la température et des mélanges

L'énergie d'activation de la réaction de géopolymérisation augmente avec le taux de MK_{1000}. Cela était prévisible puisque le MK_{1000} est moins réactif. Ainsi, il faut apporter plus d'énergie afin que la réaction de géopolymérisation puisse se faire.

A partir de ces paramètres, il a été possible de redéfinir les paramètres A et Ea comme des fonctions dépendant de ϕ : la fraction volumique de MK_{750}. Ces deux fonctions, combinées avec l'équation d'Arrhenius (Équation III.2), permettent de définir une loi de prédiction du temps de gel en fonction de la composition et de la température décrite par l'équation III.11.

$$t_{gel}(\varphi, T) = \frac{1}{A(\varphi) * exp\left(\frac{-E_a(\varphi)}{R.T}\right)}$$

Équation III. 11

Les fonctions A(ϕ) et E_a(ϕ) sont définies par des expressions empiriques :

$$A(\varphi) = -1.46.10^{13}\varphi^2 + 4.67.10^{12}\varphi + 1.59.10^{13}$$

et

$$E_a(\varphi) = -4266.4\varphi^2 - 2212.9\varphi + 102230$$

Le graphique tridimensionnel ci-dessous, Figure III.18, représente le modèle de prédiction du temps de gel en fonction des paramètres ϕ et T pour une gamme de mélange de MK_{750}/MK_{1000} et sur la plage de température allant de 298 K à 323 K. Le maillage en bleu clair correspond aux différents temps de gel calculés par le modèle et les points en noirs correspondent aux points expérimentaux.

A titre d'exemple, pour une température de 308 K et une composition ϕ = 0.875, le temps de gel théorique est de 3080 s et expérimentalement le temps obtenu est de 3300 ± 30s ce qui correspond à une erreur de 7% sur la prédiction. Ce modèle permet donc de prédire de façon fiable le temps de gel.

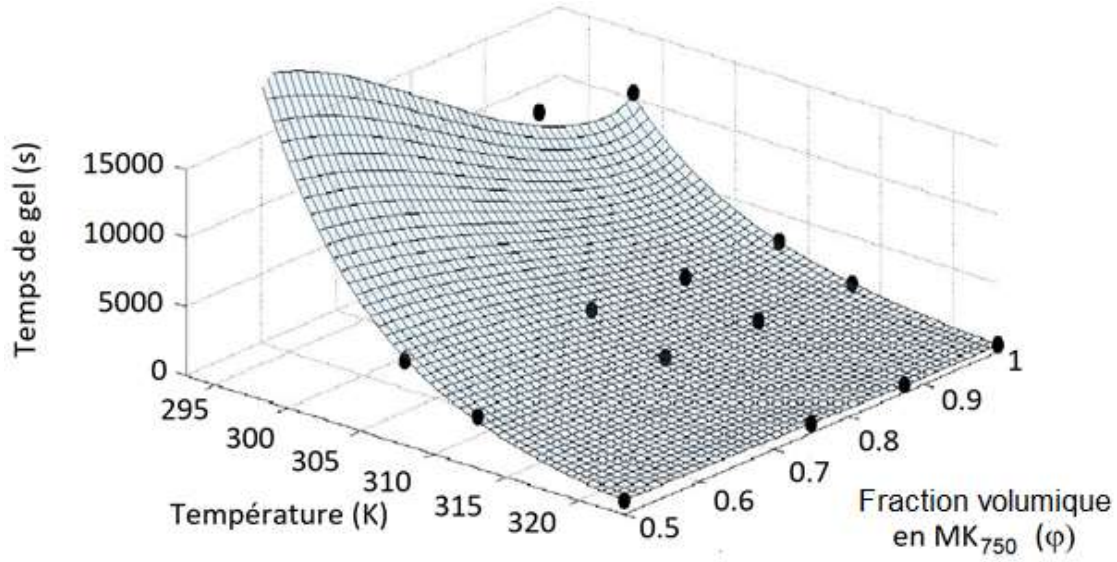


Figure III. 18 : Valeurs expérimentales (•) et théoriques du temps de gel en fonction de la température et de la fraction volumique en MK_{750}

IV. Modélisations des mécanismes mis en jeu

A. Mise en évidence d'un réseau fractal

Les travaux de Mathukumar [21] ont montré qu'il était possible de relier l'exposant de relaxation à la dimension fractale. Celui-ci a été calculé dans la partie II.B.1 à l'aide des mesures rhéologique dans le mode multifréquence.

Lorsque le volume exclue est écranté, la relation est :

$$n = \frac{d(d+2-2d_f)}{2(d+2-d_f)}$$

Equation III. 12

Avec n l'exposant de relaxation, d la dimension de l'espace dans lequel est créé le réseau et d_f la dimension fractale.

Dans un espace à 3 dimensions, d = 3, la dimension fractale d_f peut se définir selon l'équation III.13

$$d_f = \frac{5(3-2n)}{2(3-n)}$$

Equation III. 13

La dimension fractale obtenue, par l'équation III.13, au moment de la percolation chimique est de 2.1. Cette valeur concorde avec celle obtenue dans la littérature pour des géopolymères à base de métakaolin [11], [22]. La dimension fractale comprise entre 2 et 3 montre que le réseau comporte des zones non réticulées. Les oligomères continuent de polycondenser et de s'intégrer au réseau tridimensionnel.

Ainsi, la réaction de géopolymérisation se poursuit après le point de gel. Au moment de la percolation chimique, les oligomères présents dans l'environnement des grains de métakaolin se connectent pour créer un réseau tridimensionnel dans l'ensemble du volume du matériau. L'évolution de la fraction volumique occupée par le métakaolin et les oligomères au cours du temps est liée à la percolation chimique. Un modèle de prédiction théorique sera détaillé dans la partie suivante afin de modéliser les phénomènes de percolation liés à la fraction volumique des entités présentes dans le mélange.

B. Modèle de prédiction de la fraction volumique intégrant la notion de percolation et de prédiction des modules mécaniques.

1. Le modèle de Takayanagi

Au début de la réaction de géopolymérisation, différents phénomènes de dissolution et de polycondensation entrent en jeu. Au temps court, le métakaolin va être dissout par la solution d'activation. Les grains de métakaolin vont être entourés d'un gel d'aluminosilicate pouvant être assimilés à des sphères qui vont rentrer en contact, c'est la percolation physique des grains.

Le modèle série-parallèle de Takayanagi permet de décrire un système phase souple - phase rigide. La phase rigide est dans ce cas représentée par les grains de métakaolins au cours de la réaction de géopolymérisation (phase dispersée), et la phase souple par la solution d'activation (matrice). Ouali et al. intègre [23], [24] la notion de percolation dans le modèle. Les paramètres ψ caractéristiques de la phase percolante (le réseau de géopolymère formé dans le cas de cette étude), et φ, la fraction volumique de la charge, définissent le système. Le modèle est schématisé dans la figure III.19.

Ce modèle est utilisé afin de prédire les propriétés mécaniques d'un matériau composite et peut s'appliquer à la pâte de géopolymère, en faisant varier la fraction volumique de la charge au sein de la matrice au cours du temps. Dans cette étude, ce modèle est employé afin de prédire l'évolution de la fraction volumique à partir du module de cisaillement du composite au cours de la réaction de géopolymérisation.

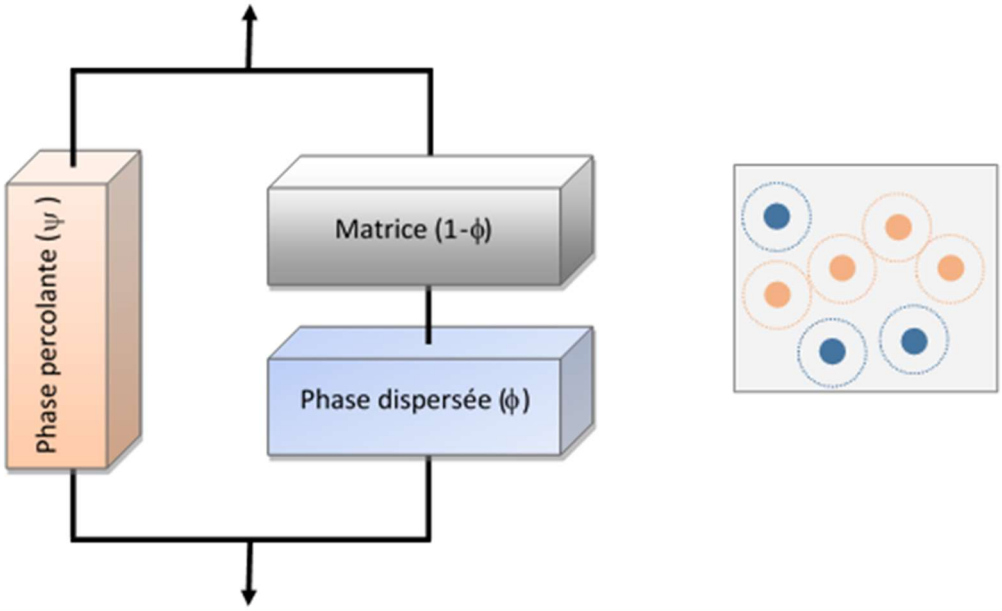


Figure III. 19: Représentation du modèle en série parallèle proposé par Takayanagi étendu par Ouali pour des systèmes biphasés comportant une matrice et une phase dispersée formant un réseau percolant. Les particules bleues correspondant à la phase dispersée et les particules orange à la phase percolante

Le module du composite noté G_c peut être défini, comme dans l'équation III.14, en fonction de la fraction volumique de la charge (φ), la fraction de la phase percolante (ψ) ainsi que des modules de la phase souple ou matrice (G_s) et de la phase rigide ou charge (G_r).

$$G_c = \frac{(1-2\psi+\psi\varphi)G_sG_r+(1-\varphi)\psi G_r^2}{(1-\varphi)G_r+(\varphi-\psi)G_s}$$

Équation III. 14

La fonction ψ est définie par l'équation III.15 avec φ_C la fraction volumique critique des grains de métakaolin partiellement dissous à laquelle apparait le phénomène de percolation physique entre eux, et ε l'exposant critique. Pour un réseau tridimensionnel, ε vaut 0.41 [25], [26]. Cette valeur donnée dans la littérature est proche de la valeur de l'exposant de relaxation n = 0.39 calculé dans la partie II.B.1.

$$\begin{cases} \psi = 0 & si \quad \varphi < \varphi_C \\ \psi = \varphi\left(\frac{\varphi-\varphi_c}{1-\varphi_c}\right)^{\varepsilon} & si \quad \varphi > \varphi_C \end{cases}$$

Équation III. 15

Dans le cas présent, G_S correspond au module de la phase souple, ou la matrice, c'est-à-dire la solution d'activation. Le module de celle-ci est négligeable par rapport à celle du métakaolin ou du géopolymère. Avec $G_S \approx 0$, l'équation III.14 se simplifie, et la fonction ψ peut se déterminer expérimentalement par l'équation III.16.

$$\psi_{experimental} = \frac{G_C}{G_r}$$

Équation III. 16

Dans cette partie, seule la formulation de géopolymère à base de MK_{750} est traitée. Les masses volumiques de la solution d'activation à 313 K et du MK_{750} sont mesurées à l'aide d'un pycnomètre. Ainsi, la fraction volumique φ_0 des mélanges vaut 0.25 au début des essais.

2. Hypothèse d'une variation linéaire de la fraction volumique au cours du temps

La première hypothèse étudiée est que la fraction volumique φ évolue linéairement au cours du temps pour atteindre la valeur de 1 au moment de la percolation chimique, c'est-à dire quand le système est entièrement occupé par le réseau de géopolymère.

Le graphique suivant III.21 représente la fonction φ théorique définie par l'équation III.17, et la fonction ψ expérimentale décrite par l'équation III.16.

$$\varphi_{théorique} \propto t \text{ avec } \begin{cases} \varphi_{(t=0)} = \varphi_0 \\ \varphi_{(tgel)} = 1 \end{cases}$$

Équation III. 17

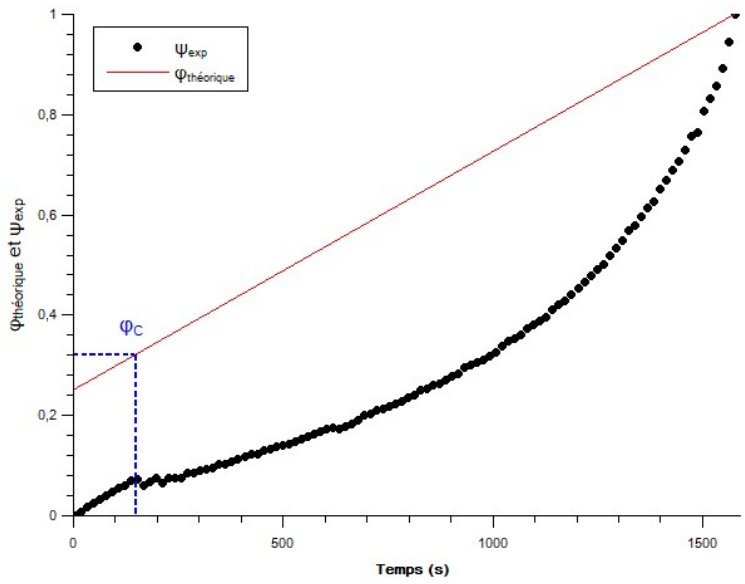


Figure III. 20: Évolution linéaire de la fraction volumique et de la fonction de la fonction $\psi=G_C/G_R$ au cours du temps. Données obtenues pour le Géo_100-0 à 313K avec G_R=103MPa.

L'évolution de la fonction ψ met en évidence deux phénomènes distincts. En s'appuyant sur les courbes rhéologiques précédemment étudiées, le premier phénomène correspond au réarrangement des espèces aluminosilicates dans le milieu et à la dissolution. Au contact de la solution d'activation, les grains de métakaolin vont commencer à se dissoudre au niveau de leurs surfaces. Des espèces aluminosilicatés sont alors libérées dans le milieu et se réorganisent pour former un gel autour des grains. Le système s'organise, les modules augmentent ainsi que la fonction ψ. ψ croit linéairement en fonction du temps dans un premier temps. Il y a ensuite agglomération des grains suivi d'une croissance non linéaire de la fonction ψ. Ce point d'inflexion permet de définir un seuil de percolation φ_C de 0.32 à partir duquel les phénomènes mis en jeu au cours de la réaction de géopolymérisation changent. À partir de φ_C, les grains de métakaolin entourés de gel d'aluminosilicate entrent en contact : c'est la percolation physique.

Selon la définition du modèle de Takayanagi (Equation III.15), aux temps courts, lorsque la fraction volumique n'a pas encore atteint la valeur seuil de percolation physique, ψ est nulle. L'équation III.16 est modifiée en prenant en compte les ratios G_C/G_R mesurés au temps de gel (t_{gel}≈150s) et au temps de percolation physique ($t_{percolation}$ ≈ 1580s) afin de répondre à ce critère, la relation devient l'équation III.18:

$$\psi'_{exp} = \frac{\frac{Gc}{Gr} - \left(\frac{Gc}{Gr}\right)_{tperc}}{\left(\frac{Gc}{Gr}\right)_{tgel} - \left(\frac{Gc}{Gr}\right)_{tperc}}$$

Équation III. 18

Les fonctions ψ et ψ' expérimentales obtenues à partir des équations III.16 et III.18 sont représentées en gris sur la figure III.21. En bleu, est tracée la courbe de $\psi_{modélisée}$ calculée à partir de l'équation III.15 et des valeurs de $\varphi_{théorique}$ linéaire. Les différences entre les courbes expérimentales et obtenues à l'aide du modèle montrent que l'évolution de la fraction volumique occupée par les espèces aluminosilicatées n'est pas linéaire au cours du temps. Les hypothèses ont dû être remises en cause et le modèle en résultant est décrit par la suite.

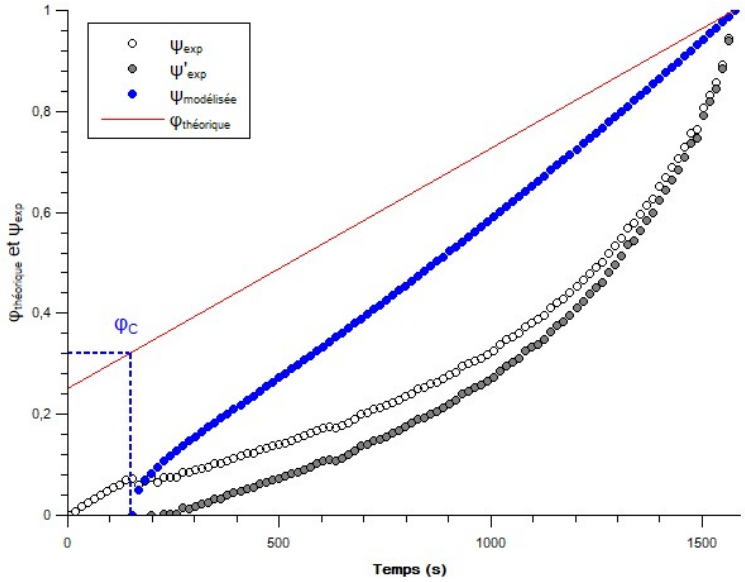


Figure III. 21 : Représentation de la fraction volumique φ, des fonctions ψ_{exp} (o) et ψ'_{exp} (•) obtenues par les données expérimentales et $\psi_{modélisée}$ (•) en fonction du temps

3. Hypothèse d'une variation linéaire entre le temps et le rayon des sphères de dissolution

Les gels issus de la dissolution du métakaolin par la solution d'activation se trouvent autours des grains de métakaolin. Ces gels sont assimilés à des sphères ayant pour centre les grains de métakaolin. Une autre hypothèse serait plutôt que la variation de la fraction volumique dépend de la variation de volume de ces sphères. Si le rayon des sphères évolue linéairement au cours du temps, alors le volume est proportionnel au cube du rayon et donc au cube du temps.

$$\varphi_{théorique} \propto t^3 \text{ avec } \begin{cases} \varphi_{(tpercolation)} = \varphi_c \\ \varphi_{(tgel)} = 1 \end{cases}$$

Équation III. 19

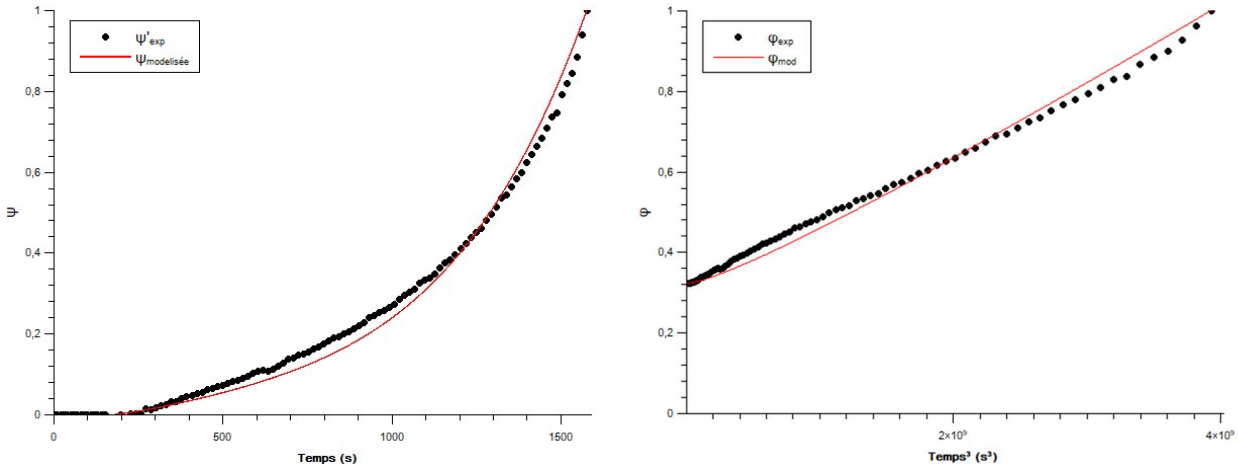
L'expression de la fraction volumique théorique est :

$$\varphi = \varphi_C + (1 - \varphi_C) * \left(\frac{t - t_{percoltion}}{t_{gel} - t_{percoltion}}\right)^3$$

Équation III. 20

Sur le graphique (a) de la figure III.22, sont représentées en noir, la fonction ψ calculée à partir des données rhéologiques ainsi que de l'équation III.18, et en rouge, la fonction ψ modélisée à partir de l'équation III.15. La valeur de fraction volumique critique utilisée est la valeur empirique $\varphi_C = 0.32$ déterminée précédemment. Le coefficient de corrélation entre la fonction ψ expérimentale et celle calculée à partir de l'équation III.13 et III.18 est de 0.98.

Sur le graphique (b), sont représentées les variations de la fraction volumique en fonction du temps au cube, calculée à partir de l'équation III.20 en noir et de l'équation III.19 en rouge. De même que pour les fonctions ψ, il y a un coefficient de corrélation de 0.98 entre les deux courbes. Cela permet de valider la seconde hypothèse selon laquelle la variation du rayon des sphères est linéaire au cours du temps et celle de la fraction volumique est proportionnelle au cube du temps.



(a) (b)

Figure III. 22 : Tracé des fonctions ψ ' expérimentale et ψ calculée à partir de la fonction modélisée de la fraction volumique (a) et fraction volumique expérimentale et modélisée en fonction du temps au cube (b)

Ces résultats permettent de valider le modèle en série-parallèle de Takayanagi. La pâte de géopolymère peut être considérée comme un matériau composite constitué d'une suspension de charges inorganiques, le métakaolin, dans une matrice. Les modules mesurés au cours du temps reflètent la contribution du réseau d'oligomères en formation qui mènent à terme à la constitution du réseau de géopolymère. La fraction volumique occupée par les oligomères autour des grains de métakaolin augmente en raison du cube du temps. Les rayons augmentent linéairement dans trois dimensions. Cette croissance tridimensionnelle est également soulignée dans les travaux de Prune Steins [27]. Par le biais d'analyses de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), elle décrit les phénomènes mis en jeu lors de la géopolymérisation qui peuvent être assimilés à des mécanismes de nucléation et de croissance décrits par Avrami [28]. Cette croissance tridimensionnelle du géopolymère correspond à une agrégation des oligomères sur les « germes » de géopolymère.

c. Mécanisme envisagé

La réaction de géopolymérisation a été étudiée par le biais de différentes techniques d'analyses et de modèles. Les résultats obtenus et les données dans la littérature permettent d'envisager un mécanisme de la réaction de géopolymérisation présentée dans la figure III.23. Les analyses DRX ont montré que la dissolution débute dès le mélange de la solution d'activation et du métakaolin (1). Le mélange peut être assimilé à un matériau composite constitué de charges inorganiques en suspension dans une matrice liquide. La pâte initiale est une solution semi-diluée de particules non browniennes et non déformables (métakaolin) dans un liquide newtonien (solution d'activation alcaline). En rhéologie, aux temps courts (< 300s), l'augmentation des modules de conservation et de perte traduit une réorganisation des espèces aluminosilicatés dissoutes en un gel riche en aluminium et leurs interactions avec les grains de metakaolin [10], [12], [14]. A. Favier et al. soulignent qu'il est peu probable qu'il y ait des interactions colloïdales sans contact (de type Van Der Waals et électrostatiques) entre les grains de métakaolin puisque ce sont des argiles déshydroxylées et que les silicates anioniques ont une action défloculante. Selon le modèle de Takayanagi, ces gels sont assimilables à des sphères autour des grains de métakaolin qui, lorsqu'elles entrent en contact, génèrent le comportement élastique initial de la pâte : il s'agit d'une percolation mécanique d'éléments (métakaolin, aluminosilicates) à l'échelle mésoscopique (2).

Les aluminosilicates polycondensent et forment des oligomères de plus en plus grands générant une augmentation des modules (3). Les tailles de ces sphères croissent linéairement dans les trois dimensions au cours du temps jusqu'au moment où les oligomères percolent au temps de gel et forment un réseau tridimensionnel de géopolymère ayant une dimension fractale d_f de 2.1 (4).

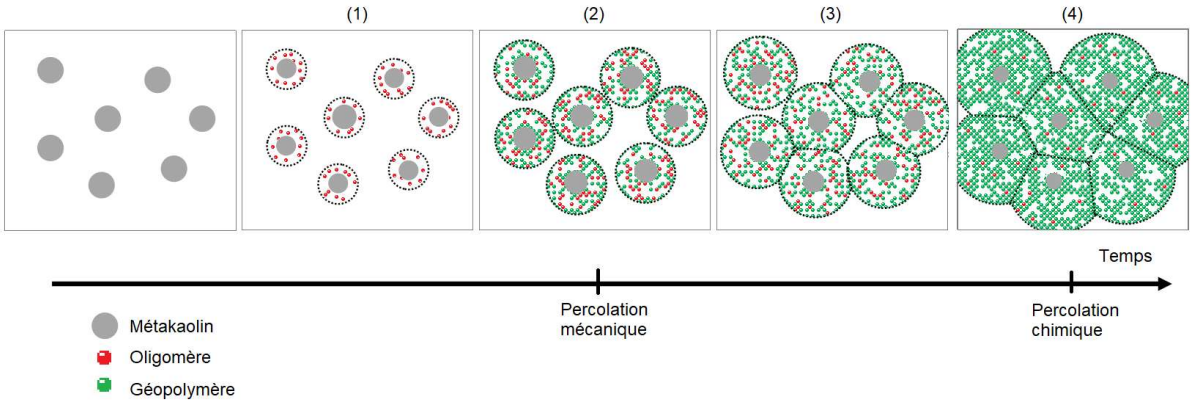


Figure III. 23 : Représentation schématique de l'évolution de la fraction volumique au cours de la réaction de géopolymérisation et de la formation d'un réseau tridimensionnel fractal

V. Conclusion

L'étude de la réaction de géopolymérisation a mis en évidence des leviers permettant de contrôler voire de prédire le comportement d'une pâte en cours de réaction. L'augmentation de la température permet de diminuer le temps de gel alors que l'ajout du MK_{1000} dans la formulation permet de l'augmenter.

Des modèles cinétiques ont été établis à partir de mesures rhéologiques. Basés sur des superpositions composition-temps-température appliquées aux modules dynamiques, ils permettent de prédire le temps de gel d'une formulation comprise dans notre gamme de température allant de 298 à 323 K mais également de prédire les modules viscoélastiques à un temps donné.

En se basant sur les mesures rhéologiques et les modèles mécaniques des composites décrits dans la littérature, il a été possible de proposer un mécanisme illustrant la réorganisation des espèces alumino-silicates, après et pendant la dissolution du métakaolin, jusqu'à l'étape de la polycondensation définie par le temps de gel. Celui-ci est similaire à un mécanisme de nucléation/croissance autour des grains de métakaolin. Au contact de la solution d'activation, les grains de métakaolin vont se dissoudre en partie. Les grains et les oligomères qui se réorganisent à leur périphérie sont alors assimilés à des sphères d'après le modèle de Takayanagi. Leur taille croît linéairement dans les 3 dimensions jusqu'à la percolation chimique des oligomères. Au temps de gel, le géopolymère possède une dimension fractale de 2.1.

Ce chapitre, entièrement consacré à l'étude du géopolymère, a permis de comprendre et de mesurer l'effet de la modification de la température et du ratio MK_{1000}/MK_{750}. Ainsi, cela a permis de nous orienter pour le choix d'une première formulation de géopolymère à intégrer au sein de la matrice organique. La mise en forme du TPS nécessitant des températures élevées, le Géo_100-0 est choisi dans un premier temps pour les essais. Le chapitre suivant détaille la formulation et les effets de l'incorporation du géopolymère au sein de la matrice.

VI. Référence

[1] B. Mo, H. Zhu, X. Cui, Y. He, and S. Gong, "Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers," Appl. Clay Sci., vol. 99, pp. 144–148, 2014

[2] P. Rovnaník, "Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer," Constr. Build. Mater., vol. 24, no. 7, pp. 1176–1183, 2010

[3] J. Davidovits, Geopolymer chemistry and applications, 4th edition. Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère, 2015

[4] A. Elimbi, H. K. Tchakoute, and D. Njopwouo, "Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements," Constr. Build. Mater., vol. 25, no. 6, pp. 2805–2812, 2011

[5] A. Favier, "Mecanisme de prise et rheologie de liants geopolymeres modeles," These de doctorat, Universite de Paris-Est, France, 2013

[6] J. Davidovits, "Geopolymers Inorganic polymerie new materials," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry vol. 37, no. 1633-1656, 1991

[7] C.-Y. M. Tung and P. J. Dynes, "Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems," J. Appl. Polym. Sci., vol. 27, no. 2, pp. 569–574, 1982

[8] F. Chambon and H. H. Winter, "Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry," J. Rheol., vol. 31, no. 8, pp. 683–697, 1987

[9] M. In and R. K. Prud'hornme, "Fourier transform mechanical spectroscopy of the sol-gel transition in zirconium alkoxide ceramic gels," Rheol. Acta, vol. 32, no. 6, pp. 556–565, 1993

[10] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," J. Mater. Sci., vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007

[11] J. Rouyer and A. Poulesquen, "Evidence of a Fractal Percolating Network During Geopolymerization," J. Am. Ceram. Soc., vol. 98, no. 5, pp. 1580–1587, 2015

[12] A. Favier, G. Habert, J. B. d'Espinose de Lacaillerie, and N. Roussel, "Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes," Cem. Concr. Res., vol. 48, pp. 9–16, 2013

[13] C. A. Brebbia and A. A. Mammoli, Eds., "Materials characterisation IV: computational methods and experiments", WIT press, 2009.

[14] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, and J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes," Microporous Mesoporous Mater., vol. 91, no. 1–3, pp. 111–119, 2006

[15] A. Poulesquen, F. Frizon, and D. Lambertin, "Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization," J. Non-Cryst. Solids, vol. 357, no. 21, pp. 3565–3571, 2011

[16] A. Bourlon, "Physico-chimie et rheologie de geopolymeres frais pour la cimentation des puits petroliers," These de doctorat, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, 2010.

[17] C. Carrot and J. Guillet, "Viscoelasticite lineaire des polymeres fondus," Techniques de l'ingenieurs. Ref AM3620 v1, 1999

[18] H. Markovitz, "Superposition in rheology," J. Polym. Sci. Polym. Symp., vol. 50, no. 1, pp. 431–456, 2007

[19] S. MAGHAMI, W. K. DIERKES, T. V. TOLPEKINA, S. M. SCHULTZ, AND J. W. M. NOORDERMEER, "ROLE OF MATERIAL COMPOSITION IN THE CONSTRUCTION OF VISCOELASTIC MASTER CURVES: SILICA-FILLER NETWORK EFFECTS", RUBBER CHEM. TECHNOL., VOL. 85, NO. 4, PP. 513–525, 2012,

[20] M. KLÜPPEL, "EVALUATION OF VISCOELASTIC MASTER CURVES OF FILLED ELASTOMERS AND APPLICATIONS TO FRACTURE MECHANICS," J. PHYS. CONDENS. MATTER, VOL. 21, NO. 3, P. 035104, 2009,

[21] M. MUTHUKUMAR, "SCREENING EFFECT ON VISCOELASTICITY NEAR THE GEL POINT," MACROMOLECULES, VOL. 22, NO. 12, PP. 4656–4658, 1989

[22] V. CANTAREL, D. LAMBERTIN, A. POULESQUEN, F. LEROUX, G. RENAUDIN, AND F. FRIZON, "GEOPOLYMER ASSEMBLY BY EMULSION TEMPLATING: EMULSION STABILITY AND HARDENING MECHANISMS," CERAM. INT., VOL. 44, NO. 9, PP. 10558–10568, 2018

[23] N. OUALI, J. CAVAILLÉ, AND J. PEREZ, "ELASTIC, VISCOELASTIC AND PLASTIC BEHAVIOR OF MULTIPHASE POLYMER BLENDS," PLAST RUBBER COMPOS PROCESS APPL UK, NO. 16, PP. 55–60, 1991.

[24] N. JAMALZADEH, S. HEIDARY, Y. ZARE, AND K. Y. RHEE, "A MULTISTEP METHODOLOGY BASED ON DEVELOPED TAKAYANAGI, PAUL AND OUALI MODELS FOR TENSILE MODULUS OF POLYMER/CARBON NANOTUBES NANOCOMPOSITES ABOVE PERCOLATION THRESHOLD ASSUMING THE CONTRIBUTION OF INTERPHASE REGIONS," POLYM. TEST., VOL. 69, PP. 1–8. 2018

[25] D. STAUFFER, "THEORY AND EXPERIMENT AT THE SOL-GEL PHASE TRANSITION," PHYS. STAT. MECH. ITS APPL., VOL. 106, NO. 1–2, PP. 177–188, 1981

[26] A. DUFRESNE, "LES NANOTECHNOLOGIES DANS L'INDUSTRIE PAPETIERE," TECHNIQUES DE L'INGENIEURS, REF NM3500 V1, 2010

[27] P. STEINS, "INFLUENCE DES PARAMETRES DE FORMULATION SUR LA TEXTURATION ET LA STRUCTURATION DES GEOPOLYMERES," THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE LIMOGES, 2014.

[28] M. AVRAMI, "KINETICS OF PHASE CHANGE. II TRANSFORMATION-TIME RELATIONS FOR RANDOM DISTRIBUTION OF NUCLEI," J. CHEM. PHYS., VOL. 8, NO. 2, PP. 212–224, 1940

Chapitre IV. Formulation du matériau hybride

I. Introduction

Ce chapitre concerne l'étude de la mise au point du matériau composite, les relations entre le procédé de mise en œuvre et les propriétés, l'étude de la géopolymérisation en présence du TPS. Le procédé d'extrusion est la solution la mieux adaptée pour produire en continu ce matériau composite. Dans un premier temps, différentes approches ont été étudiées afin de rendre compatible la réaction de géopolymérisation avec les conditions de mise en œuvre du TPS. Dans un second temps, la morphologie des mélanges est étudiée afin de mesurer l'impact de la variation des paramètres sur la dispersion des aluminosilicates ainsi que sur la réaction de géopolymérisation. Les formulations sont modifiées selon les essais menés.

II. Etude et choix du procédé d'élaboration du matériau composite

Lors de ces travaux, le protocole d'élaboration a été étudié suivant trois méthodes différentes. Une première méthode consiste à préparer la pâte de géopolymère au préalable puis de l'introduire dans l'extrudeuse contenant le TPS. Les deux autres techniques reposent sur une dispersion au préalable de la source d'aluminosilicate (le métakaolin) dans l'amidon puis de l'injection de la solution d'activation à différents moments, soit au cours de l'extrusion du TPS soit dans l'étape finale de mise en forme par extrusion monovis.

A. Extrusion du TPS avec alimentation de pâte de géopolymère

1. Description du protocole

Le matériau composite est réalisé en une seule étape par extrusion réactive. Dans un premier temps, l'amidon est déstructuré et plastifié avec la solution de sorbitol, et la pâte de géopolymère est ensuite injectée au sein de la matrice comme représenté dans la Figure IV.1 par une pompe péristaltique. Le mélange de géopolymère utilisé est le Géo_100-0 dont la formulation est détaillée dans le Chapitre 2.

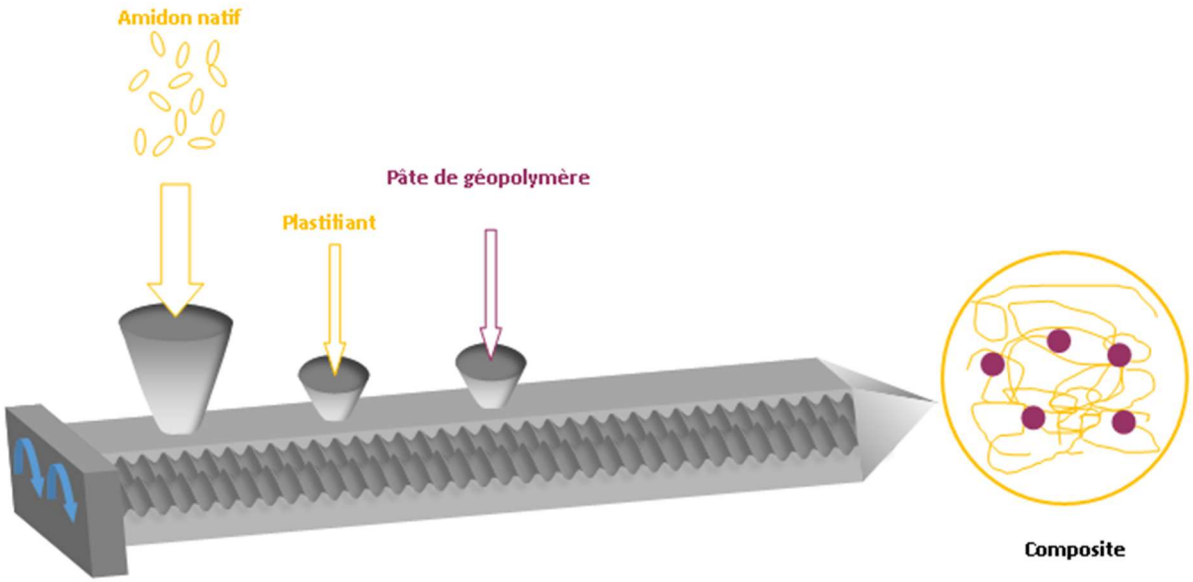


Figure IV. 1 : Schéma de l'extrusion du TPS avec alimentation de la pâte de géopolymère

L'extrudeuse bi-vis permet d'apporter l'énergie thermique et mécanique nécessaire à la plastification mais surtout à la déstructuration du grain d'amidon [1]. Un contrôle visuel en sortie d'extrudeuse permet d'évaluer si l'amidon a été déstructuré ou pas (Figure IV.2). Lorsque les conditions ne sont pas réunis, les grains d'amidon sont partiellement fragmentés et forment avec la solution de sorbitol une suspension qui présente une aspect blanc opaque en sortie d'extrusion (a). Lorsque l'amidon perd sa structure granulaire et cristalline, l'extrudat est translucide (b).

Une fois que les conditions de déstructuration définies, la pâte de géopolymère Géo-100-0 a été ajoutée à l'aide d'une pompe péristaltique au niveau d'un évent.



(a) (b)

Figure IV. 2: Aspects des extrudâts d'amidon de pois avec la solution de sorbitol en sortis d'extrudeuse bivis avec une filière plate. (a) extrudat blanc opaque montrant que le mécanisme est incomplet de la déstructuration et (b) extrudât translucide caractéristique de la plastification et déstructuration de l'amidon.

2. Etude du procédé

Cette méthode d'élaboration nécessite au préalable une préparation de la pâte de géopolymère qui est stockée.

L'influence de la température de conservation est non négligeable sur la cinétique de réaction. La réaction de géopolymérisation étant exothermique [2] [3], elle est donc adaptée à un suivi par les techniques de mesures calorimétriques. Une étude de calorimétrie isotherme a été sur les différents mélanges de géopolymères (Géo_100-0, Géo_75-25, Géo_50-50, Géo_25-75, Géo_12.5-87.5 et Géo_0-100).

Les évolutions des flux de chaleur dégagée au cours du temps (en heure) pour les différents mélanges sont représentées sur la Figure IV.4.

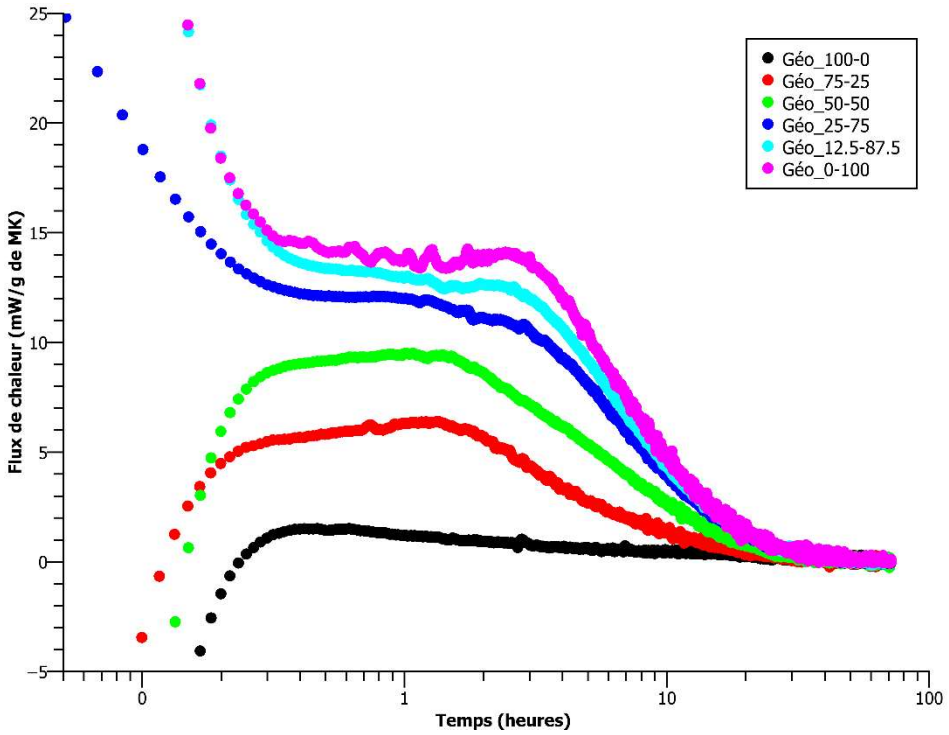


Figure IV. 3 : Flux de chaleur dégagée par gramme de métakaolin au cours des 72 heures d'acquisition à 25°C

Pour les échantillons Géo_100-0, Géo_75-25 et Géo_50-50, des flux de chaleur négatifs sont observés aux temps courts. Or, d'après la littérature un pic exothermique caractéristique de la dissolution du métakaolin devrait apparaitre [2]. Nous attribuons ces flux endothermiques à l'ouverture de la chambre du calorimètre afin de placer l'échantillon qui doit ensuite se restabiliser. Ainsi, les 15 premières minutes d'acquisition ne sont pas prises en compte, notamment dans le calcul de la chaleur cumulée au cours du temps présenté dans la Figure IV.5.

Les graphiques présentés dans la Figure IV.4 mettent une nouvelle fois en évidence que les différences de comportement entre les deux métakaolins utilisés (MK_{1000} et MK_{750}). Au-delà de 50% en MK_{750}, le comportement du mélange de géopolymère est piloté par le MK_{750}. Le pic exothermique caractéristique de la polymérisation se situe aux alentours de 3 heures d'acquisition pour les échantillons Géo_0-100, Géo_87.5-12.5 et Géo_25-75.

L'évolution de la chaleur dégagée au cours de la réaction de géopolymérisation à 298 K pour différents mélanges est présentée sur la Figure IV.5, et les valeurs maximales sont reportées dans le tableau IV.1. La chaleur globale dégagée (Q) pour un mélange est proportionnelle à la contribution de chacun des métakaolins qui le constituent. Elle peut se mettre sous la forme de l'équation IV.1 :

$$Q_{\,Géo_{\mathrm{MK1000-MK750}}} = Q_{\,Géo_{100-0}} * \varphi_{MK\,1000} + Q_{\,Géo_{0-100}} * \varphi_{MK\,750}$$

Équation IV. 1

Avec :
- $Q_{\,Géo_{MK1000-MK750}}$ la chaleur dégagée pour géopolymère à base d'un mélange de métakaolin MK_{1000} et de métakaolin MK_{750} en $J.g^{-1}$
- $\varphi_{MK\,1000}$ la fraction massique en MK_{1000} dans le mélange de métakaolin
- $\varphi_{MK\,750}$ la fraction massique en MK_{750} dans le mélange de métakaolin

Plus le mélange de géopolymères contient du MK_{750}, plus celui est réactif, et plus la réaction est exothermique. Il dégage 9.5 fois plus de chaleur que le mélange de géopolymère à base de MK_{1000}.

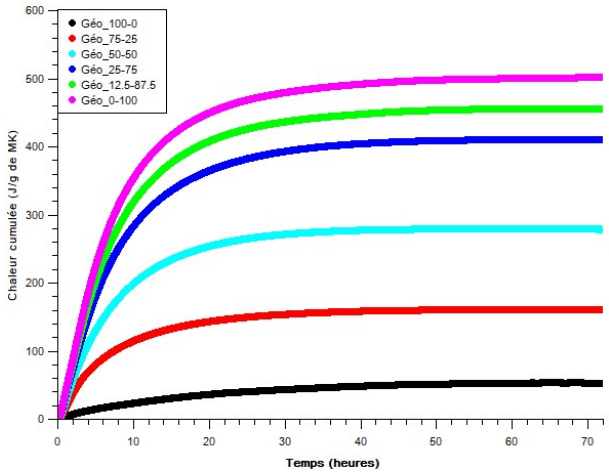


Figure IV. 4 : Chaleur cumulée en J.g^{-1} de métakaolin au cours du temps

Géopolymère	Géo_100-0	Géo_75-25	Géo_50-50	Géo_25-75	Géo_12.5-87.5	Géo_0-100
Chaleur cumulée en J.g^{-1}	53	161	280	410	456	502

Tableau IV. 1 : Chaleur cumulée (en J par gramme de métakaolin) pour les différents mélanges de géopolymères au bout de 72 heures à 298 K

Les résultats montrent que la réaction de géopolymérisation du MK_{750} dégage plus de chaleur que le MK_{10000}. Rappelons que l'étude rhéocinétique réalisée dans le chapitre précédent a montré que l'augmentation de la température entrainait une diminution importante du temps de gel du géopolymère. Ainsi, la présence du MK_{750}, par la plus forte chaleur dégagée lors de la réaction, accélère la géopolymérisation du mélange $MK_{1000/750}$ et diminue donc le temps d'utilisation du mélange avant son injection dans l'extrudeuse bi-vis.

Le choix du mélange de géopolymère à utiliser pour ces essais s'est arrêté à un mélange sans MK_{750} : le Géo_100-0. Ce mélange possède la plus grande gamme de processabilité avec une cinétique de réaction plus lente et une plus grande stabilité thermique. Notons toutefois qu'à la température ambiante, la viscosité complexe de ce mélange augmente rapidement de 6 Pa.s à 100 Pa.s en 20 minutes environ, puis progressivement se stabilise autour de 200 Pa.s dans l'heure qui suit (Figure IV.3).

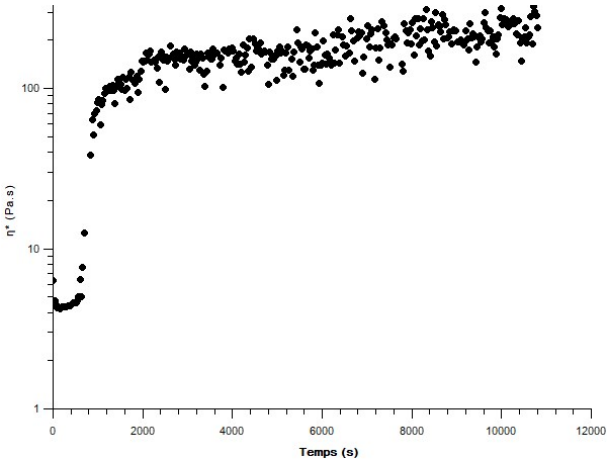


Figure IV. 5 : Évolution de la viscosité complexe mesurée à ω = 1 Hz du mélange Géo_100-0 à 298 K au cours du temps

Le temps de conservation et l'auto échauffement de la préparation sont donc à contrôler pour éviter les variations de propriétés de la pâte pouvant modifier les débits d'alimentation et le temps de réaction dans l'extrudeuse. Il faut envisager un autre système d'alimentation capable de pallier à cette variation de viscosité au cours du temps afin de garantir un débit constant.

B. Extrusion du TPS chargé en métakaolin et activation ultérieure par reprise en extrusion monovis

1. Description du protocole

La deuxième solution étudiée consiste à élaborer le matériau composite en deux étapes schématisées par la FigureIV.6. La plastification/déstructuration de l'amidon et la dispersion de la source d'aluminosilicate au sein de la matrice sont réalisées dans une première étape d'extrusion. Le TPS/MK, en granulés, est ensuite extrudé dans une extrudeuse monovis en présence de la solution d'activation alimentée par une pompe péristaltique. Les essais sont réalisés avec les amidons de pois ou de pomme de terre plastifiés avec une solution de sorbitol ou du glycérol qui ne contient pas d'eau contrairement à la solution de sorbitol qui est composée 30% massique d'eau.

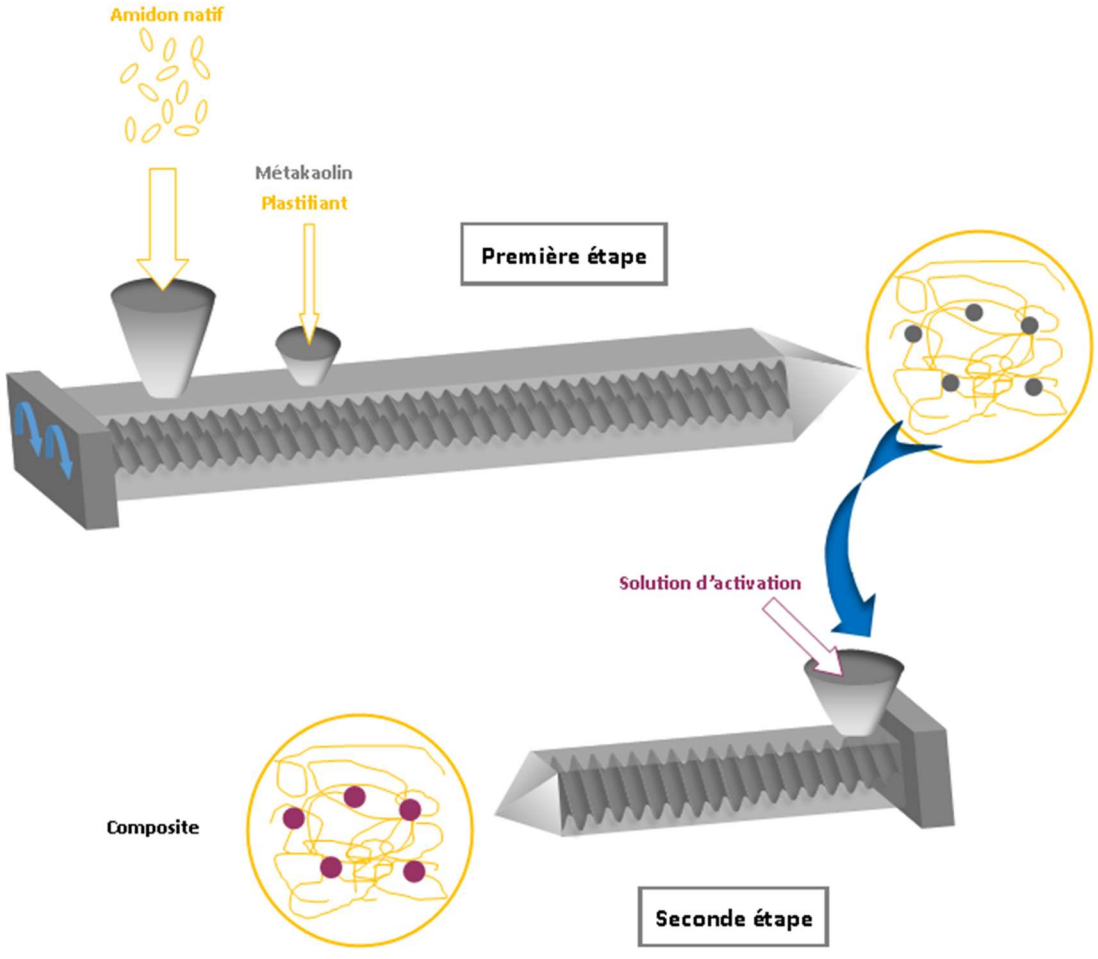


Figure IV. 6 : Schéma du procédé en deux étapes avec l'extrusion bivis dans un premier temps et reprise en monovis avec ajout de la solution d'activation

2. Etude du procédé

L'ajout de la solution d'activation dans une seconde étape a pour avantage de découpler la déstructuration de l'amidon avec la dispersion du métakaolin de l'ajout de la solution d'activation. Le mélange TPS/MK peut être produit en amont puis stocké avant l'ajout la solution d'activation par le biais d'une monovis par exemple.

Les granulés de TPS/MK_{1000} à base d'amidon de pois plastifié avec une solution de sorbitol ont été utilisés pour étudier la faisabilité de ce procédé. Lors des essais de reprise en monovis, des problèmes sont survenus au niveau de l'alimentation de la solution d'activation. La solution d'activation génère une interface de faible viscosité entre le TPS/MK et le fourreau qui limite l'alimentation de l'extrudeuse. Une alimentation sous pression de la solution d'activation après la plastification du TPS/MK améliorerait certainement le mélange.

Ne disposant pas de ce dispositif au laboratoire, un protocole alternatif en mélangeur interne a été mis en place pour simuler la reprise en monovis en s'affranchissant des problèmes d'alimentation. Ainsi, des granulés précédemment extrudés en bivis ont été introduits dans la chambre du mélangeur interne à 90°C puis la solution d'activation a été ajoutée.

L'objectif est d'étudier l'effet de la présence du TPS sur la géopolymérisation et de suivre la formation du géopolymère par la variation du couple.

a) Influence du plastifiant : solution de sorbitol ou glycérol

Du fait de leur composition, les deux plastifiants utilisés impactent différemment le comportement des mélanges TPS/MK. Lors des essais au mélangeur interne, l'eau contenue dans la solution de sorbitol s'évapore et entraine une augmentation de la viscosité du TPS et donc du couple mesuré. Le glycérol ne contenant pas d'eau, la viscosité des mélanges contenant du glycérol reste constante pendant les 1500s des essais.

b) Influence de la méthode d'alimentation de la solution d'activation

L'ajout de la solution d'activation s'est fait de différentes manières. Dans chaque cas, le comportement de la matière est observé en vue d'optimiser la méthode d'injection.

- Première méthode : un prémélange des granulés de TPS/MK et de solution d'activation sont introduits dans le mélangeur interne. À la fin de l'essai, la solution d'activation est restée à la périphérie des granulés.

- Deuxième méthode : les granulés de TPS/MK sont introduits dans un premier temps dans le mélangeur interne afin d'obtenir une matrice plastifiée. Au bout de 90 secondes de mélangeage, le couple se stabilise, la solution d'activation est alors ajoutée en une seule fois afin d'éviter une nouvelle ouverture de la chambre. À la fin de l'essai, au bout de 700s, la totalité du TPS/MK adhère aux pales et la solution d'activation se retrouve sur les parois de la chambre.

  La différence de viscosité entre la matrice TPS/MK plastifiée et la solution d'activation est trop importante pour obtenir un système réactif homogène
- Troisième méthode : la solution d'activation est ajoutée progressivement au TPS/MK au cours du mélangeage entre les temps t = 90s et t = 700s. À la fin de l'essai (t = 700s), le mélange de TPS/MK et de la solution d'activation est homogène.
- Cette méthode est retenue pour la suite des travaux.

Différents mélanges sont produits avec le TPS à base d'amidon de pois plastifié au glycérol contenant du MK_{1000} et un mélange $MK_{50\text{-}50}$ constitué de 50% massique de MK_{1000} et 50% de MK_{750}.

Contrairement à ce qui était attendu, le couple n'augmente pas suite à l'ajout de la solution d'activation. Il n'est pas possible de suivre la réaction de géopolymérisation avec la construction d'un réseau de géopolymère in situ via cette technique en suivant l'évolution du couple.

La modification éventuelle du métakaolin par la solution d'activation dans la matrice est alors observée par des analyses de RMN solide de l'atome d'aluminium. Cette étude est présentée dans la partie suivante.

Ces essais ont permis de mettre en évidence plusieurs points importants pour la mise en œuvre via la reprise des granulés en monovis : ces essais ne sont pas réalisables avec la solution de sorbitol du fait de sa teneur en eau et l'alimentation de la solution d'activation doit se faire de manière progressive après la pré-plastification de TPS/MK.

c. Extrusion du TPS chargé en métakaolin et alimentation de la solution d'activation en une seule étape d'extrudeuse bi-vis

1. Description du protocole

La mise œuvre du mélange réactif par l'extrusion en une seule étape est la voie la plus étudiée au cours de ces travaux. Les étapes de la déstructuration de l'amidon, de la dispersion du métakaolin ainsi que l'ajout de la solution d'activation ont lieu au cours d'une seule extrusion dans une extrudeuse bi-vis. Comme présenté dans la Figure IV.7 ci-dessous, l'amidon est plastifié par le polyol et le métakaolin dispersé dans la première partie de l'extrudeuse. La solution d'activation est ajoutée par une pompe péristaltique. Lors de ces essais, l'impact de la formulation a été étudié ainsi que l'impact de la modification du profil de vis. Les formulations et conditions d'extrusion étudiées sont répertoriées dans le Tableau IV.2.

En termes de nomenclature, les échantillons sont nommés par une série de lettres indiquant successivement :

- La source d'amidon : P pour pois ou Pt pour pomme de terre
- Le plastifiant : S pour solution de sorbitol ou G pour glycérol
- La formulation de la source d'inorganique : MK pour les métakaolins, Geo pour les métakaolins avec la solution d'activation et la composition en métakaolin MK_{1000} et $MK_{750.}$
- Le profil de vis

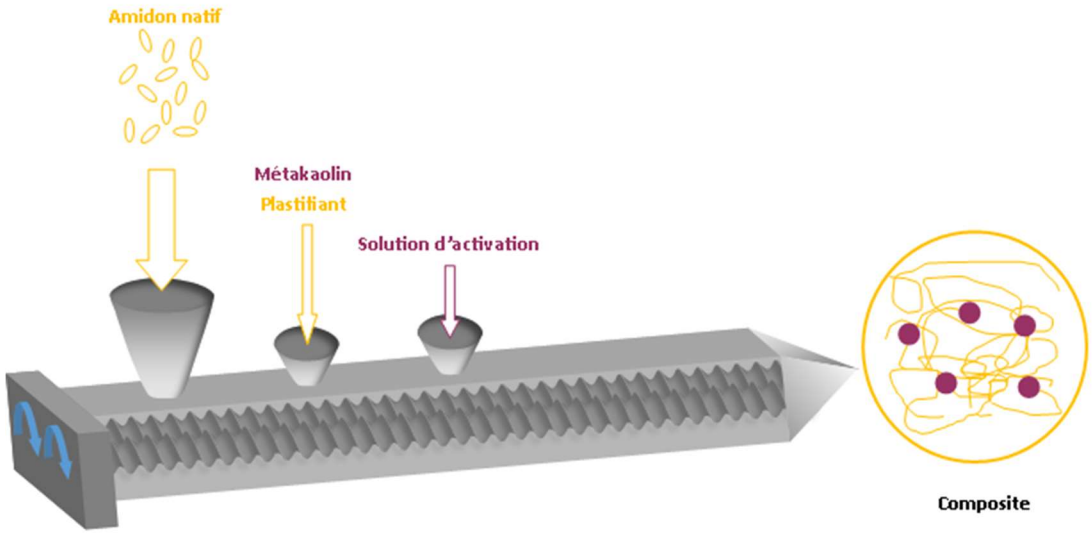


Figure IV. 7 : Représentation schématique de l'extrusion du composite en une seul étapes par une extrudeuse bi-vis co-rotative.

Référence	Amidon		Plastifiant		Métakaolin		Solution d'activation	Profil de vis	
	Pois	**Pomme de terre**	**Sorbitol**	**Glycérol**	**MK_{1000}**	**MK_{750}**	**-**	**a**	**b**
Pt_S_MK_{1000}_a		✗	✗		**100**	**0**	-	✗	
P_S_ MK_{1000}_a	✗		✗		**100**	**0**	-	✗	
Pt_S_Geo_100-0_a		✗	✗		**100**	**0**	✗	✗	
P_S_Geo_100-0_a	✗		✗		**100**	**0**	✗	✗	
Pt_S_ MK_{1000}_b		✗	✗		**100**	**0**	-		✗
P_S_ MK_{1000}_b	✗		✗		**100**	**0**	-		✗
Pt_S_Geo_100-0_b		✗	✗		**100**	**0**	✗		✗
P_S_Geo_100-0_b	✗		✗		**100**	**0**	✗		✗
Pt_G_ MK_{1000}_b		✗		✗	**100**	**0**	-		✗
P_G_ MK_{1000}_b	✗			✗	**100**	**0**	-		✗
Pt_G_Geo_100-0_b		✗		✗	**100**	**0**	✗		✗
P_G_Geo_100-0_b	✗			✗	**100**	**0**	✗		✗
Pt_G_ $MK_{50\text{-}50}$_b		✗		✗	**50**	**50**	-		✗
P_G_ $MK_{50\text{-}50}$_b	✗			✗	**50**	**50**	-		✗
Pt_G_Geo_50-50_b		✗		✗	**50**	**50**	✗		✗
P_G_Geo_50-50_b	✗			✗	**50**	**50**	✗		✗
P_G_ MK_{750}_b	✗			✗	**0**	**100**	-		✗
P_G_Geo_0-100_b	✗			✗	**0**	**100**	✗		✗

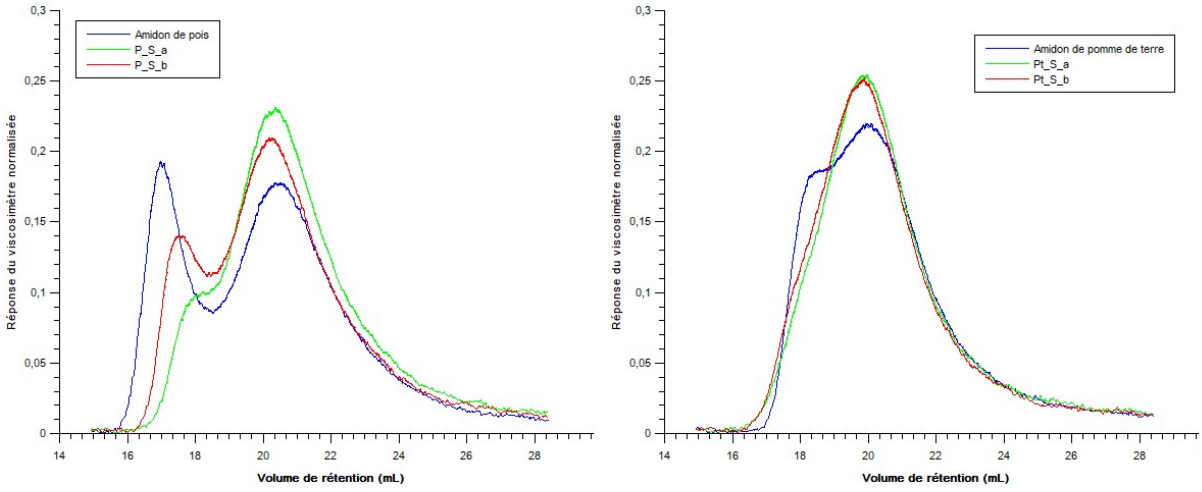
Tableau IV. 2 : Tableau répertoriant les formulations étudiées et le profil de vis utilisé

2. Etude du procédé

Les travaux de J.L. Willett [4] ont montré l'impact de l'extrusion de l'amidon et de la reprise en monovis du TPS sur la viscosité à l'état fondu du TPS. Celle-ci reflète la variation de la masse molaire des macromolécules constituantes de l'amidon. Sous l'effet de la chaleur et des contraintes mécaniques apportées par le procédé de l'extrusion bi-vis, des dégradations des chaines d'amylopectines sont observées.

Les chromatogrammes d'exclusion stérique des amidons natifs de pois et de pomme de terre ainsi que ceux des TPS plastifiés avec la solution de sorbitol sont présentés dans la Figure IV.8. L'aire des courbes est normalisée afin de pouvoir comparer les variations des distributions. L'amidon de pois présente une répartition des masses molaires bimodale avec un premier pic à un volume d'élution autour de 16mL attribué à l'amylopectine et un second pic autour de 21mL correspondant aux chaines de volume hydrodynamique plus petit de l'amylose.

Suite à la plastification de l'amidon de pois avec le sorbitol en extrudeuse bivis, l'intensité du signal du pic caractéristique de l'amylopectine diminue et celui-ci se décale vers des temps d'élution plus longs ce qui indique une rupture des chaînes d'amylopectine. Il en est de même pour l'amidon de pomme de terre : l'intensité de l'épaulement à 18 mL, caractéristique de l'amylopectine, diminue au profit du pics à 20 mL.



(a) (b)

Figure IV. 8 : Chromatogramme d'exclusion stérique pour des amidons natifs et des amidons plastifiés (a) de pois et (b) de pomme de terre

L'énergie spécifique mécanique (EMS) est un paramètre déterminant pour la dégradation de l'amylopectine [4][5]. Ainsi l'EMS de l'échantillon P_S_a est de 460 $J.g^{-1}$, contre 400 $J.g^{-1}$ pour P_S_b, alors que celles de PT_S_a et PT_S_b avoisinent 460 $J.g^{-1}$.

Le fait que les valeurs des EMS ne soient pas égales ne permet pas de comparer l'impact des différents profils de vis (présentés dans la Figure IV. 9) sur la dégradation de l'amylopectine. Mais les décalages ainsi que la diminution de l'intensité du pic de l'amylopectine indiquent bien d'une dégradation de celle-ci. Ce procédé en une seule extrusion présente l'avantage de permettre de limiter la dégradation de l'amylopectine que provoquerait une seconde extrusion en monovis.

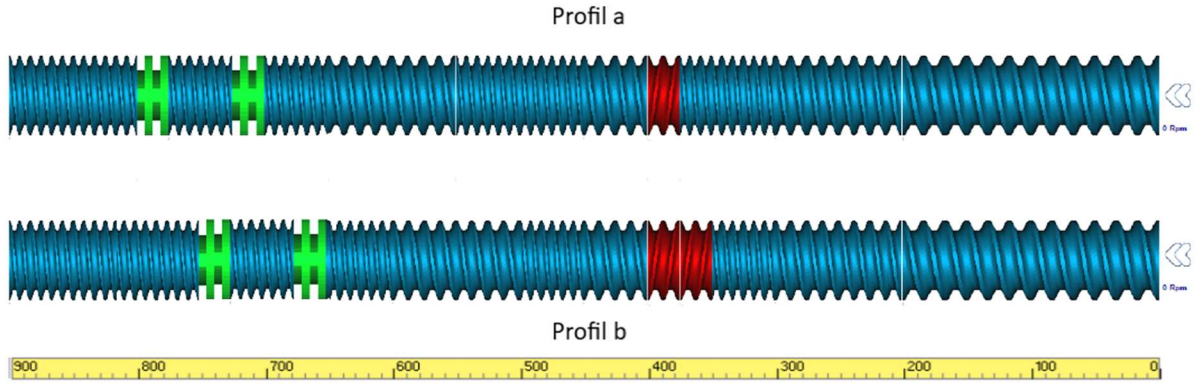


Figure IV. 9 : Profils de vis utilisés a et b

III. Influence de la formulation sur la morphologie des mélanges

Une bonne dispersion de la charge dans la matrice permet d'obtenir un matériau présentant des propriétés de résistance au feu finales homogènes. En effet, une mauvaise dispersion des charges induit des zones de vides riches en TPS qui favorisent le transfert de chaleur. Une étude de la morphologie des mélanges a été menée afin de caractériser la distribution et la dispersion de la charge au sein de la matrice de TPS.

Pour cela les cartographies élémentaires par microscopie électronique à balayage couplée à une sonde X ont été réalisées sur les échantillons Pt_S_MK_{1000}_a (x120) et P_S_MK_{1000}_a (x120) pour définir la répartition des atomes d'aluminium et de silicium qui constituent le métakaolin. Elles sont présentées sur la Figure IV.10. Elles mettent en évidence la présence de zones où le MK est bien distribué et d'autres, sous formes de nodules, ne contenant ni aluminium ni silicium. Ces nodules correspondent à des zones de TPS dépourvues de métakaolin.

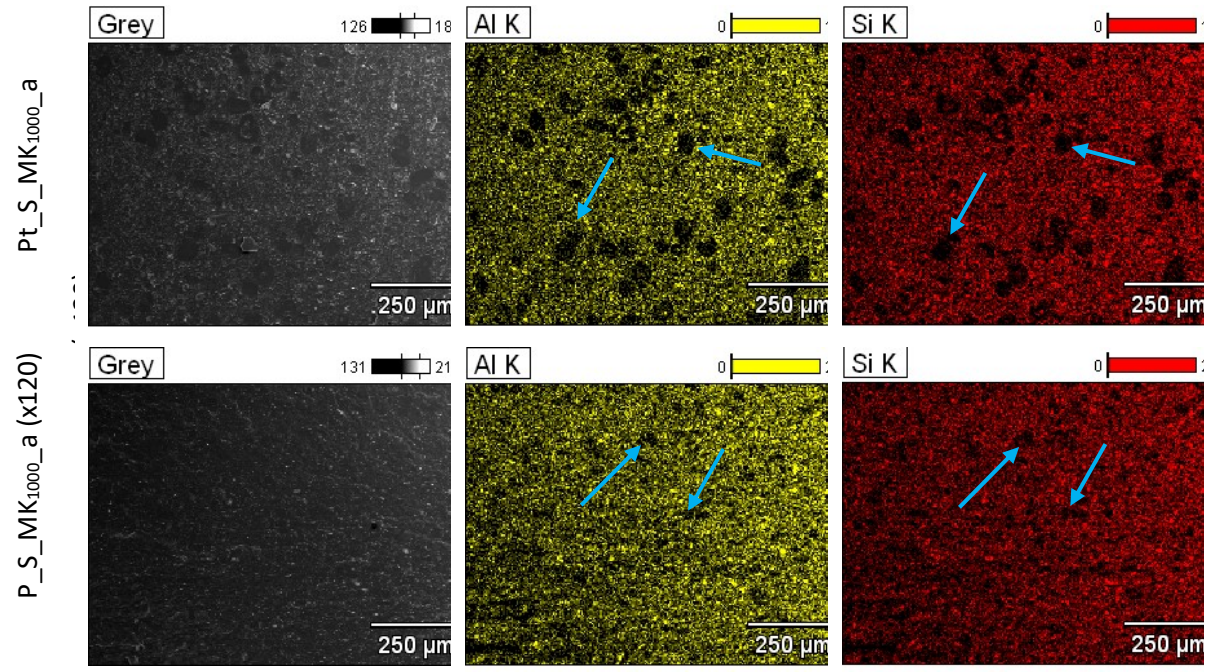
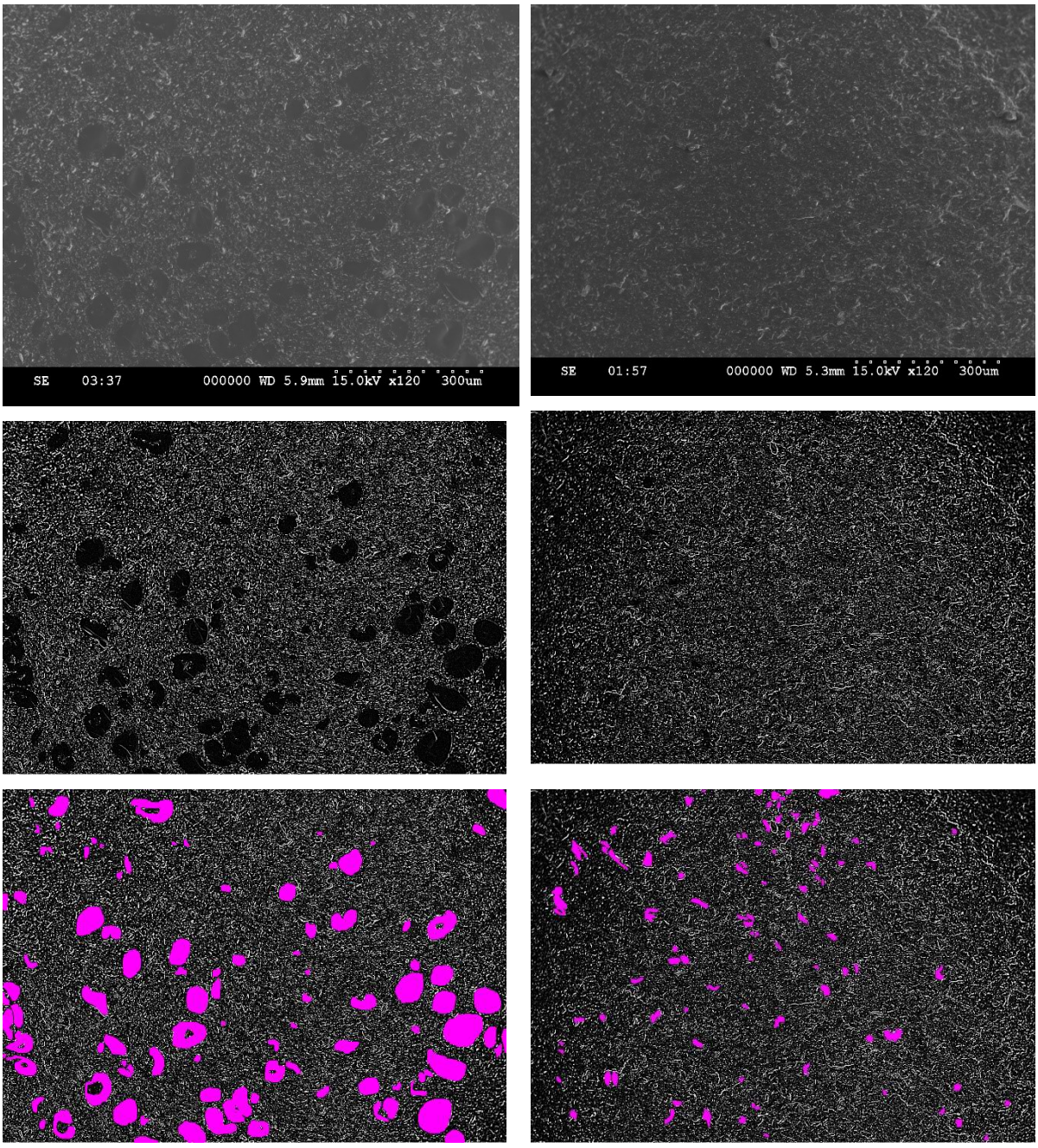


Figure IV. 10 : Cartographies des atomes d'aluminium et de silicium dans les échantillons Pt_S_MK$_{1000}$_a et P_S_MK$_{1000}$_a réalisé à 15kV (grossissement x120), deux nodules (correspondant aux zones noires) sont mises en évidences par les flèches bleus sur les clichés

A. Source botanique de l'amidon

Pour quantifier cette différence, des traitements d'images sont réalisés sur les clichés des échantillons Pt_S_MK$_{1000}$_a et P_S_MK$_{1000}$_a. Après avoir appliqué un filtre sur l'image, il est possible de mettre en évidence les nodules de TPS en comparant des deux images. Ils sont représentés en roses sur les clichés présentés sur la Figure IV.11. Une dispersion plus fine des nodules est observée pour l'échantillon à base d'amidon de pois. Il est possible d'observer la présence de 89 nodules d'une surface moyenne de 1070µm² pour l'échantillons Pt_S_MK$_{1000}$_a, et pour l'échantillon P_S_MK$_{1000}$_a, 59 nodules de TPS d'une surface moyenne 200 µm². Les nodules de l'échantillon Pt_S_MK$_{1000}$_a correspondent à 11.9% de l'aire totale de l'échantillon et ceux de l'échantillon P_S_MK$_{1000}$_a à 1.5%.

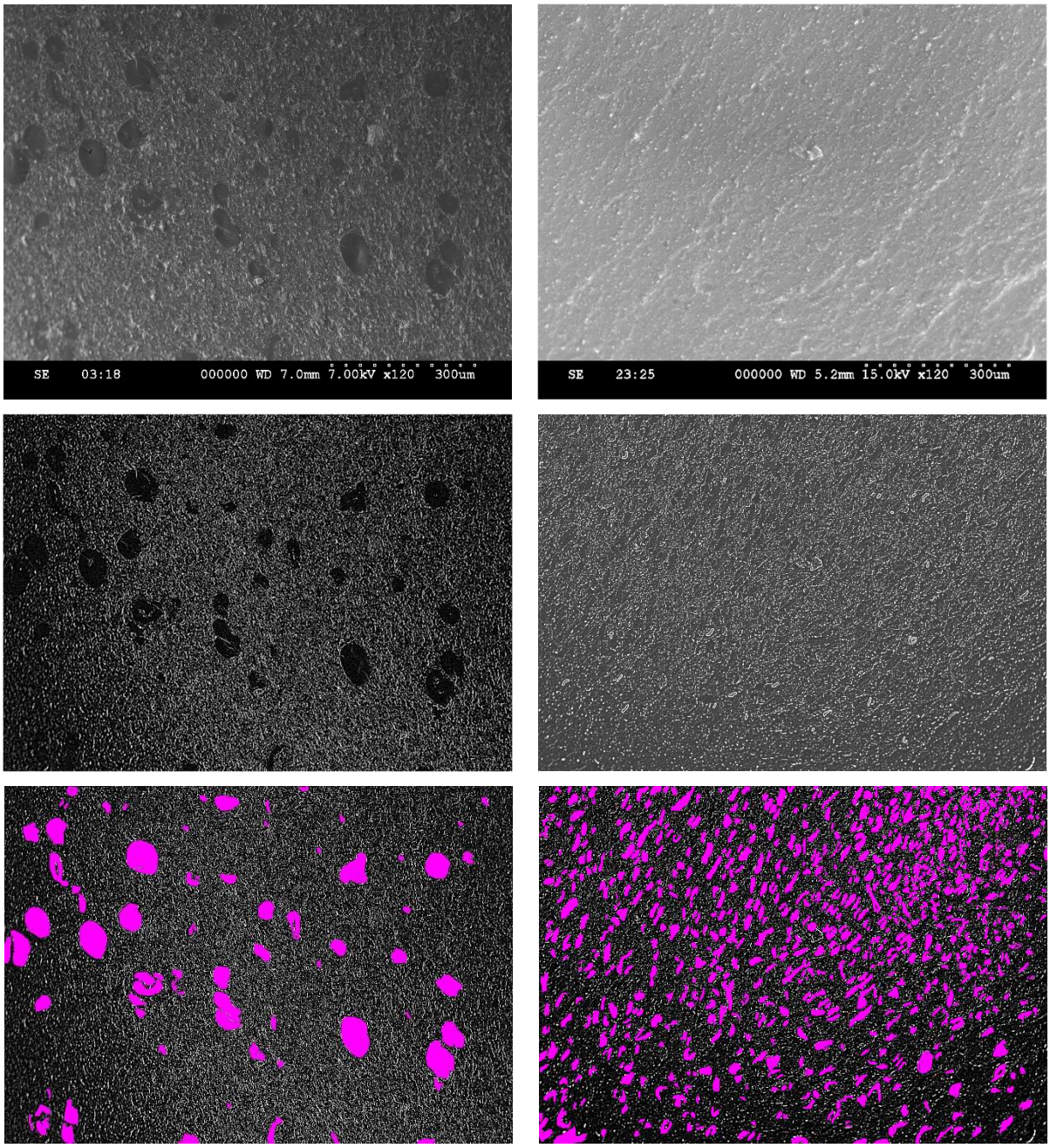


(a) (b)

Figure IV. 11 : Cliché MEB des échantillons Pt_S_MK$_{1000}$_a (a) et P_S_MK$_{1000}$_a (b) à un grossissement x120, traitées avec le logiciel ImageJ et mise en évidence des nodule de TPS représentés en rose

B. Profil de vis

Deux profils de vis ont été utilisés au cours de ces travaux, le second profil contient des éléments de mélangeage supplémentaire. Les clichés MEB sont traités dans la Figure IV.12 pour mettre évidence un éventuel effet sur la dispersion des charges d'un profil de vis appliquant un gradient de vitesse de cisaillement plus important. L'échantillon Pt_S_MK_{1000}_b présente toujours des nodules de taille importante, il est possible d'en dénombrer 73 d'une surface moyenne de 830 µm² avec un écart type calculé de 976 µm² et l'échantillon P_S_MK_{1000}_b contient plus de 770 nodules identifiables d'une surface moyenne de 200µm² avec un écart type calculé de 155 µm². L'augmentation du gradient de vitesse de cisaillement permet de disperser la phase de TPS à base d'amidon de pomme de terre. Ils sont moins nombreux et de surface moyenne plus petite. Pour l'échantillon l'amidon de pois, le nombre de nodule augmente mais leur taille n'a pas évolué. La distribution des nodules est plus homogène avec le profil de vis induisant un gradient de vitesse de cisaillement plus important.

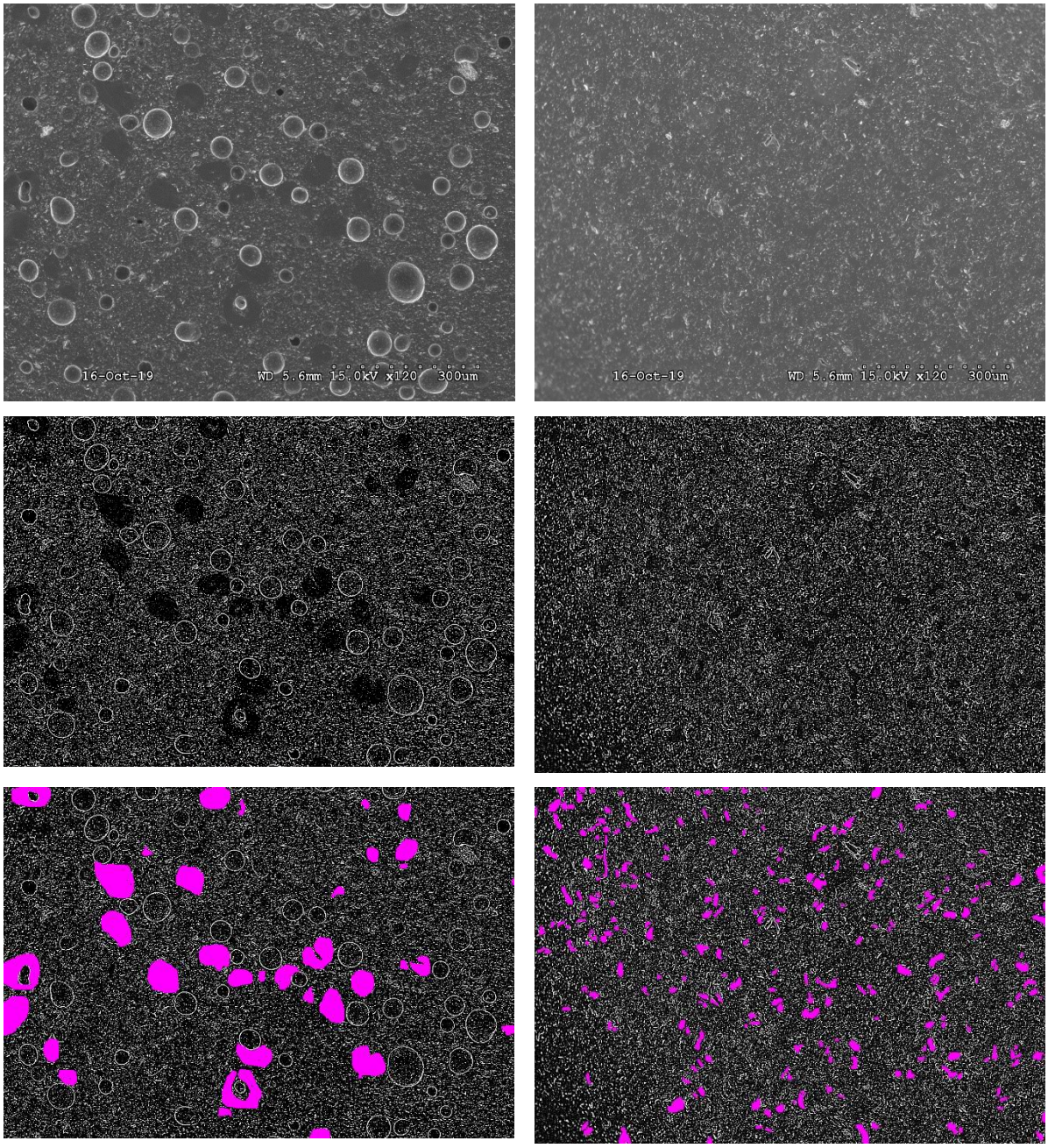


(a) (b)

Figure IV. 12 : Cliché MEB des échantillons Pt_S_MK$_{1000}$_b (a) et P_S_MK$_{1000}$_b (b) à un grossissement x120, traitées avec le logiciel ImageJ et mise en évidence des nodules de TPS représentés en rose.

c. Plastifiant

L'influence du plastifiant sur la distribution et la dispersion des charges a également été étudiée. La Figure IV.13 regroupe les clichés MEB des échantillons chargés avec le MK_{1000} plastifié avec le glycérol. Le Pt_G_MK_{1000}_b présente 26 nodules d'une surface moyenne de 1380 µm², et P_G_MK_{1000}_b 252 nodules de surface moyenne 159 µm². En comparant avec les données obtenues dans la partie III.B, l'utilisation du glycérol à la place de la solution de sorbitol, induit une distribution l des nodules de TPS moins homogène.



(a) (b)

Figure IV. 13 : Cliché MEB des échantillons Pt_G_MK_{1000}_b (a) et P_G_MK_{1000}_b (b) à un grossissement x120, traitées avec le logiciel ImageJ et mise en évidence des nodule de TPS représentés en rose.

D. Etat de dispersion de la solution d'activation

Une bonne distribution et dispersion de la solution d'activation dans la matrice de TPS est nécessaire afin de garantir le contact entre celle-ci et le métakaolin. Le TPS seul étant dépourvu de silicium et de sodium, des analyses MEB couplées à la sonde X permettent de mettre en évidence la dispersion de la solution d'activation dans la matrice. Sur la Figure IV.13 sont présentés le cliché MEB de l'échantillon P_G_SA ainsi que ses cartographies de l'atome de silicium (en rouge) et de sodium (en vert) contenus dans la solution d'activation. A un grossissement x1000, il est possible de constater une répartition homogène de la solution d'activation.

La zone identifiée en bleu correspond à la dégradation de l'échantillon sous le faisceau d'électron. Afin d'avoir une réponse en microanalyse X, une fine couche de carbone a été déposée. Toutefois, elle ne suffit pas pour protéger l'échantillon à fort grossissement.

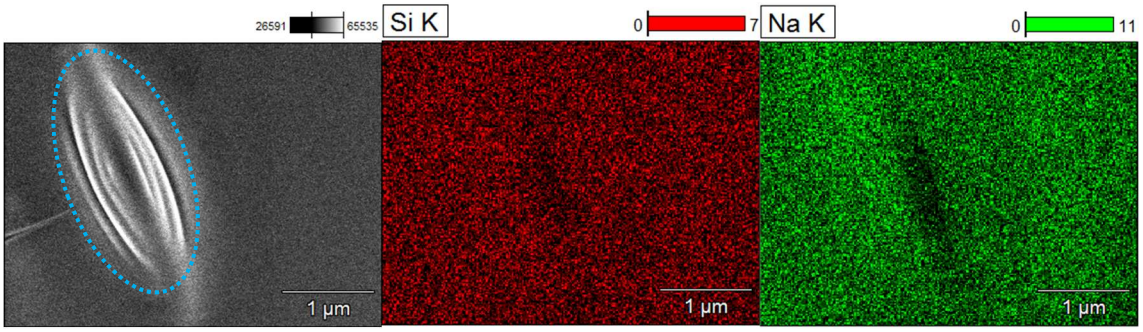


Figure IV. 14 : Cartographies de l'atome de silicium et d'aluminium de l'échantillon P_G_SA réalisées au MEB couplé à la sonde X.

Ainsi, la surface occupée par les nodules pour les TPS avec l'amidon de pomme de terre décroit avec l'augmentation du cisaillement ainsi qu'avec l'utilisation du glycérol. Les mélanges à base d'amidon de pois présentent une structure plutôt homogène. La répartition des nodules est régulière au sein de l'échantillon. Cela peut lui conférer des propriétés plus homogènes que l'amidon de pomme de terre.

IV. Quantification de la réaction de la réaction de géopolymérisation

A. Caractérisation de la phase inorganique seule

Les analyses de RMN MAS de l'élément aluminium présent dans les échantillons de géopolymère permettent de quantifier la réaction de géopolymérisation en différenciant les coordinences IV, V et VI de l'atome d'aluminium. Lors de la réaction de géopolymérisation, les monomères issus de la dissolution du métakaolin se recombinent en oligomère tétravalent pour former le réseau 3D [6]. Les études de Singh [7,8] confirment qu'à la fin de la réaction de géopolymérisation, l'aluminium se trouve principalement sous une forme tétravalente. Les coordinences IV, V et VI se réorganisent au cours de la phase de dissolution et polycondensent dans la forme IV.

Les spectres normalisés de RMN MAS de l'Al^{27} du mélange de $MK_{25\text{-}75}$ (en rouge) et du Géo_25-75 (en noir) sont présentés dans Figure IV.15. Les analyses de RMN MAS de l'Al^{27} ne permettent pas de dissocier les atomes d'aluminium IV qui sont présents dans le métakaolin de ceux présent dans la structure du géopolymère. Donc, pour suivre l'évolution de la réaction, cette étude ne prend en compte que de la formation d'aluminium IV à partir des coordinence V et VI.

L'avancement de la réaction de la géopolymérisation n'est mesuré que par la quantité d'aluminium tétravalent formée (surface rose) ramenée à la quantité d'aluminium qui aurait pu réagir dans le métakaolin (surface en vert). Cette approche nous permet d'occulter la participation ou non de l'aluminium IV dans la géopolymérisation puisqu'elle ne peut être observée.

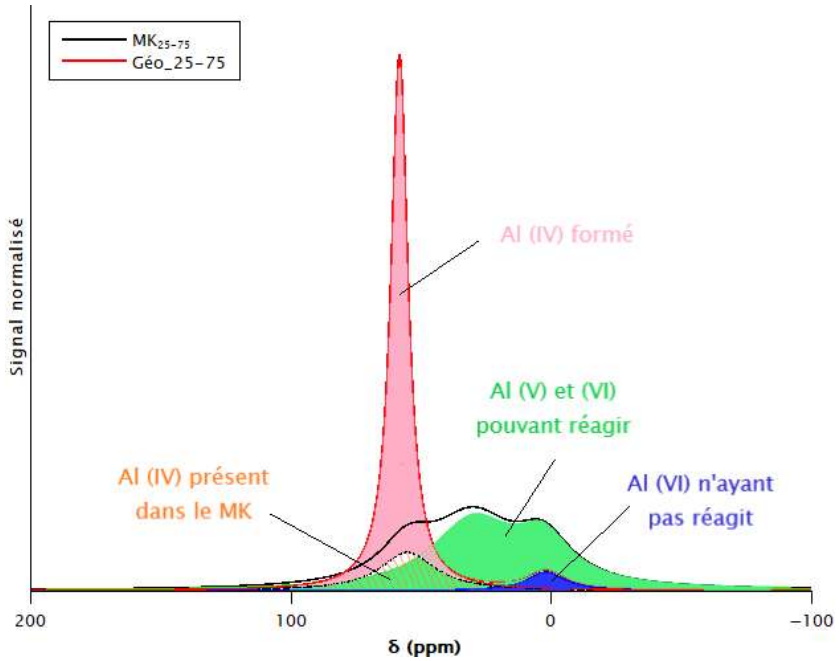


Figure IV. 15 : Spectre RMN MAS de l'Al^{27} du mélange MK$_{25\text{-}75}$

L'avancement de la réaction de géopolymérisation est déterminé par l'équation IV.2 suivante :

$$\alpha = \frac{Al_{IV}^{géopolymère} - Al_{IV}^{MK}}{Al_{V}^{MK} + Al_{VI}^{MK}}$$

Equation IV. 2

Avec :

α l'avancement,

$Al_{IV}^{géopolymère}$ l'aire du pic de l'aluminium tétravalent dans le géopolymère,

Al_{IV}^{MK} , Al_{V}^{MK} et Al_{VI}^{MK} à l'aire du pic de l'aluminium tétravalent, pentavalent et hexavalent dans le métakaolin,

Le mélange MK$_{25\text{-}75}$ est pris à titre d'exemple pour le calcul de l'avancement de la réaction. Sur la Figure IV. 16.a et IV.16.b, sont représentés (en vert) les spectres RMN de l'Al^{27} du mélange MK$_{25\text{-}75}$ et du Géo_25-75. Le logiciel Fityk est utilisé afin de déconvoluer les pics. Les composantes du spectre sont représentées par les courbes rouges et le modèle résultant en jaune. Des bandes de rotation visibles à la périphérie du spectre ne doivent pas être prise en compte pour le calcul des aires. Ces bandes correspondent à des signaux parasites résultant de la modulation du champ magnétique. Espacés d'une fréquence de rotation, ils apparaissent symétriquement de part et d'autre du signal d'intérêt.

Afin de comparer les analyses, les aires des spectres sont normalisées. Initialement (Figure IV.16.a), le MK_{25--75} contient de l'aluminium tétravalent (Al (IV)) caractérisé par un déplacement vers 58 ppm dont l'aire correspond de 21% l'aire totale des 3 signaux, de l'aluminium pentavalent (Al (V)) avec un déplacement vers 30 ppm à 54% et de l'aluminium hexavalent (Al (VI)) avec un déplacement vers 3 ppm à 25%. Après la géopolymérisation (Figure IV.15.b), le pic correspondant à l'aluminium pentavalent a disparu. L'aluminium est constitué de 93% d'aluminium tétravalent et 7% d'aluminium hexavalent. L'avancement de la réaction de géopolymérisation est ainsi de 91%. Il faut souligner que cet avancement est minimisé du fait que l'aluminium tétravalent subit lui aussi la dissolution et la polycondensation. La différenciation de l'aluminium tétravalent présent dans la structure du métakaolin ou du géopolymère n'étant pas possible, cet avancement repose sur la modification seule de l'aluminium pentavalent et hexavalent et non sur la totalité de l'aluminium présent dans l'échantillon.

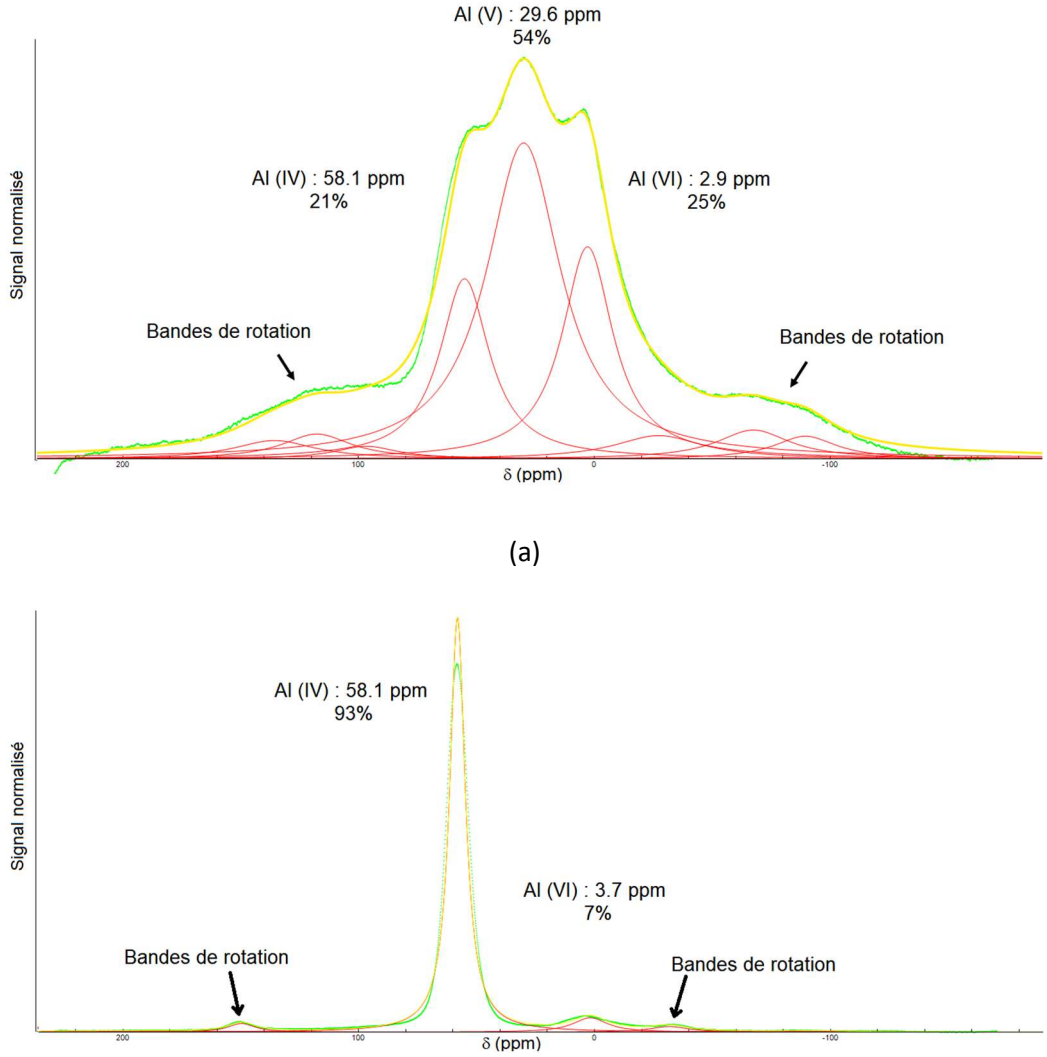


Figure IV. 16 : Spectre de RMN MAS de l'Al^{27} du MK_{25-75} (a) et du mélange Géo_25-75(b)

De manière analogue, les avancements de la réaction de géopolymérisation pour les sources d'aluminosilicate MK_{1000}, MK_{750} et $MK_{50\text{-}50}$ sont déterminés et présentés si dessous.

La Figure IV.17 présente les spectres RMN de l'aluminium dans les métakaolins MK_{750}, MK_{1000} et $MK_{50\text{-}50}$ (a, b et c) ainsi que dans les géopolymères résultants (d, e et f). En vert sont représentés les spectres normalisés, en rouge les pics déconvolués et en jaune les modèles issus de la somme des pics déconvolués.

Comme cela a été décrit précédemment, le traitement thermique subi par le kaolin pour former le métakaolin conditionne la coordinence de l'atome d'aluminium. Ainsi le MK_{750} contient de l'aluminium tetra, penta et hexavalent. Le MK_{1000} contient de l'aluminium tetra et hexavalent seulement. Ces deux métakaolins ont été utilisés seuls ou en mélange pour la préparation de géopolymères, à 60°C pendant 48 heures. Les analyses de RMN de l'aluminium montrent qu'il y a modification de la coordinence de l'atome.

Les différents pourcentages des coordinences de l'aluminium tétravalent/pentavalent/hexavalent sont répertoriés dans le tableau IV.3.

Métakaolin ou géopolymère	**% Aluminium IV**	**% Aluminium V**	**% Aluminium VI**
MK_{750}	28	47	25
$MK_{25\text{-}75}$	21	54	25
$MK_{50\text{-}50}$	32	38	29
MK_{1000}	49	0	51
Geo_0-100	100	0	0
Geo_25-75	93	0	7
Geo_50-50	81	0	19
Geo_100-0	54	0	46

Tableau IV. 3 : Tableau répertoriant les répartitions des différentes coordinences de l'atome d'aluminium dans les mélanges de métakaolin (MK_{750}, $MK_{25\text{-}75}$, $MK_{50\text{-}50}$, et MK_{1000}) et de géopolymère (Geo_0-100, Geo_25-75, Geo_50-50, et Geo_100-0) en pourcentage d'aire.

Au cours de la réaction de géopolymérisation, l'aluminium penta-coordonnée est totalement consommé et l'aluminium VI seulement en partie.

Les rendements suivants sont calculés : α_{450} = 100 %, $\alpha_{25\text{-}75}$ = 91 % $\alpha_{50\text{-}50}$ = 72 % et α_{1000} = 10%. Le MK_{750} a totalement réagi contrairement aux deux autres mélanges. Le rendement du mélange 50-50 est plus important que lorsque les métakaolins sont utilisés séparément. Le MK_{750} semble avoir un effet positif sur l'avancement de la réaction. Plus le mélange de métakaolin contient de MK_{750} plus l'avancement de la réaction de géopolymérisation est important.

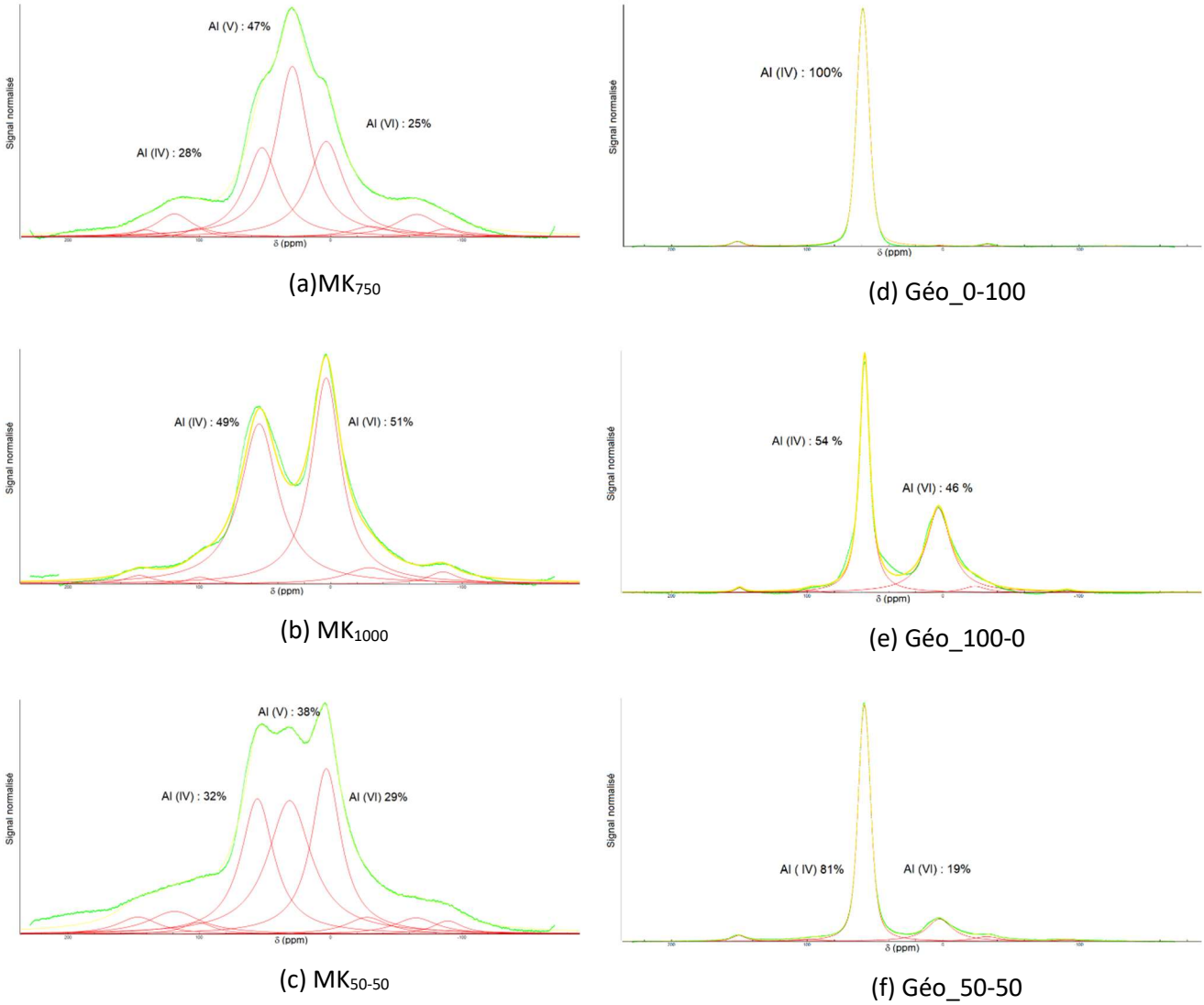


Figure IV. 17 : Spectres de RMN MAS Al^{27} des métakaolins MK_{1000}, MK_{750} et $MK_{50\text{-}50}$ ainsi que des géopolymères résultants.

Cette méthode de calcul de l'avancement ne prend pas en compte les modifications des liaisons des atomes d'aluminium tétravalent. La Figure IV.18 présente les courbes issues des modèles de déconvolution des spectres normalisés du MK_{1000} et du Géo_100-0 sans les bandes de rotation.
Les comparaisons des deux courbes normalisées montrent qu'après la réaction de géopolymérisation, la largeur du signal de l'aluminium tétravalent dans la zone de 57 ppm est plus fine. La valeur à mi-hauteur est de 8.9 ppm pour le Géo_100-0 alors qu'elle est de 37.2 ppm dans le MK_{1000} initial. La diminution de la largeur du pic est caractéristique d'un gain d'ordre au sein de la structure et d'une réorganisation des atomes [9].

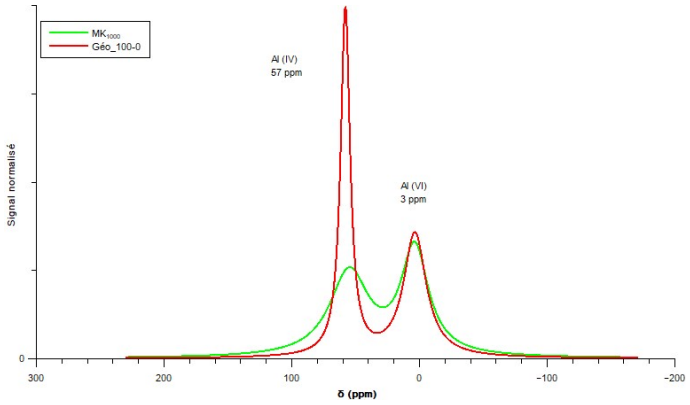


Figure IV. 18 : Superposition des modèles des spectres déconvolués du MK_{1000} (en vert) et du Géo_100-0 (en rouge) normalisée par l'aire totale des deux pics

B. Caractérisation de la phase inorganique en présence de la matrice TPS

La modification de la coordinence de l'atome d'aluminium étant un témoin de la réaction de géopolymérisation, la réaction de géopolymérisation en présence de TPS peut être quantifiée par le biais d'analyses en RMN MAS de l'atome d'aluminium. Les analyses sont réalisées sur des échantillons extrudés pour lesquels on a fait varier la source d'aluminosilicate, le vieillissement ou les paramètres du procédé de mélangeage.

Préalablement le mélange non réactif, sans solution d'activation, ne présente aucune évolution. La Figure IV.19 présente les spectres de RMN MAS de l'aluminium des mélanges PT_G_MK_{1000}_b, P_G_MK_{1000}_b et MK_{1000}. Ces spectres montrent l'absence de modification de la répartition de l'atome d'aluminium dans ses différentes coordinences.

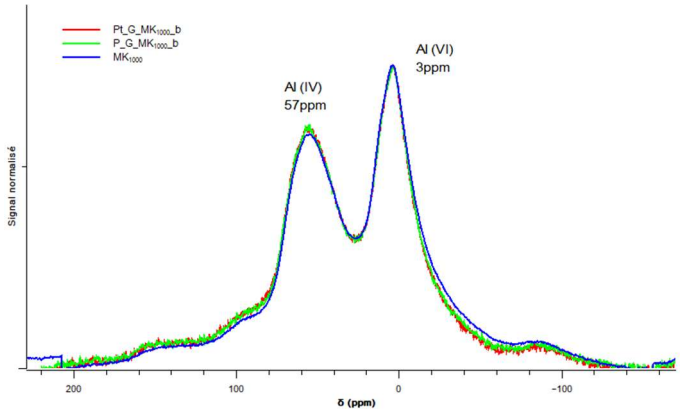


Figure IV. 19 : Superposition des spectres de RMN MAS de l'Al^{27} du MK_{1000} seul et dispersé dans du TPS à base d'amidon de pomme de terre ou de pois plastifié avec du glycérol

1. Influence de la formulation

a) Modification de la formulation du TPS

Les échantillons sont élaborés par extrusion bi-vis. Dans un premier temps, la source d'aluminosilicates employée est le MK_{1000} afin d'éviter les phénomènes de réticulation au sein de l'extrudeuse.

Les premiers mélanges extrudés sont constitués d'amidon de pois ou de pomme de terre plastifié avec la solution de sorbitol ou du glycérol chargé avec du MK_{1000} et avec ajout de la solution d'activation (P_S_Geo_100-0_b, Pt_S_Geo_100-0_b, P_G_Geo_100-0_b et Pt_G_Geo_100-0_b). Les spectres de RMN et les traitements correspondants sont présentés dans la Figure IV.20. Les analyses de RMN MAS de l'atome d'aluminium montrent une modification de la coordinence des atomes d'aluminium, en aluminium tétravalent, de manière similaire dans toutes les formulations avec une répartition de 50% d'aluminium tétravalent et 50% d'aluminium hexavalent. Ceci montre que la réaction de géopolymérisation a lieu. Cependant, l'avancement, d'environ 3%, est faible. D'autre part la modification du plastifiant ou de la source botanique de l'amidon n'a pas d'impact sur l'avancement de la réaction.

Dans la partie III.D, il a été vu que la solution d'activation était répartie de façon homogène et sein de la matrice de TPS. Ainsi, malgré les différences observées au niveau de la dispersion du métakaolin avec des nodules de TPS pour les différentes formulations, la bonne distribution de la solution d'activation permet de garantir le contact de celle-ci avec le métakaolin et ainsi générer les mêmes quantités de géopolymère.

La solution d'activation et le métakaolin dispersés sont en interaction dans les mêmes proportions quelque que soit l'amidon ou le plastifiant utilisé dans cette étude.

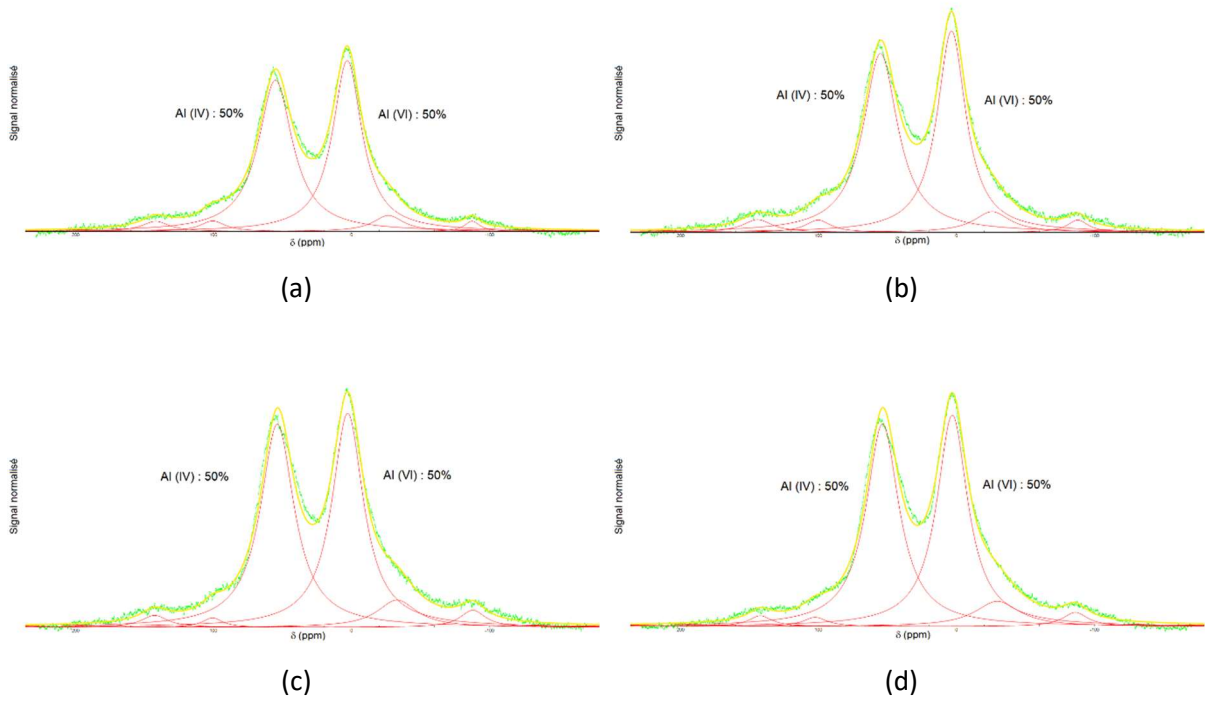


Figure IV. 20 : Spectre de RMN MAS de l'Al^{27} des mélanges (a)PT_G_Geo_100-0_b (b) P_G_Geo_100-0_b (c)PT_S_Geo_100-0_b et (d) P_S_Geo_100-0_b, en vert le spectre de base, en rouge les pics déconvolués et en jaune le modèle résultant

b) Modification de la source d'aluminosilicate employée

L'étude de RMN MAS sur les mélanges de métakaolins dans TPS a montré l'effet positif de l'ajout de MK_{750} sur l'avancement de la réaction. La composition de la source d'aluminosilicate des formulations est alors modifiée afin d'introduire du MK_{750} et d'améliorer l'avancement de la réaction de géopolymérisation au sein de la matrice de TPS. La modification du plastifiant et de la source botanique de l'amidon n'ayant pas d'impact sur l'avancement, seuls les échantillons avec l'amidon de pois plastifié par le glycérol sont présentés dans la Figure IV.21 et IV.22. L'ajout de la solution d'activation dans le mélange P_G_$MK_{50\text{-}50}$_b modifie l'allure du spectre RMN MAS de l'Al^{27}. On observe l'apparition d'un signal étroit autour de 57 ppm caractéristique de l'Al (IV). L'échantillon est constitué de 28% d'Al (IV), 36% d'Al (V) et 37% d'Al (VI) indiquant un avancement α de 3.5%. Celui-ci est légèrement supérieur aux valeurs obtenues pour les mélanges ne contenant que du MK_{1000}.

Malgré des valeurs d'avancements proches pour les mélanges contenant du MK_{1000} ou du $MK_{50\text{-}50}$, l'évolution de l'allure des spectres est très différente : il y a l'apparition d'un déplacement étroit pour le mélange contenant du $MK_{50\text{-}50}$ et une légère variation de l'allure des pics pour le mélange contenant du MK_{1000}.

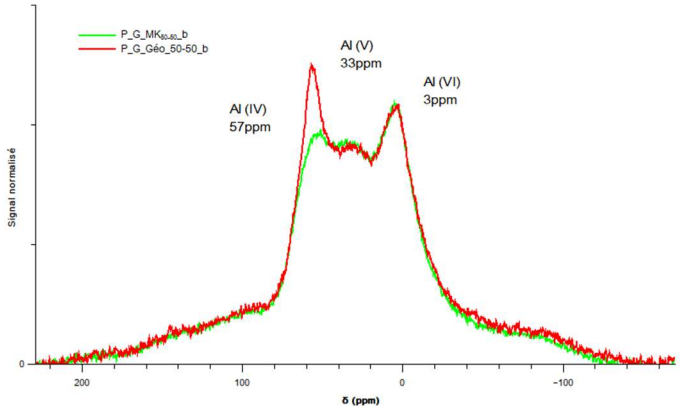


Figure IV. 21 Spectres RMN MAS de l'Al^{27} des mélanges P_G_MK_{50-50}_b et P_G_Géo_50-50_b

En augmentant la quantité de MK_{750} dans la formulation, on devrait donc avoir un accroissement de l'avancement de la réaction de géopolymérisation. En effet, le Geo_0-100 a un avancement de 100% contre 72% pour le Geo_50-50 et seulement 10% pour le Géo_100-0.

La Figure IV.22 présente les courbes de RMN MAS de l'Al^{27} des échantillons P_G_MK_{750}_b et P_G_Geo_0-100_b. Notons que ces courbes sont normalisées par rapport au pic de l'Al(V) contrairement aux autres spectres présentés lors de cette étude. En effet, la normalisation par rapport au signal de l'Al (VI), le graphique indiquait une augmentation de la coordinence (V) de l'atome d'aluminium ce qui n'est pas possible. Cela n'a pas d'influence sur les calculs d'avancement car ils sont réalisés à partir de l'aire de chaque signal sur l'aire totale sans prendre en compte les bandes de rotations. Au cours de l'extrusion, les atomes d'aluminium VI et V subissent des modifications, et l'échantillon P_G_Geo_0-100_b est constitué de 25% d'Al (IV), 52% d'Al (V) et 23% d'Al (VI). Cependant, l'ajout de MK_{750} n'a pas l'effet escompté : l'avancement de la réaction n'est que de 2.8%. Il est plus faible que lorsqu'il est couplé à 50% massique au MK_{1000}.

Ce résultat est peut être lié à une température d'extrusion (>100°C) trop élevée pour obtenir une géopolymérisation avec de bons rendements car le géopolymère seul, sans TPS, préparé à 333K a un avancement de 100%. Dans la littérature, il est reporté que pour les cendres volantes, qu'une température trop élevée de conditionnement de la pâte de géopolymère nuit à l'avancement de la réaction [10]. En effet, une température élevée est favorable à la dissolution mais également à la polycondensation des espèces aluminosilicatées dissoutes dans le milieu interstitiel. Ces dernières polycondensent alors autour des cendres volantes et empêchent la poursuite de la dissolution décrite comme l'étape limitante de la réaction de géopolymérisation.

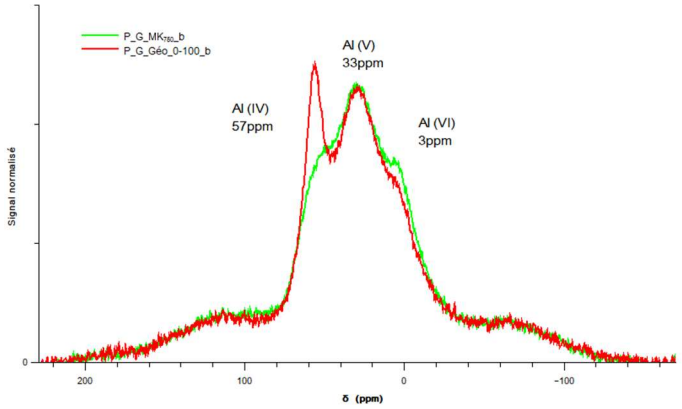


Figure IV. 22 Spectres de RMN MAS de l'Al[27] des mélanges P_G_MK$_{750}$_b et P_G_Geo_0-100_b.

2. Influence du procédé

a) Vitesse de vis

Le mélange P_G_Geo_50-50_b a été extrudé à différentes vitesses de rotation de vis (100, 200,300 et 400tr.min^{-1}). L'objectif étant de vérifier si une augmentation de la vitesse et donc du gradient de la déformation dans la bi-vis améliore le mélangeage et donc le contact entre les réactifs. Ceci afin d'augmenter l'avancement de la réaction. Les spectres de RMN de l'atome d'aluminium normalisés par rapport au signal de l'aluminium hexavalent sont présentés dans la Figure IV.23. L'intensité du signal de l'aluminium tétravalent diminue avec une augmentation de la vitesse de rotation de vis. L'avancement décroit successivement de 4.4%, 3.7%,3% puis 2.9%. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de vis n'a pas d'effet bénéfique sur l'avancement de la réaction.

La distribution de la solution d'activation est améliorée par l'augmentation la vitesse de rotation de vis. Il y a un meilleur contact entre la solution d'activation et le métakaolin dispersé mais le temps de séjour dans l'extrudeuse diminue. L'influence du temps de mélangeage est donc étudiée dans la partie suivante.

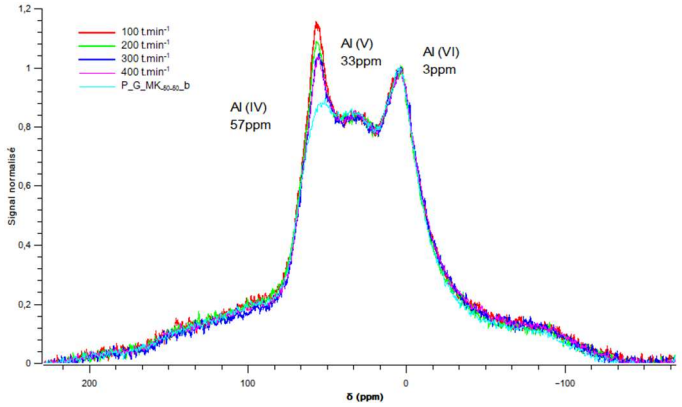


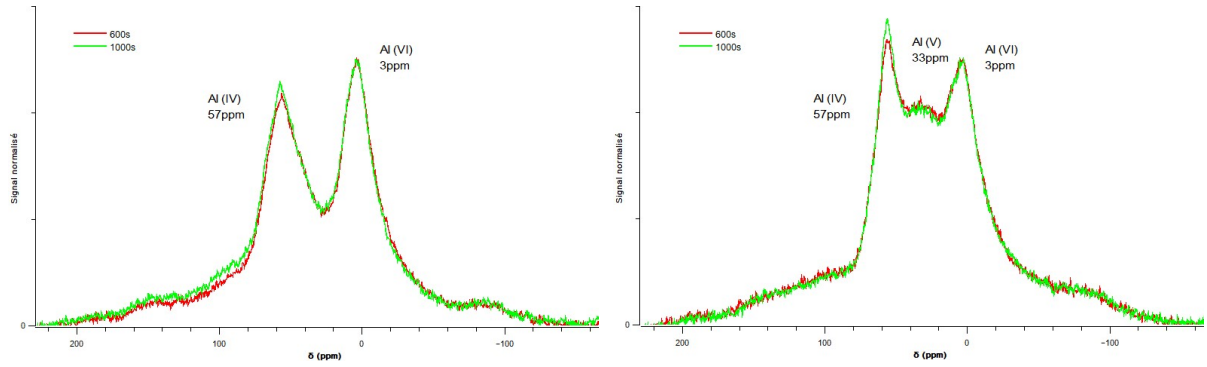
Figure IV. 23 : Spectres RMN MAS de l'Al[27] des mélanges P_G_Geo_50-50_b obtenus par extrusion à différentes vitesses de rotation de vis (100, 200, 300 et 400t.min^{-1}) et le mélange P_G_MK$_{50-50}$_b

b) *Temps de mélangeage*

L'influence du temps de mélangeage sur la réaction de géopolymérisation est étudiée par le biais d'un mélangeur interne. Des granulés des mélanges de TPS chargé P_G_MK_{1000}_b et P_G_$MK_{50\text{-}50}$_b sont préplastifiés au mélangeur interne. Puis, tout en maintenant la rotation des pales du mélangeur, la solution d'activation est injectée sur une durée de 600 secondes. Deux temps de mélangeage sont étudiés : les premiers échantillons sont prélevés dès la fin de l'injection de la solution d'activation, donc à 600 secondes, et les seconds sont prélevés après 1000s. Les spectres de RMN MAS de l'Al^{27} normalisés présentés dans la Figure IV.24 mettent en évidence l'impact de la durée du mélangeage sur l'avancement de la réaction de géopolymérisation. L'intensité du signal correspondant à l'Al (IV) est plus importante au bout de 1000s sur les Figures IV.24 (a) et (b). L'avancement obtenu pour l'échantillon P_G_Geo_100-0 est de 2.5% et passe à 2.9% au bout de 1000s, et pour l'échantillon P_G_Geo_50-50, il passe de 1.2% à 2.9% entre 600s et 1000s.

Les avancements obtenues via ce procédé de mélangeage au bout de 1000s de mélangeage sont similaires à ceux obtenus en extrudeuse bi-vis en un seul passage.

Cela confirme que la bonne distribution de la solution d'activation et la bonne dispersion du métakaolin ne suffisent pas pour que la réaction de géopolymérisation. Le mélangeage et donc le temps de contact des réactifs pendant le procédé de mise en forme doit se poursuivre après l'injection de la solution d'activation.



(a) (b)

Figure IV. 24: Spectres de RMN MAS de l'Al^{27} des mélanges P_G_Geo_100-0 et P_G_Geo_50-50 obtenus par mélangeur interne au bout de 600s et 1000s.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, il a été montré qu'il est possible de générer le géopolymère au sein d'une matrice organique de TPS. En se basant sur la formulation initialement choisie, il a été possible de produire les échantillons par le biais de deux procédés sur les trois proposés au début du projet : l'extrusion bivis avec les différents constituants du composite TPS/géopolymère, et l'extrusion bivis du TPS/MK puis la reprise de l'extrudats stockés avec ajout de la solution d'activation.

Le procédé utilisant une pâte de géopolymère n'est pas envisageable avec la gamme de formulations de géopolymère étudiée. Les essais menés sur les différentes formulations de géopolymère ont montré un auto-échauffement important lors de la réaction de géopolymérisation et, une perte de contrôle de la température, qui induit la modification du temps de gel de la pâte de géopolymère et des propriétés viscoélastiques.

Les analyses des échantillons produits par RMN MAS de l'atome d'aluminium ont montré une modification de la coordinence de l'atome d'aluminium en faveur de la coordinence IV, preuve que la réaction de géopolymérisation a bien lieu au sein de la matrice.

Malgré une distribution homogène du métakaolin et de la solution d'activation, l'avancement de la réaction est faible et n'est seulement que de quelques pourcents. L'ajout de MK_{750} dans une formulation comprenant du MK_{1000} modifie l'avancement de la réaction mais sans provoquer l'effet attendu : l'utilisation du MK_{750} couplé au MK_{1000} permet d'accroitre légèrement l'avancement mais la géopolymérisation d'un mélange comprenant uniquement du MK_{750} se fait avec un avancement plus faible.

VI. Références

[1] C. Barron, B. Bouchet, G. Della Valle, D. J. Gallant, and V. Planchot, "Microscopical Study of the Destructuring of Waxy Maize and Smooth Pea Starches by Shear and Heat at Low Hydration," J. Cereal Sci., vol. 33, no. 3, pp. 289–300, 2001

[2] Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid, and Y. Zhu, "Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide," Thermochim. Acta, vol. 539, pp. 23–33, 2012

[3] S. K. Nath, S. Mukherjee, S. Maitra, and S. Kumar, "Kinetics study of geopolymerization of fly ash using isothermal conduction calorimetry," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 127, no. 3, pp. 1953–1961, 2017

[4] J. L. Willett, M. M. Millard, and B. K. Jasberg, "Extrusion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopectin," Polymer, vol. 38, no. 24, pp. 5983–5989, 1997

[5] C. Samuel, "Apport de la farine de maïs plastifiee dans les melanges a matrice polyester pour des applications films," These de doctorat, Universite de Saint Etienne, 2011.

[6] J. Davidovits, " Geopolymer chemistry and applications, 4th edition," Saint-Quentin, France : Institut Géopolymère, 2015.

[7] P. S. Singh, T. Bastow, and M. Trigg, "Structural studies of geopolymers by 29Si and 27Al MAS-NMR," J. Mater. Sci., vol. 40, no. 15, pp. 3951–3961, 2005

[8] P. S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, and T. Bastow, "Geopolymer formation processes at room temperature studied by 29Si and 27Al MAS-NMR," Mater. Sci. Eng. A, vol. 396, no. 1–2, pp. 392–402, 2005

[9] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," J. Mater. Sci., vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007.

[10] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. Criado, "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model," Cem. Concr. Res., vol. 35, no. 6, pp. 1204–1209, 2005

Chapitre V. Relation entre morphologie et propriétés des mélange

I. Introduction

Après avoir étudié la réaction de géopolymérisation seule et au sein d'une matrice de TPS, les travaux dans ce chapitre sont consacrés aux propriétés des matériaux issus des campagnes d'extrusion : TPS seul ou chargé avec le métakaolin et avec ou sans la solution d'activation.

Dans un premier temps, le chapitre porte sur les possibilités de mise en œuvre du matériau hybride contenant une partie de géopolymère. Dans une optique industrielle, il doit pouvoir subir des transformations ultérieures à sa fabrication. C'est pour cette raison que l'évolution de la réaction de géopolymérisation dans la matrice au cours du temps sera étudiée.

Par la suite, l'étude va porter sur les propriétés thermiques des matériaux en termes de dégradation et de résistance au feu.

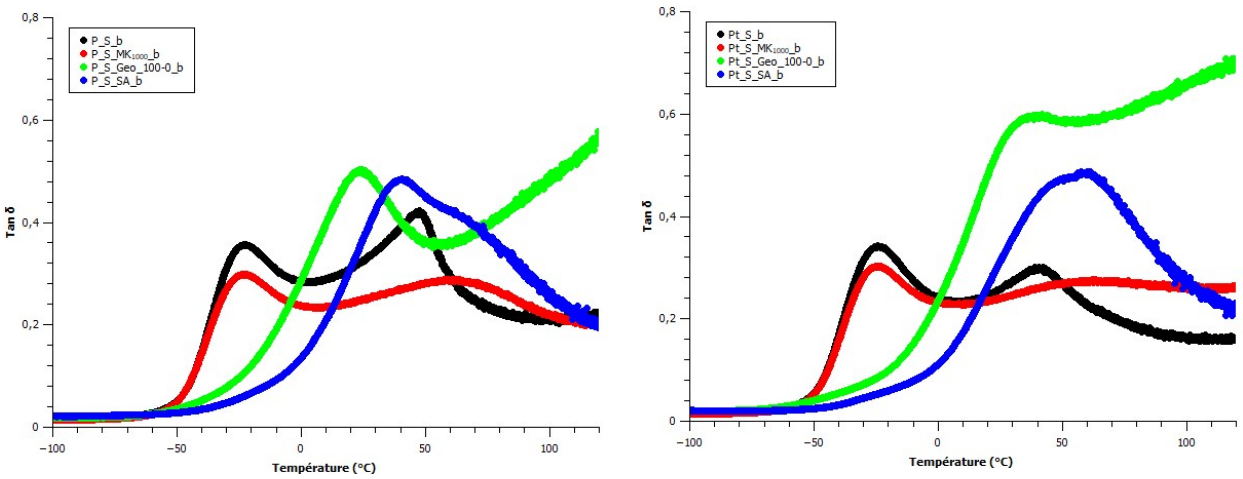
Enfin, ce chapitre montrera que les différents essais convergent pour permettre de proposer un mécanisme de la réaction de géopolymérisation dans la matrice organique.

II. La facilité de mise en œuvre du matériau hybride

Même si le géopolymère est aussi connu sous le nom de polymère inorganique, celui-ci reste une céramique. Ainsi, ses propriétés se rapprochent plus des matériaux cimentaires que de celles des matériaux thermoplastiques. La faisabilité de la génération du géopolymère dans la matrice à l'aide d'une extrudeuse a été prouvée, il est néanmoins nécessaire de vérifier qu'il est possible de le remettre en forme.

Le matériau hybride produit devra être intégré dans la structure d'un câble électrique. Pour cela, il doit rester thermoplastique sauf si le matériau hybride est généré in-situ lors de l'extrusion du câble. Cette propriété a été vérifiée, en particulier par la moulabilité du matériau dans une presse à compression.

La température de transition vitreuse d'un matériau est aussi un paramètre important pour sa (re-)mise en œuvre puisque pour un matériau amorphe, la température de process doit être au-delà (50°C) de T_g. Pour la déterminer, des analyses de DMA ont été réalisées. Les échantillons ont été conditionnés pendant 48 heures dans une étuve à 50% d'humidité relative (HR) et à 30°C. L'eau étant un plastifiant du TPS, il est nécessaire de contrôler l'humidité des échantillons afin de pouvoir les comparer entre eux. Les résultats sont présentés dans la Figure V.1.



(a) (b)

Figure V. 1 : Courbes de variation de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température mesurée en DMA à 1Hz, échantillons conditionnés à 50% d'HR à 30°C, mélanges à base de d'amidon de pois (a) et à base d'amidon de pomme de terre (b)

Les échantillons de TPS seul, notés P_S_b et Pt_S_b et chargés avec du métakaolin, noté P_S_MK_{1000}_b et Pt_S_MK_{1000}, présentent deux températures de transition. Elles sont de -23.1°C et de 47.8°C pour l'échantillon P_S, et de -23.8°C et de 63.7°C avec le métakaolin. Pour l'échantillon Pt_S, elles passent de -24.3°C et 42.1°C à -25.3°C et 59.8°C avec le MK.

Les deux températures de transition ont été décrites dans la littérature comme étant dues à une miscibilité partielle entre l'amidon et le plastifiant générant ainsi une phase riche en amidon et une phase riche en plastifiant [1]. La température de transition (T_β) est associée à la Tg de la phase riche en plastifiant, et la seconde (T_α) est associée à la Tg de la phase riche en amidon. Les T_α sont cependant décalées vers de plus hautes températures, ce qui indique que le métakaolin influence la mobilité des macromolécules [2]. Les travaux de Lu et al [3] ont montré que l'ajout de charges (cristaux de ramie), à différents taux, dans le TPS décale les T_α vers de plus hautes températures mais ne modifie pas la Tg de la phase riche en plastifiant (glycérol). Park et al. [2] montrent que la T_β peut être décalée vers de faibles températures, du fait de répulsions entre la charge hydrophobe et le TPS hydrophile, mais ce décalage s'accompagne également d'une diminution de la T_α, ce qui n'est pas le cas dans nos échantillons.

Dans la présente étude, un léger décalage de la T_β est observé entre les échantillons avec et sans métakaolin. Le plastifiant utilisé est la solution de sorbitol constitué de 30% massique en eau. La présence de métakaolin entrave la mobilité des chaines de l'amidon [4], et la recristallisation des chaines d'amyloses et d'amylopectine (rétrogradation). Il est possible que sans métakaolin, les macromolécules se réorganisent sous forme de cristaux en éliminant l'eau qui sert de plastifiant. Les décalages des T_β sont alors dus à une augmentation de la température des transitions du TPS seul moins hydraté.

La miscibilité partielle du TPS n'est plus observée lorsque la solution d'activation est ajoutée au mélange avec ou sans métakaolin : la transition T_α associée à la phase riche en plastifiant n'est plus présente. Les températures de transition sont de 42.9°C pour le P_S_SA_b, 37.7°C pour le Pt_S_SA_b, 23.6°C pour le mélange P_S_Géo_100-0_b et 33.8°C pour Pt_S_Géo_100-0_b. Les températures plus élevées pour les températures de transition des échantillons contenant la solution d'activation montrent la présence d'interactions entre la solution d'activation et le TPS [5].

Les températures de transition des mélanges contenant à la fois le métakaolin et la solution d'activation sont inférieures à celle des mélanges TPS_SA. Cela laisse supposer que le métakaolin interagit avec la solution d'activation qui est alors moins disponible pour créer des interactions avec les macromolécules du TPS.

Malgré les modifications des interactions et des mouvements des chaines d'amidon dans le TPS, les mélanges contenant du métakaolin et/ou de la solution d'activation, restent thermoplastiques et possèdent une Tg dans la gamme de température de mise en œuvre du TPS.

Des essais au rhéomètre capillaire ont également été menés afin d'observer les comportements à l'écoulement du matériau dans des conditions de cisaillement.

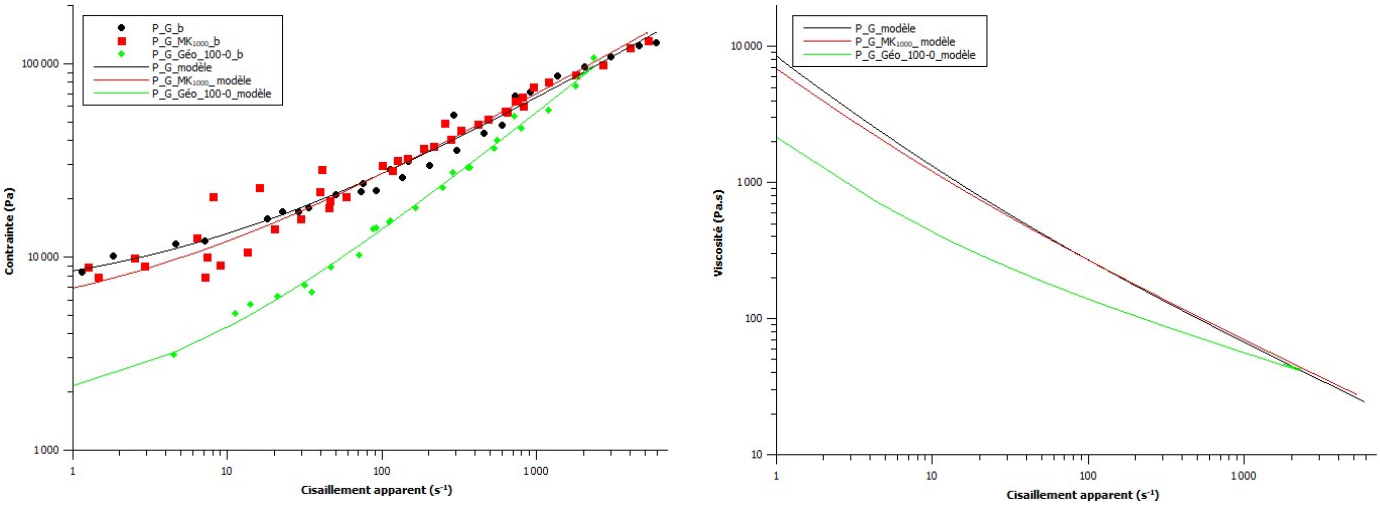
Il a été possible de vérifier l'extrudabilité des mélanges à base d'amidon de pois plastifié au glycérol.

Après les corrections de Bagley et de Rabinovitch, le tracé des courbes maitresses à 110°C de la contrainte en fonction du cisaillement suggère que les mélanges présentent un comportement de type Herschel-Bulkley (Figure V.2 a)) avec la présence d'une contrainte seuil, malgré les limites de la rhéologie capillaire aux faibles taux de cisaillement.

En contrainte, cette loi est définie par l'équation V.1 avec τ_0 la contrainte seuil, K la consistance et m l'indice d'écoulement. Les paramètres des lois d'écoulement sont présentés dans le Tableau V.1 et les tracés sur la Figure V.2 a et b.

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + K.\dot{\gamma}^{\,m} & si\ \tau > \tau_0 \\ \tau = 0 & si\ \tau < \tau_0 \end{cases}$$

Equation V. 1



(a) (b)

Figure V. 2 : Courbes maitresses des mélanges à 110°C pour les mélanges à base d'amidon de pois avec MK_{1000} et Géo_100-0 avec les lois d'écoulement calculées en contrainte (a) et en viscosité (b)

Mélange	τ_0 (Pa)	K ($Pa.s^{-n}$)	m
P_G_b	5949	2478	0,46
P_G_MK_{1000}_b	4134	2723	0,46
P_G_Géo-100-0_b	1505	636	0,64

Tableau V. 1 : Paramètres rhéologiques des lois calculées pour les mélanges testés

L'ajout du métakaolin dans le TPS modifie peu sa loi d'écoulement. Les contraintes seuils, les consistances et les indices d'écoulement sont du même ordre de grandeur. Lorsque la solution d'activation est ajoutée au mélange TPS/MK, le mélange est plus rhéofluidifiant avec un indice d'écoulement de 0.64, et une contrainte seuil plus faible : 1505 Pa. A un cisaillement de $1s^{-1}$, la viscosité calculée pour le mélange P_G_Géo-100_0_b est quatre fois plus faible que celle du TPS seul probablement du fait de la quantité de liquide apportée par l'ajout de la solution d'activation dans le milieu.

La remise en œuvre de l'hybride TPS/géopolymère est donc vérifiée. Malgré le comportement fragile du géopolymère, sa formation in situ dans la matrice de TPS n'empêche pas la mobilité des chaines d'amidon.

III. Effet du vieillissement

A. Évolution des propriétés mécaniques

Des essais ont été réalisés sur les mélanges P_S_Géo_100-0_b et P_S_Géo_100-0_b. Après extrusion, les mélanges sont pressés et conservés dans des sacs étanches. Des essais de traction ont été réalisés à 4, 29 et 59 jours après l'extrusion. Les déformations, contraintes à la rupture et les modules de Young sont présentés dans la Figure V.3 et dans le tableau V.2. Les valeurs de contraintes et des modules sont très faibles. Cela est dû à la sur-plastification des échantillons : l'amidon est plastifié avec les polyols mais aussi par la solution d'activation ajoutée pour la réaction de géopolymérisation [5].

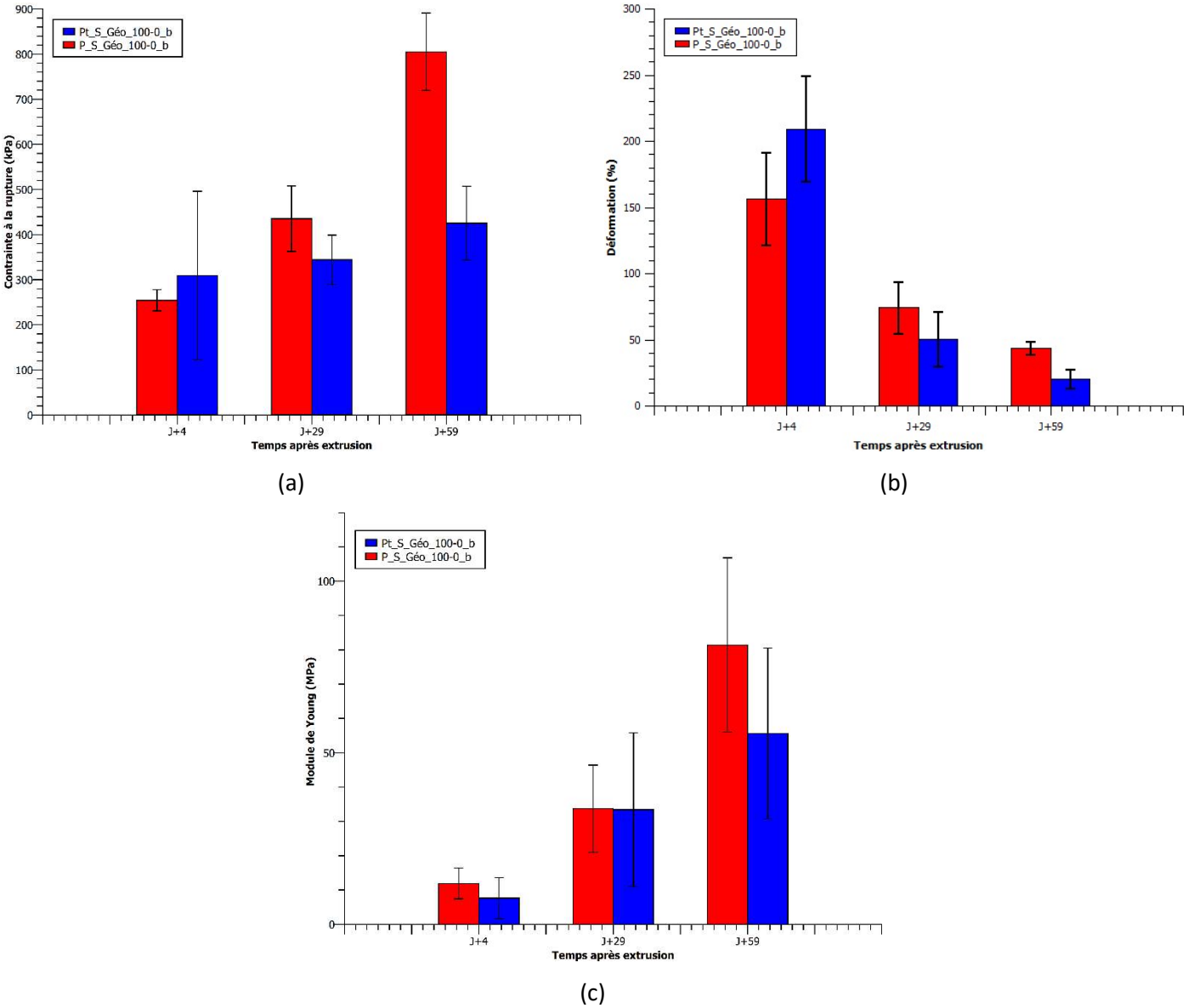


Figure V. 3 : Evolution de la contrainte (a), de la déformation (b) et du module de Young (c) des mélange Pt_S_Géo_100-0_b et P_S_Géo_100-0_b à 4, 29 et 59 jours après extrusion.

		Contrainte à la rupture (kPa)	Déformation à la rupture (%)	Module de Young (MPa)
P_S_Géo_100-0	J+4	254	156	11.9
	J+29	435	74	33.7
	J+59	805	43	81.4
Pt_S_Géo_100-0	J+4	309	209	7.62
	J+29	344	50	33.4
	J+59	425	20	55.6

Tableau V. 2 : Contraintes et déformations à la rupture et module de Young pour les mélanges P_S_Géo_100-0 et Pt_S_Géo_100-0 à différentes durées de conservation

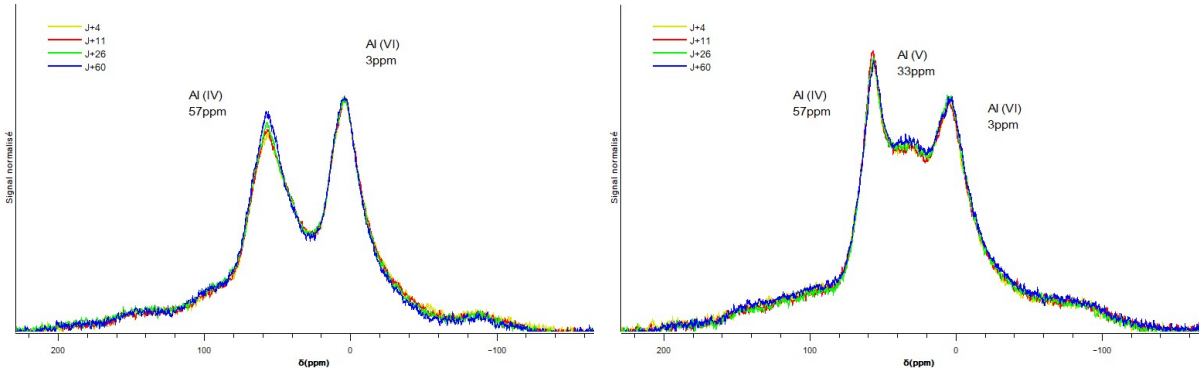
La contrainte à la rupture du P_S_Géo_100-0_b triple et passe de 254kPa à 805kPa au bout de 59 jours alors que la déformation à la rupture est divisée par trois. La contrainte à la rupture du mélange Pt_S_Géo_100-0_b évolue moins au cours du temps. Elle augmente d'un facteur 1.5 après 59 jours de stockage. Cependant, sa déformation à la rupture est fortement modifiée, elle est divisée par 10.

Les matériaux hybrides évoluent donc au cours du temps, comme pour le TPS seul. Les propriétés mécaniques sont modifiées par la rétrogradation et la réorganisation de l'amylopectine et de l'amylose. [6]

B. Évolution de la géopolymérisation au cours du temps

Dans la littérature [7], le géopolymère est décrit comme un matériau évolutif qui se structure au cours du temps. C'est dans ce cadre-là qu'un suivi cinétique de la coordinence de l'atome d'aluminium au sein de la matrice de TPS a été réalisé sur les mélanges P_G_Géo_100-0_b et P_G_Géo_50-50_b. Les spectres sont présentés dans la Figure V.4. Sur la figure (a) les spectres sont normalisés par rapport au signal de Al (IV). À partir de la déconvolution du signal, on remarque que la coordinence de l'atome d'aluminium n'est pas modifiée au cours du temps avec une équirépartition d'Al (IV) et d'Al (VI), pour un avancement moyen de la réaction α = 3%. En revanche, le pic de l'Al (IV) s'affine au cours du temps : la hauteur du pic augmente alors que la largeur à mi-hauteur. Les valeurs de l'aire des pics ainsi que leur largeur à mi-hauteur sont regroupées dans le Tableau V.3. Comme pour l'échantillon Géo_100-0, le pic plus fin de l'Al (IV) est le témoin d'un arrangement local des atomes d'aluminium tétravalent en une structure plus ordonnée [8] [9]. Le géopolymère généré au sein de la matrice de TPS se réorganise donc au cours du temps.

Au sein de l'échantillon P_G_Géo_50-50_b, la largeur des pics à 57 ppm (Al (IV)) n'est pas modifiée au cours du temps ce qui indique que la répartition entre les différentes coordinences reste constante avec un ratio IV/V/VI de 28/26/36. L'avancement moyen de la réaction est de 4%.



(a) (b)

Figure V. 4 : Spectres RMN MAS de l'Al^{27} des mélanges P_G_Géo_100-0_b (a) et P_G_Géo_50-50_b (b) à J+4, J+11, J+26 et J+60 après l'extrusion.

P_G_Géo_100-0_b	IV	VI	Largeur à mi-hauteur
J+3	0.51	0.49	30.6
J+11	0.50	0.50	30.1
J+26	0.51	0.49	29.6
J+60	0.50	0.50	28.3

Tableau V. 3 : Tableau répertoriant les paramètres des pics déconvolués de l'échantillon P_G_Géo_100-0_b au cours du temps.

Les essais menés sur les échantillons P_G_Géo_100-0_b montrent que la dissolution ne se poursuit pas au cours du stockage. En effet, les ratios entre les aires des deux pics montrent qu'il n'y a pas de transformation supplémentaire de l'aluminium héxavalent en faveur de la coordinence IV. En revanche, la modification de l'allure du pic de l'aluminium tétravalent souligne que la réaction de géopolymérisation se poursuit au cours du temps comme dans les échantillons de géopolymère seul. Le réseau de géopolymère continue donc de se structurer au cours du temps. Des résultats similaires ont été observés avec les échantillons plastifiés avec la solution de sorbitol.

IV. Propriétés thermiques

Le matériau hybride étudié devra être intégré dans la structure d'un câble électrique en tant que constituant de la couche de bourrage. Il n'a pas seulement pour fonction de donner la forme circulaire du câble mais également d'améliorer les propriétés de résistance au feu de celui-ci. Dans cette partie, les différentes formulations étudiées sont soumises à des essais de résistance au feu afin de comparer l'effet des constituants sur la dégradation, la résistance et la réponse au feu.

Le TPS fait partie des matériaux intumescents. Lorsqu'il est soumis à une source de chaleur ou à une flamme, il développe en surface une couche charbonnée expansée qui crée une barrière physique permettant de limiter les échanges entre la phase gaz et la phase condensée du polymère lors de sa combustion comme cela a été détaillé dans la partie II.B6 du chapitre I.

A. Dégradation thermique

La dégradation thermique des matériaux à base d'amidon s'accompagne d'une perte de masse des échantillons lorsque la température augmente. Elle se déroule en 4 étapes Figure V.5 [10]. La première correspond à la perte de l'eau non liée présente dans l'échantillon jusqu'à 130°C. L'eau s'évapore et cette transformation constitue les premiers échanges avec la phase gazeuse de la combustion.

La seconde étape se déroule de 130°C à 350°C. Elle correspond à la fois à la dégradation du plastifiant [11] et au début de la dégradation de l'amidon. La dégradation et l'oxydation se traduisent par une rupture des liaisons covalentes avec une production de composés aromatiques et aliphatiques en phase condensée (formation de groupes porteurs de fonctions éther C—O–R et carbonyle C=O) et un dégagement de gaz combustible (CH_3—OH, CH_2=O, CH_2=CH—COH) [12]. La phase condensée forme alors un résidu carboné.

Lors de la troisième étape, la dépolymérisation de l'amidon se poursuit avec une combustion du résidu carboné notamment due aux gaz combustibles dégagés dans la seconde étape.

Au cours de la dernière phase, l'amidon continue de se dégrader avec un dégagement de gaz (CO et CO_2).

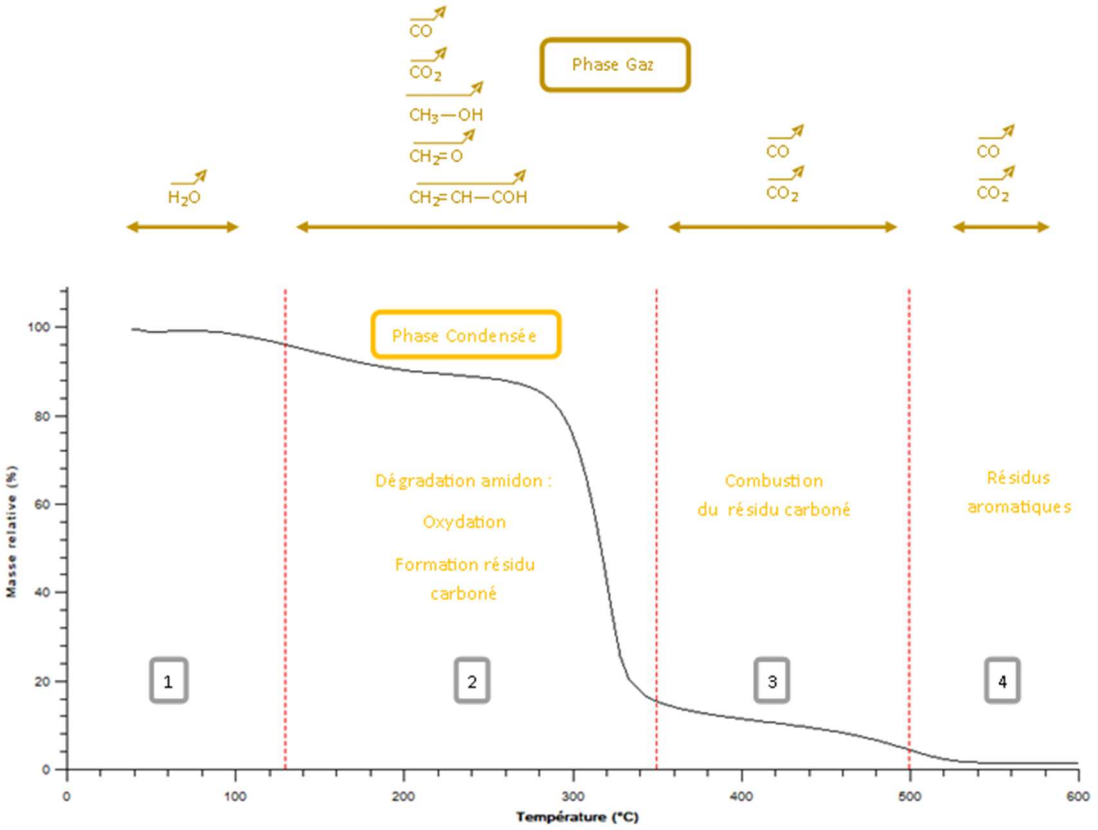
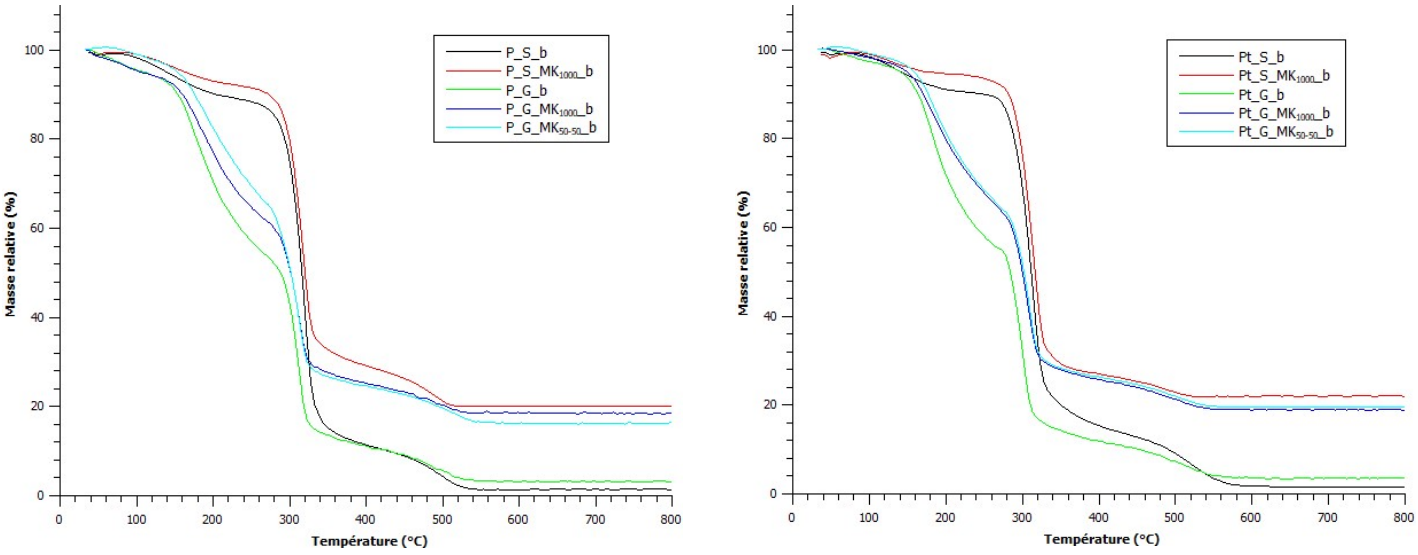


Figure V. 5 : Courbe ATG du P_S regroupant les étapes de dégradation observées lors de sa combustion en phase gaz et condensée. [10,12]

L'effet de la modification de la formulation sur les températures spécifiques de la dégradation des matériaux est étudié par analyse ATG sous flux d'air. La Figure V.6 représente les courbes obtenues pour les mélanges à base d'amidon de pois (a) et d'amidon de pomme de terre (b) plastifiés (avec la solution de sorbitol ou de glycérol) et de métakaolin (MK_{1000} ou $MK_{50\text{-}50}$). Les 4 étapes de dégradation sont observables pour ces différents mélanges.



(a) (b)

Figure V. 6 : Analyse thermogravimétrique des mélanges plastifiés avec la solution de sorbitol ou du glycérol avec du MK_{1000} ou du $MK_{50\text{-}50}$ à base d'amidon de pois (a) et d'amidon de pomme de terre (b).

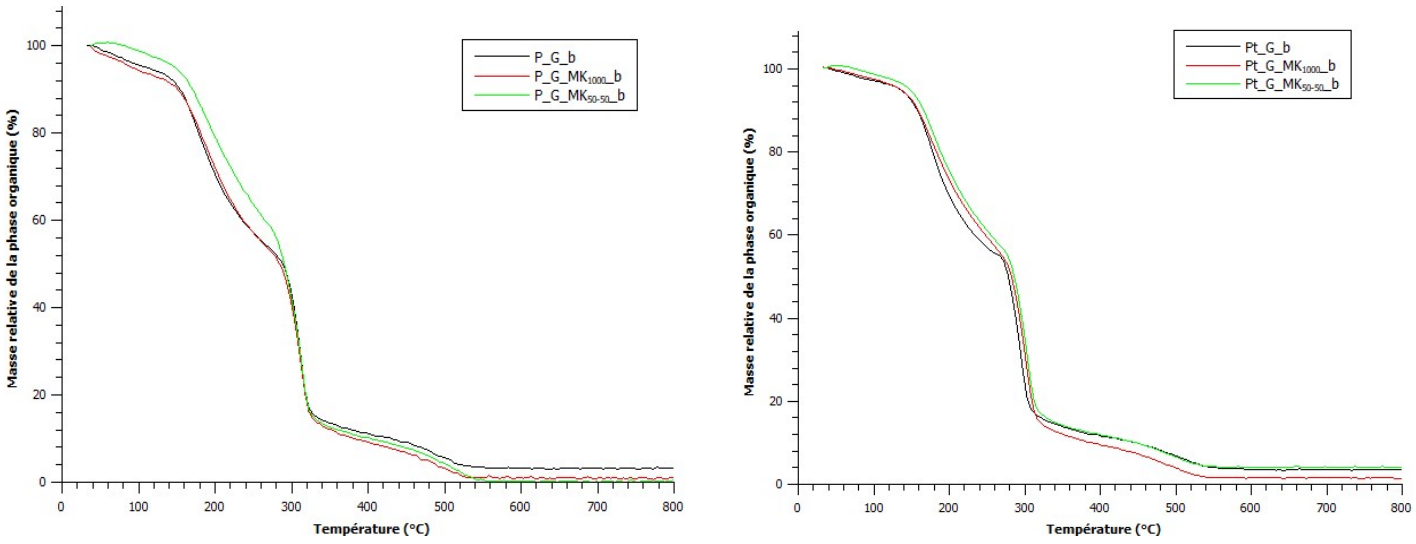
Le Tableau V.4 regroupe les températures auxquelles les pertes de masse de 10%, 50% et 90% sont atteintes ainsi que la température de vitesse maximale de dégradation de la troisième étape (T°max). Les pertes de masse résultant de la dégradation du plastifiant lors de la deuxième étape entre 130°C et 380°C sont différentes. La vitesse de variation de la masse est plus importante pour les échantillons plastifiés au glycérol. En effet les températures auxquelles on observe 10%, 50% et 90% de perte de masse initiale des échantillons sont plus élevées pour les échantillons plastifiés avec la solution de sorbitol (246, 312 et 490°C pour le Pt_S_b à 10, 50 et 90% de perte de masse respectivement) que pour les échantillons plastifiés au glycérol Pt_G_b : 164, 285 et 451°C. Lors de la seconde étape, les dégradations du plastifiant et de l'amidon sont concomitantes et deux vitesses de perte de masse sont observables. Pour l'amidon plastifié avec du glycérol, la masse relative décroit plus rapidement jusqu'à 50% par rapport à l'échantillon plastifié avec la solution de sorbitol. La différence de cinétique peut s'expliquer du fait que les liaisons hydrogène entre l'amidon et la solution de sorbitol sont plus fortes que celle entre le glycérol et l'amidon [13].

Ces résultats montrent que le TPS plastifié par la solution de sorbitol possède une meilleure stabilité thermique [14].

Échantillon	Perte de 10%	Perte de 50%	Perte de 90%	T° max
Pt_G_b	164	285	451	304
P_G_b	154	289	431	314
Pt_S_b	246	312	490	314
P_S_b	203	317	429	319

Tableau V. 4 : Températures (en °C) des pertes de masse pour les échantillons plastifié avec de la solution de sorbitol ou du glycérol.

La Figure V.7 montre l'évolution de la masse relative de la phase organique présente dans les mélanges de TPS à base de d'amidon de pois et de pomme de terre plastifiés avec du glycérol avec ou sans métakaolin MK_{1000} ou $MK_{50\text{-}50}$. Les variations de masse sont similaires avec ou sans ajout de métakaolin sauf pour le mélange P_G_$MK_{50\text{-}50}$_b. La perte d'eau non liée est moins importante (3% contre 7% dans les mélanges P_G_b et P_G_MK_{1000}_b) et la seconde étape de dégradation est décalée de 20°C. Pour les autres mélanges, l'ajout de métakaolin n'améliore pas la stabilité thermique du TPS.



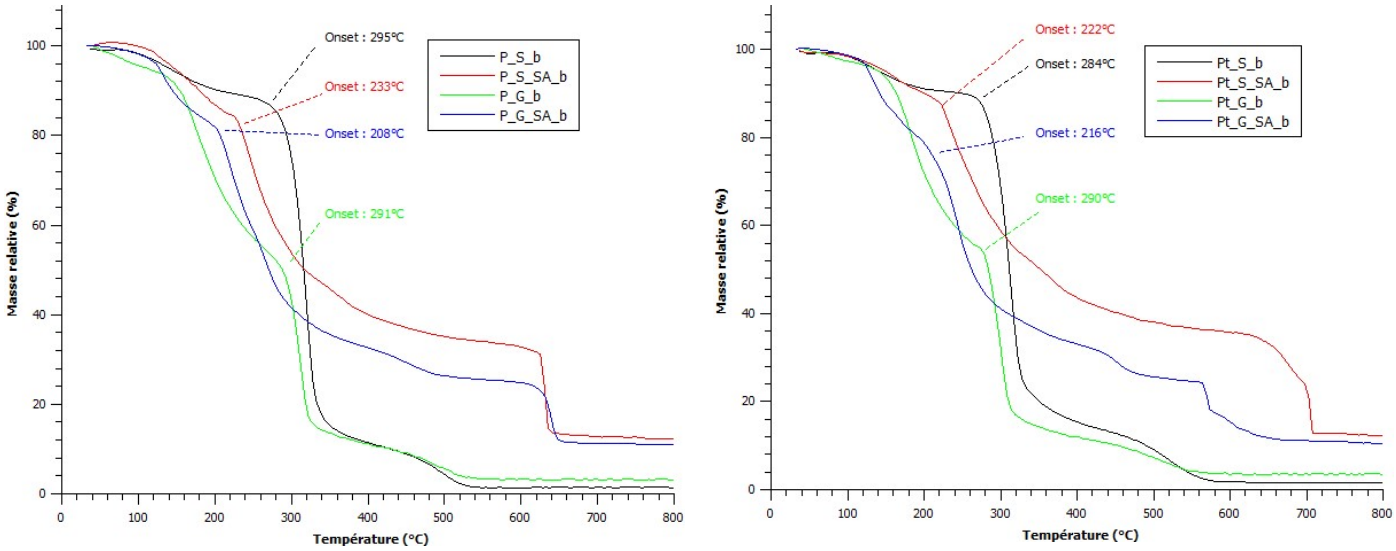
(a) (b)

Figure V. 7 : Evolution de la masse relative de la phase organiques des mélanges d'amidon de pois (a) et de pomme de terre (b) plastifié avec du glycérol avec ou sans métakaolin

Le graphique de la Figure V.8 est une superposition des courbes d'ATG obtenues pour les échantillons à base de pois plastifié avec de la solution de sorbitol et du glycérol avec ou sans solution d'activation (notée SA). Sur le graphique sont représentés les points d'inflexion où débute la seconde phase de dégradation du TPS. Lorsque la solution d'activation est présente dans le mélange, le début de la seconde perte de masse commence 62°C plus tôt pour les amidons plastifiés avec la solution de sorbitol, 83°C pour l'amidon de pois plastifié avec glycérol et 74°C pour l'amidon de pomme de terre plastifié avec du glycérol.

Un plateau apparait vers 500°C, la solution alcaline permet de stabiliser l'échantillon en prévenant la dégradation jusqu'à environ 635°C pour les échantillons à base d'amidon de pois et 670°C pour l'échantillon Pt_G_SA_b et 704°C pour l'échantillon Pt_S_SA_b. Un résidu d'environ 10% est présent en fin d'analyse, il correspond au silicate.

L'ajout de la solution d'activation modifie la cinétique de dégradation des TPS. Les mélanges sont moins stables thermiquement lors de la seconde étape de dégradation de l'amidon car celle-ci débute à plus basse température que pour le TPS seul. En présence de solution d'activation, les variations de masse correspondant à la dégradation des chaines d'amidon (étape 2 et 3) sont plus ou moins abruptes. Les analyses de DMA ont mis en évidence la présence de nombreuses interactions entre le TPS et la solution d'activation. Il est donc possible que l'amidon se dégrade et se décompose mais qu'une faible perte de masse s'observe car les produits de la combustion sont retenus dans l'échantillon par les interactions entre la solution d'activation et les chaines d'amidon. Une perte de masse rapide s'observe lorsque la température devient assez élevée pour rompre ces interactions. La solution d'activation apporte une stabilité thermique au TPS.



(a) (b)

Figure V. 8 : Analyse thermogravimétrique des TPS à base d'amidon de pois (a) et d'amidon de pomme de terre (b), plastifiés avec de la solution de sorbitol (S) ou avec du glycérol (G) avec ou sans solution d'activation (SA)

Finalement des analyses ATG ont été réalisées sur les matériaux hybrides extrudés. La Figure V.9 regroupe des analyses réalisées sur les six formulations contenant du géopolymère. L'allure des courbes présentées est similaire à celle des mélanges de TPS_SA. La première perte de masse jusqu'à 100°C correspond à la perte d'eau de l'échantillon. Elle se poursuit par une seconde perte de masse due à la dégradation du plastifiant puis par la dégradation de l'amidon. Des résidus de 20 à 30% massique sont observables à la fin des mesures correspondant à la phase inorganique des mélanges.
Les comportements des mélanges plastifiés avec le glycérol sont similaires quel que soit le mélange de géopolymère et la source botanique de l'amidon. Les pertes de masse reliées à la dégradation de l'amidon commencent vers 240°C donc à des températures plus basses que pour les TPS seul (290°C) mais plus haute que pour les mélanges TPS_SA (208 °C pour l'échantillon P_G_SA_b et 216°C pour l'échantillon Pt_G_SA_b). La solution d'activation joue le rôle de plastifiant en créant des interactions plus fortes que le glycérol avec l'amidon. Lors de la seconde variation de masse, c'est une partie de glycérol non lié qui se dégrade. Cette dégradation est partielle car la variation de masse ne correspond pas au pourcentage pondéral de glycérol introduit dans les formulations. La solution d'activation interagit avec les chaines d'amidon et de glycérol. Lorsque le métakaolin est ajouté, la solution d'activation est moins disponible et interagit prioritairement avec l'amidon. Le glycérol a alors moins d'interactions avec la solution d'activation et la seconde variation de masse correspond cette fois-ci au taux pondéral de glycérol introduit dans les formulations.
Pour les mélanges plastifiés avec la solution de sorbitol, l'ajout de la solution d'activation avec ou sans métakaolin modifie peu la température à laquelle débute la perte de masse reliée à la dégradation du TPS.

La source botanique de l'amidon ou le mélange de métakaolin n'influent donc pas sur les cinétiques de dégradation contrairement aux choix du plastifiant ou de l'ajout de la solution d'activation.

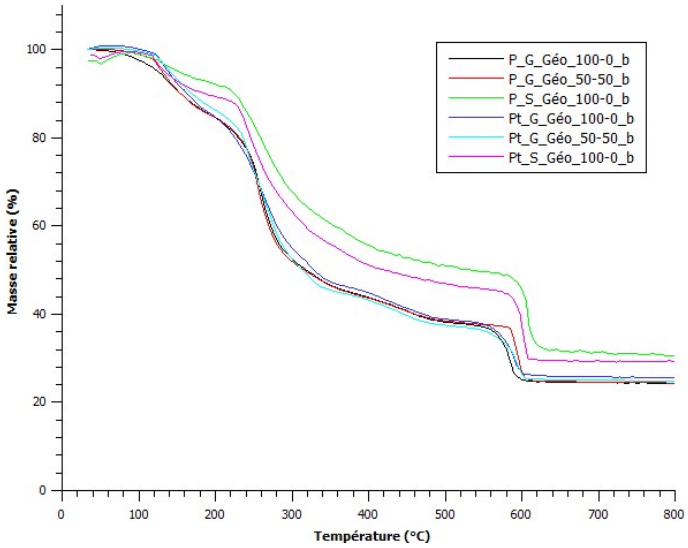


Figure V. 9 : Courbes d'ATG pour les échantillons en faisant varier le plastifiant (S ou G), la source botanique de l'amidon (P ou Pt) ainsi que la source d'aluminosilicate (Géo_100-0 et Géo_50-50)

B. Résistance au feu

La résistance au feu des matériaux peut être mesurée par le temps pendant lequel ils conservent leur propriétés physiques, mécaniques, électrique dans notre cas, lorsqu'ils sont exposés à un incendie [15]. Dans le cadre de cette étude, le paramètre étudié est l'isolation thermique que le matériau apporte lorsqu'il est soumis à une source de chaleur. Le matériau hybride doit rentrer dans la composition d'un câble électrique comme couche de bourrage et en cas d'incendie, il a pour fonction de participer au maintien des fonctions électriques du câble en protégeant les conducteurs électriques qu'il enveloppe. Il doit notamment limiter la diffusion de la chaleur au cœur du câble pour ralentir ou empêcher la fusion de l'isolant qui enrobe les fils conducteur de cuivre.

Le but de cette étude est de mesurer les propriétés isolantes (thermiques) des TPS/géopolymère qui sont mesurées par leur conductivité thermique. L'échantillon est exposé à une flamme calibrée et la température mesurée à l'arrière de l'échantillon au cours du temps est enregistrée au cours du temps (Figure V.10). Pendant toute la durée de l'essai, l'échantillon contenant du géopolymère est maintenu en position verticale et ne doit pas fluer pas sous l'effet de la chaleur. Des essais à vide, sans échantillon, sont réalisées afin de mesurer la température à laquelle l'échantillon sera exposé (780°C). Elle permet de calculer le pourcentage de chaleur transmise au travers de l'échantillon.

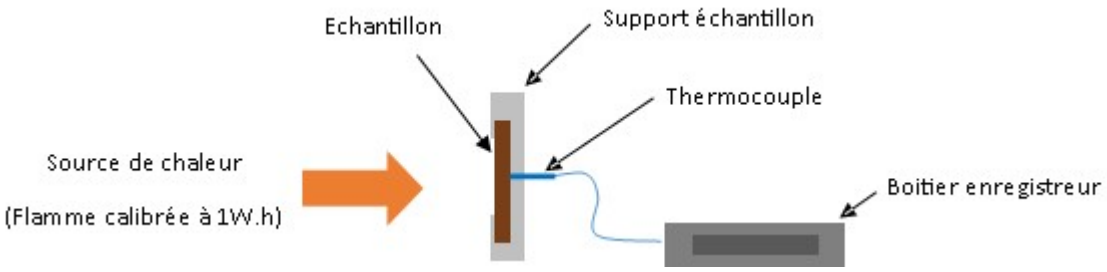


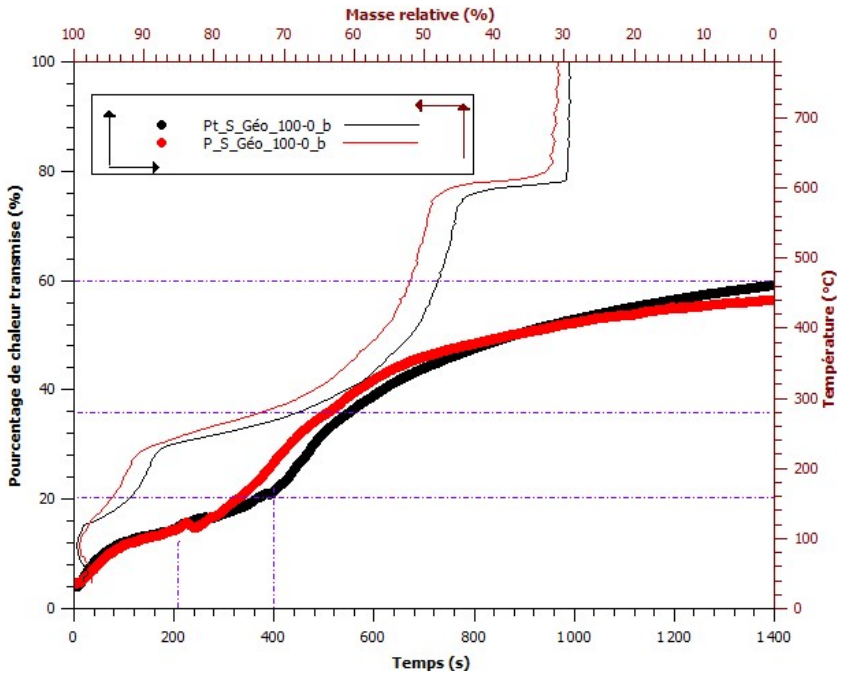
Figure V. 10 : Schéma du principe de la mesure de résistance au feu

Les quantités de la chaleur transmise au cours du temps sont présentées dans la Figure V.11. Les résultats montrent que l'augmentation de la température se déroule en plusieurs étapes. A titre d'exemple, pour les échantillons plastifiés avec la solution de sorbitol, une première augmentation rapide est visible pendant les 200 premières secondes de l'essai. La température mesurée à l'arrière de l'échantillon est d'environ 100°C. Entre 200 et 400s, la chaleur transmise augmente plus doucement pour atteindre une température à l'arrière de l'échantillon d'environ 170°C. Ensuite vers 400 s, la température évolue de nouveau plus rapidement vers 160 °C jusqu'à 290°C (à comparer avec les 780°C atteints sans échantillon).

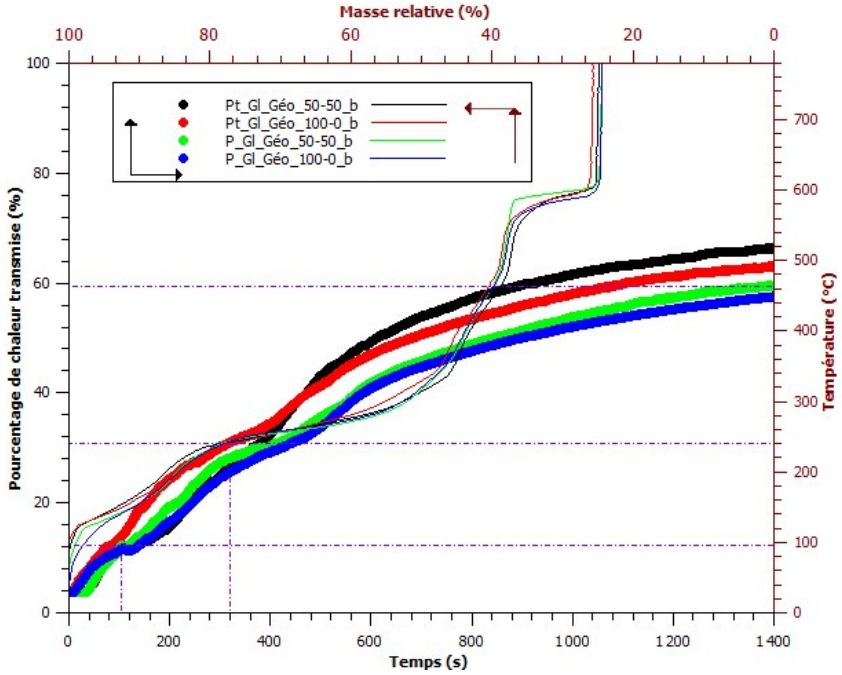
Les mêmes phénomènes sont observables pour les mélanges avec l'amidon de pomme de terre. Trois phases se distinguent : une première où la température relevée est de 100°C, une seconde jusqu'à 220°C et une dernière à partir de 340°C.

Ces températures correspondent à celles mesurées lors des analyses ATG : la première correspond à l'évaporation de l'eau (≈ 100°C), la seconde à la dégradation du plastifiant et la troisième à la dégradation et à la dépolymérisation des chaines d'amidon. La dégradation de la phase organique du matériau se traduit par une perte partielle de ses propriétés isolantes : au bout des 1400 s d'essai, les différentes formulations ont transmis une quantité de chaleur conduisant à une température d'environ 340°C à comparer avec la température de 780°C mesurée en l'absence d'échantillon.

Il est intéressant de noter que la résistance à la chaleur est différente selon le plastifiant utilisé. Au bout de 400s, l'échantillon plastifié avec de la solution de sorbitol a transmis 20% de la chaleur alors que ceux plastifiés au glycérol 30%. Cela rejoint les résultats des analyses ATG qui ont montré que la solution de sorbitol apporte une meilleure stabilité thermique aux mélanges



(a)

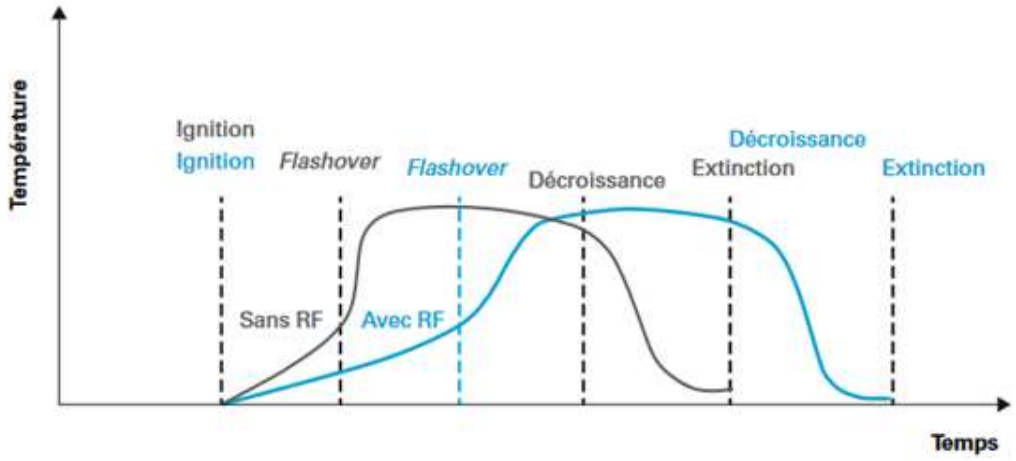


(b)

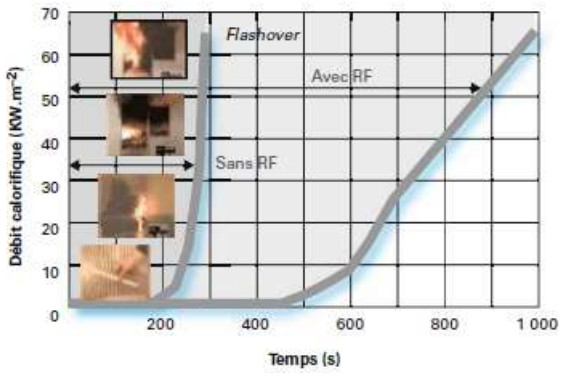
Figure V. 11 : Evolution de la chaleur transmise en pourcentage des échantillons soumis à la flamme calibrée avec la supperposition des courbes d'ATG, pour les mélanges plastifié avec la solution de sorbitol (a) et au glycerol (b).

c. Réaction au feu

L'ajout de retardateur de flamme (RF) dans les formulations de polymère a pour but d'améliorer leur réaction au feu, c'est-à-dire de diminuer leur contribution au développement du feu. Le développement d'un incendie se déroule en 4 phases : l'initiation, la croissance, le feu pleinement développé et le déclin. Les polymères contenant des RF restent des matériaux combustibles, mais la présence des RF permet de modifier le développement de l'incendie au décalant le temps auquel apparait l'incendie généralisé (Figure V.12 (a)). L'ajout de RF a également pour but de diminuer le flux de chaleur dégagée par l'échantillon au cours de sa combustion, celle-ci ayant un lien direct avec l'apparition de l'incendie généralisée, leur utilisation permet de retarder le développement de l'incendie (Figure V.12 (b)) [16].



(a)



(b)

Figure V. 12 : Effet d'un retardateur de flamme sur le développement d'un incendie (a) et sur le débit calorifique du matériau (b) [16]

La réaction au feu des échantillons est quantifiée par des analyses au cône calorimètre. Les échantillons sont soumis à des conditions similaires à celles rencontrées au moment des incendies. Dans le cas de cette étude, les échantillons sont soumis à un flux de chaleur de 50 $kW.m^{-2}$. Cela équivaut à un incendie largement développé et des conditions de « pré-flashover » c'est à dire à un embrasement généralisé éclair.

Ces essais ont pour but de comparer les différentes formulations entre elles mais également à une référence couramment utilisée en tant que bourrage. La référence utilisée est un polyéthylène fortement chargé. Ainsi vont être comparés : la source botanique de l'amidon, le type de métakaolin utilisée, le profil de vis employé mais également l'impact d'une re-extrusion du matériau ou encore le vieillissement.

1. TPS chargé avec du métakaolin

La figure V.13 présente les courbes de flux de chaleur dégagée (HRR : Heat Release Rate) au cours du temps par des échantillons d'amidon plastifié avec addition ou non de métakaolin. La comparaison des courbes en noir, correspondant au TPS sans métakaolin, montre que les échantillons contenant de l'amidon de pomme de terre et de pois sont différentes. En effet le pic de chaleur dégagée (pHRR : peak of Heat Release Rate) atteint 690 $kW.m^{-2}$ pour l'échantillon Pt_S_a et 947 $kW.m^{-2}$ pour l'échantillon Pt_G_b contre 355 $kW.m^{-2}$ pour l'échantillon P_S_a et 408 $kW.m^{2}$ pour l'échantillon P_G_b. Les échantillons plastifiés avec la solution de sorbitol possèdent un pHRR moins élevé. Cela rejoint les résultats de ATG sur l'accroissement de la stabilité du TPS par la solution de sorbitol.

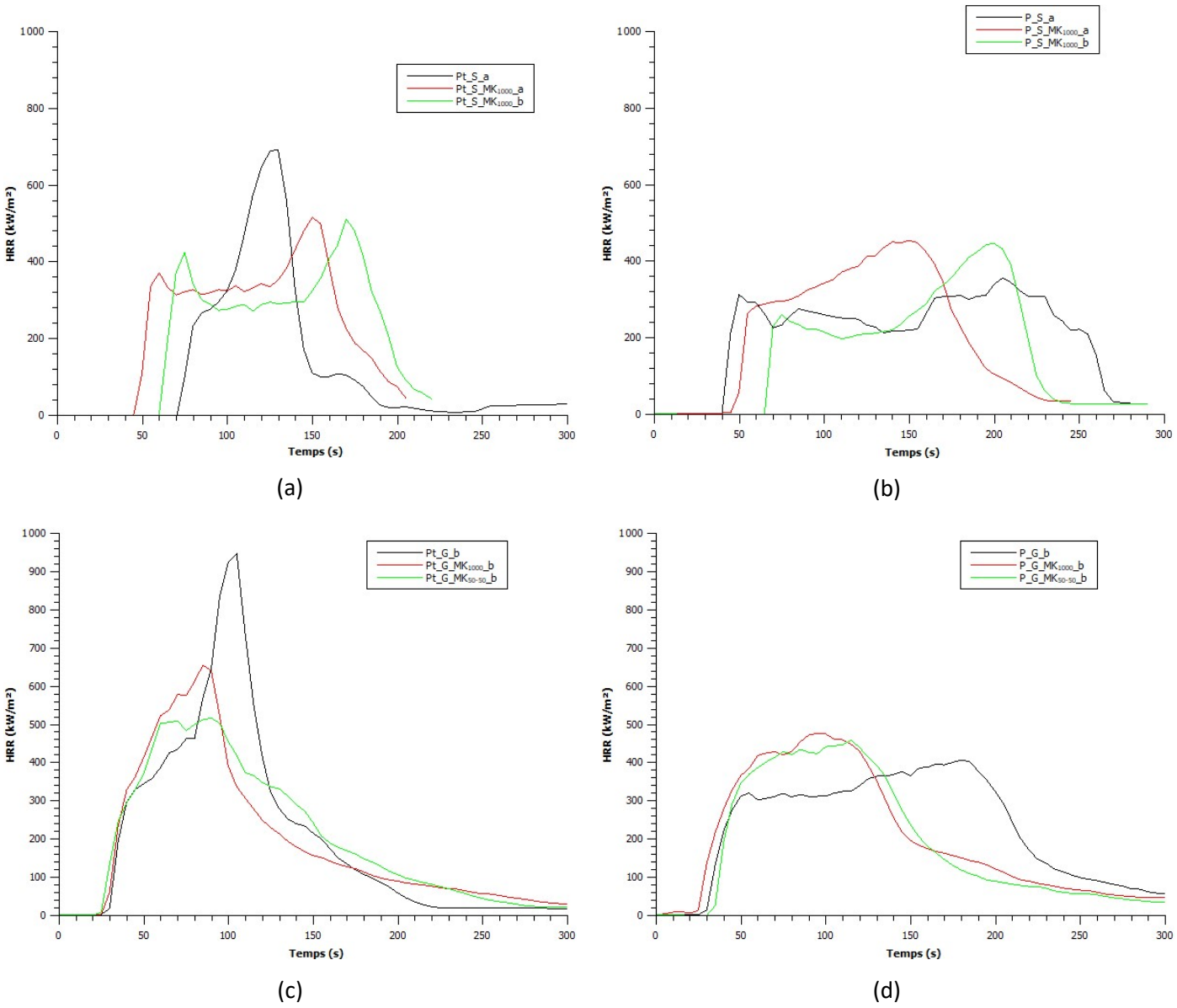


Figure V. 13 : Courbes de HRR obtenues sous un flux de chaleur de 50kW.m^{-2} pour les échantillons de TPS à base de pomme de terre plastifié avec de la solution de sorbitol (a) et avec du glycérol (c) et à base d'amidon de pois plastifié avec de la solution de sorbitol (b) et avec du glycérol (d)

L'ignition de l'échantillon, traduite par une augmentation du signal de HRR, apparait pour les différents mélanges à 70 secondes

L'allure des courbes de HRR témoigne de l'absence de formation d'une couche charbonnée expansée à la surface de l'échantillon [17]. En effet, dans la plupart des essais, le signal de HRR continue d'augmenter après l'apparition de l'ignition. La couche superficielle exposée de l'échantillon ne sert donc pas de barrière aux couches sous-jacentes de polymère, celles-ci continuent leur combustion, en dégageant de la chaleur (Figure V.14). A contrario, lorsqu'une couche charbonnée se forme en surface elle provoque un effet barrière et isole la matrice organique sous-jacente. Le flux de chaleur qui atteint la matrice diminue avec le temps. Cette couche peut également jouer un rôle de barrière pour les particules volatiles.

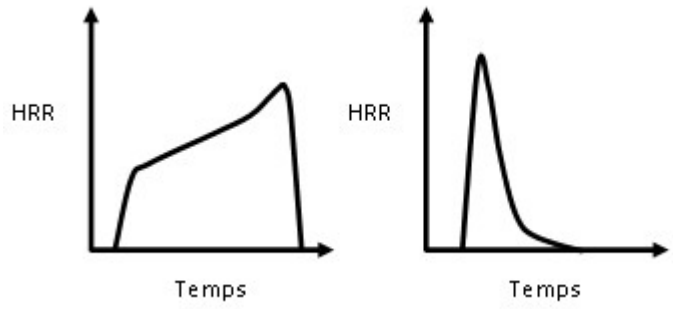


Figure V. 14 : Schématisation de l'allure de l'évolution du HRR dans le cas à gauche de l'absence de formation d'une croûte charbonneuse qui donne un effet barrière et à droite la formation de celle-ci [3]

La Figure V.15 présente les photographies des échantillons Pt_S_ MK_{1000}_a (a) et P_S_MK_{1000}_a (b) après les essais au cône calorimètre. Les mélanges Pt_S_MK_{1000}_a présentent un comportement particulier. Comme le montre l'image (a), la surface du résidu de calcination est constituée d'un amas de fragments désolidarisés. Au cours de l'essai, sous la source de chaleur, l'échantillon forme une couche de cendre en surface, et la matrice organique située en dessous entre en ébullition. La couche superficielle de cendre est rompue par les contraintes exercées par les bulles de gaz et des particules de cendres enflammées sont projetées. La viscosité du TPS à base de pomme de terre plastifié avec la solution de sorbitol est trop faible à la température atteinte sous une source de chaleur de 50kW.m^{-2} et ne parvient pas à piéger les bulles de gaz émises par la combustion. Celles-ci rompent alors la couche superficielle composée de métakaolin.

L'aspect du résidu de calcination est différent pour le mélange P_S_MK_{1000}_a (Figure V.12b). Le résidu présente une couche de cendres correspondant aux particules de MK_{1000} qui ont migré vers la surface lors de la combustion. Le résidu présente quelques fissures mais pas de fragments désolidarisées contrairement au mélange à base d'amidon de pomme de terre.



(a) (b)

Figure V. 15 : Photographies des échantillons Pt_S_ MK_{1000}_a (a) et P_S_MK_{1000}_a (b) après les essais au cône calorimètre sous un flux de chaleur de 50 kW.m^{-2}.

2. Influence de l'ajout de la solution d'activation

Les essais au cône calorimètre vont permettre d'observer l'effet de la solution d'activation sur la réaction au feu du TPS, et l'effet de la génération du géopolymère dans la matrice organique. Ces essais sont réalisés sur des échantillons de TPS plastifiés avec de la solution de sorbitol avec ou sans métakaolin et de solution d'activation. Les deux profils de vis sont utilisés pour préparer les mélanges de TPS/MK et TPS/Géopolymère.

La figure V.16 regroupe les courbes de HRR pour les échantillons à base de pois (a) et à base de pomme de terre (b) avec du géopolymère en utilisant le premier et le second profil de vis. Les données sont comparées au polyéthylène fortement chargé utilisé usuellement en tant que bourrage dans des câbles électriques.

Les échantillons avec le géopolymère ont un comportement similaire : pendant les premières secondes de l'essai, les échantillons dégagent une fumée blanche et une croûte se forme à la surface. À ce moment-là, le signal de HRR est quasi nul. Les échantillons commencent ensuite à s'expanser et une augmentation du HRR de l'ordre de 20 $kW.m^{-2}$ est observable. Cette valeur évolue lentement jusqu'à l'apparition d'un pic de HRR pouvant atteindre entre 100 et 150$kW.m^{-2}$.

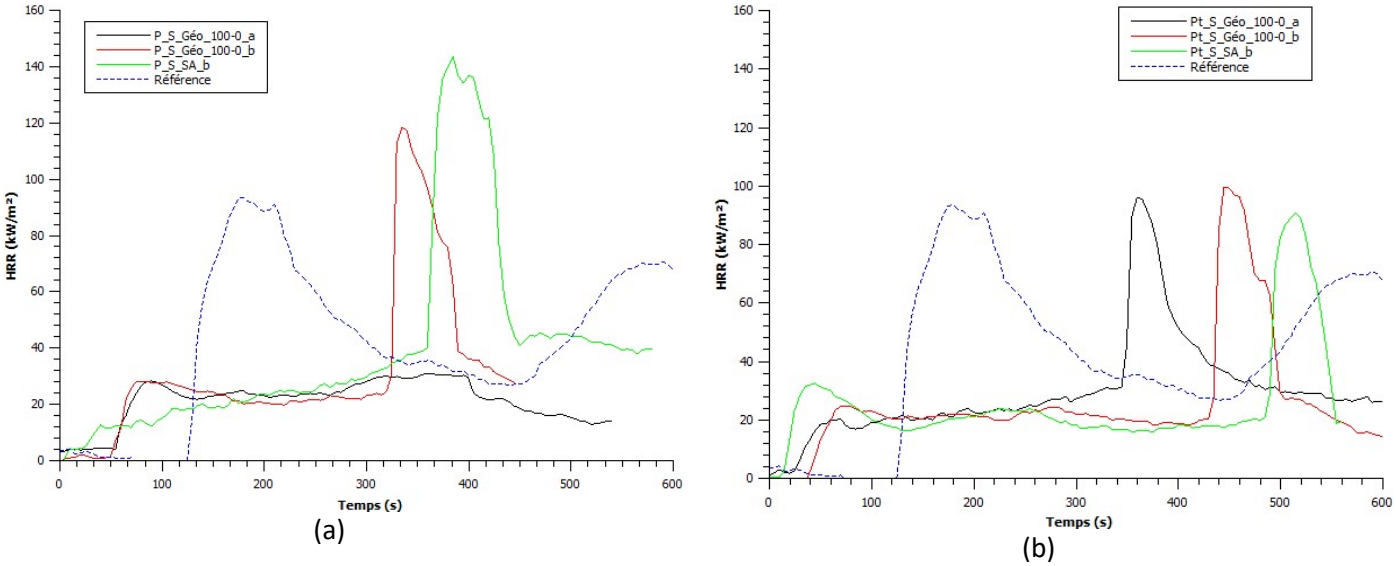


Figure V. 16 : Courbes du HRR en fonction du temps pour les échantillons de TPS à base d'amidon de pois (a) ou de pomme de terre (b) plastifié avec la solution de sorbitol et contenant de la solution d'activation avec ou sans métakaolin.

L'ignition n'est pas systématiquement apparue lors de ces essais. En effet, en observant l'évolution de l'aspect des échantillons au cours de la mesure, il semble que l'ignition de ces échantillons soit due à l'expansion du matériau. L'échantillon est initialement dans du papier aluminium et dans un porte échantillon. Or, lors de son expansion, il arrive que ses bords latéraux dépassent du support. Ainsi l'échantillon n'est plus seulement soumis à un flux de chaleur vertical et l'ignition apparait au niveau des bords verticaux qui ne sont plus couverts par l'aluminium comme représenté dans la Figure V.17.

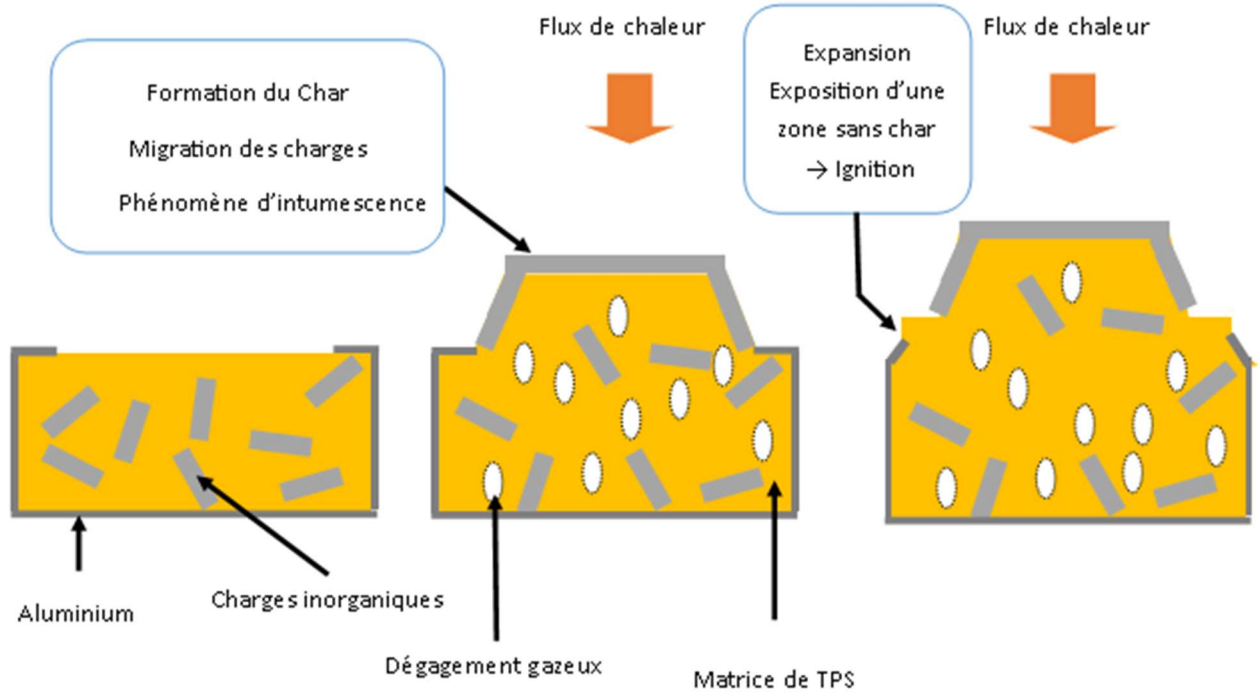


Figure V. 17 : Représentation schématique de l'exposition des bords latéraux des échantillons lors des essais au cône calorimètre

Le tableau V.5 répertorie les temps au bout desquels apparaissent l'ignition (TTI) et les pics de chaleurs dégagées. En se basant uniquement sur l'allure des courbes et les données regroupées dans ce tableau, l'ajout de métakaolin ne semble pas nécessaire pour améliorer la résistance à feu des mélanges TPS_SA. L'ajout de la solution d'activation seule permet de décaler à 265s le TTI pour l'amidon de pomme de terre ou jusqu'à 503s pour l'amidon de pois alors qu'ils ne sont qu'à 40s pour le P_S_a et de 64s pour le Pt_S_a. La valeur au maximum du pic de chaleur dégagée est également divisée par un facteur 10 par le seul ajout de la solution d'activation dans le TPS.Il passe de 349kW.m^{-2} à 24kW.m^{-2} pour les mélanges à base d'amidon de pois et de 476 kW.m^{-2} à 67 kW.m^{-2} pour ceux à base d'amidon de pomme de terre.

L'importance de l'ajout des métakaolins et de la solution d'activation, pour générer du géopolymère, dans la formulation est surtout visible par l'aspect des résidus de calcination. Ils permettent l'obtention de résidus cohésifs de calcination contrairement aux mélanges ne contenant qu'un des deux composés (comme présenté Figure V.15 et Figure V.18). Sans métakaolin, le matériau hybride se consume sous le flux de chaleur et le résidu de calcination n'est formé que de cendres volantes. Il est possible d'observer à la surface de l'échantillon des orifices qui correspondent à des « cheminées » traversant l'échantillon. Sous l'effet de la chaleur, la viscosité du mélange diminue et le fluide ne parvient pas à contenir les bulles de gaz issus de la combustion qui coalescent en remontant à la surface. L'absence de formation d'une croute charbonneuse homogène en surface indique que le matériau ne présente pas d'effet barrière comme celui obtenu dans le cas des échantillons avec le géopolymère.

Des phénomènes similaires ont été rapportés lors de la combustion de matrices polymères chargées avec des argiles, où une migration des particules inorganiques vers la surface exposée à la source de chaleur a été observée [18]. La présence de ces charges crée une couche charbonneuse à la surface jouant un rôle de barrière thermique pour la matrice organique qui se situe en dessous [19]. Ce phénomène concorde avec l'apparition de l'ignition qui a été observée. Lorsque l'échantillon est soumis au flux de chaleur uniquement par sa face supérieure, la couche charbonneuse organisée joue un rôle d'écran thermique et l'ignition n'apparait pas, mais lorsque l'échantillon s'expanse, il expose alors un bord n'ayant pas formé cette couche barrière protectrice et s'enflamme.

	TTI (s)	pHRR (kW.m^{-2})
P_S_a	40	349
Pt_S_a	64	746
P_S_MK$_{1000}$_a	49	424
Pt_S_MK$_{1000}$_a	48	515
P_S_Géo_100-0_a	361	86
Pt_S_Géo_100-0_a	346	31
P_S_MK$_{1000}$_b	61	410
Pt_S_MK$_{1000}$_b	62	552
P_S_SA_b	503	24
Pt_S_SA_b	265	67
P_S_Géo_100-0_b	359	85
Pt_S_Géo_100-0_b	412	78

Tableau V. 5 : Tableau regroupant les temps d'ignition et les pics de chaleur dégagée observée pour les échantillons plastifiés avec la solution de sorbitol

.

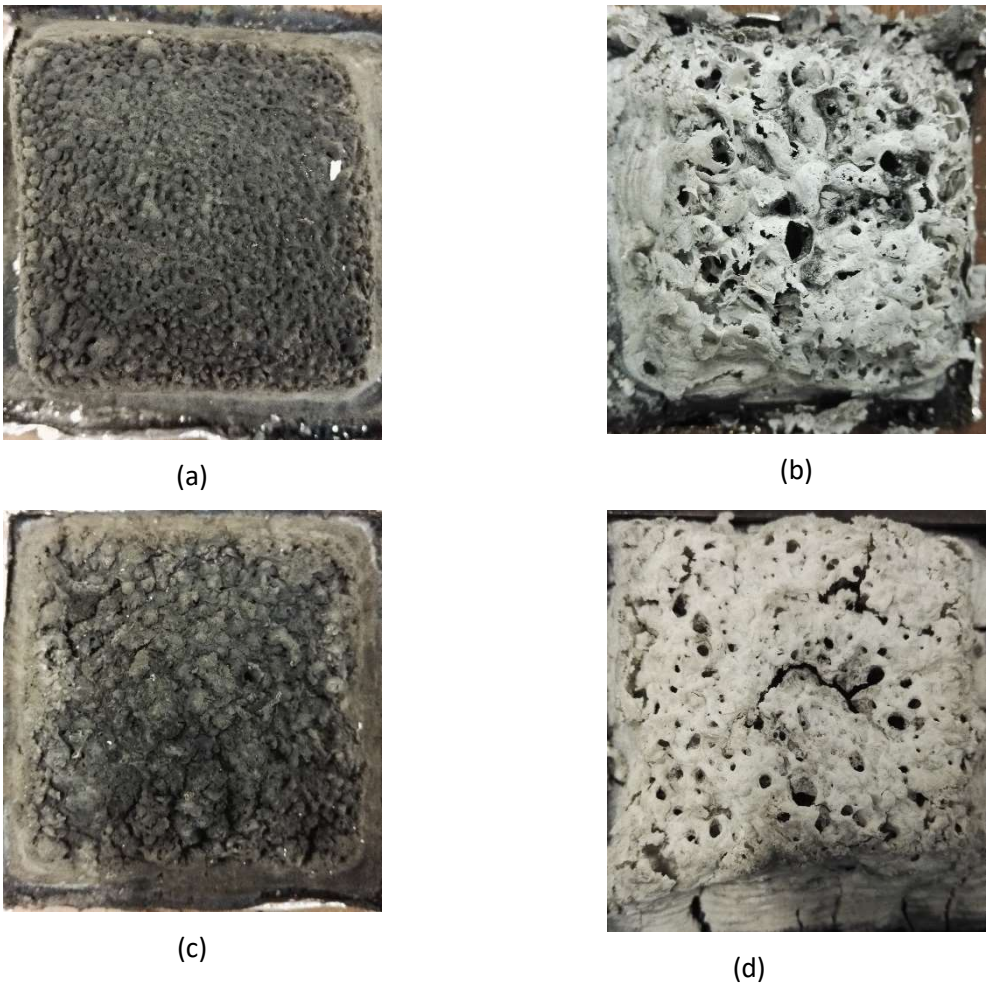


Figure V. 18 : Photos des résidus de calcination des échantillons (a) Pt_S_Géo_100-0_b, (b) Pt_S_SA_b, (c) P_S_Géo_100-0_b et (d) P_S_SA_b

3. Influence d'un second passage en extrudeuse et du vieillissement des échantillons

Le début du chapitre a montré que les matériaux hybrides produits sont des thermoplastiques. Ainsi il a été possible de les extruder à nouveau afin de les remettre en forme et, dans le cas de l'application industrielle, de pouvoir déposer le matériau sur une âme métallique d'un câble. Dans cette partie, l'influence d'une seconde extrusion des mélanges sur leur réponse au feu ainsi que l'influence du temps de stockage entre les deux extrusions sont étudiées.

Un second passage en extrudeuse est susceptible provoquer une rupture et/ou une déstructuration du mélange hybride TPS/Géopolymère. La réponse au feu pourrait alors être modifiée par la formation de la couche charbonneuse au moment de la combustion et de l'effet barrière qu'elle confère au reste du matériau.

Globalement, l'utilisation de l'amidon de pois ou de pomme de terre ne change pas la réponse au feu du matériau. Nous avons donc fait le choix de n'utiliser que les échantillons à base d'amidon de pomme de terre dans cette partie de l'étude.

La Figure V.19 présente les variations du HRR au cours du temps. Les essais menés au cône calorimètre sont effectués à 1, 41 et 60 jours après extrusion des échantillons. Les traits pleins se réfèrent aux échantillons issus de la première extrusion et les traits en pointillés à ceux qui ont été extrudés une seconde fois en monovis.

Les courbes des flux de chaleur dégagée au cours du temps sont similaires pour la plupart des échantillons. En effet, au bout de quelques dizaines de seconde, tous les échantillons subissent une expansion et le flux de chaleur atteint un plateau de 20 $kW.m^{-2}$. La stabilisation du flux de chaleur confirme la formation d'une couche expansée charbonneuse [17]. Un pic de HRR, pouvant atteindre 100 $kW.m^{-2}$, apparait après 300s témoigne de l'ignition du mélange. L'observation des essais permet de dire que l'ignition n'apparait pas au niveau de la surface exposée au flux de chaleur mais sur les flancs latéraux des mélanges comme présenté dans la Figure V.17

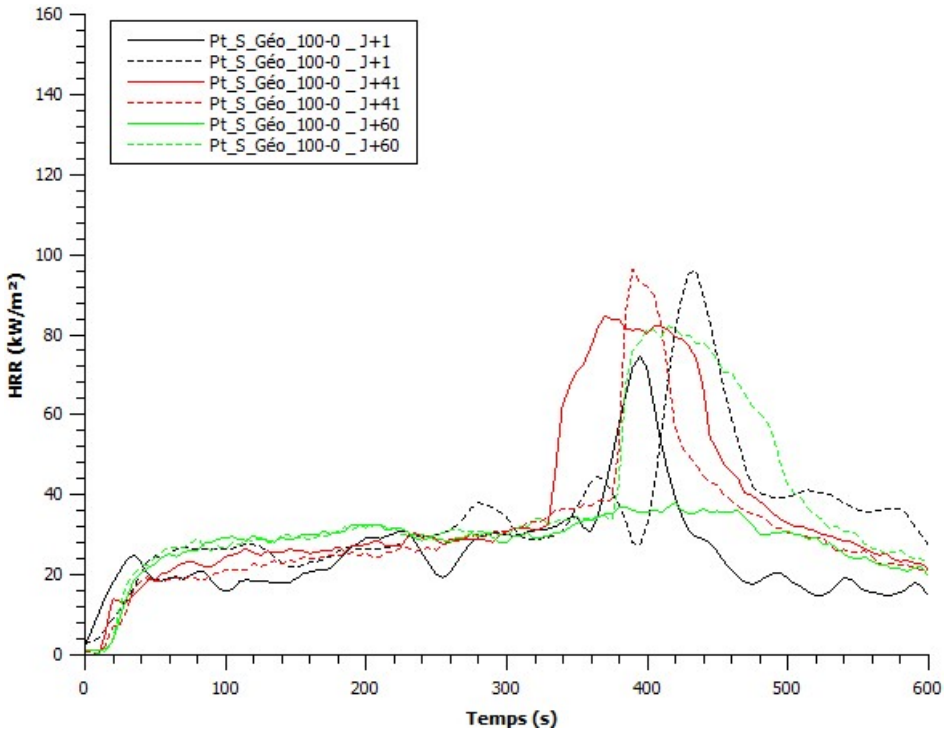


Figure V. 19 : Courbes du HRR en fonction du temps pour les échantillons Pt_S_Géo_100-0 à 1, 41 et 60 jours respectivement représentées en noir, rouge et vert. En trait plein : échantillon extrudé 1 fois, en pointillés : les échantillons extrudés une seconde fois en monovis

D'après les données collectées au cône calorimètre, il n'y a pas d'influence de la durée de stockage ou de la reprise en extrusion des échantillons. L'observation de l'aspect des résidus de calcination donne des informations complémentaires. Le tableau V.6 regroupe les photos des résidus de calcination. Dans la première colonne, sont présentées les photos des échantillons testés à J+1 après l'extrusion. Malgré le fait que les données du cône calorimètre soient similaires, il y a une grande différence au niveau de l'aspect des résidus de calcination. En effet, à J+1, les cendres ont une surface irrégulière et non structurée. La surface des cendres des résidus calcinés après 41 jours de stockage est plus homogène, et ce phénomène est encore plus marqué après 60 jours de stockage.

	Avant l'essai	Après l'essai J+1	J+41	J+60
1ère extrusion				
2nde extrusion				

Tableau V. 6 : Photos de résidus de calcinations du mélanges Pt_S_Géo_100-0_b avant et après les avoir subis des essais au cône calorimètre a différents temps de stockage et après sa première ou seconde extrusion.

La structuration des résidus de calcination au cours du temps rejoint les résultats présentés au début du chapitre avec les analyses RMN MAS de l'Al^{27} : le géopolymère, dispersé dans la matrice organique, se structure dans le temps. Par ailleurs, si l'on compare les photos des résidus de calcination avant et après la seconde extrusion, ce phénomène d'organisation peut être également observé.

Contrairement à ce qui avait été supposé, la reprise en extrusion des mélanges permet d'obtenir un résidu de calcination avec une surface plus homogène. Le mélangeage et/ou l'application d'un traitement thermique semble favoriser l'organisation du géopolymère.

4. Influence de la modification du géopolymère

Les derniers paramètres qui ont été étudiés concernant la réaction au feu des mélanges hybrides sont la formulation de géopolymère utilisé et du plastifiant. La source d'aluminosilicate employé est un mélange de $MK_{50\text{-}50}$.

La Figure V.20 présente l'évolution du flux de chaleur dégagé au cours des essais au cône calorimètre et le Tableau V.7 les valeurs des pHRR ainsi que les temps d'ignition. Contrairement aux précédents essais, des différences de réponses au feu sont notables. Premièrement, concernant les échantillons à base d'amidon de pomme de terre, l'ajout du Géo_50-50 dans la matrice a un effet négatif. L'ignition apparait au bout de 86 s contre 100s dans le mélange Pt_G_SA. De plus, l'allure des courbes de HRR montre que lors de sa combustion, l'échantillon ne forme pas de couche charbonneuse avec des propriétés barrière que ce soit avec le Géo_100-0 ou Géo_50-50. Suite à l'ignition, le flux de chaleur dégagée continue d'augmenter. Les photos des cendres de calcination dans la Figure V.21 montrent la présence de fissures (identifiées par les flèches bleues) qui traversent l'échantillon dans son épaisseur. C'est par ces fissures que passe le flux de chaleur qui enflamme à la matrice de TPS.

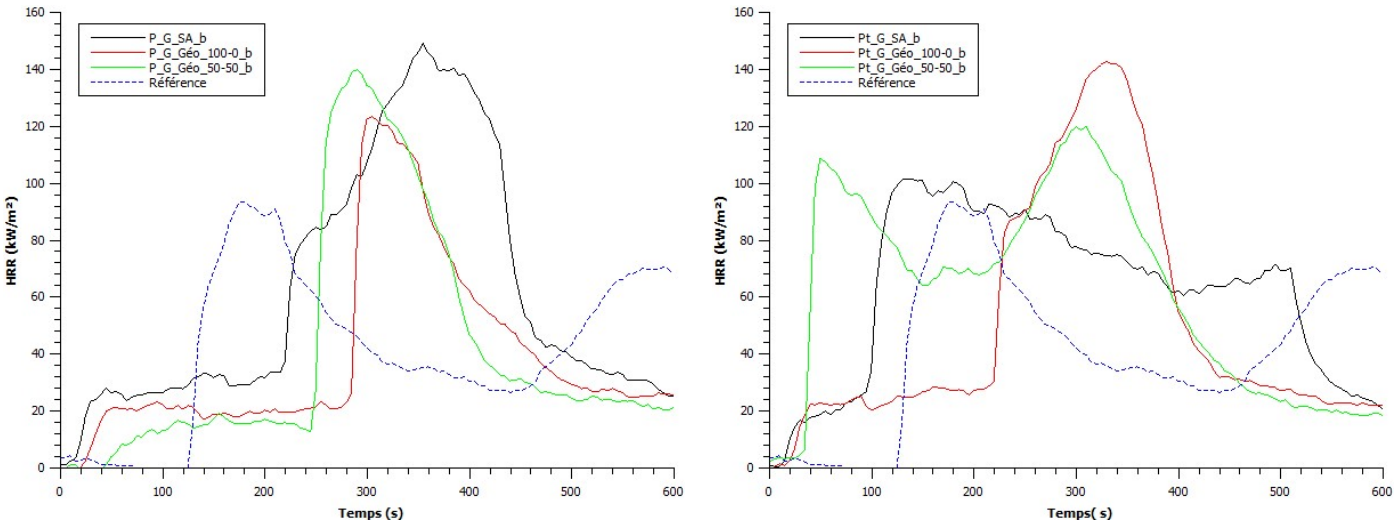
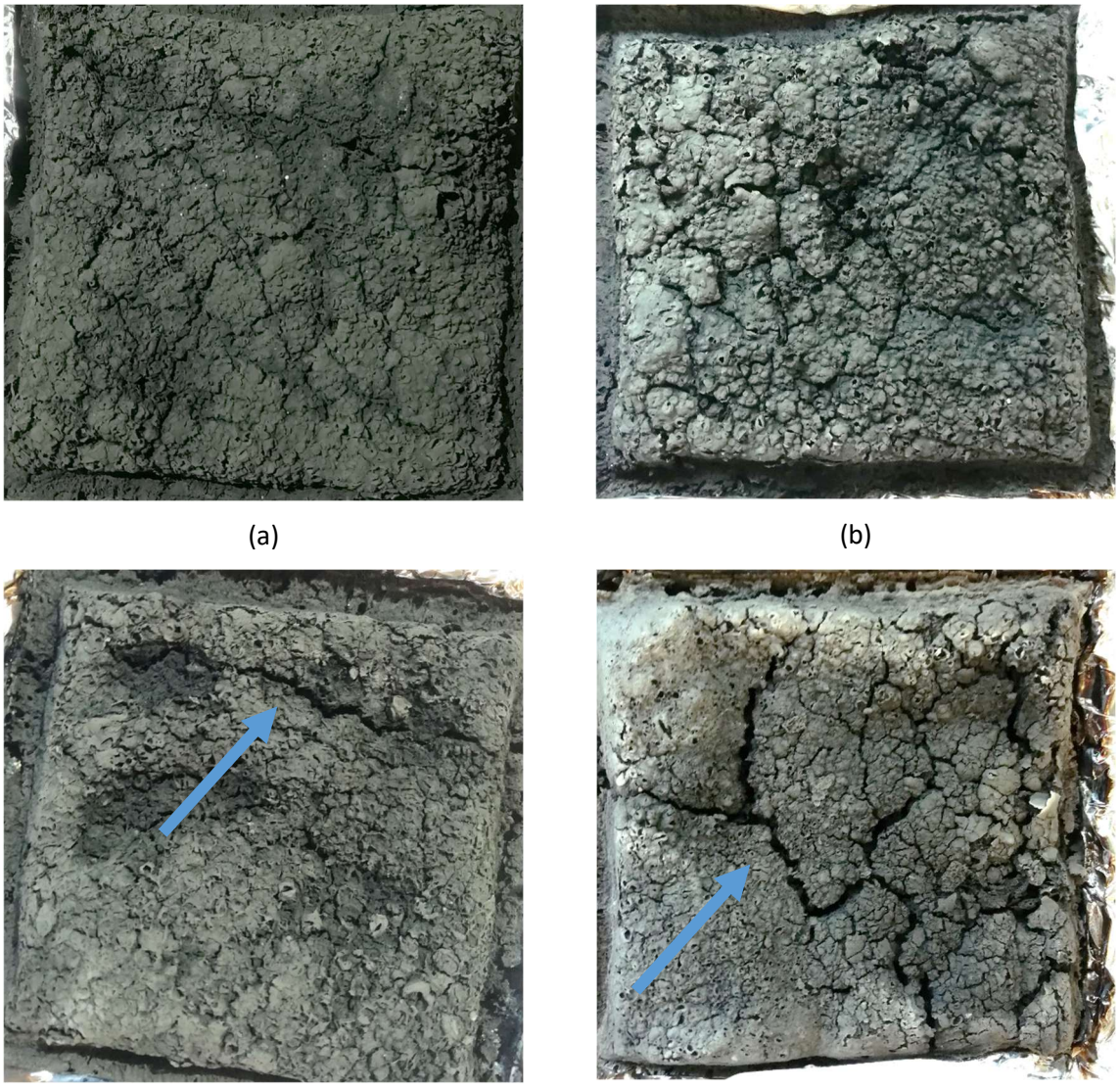


Figure V. 20 : Courbes de HRR obtenues au cône calorimètre sous un flux de chaleur de 50kW.m^{-2}

Dans les mélanges avec l'amidon de pois, les deux sources de métakaolin donnent des réponses différentes. Le MK_{1000} permet de retarder l'ignition, celle-ci apparait dans le même ordre de temps, vers 250 s, que pour le mélange P_G_SA. Avec le Géo_50-50, l'ignition apparait plus tôt, aux alentours de 164s. Avec les deux géopolymères, il y a formation d'une couche barrière à la surface de l'échantillon visible dans la Figure V.21.

	pHRR (kW.m²)	TTI (s)
Pt_G_Sa_b	103	108
Pt_G_Géo_100-0_b	142	218
Pt_G_Géo_50-50_b	128	86
P_G_Sa_b	148	250
P_G_Géo_100-0_b	123	254
P_G_Géo_50-50_b	140	164

Tableau V. 7 : Valeurs des pic de chaleurs dégagées en kW. m^{-2} et temps d'ignition (s) obtenues au cône calorimètre en en fonction des formualtions



(a) (b)

(c) (d)

Figure V. 21 : Résidu de calcination du cône calorimètre pour les échantillons : (a) P_G_Géo_0-100, (b) P_G_Géo_50-50, (c) Pt_G_Géo_100-0 et (d) Pt_G_Géo_50-50

V. Relation entre structures et propriétés

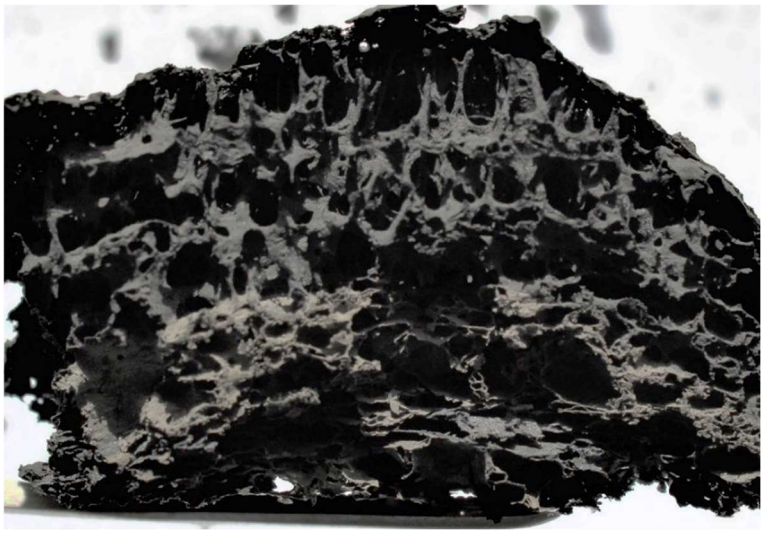
A. Aspect des cendres

L'observation de la surface des cendres de calcination a permis de compléter les données obtenues au cône calorimètre. Si l'ajout d'une solution d'activation constituée de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium suffit pour obtenir les propriétés au feu voulues, les résidus donnent une information supplémentaire. En effet, l'observation d'une coupe transversale des cendres des échantillons contenant du géopolymère révèle une structure alvéolaire formée par des feuillets de cendres dans l'intégralité du résidu indiquant la présence d'un réseau co-continu de géopolymère lorsque le plastifiant utilisé est la solution de sorbitol (Figure V.22 (a)). Avec le glycérol, le phénomène d'intumescence est moins important avec la présence d'alvéoles plus petites dans le résidu de calcination Figure V.22 (b)).

La photo (c) correspond au résidu de calcination de l'échantillon P_S_SA_b. Le critère de fin d' essai au cône calorimètre étant la stabilisation du HRR et non de la masse de l'échantillon, les mesures sont arrêtées avant la fin de la combustion des échantillons. Au terme de l'essai, l'échantillon P_S_SA_b est constitué de cendre blanche non cohésive avec, au centre, le résidu qui continue de se consumer du fait de la chaleur (photo (c)). La structure alvéolaire est présente également pour les échantillons TPS_SA mais celle-ci se dégrade pour former des cendres blanches contrairement aux échantillons contenant le géopolymère.

Malgré le faible avancement de la réaction de géopolymérisation telle que quantifié par les analyses RMN-MAS de l'Al^{27}, le métakaolin réagit avec la solution d'activation dispersée dans la matrice pour consolider la structure alvéolaire. Au moment de la combustion, c'est ce réseau co-continue de géopolymère qui permet de former un résidu cohésif pouvant jouer le rôle de barrière mécanique et thermique.

(a)



(b)



(c)

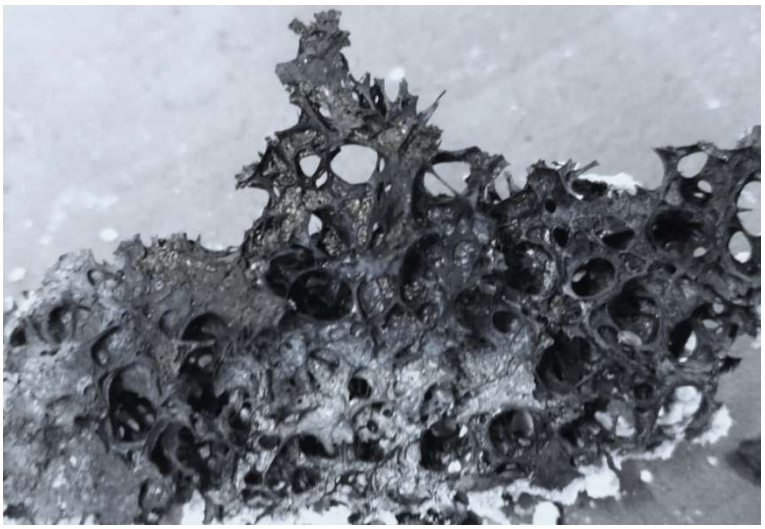


Figure V. 22 : Photos des résidus de calcination, de l'échantillon P_S_Géo_100-0_b (a), P_G_Géo_100-0_b (b) et de P_S_SA_b (c)

Les deux images (a) et (b) soulignent la différence notable de structure des résidus selon le plastifiant utilisé. Les photographies de l'échantillon P_S_Géo_100-0_b (a), plastifié avec la solution de sorbitol et de l'échantillon P_G_Géo_100-0_b plastifié avec le glycérol montrent que l'expansion est plus importante avec la solution de sorbitol. Cela peut être imputé à la quantité d'eau qu'il contient. Au moment de l'essai, le dégagement d'eau sous forme gazeuse permet de former une mousse. L'échantillon P_S_Géo_100-0 contenant plus d'eau a un résidu de calcination constituée de pores de taille plus importante que pour l'échantillon P_G_Géo_100-0.
Les propriétés d'intumescence et la proportion dans laquelle le résidu s'expanse dépendent donc du choix du plastifiant.

B. Dissolution, compatibilité

Dans la littérature, les études sur les matériaux hybrides constitués de géopolymère et d'une matrice organique ont souligné l'apport d'une compatibilité entre les deux constituants. Li et al. [20], ont mené des travaux sur le géopolymère couplé à du chitosane. Ils supposent que la géopolymérisation implique une fraction de phase organique dans la formation du réseau de géopolymère de manière analogue à la synthèse d'un nanocomposite hybride constitué de polysaccharide et de silice par la technique sol-gel [21,22]. Les interactions entre les deux phases peuvent être de nature non covalente et mettre en jeu des interactions de Van der Waals ou des liaisons hydrogène du fait des nombreuses fonctions hydroxyles du polysaccharide. Les groupements silanols pourraient également, au cours de ce procédé sol-gel, polycondenser sur les fonctions hydroxyles du polysaccharide et former des liaisons covalentes.

Interactions et compatibilité entre le TPS et le géopolymère peuvent être à l'origine des bonnes propriétés du matériau hybride : le géopolymère conférant les propriétés au feu et le TPS lui apportant la souplesse manquante aux matériaux de type céramique. Afin d'étudier cette compatibilité, des tests de dissolution ou de gonflement par immersion des échantillons dans un solvant (DMSO chauffé à 60°C) ont été réalisés sur une durée de 48h. Le TPS étant totalement soluble dans le DMSO, un maintien de la structure globale de l'échantillon serait le témoin de la présence d'interactions fortes entre le géopolymère et le TPS.

Le tableau V.8 regroupe les photographies des échantillons immergés dans le DMSO à 60°C dans l'état initial et après 48 heures.

Le TPS est totalement dissous au bout des 48 heures. L'ajout de métakaolin (MK_{1000} ou MK_{50-50}) n'a pas d'effet sur la dissolution du TPS, le pilulier contient une solution trouble avec un dépôt de métakaolin. L'aspect des échantillons est différent lors de l'ajout de la solution d'activation, l'échantillon se présente sous forme solide et gonflé dans le pilulier. Les échantillons contenant du géopolymère ont également gonflé et sont fissurés.

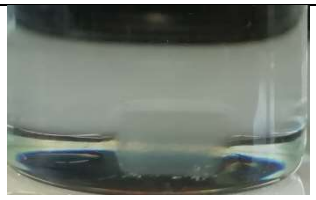
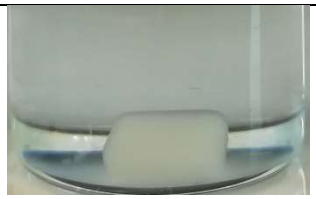
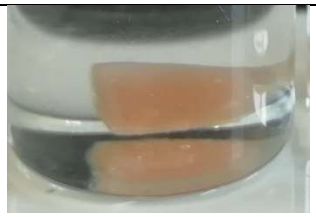
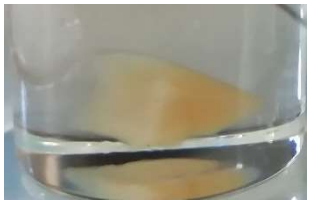
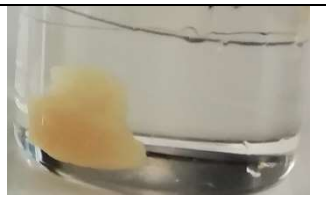
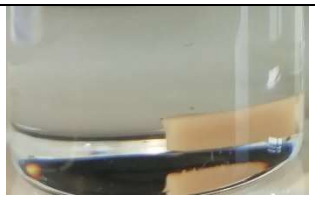
Échantillon	t=0	t=48h
P_G_b		
P_G_MK_{1000}_b		
P_G_MK_{1000}_b		
P_G_SA_b		
P_G_Géo_50-50_b		
P_G_Géo_100-0_b		
P_G_Géo_0-100_b		

Tableau V. 8 : Photographies des échantillons immergés dans le DMSO à 60°C (initialement et après 48 heures).

Des tests quantitatifs de gonflement ont été réalisés afin de voir l'effet de la formulation du géopolymère. Les résultats des variations de la masse relative sont présentés dans le Tableau V.9.

La solution d'activation permet de créer des interactions intra et inter chaines qui ne sont pas rompues dans le DMSO à 60°C. L'ajout du métakaolin permet d'accroitre le nombre de jonctions (ou de diminuer la masse entre points de jonction) puisque l'augmentation de masse est plus faible que pour le P_G_SA_b. Le mélange P_G_Géo_0-100_b est celui qui possède le plus de jonctions parmi les quatre échantillons.

Echantillon	**P_G_Géo_100-0_b**	**P_G_Géo_50-50_b**	**P_G_Géo_0-100_b**	**P_G_SA_b**
%	29.1	29.4	24.6	45.7

Tableau V. 9 : Pourcentage d'augmentation de la masse des échantillons après une immersion de 48 heures dans du DMSO à 60°C

La présence d'interactions entre les chaines de l'amidon et la solution d'activation, mises en évidence par les analyses de DMA, est confirmée par ces tests de gonflement. La solution d'activation joue le rôle d'agent compatibilisant en ayant des interactions fortes avec l'amidon et en réagissant avec le métakaolin pour former le géopolymère.

VI. Conclusion : synthèse du mécanisme proposé

A. Formation du réseau de géopolymère in-situ par extrusion réactive

Les résultats précédents ont permis de proposer un scénario de formation du réseau hybride dans l'extrudeuse selon le schéma présenté dans la figure V. 23.. Dans la première partie de l'extrudeuse bi-vis, l'amidon est plastifié et les mélanges de métakaolin (MK_{1000}, MK_{50-50}, ou MK_{750}) sont dispersés au sein de la matrice. La dispersion est homogène à l'échelle macroscopique contrairement à l'échelle mésoscopique où des nodules de TPS dépourvus de métakaolin sont visibles (a). Ces nodules sont mis en évidence par des analyses de la morphologie des mélanges avec les analyses MEB couplées ou non à la microanalyse X.

La solution d'activation est ajoutée dans la seconde partie de l'extrudeuse bi-vis. De même, les analyses MEB couplées à la microanalyse X ont montré que la solution est répartie de façon homogène au sein de la matrice.

La bonne dispersion du métakaolin et de la solution d'activation favorise les interactions entre les deux réactifs. Le métakaolin est en partie dissous par la solution d'activation (b et c) et la géopolymérisation se poursuit avec une polycondensation et le début de la réticulation du géopolymère (d). Les analyses RMN MAS de l'Al^{27} ont montré que la réaction de géopolymérisation, ne met pas en jeu la totalité de la source d'aluminosilicate et peut être réalisé en extrudeuse. Ces analyses ont également souligné que les échantillons contenant du Géo_100-0 se structuraient au cours du temps (e).

Les essais de mise en forme montrent que les matériaux obtenus restent thermoplastiques malgré la formation d'un réseau co-continu de géopolymère (f).

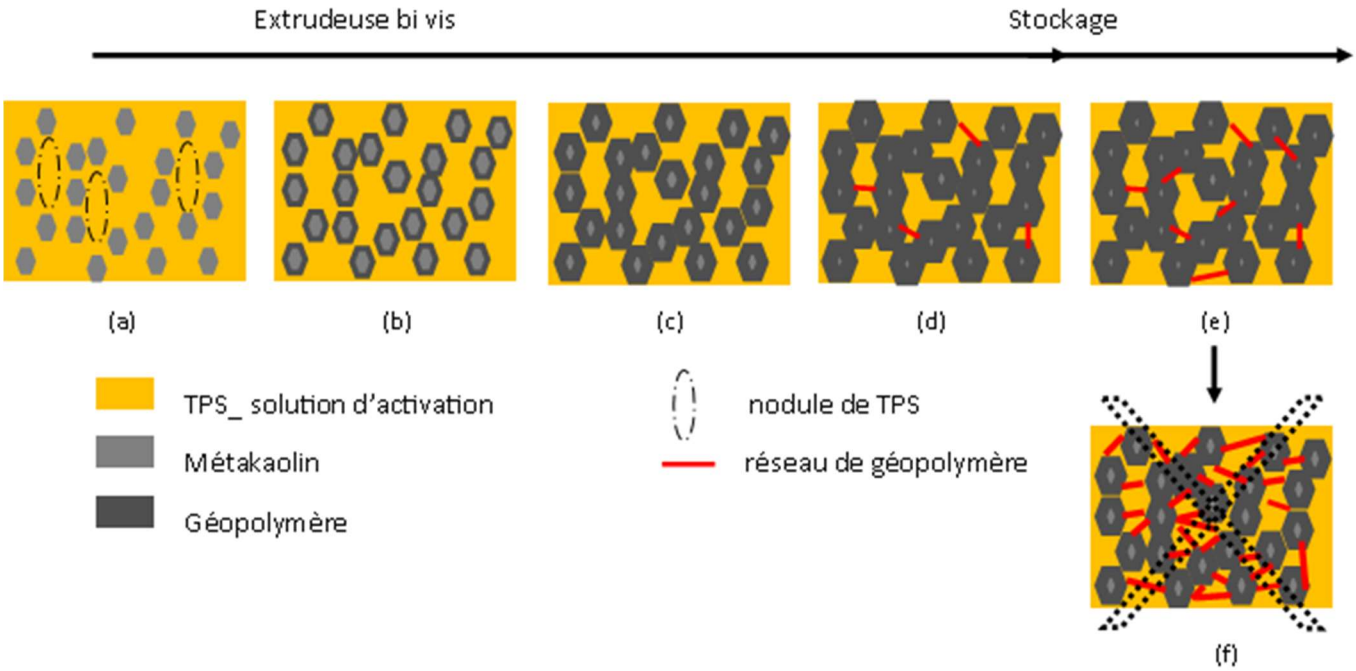


Figure V. 23 : Schématisation de la réaction de géopolymérisation dans la matrice de TPS.

B. Tenue thermique et résistance au feu du matériau hybride

Les observations au cône calorimètre ont permis d'approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours de la géopolymérisation dans la matrice par des modifications de la formulation.

La figure V.24 représente une schématisation de la combustion d'un échantillon de TPS/Géopolymère lors d'un essai au cône calorimètre. Tous les échantillons de TPS/Géopolymère ont un comportement similaire sous le flux de chaleur du cône calorimètre (a). Dans un premier temps, une couche charbonneuse se forme à la surface (le char) (b) accompagnée d'une expansion de l'échantillon. Cette expansion est moindre pour les échantillons plastifiés avec du glycérol par rapport à ceux plastifiés avec la solution de sorbitol. La solution de sorbitol étant constitué de 30% massique en eau, l'échantillon a une expansion plus importante de fait de la vapeur d'eau. La matrice organique se consume (c), ce qui engendre une perte de masse. Une apparition de l'ignition a été observée pour certains échantillons (d). À la fin des essais, en l'absence de métakaolin, les résidus de calcination forment des cendres non cohésives. Pour les matériaux hybrides, un résidu de calcination cohésif subsiste, témoignage de la formation d'un réseau co-continu de géopolymère dans la matrice de TPS.

L'aspect des cendres permet de supposer une structuration du géopolymère au cours du temps au sein de la matrice de TPS. Les résidus de calcination forment une surface non homogène et irrégulière lorsque les tests sont réalisés un jour après l'extrusion contrairement à ceux obtenus 45 jours après l'extrusion.

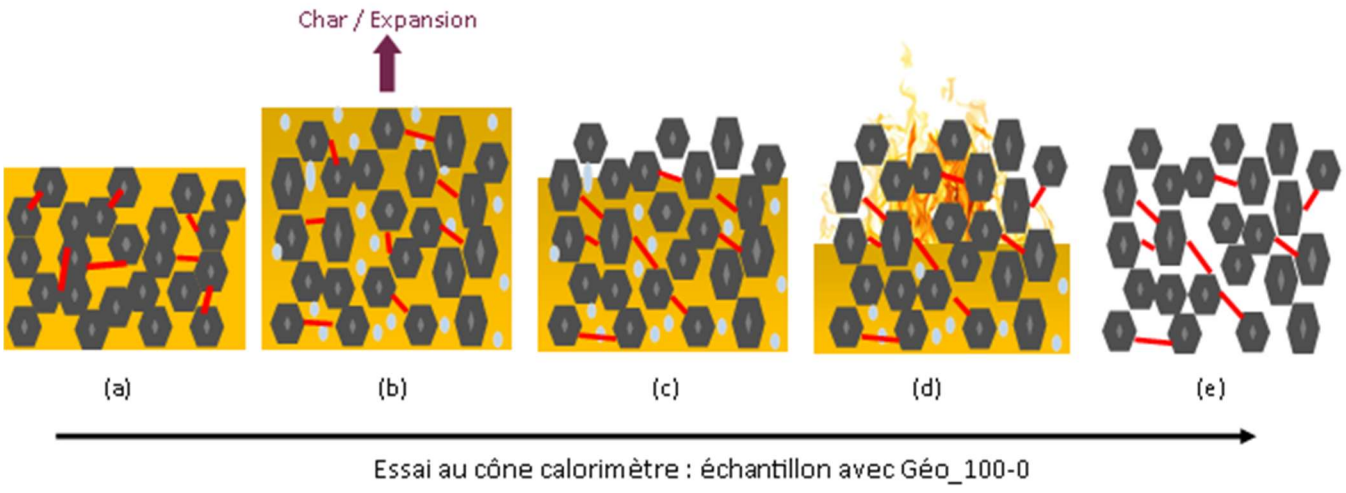


Figure V. 24 : Schématisation en vue latérale de la combustion d'un échantillon de TPS/Géopolymère.

Les temps d'ignition des échantillons contenant du $MK_{50\text{-}50}$ sont plus courts que pour ceux contenant du MK_{1000}. Les résidus de calcination des mélanges TPS_Géo_50-50 ont une surface non homogène avec des zones déstructurées ou contenant des fissures traversantes dans leur épaisseur comme représenté dans la figure V. 25. Cela est cohérent avec une plus grande réactivité du MK_{750}, plus sensible aux hautes températures. Dans ces conditions, la polycondensation se produit plus rapidement à la surface des grains de MK_{750}, empêchant ainsi la poursuite de la dissolution et limitant la formation d'un réseau co-continu de géopolymère au sein de matrice.

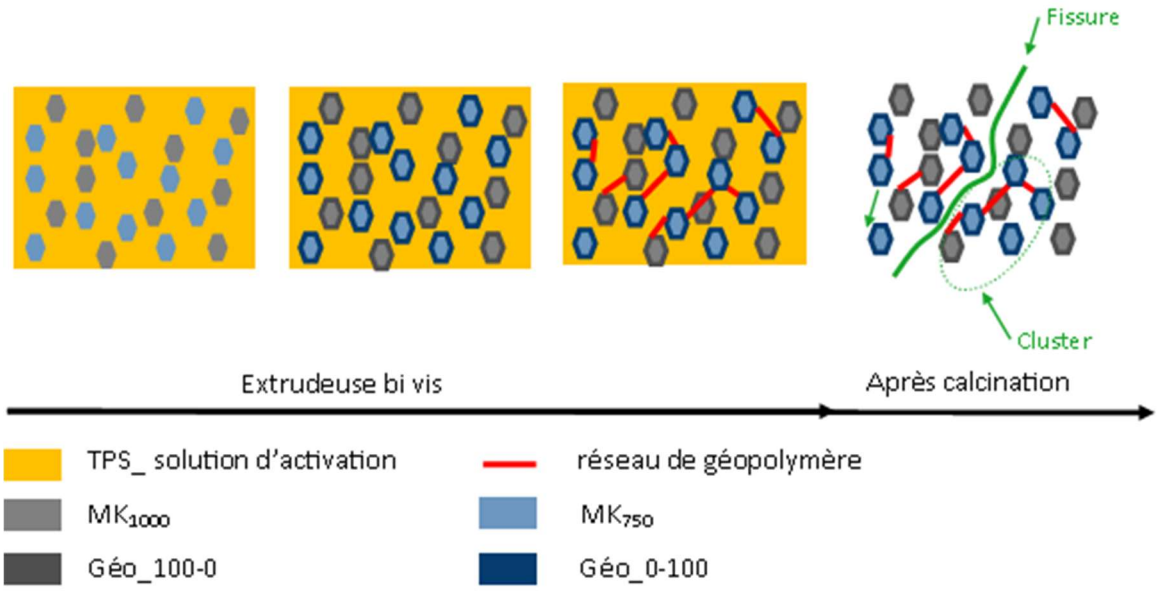


Figure V. 25 : Schématisation d'un échantillon de TPS_ géopolymère à base de $MK_{50\text{-}50}$ vue de dessus avant et après un essai au cône.

VII. Reference

[1] P. YIN ET AL., « A NOVEL METHOD TO PRODUCE SUSTAINABLE BIOCOMPOSITES BASED ON THERMOPLASTIC CORN-STARCH REINFORCED BY POLYVINYL ALCOHOL FIBERS », RSC ADV, VOL. 10, NO 40, P. 23632-23643, 2020

[2] H.-M. PARK, X. LI, C.-Z. JIN, C.-Y. PARK, W.-J. CHO, ET C.-S. HA, « PREPARATION AND PROPERTIES OF BIODEGRADABLE THERMOPLASTIC STARCH/CLAY HYBRIDS », MACROMOL. MATER. ENG., VOL. 287, NO 8, P. 553-558, 2002

[3] Y. LU, L. WENG, ET X. CAO, « MORPHOLOGICAL, THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF RAMIE CRYSTALLITES—REINFORCED PLASTICIZED STARCH BIOCOMPOSITES », CARBOHYDR. POLYM., VOL. 63, NO 2, P. 198-204, 2006

[4] L. A. CASTILLO ET AL., « COMPOSITES AND NANOCOMPOSITES BASED ON STARCHES. EFFECT OF MINERAL AND ORGANIC FILLERS ON PROCESSING, STRUCTURE, AND FINAL PROPERTIES OF STARCH », IN STARCH-BASED MATERIALS IN FOOD PACKAGING, CH5, M. A. VILLAR, S. E. BARBOSA, M. A. GARCÍA, L. A. CASTILLO, ET O. V. LÓPEZ, ÉD. ACADEMIC PRESS, P. 125-151, 2017

[5] I. RASHID, M. H. A. OMARI, S. A. LEHARNE, B. Z. CHOWDHRY, ET A. BADWAN, « STARCH GELATINIZATION USING SODIUM SILICATE: FTIR, DSC, XRPD, AND NMR STUDIES », STARCH - STÄRKE, VOL. 64, NO 9, P. 713-728, 2012

[6] Y. ZHANG ET C. REMPEL, « RETROGRADATION AND ANTIPLASTICIZATION OF THERMOPLASTIC STARCH », IN THERMOPLASTIC ELASTOMERS, CH7, A. EL-SONBATI, ÉD. INTECH, P. 117-134, 2012

[7] P. ROVNANÍK, « EFFECT OF CURING TEMPERATURE ON THE DEVELOPMENT OF HARD STRUCTURE OF METAKAOLIN-BASED GEOPOLYMER », CONSTR. BUILD. MATER., VOL. 24, NO 7, P. 1176-1183, 2010

[8] P. DUXSON, A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, J. L. PROVIS, G. C. LUKEY, A. PALOMO, ET J. S. J. VAN DEVENTER, « GEOPOLYMER TECHNOLOGY: THE CURRENT STATE OF THE ART », J. MATER. SCI., VOL. 42, NO 9, P. 2917-2933, 2007

[9] J. D. EPPING ET B. F. CHMELKA, « NUCLEATION AND GROWTH OF ZEOLITES AND INORGANIC MESOPOROUS SOLIDS: MOLECULAR INSIGHTS FROM MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY », CURR. OPIN. COLLOID INTERFACE SCI., VOL. 11, NO 2-3, P. 81-117, 2006

[10] N. WAHYUNINGTYAS, H. SURYANTO, E. RUDIANTO, S. SUKARNI, ET P. PUSPITASARI, « THERMOGRAVIMETRIC AND KINETIC ANALYSIS OF CASSAVA STARCH BASED BIOPLASTIC », J. MECH. ENG. SCI. TECHNOL., VOL. 1, NO 2, P. 69-77, 2017

[11] M. L. SANYANG, S. SAPUAN, M. JAWAID, M. ISHAK, ET J. SAHARI, « EFFECT OF GLYCEROL AND SORBITOL PLASTICIZERS ON PHYSICAL AND THERMAL PROPERTIES OF SUGAR PALM STARCH BASED FILMS », CONFERENCE PAPER EDD'15, 2015.

[12] C. RETI, « PROCEDES D'ELABORATION DE MATERIAUX BIOSOURCES A PROPRIETES RETARD AU FEU AMELIOREES : APPLICATION A L'ACIDE POLYLACTIQUE », THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES, FRANCE, 2009.

[13] M. ESMAEILI, G. PIRCHERAGHI, ET R. BAGHERI, « EFFECT OF SORBITOL/GLYCEROL RATIO ON HYDROGEN BOND FORMATION AND CRYSTALLIZATION OF CO-PLASTICIZED STARCH », CONFERENCE PAPER PPS32, 2016

[14] J. REN, K. DANG, E. POLLET, ET L. AVÉROUS, « PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THERMOPLASTIC POTATO STARCH/HALLOYSITE NANO-BIOCOMPOSITES: EFFECT OF PLASTICIZER NATURE AND NANOCLAY CONTENT », POLYMERS, VOL. 10, NO 8, P. 808, 2018,

[15] E. GUILLAUME, « ESSAIS NORMALISES DE COMPORTEMENT AU FEU », TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, REF AM3540 V2, 2018.

[16] C. VAGNER, M. COCHEZ, H. VAHABI, ET M. FERRIOL, « CHIMIE DE LA COMBUSTION DES POLYMERES ET IGNIFUGATION », TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, REF AF6049 V1, 2016.

[17] C. A. HARPER, HANDBOOK OF BUILDING MATERIALS FOR FIRE PROTECTION. NEW YORK: MCGRAW-HILL, 2004.

[18] M. LEWIN, « REFLECTIONS ON MIGRATION OF CLAY AND STRUCTURAL CHANGES IN NANOCOMPOSITES », POLYM. ADV. TECHNOL., VOL. 17, NO 9-10, P. 758-763, 2006

[19] J.-M. LOPEZ-CUESTA ET L. FERRY, « REACTION AU FEU DES NANOCOMPOSITES », TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, REF NM3060, 2019

[20] Z. LI, R. CHEN, ET L. ZHANG, « UTILIZATION OF CHITOSAN BIOPOLYMER TO ENHANCE FLY ASH-BASED GEOPOLYMER », J. MATER. SCI., VOL. 48, NO 22, P. 7986-7993, 2013

[21] Y. A. SHCHIPUNOV ET T. YU. KARPENKO, « HYBRID POLYSACCHARIDE–SILICA NANOCOMPOSITES PREPARED BY THE SOL–GEL TECHNIQUE », LANGMUIR, VOL. 20, NO 10, P. 3882-3887, 2004

[22] Y. A. SHCHIPUNOV, « SOL–GEL-DERIVED BIOMATERIALS OF SILICA AND CARRAGEENANS », J. COLLOID INTERFACE SCI., VOL. 268, NO 1, P. 68-76, 2003

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé en collaboration avec le Groupe Nexans, soucieux de l'environnement et de la sécurité des individus. Ces recherches ont pour but de développer de nouveaux matériaux pour la formulation de câbles électriques résistants au feu. En cas d'incendie, l'utilisation de ces câbles permet de ralentir la propagation du feu et de maintenir, pour une durée plus importante, le maintien du fonctionnement des appareillages alimentés par les circuits électriques, notamment les équipements participant à la sécurité des personnes comme par exemple les accélérateurs /ventilateur en tunnel autoroutiers.

Depuis les dernières décennies, le développement des matériaux biosourcés issus de la biomasse ne cesse de s'accroitre. Les retardateurs de flamme usuellement utilisés (tels que les dérivés halogénés bromés ou chlorés) pour les polymères pétro sourcés posent des problèmes de toxicité et de pollution lors de leur dégradation et ne conviennent donc plus à ces démarches éco-responsables. Le développement de nouveaux retardateurs de flammes dits « verts » est en plein essor car ils s'accordent avec ces démarches de résistance au feu en intégrant des matériaux biosourcés dans leur composition.

Les objectifs de cette thèse ont été :

1- de mettre en relation la formulation du matériau hybride biosourcé contenant le géopolymère comme charge renforçante aux propriétés finales
2- et de mettre en évidence les leviers permettant de contrôler ces propriétés.

Pour ce faire, une première étude du géopolymère seul a été nécessaire afin de comprendre les phénomènes mis en jeu au cours de la réaction de géopolymérisation avant d'avoir pu l'intégrer dans le TPS. En effet, la réaction étant thermo-dépendante, et l'extrusion de TPS nécessitant des températures supérieures à 90°C, il y avait un risque pour la formulation de réticuler dans l'extrudeuse et bloquer les vis.

Pour cela, la première partie de ces travaux porte sur l'étude des mécanismes de géopolymérisation par suivi rhéocinétique. Malgré le caractère exothermique des pâtes de géopolymère, l'utilisation des géométries plan-plan permet de travailler sur des échantillons de petites tailles avec lesquels la température peut être contrôlée. Les études rhéocinétiques ont pu dans un premier temps confirmer la différence de comportements des métakaolins en fonction des conditions de calcination des kaolins. Comme décrit par J. Sanz [1] et J. Davidovits [2], la température de 750°C est la température optimale à laquelle le métakaolin obtenu contient le plus d'aluminium pentavalent,

la forme la plus réactive des trois coordinences observées dans le métakaolin. Le paramètre de la température des essais étant défini comme un des paramètres clé pour contrôler les temps de réaction, une autre approche a été abordée afin de modifier les cinétiques de réactions. Ainsi, en ne modifiant pas la formulation de la solution d'activation et le ratio solide/liquide, mais seulement les ratios de MK_{1000}/MK_{750}, il a été possible de décaler vers des temps plus longs le temps de gel des pâtes de géopolymères. Un seuil critique en MK_{750} est également déterminé ; il correspond à la concentration minimale requise afin que le système réticule à la température de 313K. Ces essais ont permis l'établissement d'un modèle de prédiction des temps de réaction en fonction de la composition en MK_{1000} et MK_{750} sur une gamme de température allant de 298K à 323K.

Par la suite, l'assimilation de la pâte de géopolymère à un système en série-parallèle d'après les modèles de Takayanagi a permis de proposer un mécanisme de croissance du réseau d'oligomères autour des grains de métakaolin. Il a été démontré que la fraction volumique occupée par ces gels augmente linéairement en fonction du cube du temps.

La compréhension des phénomènes de dissolution/polycondensation et l'influence des paramètres (température, composition) sur le temps de réticulation, nous a donné des indications pour le choix de la première formulation de géopolymère à introduire dans l'extrudeuse bi-vis.

L'élaboration du matériau hybride avait été envisagée de trois manières différentes :

- l'une étant d'ajouter une préparation de géopolymère au TPS en extrusion bi-vis, et les autres en dispersant le métakaolin dans le TPS et en ajoutant ensuite la solution d'activation soit au cours de l'extrusion du TPS/métakaolin, soit après une période de stockage et d'une re-extrusion en monovis. Avec l'utilisation de nos formulations de géopolymères, malgré l'utilisation du MK_{1000} moins réactif, la première option n'est pas réalisable. En effet, les essais en calorimétrie isotherme ont montré la réactivité du système et l'exothermie de la réaction pour des échantillons de tailles réduites (2 grammes seulement sont utilisés pour les mesures). Cela rend cette possibilité non industrialisable à grande échelle.

-Pour les deux autres procédés, le géopolymère doit pouvoir se générer, in situ, à partir de la dissolution du métakaolin dispersé dans la matrice de TPS. La disponibilité de la solution d'activation et l'accessibilité du métakaolin dispersé ont donc été des critères essentiels. Les analyses de la morphologie réalisées par MEB couplé aux microanalyses X ont pu vérifier la bonne dispersion de ces deux constituants dans le TPS. Les analyses de RMN MAS de l'atome d'aluminium ont confirmé la modification de la coordinence de l'atome d'aluminium et donc de la réorganisation structurale de celui-ci. La réaction de géopolymérisation a pu être amorcée via ces deux procédés mais l'avancement de la réaction est faible comparé à qui avait été obtenu pour le géopolymère seul.

La modification des différents paramètres d'extrusion ou de mélangeage ont pu mettre en avant plusieurs points influençant l'avancement de la réaction. Premièrement, la variation du temps de mélangeage du TPS/métakaolin au mélangeur interne souligne que l'augmentation du temps de contact entre les précurseurs de la géopolymérisation à l'état fondue permet d'obtenir un avancement plus important. Deuxièmement, l'avancement décroit lorsque la vitesse de rotation des vis augmente. Une vitesse de rotation plus élevée raccourcit le séjour dans l'extrudeuse bi-vis et donc le temps de contact entre les grains de métakaolins et la solution d'activation à leur périphérie. Or dans le Chapitre III, le modèles de Takayanagi a mis en évidence la croissante linéaire en fonction du temps au cube des sphères de dissolution jusqu'à la formation d'un réseau fractal de géopolymère. L'augmentation de vitesse de rotation des vis a pour effet de disperser les oligomères qui se réorganisent et donc ralentit les phénomènes de polycondensation menant à la formation d'un réseau percolant. Le temps de séjour étant dépendant de la vitesse de rotation de vis, les espèces réactives sont moins en contact à cause du mélangeage au sein de l'extrudeuse et la réaction de dissolution au cours de la géopolymérisation n'a pas le temps de se faire.

Dans le dernier chapitre, la combinaison des résultats obtenus dans les chapitres précédents avec les propriétés mécaniques et au feu a permis une compréhension des mécanismes de la géopolymérisation in situ.

Au cours de ces travaux, peu de modifications de la formulation ont été apportées aux matériaux. Les paramètres qui sont modifiés sont : la source botanique de l'amidon (pomme de terre ou pois), le plastifiant (la solution de sorbitol ou le glycérol), et la source de métakaolin (MK_{1000}, MK_{750} et un mélange des deux à un ratio 50/50 $MK_{50\text{-}50}$). La source botanique de l'amidon a peu d'influence sur les propriétés au feu de l'hybride. Le TPS possède le rôle de matrice qui confère les propriétés thermoplastiques à l'hybride mais sert essentiellement de source de carbone pour les phénomènes d'intumescence et de formation du résidu carboné lors des phénomènes de combustion. Le rôle du plastifiant dans la thermodégradation et la résistance au feu est non négligeable. Les analyses ATG ont montré une meilleure stabilité thermique des échantillons plastifiés avec de la solution de sorbitol qu'avec le glycérol. De plus, l'eau contenue dans la solution de sorbitol joue le rôle d'agent gonflant lors de la combustion pour permettre l'expansion des résidus carbonés par la libération d'eau sous forme gazeuse.

Contrairement à ce qui avait été supposé, les changements de formulation en apportant le MK_{750} dans les mélanges ne permettent pas d'augmenter l'avancement de la réaction de géopolymérisation dans le TPS. De plus, l'utilisation de 50% de MK_{750} a un effet néfaste sur la formation du char : la couche exposée à la chaleur du char présente des fissures et donc ne garantit plus son rôle de barrière thermique et physique au gaz. L'hybride a alors une moins bonne résistance au feu que pour les

mélanges contenant uniquement du MK_{1000}.

Les essais au feu ont souligné la bonne réponse de ces matériaux hybrides. Ils remplissent le rôle des retardateurs de flamme : l'ignition n'est pas systématique et elle apparait à des temps plus longs que pour le TPS seul. Un char se forme permettant de jouer un rôle de barrière aux gaz. La couche intumescente possède une bonne résistance thermique et donc limite les échanges de flux de chaleur permettant de protéger les couches sous-jacentes.

L'utilisation de matériaux hybrides biosourcés à base d'amidon plastifié renforcé par le géopolymère dans l'application de câble résistant au feu est prometteuse. Les résultats des études sont concluants sur leur capacité à ralentir le cycle de combustion des polymères. Ces systèmes intumescents ont une bonne réponse au feu malgré l'avancement faible de la réaction de géopolymérisation que nous avons réussi à atteindre.

Certains points pourraient encore être approfondis afin de permettre de contrôler une plus grande gamme de propriétés finales visées.

Les travaux de cette thèse se sont limités à une gamme de formulations de géopolymères. La géopolymérisation de ces mélanges étant fortement exothermique, ces formulations ne permettent pas d'utiliser l'une des possibilités de voie de mise en œuvre envisagée. Une nouvelle formulation de géopolymère doit être établie afin de pouvoir envisager ce procédé consistant à injecter une pâte de géopolymère au sein de l'extrudeuse bivis. La préparation devra être peu réactive et être peu exothermique afin de pouvoir être produite de manière discontinue et d'être stockée jusqu'à son injection dans l'extrudeuse.

De plus, pour ces études, la vitesse de rotation minimale des vis est de 100 tours/min. Elle correspond à celle où nous parvenons à stabiliser la déstructuration/plastification de l'amidon. Il serait intéressant d'étudier l'impact d'une vitesse de rotation de vis plus faible et, donc d'un temps de séjour plus important dans l'extrudeuse, sur l'avancement de la réaction de géopolymérisation et sur les réponses au feu.

Les plastifiants évoluent sur les propriétés d'intumescence de l'hybride, il serait donc intéressant de mettre en relation le taux d'eau contenue dans les échantillons et de le relier au taux d'expansion mesuré lors de la combustion et de pouvoir l'adapter en fonction du cahier des charges.

Des nouvelles formulations de géopolymère avec des taux différents de MK_{1000}/MK_{750} pourraient être intéressantes. Au vu du seuil du pourcentage de MK_{750} nécessaire à la percolation du géopolymère, travailler à des taux plus bas permettrait d'éviter la percolation tout en ajoutant également une fraction de MK_{750}.

Finalement, les formulations développées au cours de ces travaux doivent être intégrées dans la structure d'un câble électrique et subir des essais au feu spécifiques pour vérifier l'effet barrière retardateur de flamme qu'apportent les hybrides au câble.

[1] J. SANZ, A. MADANI, J. M. SERRATOSA, J. S. MOYA, AND S. AZA, "ALUMINUM-27 AND SILICON-29 MAGIC-ANGLE SPINNING NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDY OF THE KAOLINITE-MULLITE TRANSFORMATION," J. AM. CERAM. SOC., VOL. 71, NO. 10, PP. C418–C421, 1988

[2] J. DAVIDOVITS, "GEOPOLYMERS: CERAMIC-LIKE INORGANIC POLYMERS," J. CERAM. SCI. TECHNOL., NO. 03, 2017

Annexes

1. Analyses de la composition chimique par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) est une technique d'analyses permettant de réaliser des mesures quantitatives simultanées des éléments présents dans un échantillon. Une étape préalable de mise en solution doit être effectuée afin de pouvoir être nébulisée. L'aérosol généré est ensuite injecté dans une torche à plasma. Les hautes températures de la torche sont suffisantes afin de réduire l'échantillon sous forme atomique, et l'énergie apportée permet d'ioniser et d'exciter ces atomes. Ils vont alors émettre des photons dont la longueur d'onde et l'intensité est proportionnelle à la quantité des espèces présentes.
Les analyses ICP-AES sont réalisées par le spectromètre Activa de la marque Horiba Jobin Yvon.

2. Mesure de l'aire spécifique

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) se base sur les phénomènes de physisorption de gaz (N_2) à la surface de la matière. Les échantillons, souvent sous forme de poudre, sont soumis à un dégazage afin d'éliminer les molécules d'eau et de CO_2 pouvant être présentes à leur surface. De l'azote est injecté dans la cellule de mesure, et va être adsorbé à la surface des échantillons, on observe alors une stabilisation de la pression à chaque pallier d'injection.
Le suivi de l'évolution de la pression et du volume adsorbé permet de construire un isotherme d'adsorption. L'équation pour l'absorption physique d'un gaz sur un solide, l'équation BET, permet de déterminer le volume de gaz adsorbé en monocouche à la surface de l'échantillon, puis de calculer l'aire spécifique de celui-ci. Les analyses BET des métakaolins ont été réalisées sur l'appareil ASAP 2020.

3. Rappel du principe de la RMN-MAS

La résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyses chimiques non destructive. Elle est basée sur la possibilité qu'ont certains noyaux atomiques de spin non nul d'interagir avec un champ magnétique. Les atomes ont un moment magnétique résultant de la rotation des charges du noyau qui peuvent être définis tels que $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I}$ avec $\vec{\mu}$ le moment magnétique, γ le rapport gyromagnétique et $\vec{I}$ le moment de spin nucléaire.

En l'absence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques des atomes présents dans la matière sont orientés de manière aléatoire et statistique. Ils ont la même énergie et sont dit dégénérés. Sous l'effet d'un fort champ magnétique externe nommé $\overrightarrow{B_0}$, les moments magnétiques vont s'orienter parallèlement ou antiparallèlement à celui-ci en effectuant un mouvement de précession autour de leur axe. Ils vont être répartis dans des états d'énergie différents et la dégénérescence va ainsi être levée. L'aimantation nucléaire résultant de la somme des moments magnétique, nommée $\vec{M}$, est parallèle à $\overrightarrow{B_0}$.

$\vec{M}$ est proportionnelle au nombre de noyaux mais le signal n'est pas mesurable dans l'axe de $\overrightarrow{B_0}$ et de ce fait, une impulsion est nécessaire. Elle correspond à l'application d'un second champ magnétique $\overrightarrow{B_1}$ de plus faible intensité, dans le plan perpendiculaire à $\overrightarrow{B_0}$ en tournant à la fréquence de Larmor ($\omega_0 = \gamma.B_0$) pendant un temps déterminé. En résulte ainsi une modification de l'orientation de $\vec{M}$. À la fin de l'impulsion, $\vec{M}$ va retourner dans sa position d'équilibre sous le champ $\overrightarrow{B_0}$ en effectuant un mouvement de précession et de relaxation. Ce mouvement va générer un signal électrique dans une bobine conductrice, perpendiculaire à $\overrightarrow{B_0}$,proportionnel à M et donc au nombre de noyaux. C'est le « signal de précession libre » aussi connu sous le nom de « Free Induction Decay ». La transformée de Fourier permet ensuite de traiter les données et d'obtenir les spectres RMN avec des pics centrés sur les fréquences de contribution ainsi qu'un signal proportionnel au nombre de noyaux.

Lors d'analyse RMN du liquide, le mouvement brownien des noyaux permet l'obtention de spectres bien résolus avec des raies fines contrairement aux analyses de RMN du solide. Du fait de l'anisotropie des interactions, les spectres avec des pics de résonance sont élargis et sont ainsi difficilement exploitables. Pour pallier ce problème, l'utilisation de la rotation à l'angle magique (MAS, Magic Angle Spinning) est nécessaire. L'échantillon est soumis à une rotation très rapide à un angle de $\theta = 54.74$ ° ce qui permet de moyenner les interactions anisotropes et ainsi de réduire la largeur des raies