



HAL
open science

Etude de l'influence de fibres naturelles sur la cinétique de réticulation de résines bio-sourcées

Jean Baptiste Jouenne

► **To cite this version:**

Jean Baptiste Jouenne. Etude de l'influence de fibres naturelles sur la cinétique de réticulation de résines bio-sourcées. Autre. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMC277 . tel-04508780

HAL Id: tel-04508780

<https://theses.hal.science/tel-04508780v1>

Submitted on 18 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **GENIE DES PROCÉDES**

Préparée au sein de l'**Université de Caen Normandie**

Etude de l'influence de fibres naturelles sur la cinétique de réticulation de résines bio-sourcées

Présentée et soutenue par
JEAN BAPTISTE JOUENNE

Thèse soutenue le 01/12/2023

devant le jury composé de :

M. SÉBASTIEN COMAS-CARDONA	Professeur des universités - ECOLE CENTRALE NANTES	Rapporteur du jury
M. PATRICE MALFREY	Professeur des universités - UNIVERSITE CLERMONT FERRAND 1 AUVERGNE	Rapporteur du jury
MME YVETTE NGONO RAVACHE	Chercheur-ingénieur au CEA - Université de Caen Normandie	Membre du jury
M. LAURENT FONTAINE	Professeur des universités - UNIVERSITE LE MANS	Président du jury
M. ALEXANDRE VIVET	Professeur des universités - Université de Caen Normandie	Directeur de thèse
M. LAURENT CAURET	Chercheur HDR - POLYVIA - Union des transformateurs de polymères	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par **ALEXANDRE VIVET** (Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)) et **LAURENT CAURET** (POLYVIA - Union des transformateurs de polymères)

*A mes parents,
vous êtes pour moi une source d'inspiration.*

Remerciements

Trois années de thèse s'achèvent avec ce manuscrit et avant d'en débiter la lecture je me dois de remercier quelques personnes.

Tout d'abord je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de juger de la qualité de ces travaux. Je remercie Monsieur Sebastien Comas - Cardona et Monsieur Patrice Malfreyt pour leur travail de rapporteur. Je remercie Madame Yvette Ngonu - Ravache et Monsieur Laurent Fontaine d'avoir accepté de prendre le rôle d'examineurs.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse Laurent Cauret et Alexandre Vivet pour leurs conseils avisés et pour m'avoir donné la chance de réaliser cette aventure. Une nouvelle fois merci à Alex qui a su me montrer qu'on pouvait être un très bon scientifique et en même temps un très bon magicien. J'attends ma revanche !

Je souhaite remercier également mes encadrants de thèse, Viwanou Hounkpati et Delphine Barbier. Viwanou, merci pour m'avoir donné le goût de la dynamique moléculaire et pour m'avoir bien souvent éclairé dans ces contrées obscures. Delphine, je tiens très sincèrement à te remercier pour ton investissement, ton soutien sans faille, tes corrections et tes conseils toujours plus que pertinents. Tu as été formidable et j'espère que tu te souviendras de moi, ton premier doctorant!

Ensuite je souhaite remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer de près ou de loin en travaillant au CIMAP et à Polyvia Formation ces dernières années. Mention spéciale pour les permanents et non-permanents de l'équipe PM2E d'Alençon, anciens et actuels: Rofka, Alphonse, Rachid, Ahmad, Emeline, Amadou, Ayla, Jun, Mohammed, Christophe, Olivier, Germain. J'adresse également mes remerciements à Frédéric Ropars, Patrick Vivenel, Franck Dardy et Yann Doublet du CIMAP pour leur investissement dans la conception et la réalisation de l'expérience CTM. Je tiens également à remercier Hoda Al Assaad pour son aide sur les mesures en spectroscopie infrarouge.

Je souhaite maintenant remercier les personnes de mon entourage. Je remercie ma famille, mes parents et mes frères (et belle-soeur!), qui ont toujours été derrière moi et m'ont toujours encouragé à faire ce que j'avais envie et ce qui me plaît. Il est allé loin l'petit! Je souhaite également remercier ma deuxième famille, les Lecompanion. Plus particulièrement je remercie Dominique et Vincent pour leur écoute et pour avoir eux aussi, toujours cru en moi.

Je tiens à remercier mes amis, ils me sont chers et indispensables et beaucoup d'entre eux sont à présent capables de vous parler de polymère. Je ne souhaite pas faire de liste au risque d'en oublier certain-es mais je suis sûr qu'ils se reconnaîtront.

Je souhaite remercier mon ami Haris Brevet. Harbre, on y est arrivé! C'est le bout du bout, la fin de la fin! Qui aurait pu dire en nous voyant traîner dans Sarceaux que ces deux gamins finiraient docteurs? Merci pour le soutien et l'aide que tu m'as apporté pendant 3 ans d'ISPO et 3 ans de thèse, nous avons traversé beaucoup de choses ensemble et bien d'autres restent à venir. Pierce!

Je tiens à remercier tout particulièrement Florian Gehring pour tous ces bons conseils, toutes ces discussions incroyables et pour toutes les connaissances scientifiques et humaines

qu'il a pu me transmettre durant ces trois années. Grâce à cette thèse j'ai découvert une personne fantastique que je compte désormais parmi mes amis très cher. Florian, je te remercie du fond du coeur, même si tu préfères jouer bleu à Magic. Pour terminer j'aimerais remercier ma conjointe, Mélodie. Tu as supporté pendant ces trois années les hauts et les bas, les victoires et les plaintes, les polymères et les fibres de lin. Ton soutien indéfectible n'a jamais laissé de place au doute et tu m'as donné l'impulsion et le courage de me lancer dans cette aventure, sans toi rien de tout ça n'aurait été possible. Le fait que tu sois fière de moi est le plus beau des cadeaux à mes yeux, je n'aurais jamais assez de mots ni de lignes pour t'exprimer ma reconnaissance. Tu es la meilleure personne que je connaisse, encore une fois merci. Et merci de m'avoir permis de rencontrer Kali et Murphy, grâce eux la vie est plus douce. Je vous aime.

Table des matières

Table des figures	9
Liste des tableaux	15
Introduction générale	19
1 Etude bibliographique	21
1.1 La fibre de lin : renfort naturel végétal	21
1.1.1 Histoire et généralités	21
1.1.2 Structure et composition chimique du lin	23
1.2 La fibre de verre : renfort synthétique de référence	25
1.3 Le système époxy-amine	26
1.3.1 Le précurseur époxyde	26
1.3.2 Durcisseur	29
1.4 Mécanisme de réticulation du système époxy-amine	31
1.4.1 Principe	31
1.4.2 Réactions chimiques impliquées	31
1.5 Cinétique de réticulation	32
1.5.1 La méthode Model-Fitting	33
1.5.2 La méthode Model-Free kinetics	34
1.5.3 Caractérisation de la réticulation	36
1.6 Paramètres influençant la réticulation	39
1.6.1 Influence de l'eau	40
1.6.2 Influence des fibres naturelles sur la cinétique de réticulation	42
1.6.3 Plastification du réseau époxy-amine	43
1.7 Dynamique moléculaire	44
1.7.1 Principe	44
1.8 Formation d'un réseau epoxy-amine en dynamique moléculaire	45
1.8.1 ReaxFF : des simulations réactives	46
1.8.2 ReaxFF pour la réticulation de système époxy-amine	48
1.8.3 Le concept <i>Bondboost</i>	48
1.8.4 Conditions périodiques aux limites	50
1.8.5 Estimation de la température de transition vitreuse en dynamique moléculaire	50
1.9 Conclusion du chapitre	52
2 Matériaux et méthodes	53
2.1 Matériaux	54
2.1.1 Résine polyépoxyde	54
2.1.2 Renforts	54
2.2 Méthode de fabrication de composites	55

2.2.1	Conditionnement des tissus	56
2.2.2	Moulage au contact sous vide	56
2.2.3	Simulation des échanges thermiques	57
2.3	Méthodes de suivi cinétique	58
2.3.1	Curing Thermal Monitoring	58
2.3.2	Analyse différentielle calorimétrique	60
2.3.3	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier	61
2.3.4	Suivi de la température dans mélange époxy-amine	63
2.4	Méthodes de caractérisation du réseau tridimensionnel	64
2.4.1	Par essais de type DMTA	64
2.4.2	Par DSC	65
2.4.3	Conditionnement post-fabrication	65
2.5	Simulation en dynamique moléculaire	66
2.5.1	Simulation de réticulation	66
2.5.2	Simulation de recuit	68
2.5.3	Incorporation de cellulose	69
2.6	Conclusion de chapitre	70
3	Influence des fibres de lin sur la cinétique de réticulation d'un système époxy-amine	71
3.1	Exothermie du composite : Curing Thermal Monitoring	71
3.1.1	Échanges thermiques avec les milieux	73
3.2	Suivi de la réactivité en fonction de la quantité d'eau	75
3.3	Suivi cinétique dynamique : DSC	77
3.3.1	Suivi de la réticulation en calorimétrie	78
3.4	Étude de l'énergie d'activation	81
3.4.1	Première approche: Méthode de Kissinger	82
3.4.2	Dépendance de E_α à α	82
3.4.3	Variation de E_α avec le type d'échantillon	86
3.5	Suivi cinétique par spectroscopie infrarouge	87
3.5.1	Identification du système époxy-amine	87
3.5.2	Analyse des fibres de lin	90
3.5.3	Suivi de l'évolution du taux de conversion	91
3.5.4	Conclusion de chapitre	92
4	Influence des fibres naturelles sur le réseau tridimensionnel final	93
4.1	Etude de la Tg en calorimétrie	93
4.2	Influence des modifications de cinétique de réticulation sur le réseau final	94
4.2.1	Mesures après la mise en forme (S1)	95
4.2.2	Réticulation non forcée : 10 jours à 60% d'humidité relative (S2)	97
4.2.3	Une post-cuisson pour atteindre la Tg maximale (S3)	99
4.2.4	L'eau des fibres perturbe le réseau final	101
4.3	Plastification	103
4.3.1	Plastification: l'influence des fibres naturelles	104
4.3.2	L'influence de l'eau : le réseau ne sera jamais complet	105
4.4	Conclusion de chapitre	105

5	Etude numérique : confrontation avec les résultats expérimentaux	107
5.1	Simulation de réticulation	107
5.1.1	Minimisation d'énergie	109
5.1.2	Extension à des systèmes plus larges	110
5.1.3	Etude de convergence	112
5.2	Comparaison numérique et expérimentale	114
5.2.1	Estimation du taux de réticulation	114
5.2.2	Densification	115
5.2.3	Température de transition vitreuse	116
5.3	Influence de la fibre naturelle	118
5.3.1	Ajout de molécules d'eau	119
5.3.2	Influence des molécules d'eau sur la réticulation	120
5.3.3	Accélération de la formation du réseau	121
5.3.4	Effet de la cellulose	123
5.4	Conclusion du chapitre	125
	Conclusion générale et perspectives	127
5.5	Conclusion générale	127
5.6	Perspectives	128

Table des figures

1.1	Exemples d'applications industrielles des fibres techniques de lin : à gauche, le catamaran <i>We explore</i> qui possède la plus longue pièce en lin technique jamais fabriquée (2022); au milieu, panneaux de carrosserie de Porsche (2020); à droite une planche de surf 100% biosourcée (2016)	22
1.2	Pays producteurs de lin textile (répartition en %, année 2018)[21]	23
1.3	Représentation schématique de la tige à la microfibrille [22]	23
1.4	Schéma de la composition d'une fibre naturelle [14]	24
1.5	Structure topologique de cellulose [34]	25
1.6	Formation du réseau tridimensionnel du polyépoxyde	26
1.7	Synthèse du DGEBA pour la résine époxy par le procédé Taffy [43]	27
1.8	Formule topologique du N,N'-tetraglycidyl-diaminodiphenylmethane	27
1.9	Ether diglycidique	28
1.10	Glycerol triglycidyl ether (GTE)	28
1.11	Acide gallique	29
1.12	Vanilline	29
1.13	Hexaméthyl-diamine ($f = 4$)	30
1.14	Diéthylène-triamine ($f = 5$)	30
1.15	Isophorone diamine ($f = 4$)	30
1.16	Jeffamine T403	31
1.17	Exothermie d'un système époxy-amine pendant sa réticulation	31
1.18	Réaction n°1 du système époxyde - amine	32
1.19	Réaction n°2 du système époxyde - amine	32
1.20	Comportement en DSC anisotherme d'une résine epoxy-amine	36
1.21	Spectre infrarouge d'un système époxy amine au début de la réticulation (a), 3 jours après le début de la réticulation (b)[78]	38
1.22	Variation de capacité thermique d'un polymère amorphe permettant la mesure de T_g	39
1.23	Courbe de relaxation durant un essai DMA pour estimer la T_g	39
1.24	Ouverture de cycle époxy par une amine primaire catalysée par un catalyseur externe [79]	40
1.25	Conversion des groupements époxy en fonction de la quantité d'eau introduite dans le système, par Choi et al. [77]	41
1.26	Modification de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la quantité d'eau dans le mélange époxy-amine, par Sharp et al. [83]	42
1.27	Structure chimique de la lignine [88]	43

1.28	Arbre de développement de ReaxFF, avec ses différentes branches dans lesquelles les ensembles de paramètres sont transférables. Ensembles de paramètres disponibles dans (a) van Duin et al.[109]; (b) van Duin et al.[114]; (c) Strachan et al.[110][111]; (d) Chenoweth et al.[112]; (e) Goddard et al.[115] and Chenoweth et al.[116]; (f) Castro-Marcano et al.[117] and Kammat et al.[118]; (g) Vasenkov et al.[119]; Weismiller et al.[120]; (i) Mueller et al.[121]; (j) Agrawalla et al.[122]; (k) Rahaman et al.[123]; (l) Monti et al.[124]; (m) Fogarty et al.[125];(n) Raymand et al.[126]; (o) Pitman et al.23 and Manzano et al.[127] and (p) van Duin et al. [123] avec la permission des auteurs de l'image originale [113]	47
1.29	Configuration requise à gauche - configuration cible à droite (adapté de Vashisth et al. 2018 [108])	49
1.30	Représentation en deux dimensions d'une boîte de simulation avec des conditions aux limites périodiques. Un atome qui quitte la boîte centrale <i>a</i> a ses images dans les cellules voisines et se déplacent de la même manière, adapté de [138]	50
1.31	Représentation de la variation de densité d'un polymère amorphe en fonction de la température	51
1.32	Représentation de la variation de volume <i>V</i> d'un polymère amorphe en fonction de la température	52
2.1	Imprégnation des fibres de le lin par un mélange époxy-amine, image d'illustration	53
2.2	Représentation 3D des molécules de DGEBA (a), GTE (b), IPDA (c), Jeffamine®(d), avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène	54
2.3	Torons de fibres de lin non torsadées et guipés au PET	55
2.4	Thermogramme DSC d'un mélange époxy / fibre de verre, mise en évidence du pic lié à la réticulation de l'ensimage	55
2.5	Protocole de conditionnement des tissus pour la préparation d'échantillons	56
2.6	Chambre de conditionnement développée par Abida et al. [34]	56
2.7	Schéma du procédé de moulage au contact assisté par aspiration de vide	57
2.8	Modèle de simulation des échanges thermiques moule / composite	58
2.9	Schéma du montage de l'expérience Curing Thermal Monitoring	59
2.10	Position des sondes thermocouples pour un composite stratifié de 12 plis de lin	59
2.11	Schéma de fonctionnement d'un appareil de DSC	60
2.12	Schéma de fonctionnement spectroscope IRTF	61
2.13	Transformation du signal reçu par le détecteur d'un spectromètre infrarouge [140]	62
2.14	A gauche : échantillon de fibres de lin imprégnées de résine sur des wafers en sillicium, à droite : support pour wafers pour analyse IRTF	63
2.15	Schéma de fonctionnement du Trombotech®	63
2.16	Évolution de la rigidité et de la température en fonction du temps au cours de la réticulation d'une résine thermodurcissable	64
2.17	Exemple de courbe d'un essai de type DMTA avec l'instrument Kinetech®	65
2.18	Définition des atomes participants à la réticulation par la méthode <i>bondboost</i> dans le logiciel	67
2.19	Procédure de simulation de la méthode <i>Bondboost</i> adaptée de Vashisth et al. [108]	68

2.20	Procédure de recuit et prise de mesure de la densité	69
2.21	Représentation 3D d'un motif de cellulose de type I-Beta	69
3.1	Évolution de la température dans les plaques de résine pure GP (a), composite à fibres de verre GP/GF (b), composite à fibres de lin sèches GP/FF0% (c) et composite à fibres de lin humides GP/FF10% (d) pendant leur mise en forme	72
3.2	Répartition du champ de température dans le matériau et dans le support à $t = 10000s$	74
3.3	Répartition du champ de température dans le matériau et dans le support à $t = 36000s$	74
3.4	Variation de l'évolution de la température en fonction du type de renfort pour le point central (à gauche) et pour le point milieu (à droite)	75
3.5	Evolution de la température en fonction du temps lors de la réticulation pour des systèmes époxy-amine avec différentes teneurs en eau	76
3.6	Etat du mélange époxy-amine après réticulation avec différentes quantités d'eau	77
3.7	Effet de la présence de 6% d'eau dans un mélange de résine polyépoxyde (GP)	78
3.8	Thermogrammes DSC des échantillons GP (a), GP/GF (b), GP/FF0% (c) and GP/FF10% (d)	79
3.9	Vitesse de réticulation en fonction de la température pour un essai dynamique à $\beta = 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	80
3.10	Taux de conversion en fonction de la température pour différents échantillons pour un essai dynamique à $\beta = 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	81
3.11	Évolution de E_{α} en fonction de α selon la méthode Friedman	83
3.12	Evolution de E_{α} en fonction de α selon la méthode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	84
3.13	Evolution de la vitesse de conversion $\frac{d\alpha}{dt}$ et de l'énergie d'activation E_{α} en fonction de la température	86
3.14	Spectre infrarouge du mélange époxy-amine avant réticulation	88
3.15	Spectre infrarouge du mélange époxy-amine avant réticulation (bleu) et après réticulation (rouge) avec un zoom sur la disparition de la bande à 915 cm^{-1}	89
3.16	Spectre infrarouge du mélange époxy-amine fibres de lin sèches (GP/FF0%) avant réticulation	90
3.17	Spectre infrarouge du mélange époxy-amine fibres de lin humides (GP/FF10%) avant réticulation	90
3.18	Évolution du taux de réticulation en fonction du temps par suivi infrarouge	91
4.1	Procédure de conditionnement S1	95
4.2	Température de transition vitreuse pour un composite à fibres de verre (GP/GF), un composite à fibres de lin sèches (GP/FF0%) et un composite à fibres de lin humide (GP/FF10%) suivant le conditionnement S1 mesurée au Kinetech®	96
4.3	Relation entre la réactivité de la résine due à la présence de fibres différentes et la Tg mesurée après mise en forme	96
4.4	Procédure de conditionnement S2	97

4.5	Température de transition vitreuse pour un composite à fibres de verre (GP/GF), un composite à fibres de lin sèches (GP/FF0%) et un composite à fibres de lin humides (GP/FF10%) suivant le conditionnement S2 mesurée au Kinetech®	98
4.6	Diffusion de l'eau à travers les fibres / zoom sur l'interaction eau - époxy-amine	99
4.7	Procédure de conditionnement S3	100
4.8	Température de transition vitreuse pour un composite à fibres de verre (GP/GF), un composite à fibres de lin sèches (GP/FF0%) et un composite à fibres de lin humides (GP/FF10%) suivant le conditionnement S3 mesurée au Kinetech®	100
4.9	Comparaison des valeurs de température de transition vitreuse pour les différents composites (GP/GF, GP/FF0% et GP/FF10%) suivant les conditionnements S1, S2 et S3	101
4.10	Formation de réseau sans eau (a) et avec eau (b) avant réticulation, après réticulation et après une post-cuisson, reproduit avec la permission de Atsuomi Shundo [172]	102
4.11	Solubilisation d'amine primaire dans l'eau avec les sphères bleues l'azote, les sphères rouges l'oxygène et les sphères bleues claires l'hydrogène	103
4.12	Différents types de croissance du réseau : linéaire (gauche) avec des boucles (droite), repris de [173]	103
4.13	Procédure de mesure de la plastification en DMTA-Kinetech®	104
4.14	Evolution de la température de transition vitreuse (°C) en fonction de la quantité d'eau massique de chaque échantillon	105
5.1	Représentation 3D des molécules de DGEBA (a), GTE (b), IPDA (c), Jeffamine®(d), avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène	108
5.2	Etat initial de la simulation du système contenant 6 molécules, avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène	108
5.3	Ouverture d'un cycle époxy par une amine primaire, avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène	109
5.4	Ouverture d'un cycle époxy par une amine secondaire, avec en gris les atomes de carbones, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène	109
5.5	Évolution de l'énergie du système de 6 molécules au cours de la simulation de réticulation	110
5.6	Etat initial (à gauche) et état final (à droite) d'une simulation de réticulation d'un système de 24 molécules, avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène	111
5.7	Evolution de la T_g pour chacune des 3 configurations en fonction du nombre de molécules simulées	113
5.8	Comparaison expérimentale (IRTF) / numérique (DM) de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps pour un échantillon d'époxy amine	114
5.9	Densification par recuits successifs	115
5.10	Estimation de la valeur de température de transition vitreuse par la méthode des tangentes	117

5.11	Estimation de la valeur de température de transition vitreuse par la méthode du point d'inflexion	117
5.12	Estimation de la valeur de température de transition vitreuse par la méthode du point d'inflexion	117
5.13	Mise en évidence du problème d'échelle dans l'incorporation d'une fibre de lin dans une simulation époxy-amine de 24 molécules, adapté de Bos et al. [22]	118
5.14	Représentation 3D de molécules d'eau et de cellulose provenant d'une fibre de lin	119
5.15	Système de référence avec 10 molécules d'eau, état initial	119
5.16	Evolution du taux de conversion d'un système époxy-amine avec et sans eau estimée numériquement	120
5.17	Evolution de la formation du réseau époxy-amine avec et sans molécules d'eau	121
5.18	Action des molécules d'eau sur la mobilité des chaînes polymères composées d'amines et d'époxy, <i>effet boules de billard</i>	122
5.19	Etat initial (à gauche) et état final (à droite) d'un système époxy-amine en présence de molécules de cellulose, avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène	123
5.20	Evolution du taux de réticulation de simulation époxy-amine avec et sans cellulose	124
5.21	Evolution de la formation de plusieurs réseaux époxy-amine lors du simulation contenant 10 molécules de cellulose (à gauche Réseau #1, à droite Réseau #2)	125
5.22	Détermination des connexions d'un réseau polymère en utilisant la MQ-RMN, extrait de Lange et al. [187]	129

Liste des tableaux

1.1	Composition chimique de la fibre de lin selon plusieurs auteurs, adapté de Yan et al. [33]	24
1.2	Composition chimique de la fibre de verre de type E, adapté de Azom [39]	25
1.3	Fonctions identifiables d'un mélange époxy-amine analysé en Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier; attribution établies d'après "Lin-Vien, Colthup, Fateley Grasselli : handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules, Academic Press, 1991 [76]" . . .	37
2.1	Propriétés des différents composites pour la simulation des échanges thermiques	58
2.2	Conditions de stockage des éprouvettes de composite à HR65%	65
2.3	Définition de la configuration initiale pour l'utilisation du <i>boost</i>	67
2.4	Valeurs des paramètres F_1 (kcal/mol), F_2 (\AA^{-2}) et R_0 (\AA) pour la rupture et formation de liaison	67
3.1	Quantité d'eau calculée pour un mélange de résine polyépoxyde de 55 g . .	75
3.2	Valeurs de T_{onset} , T_{pic} et d'enthalpie pour la résine pure et ses composites (prise en compte de la masse de résine uniquement)	80
3.3	Énergie d'activation des différents systèmes calculés avec la méthode de Kissinger	82
3.4	Valeur des paramètres cinétiques obtenus selon les méthodes Friedman et KAS pour la résine pure (GP)	85
3.5	Valeur des paramètres cinétiques obtenus selon les méthodes Friedman et KAS pour la résine renforcée par des fibres de verre (GP/GF)	85
3.6	Valeur des paramètres cinétiques obtenus selon les méthodes Friedman et KAS pour la résine renforcée par des fibres de lin sèches (GP/FF0%) . . .	85
3.7	Valeur des paramètres cinétiques obtenus selon les méthodes Friedman et KAS pour la résine renforcée par des fibres de lin humides (GP/FF10%) .	86
3.8	Attribution des bandes caractéristiques du système époxy-amine étudié en FTIR en transmission	89
4.1	Températures de transition vitreuse mesurées en DSC d'échantillon de résine polyépoxyde (GP) et de ses composites (GP/GF, GP/FF0% et GP/FF10%)	93
4.2	Taux moyen d'absorption d'eau pour les composites en 240 heures en fonction de différents conditionnements	98
4.3	Température de transition vitreuse mesurée en DMA (Kinetch®) et teneur en eau 10 jours après les conditions S3	104
5.1	Bilan des simulations de réticulation de systèmes de 12, 18, 24 et 36 molécules	111
5.2	Valeurs moyennes et écart-types de T_g en fonction du nombre de molécules simulées	113

5.3	Valeurs moyennes et écart-types de l'évolution de la densité de la simulation de référence après plusieurs recuits consécutifs	115
5.4	Comparaison des méthodes d'estimation de la T_g	116
5.5	Bilan comparatif des paramètres physico-chimiques déterminés expérimentalement et numériquement	118
5.6	Comparaison des valeurs de transition vitreuse pour le système de référence, un système réticulé avec des molécules d'eau et un système réticulé avec des molécules enlevées par la suite	120

Préambule

Les travaux menés dans cette thèse sont l'initiative de deux laboratoires, le CIMAP et Polyvia Formation. Le CIMAP est un laboratoire de recherche conjoint entre le CEA, le CNRS, l'ENSICAEN et l'Université de Caen Normandie. De part sa taille et son historique, ses activités de recherches portent sur la physique au sens large et peuvent être rassemblées autour de deux axes principaux, matière excitée et défaut d'une part, et matériaux et optique d'autre part. C'est dans l'axe de recherche *matériaux* que s'inscrivent les travaux de recherche de ce manuscrit. Le financement de cette thèse provient d'une bourse ministérielle accordée à l'équipe Propriétés des Matériaux pour les Economies d'Energie (PM2E) du CIMAP. L'équipe PM2E travaille sur l'étude et le développement de matériaux composites à fibres naturelles depuis presque 15 années et plus de 10 thèses ont été rédigées sur cette thématique. Durant ces thèses, les auteurs se sont intéressés aux propriétés d'usage des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles : tenue mécanique, tenue à l'humidité, vieillissement... Ils se sont également intéressés à l'optimisation des tissus et renforts, à diversifier les gisements des ressources de fibres naturelles et des matériaux d'âme pour sandwichs, et à l'hybridation des fibres naturelles avec des fibres conventionnelles. L'équipe est localisée au pôle universitaire d'Alençon, de même que Polyvia Formation. Polyvia Formation est un laboratoire de recherche mais également un centre de formation en apprentissage du niveau CAP à Executive Master. Ce centre est spécialisé dans l'étude des matières plastiques et des matériaux composites depuis 1985. Ces deux laboratoires bas-normands coopèrent régulièrement sur le développement et l'étude de nouveaux matériaux biosourcés. L'un comme l'autre ils cherchent à travailler avec des ressources locales permettant de donner de la visibilité et du sens à la recherche sur les matériaux composites en Normandie. Ces deux équipes possèdent des compétences complémentaires. L'équipe PM2E possède une force dans l'analyse mécanique, la modélisation et la simulation atomistique de ces matériaux tandis que Polyvia Formation axe son savoir faire sur la caractérisation physico-chimique et les procédés de transformation de matières plastiques. En combinant ces forces, la présente thèse a pu être réalisée à travers une démarche multi-échelle, allant du procédé de fabrication à la simulation en dynamique moléculaire.

Introduction générale

Les contraintes sociétales et environnementales que rencontrent les générations actuelles impliquent de développer des nouveaux matériaux pour les générations futures. C'est dans cette optique que les matériaux composites voient leur popularité grandir. Ils permettent d'alléger les structures et offrent ainsi des bénéfices non négligeables notamment dans l'économie d'énergie liée au transport. Depuis plusieurs années l'utilisation de matrices pétrosourcées et de renforts synthétiques est au coeur des préoccupations car les ressources fossiles s'épuisent. Les industriels sont en recherche de nouveaux gisements de matières premières permettant de répondre au besoin de développer des composites plus durables.

L'utilisation de matrices biosourcées et de renforts naturels devient une solution envisageable pour répondre à cette problématique. L'un des points forts du marché agricole français est la valorisation des fibres naturelles végétales. En effet grâce à l'utilisation de ces fibres naturelles les gains sont multiples. D'abord, lors de la production puisque le climat tempéré du nord de la France permet une culture facile de ces végétaux. Ensuite lors de leur utilisation, grâce à leur faible masse volumique elles proposent des propriétés spécifiques (propriétés intrinsèques divisées par la masse volumique) leur permettant de rivaliser avec des fibres conventionnelles telles que les fibres de verre. La culture de ces fibres permet également aux agriculteurs une rotation des sols intéressante. Enfin, la fin de vie de composites renforcés par des fibres naturelles permet une revalorisation énergétique pertinente. Le développement croissant de ces matériaux plus respectueux de l'environnement est à l'origine de nombreuses applications innovantes comme par exemple dans le sport (skis freeride Salomon [1]), le nautisme (catamaran *We explore* [2]) ou encore le loisir (enceinte *VOODOO* [3]).

Toutefois l'industrialisation à grande échelle de ce type de matériaux reste problématique. Les industriels souhaitent des filières stabilisées et des procédés de fabrication efficaces. Or les interactions entre les fibres naturelles et les résines thermodurcissables demeurent encore aujourd'hui mal maîtrisées. Il y a peu d'informations sur ce qui se produit dans le moule pendant la réticulation de la résine et cette méconnaissance peut amener à la formation de défauts dans le composite (porosités, réticulations incomplètes, défauts mécaniques). La majeure partie des études sur ces nouveaux matériaux s'intéresse principalement aux propriétés d'usage. On se propose alors dans ces travaux de thèse de caractériser les interactions physico-chimiques entre tous les éléments présents dans le moule au moment de la fabrication.

Pour répondre à cette problématique, une approche multi-échelle associant expériences de laboratoires et outils numériques de simulation nous a semblé pertinente. Ce couplage permet de compléter et de croiser ce qui est difficilement observable avec des résultats expérimentaux de laboratoire conventionnels. Ce manuscrit est composé de 5 chapitres. Le premier chapitre dresse une situation des connaissances sur la problématique et des outils scientifiques expérimentaux et numériques ayant permis leurs acquisitions.

Dans le second chapitre sont présentés les matériaux, les méthodes et les outils développés ayant permis de mener ces travaux de recherches.

Ensuite le chapitre 3 explore la cinétique de réticulation d'une résine époxy biosourcée en présence de fibres naturelles depuis une échelle macroscopique, c'est-à-dire la fabrication de composite en atelier jusqu'à une échelle microscopique c'est-à-dire la caractérisation en laboratoire.

Le chapitre 4 met en évidence le lien entre la cinétique et les propriétés d'usage observées après la réticulation. Dans ce chapitre plusieurs conditionnements post-réticulation sont réalisés et permettent de montrer l'influence de la présence de fibres naturelles pendant la réticulation sur le réseau final obtenu.

Enfin dans le chapitre 5 on se propose de réaliser un dernier changement d'échelle pour parvenir à l'échelle atomique. Dans cette partie, un outil de simulation numérique appelé dynamique moléculaire est utilisé pour permettre de confronter les résultats expérimentaux aux résultats numériques et apporter de nouvelles clés de compréhension de l'influence des fibres sur la cinétique de réticulation d'une résine biosourcée.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Le nom composite est donné à un matériau qui résulte de l'assemblage de deux ou plusieurs composants, conférant au matériau final des propriétés supérieures à celles des composants pris individuellement [4]. L'assemblage le plus fréquent est celui d'une matrice et de renforts filamenteux appelés fibres [5]. La matrice constitue la partie majoritaire en volume d'un composite, elle sert de liant aux fibres et donne la forme finale au matériau. Les fibres servent de renfort à la matrice et permettent d'atteindre des propriétés mécaniques intéressantes. Les premières utilisations de tels matériaux remontent à 1500 ans avant notre ère. Les Egyptiens et Mésopotamiens utilisaient de la paille pour renforcer de la boue afin de fabriquer des bâtiments plus solides. De nos jours, l'utilisation des matériaux composites est très présente dans les secteurs tels que l'aéronautique, la construction navale, l'automobile, le bâtiment [6][7][8]. Dans ces secteurs des matrices polymères sont majoritairement utilisées. Il existe deux grandes familles de matrices polymères pour les matériaux composites, les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Cette étude s'intéresse aux résines thermodurcissables de type époxy - amine biosourcées renforcées par des fibres de lin. Dans ce chapitre nous détaillerons les caractéristiques des constituants ayant servi d'objet d'étude : la fibre de lin en tant que fibre naturelle, la fibre de verre qui servira de référence, la résine époxy-amine et son mécanisme de réticulation ainsi que les facteurs qui influencent ce mécanisme.

1.1 La fibre de lin : renfort naturel végétal

1.1.1 Histoire et généralités

L'utilisation de fibres naturelles pour renforcer des matériaux se fait depuis des millénaires [9]. Que ce soient des fibres naturelles d'origine animale pour améliorer les propriétés thermiques d'une matrice, ou que ce soient des fibres d'origine végétale pour améliorer les propriétés mécaniques d'une autre, l'espèce humaine a souvent eu recours à de telles solutions pour renforcer ses matériaux avec des éléments disponibles à l'état naturel. Il existe plusieurs types de fibres naturelles [8][10]:

- les fibres d'origine animale,
- les fibres d'origine minérale,
- les fibres d'origine végétale.

Les fibres d'origines animales les plus connues sont la soie d'araignée qui est utilisée pour ses propriétés mécaniques en déformation ou encore la laine de mouton, utilisée pour ses propriétés thermiques [11]. Concernant les fibres d'origine minérale on retrouve

l'amiante par exemple qui a été très utilisée par le passé pour ses capacités d'isolation thermique et acoustique mais aussi de protection au feu [12]. En revanche son utilisation a été récemment prohibée à cause des nombreux risques cancérigènes qu'elle apporte [13]. Les fibres d'origine végétale présentent de manière globale de meilleures performances mécaniques ce qui en fait les fibres les plus utilisées pour la fabrication de composites [8]. Parmi les fibres végétales, différents sous-genres existent en fonction du type de végétal ou de la partie du végétal dont elles proviennent :

- les fibres libériennes : lin, chanvre, kenaf, jute ;
- les fibres extraites de la feuille : fibre de sisal, de bananier, de palmier ;
- les fibres extraites de la tige : paille, blé, bambou ;
- les fibres extraites de la graine : fibre de coton, kapok ;
- les fibres constituant un fruit : fibre de coco.

Parmi les fibres végétales, la fibre de lin occupe une place prédominante pour plusieurs raisons [14]: la facilité de sa culture dans les pays au climat tempéré la rend très présente mondialement, son cycle de croissance pour arriver à maturité est court (environ 100 jours) et le savoir-faire en terme de culture et d'extraction des fibres est bien maîtrisé. Les premières traces d'utilisation de fibre de lin remonteraient à 30 000 ans avant le temps présent [15]. Kvavadze et al. ont découvert dans une grotte datant du Paléolithique en Géorgie des traces d'utilisations de fibres sous forme de cordages, de filets et de renforts d'armes en os par les chasseurs-cueilleurs de ce temps. Plus tard, vers 8 000 avant notre ère, les archéologues ont retrouvé des linges en lin dans les régions lacustres de Suisse [16]. Néanmoins la plus large utilisation des fibres de lin est attribuée aux Egyptiens 4 000 ans avant notre ère. En effet ce textile était utilisé notamment pour la momification et la fabrication de bandelette pour entourer les corps [17]. En France ce n'est qu'en 800 sous le règne de Charlemagne que la domestication du lin est installée [18]. En effet Charlemagne accordait une grande importance à la culture du lin et surtout à son artisanat puisqu'il fait inscrire dans un livre de loi que chaque ménage de France soit équipé pour travailler le lin et qu'il doit être filé à la cour [19]. L'utilisation de fibres végétales en tant que renfort pour les matériaux composites à matrice polymère débute en 1939 quand Debruyne utilise des fibres de lin comme renfort de résine phénolique pour la construction aéronautique [20]. Depuis de nombreuses applications ont été développées et ont introduit ce renfort dans plusieurs secteurs d'activités tels que le nautisme, l'automobile, les sports et bien d'autres (figure 1.1)[6][7][8][10].



FIGURE 1.1 – Exemples d'applications industrielles des fibres techniques de lin : à gauche, le catamaran *We explore* qui possède la plus longue pièce en lin technique jamais fabriquée (2022); au milieu, panneaux de carrosserie de Porsche (2020); à droite une planche de surf 100% biosourcée (2016)

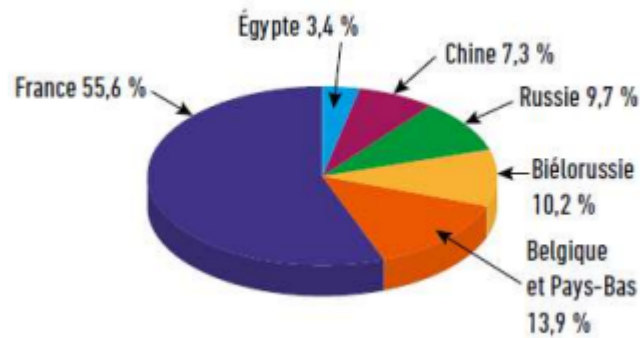


FIGURE 1.2 – Pays producteurs de lin textile (répartition en %, année 2018)[21]

Le lin est valorisable sous plusieurs aspects. La production de fibres longues de lin est majoritairement dédiée à des applications textiles. Pour ces fibres, la France est le premier producteur mondial (figure 1.2) et exporte principalement vers la Chine. L'utilisation des fibres longues pour fabriquer des tissus de lin techniques était en 2014 de 5 % mais cette part a tendance à augmenter avec les nouveaux défis environnementaux. Il est également possible de valoriser tout le reste de la plante. En effet les fibres courtes (étoupes) sont utilisées en papeterie ou en usage technique (renfort de matrice souvent thermoplastique), les anas (résidu de paille) pour des applications aussi diverses que la litière animale, comme isolant thermique dans des bétons et panneaux agglomérés dans le BTP ou encore dans des portes coupe-feu. Par ailleurs, la graine de lin est valorisable dans la fabrication de produits cosmétiques. Au même titre que la fleur de lin, l'utilisation de la graine de lin se retrouve également en médecine douce car elle contient un acide alpha-linoléique qui réduit les risques de maladies cardio-vasculaires.

1.1.2 Structure et composition chimique du lin

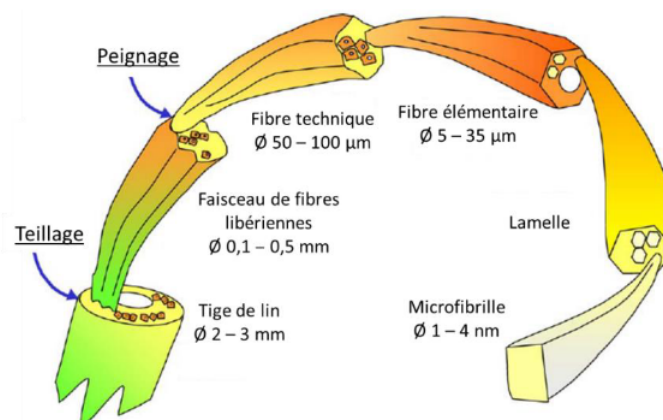


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de la tige à la microfibrille [22]

En partant de la tige de la plante de lin (figure 1.3), une opération appelée teillage permet d'extraire les faisceaux de fibres de lin. Un faisceau est constitué d'une dizaine de fibres unitaires rassemblées dans une lamelle mitoyenne constituée de pectine et de lignine qui assurent la cohésion entre les fibres unitaires au sein du faisceau. La fibre

Cellulose (%)	Hemi-cellulose (%)	Pectine (%)	Lignine (%)	Cire (%)	Teneur en eau (%)	Réfs.
64,1	16,7	1,8	2,0	1,5	10,0	[27]
67	11	-	2,0	-	-	[28]
73,8	13,7	-	2,9	-	7,9	[29]
65	-	-	2,5	-	-	[30]
62-72	28,6-20,6	2,3	2-5	1,5-1,7	8-12	[31]
71-75	18,6-20,6	2,2	2,2	1,7	10,0	[32]

TABLEAU 1.1 – Composition chimique de la fibre de lin selon plusieurs auteurs, adapté de Yan et al. [33]

unitaire de lin est constituée d'une paroi cellulaire primaire qui représente environ 10% du diamètre de la fibre dans laquelle on retrouve des microfibrilles de cellulose liées dans un mélange d'hémicellulose, de lignine et de pectine, et d'une paroi cellulaire secondaire qui comporte trois couches de microfibrilles de cellulose liées par de l'hémicellulose et des pectines [14]. La proportion de chacun de ces constituants varie selon la variété de fibre de

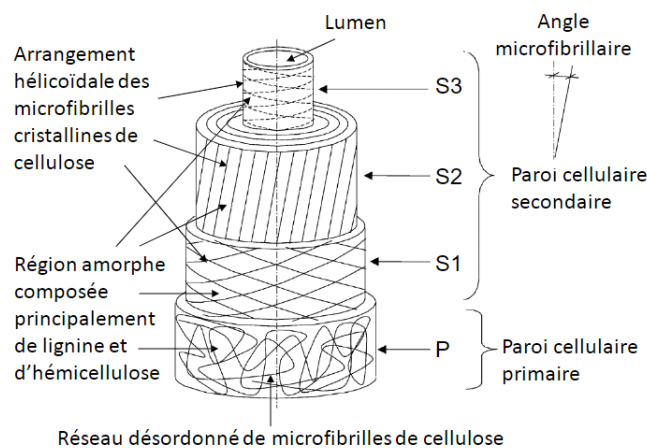


FIGURE 1.4 – Schéma de la composition d'une fibre naturelle [14]

lin [23][24], le lieu et les conditions de culture [25], sa maturité [26]. Le tableau 1.1 reporte la composition chimique des fibres de lin selon différents auteurs. Elles sont principalement composées de cellulose, d'hémi-cellulose, de pectines, de lignine, de cire et d'eau. La cellulose, l'hémi-cellulose et la lignine donnent à la fibre de lin ses propriétés mécaniques intéressantes. Comme beaucoup de fibres végétales, la cellulose est le constituant majeur d'une fibre de lin, environ 70% (tableau 1.1). Il s'agit d'un polymère semi-cristallin constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-Glucose. Les zones cristallines de ce polymère lui confèrent sa rigidité expliquant ses propriétés mécaniques intéressantes. Cependant la cellulose est un polymère appartenant à la famille des polysaccharides qui est constitué de nombreux groupements hydroxyles ($-OH$) (figure 1.5). La présence des ces $-OH$ permet au polymère de former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau environnantes amenant ainsi l'aspect hydrophile de la fibre. L'hémicellulose, second constituant majoritaire (15 - 20%), est un polymère constitué de plusieurs monomères généralement amorphes. Il s'agit de longues chaînes d'oses tels que le xylose, le galactose, l'arabinose. La lignine et la pectine sont des composés non-cellulosiques et jouent principalement un rôle de pontage entre les fibres de cellulose qui constituent la paroi végétale de la fibre de

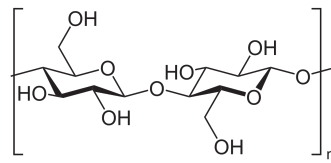


FIGURE 1.5 – Structure topologique de cellulose [34]

lin assurant ainsi la cohésion du faisceau de fibres [35][36].

1.2 La fibre de verre : renfort synthétique de référence

Histoire et généralités

La fibre de verre est une fibre synthétique inorganique. Aujourd'hui, son utilisation représente 95% des fibres utilisées dans l'industrie du composite [37]. Sa production provient de la fonte de verre (silice) à 1500 °C. Une fois vitrifié, le verre est étiré, ensimé puis enroulé autour de bobines. Elle permet de réaliser des matériaux composites aux propriétés mécaniques comparables à certains métaux pour une masse totale réduite. Au cours du XX^{ème} siècle, son utilisation est devenue incontournable dans les secteurs de l'automobile, du bâtiment, de la construction navale et de l'aéronautique. La fibre de verre possède une masse volumique de 2,7 g·cm⁻³, d'excellentes propriétés mécaniques et une reproductibilité qui permet de réaliser des productions avec une bonne stabilité dimensionnelle. On trouve différents types de fibre de verre (type E, type C, type S...). Les fibres de verre de type E sont les plus largement utilisées notamment grâce à leur faible coût et à leurs bonnes propriétés mécaniques [38].

Composition

La composition chimique des fibres de verre varie selon leur type. Pour des fibres de verre de type E la composition chimique est décrite dans le tableau suivant :

SiO ₂	52-62%
Oxydes alcalins (Na ₂ , K ₂ O)	<2%
Oxydes alcalino-terreux (CaO, MgO)	16-30%
B ₂ O ₃	0-10%
Al ₂ O ₃	11-16%
TiO ₂	0-3%
Fe ₂ O ₃	0-1%

TABLEAU 1.2 – Composition chimique de la fibre de verre de type E, adapté de Azom [39]

Elles sont majoritairement constituées d'oxyde de silicium (SiO₂) et d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃). Elles sont constituées en partie de composés tels que le trioxyde de bore (B₂O₃) et l'oxyde de calcium (CaO) qui permettent d'abaisser la température de fusion pour faciliter la fabrication de ces fibres.

Etant inerte, la fibre de verre subit peu les effets de vieillissement liés à l'humidité ou à la température et interagit peu avec la résine lors de la mise en forme.

Ensimage

L'ensimage est un enrobage des fibres de verre qui permet dans un premier temps d'assurer la cohésion entre les filaments qui la composent. Cela permet également de faciliter leur fabrication. Dans un second temps l'ensimage permet le plus souvent d'améliorer l'adhésion avec la matrice pour améliorer les propriétés mécaniques du composite mais aussi son aspect de surface [40]. La composition de l'ensimage dépend du fabricant mais surtout de l'utilisation des fibres. Par exemple pour la fabrication d'un composite époxy renforcé par des fibres de verre, un ensimage à base de résine époxy sera utilisé [41].

1.3 Le système époxy-amine

Une résine époxy-amine est un mélange d'au moins deux composants de base : un précurseur époxyde contenant des cycles époxy et un durcisseur de type amine contenant des amines primaires ou secondaires réactives. Individuellement chaque composant est un liquide visqueux, mais lorsque ces deux parties sont mélangées dans les proportions stoechiométriques, la viscosité augmente par réaction chimique et le mélange durcit jusqu'à former un réseau tridimensionnel solide et infusible (figure 1.6). Il existe de nombreux précurseurs époxydes et de nombreux durcisseurs amines qui vont conférer aux réseaux tridimensionnels les propriétés voulues.

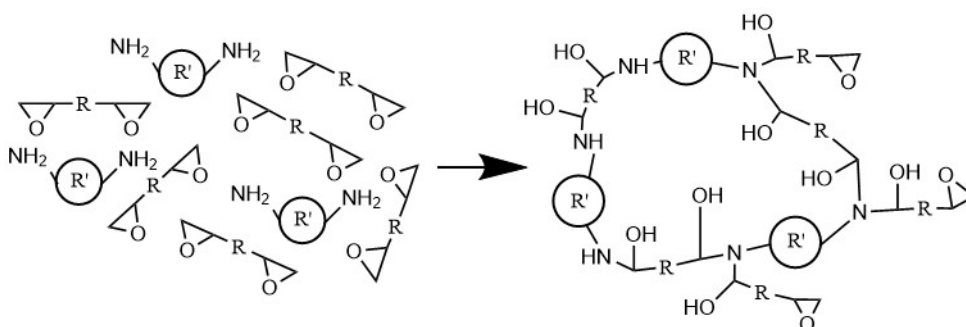


FIGURE 1.6 – Formation du réseau tridimensionnel du polyépoxyde

1.3.1 Le précurseur époxyde

DGEBA et autres

Le précurseur est la partie qui contient les cycles époxy appelés aussi oxiranes qui vont interagir avec le durcisseur par réactions chimiques pour former le réseau tridimensionnel (figure 1.6). Le précurseur époxyde le plus utilisé est le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA). Il résulte de la réaction entre du bisphénol A et de l'épichlorhydrine en présence de soude (figure ??). Le bisphénol A occupe à lui seul 80 % du marché des monomères utilisés pour la formulation de précurseur époxyde [42]. La présence d'une chaîne carbonée au centre du monomère apporte de la souplesse au DGEBA et donc au polymère final tandis que les groupements méthyle apportent rigidité et résistance chimique. Il possède également grâce aux motifs de bisphénol A, deux cycles aromatiques qui permettent d'augmenter la rigidité du polymère final. L'ouverture des cycles époxy pendant la réticulation avec le durcisseur permet la formation de groupements hydroxyles qui vont fournir

au matériau d'excellentes propriétés adhésives. Le DGEBA est bivalent et permet, dans des conditions de réticulation usuelles, de former un réseau dense rapidement. En 1997 le

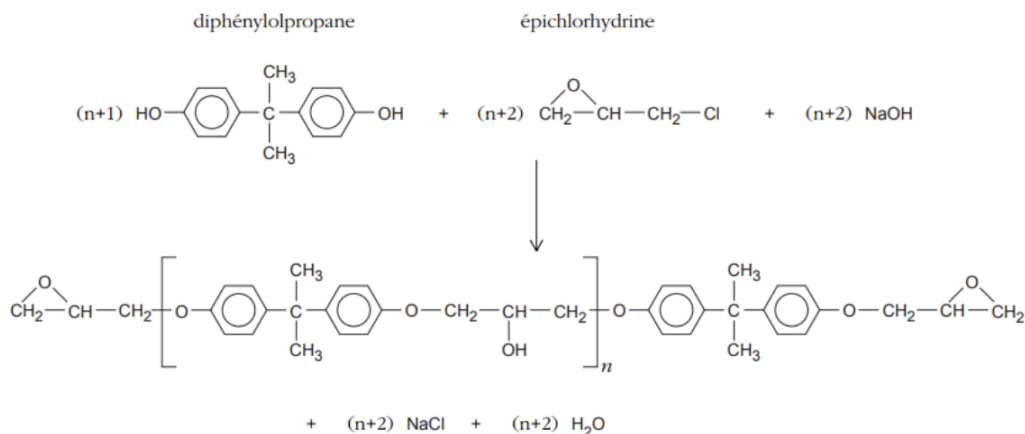


FIGURE 1.7 – Synthèse du DGEBA pour la résine époxy par le procédé Taffy [43]

DGEBA représentait 95 % du tonnage mondial des prépolymères servant à la synthèse de polyépoxydes [43]. Cependant, d'autres précurseurs époxydes existent pour les caractéristiques différentes qu'ils apportent au réseau final. Ce qui change par rapport au DGEBA peut être le nombre de fonctions oxiranes que porte le composant ou encore la nature des liaisons entre ces groupements. Par exemple, la rigidité du polymère peut être augmentée en utilisant le précurseur époxyde N,N'-tetraglycidyldiaminodiphénylméthane (figure 1.8) qui contient 4 fonctions époxydes (contre 2 pour le DGEBA) et lui donnant une capacité de fonctionnalisation plus importante d'où la formation d'un réseau tridimensionnel plus dense et donc une meilleure résistance mécanique. Les applications pour ce type de polymère haute performance sont généralement l'aéronautique [44] et l'aérospatial [45]. De plus, ce composé comporte deux amines tertiaires qui vont assurer l'auto-catalyse de

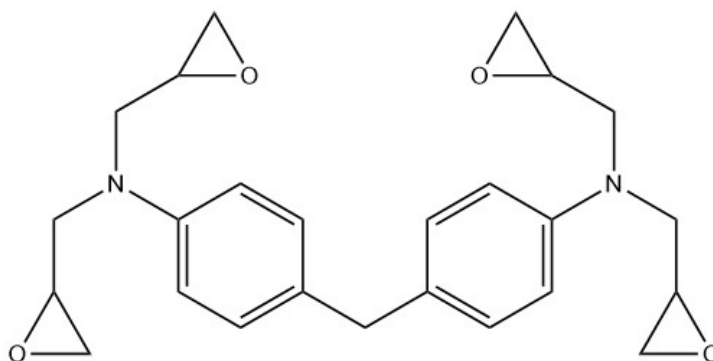


FIGURE 1.8 – Formule topologique du N,N'-tetraglycidyldiaminodiphénylméthane

certaines réactions de la réticulation telles que l'étherification et l'homopolymérisation survenant sous certaines conditions [46] et ainsi permettre une formation plus rapide du réseau. Ces monomères à hautes propriétés mécaniques sont souvent synthétisés à partir de précurseur contenant des cycles aromatiques car ils fournissent au polymère final de bonnes propriétés mécaniques. A l'inverse pour créer des polyépoxydes peu rigides, il est possible d'utiliser des molécules de faible viscosité, avec peu d'éléments structuraux ou qui possèdent une faible capacité de fonctionnalisation ≤ 2 . On retrouve dans cette catégorie l'éther diglycidique (figure 1.9) qui est notamment utilisé pour les revêtements ou le traitement textile.

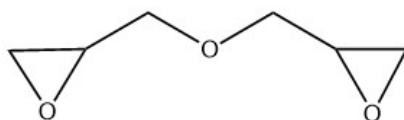


FIGURE 1.9 – Ether diglycidique

Précurseurs biosourcés et GTE

Récemment, l'utilisation du précurseur époxydique DGEBA ainsi que d'autres dérivés de bisphénol A a été discutée. Des études ont montré que le bisphénol A pouvait agir comme un perturbateur endocrinien, c'est-à-dire qui peut agir de façon néphaste sur l'équilibre hormonal de nombreuses espèces dont l'espèce humaine [47][48]. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées depuis les dernières décennies afin de réduire la présence de bisphénol A dans les résines polyépoxydes et ainsi diminuer leur éco-toxicité et donc leur impact environnemental [49][50][51][52][53][54]. Des résines époxy biosourcées ont alors vu le jour proposant des compositions chimiques moins toxiques pour les espèces vivantes et pour l'environnement [55]. Une résine polyépoxyde est dite biosourcée quand son durcisseur ou son précurseur époxyde est issu de ressources renouvelables. Parmi les alternatives présentées jusqu'alors, on retrouve le glycerol triglycidyl éther (GTE) qui est utilisé dans ces travaux de recherche. Il est préparé par la réaction entre le glycerol avec de l'épichlorhydrine, suivie d'une hydrolyse. Ce composé est souvent utilisé dans la composition de résine dites partiellement biosourcées car le glycerol dont il est issu peut provenir de déchets oléochimiques tels que des huiles ou des graisses végétales [56]. Son utilisation par de nombreux fabricants est renforcée par la souplesse qu'il confère au réseau grâce à ses trois branches et aussi grâce à sa fonctionnalité importante (figure 1.10). Ce type de

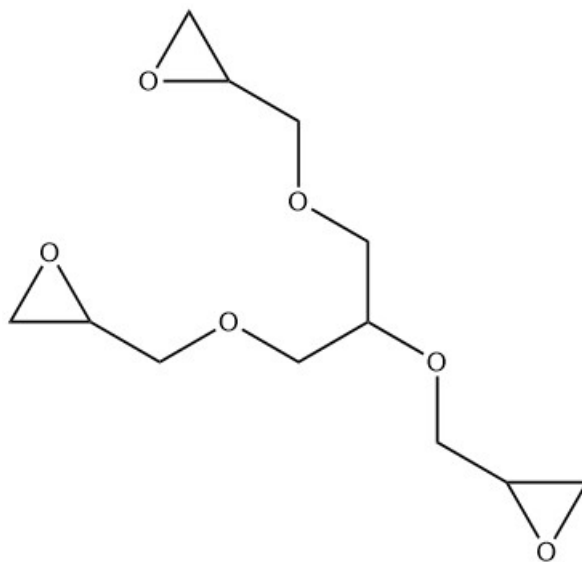


FIGURE 1.10 – Glycerol triglycidyl ether (GTE)

précurseur biosourcé issu d'huile végétale est souvent représenté par des molécules avec des grandes chaînes aliphatiques donc peu résistantes. C'est pourquoi dans de nombreux cas de commercialisation de résines dites biosourcées une partie non-biosourcée de la résine est souvent la DGEBA.

D'autres types de précurseurs époxydes non-issu de bisphénol A existent, comme les composés à base de lignine [52][49], des dérivés de sucre (isosorbide) [26][57] ou encore de tanins [50][58][59]. Certains précurseurs biosourcés, non-basés sur le bisphénol A, semblent pro-

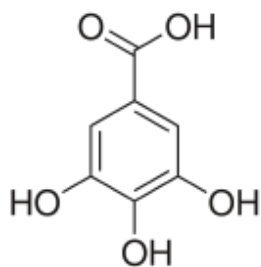


FIGURE 1.11 – Acide gallique

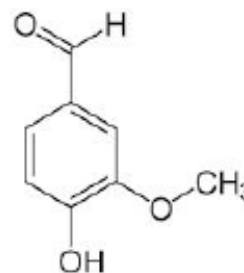


FIGURE 1.12 – Vanilline

metteurs, c'est le cas notamment des monomères issus de vanilline [60][61][62], d'acide gallique [63][64][65] qui comportent tous deux un cycle aromatique (figure 1.12) et qui sont issus de végétaux (bois et plante).

Il existe également des précurseurs contenant des motifs de bisphénol A biosourcés. Cet aspect biosourcé permet de réduire le coût environnemental de la production de résine car elle utilise moins de ressources pétrosourcées, en revanche cela ne permet pas d'enlever la toxicité du bisphénol A et le risque reprotoxique lié à son utilisation.

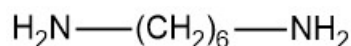
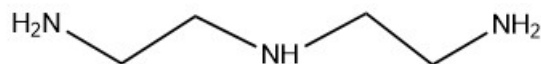
1.3.2 Durcisseur

Les amines courantes

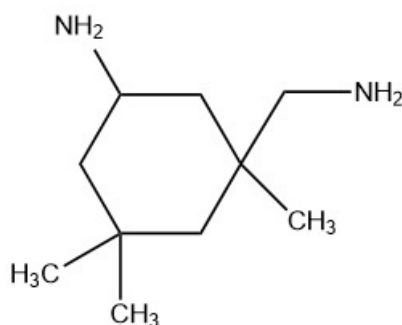
Quand le durcisseur se mélange avec le précurseur époxyde la réticulation commence et un réseau tridimensionnel se forme. La nature du durcisseur varie selon le mode de réticulation souhaité. Il peut être un amorceur de polymérisation cationique ou en chaîne, ou anionique. En général le mécanisme de réticulation est la polymérisation par étapes. Avec ce mécanisme, la fonction époxy est monovalente donc pour réticuler avec un diépoxyde le durcisseur doit posséder une valence supérieure à 2. Il existe beaucoup de variétés de molécules utilisables pour réticuler un précurseur époxyde. Chaque variété permet d'apporter des caractéristiques différentes et influence les propriétés finales du matériau (mécaniques, résistance chimique, adhésives, stabilité thermique...) [43]. Toutes les molécules qui contiennent des atomes d'hydrogènes réactifs peuvent être utilisées comme durcisseur, telles que :

- amines primaires,
- amines secondaires,
- les thiols,
- les phénols.

Parmi cette diversité, les pluriamines sont les durcisseurs les plus utilisés [55]. Pour réticuler un précurseur époxydique bivalent, le durcisseur pluriamine doit posséder une capacité de fonctionnalisation $f \geq 2$. La valence d'une pluriamine se définit par le nombre d'hydrogène réactif qu'elle possède, par exemple pour l'hexaméthyl diamine (figure 1.13) il y a deux fonctions amines primaires contenant chacune deux atomes d'hydrogènes réactifs donc la capacité de fonctionnalisation $f = 4$. Ainsi les durcisseurs amines primaires qui sont généralement de capacité de fonctionnalisation $f \geq 3$ peuvent former rapidement un réseau tridimensionnel très dense. Parmi les amines primaires les plus utilisées il y a l'hexaméthyl diamine (figure 1.13) et la diéthylènetriamine (figure 1.14) [42].

FIGURE 1.13 – Hexaméthylaldiamine ($f = 4$)FIGURE 1.14 – Diéthylènetriamine ($f = 5$)

L'isophorone diamine (figure 1.15) fait également partie des pluriamines les plus utilisées. Il s'agit même de l'amine cycloaliphatique la plus fréquemment utilisée dans l'industrie. Ce choix s'explique par ses bonnes performances mécaniques et chimiques et par sa faible sensibilité aux UV donc au jaunissement [66]. Ce durcisseur est souvent utilisé avec un précurseur époxyde pour des applications de revêtement puisqu'il permet d'augmenter l'hydrophobicité du matériau final réduisant sa sensibilité à l'humidité. La molécule d'isophorone diamine est constituée d'un cycle de carbone conduisant le polymère final à un réseau performant ainsi que de deux amines primaires qui lui donne une capacité de fonctionnalisation de 4.

FIGURE 1.15 – Isophorone diamine ($f = 4$)

D'autres polyamines plus complexes existent et comportent même des fonctions particulières. C'est le cas du polyoxypropylènetriamine (figure 1.16) connu aussi sous le nom de Jeffamine T403 et commercialisé par Huntsman®. C'est un polyéthéramine dont la longueur de chaîne peut être augmentée ou réduite pour donner au réseau plus ou moins de souplesse. La répétition du motif d'oxypropylène dans les branches principales du composé lui confère rigidité et souplesse. Cette polyamine est particulièrement utilisée par les fabricants de résines polyépoxydes dites biosourcées car elle est certifiée par l'entreprise Huntsman comme non toxique et autorisée au contact alimentaire. Ainsi cette pluriamine s'inscrit facilement dans une démarche de réduction des impacts environnementaux de l'utilisation des systèmes époxy-amine.

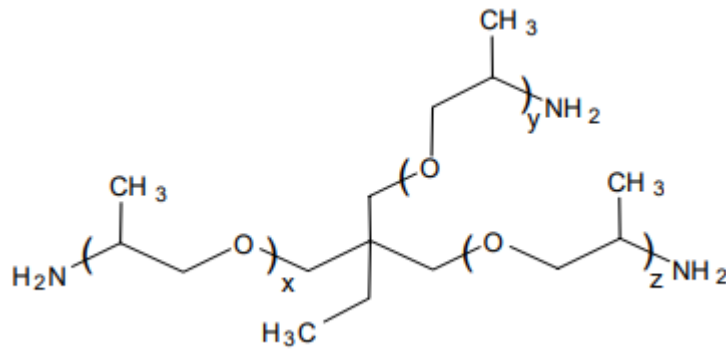


FIGURE 1.16 – Jeffamine T403

1.4 Mécanisme de réticulation du système époxy-amine

1.4.1 Principe

La réticulation est le mécanisme qui permet au système époxy-amine de former un réseau tridimensionnel par réactions chimiques. Pendant la réticulation des liaisons covalentes vont se créer entre les molécules de précurseur époxyde et les molécules de durcisseur augmentant peu à peu la viscosité du mélange époxy-amine. La réticulation est un mécanisme exothermique et il est également qualifié d'autocatalytique. En effet la chaleur dégagée suite aux réactions permet d'apporter de l'énergie pour créer plus de réactions fournissant plus d'énergie au système jusqu'à atteindre un pic exothermique qui indique la fin de la réticulation (figure 1.17). Lorsque la réticulation est terminée, la résine thermodurcissable devient alors infusible, insoluble et cet état est irréversible.

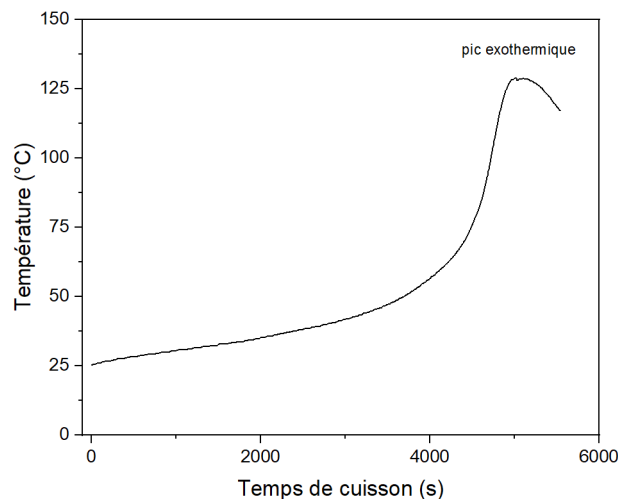


FIGURE 1.17 – Exothermie d'un système époxy-amine pendant sa réticulation

1.4.2 Réactions chimiques impliquées

La formation du réseau tridimensionnel d'un mélange époxy - amine a grandement été étudiée et continue de l'être encore aujourd'hui.

La première réaction est une addition nucléophile de type S_N2 de l'amine primaire sur

le cycle époxy afin de l'ouvrir (figure 1.18). Une liaison C-N est formée entre la molécule de durcisseur et la molécule de précurseur époxyde. Un alcool secondaire et une amine secondaire sont alors formés.

Réaction 1

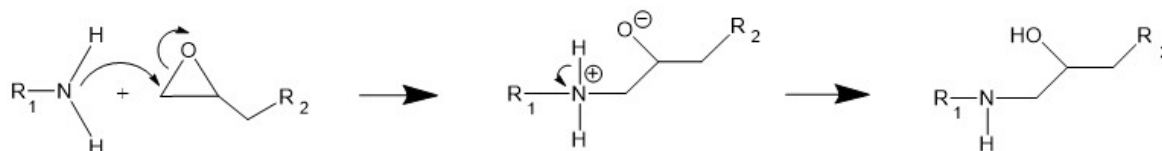


FIGURE 1.18 – Réaction n°1 du système époxyde - amine

La seconde réaction est une nouvelle attaque nucléophile de l'amine secondaire précédemment formée (qui possède encore un hydrogène réactif) afin d'ouvrir un cycle époxyde d'une autre molécule de précurseur époxyde. Deux alcools secondaires et une amine tertiaire sont alors formés.

Réaction 2

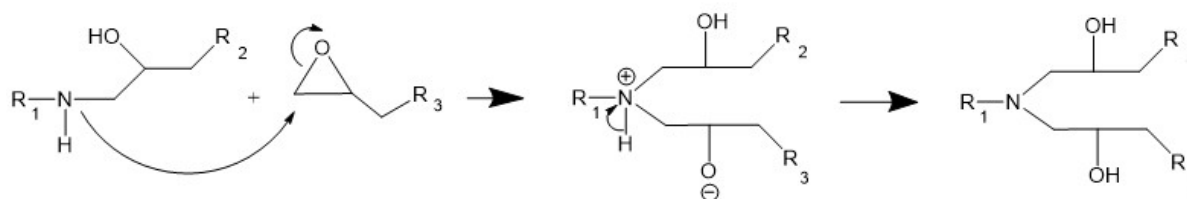


FIGURE 1.19 – Réaction n°2 du système époxyde - amine

La formation de groupements nucléophiles (ROH) lors de la première réaction accélère considérablement la cinétique de réticulation du système. On qualifie ainsi une résine époxy-amine d'autocatalytique. Ces deux réactions sont majoritaires devant les autres réactions chimiques pouvant se produire durant la réticulation. Les deux autres réactions sont l'homopolymérisation et l'étherification et elles ne se produisent que sous certaines conditions. L'homopolymérisation peut se produire à température ambiante en présence d'une amine tertiaire jouant le rôle de catalyseur. En revanche l'amine tertiaire produite par l'addition nucléophile entre une époxy et une amine ne permet pas de jouer ce rôle pour des raisons d'encombrement stérique [46]. L'étherification ne se produit qu'en fin de réaction dans le cas d'un excès stochiométrique d'époxy. Cette réaction est catalysée par des amines tertiaires et des groupements hydroxyles [46].

1.5 Cinétique de réticulation

En chimie le terme *cinétique* fait référence aux lois qui régissent la vitesse des réactions chimiques [4]. La réticulation d'un système époxy-amine est un phénomène multi-réactionnel complexe dont la cinétique peut être étudiée sous bien des aspects. Cette partie s'intéresse donc à plusieurs méthodes expérimentales permettant de caractériser la cinétique de réticulation. La majorité des méthodes présentées ici sont basées sur la dépendance de la vitesse de réaction d'une réaction chimique à la température. La loi qui

établit cette dépendance est connue sous le nom de loi d'Arrhénius et s'écrit :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_\alpha}{RT} \quad (1.1)$$

Si E_α ne dépend pas de la température T la loi d'Arrhénius s'écrit :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) \quad (1.2)$$

avec $\frac{d \ln k}{dT}$ la dérivée du logarithme népérien de la vitesse par rapport à la température, k la vitesse de réaction, A le facteur pré-exponentiel appelé aussi facteur de fréquence qui tient compte de la fréquence de collision et des effets stériques entre les molécules [67], E_α l'énergie d'activation (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température (en K). Dans le cadre de mesures cinétiques réalisées à partir d'un calorimètre en mode isotherme ou anisotherme, on considère que la vitesse de réaction peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \frac{dH}{dt} \quad (1.3)$$

avec ΔH_{tot} l'enthalpie totale mesurée (en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$), $\frac{dH}{dt}$ le flux thermique mesuré (en $\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$), $\frac{d\alpha}{dt}$ la vitesse de réaction (en s^{-1}) et α le taux de conversion à un instant t . La vitesse de réticulation d'un système époxy-amine peut alors s'écrire :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.4)$$

1.5.1 La méthode Model-Fitting

La méthode *Model-Fitting* consiste à identifier un nombre suffisant de paramètres cinétiques, au moins le facteur pré-exponentiel A et l'énergie d'activation E_α de la loi d'Arrhénius ainsi qu'une fonction de conversion $f(\alpha)$ (aussi appelée *modèle cinétique*), afin d'estimer le comportement cinétique de la résine lors de sa réticulation. Ce triplet de paramètres se nomme *triplet cinétique*. Le plus souvent, l'obtention de ce triplet cinétique s'effectue en faisant correspondre la courbe de la cinétique α ou $\frac{d\alpha}{dt}$ vs T , obtenue à une rampe de température β donnée, à l'équation de la vitesse dans sa forme différentielle (1.5) ou intégrale (1.6). Ces deux formes sont montrées ci-dessous :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1.5)$$

$$t_\alpha = \frac{g(\alpha)}{A \exp\left(\frac{-E}{RT_0}\right)} \quad (1.6)$$

Bien qu'elle ait pu montrer une efficacité certaine par le passé, cette méthode reste discutable. En effet deux inconvénients majeurs sont induits, le premier est que la pertinence du choix du modèle cinétique $f(\alpha)$ dépend de ce que l'utilisateur a pu trouver dans la littérature lors de ses recherches. Ainsi une mauvaise identification de ce modèle cinétique pourrait mettre en péril la suite de l'étude. Le second inconvénient a été mis en évidence par Maciejewski [68] : il est possible de déterminer deux combinaisons de valeurs différentes pour le triplet cinétique qui fournissent la même courbe cinétique à une rampe de température donnée. Ainsi ceci laisse penser que bien que l'estimation de la cinétique de réticulation soit correcte, les valeurs divergeront pour une prédiction sur une plage de température plus large. Cela met aussi en évidence qu'il est pertinent de travailler avec plusieurs rampes de températures pour caractériser la cinétique.

1.5.2 La méthode Model-Free kinetics

La méthode *Model-free kinetics* permet de repousser le problème d'identification du triplet cinétique (et surtout du modèle cinétique $f(\alpha)$). On admet généralement que l'équation de la vitesse pour une réaction à une seule étape peut s'exprimer grâce à deux fonctions :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1.7)$$

si l'échantillon analysé et chauffé à une rampe de température $\beta = \frac{dT}{dt}$ alors l'équation 1.7 s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1.8)$$

Cette méthode consiste à utiliser une méthode isoconversionnelle dont le principe est le suivant : la vitesse de réaction ne dépend que de la température pour un taux de conversion donné [69]. Ainsi il est possible de déterminer E_α sans modèle cinétique en écrivant :

$$\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha}{dT} = \frac{E_\alpha}{R} \quad (1.9)$$

Il existe alors plusieurs méthodes isoconversionnelles pour déterminer E_α à partir de données expérimentales obtenues en mode isotherme (à partir de l'équation 1.7) ou anisotherme (à partir de l'équation 1.8).

Le taux de conversion α peut être déterminé à partir de données DSC si le postulat suivant est réalisé : la consommation de groupement réactif est proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée. Ainsi, le taux de conversion et la vitesse de réaction de la réticulation peuvent être exprimés de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{H_t}{H_T} \quad (1.10)$$

et

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{1}{H_T}\right) \times \left(\frac{dH}{dt}\right) \quad (1.11)$$

avec α le taux de conversion, H_t l'enthalpie de réaction à l'instant t, H_T l'enthalpie totale de réaction pour un échantillon complètement réticulé, $\frac{d\alpha}{dt}$ la vitesse de réaction et $\frac{dH}{dt}$ la vitesse de la quantité de chaleur. L'enthalpie au temps t peut être calculée en intégrant la quantité de chaleur suivant le temps au pic exothermique. Elle correspond à l'aire sous son pic exothermique.

Méthode de Friedman

La méthode de Friedman est isoconversionnelle différentielle. Cela consiste à prendre le logarithme de l'équation 1.8 pour des données acquises en mode anisotherme ou de l'équation 1.7 pour des données acquises en mode isotherme. L'équation de la conversion dépendante à la température s'écrit alors :

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (1.12)$$

L'énergie d'activation E_α peut être déterminée en traçant $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger est une des méthodes d'analyse cinétique les plus largement utilisées et la raison de sa popularité est sa simplicité d'utilisation [70]. En effet, simplement à partir des rampes de température β et des températures T_p correspondantes aux pics de réticulation obtenus en DSC il est possible d'obtenir l'énergie d'activation E_α d'une réaction simple. En traçant $\frac{\ln\beta}{T_p^2}$ en fonction de $1/T_p$ pour chaque rampe de température β on obtient une série de point dont la pente de la régression linéaire donne l'énergie d'activation E_α . En revanche cette méthode ne donne qu'une unique valeur de E_α ce qui n'est pas adapté pour des réactions complexes telles que la réticulation [70][71]. Néanmoins son estimation fournit un indice sur l'ordre de grandeur des valeurs de E_α .

Méthode KAS (Kissinger Akahira Sunose)

Le ré-arrangement et l'intégration de l'équation 1.8 permet de fournir une forme approximative de l'intégrale de la température qui constitue la base de cette méthode.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \equiv \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (1.13)$$

ou $x = \frac{E}{RT}$ et $p(x)$ est l'intégration en fonction de la température. Cette méthode utilise l'approximation développée par Coats-Redfern qui amène à :

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)} \right) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (1.14)$$

Ainsi le tracé de $\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2}$ en fonction de $\frac{1}{T_\alpha}$ selon différentes rampes de température devrait fournir des parallèles ayant pour pente E_α et pour ordonnées à l'origine $\ln \frac{A_\alpha}{g(\alpha)}$.

Méthode de Vyazovkin non-linéaire (NLV)

Une méthode non-linéaire isoconversionnelle a été développée par Vyazovkin afin de s'affranchir des erreurs liées à l'approximation sur $p(x)$ faite dans la méthode KAS précédemment vue.

La forme intégrale du modèle cinétique peut s'exprimer telle que :

$$g(\alpha) = A_\alpha J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] \quad (1.15)$$

avec

$$J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] = \int_0^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_i(t)}\right) dt \quad (1.16)$$

où $T_i(t)$ est la température au temps t et pour n essais isothermes aux températures $T_i (i = 1, 2, \dots, n)$ ou n essais anisothermes aux rampes de températures $\beta_i (i = 1, 2, \dots, n)$. Cela amène à écrire la relation suivante :

$$J[E_\alpha; T_1(t_\alpha)] = J[E_\alpha; T_2(t_\alpha)] = \dots = J[E_\alpha; T_n(t_\alpha)] \quad (1.17)$$

Enfin selon cette méthode de Vyazovkin, E_α peut être déterminée pour n'importe quelle valeur de α en trouvant la valeur de E_α qui minimise la fonction suivante :

$$\phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha; T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha; T_j(t_\alpha)]} \quad (1.18)$$

1.5.3 Caractérisation de la réticulation

Le taux de réticulation cité précédemment permet de suivre l'avancement de la réticulation [38]. Noté α , ce paramètre varie de 0 à 1, 0 correspondant à un réseau non réticulé et 1 correspondant à un réseau complètement réticulé indiquant que tous les monomères époxy du mélange ont réagi. Expérimentalement, il peut être estimé de plusieurs manières :

- en DSC, en faisant le rapport de l'aire sous la courbe au pic exothermique à chaque instant sur l'aire totale de ce pic ;
- en spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) grâce au suivi de l'absorbance de la bande d'absorption caractéristique du cycle oxirane (915 cm^{-1} ;
- de manière indirecte grâce à l'étude de la température de transition vitreuse T_g , ou de propriétés mécaniques telles que le module d'Young.

Caractérisation par analyse de calorimétrie différentielle à balayage

La réticulation d'un système époxy-amine est exothermique, elle peut donc être caractérisée par une analyse calorimétrique de type DSC (Differential Scanning Calorimetry). Deux modes d'analyses sont couramment utilisés, le mode anisotherme et le mode isotherme. La DSC anisotherme consiste à étudier les échanges de chaleur d'un échantillon suivant une rampe de température. Le thermogramme caractéristique de la réticulation d'un mélange époxy-amine est présentée figure 1.20. Lors d'un premier passage une transition

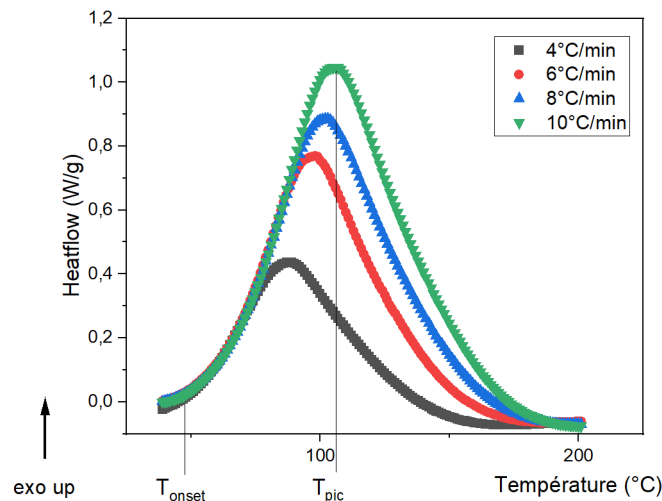


FIGURE 1.20 – Comportement en DSC anisotherme d'une résine epoxy-amine

est observée. Il s'agit d'un pic exothermique correspondant à la réaction de réticulation. Cette transition est caractérisée par deux valeurs de température : T_{onset} et T_{pic} . T_{onset} correspond à l'augmentation brutale du flux thermique indiquant le début de la réaction, T_{pic} correspond à la température à laquelle le maximum de chaleur est dégagé. Le flux de chaleur émis par ce pic varie selon la rampe de température appliquée pendant l'analyse. Plus la rampe de température est importante plus l'intensité du pic l'est. Ce phénomène est mentionné dans la plupart des études anisothermes de systèmes époxy-amines [72][67][73][74]. La valeur de température de pic exothermique T_{pic} correspond au

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ou fonction	Vibration	Attribution
3420		$\nu(OH)$	
3056	Cycle oxirane	$\nu_{as}(CH_2)$	Vibration d'élongation asymétrique de $-CH_2-$ dans le cycle oxirane
1608	Cycle benzénique	$\nu(C=C)$	Vibration quadratiques du cycle benzénique
1182	Cycle oxirane	$\nu_s(COC)$	Vibration d'élongation en phase du cycle
915	Cycle oxirane	$\delta_{as}(COC)$	Vibration de déformations antisymétriques dans le plan
574	Cycle benzénique	Cycle*	Déformation quadratique hors du plan

*Tant les atomes de carbones que les atomes d'hydrogène sont impliqués dans la déformation

TABLEAU 1.3 – Fonctions identifiables d'un mélange époxy-amine analysé en Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier; attribution établies d'après "Lin-Vien, Colthup, Fateley Grasselli : handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules, Academic Press, 1991 [76]"

sommet de la courbe. Cette valeur varie selon la rampe de température appliquée. En effet T_{pic} se décale vers les températures plus élevées lorsque l'échantillon est soumis à une haute rampe de température. Ce phénomène est dû à une répartition peu homogène de la chaleur à travers l'échantillon retardant le pic exothermique [75].

Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) repose sur les interactions entre la matière et la lumière. Cette technique est basée sur l'absorption de rayonnements électromagnétiques de longueurs d'onde situées dans la région des infrarouges du spectre électromagnétique par une molécule. Le domaine des longueurs d'onde infrarouge correspond au domaine des énergies de vibration et de rotation des molécules. Dans le domaine de l'infrarouge moyen (400 - 4000 cm⁻¹), seules les vibrations des liaisons covalentes des molécules sont concernées. Quand un échantillon contenant un mélange époxy-amine est analysé en infrarouge on peut observer les différentes fonctions chimiques qui composent ce mélange. Dans le cas d'un suivi cinétique d'un système époxy-amine on va s'intéresser à la vibration du groupement CH_2-O-CH des cycles époxy à 915 cm⁻¹. Au cours de la réticulation l'absorbance détectée à cette valeur va diminuer et au fur et à mesure que le réseau réticule, les fonctions époxy disparaissent par ouverture des cycles et laissent place à des alcools secondaires. Plusieurs méthodes existent pour déterminer le taux de conversion. L'équation utilisée par Choi et al. [77] est :

$$\alpha = \frac{A_t}{A_0} \quad (1.19)$$

avec α le taux de réticulation, A_0 l'absorbance initiale, A_t l'absorbance à un instant t . Toutefois cette équation ne tient pas compte de la variation d'épaisseur de l'échantillon au cours de la réticulation. Ainsi on peut ajouter dans l'équation l'absorbance d'une bande caractéristique qui reste constante [46]. Il est possible de prendre une bande appartenant à la molécule de DGEBA, soit la bande d'absorption à 1608 cm⁻¹ correspondant à un

C–H aromatique. L'équation devient alors :

$$\alpha = \frac{\frac{A_{915}}{A_{915}^0}}{\frac{A_{ref}}{A_{ref}^0}} \quad (1.20)$$

avec A_{915} l'amplitude de la bande d'absorption à 915 cm^{-1} à un instant t , A_{915}^0 l'amplitude de la bande d'absorption à 915 cm^{-1} à $t = 0$, A_{1608} l'amplitude de la bande d'absorption à 1608 cm^{-1} à un instant t , A_{1608}^0 l'amplitude de la bande d'absorption à 1608 cm^{-1} à $t = 0$. Il est à noter que la formation d'alcools secondaires résultant de l'ouverture des cycles

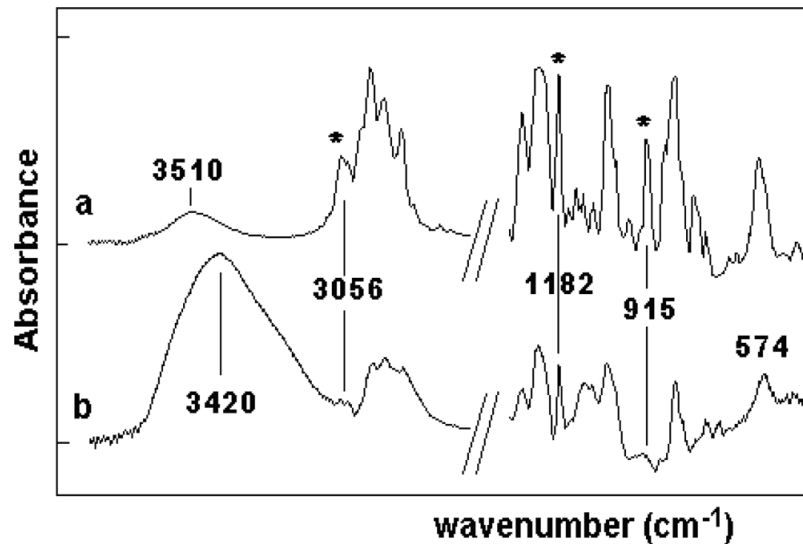


FIGURE 1.21 – Spectre infrarouge d'un système époxy amine au début de la réticulation (a), 3 jours après le début de la réticulation (b)[78]

époxy lors de la réticulation augmente le nombre de fonction –OH et donc l'intensité du pic vers 3500 cm^{-1} .

Caractérisation par l'étude de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) d'un polymère caractérise l'intervalle de température pendant lequel celui-ci passe d'un état vitreux vers un état caoutchoutique [42]. La T_g d'un thermodurcissable peut être mesurée par les méthodes suivantes :

- en DSC, par mesure de la variation de capacité thermique ;
- en DMA, un changement de propriété mécanique se produit aux alentours de la T_g

A partir d'un échantillon ayant subi une réticulation (complète ou non), la T_g de ce matériau peut être étudiée en analyse calorimétrique (DSC). En appliquant une rampe de température à l'échantillon, une variation endothermique d'enthalpie se produira à la chauffe sous forme d'un palier. La valeur de la T_g peut alors être déterminée par la méthode des tangentes (figure 1.22). Une seconde mesure de la T_g en renouvelant le cycle de température permet de savoir si le réseau est complètement réticulé ou non. Une valeur de T_g qui augmente lors du second passage montre que le réseau n'avait pas atteint son taux de réticulation maximal tandis qu'une valeur de T_g qui reste égale à la valeur précédente indique que le réseau est réticulé au maximum.

L'appareil d'analyse mécanique dynamique (DMA) permet d'analyser les modifications des propriétés viscoélastique d'un échantillon sous sollicitation mécanique en fréquence et

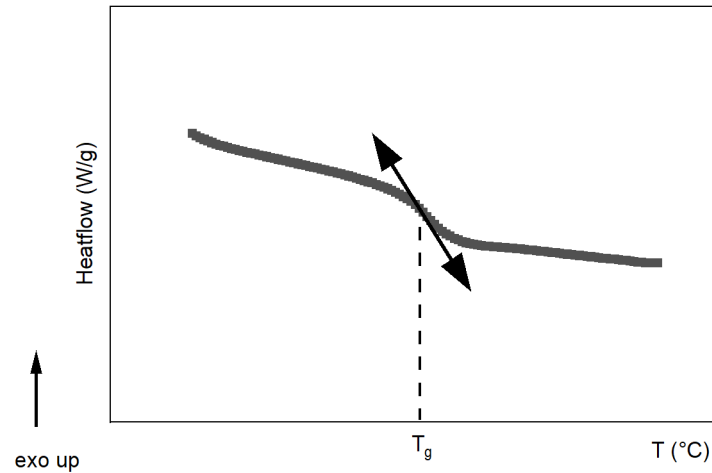


FIGURE 1.22 – Variation de capacité thermique d'un polymère amorphe permettant la mesure de T_g

suivant une rampe de température. Dans le cas d'un polymère thermodurcissable réticulé, une diminution de la rigidité mécanique aura lieu et peut être assimilée au passage de la transition vitreuse. La courbe caractéristique fournira un pic de relaxation correspondant à la valeur de température de transition vitreuse (figure 1.23).

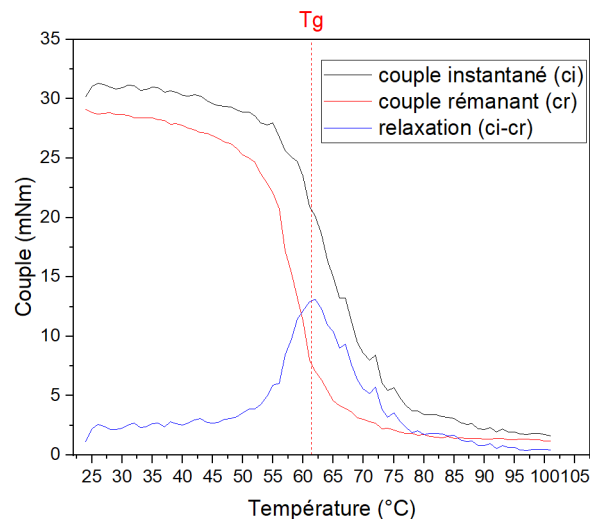


FIGURE 1.23 – Courbe de relaxation durant un essai DMA pour estimer la T_g

1.6 Paramètres influençant la réticulation

Parmi les réactions chimiques possibles dans un mélange époxy-amine il y a un type de réaction qui n'a pas été cité dans le paragraphe 1.4.2. Il s'agit d'une ouverture de cycle catalysée par un catalyseur extérieur. Shechter et al. [79] proposent en 1956 un schéma réactionnel dans lequel le catalyseur intervient durant l'état de transition en tant que donneur de liaison hydrogène accélérant ainsi l'addition nucléophile (figure 1.24).

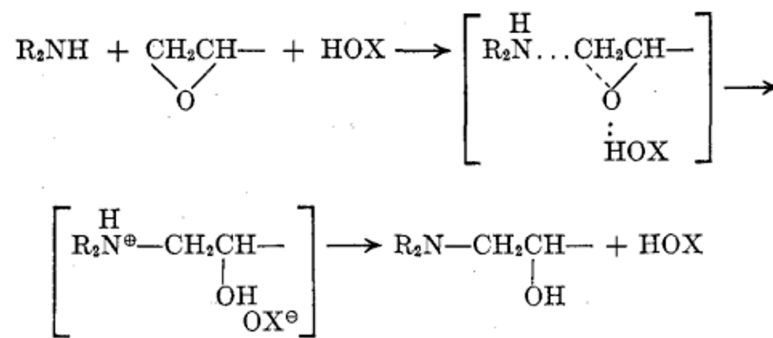


FIGURE 1.24 – Ouverture de cycle époxy par une amine primaire catalysée par un catalyseur externe [79]

Il peut s'agir dans certains cas d'impuretés comme des molécules d'eau qui s'ajoutent aux réactifs avant la réticulation. En revanche dans d'autres cas il peut s'agir d'ajout volontaire de l'utilisateur. Puisque le mécanisme de réticulation d'un système époxy-amine est une addition nucléophile d'ordre 2, un groupement donneur de proton XH peut en accélérer la cinétique. Parmi ces nucléophiles on retrouve classés par caractère nucléophilie décroissante : $\text{NH}_2^- > \text{Ph}_3\text{C}^- > \text{PhNH}^- > \text{ArS}^- > \text{RO}^- > \text{R}_2\text{NH} > \text{ArO}^- > \text{OH}^- > \text{ArNH}_2 > \text{NH}_3 > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{ROH}$.

Dans cette partie, des travaux d'autres auteurs sur l'influence de composés extérieurs à la composition du mélange époxy-amine de base sont présentés. Dans un premier temps l'influence de l'eau sur la cinétique de réticulation puis sur le réseau final est discutée. Puis dans un second temps, l'influence de la présence de fibres naturelles sur la cinétique de réticulation et son impact sur le réseau tridimensionnel final sera montré.

1.6.1 Influence de l'eau

Parmi les groupements donneurs de proton cités précédemment il y a la molécule d'eau. La présence d'eau dans un mélange époxy-amine non réticulé n'est pas rare, elle peut être causée par un stockage de la résine dans un environnement trop humide, ou dans le cas d'un composite elle peut être amenée par les renforts hydrophiles. La présence d'eau dans un matériau composite peut avoir un impact majeur sur ses propriétés finales telles que des porosités [80] ou des modifications de propriétés mécaniques [81].

Influence sur la cinétique de réticulation

D'un point de vue cinétique, la présence de groupements nucléophiles tels que H_2O agit comme un catalyseur de réaction et accélère le phénomène de réticulation. Chen et al. [81] ont mis en avant ce phénomène en 2001 en étudiant les propriétés d'un polyépoxyde dont le mélange initial avait été contaminé par de l'eau. La résine polyépoxyde utilisée dans cette étude servait à réparer des constructions telles que des bâtiments et des ponts ayant subi des dommages suite à des catastrophes naturelles. Travaillant en environnement extérieur, ils avaient pour contraintes de ne pas pouvoir mettre la résine sous température pour améliorer la réticulation et pour avoir une réticulation rapide. Ils ont pu mettre en évidence que pour un mélange d'époxy-amine contenant de l'eau, la réticulation était accélérée passant d'une semaine à quelques heures seulement à 60°C et que les propriétés mécaniques comme la résistance en traction étaient supérieures par rapport à une résine non-catalysée. Par la suite Wu et al. [82] montrent que la présence d'une faible quantité d'eau augmente également le taux de réticulation du système

époxy-amine et détermine la quantité d'eau maximale permettant une accélération de la réticulation. Leurs travaux montrent qu'une quantité d'eau inférieure à 2-3% en masse dans le mélange époxy-amine catalyse de façon significative le processus de réticulation. Ces recherches sont approfondies en 2011 par Choi et al. [77] qui confirment une accélération de la réaction de réticulation jusqu'à 2% d'eau en masse dans le mélange. Ceci est mis en évidence par l'évolution du taux de conversion en fonction du temps obtenue par spectroscopie en proche infrarouge (figure 1.25). Ils dissocient également le rôle des groupements hydroxyles de l'eau de celui des groupements hydroxyles des chaînes polymères et concluent que l'impact de ces deux types d'hydroxyles étaient du même ordre de grandeur. L'effet catalytique de la présence de molécules H₂O est d'autant plus renforcé que le durcisseur amine utilisé, un polyoxypropylène diamine, est fortement hydrophile.

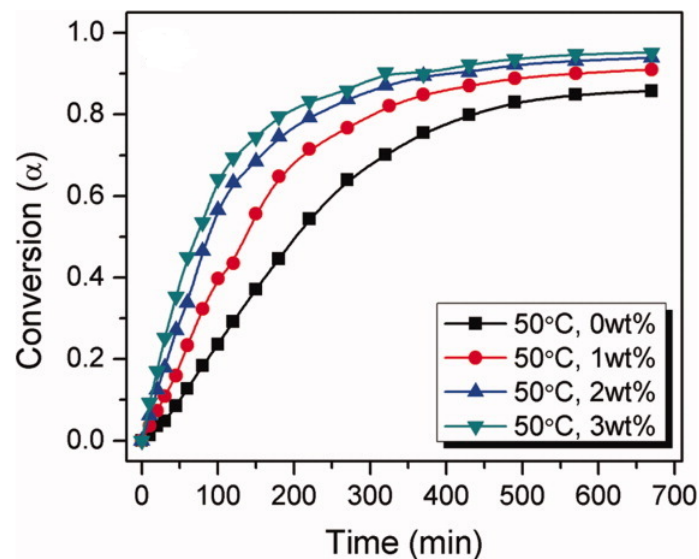


FIGURE 1.25 – Conversion des groupements époxy en fonction de la quantité d'eau introduite dans le système, par Choi et al. [77]

Sharp et al. [83] retrouvent également cet effet catalytique grâce à des simulations en dynamique moléculaire. Ils montrent que pour leurs systèmes de molécules, un faible pourcentage d'eau accélère la cinétique de réticulation. Ils émettent l'hypothèse que les molécules d'eau auraient un effet surfactant sur les chaînes polymères. Pour clarifier, la présence de molécules d'eau augmenterait la mobilité des chaînes polymères par des interactions physiques.

Influence de l'eau sur le réseau final

La diminution de la T_g due à la présence d'eau a été récemment mise en avant par Sharp et al. [83] dans un couplage expérimental / numérique. Les auteurs parviennent à montrer grâce à des simulations en dynamique moléculaire que des poches d'eau peuvent se former dans le mélange diminuant ainsi la valeur de T_g (figure 1.26). Les auteurs montrent grâce aux simulations que lors des recuits, la diffusion des molécules d'eau dans le réseau les fait converger vers un même point formant ainsi un cluster d'eau. Ils émettent alors l'hypothèse que ce cluster bloque le mouvement des chaînes polymères empêchant les molécules d'époxy de réagir avec les molécules d'amines. Boutin et al. [84] ont étudié en 2021 l'influence des fibres de lin sur la formation d'un réseau époxy-amine (DGEBA/DETA). Leurs résultats ont montré que l'eau présente dans un mélange époxy-amine pouvait interagir avec les amines du durcisseur par protonation. Par cette réaction

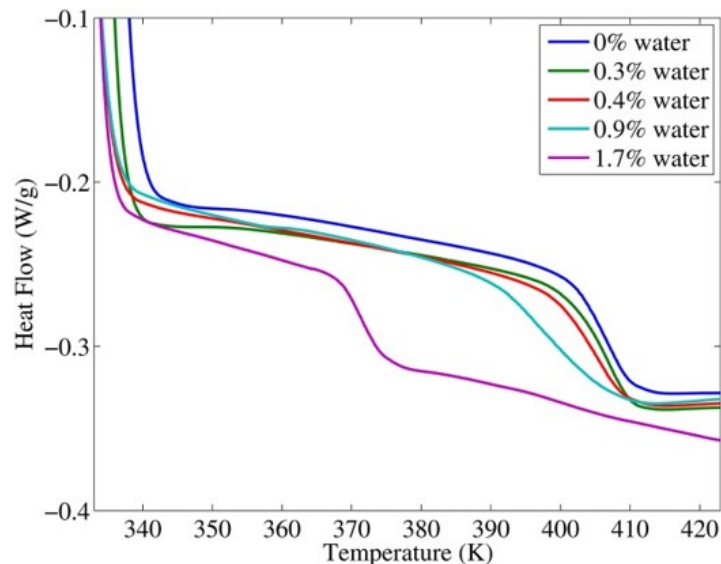


FIGURE 1.26 – Modification de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la quantité d'eau dans le mélange époxy-amine, par Sharp et al. [83]

la quantité de fonction réactive diminue réduisant ainsi la densité de réticulation. Cela conduit à une diminution de la température de transition vitreuse du réseau final. Dans leurs travaux ces auteurs ont également observé la formation de plusieurs réseaux distincts quand de l'eau était introduite dans le mélange. Les auteurs attribuent la formation de deux réseaux différents à une différence de réactivité des fonctions amine. En effet, dans un des cas l'eau aurait agi comme un catalyseur amenant à une formation accélérée du réseau, et dans un second cas l'eau aurait interagi avec certains groupements amine les rendant moins réactifs.

1.6.2 Influence des fibres naturelles sur la cinétique de réticulation

L'ajout de composés organiques tels que des fibres naturelles a une influence sur la cinétique de réticulation. L'article rédigé par Zhang et al. [85] en 2016 met en évidence l'impact des groupements hydroxyle appartenant à des composés organiques sur la réticulation de la résine. Dans leurs travaux les auteurs étudient la formulation d'une nouvelle résine bio-sourcée à base de lignine. La lignine est constituée en grande partie de groupement OH et il s'agit d'un des composants principaux d'une fibre naturelle (partie 1.2). Ils remarquent que l'ajout de leur nouvelle résine à une résine pétro-sourcée à base de DGEBA augmente la cinétique de réticulation. Ils attribuent cela à un effet catalytique apporté par la présence des groupements OH. L'étude de la composition chimique des fibres de lin a montré que la cellulose et l'hémicellulose sont composés eux aussi de groupements OH. Kuo et al. [86] mettent en évidence l'effet catalytique de la présence de nanofibres de cellulose sur la réticulation de leur mélange DGEBF - amine aromatique. Toutefois, leur étude montre qu'en présence d'eau l'effet des nanofibres de cellulose est négligeable car la molécule d' H_2O est un nucléophile plus fort que le groupement OH. En 2021, Shih et al. ont réalisé une étude sur l'influence de différentes plantes d'Indonésie sur la cinétique de réticulation d'une résine époxy - amine [87]. Des analyses en DSC anisothermes ont montré que les fibres naturelles modifiées (traitement alcalin + séchage) accélèrent la cinétique de réticulation.

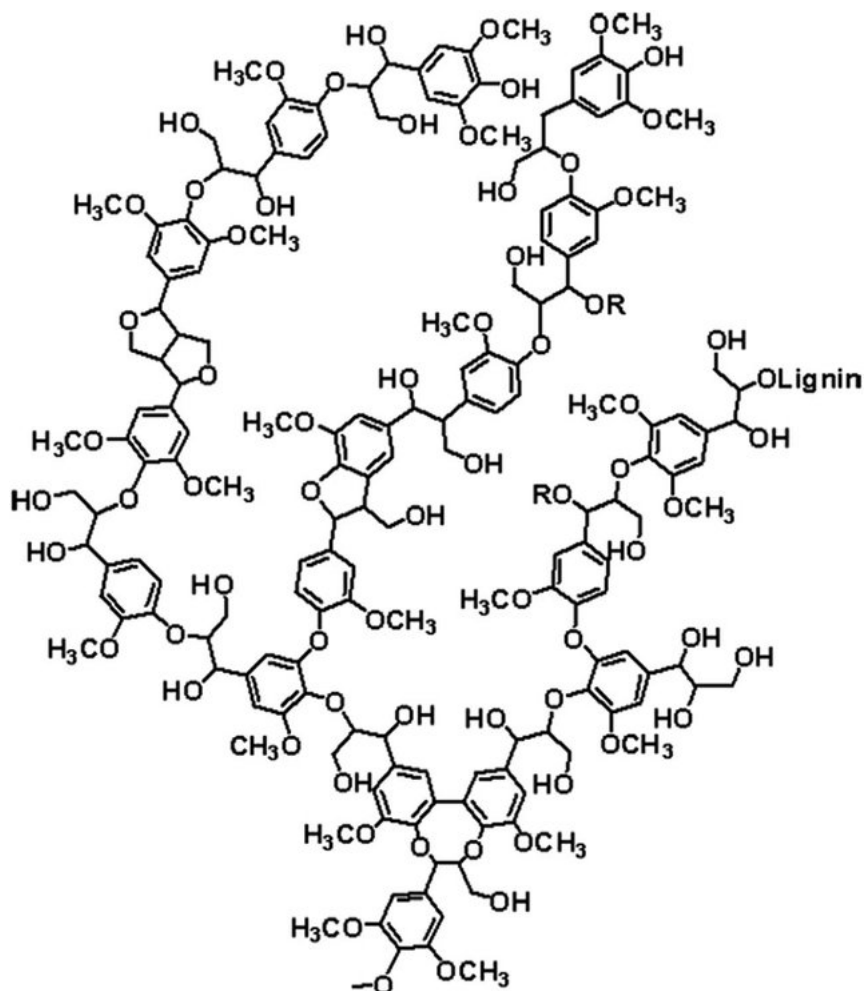


FIGURE 1.27 – Structure chimique de la lignine [88]

Influence des fibres naturelles sur le réseau final

Au delà d'un impact sur la cinétique de réticulation, la présence de fibres naturelles dans un mélange époxy-amine peut avoir un impact sur le réseau final obtenu notamment sur la valeur de T_g . En effet, Canavy et al. [89] montrent en 2022 que la présence de fibre de lin dans un mélange époxy-amine (DGEBA/DETA) amène à une diminution de la température de transition vitreuse. Grâce à des analyses thermiques ils ont pu mettre en évidence une forte exothermie liée au mélange de durcisseur amine (DETA) avec les fibres de lin. D'autres analyses de microcalorimétrie ont montré que la cellulose présente dans les fibres est responsable de 58% de la chaleur observée. Ils concluent qu'en présence de fibre naturelle, un complexe se forme entre le DETA et la cellulose limitant ainsi la quantité de groupements amines réactifs pouvant participer à la réticulation. Ainsi la présence de fibres naturelles peut diminuer la valeur de T_g du réseau tridimensionnel.

1.6.3 Plastification du réseau époxy-amine

La plastification d'un système époxy-amine est un phénomène observable une fois que la résine est réticulée. Cet effet est lié à la présence d'eau dans le réseau due à de la reprise d'humidité. L'impact de la plastification sur les propriétés mécaniques du matériau réticulé a été discuté dans de nombreuses études [90][91][92][93][94]. Ce phénomène réversible est dû à une relaxation des chaînes polymères augmentant ainsi leur mobilité. Il amène à une diminution de la température de transition vitreuse qui peut aller jusqu'à 10 °C par

pourcentage d'eau massique dans le réseau. L'importance de cette baisse varie en fonction de la pénétration et de la diffusion de l'eau à travers la résine.

1.7 Dynamique moléculaire

Parmi les travaux d'autres auteurs présentés jusqu'alors, certains étudient la réticulation de systèmes époxy-amine à travers des études en dynamique moléculaire. Cet outil émergent permet de montrer et de comprendre des phénomènes difficilement observables en laboratoire. Grâce aux avancées technologiques en matière de calcul numérique, la dynamique moléculaire se révèle être un outil pertinent pour l'étude de la réaction de réticulation de systèmes époxy-amine.

La dynamique moléculaire est une forme de simulation atomistique numérique. On définit une simulation numérique comme la représentation d'un processus au moyen d'un modèle informatique dont les paramètres et les variables sont les images de ceux du processus étudié [4]. On utilise le terme simulation numérique pour résoudre des modèles qui n'admettent pas de solution analytique ou dont l'étude comporte trop de données. Ces simulations atomistiques sont généralement réalisées dans un volume cubique en trois dimensions numérique appelé "boîte de simulation" ou plus communément "boîte". Avec les avancées technologiques et la puissance grandissante des calculateurs, les simulations sont de plus en plus considérées comme un complément aux études expérimentales.

1.7.1 Principe

La dynamique moléculaire consiste à faire interagir des atomes ou des groupes d'atomes grâce à des potentiels d'énergie. Elle est basée sur la résolution des équations du mouvement pour un système à n corps. A chaque intervalle de temps $t + \Delta t$ les forces agissant sur les particules sont calculées grâce à des potentiels d'interaction qui sont alors définis dans un champ de force. Il permet de représenter les interactions entre les atomes. Les composés organiques possèdent des valeurs naturelles qui peuvent être exploitées telles que la distance interatomique (C-O=1,1 Å) ou les angles de liaisons entre atomes. Le concept de champ de force est de déterminer la structure d'un composé à l'équilibre, pour ce faire des fonctions mathématiques exprimant les interactions entre atomes ou groupes d'atomes sont utilisées. Pour un composé organique :

$$E = E_l + E_{nl} \quad (1.21)$$

avec E l'énergie potentielle totale, E_l les termes d'énergie potentielle liants et E_{nl} les termes d'énergie potentielle non-liants. Les termes liants définissent les interactions entre les atomes liés, on y retrouve les termes associés à l'élongation de liaison, la courbure des angles de valence, la torsion des dièdres :

$$E_l = \sum_{\text{liaison}} E_{\text{élongation}} + \sum_{\text{angle}} E_{\text{courbure}} + \sum_{\text{dièdre}} E_{\text{torsion}} \quad (1.22)$$

Concernant les termes non-liants c'est-à-dire les interactions entre atomes non liés, on va retrouver les termes en rapport avec les interactions de Van der Waals et les termes d'énergie électrostatique de Coulomb:

$$E_{nl} = \sum_{\text{atomes non liés}} E_{\text{VDWaals}} + \sum_{\text{atomes non liés}} E_{\text{Coulomb}} \quad (1.23)$$

Le principe de la dynamique moléculaire est d'animer des atomes, des molécules, amenant à une trajectoire soit une suite de configuration dans le temps. Afin de ne pas perturber la simulation, l'état des molécules dans la boîte doit être stable. Il y a donc une minimisation d'énergie au début de chaque simulation. La simulation utilise le principe fondamental de la dynamique de Newton, soit la force exercée sur un corps résulte du produit de sa masse par son accélération :

$$\vec{F} = m \vec{a} \quad (1.24)$$

avec F la force s'exerçant sur le corps, m la masse du corps et \vec{a} son accélération. La force exercée sur un atome i dérive directement du potentiel d'énergie défini par le champ de force :

$$-\frac{\partial E}{\partial x_i} = m_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} \quad (1.25)$$

avec E l'énergie potentielle totale du champ de force ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), x_i les coordonnées de l'atome (Å), m_i (u.a), t (fs). Le pas d'intégration est un paramètre important, plus il est petit, plus il permet de définir finement le déplacement des particules (zoopraxisme de Muybridge [95]). La fréquence de vibration la plus élevée est associée au mouvement d'élongation C-H (10 fs). Le pas d'intégration ne doit donc pas être supérieur à cette valeur. Lors de l'étude de grand système (> 1000 atomes), les particules situées en périphérie de la boîte peuvent se libérer des interactions du champ force lié aux autres atomes. Pour pallier à cela des conditions périodiques aux limites sont appliquées à la boîte de simulation, cela permet d'étendre le champ de force à une infinité de boîtes dans les trois dimensions de l'espace. Cela permet également d'optimiser la densité du matériau simulé ainsi que son isotropie si nécessaire.

1.8 Formation d'un réseau epoxy-amine en dynamique moléculaire

De nombreux travaux de recherche se sont intéressés à la simulation de réseau epoxy - amine en dynamique moléculaire. Une grande partie de ces travaux s'intéresse à la prédiction des propriétés finales des matériaux simulés telles que les propriétés mécaniques et aux paramètres qui les influencent. Dans ces simulations, le champ de force utilisé est généralement un champ de force non-réactif. C'est à dire que le réseau formé est défini par un utilisateur qui indique les connexions à réaliser entre les sites réactifs pour former ou rompre une liaison. Chaque connexion est ensuite suivie d'une minimisation d'énergie qui permet d'atteindre une configuration spatiale énergiquement stable. L'avantage de l'utilisation de ces méthodes basées sur des champs de forces non-réactifs est qu'elles permettent de simuler des boîtes de grande taille allant jusqu'à 10 nm et pouvant contenir 600 atomes. La principale difficulté dans la formation de ces réseaux tridimensionnels est l'échelle de temps. En effet la réticulation peut aller de quelques minutes à plusieurs heures ce qui rend presque inaccessible la simulation à une échelle de temps réaliste avec une cinétique de réticulation correcte chimiquement. En simulation non-réactive il est possible de contourner ce problème avec différentes méthodes pour obtenir un réseau réticulé à plus de 75 % (sans tenir compte de la cinétique de réticulation), parmi elles on retrouve :

- *coarsed-grain method* qui utilise des mésoparticules pour reproduire des groupes d'atomes [96][97] ;

- *all-atom method* développée par Wu et Xu en 2006, cette méthode est basée sur un critère de distance entre les sites réactifs des molécules participants à la réticulation [98][83][99][100][101][102][103] ;
- une méthode utilisée par Bandyopadhyay et al. et par Yarovsky et al. basée sur des complexes activés des molécules de durcisseur et de précurseur. Les liaisons entre $\text{CH}_2\text{-O}$ et N-H sont cassées et interagissent entre elles par la suite pour former une liaison C-N [104][105] ;
- Odegard et al. ont développé une approche similaire qui utilise un critère de distance. Une fois les liaisons créées ils appliquent un champ de force réactif pour obtenir une configuration chimique tenant compte de toutes les interactions interatomiques pour avoir une chimie cohérente [106] ;
- la méthode développée par Li et Strachan basée sur EEM (*Electronegativity Equilibrium Method*) qui permet de prédire la charge partielle atomique dans la progression de la réticulation [107] ;
- la méthode *Kinetic Monte Carlo* qui utilise les constantes de vitesse de transition d'état mais ne tient pas compte des contraintes liées à la géométrie du réseau.

La plupart des simulations de polymères thermodurcissables réalisées jusqu'alors utilisent des potentiels non-réactifs qui ne permettent pas de simuler la rupture et la formation de liaison et donc les mécanismes chimiques mis en jeu pendant la réticulation. Ces simulations sont souvent basées sur des critères de distance entre les atomes et quand ceux-ci se trouvent dans la configuration requise, une liaison est créée sans tenir compte des effets des autres molécules tels que la géométrie ou l'encombrement stérique. En 2018, Vashisth et al. proposent une méthode permettant de simuler ces mécanismes et d'atteindre un réseau qui tient compte de toutes les interactions interatomiques survenant pendant la réticulation [108]. Pour ce faire, les auteurs ont utilisé un champ de force réactif : *ReaxFF*.

1.8.1 ReaxFF : des simulations réactives

Présentation générale

ReaxFF est un champ de force réactif qui permet la formation et la rupture de liaison lors de réactions chimiques simulées en dynamique moléculaire. *ReaxFF* permet aux liaisons de s'étirer et de se compresser. Il consiste en plusieurs termes de potentiel d'énergie d'interactions liantes et non-liantes. Son expression générale est donnée par E_{ReaxFF} dans l'équation 1.26.

$$E_{\text{ReaxFF}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{val}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (1.26)$$

Avec E_{ReaxFF} une fonction continue de distance interatomique qui décrit l'énergie associée à la formation de liaison entre atomes, E_{angle} et E_{tors} qui correspondent aux termes d'énergies liés aux contraintes d'angle de valence (3-body) et d'angle de torsion (4-body), E_{vdWaals} qui correspond au terme d'énergie des liaisons de Van der Waals (interactions électriques faibles), et E_{coulomb} relatif aux charges électrostatiques. E_{over} et E_{under} sont des pénalités d'énergie appliquées si la règle de valence des atomes n'est pas respectée, par exemple si un atome de carbone possède plus que 4 liaisons. Le principe fondamental de ReaxFF est qu'il est basé sur l'ordre de liaison entre une paire d'atome. Cette équation est générale et constitue une base qui a été élaborée en 2001 par Van Duin et al. [109]

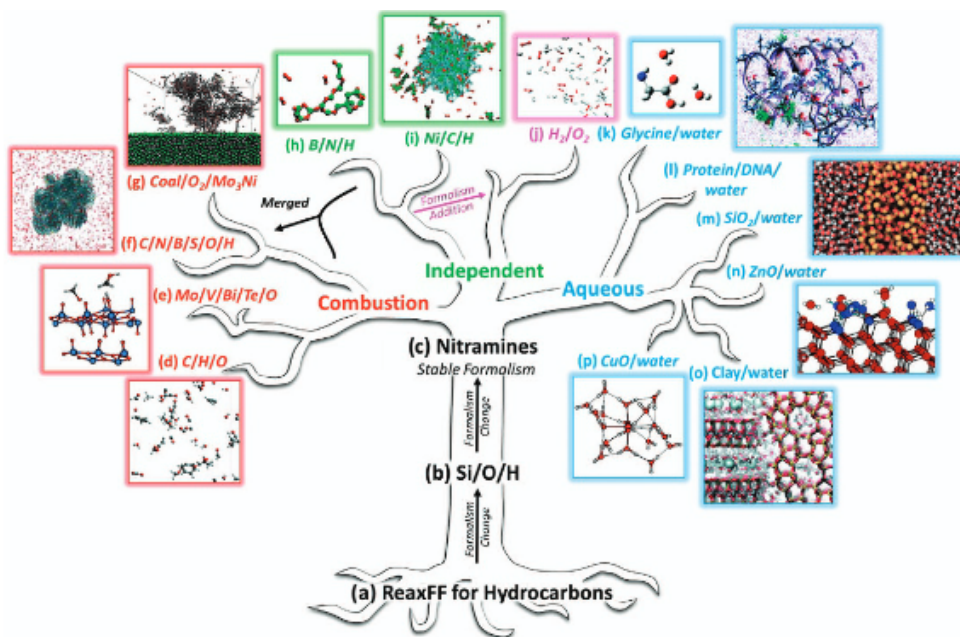


FIGURE 1.28 – Arbre de développement de ReaxFF, avec ses différentes branches dans lesquelles les ensembles de paramètres sont transférables. Ensembles de paramètres disponibles dans (a) van Duin et al.[109]; (b) van Duin et al.[114]; (c) Strachan et al.[110][111]; (d) Chenoweth et al.[112]; (e) Goddard et al.[115] and Chenoweth et al.[116]; (f) Castro-Marciano et al.[117] and Kamat et al.[118]; (g) Vasenkov et al.[119]; Weismiller et al.[120]; (i) Mueller et al.[121]; (j) Agrawalla et al.[122]; (k) Rahaman et al.[123]; (l) Monti et al.[124]; (m) Fogarty et al.[125];(n) Raymand et al.[126]; (o) Pitman et al.23 and Manzano et al.[127] and (p) van Duin et al. [123] avec la permission des auteurs de l'image originale [113]

(figure 1.28(a)) et dont une forme stable a été développée en 2005 par Strachan et al. [110][111] grâce à des travaux sur la décomposition thermique du RDX, un composé présent dans plusieurs explosifs dont le Semtex®. De nos jours, le paramétrage qui décrit le mieux ReaxFF dans sa généralité est celui de Chenoweth et al. [112] en 2008 dans leur étude sur la combustion d'hydrocarbure (2008-C/H/O). Bien que la forme de ce champ de force constitue une base solide pour de nombreuses études de réactions chimiques, son paramétrage ne permet pas l'étude d'eau à l'état liquide. En effet il faut considérer que ReaxFF ne se base pas sur le type d'atome, ainsi un atome d'oxygène aura la même forme dans toutes les simulations peu importe son environnement chimique. C'est pourquoi une modification de ce formalisme a été effectué sur les paramètres des atomes O et H ainsi que sur leurs liaisons menant à la création d'une nouvelle branche majeure : la branche aqueuse (figure 1.28). Les deux branches majeures observables (combustion et aqueuse) sont caractérisées par l'intra-transférabilité entre les ensembles de paramètres qui constituent leurs potentiels [113].

Principe

La différence fondamentale entre un champ de force non réactif et un champ de force réactif tel que ReaxFF est qu'il n'utilise pas de liaison fixe entre deux atomes. ReaxFF est basé sur l'ordre de liaison (*Bond Order BO*) entre une paire d'atome qui est calculé instantanément depuis les distances interatomiques r_{ij} et qui est mis à jour continuellement au cours de la simulation. Le calcul de l'ordre de liaison entre deux atomes i et j

est donné directement grâce à la distance interatomique par :

$$BO_{ij} = \exp \left[p_{bo,1}, \left(\frac{r_{ij}}{r_0^\sigma} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[p_{bo,3}, \left(\frac{r_{ij}}{r_0^\pi} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[p_{bo,5}, \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo,6}} \right] \quad (1.27)$$

où le premier, le second et le troisième termes exponentiels représentent les contributions en ordre de liaison des liaisons simples (liaison σ), doubles (liaison π), triples (double liaison $\pi\pi$) entre deux atomes i et j , p le terme de liaison, r_0 la longueur de liaison à l'équilibre. La distance entre deux atomes est directement liée à leur ordre de liaison. ReaxFF utilise la relation entre longueur de liaison et ordre de liaison entre une paire d'atomes. L'ordre de liaison est mis à jour à chaque itération. Toutes les connexions liées à des énergies de liaisons telles que les angles, les torsions sont devenues dépendantes à l'ordre de liaison. Ainsi lors d'une rupture de liaison, ces interactions disparaissent. Les termes potentiels relatifs aux interactions non liantes telles que Van der Waals ou Coulomb sont indépendants des liaisons et sont calculés entre chaque paire d'atome.

1.8.2 ReaxFF pour la réticulation de système époxy-amine

Champ de force dispersion-lg.ff

Parmi les modifications apportées à l'équation de base, Liu et al. ont ajouté des termes d'énergies qui rendent possible l'étude de composés tels que des époxy et des amines [128].

$$E_{syst} = E_{ReaxFF} + E_{lg} \quad (1.28)$$

L'utilisation de ce champ de force ajouté à la somme des potentiels de ReaxFF le terme d'énergie E_{lg} . Ce terme tient compte des forces de dispersion de London. Il s'agit de forces intermoléculaires faibles créées par des dipôles induits appartenant à la famille des liaisons de Van der Waals. L'existence de ces forces réside dans l'idée que la densité électronique d'une molécule n'est pas uniformément répartie à tout moment. Cela implique qu'un déséquilibre puisse créer un dipôle qui peut interagir avec un dipôle induit d'une molécule voisine résultant ainsi d'une interaction faible [129]. L'ajout de ce terme d'énergie à E_{ReaxFF} permet d'obtenir des simulations réactives dont les propriétés sont plus proches des mesures expérimentales. La validité de ce champ de force pour l'étude de système époxy-amine est vérifiée avec les travaux de Radue et al. [130] qui obtiennent une densité et des propriétés mécaniques en accord avec leurs valeurs expérimentales. Cela a permis notamment d'étudier l'influence de la fonctionnalisation du précurseur époxyde sur les propriétés finales du réseau réticulé.

1.8.3 Le concept *Bondboost*

La méthode *Bondboost* est utilisée pour accélérer des simulations d'évènements rares impliquant des temps de calculs longs. Cette méthode consiste à ajouter un potentiel d'énergie supplémentaire à la boîte de simulation quand une configuration atomique voulue est atteinte. Le concept *BondBoost* a été développé par Miron et Fichthorn en 2003 [131]. L'idée générale était de définir les atomes capables de participer à un changement configurationnel et de leur appliquer un potentiel d'énergie additionnel à l'action du champ de force : un *boost*. Ce concept a été utilisé dans plusieurs simulations en dynamique moléculaire de solide et *solide-like* [132][133][134][135]. En 2018, Vashisth et al. l'appliquent à la réticulation d'un système époxy-amine utilisant un champ de force réactif de *ReaxFF* [108]. En combinant le concept *Bondboost* aux simulations réactives, l'objectif est de faciliter la rupture et la formation de liaison lors de réactions chimiques complexes. La

configuration recherchée dans le cas de la réaction non catalysée entre un groupement époxy et une amine primaire (figure 1.29) constitue un pré-état de transition auquel est ajouté le *boost* pour surmonter la réaction barrière. Le potentiel d'énergie correspondant

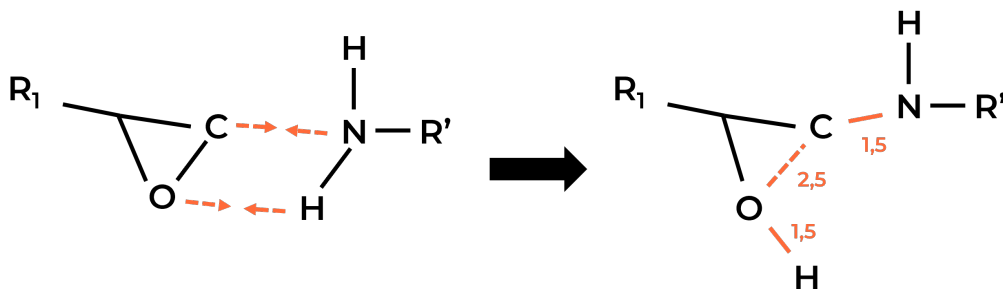


FIGURE 1.29 – Configuration requise à gauche - configuration cible à droite (adapté de Vashisth et al. 2018 [108])

au *boost* est nommé E_{rest} par Vashisth et al., pour *restrain energy* ce qui pourrait être traduit par *énergie barrière*. Il est conçu de telle sorte à surmonter les énergies barrières de réactions impliquées dans la réticulation. Pour la clarté de ce manuscrit nous utiliserons le terme *restrain* tel que les auteurs l'ont utilisé dans leurs travaux originaux. L'ajout de E_{rest} permet d'accélérer la rupture de la liaison N-H de l'amine et la liaison C-O du cycle époxy et la formation de liaison entre l'hydrogène de l'amine primaire et l'oxygène du cycle époxy et entre le carbone du cycle époxy et l'azote de l'amine primaire. Le terme d'énergie potentielle s'ajoute à l'équation du champ de force défini précédemment :

$$E_{syst} = E_{ReaxFF} + E_{lg} + E_{rest} \quad (1.29)$$

On définit alors un ensemble de paramètres pour l'expression de E_{rest} pour chaque paire d'atome et l'énergie totale ajoutée pendant le boost est la somme de $E_{restrain}$ de chaque paire d'atome. L'expression de $E_{restrain}$ est décrite par :

$$E_{restrain} = F_1 \left(1 - \exp^{-F_2(R_{ij}-R_{12})} \right) \quad (1.30)$$

où $E_{restrain}$ est l'énergie supplémentaire ajoutée au système (en kcal/mol), F_1 une constante de force (en kcal/mol), F_2 l'asymptote de la fonction de type Erf du potentiel E_{rest} en (\AA^{-2}), R_{ij} est la distance entre deux atomes au moment du *boost* (\AA), R_{12} la distance ciblée entre deux atomes de la *restrain* concernée en \AA . Chaque paire d'atome impliquée dans la réaction présentée sur la figure 1.29 se voit attribuer des valeurs différentes pour F_1 , F_2 , R_{12} . Hormis la valeur de R_{12} définie par la chimie, le choix des valeurs de F_1 , F_2 pour ces paramètres de *restrain* est crucial, un ensemble de paramètres trop faibles ne permettra pas d'amener assez d'énergie pour permettre la formation et la rupture de liaison, un ensemble de paramètres trop élevés amènera trop d'énergie pouvant créer des ruptures et des formations de liaison non voulues dégradant la cohérence chimique de la simulation. Parmi les applications notables qu'a permis le concept de *Bondboost* il y a la combustion d'hydrogène par Cheng et al. en 2014 [133]. Ces travaux mettent en avant que l'utilisation de ce concept peut amener à une cinétique de réaction correcte de la combustion de H_2 tout en réduisant le temps de calcul. En 2020 Dasgupta et al. réalisent quant à eux des simulations accélérées en dynamique moléculaire sur la biodégradation d'un polymère en utilisant le concept *Bondboost* avec un champ de force de ReaxFF [136]. L'utilisation de cette méthode leur permet de simuler la dégradation d'un polymère qui prend plusieurs mois dans la réalité et qui serait donc inaccessible avec des méthodes de simulation en dynamique moléculaire classique.

1.8.4 Conditions périodiques aux limites

Représenter un système polymère dans son entièreté reviendrait à introduire dans une boîte de simulation quelques milliards d'atomes [137]. Afin de garder des temps de calculs raisonnables, des systèmes de plus faibles tailles sont créés. La taille de ces boîtes de simulation est de l'ordre de quelques dizaines d'Angström de côté et quelques milliers d'atomes sont simulés. En limitant la taille du système des effets de bords qui ne sont pas en accord avec la réalité sont introduits. Pour pallier à cela, des conditions aux limites périodiques sont définies. De cette manière, les quelques molécules de la boîte de simulation sont répétées à l'infini dans les trois directions de l'espace décrivant ainsi un système de molécules dans un milieu représentatif du polymère (figure 1.30). Ainsi les atomes situés aux extrémités de la boîte subissent les mêmes interactions que ceux situés au milieu. En d'autres termes, la répartition du champ de force dans la boîte est plus homogène.

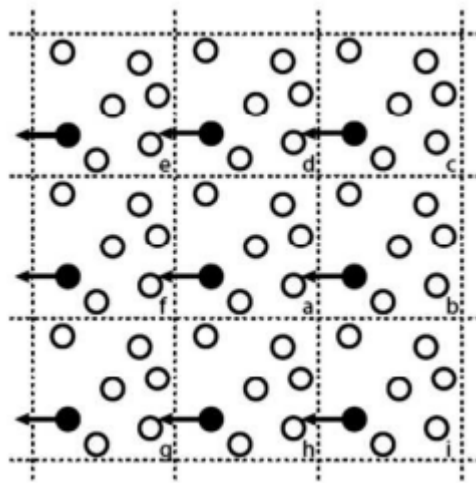


FIGURE 1.30 – Représentation en deux dimensions d'une boîte de simulation avec des conditions aux limites périodiques. Un atome qui quitte la boîte centrale *a* a ses images dans les cellules voisines et se déplace de la même manière, adapté de [138]

1.8.5 Estimation de la température de transition vitreuse en dynamique moléculaire

La température de transition vitreuse est un paramètre physico-chimique représentatif de la qualité du réseau formé lors de la réticulation d'un système époxy-amine. Deux méthodes numériques sont couramment utilisées pour estimer la T_g d'une boîte de simulation contenant un polymère réticulé :

- évolution de la densité en fonction de la température,
- évolution du volume libre en fonction de la température.

A partir de l'état final d'une simulation de réticulation il est possible d'estimer la température de transition vitreuse du réseau formé. Sous l'effet d'un chauffage et d'un refroidissement, la densité de la boîte de simulation va varier. Le chauffage constitue un apport d'énergie et donc augmente l'agitation moléculaire ce qui aura pour effet de repousser les parois de la boîte faisant diminuer la densité. Quant au refroidissement il va permettre de réduire le volume libre dans la boîte de simulation et ainsi d'augmenter la densité. Expérimentalement, ce processus est appelé un recuit. Plusieurs recuits peuvent être nécessaires pour obtenir un état final cohérent. Le nombre de recuit est suffisant quand la

densité obtenue à la fin du refroidissement est la même que celle que possédait la boîte au début du chauffage. Pendant le recuit, l'évolution de la densité en fonction de la température montre deux domaines linéaires (figure 1.31). L'intersection des droites de régression linéaires de ces deux domaines permet de déterminer la valeur de la température de transition vitreuse [108][107][83]. Certains auteurs utilisent la seconde méthode qui consiste à suivre l'évolution du volume libre pour déterminer la valeur de Tg [101][139]. Les atomes qui constituent un polymère ne peuvent occuper tout le volume qui est à leur disposition principalement à cause du respect des angles de valence. Ce volume inoccupé est appelé volume libre [42]. Le système est dans un état vitreux quand il possède une fraction de volume libre constante. Quand la température appliquée est égale à la température de transition vitreuse le volume libre devient suffisant pour permettre aux chaînes de bouger et donc au polymère de passer à un état caoutchoutique. La valeur de température de transition vitreuse peut donc être estimée en mesurant l'évolution du volume libre en fonction de la température (figure 1.32). Pour effectuer le recuit nécessaire à l'estimation de la Tg le champ de force utilisé n'est pas le même que celui présenté pour la simulation de réticulation. *CHON – 2017 – weak,ff* est un champ de force développé par Zhang et Van Duin [100] basé sur un autre champ de force dérivé de *ReaxFF : protein-2013*. Il est dédié à la simulation d'interaction eau - hydrocarbures fonctionnalisés mais surtout dans l'étude de la densité.

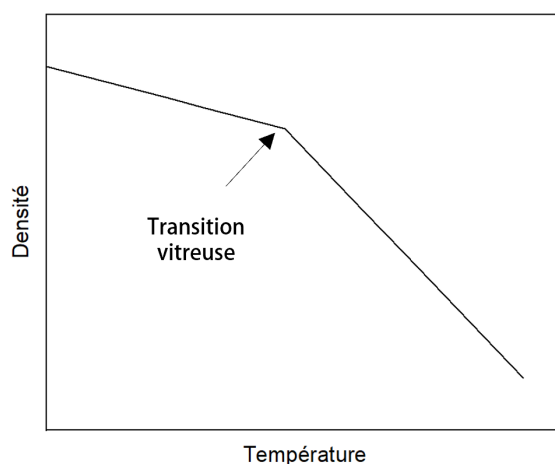


FIGURE 1.31 – Représentation de la variation de densité d'un polymère amorphe en fonction de la température

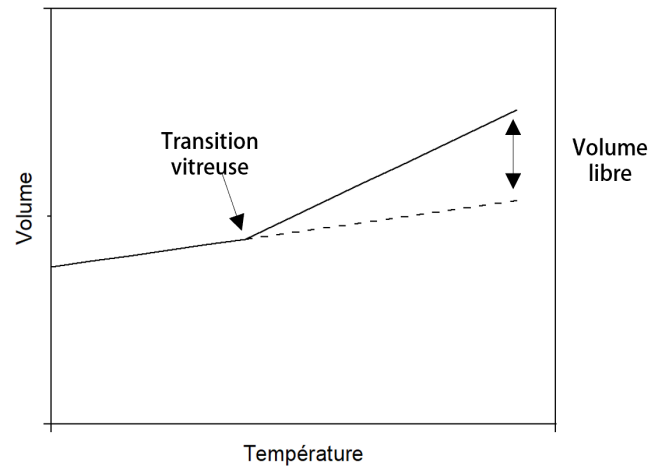


FIGURE 1.32 – Représentation de la variation de volume V d'un polymère amorphe en fonction de la température

1.9 Conclusion du chapitre

Les éléments bibliographiques présentés dans ce chapitre mettent en contexte les travaux menés dans cette thèse. Ils permettent de montrer l'état actuel des connaissances scientifiques sur l'influence des fibres de lin sur la cinétique de réticulation des résines époxy-amine biosourcées.

Les différents constituants du matériau à la base de l'étude ont d'abord été présentés. Dans un premier temps la fibre de lin, de l'origine de son utilisation à sa composition en passant par les différents enjeux que son utilisation représente aujourd'hui. Puis dans un second temps, le système époxy-amine, sa composition et son mécanisme de réticulation. Il a été montré par la suite les différents paramètres influençant la réaction de réticulation notamment ceux liés à la présence de fibres naturelles dans le composite.

Dans une dernière partie, l'existant en matière de simulation numérique en dynamique moléculaire de systèmes époxy-amine a été présenté. Les études menées grâce à la dynamique moléculaire prennent de l'ampleur car cet outil permet d'apporter une nouvelle compréhension des mécanismes mis en jeu dans la fabrication des matériaux composites. Cette dernière partie introduit l'originalité de ces travaux de thèse menés à travers un couplage expérimental / numérique.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

Ce chapitre présente les matériaux et les méthodes employées à la réalisation de ces travaux de thèse. Il a pour objectif de décrire les méthodes expérimentales et numériques utilisées pour la caractérisation de la réticulation ainsi que les paramètres utilisés afin de permettre la reproduction des résultats obtenus. Le chapitre présentera en premier lieu les matériaux ayant servis pour cette étude 2.1 puis le procédé de fabrication ayant permis leur assemblage. Ensuite les instruments et méthodes de caractérisation de la réticulation de la résine époxy-amine seront exposées, de la cinétique à l'étude de la température de transition vitreuse du réseau tridimensionnel final. Enfin, les méthodes numériques utilisées seront présentées à travers les différentes procédures ayant permis la simulation de la réticulation d'un réseau époxy-amine complexe.



FIGURE 2.1 – Imprégnation des fibres de le lin par un mélange époxy-amine, image d'illustration

2.1 Matériaux

2.1.1 Résine polyépoxyde

La résine polyépoxyde utilisée dans ces travaux de recherches provient du fabricant SICOMIN®. Cette résine est composée d'un précurseur époxyde appelé Greenpoxy SR56 et d'un durcisseur amine dénommé SD7561. La figure 2.2 montre les représentation 3D des 4 types de molécules majoritaires qui constituent la résine polyépoxyde. Le précurseur époxyde est majoritairement composé de deux types de molécules, du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) (figure 2.2a / CAS: 1675-54-3) et du glycérol triglycidyl éther (GTE) (figure 2.2b / CAS: 13236-02-7). La partie durcisseur est majoritairement constituée d'isophorone diamine (IPDA) (figure 2.2c / CAS: 2855-13-2) et de polyoxypropylènetriamine appelée aussi Jeffamine®(figure 2.2d / CAS: 39423-51-3). La Greenpoxy SR56 est une résine dite partiellement bio-sourcée. La matière première de sa formulation a pour origine la revalorisation de déchets forestiers et agricoles d'une part et d'autre part la revalorisation de déchets issus de la production de bio-diesel en Europe.

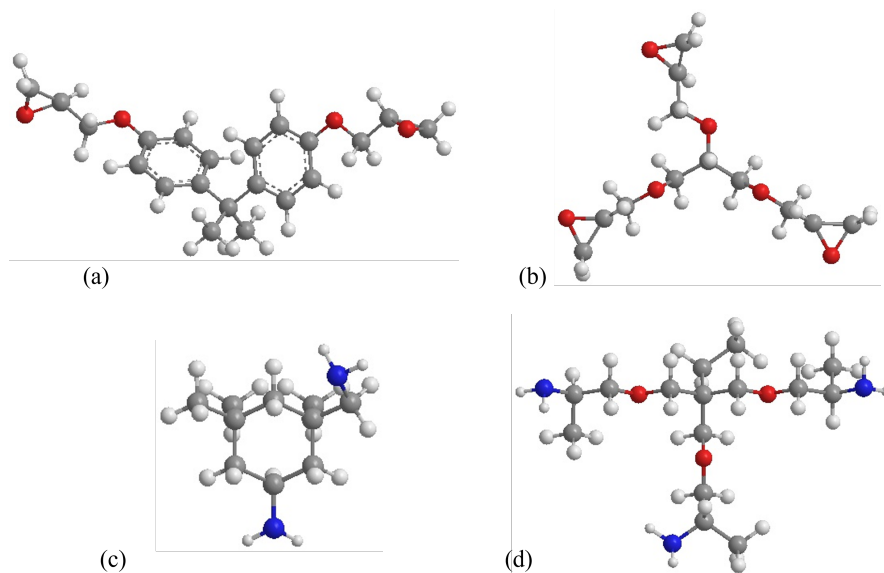


FIGURE 2.2 – Représentation 3D des molécules de DGEBA (a), GTE (b), IPDA (c), Jeffamine®(d), avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène

2.1.2 Renforts

Le renfort naturel utilisé est un tissu de fil de lin unidirectionnel non-traité fourni par TERRE DE LIN®. Il possède une masse surfacique appelé grammage de $210 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Les mèches de fibres non torsadés sont guipés avec un fil de polyéthylène téréphtalate (PET). Ce fil entourant les torons assure la cohésion entre les fibres de lin (figure 2.3).

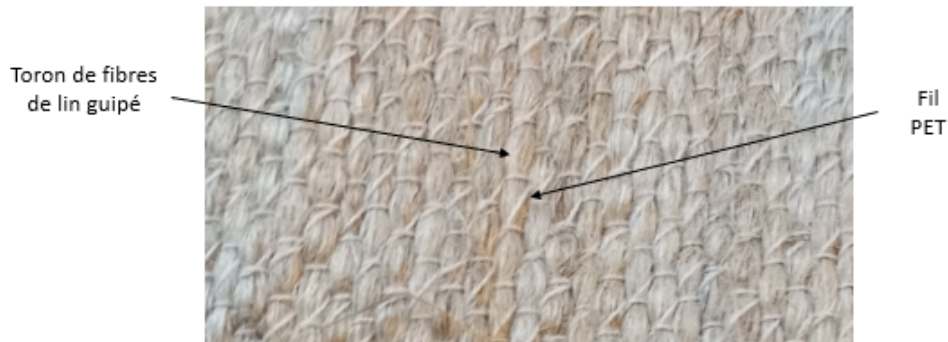


FIGURE 2.3 – Torons de fibres de lin non torsadées et guipés au PET

Le renfort synthétique utilisé en tant que référence pour l'étude est un mat de fibres de verre qui possède une masse surfacique de $300 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Les fibres de verre sont ensimées avec une résine polyépoxyde pour assurer une meilleure cohésion et adhérence à l'interface fibre / matrice. Les traces de cet ensimage se retrouvent sur des thermogrammes DSC par la présence d'un pic de réticulation à environ 200°C (figure 2.4).

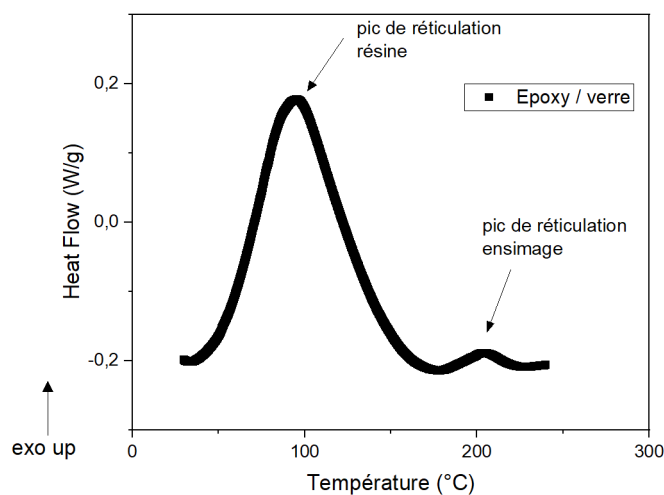


FIGURE 2.4 – Thermogramme DSC d'un mélange époxy / fibre de verre, mise en évidence du pic lié à la réticulation de l'ensimage

2.2 Méthode de fabrication de composites

Trois types de composites ont été fabriqués pour les expériences menées dans ces travaux :

- résine polyépoxyde / fibres de lin avec une teneur en eau de 10%wt (GP/FF10%),
- résine polyépoxyde / fibres de lin avec une teneur en eau de 0%wt (GP/FF0%),
- résine polyépoxyde / fibres de verre (GP/GF).

2.2.1 Conditionnement des tissus

Pour obtenir des composites avec des teneurs en eau précises, les tissus utilisés ont été conditionnés dans des enceintes à humidité relative et température contrôlées selon le protocole présenté figure 2.5. Les tissus de lin ont d'abord été séchés à 103 °C pendant 24 heures selon la méthode utilisée par Abida et al. [92] pour atteindre 0%wt. de teneur en eau. Une partie des tissus séchés a ensuite été conditionnée dans une enceinte à humidité relative de 75% pendant 14 jours pour obtenir une teneur eau massique d'environ 10% wt.

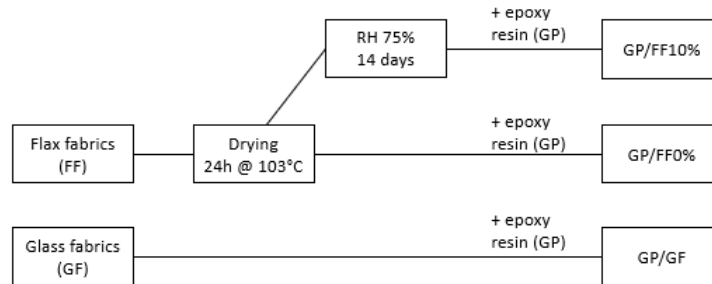


FIGURE 2.5 – Protocole de conditionnement des tissus pour la préparation d'échantillons

La norme ISO 483:1988 décrit les méthodes pour obtenir une chambre à humidité relative contrôlée constante. L'utilisation de solutions salines saturées permet de réguler l'humidité environnante d'une enceinte fermée dans une pièce à 20 °C. La solution saline est disposée au fond de l'enceinte. Les échantillons sont déposés sur un grillage porté par un support afin d'éviter le contact avec la solution saline (figure 2.6). L'enceinte à 75 %

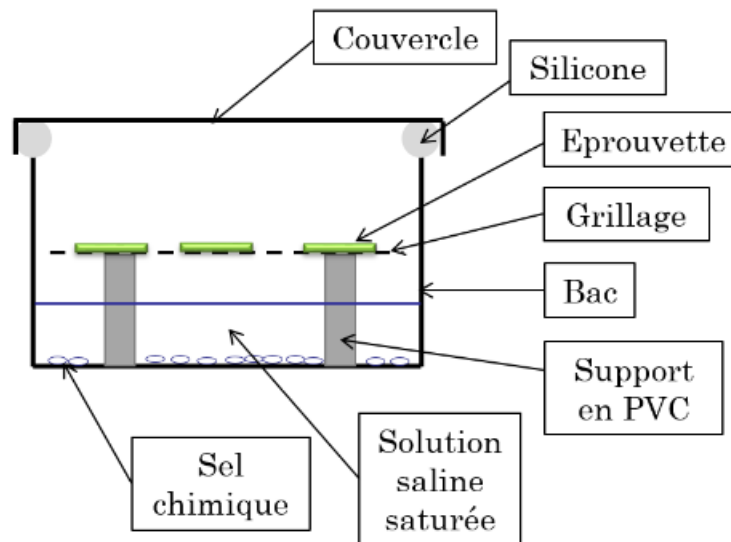


FIGURE 2.6 – Chambre de conditionnement développée par Abida et al. [34]

d'humidité relative ayant permis d'obtenir des tissus contenant 10 % d'eau est composée d'une solution saturée en chlorure de sodium (NaCl).

2.2.2 Moulage au contact sous vide

Le moulage au contact assisté par aspiration de vide est un procédé de fabrication de composites. Dans ce procédé chaque pli de fibre est imprégné de résine puis placé

en empilement sur un moule recouvert d'un film Teflon® pour faciliter le démoulage (figure 2.7). Après l'empilement des plis un tissu d'arrachage et un drain sont posés sur la préparation pour faciliter le démoulage et la répartition de la résine dans les plis. Ensuite la préparation est mise sous vide (-0.9 bar) grâce à une membrane appelée bâche à vide qui est collée sur le moule avec un joint butyl permettant d'étanchéifier la préparation. La mise sous vide, réalisée grâce à une pompe à vide, permet d'homogénéiser l'imprégnation et de réduire les bulles de gaz. Elle permet également d'appliquer une pression sur les plis ce qui améliore leur compaction. Le taux de fibre ciblé grâce à ce procédé est de 30 % volumique. Durant la fabrication des plaques de composites, des échanges thermiques ont

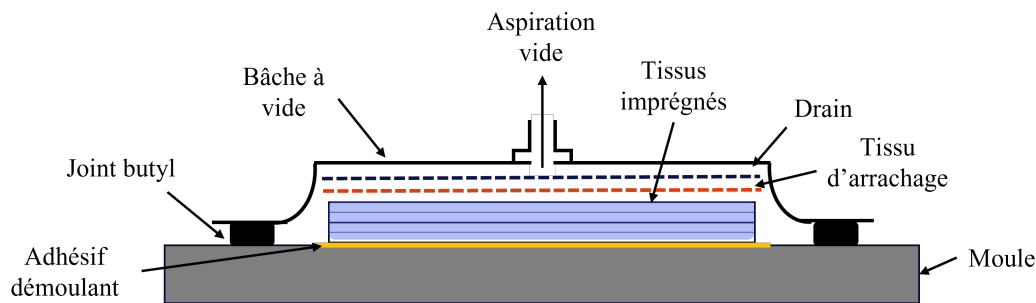


FIGURE 2.7 – Schéma du procédé de moulage au contact assisté par aspiration de vide

lieux entre les différents constituants de celles-ci et les milieux environnants. La nature de ces échanges peut varier selon le type de renfort utilisé dans le composite. Des simulations des échanges thermiques en fonction du type de renfort dans le composites ont donc été réalisées.

2.2.3 Simulation des échanges thermiques

Une simulation des échanges thermiques entre le moule et le matériau composite lors de la réticulation de la résine pendant la mise en œuvre a été effectuée en utilisant un code de calcul basée sur la méthode des éléments finis, grâce au logiciel RDM 7.0. Ce logiciel répandu dans la communauté enseignante universitaire présente l'avantage d'une prise en main très facile et est suffisant pour les objectifs fixés pour cette étude. Le modèle géométrique pour la simulation est présenté figure 2.8. Le modèle est axisymétrique et seule une section transversale est modélisée, alors que la mise en œuvre se fait sur un moule et avec des plaques composites carrées. Cette hypothèse permet de simplifier la modélisation de façon notable et ne modifie pas de façon fondamentale les échanges thermiques entre les différentes composantes du modèle. On retrouve le moule en MDF, la table support et le matériau composite; les éléments périphériques nécessaires (bâche à vide, drain et tissu d'arrachage) à la mise en œuvre ne sont pas modélisés. Il faut noter que le moule et la table support ont volontairement été choisis en bois afin de limiter au maximum le pompage thermique qu'aurait généré un moule métallique.

Les différentes propriétés du composite modélisé sont obtenues à partir des propriétés intrinsèques des constituants de base, résine et fibre et éventuellement eau, et la loi des mélanges (Voigt 1889) en tenant compte des fractions volumiques des constituants :

$$Prop_{composite} = \sum_{renfortmatriceeau} V_{fi} \times Prop_i \quad (2.1)$$

avec $V_f = 30\%$ et un taux massique en eau dans les fibres $M_{eau} = 10\%$

Des valeurs ont été déterminées pour les différents composites par cette méthodes et les

	Epoxy Verre	Epoxy Lin Eau 0%wt	Epoxy Lin Eau 10%wt
Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1577	1259	1270
Coefficient de dilatation (K^{-1})	1.00E-006	1.00E-006	1.00E-006
Conductivité thermique $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	0.43	0.15	0.16
Capacité thermique massique $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	1071	1209	1255

TABLEAU 2.1 – Propriétés des différents composites pour la simulation des échanges thermiques

résultats sont présentés dans le tableau 2.1. On obtient alors les propriétés d'un matériau homogène équivalent. Les phénomènes de localisation et de gradient de propriétés inhérents à un matériau multiphasique comme un composite renforcé par fibres avec ou sans poches d'eau ne sont pas pris en compte. Ils nécessiteraient une approche nettement plus complexe avec une modélisation multi-échelle et des moyens de calcul conséquents dans le cas d'une représentation exacte de la microstructure du matériau fibreux et poreux.

Les conditions aux limites imposées sont une convection naturelle avec l'air ambiant sur tous les bords extérieurs du modèle, soit une puissance dissipatrice $P_{di} = 10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ avec une température ambiante T_{amb} de 290 K. Le chargement thermique a été estimé à partir de l'énergie exothermique et de la durée de la réaction de réticulation de la résine époxy, obtenue par essai DSC. Avec une enthalpie de 500 J/g et un taux de matrice volumique de 70%, la puissance thermique chauffante est estimée à 38000 W, et répartie de manière homogène sur l'ensemble du matériau composite, pendant une durée de simulation de 36000 s, réparties sur 60 pas de calcul.

Après résolution on obtient le champ de répartition de la température au sein des différents éléments du modèle au cours du temps.

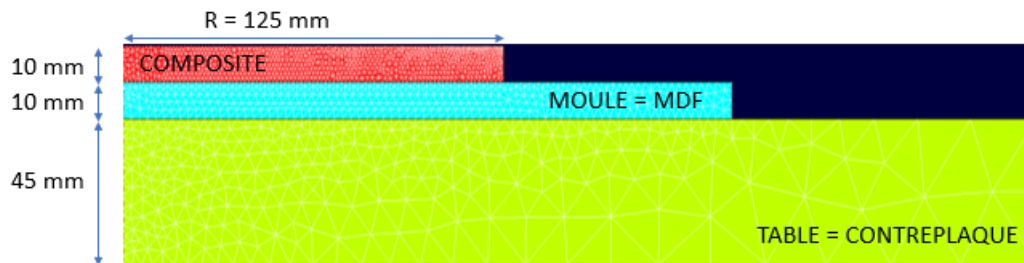


FIGURE 2.8 – Modèle de simulation des échanges thermiques moule / composite

2.3 Méthodes de suivi cinétique

2.3.1 Curing Thermal Monitoring

Principe

Le suivi de température dans la plaque composite pendant le procédé de fabrication a été réalisé grâce à une expérience développée en interne. Le principe de cette expérience nommée *Curing Thermal Monitoring* (CTM) est de mesurer l'évolution de la température pendant la réticulation directement à l'intérieur du composite grâce à des sondes thermocouples. L'acquisition est permise grâce à un système Arduino qui collecte les informations

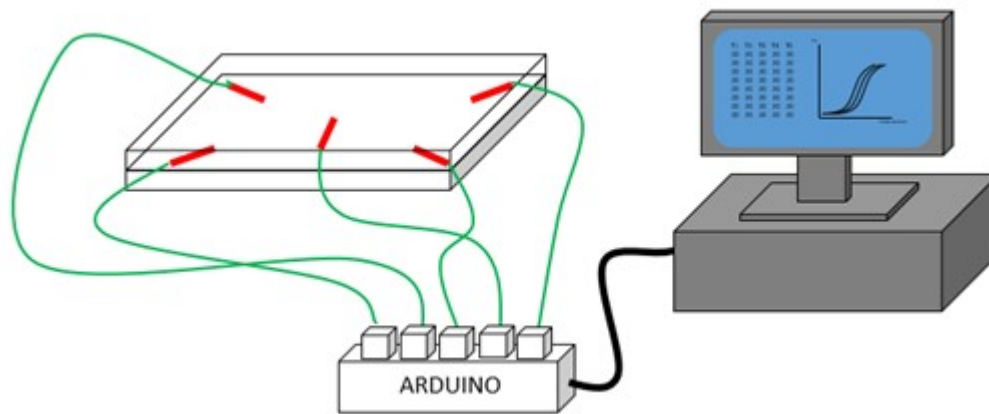


FIGURE 2.9 – Schéma du montage de l'expérience Curing Thermal Monitoring

et les stocke sur un ordinateur relié (figure 2.9). Une interface développée sous LabView permet à la fois de piloter l'enregistrement des données et leur affichage.

Préparation expérience

La mise en place des sondes thermocouples s'effectue durant l'imprégnation des renforts lors du procédé de moulage au contact sous vide. Pour mettre en évidence le dégagement de chaleur, il a été nécessaire de réaliser des composites avec une grande quantité de résine. Ainsi les composites réalisés pour cette expérience contiennent un mélange de 410 g de précurseur époxy et de durcisseur amine dans les proportions stoechiométriques. Afin de garder un taux de fibre volumique d'environ 30 %, les composites renforcés par des fibres de lin contiennent 12 plis tandis que les composites renforcés par des fibres de verre contiennent 20 plis car ces deux types de renforts n'ont pas le même grammage, respectivement $210 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ et $300 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Un exemple de positionnement des sondes thermocouples pour un composite de 12 plis de tissu de fibres de lin est présenté figure 2.10. CH0 mesure la température de l'environnement et sert de référence, CH1 et CH2 sont placées dans des angles différents du premier pli, CH3, CH4, CH5 sont placées au milieu des troisième, sixième et neuvième plis pour les composites en lin et au milieu des huitième, seizième et vingt-quatrième plis pour les composites en fibre de verre. CH6 et CH7 sont placés dans des coins différents du dernier pli. L'enregistrement de la température est réalisé sur 10 heures et par pas de 60 secondes.

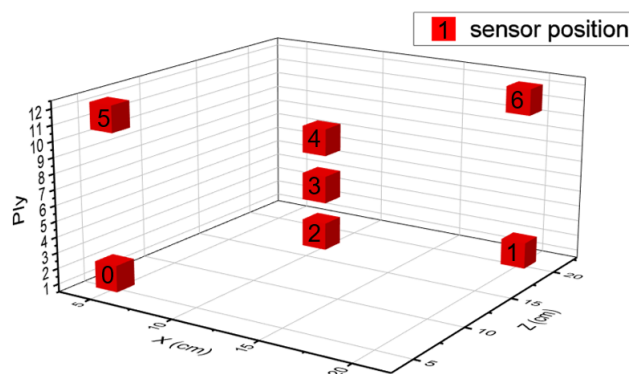


FIGURE 2.10 – Position des sondes thermocouples pour un composite stratifié de 12 plis de lin

2.3.2 Analyse différentielle calorimétrique

Principe

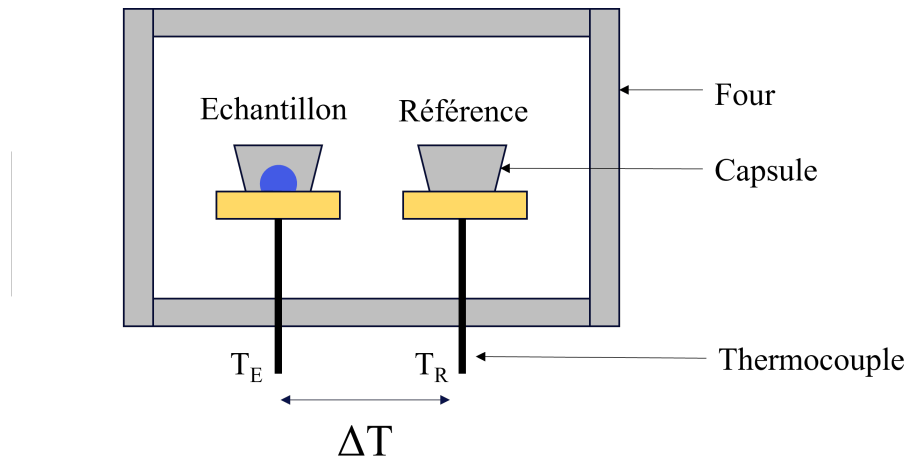


FIGURE 2.11 – Schéma de fonctionnement d'un appareil de DSC

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage ou nommée plus communément par son nom anglais *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) est une analyse thermique utile à la caractérisation des matériaux. Le principe est de mesurer la quantité de chaleur absorbée ou émise par un échantillon par rapport à une référence lorsqu'il est soumis à une rampe de température (caractérisation anisotherme) ou à une température donnée (caractérisation isotherme). Ce type d'étude permet de caractériser les transitions de phase d'un matériau telle que la température de fusion T_f et la température de cristallisation T_c pour un polymère thermoplastique semi-cristallin, ou encore la température de transition vitreuse T_g pour un polymère amorphe ou semi-cristallin ou un polymère thermodurcissable.

Entre 5 et 15 mg d'échantillon sont introduits dans une capsule en aluminium sertie puis placés dans un four (figure 2.11) contenant une capsule vide qui sert de référence. Dans cette étude des rampes de température de $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été appliquées sur une plage de température de 25°C à 250°C . L'essai s'effectue sous azote à un débit de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les essais de DSC ont été effectués sur une DSC *Q10* de *TA Instruments*. La réticulation étant un phénomène exothermique, le premier passage en DSC anisotherme montre une courbe présentant un pic nommé "pic de réticulation". Le taux de conversion suivant une rampe de température peut être obtenu en intégrant l'aire sous chaque courbe. Ce taux correspond au rapport entre l'intégration de l'aire à une température donnée et l'aire totale.

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \int_0^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \quad (2.2)$$

Préparation des échantillons de DSC

Pour les échantillons de résine polyépoxyde pure, un mélange de 50 g de précurseur époxyde et de durcisseur est réalisé avec un rapport stoechiométrique de 100:42 comme indiqué par la fiche technique du produit. Quand le mélange est homogène, la préparation est placée dans un dessiccateur pendant 10 minutes à 20°C afin d'enlever les éventuelles bulles de gaz.

Concernant l'étude des échantillons avec des renforts la préparation des échantillons est

plus complexe. Le faible volume que propose la capsule de DSC ne permet pas de préparer un simple mélange de fibres et de résine. Afin de permettre ce type d'analyse et de garder une cohérence par rapport au produit fini mis en forme, il a été nécessaire de fabriquer un composite contenant 1 pli. Ce pli a été imprégné en moulage au contact avec une quantité de précurseur époxyde et de durcisseur permettant d'obtenir un échantillon à environ 30% de taux de fibre volumique. Le tissu de dimension 100 mm × 100 mm est imprégné par la résine une fois qu'elle a été dégazée. Une fois l'imprégnation réalisée, un prélèvement d'environ 10 mg est effectué dans le pli. Ce prélèvement est ensuite placé dans une capsule en aluminium sertie puis introduit dans le four de l'appareil.

Le temps de gel de la résine est d'environ 40 minutes ce qui implique une préparation efficace, minutieuse et identique entre les échantillons afin de pas perturber la polymérisation.

2.3.3 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) repose sur les interactions entre la matière et la lumière. Cette technique est basée sur l'absorption de rayonnements électromagnétiques de longueurs d'ondes situées dans la région des infrarouges du spectre électromagnétique par une molécule. Le domaine des longueurs d'ondes infrarouges correspond au domaine des énergies de vibration et de rotation des molécules. Dans le domaine de l'infrarouge moyen ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), utilisé dans cette étude, seules les vibrations des liaisons covalentes des molécules sont concernées. Une source lumineuse émet un rayonnement sur un miroir appelé lame séparatrice qui va réfléchir une partie du faisceau vers un miroir fixe et transmettre le reste vers un miroir mobile (figure 2.12). Les réflexions de ces miroirs vont être émises dans le sens inverse et venir traverser un échantillon. Ce réseau de miroirs réfléchissants et semi-réfléchissants est appelé interféromètre de Michelson. L'échantillon doit être assez fin pour laisser passer une partie de cette lumière (par exemple un film polymère) et en absorber le reste. La partie de lumière ayant traversé l'échantillon est reçue par le détecteur qui va fournir un interférogramme qui sera traité numériquement par transformée de Fourier pour donner un spectre correspondant à la carte d'identité du composé (figure 2.13). La vibration, pour qu'elle soit active en infra-

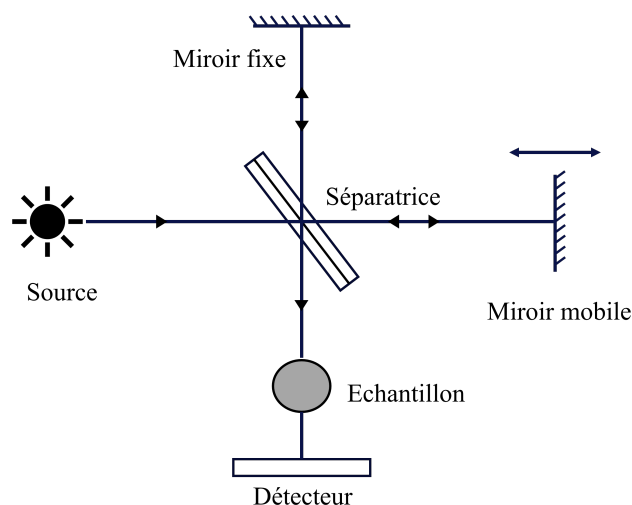


FIGURE 2.12 – Schéma de fonctionnement spectromètre IRTF

rouge, doit entraîner la variation du moment dipolaire. La vibration peut impliquer un

changement de longueur de liaison, on parle alors de *stretching* ou de changement d'angle et on parle alors de *bending*. La déformation *bending* peut se faire dans le plan ou hors du plan et prendra alors des noms et notations différentes. Avant de réaliser une acquisition un *background* est effectué. Il représente le spectre du trajet optique en l'absence d'échantillon. Il sera ensuite soustrait au spectre de l'échantillon pour n'avoir que les informations qui concernent le composé étudié (figure 2.13) Les paramètres qui interviennent dans une mesure en spectroscopie infrarouge sont : le nombre de balayages, le gain et la résolution. Dans cette étude nous avons travaillé sur 16 balayages, un gain de 4 et une résolution de 2.

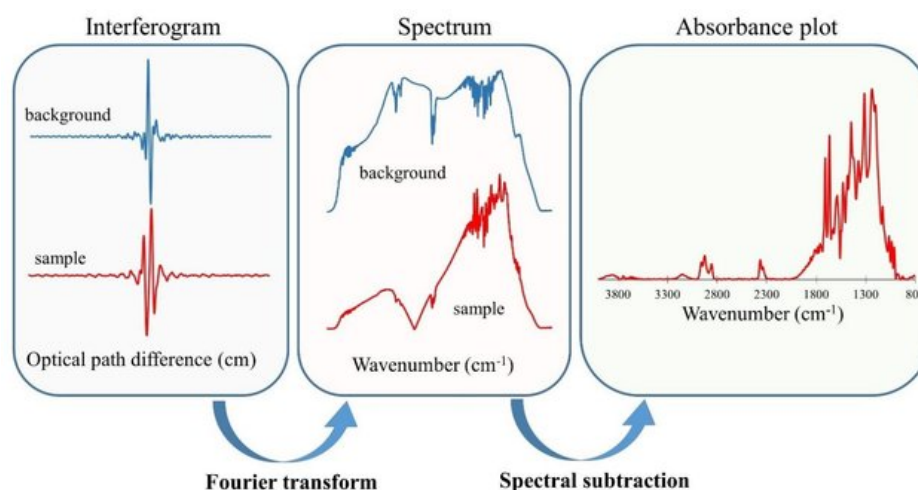


FIGURE 2.13 – Transformation du signal reçu par le détecteur d'un spectromètre infrarouge [140]

Instrumentation

Un spectromètre Nicolet IS50 du fabricant Thermo Fisher Scientific a été utilisé en mode transmission pour l'analyse des échantillons et le suivi de réticulation. Ces spectres ont été enregistrés dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} et une accumulation de 16 spectres à chaque mesure. La source utilisée pour le faisceau est une source polychromatique. Ce faisceau est invisible à l'oeil nu mais un dispositif laser permet de le matérialiser.

Préparation des échantillons

L'étude par spectroscopie en transmission nécessite un support permettant au faisceau de traverser l'échantillon à étudier. Pour cela l'échantillon de résine ou de fibres imprégnées de résine est placé verticalement dans le dispositif figure 2.14 entre des wafers en silicium qui n'interagissent pas avec le faisceau. Pour l'analyse d'échantillon contenant des fibres, un prélèvement est effectué dans un tissu préalablement imprégné par la résine polyépoxyde suivant la méthode présentée dans la partie précédente. Le prélèvement est disposé entre deux wafers silicium comme présenté sur la figure 2.3.3 puis est placé dans le dispositif.

Le suivi de la cinétique de réticulation a été effectué grâce à l'outil de mesure en série du logiciel OMNIC Spectra. Celui-ci a permis de faire l'acquisition d'un spectre infrarouge toutes les 20 minutes pendant 900 minutes.

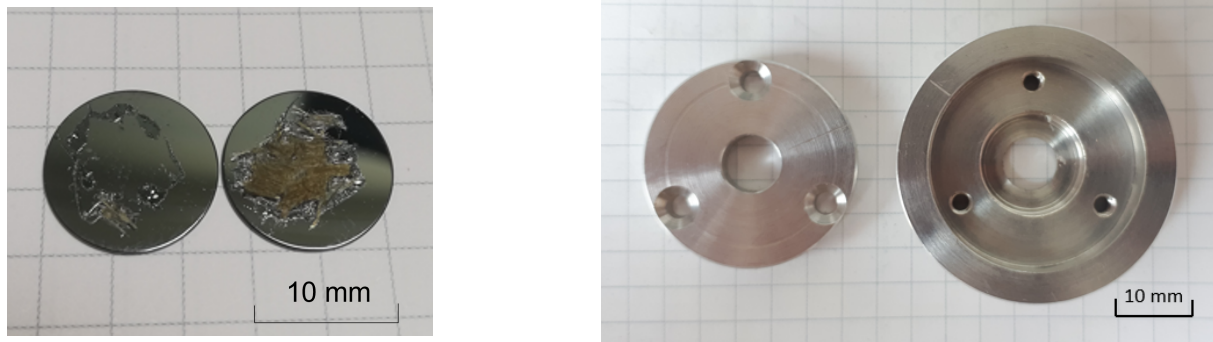


FIGURE 2.14 – A gauche : échantillon de fibres de lin imprégnées de résine sur des wafers en silicium, à droite : support pour wafers pour analyse IRTF

2.3.4 Suivi de la température dans mélange époxy-amine

Principe

L'appareil de mesure utilisé dans cette expérience est un Trombotech du fabricant *Matériau Ingénierie*. Il permet d'obtenir des informations sur la réticulation de la résine telles que le temps de gel et la température au pic exothermique. Le principe est d'animer suivant un mouvement alternatif, une tige plongée dans le mélange résine / durcisseur à une fréquence et amplitude constante. L'appareil va ainsi enregistrer l'augmentation de

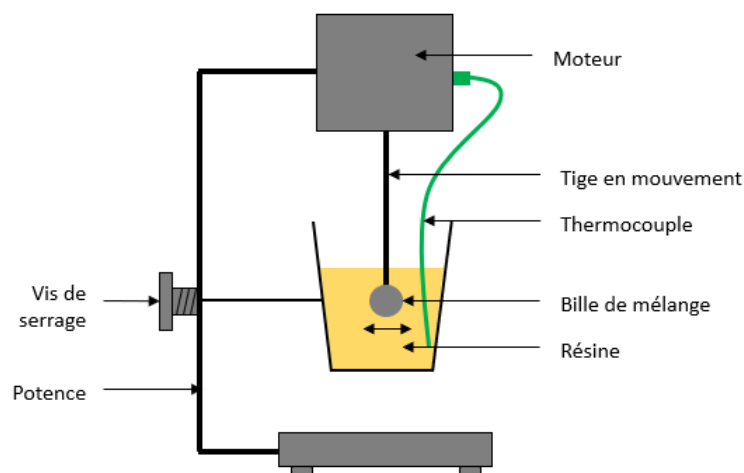


FIGURE 2.15 – Schéma de fonctionnement du Trombotech®

la rigidité du matériau due à la réticulation. Cette rigidité est mesurée en PCU (Physical Consistent Unit) qui est une unité propre à la machine. La courbe de rigidité montre un point d'inflexion dont l'intersection de sa tangente avec l'axe des abscisses donne le temps de gel. Durant cet essai une sonde thermocouple est plongée dans le mélange et mesure l'évolution de la température pendant la réticulation. La courbe de température (figure 2.16) montre un pic qui correspond à la quantité maximum de chaleur dégagée pendant la réticulation. Ce pic est appelé *pic exothermique*. Pour ces essais un mélange de précurseur époxyde et de durcisseur de 80 g avec un rapport résine / durcisseur de 100 : 42 est préparé. Les essais ont été effectués à 20 °C et à un taux d'humidité relative ambiant soit environ 65 %.

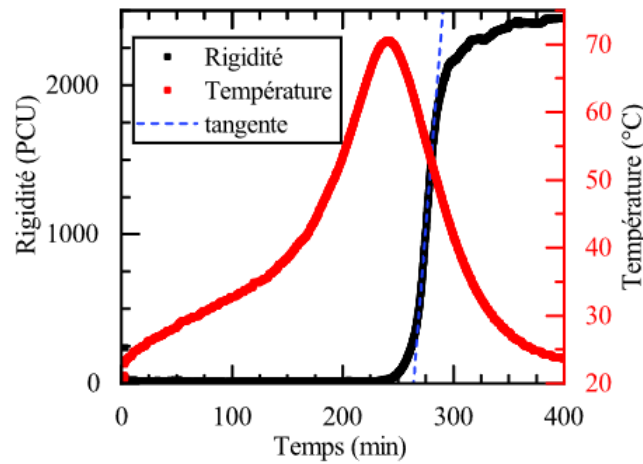


FIGURE 2.16 – Évolution de la rigidité et de la température en fonction du temps au cours de la réticulation d'une résine thermodurcissable

2.4 Méthodes de caractérisation du réseau tridimensionnel

2.4.1 Par essais de type DMTA

Principe

L'analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA) permet de déterminer la température de transition vitreuse. Durant cet essai une rampe de température est imposée à l'éprouvette grâce à l'enceinte chauffante. L'éprouvette est chauffée pendant 43 minutes pour atteindre la température de 150°C. L'appareil de mesure utilisé est le Kinetech du fabricant *Matériau Ingénierie* et son principe de fonctionnement est le suivant : un angle de torsion est appliqué à l'éprouvette alternativement dans un sens positif puis dans un sens négatif. Lorsque la torsion est appliquée, l'appareil mesure la réponse de l'éprouvette en mN.m et cette donnée est appelée couple instantané ci . Chaque angle de torsion, positif ou négatif, est appliqué durant une durée définie par l'utilisateur. Durant ce temps d'attente, le matériau va relaxer les contraintes générées par l'angle de torsion imposé. Le couple mesuré à la fin du temps d'attente est appelé couple relaxé cr . En alternant entre torsion positive et torsion négative, on peut suivre l'évolution de cette relaxation au cours du temps ou d'un cycle thermique. La différence de cr et ci permet d'obtenir la courbe de relaxation du composite. L'étude de cette courbe permet d'obtenir la zone de transition vitreuse du matériau et lorsque la relaxation atteint son maximum la Tg est obtenue (figure 2.17).

Préparation d'échantillons

Pour l'étude de la Tg en DMTA des plaques composites de dimensions 200 mm × 200 mm ont été fabriquées par moulage au contact assisté par aspiration de vide. Les composites sont constitués de 3 plis orientés dans le même sens et ont une épaisseur totale de 3 mm pour les composites à base de lin et de 1 mm pour les composites en fibre de verre. Des éprouvettes de dimensions 53 mm × 10 mm ont été découpées dans les plaques en fibres de lin par découpe laser à l'aide d'une Trotec Engraver. Pour les plaques en fibres de verre, une machine de découpe au jet d'eau a été utilisée. Une étude préalable comprenant plusieurs moyens de découpe (laser, jet d'eau, scie circulaire) a montré que

l'apport d'énergie de la découpe laser ne modifiait pas à cette échelle l'avancement de la réticulation de la résine. En effet les modifications que pourrait apporter un tel procédé sont très locales (sur les bords) et sont donc négligeables pour des éprouvettes de cette taille.

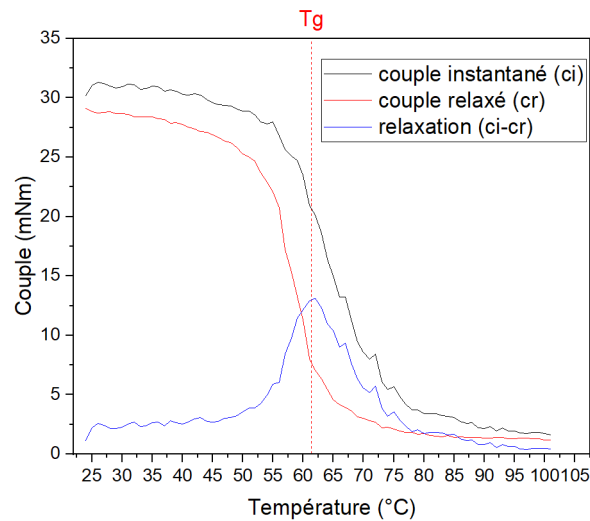


FIGURE 2.17 – Exemple de courbe d'un essai de type DMTA avec l'instrument Kinetech®

2.4.2 Par DSC

L'étude en DSC d'un échantillon de polyépoxyde déjà réticulé permet de mesurer la température de transition vitreuse. Dans cet essai le passage de la T_g se manifeste par une variation de capacité thermique en fonction de la température et la courbe de la quantité de chaleur mesurée durant l'essai montre alors un saut (inflexion). La température de transition vitreuse est mesurée par une méthode des tangentes au point d'inflexion. La rampe de température appliquée pour cet essai est de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4.3 Conditionnement post-fabrication

Les échantillons composites (GP/GF, GP/FF10% et GP/FF0%) ont été conditionnés après fabrication afin d'étudier le comportement de la réticulation en fonction du type de fibres et de la post-cuisson subie. Ces conditionnements sont présentés dans le tableau 2.2.

	24h@20°C	240h@20°C	20h@60°C
S1	X	-	-
S2	-	X	-
S3	X	-	X

TABLEAU 2.2 – Conditions de stockage des éprouvettes de composite à HR65%

La condition de stockage S1, réalisée en gardant les échantillons à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un environnement à humidité relative de 65% pendant 24 heures, a été choisie pour permettre à la réticulation de se stabiliser après la fabrication. La condition de stockage S2, 10 jours (240 heures) à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un environnement à humidité relative de 65%, permet aux échantillons de regagner suffisamment d'eau pour observer l'effet sur la réticulation et

le vieillissement. La condition de stockage S3, soit une post-cuisson à 60 °C pendant 20 heures, permet d’obtenir un composite complètement réticulé. Les conditions S1 et S3 ont été choisies en suivant les recommandations des fiches techniques de la résine Greenpoxy 56 tandis que S2 a été choisie en suivant l’étude de Abida et al. [141].

L’impact de la reprise d’humidité sur les échantillons fabriqués a été étudié. Pour cela les échantillons complètement réticulés (échantillon ayant subi les conditions S3) ont été placés à différents taux d’humidité relative : 65 %, 75 % et 97 % jusqu’à saturation de la masse des échantillons. L’enceinte à 97 % d’humidité relative est constituée d’une solution saturée en sulfate de potassium (K_2SO_4). Afin de déterminer la teneur en eau des fibres et des échantillons au cours du temps, un suivi de masse est réalisé à des intervalles de temps réguliers (W_t). L’appareil de mesure est une balance Precia Molen avec une précision de 0,1 g. La masse de l’échantillon est mesurée avant conditionnement (W_0) et ainsi, selon la norme ASTM D 570, la teneur en eau en masse absorbée au cours du temps est estimée par la relation suivante :

$$W_{eau}(t) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \quad (2.3)$$

2.5 Simulation en dynamique moléculaire

L’utilisation de simulations numériques en dynamique moléculaire permet l’étude et la compréhension de mécanismes difficilement observables avec les techniques de caractérisation vues précédemment. L’intérêt ici est d’aller caractériser la réticulation à travers les interactions physiques des chaînes polymères qui composent le système époxy-amine. L’utilisation de cet outil permettra également d’observer l’influence de la présence de molécules constitutives des fibres naturelles.

Les simulations en dynamique moléculaire ont été réalisées grâce au module ReaxFF du logiciel *AMS2022.102* (*Amsterdam Modelling Suite 2022*) commercialisé par l’entreprise SCM (*Software for Chemistry and Materials*). Les différentes boîtes de simulations présentées dans ce manuscrit ont été construites à partir de l’outil *builder* du logiciel. Les molécules sont disposées dans la boîte par le logiciel *packmol* de sorte à limiter l’enchevêtrement et le recouvrement des chaînes moléculaires. Ainsi, les contraintes d’espacement liées à l’encombrement stérique des molécules et à l’action des forces interatomiques sont respectées. Pour permettre à *packmol* de rapidement converger et de trouver une configuration optimale, les systèmes de molécules ont été réalisés avec une faible densité de l’ordre de 0,3. Par la suite une densification du réseau tridimensionnel sera réalisée afin d’obtenir des configurations plus proches de la réalité.

2.5.1 Simulation de réticulation

Paramétrage

La méthode *bondboost* est une méthode de simulation numérique développée par Vashisth et al. [108] en 2018 et est basée sur le principe *bondboost* développé par Miron et Fitchthorn [131]. Elle permet de réaliser la simulation de mécanismes réactionnels particulièrement longs en accélérant la formation et la rupture de liaisons grâce à l’ajout d’un potentiel d’énergie supplémentaire quand les conditions spatiales entre les atomes mis en jeu sont satisfaites (voir paragraphe 1.8.3). Cette méthode nécessite de définir des critères de distances entre atomes pour la rupture et la formation de liaison. Il est possible de différencier les atomes de carbone terminaux (terminaison des groupements époxydes) des autres atomes de la molécule de DGEBA. De cette manière une catégorie d’atomes est

créée pour chaque atome participant à la réaction de réticulation (figure 2.18). La configuration atomique nécessaire au déclenchement du *boost* est définie de la façon suivante : chaque paire d'atome impliquée dans une rupture ou une formation de liaison du complexe formé par un groupement époxyde et une amine primaire (ou secondaire) se voit attribuer une plage de distance reportée dans le tableau 2.3. Puis un ensemble de valeurs pour les paramètres F_1 , F_2 , R_0 du terme d'énergie potentielle propre au *boost* (eq. 2.4) est attribué à chaque paire d'atome. Ces valeurs pour la simulation de réticulation sont présentées dans le tableau 2.4.

$$E_{restrain} = F_1 \left(1 - \exp^{-F_2(R_{ij}-R_0)} \right) \quad (2.4)$$

Type d'atome de la région		Rmin (Å)	Rmax (Å)
#1 : N	#2 : C	2,5	4,0
#2 : C	#3 : O	1,2	3,0
#3 : O	#4 : H	3,0	5,5
#4 : H	#1 : N	0,8	1,5

TABLEAU 2.3 – Définition de la configuration initiale pour l'utilisation du *boost*

Paire d'atomes		F_1 (kcal/mol)	F_2 (Å ⁻²)	R_0 (Å)
#1	#2	0,025	0,2	1,5
#2	#3	0,03	0,15	2,5
#3	#4	0,02	0,15	1,5

TABLEAU 2.4 – Valeurs des paramètres F_1 (kcal/mol), F_2 (Å⁻²) et R_0 (Å) pour la rupture et formation de liaison

La procédure de simulation (figure 2.19) est ensuite appliquée. Le programme recherche la configuration initiale définie dans le tableau 2.3, quand tous les atomes désignés se situent dans les plages de distances renseignées alors le *boost* décrit dans le tableau 2.3 est ajouté et les valeurs des paramètres définis par le tableau 2.4 sont appliquées.

Les simulations de réticulation sont réalisées à température et pression constante de type Berensden [142][143]. L'utilisation de ce type d'algorithme est adapté à la simulation de systèmes composés de centaines voire de milliers d'atomes. De plus il s'agit du type de

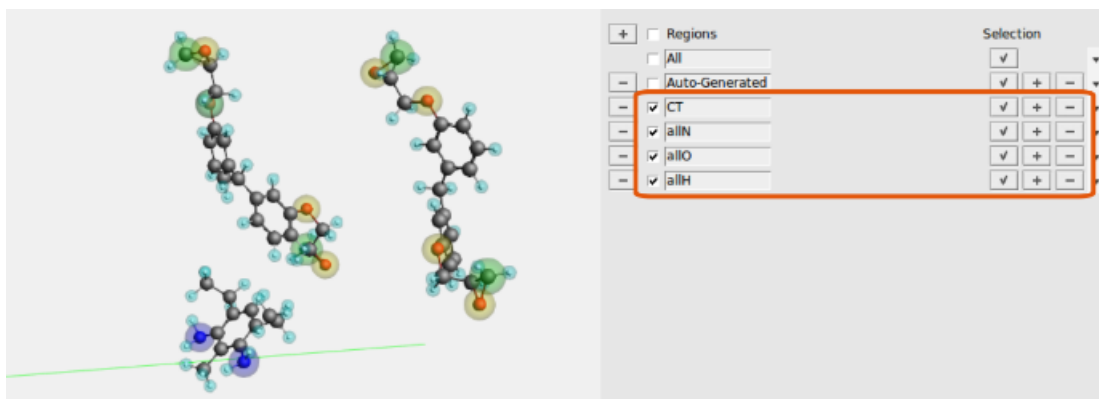


FIGURE 2.18 – Définition des atomes participants à la réticulation par la méthode *bond-boost* dans le logiciel

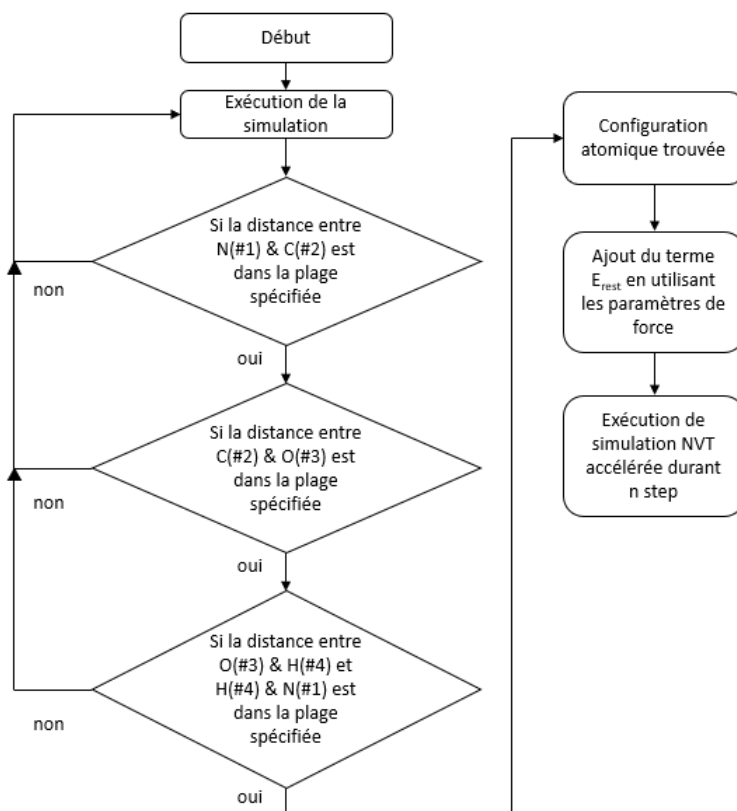


FIGURE 2.19 – Procédure de simulation de la méthode *Bondboost* adaptée de Vashisth et al. [108]

thermostat et de barostat utilisé dans les travaux de Vashisth et al [108] ayant permis la simulation réactive de la réaction de réticulation. Ainsi les valeurs respectives de température et de pression imposées à la boîte de simulation sont de 500 K et 1 atm. Chaque simulation de réticulation a effectué un nombre d'itérations compris entre 400 000 et 600 000 selon la taille du système simulé. Le pas d'itération utilisé est de 0,25 fs.

Estimation du taux de réticulation

Un programme écrit en langage python (*Crosslink-density* et développé par *SCM* pour le logiciel *AMS2022*) a été utilisé pour déterminer le taux de réticulation (ou selon une traduction littérale la densité de réticulation) de l'état final d'une simulation de réticulation. Le mécanisme réactionnel simulé réside dans la formation d'une liaison C–N entre un cycle époxy et une amine primaire ou secondaire. Numériquement, le taux de réticulation a été mesuré comme un ratio du nombre de liaisons C–N formées sur le nombre de liaisons C–N possibles (deux par groupement amine).

2.5.2 Simulation de recuit

Les simulations de recuit sont réalisées à partir des états finaux des simulations de réticulation. Ces recuits permettent au système de tendre vers une densité proche de la réalité. Pour ce faire, la température de la boîte est soumise à une rampe de température de 298,15 K à 598,15 K puis un refroidissement est effectué jusqu'à la température de départ. La simulation est effectuée à pression constante de 1 atm (type Berendsen). Le cycle de température simulé est exposé figure 2.20 :

- échantillonner la densité sur 10000 itérations,

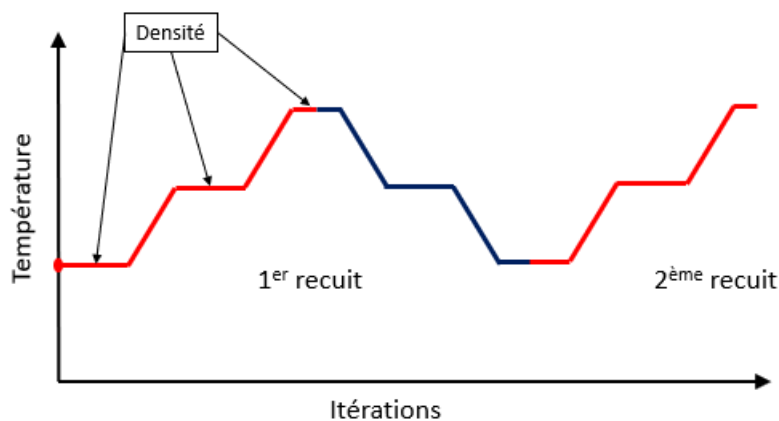


FIGURE 2.20 – Procédure de recuit et prise de mesure de la densité

- augmenter la température de 25 K pendant 30000 itérations,
- répéter jusqu'à atteindre 598,15 K,
- refroidir de façon inverse jusqu'à atteindre 298,15 K.

Un programme python développé par *SCM* pour le logiciel *AMS2022* a été utilisé pour extraire l'évolution de la densité pendant les simulations de recuit. Ce programme réalise la moyenne des densités échantillonnées pendant les 10000 itérations. Le détail de ce programme est disponible dans le travail de Vashisth et al. [108].

2.5.3 Incorporation de cellulose

La représentation 3D de la cellulose utilisée dans cette étude provient d'un outil développé par Gomes et al. [144]. Les auteurs ont mis ce générateur de cellulose au format XYZ en ligne à disposition des utilisateurs. L'outil permet d'obtenir des motifs de cellulose sous différentes formes (fibrille, cristalline, mono-couche et d'autres). Le type de cellulose utilisé est le type I-Beta et a été incorporé de façon dispersive dans la boîte de simulation grâce au logiciel *packmol*.

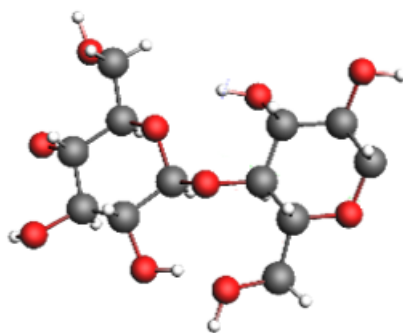


FIGURE 2.21 – Représentation 3D d'un motif de cellulose de type I-Beta

2.6 Conclusion de chapitre

Dans ce chapitre les différents matériaux et méthodes employés à la réalisation de ces travaux de thèse ont été décrits. L'étude de la cinétique de réticulation passe par des techniques de caractérisations physico-chimiques courantes telles que la DSC ou encore la spectroscopie IRTF. En complément le développement d'une expérience de suivi de température (CTM) a été réalisé ce qui a permis une étude plus proche de la réalité industrielle. En effet cette technique de caractérisation est utilisée à l'échelle de l'atelier puisqu'elle s'applique lors de la fabrication de plaques composites. L'originalité de ce travail réside d'une part dans l'étude de composite ce qui rend plus complexe la préparation des échantillons. Les méthodes de caractérisation du réseau tridimensionnel obtenu à la suite de la réticulation d'un système époxy-amine influencé par différents types de renforts ont été présentées. Ces méthodes se basent sur la détermination de la valeur de température de transition vitreuse grâce à des instruments de DSC et en DMA.

L'autre aspect original des ces travaux de thèse provient d'un couplage expérimental / numérique grâce à des simulations en dynamique moléculaire. Les paramètres ainsi que la procédure permettant la simulation de réticulation d'un système époxy-amine complexe ont été énoncés. Egaleme nt, l'estimation de paramètres utiles à la caractérisation de la résine tels que la densité ou le taux de conversion a été présenté. Il en va de même pour la température de transition vitreuse dont l'estimation passe par une procédure de recuit. Ce paramètre permet notamment la validation du réseau tridimensionnel obtenu.

Chapitre 3

Influence des fibres de lin sur la cinétique de réticulation d'un système époxy-amine

Dans ce chapitre l'influence des fibres naturelles sur la cinétique de réticulation d'un système époxy-amine est étudiée à plusieurs échelles. L'objectif de cette partie expérimentale est d'observer les interactions à différentes échelles pour répondre à la question "quelle est l'influence des fibres naturelles sur la cinétique de réticulation d'un système époxy-amine ?". L'idée générale est de partir d'un constat global, observable par toute personne qui met en forme ce type de composite, puis d'aller chercher des réponses à plusieurs échelles. Premièrement une étude à l'échelle macroscopique permet de mettre en évidence les modifications et perturbations de la cinétique liées à la présence de fibres naturelles d'une manière plus proche de la réalité industrielle. En effet cette approche vise à faire un premier constat de l'influence des fibres de lin sur la réticulation du système époxy - amine à l'échelle de la mise en oeuvre. Dans un second temps, des analyses par calorimétrie différentielle ont été menées donnant des résultats à une échelle plus microscopique. A partir de ces résultats, on se propose d'étudier l'énergie d'activation grâce à des méthodes isoconversionnelles. Enfin, ce chapitre se termine sur une étude de la formation du réseau tridimensionnel avec une caractérisation de la réticulation en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

3.1 Exothermie du composite : Curing Thermal Monitoring

Dans cette expérience l'évolution de la température dans des plaques composites constituées de différents renforts est mesurée. L'objectif de cette partie est de tendre vers une observation proche de la réalité industrielle et d'obtenir un premier aperçu de l'influence des fibres naturelles sur la cinétique de réticulation. Elle permet de voir au cours du temps les variations de température à différentes positions dans la plaque. Les plaques de références sont la résine pure (GP) et la résine renforcée par des fibres de verre (GP/GF). L'influence des fibres naturelles a été évaluée par l'étude de plaques avec fibres de lin humides (GP/FF10%) et avec des fibres sèches (GP/FF0%).

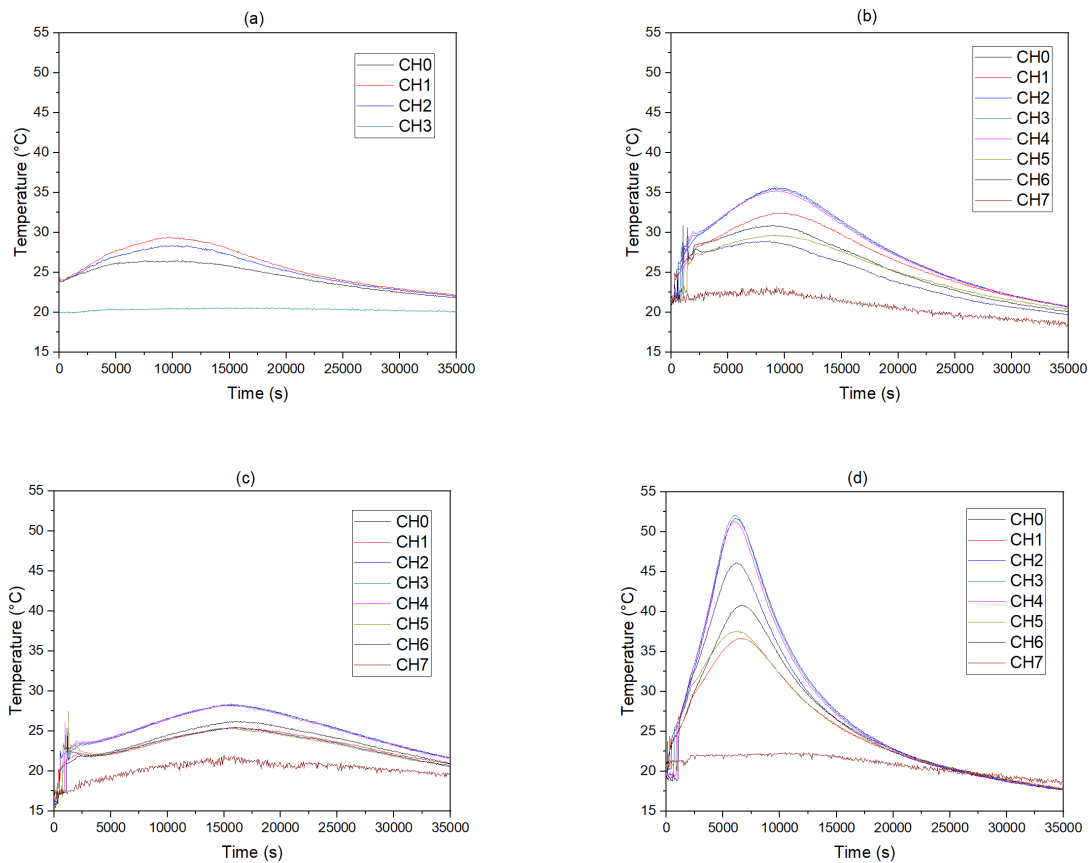


FIGURE 3.1 – Évolution de la température dans les plaques de résine pure GP (a), composite à fibres de verre GP/GF (b), composite à fibres de lin sèches GP/FF0% (c) et composite à fibres de lin humides GP/FF10% (d) pendant leur mise en forme

Dans cette expérience 7 sondes de température (CH0 à CH7) sont placées dans l'épaisseur de la plaque pendant l'imprégnation des plis (voir paragraphe 2.3.1). L'évolution de température est enregistrée pendant 35 000 s et permet d'obtenir les courbes présentées figure 3.1. La première observation commune à toutes les plaques est que la température varie selon la position du thermocouple dans l'épaisseur (figure 3.1b,c,d). En effet les sondes proches des plis extérieurs des plaques ainsi que celles placées sur les bords des plis présentent une évolution de température plus faible que celles placées au milieu du composite. Cet effet est dû aux échanges thermiques avec les milieux environnants du composite c'est-à-dire l'air et le moule. Les courbes de température en fonction du temps présentent toutes la même allure en forme de cloche. Ces courbes présentent également du bruit dans la région 0 à 2000 s, ce bruit correspond au positionnement des sondes entre les plis de renfort pendant la mise en forme du composite. Le pic de température de ces courbes est appelé pour cette expérience *pic exothermique* et indique le moment auquel l'exothermie de la réaction de réticulation est la plus forte. L'échantillon de résine pure (GP) présente un pic exothermique d'environ 35 °C et est atteint à 10 000 s (figure 3.1a). Les valeurs de temps au pic exothermique du composite à fibre de verre (GP/GF) sont similaires à celle de la plaque de résine pure (figure 3.1b). Ceci vient appuyer que l'utilisation de fibre de verre en tant que renfort de référence est pertinente puisque celles-ci n'interagissent pas avec la résine pendant la réticulation. En revanche l'ajout de fibres de lin sèches modifie cette tendance. La figure 3.1c montre que la valeur de température au pic exothermique diminue avec la présence de fibres de lin sèches (28 °C). Le temps pour parvenir à ce pic quant à lui s'allonge de 50% par rapport à la référence puisqu'il

atteint 16 000 s. En revanche l'ajout de fibres contenant une teneur en eau massique de 10% (GP/FF10%) provoque une réticulation différente. La figure 3.1d présente l'évolution de température la plus importante. En effet le pic exothermique pendant la réticulation est de 56 °C et il est atteint à 5000 s soit deux fois plus rapidement que le composite de référence (GP/GF) et le mélange pur (GP). La variable ici par rapport aux autres échantillons est la quantité d'eau que contiennent les fibres, soit 10% de leur masse. Cette quantité d'eau semble être majoritairement responsable de l'accélération de la cinétique de réticulation. Plusieurs auteurs ont déjà montré que l'eau pouvait influencer la cinétique de réticulation de systèmes époxy-amine [82][77]. Plus précisément Choi et al. ont montré qu'en dessous de 2% d'eau en masse par rapport à la quantité de résine, la réticulation est accélérée de façon significative [81]. Or la quantité d'eau présente dans un composite avec un taux volumique de fibres naturelles de 30% contenant 10% d'eau est d'environ 6% de la masse de résine. De cette information deux questions se posent alors :

- quelle quantité d'eau peut s'échapper des fibres pour participer à la réaction de réticulation ?
- quelles sont les conséquences d'une réticulation accélérée par tant d'eau ?

Avant de tenter de répondre à ces questions il est nécessaire d'anticiper une interrogation que le lecteur peut avoir eu dans le paragraphe précédent : est-ce que les échanges thermiques avec les milieux peuvent avoir une influence sur la réticulation ?

3.1.1 Échanges thermiques avec les milieux

Les résultats présentés dans la partie précédente ont montré que le champ de température au sein du matériau composite n'est pas homogène, et que l'intensité de ce champ varie en fonction de la composition du composite. Une hypothèse avancée pouvant expliquer cette différence serait liée à un comportement thermique différent suivant la composition du matériau composite. En effet, les conductivités et les capacités thermiques des fibres de lin et de verre sont différentes (partie 2.2.3), surtout pour la conductivité thermique ($0,43 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) du matériau composite Epoxy-30% vol. fibre de verre qui est environ trois fois supérieure à celle des matériaux renforcés par des fibres de lin (environ 0,15). On peut noter que la présence d'eau, dans la gamme étudiée ici, a une influence assez faible.

Les figures 3.2 et 3.3 donnent la répartition du champ de température au bout de 10 000 s et au bout de 36 000 s. On observe que la température diffuse assez peu dans la table support et reste concentrée dans le matériau composite, ceci est parfaitement expliqué par le caractère isolant et le volume plus important du bois constituant le moule et la table support. La figure 3.1.1 montre l'évolution temporelle de la température de 2 points du matériau composite, le point central à gauche et le point milieu à droite, pour les 3 matériaux composites. Le point central est défini comme le point au milieu du volume de composite. Le point milieu est défini comme le point au milieu du pli supérieur du composite. Il ressort assez nettement que la nature du matériau a une influence très faible, voire nulle, sur l'évolution et la répartition du champ de température. Ce résultat peut s'expliquer assez facilement à partir des propriétés matériaux homogénéisés utilisées dans le modèle éléments finis (voir chapitre 2). Les différences de capacité thermique massique sont compensées par les différences de masse volumique, et ce qui définit au final l'évolution de la température dans une structure est le produit des caractéristiques matériaux: capacité thermique massique * masse volumique. La conductivité thermique trois fois plus importante du composite renforcé par des fibres de verre a un rôle mineur car

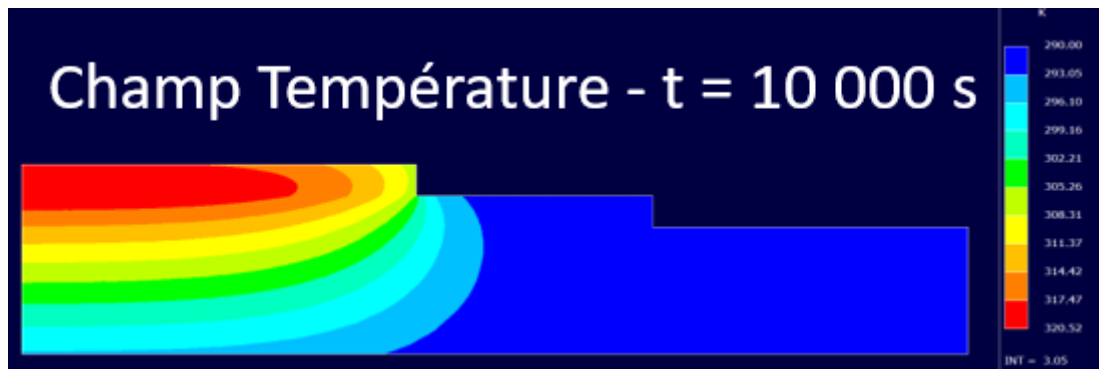


FIGURE 3.2 – Répartition du champ de température dans le matériau et dans le support à $t = 10000\text{s}$

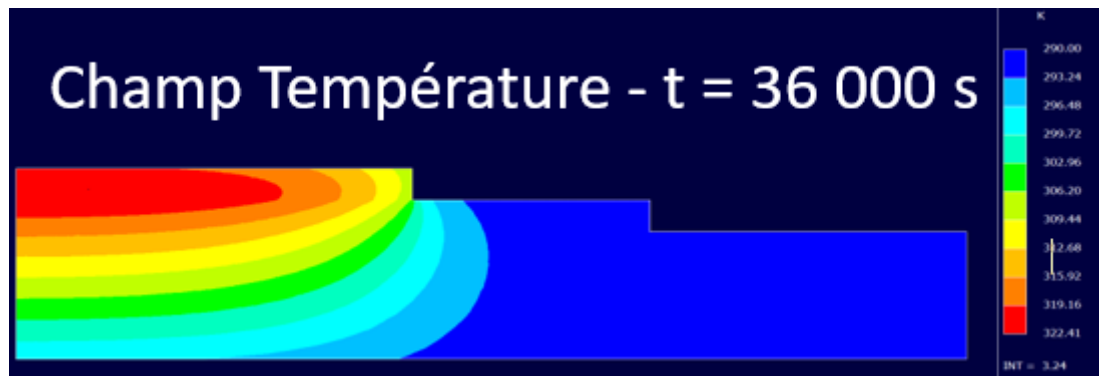


FIGURE 3.3 – Répartition du champ de température dans le matériau et dans le support à $t = 36000\text{s}$

le matériau du moule et de la table support est en bois avec un comportement isolant, ce qui limite le pompage thermique et le refroidissement du matériau composite. On retrouve cependant une légère différence de comportement au niveau de la surface supérieure du composite (point milieu), où le composite renforcé par des fibres de verre montre une température de surface inférieure de 3 K à celle des composites renforcés par des fibres de lin sèches ou humides, ceci est dû à une meilleure conductivité thermique qui permet de transporter la chaleur émise au cœur du matériau vers la surface supérieure soumise au potentiel dissipatif de la convection naturelle de l'air ambiant. Au final, cette étude par simulation du champ de température au sein du composite lors de la réticulation, avec des hypothèses simplificatrices, nous permet de conclure que le comportement thermique intrinsèque des matériaux composites, qu'ils soient renforcés par fibres de verres, de lin sèches ou de lin humides, n'est pas responsable de la différence des champs de température observée expérimentalement.

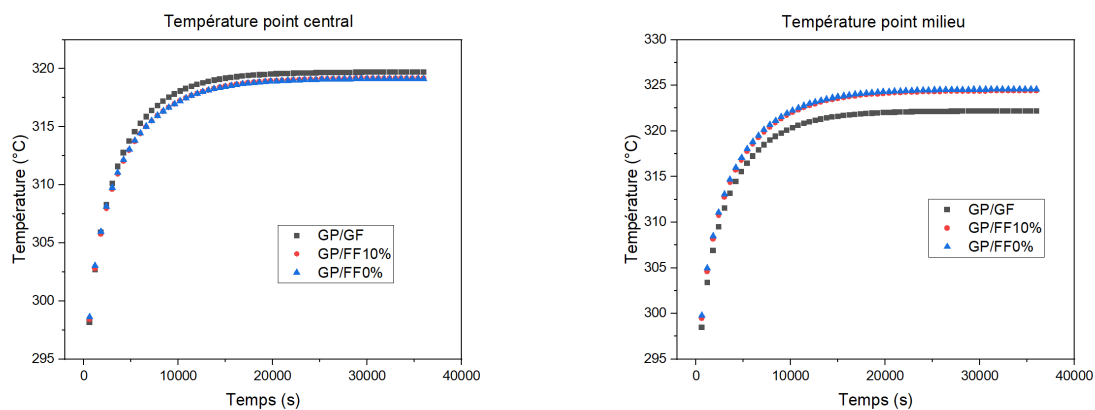


FIGURE 3.4 – Variation de l'évolution de la température en fonction du type de renfort pour le point central (à gauche) et pour le point milieu (à droite)

3.2 Suivi de la réactivité en fonction de la quantité d'eau

Les résultats présentés dans la partie *Curing Thermal Monitoring* mettent en évidence que la présence d'eau dans les fibres influence la cinétique de réticulation de façon significative et soulèvent deux questions : quelle quantité d'eau peut s'échapper des fibres pour participer à la réaction de réticulation et quelles peuvent en être les conséquences ? Des essais ont été menés afin d'observer l'impact de la quantité d'eau présente dans les fibres sur l'exothermie de la réaction de réticulation d'un mélange époxy-amine. Dans cet essai la réactivité d'un volume de mélange précurseur / durcisseur est étudiée à travers la mesure de la température. L'objectif de cette partie est de mesurer l'impact de la proportion d'eau contenue dans les fibres de lin sur la réactivité de la résine.

Lors de la fabrication d'une plaque composite avec un taux de fibre volumique de 30% dont les renforts en lin ont une teneur en eau de 10 %, il est difficile de savoir quelle quantité d'eau peut sortir des fibres et participer à la réaction de réticulation. Pour avoir un meilleur aperçu de cette contribution, l'évolution de la température dans des mélanges précurseur époxyde / durcisseur non réticulés contenant différentes quantités d'eau a été mesurée. Le tableau 3.1 présente la quantité d'eau maximale que pourraient relâcher des fibres de lin avec des teneurs en eau massique de 10, 5, 2,5, 1, 0,5 et 0,25 % dans des composites ayant un taux de fibre volumique de 30%.

quantité eau fibre (%)	masses d'eau (g)	quantité eau composite (%)
10	3,23	5,9
5	1,62	2,9
2,5	0,81	1,5
1	0,32	0,6
0,5	0,16	0,3
0,25	0,08	0,15

TABLEAU 3.1 – Quantité d'eau calculée pour un mélange de résine polyépoxyde de 55 g

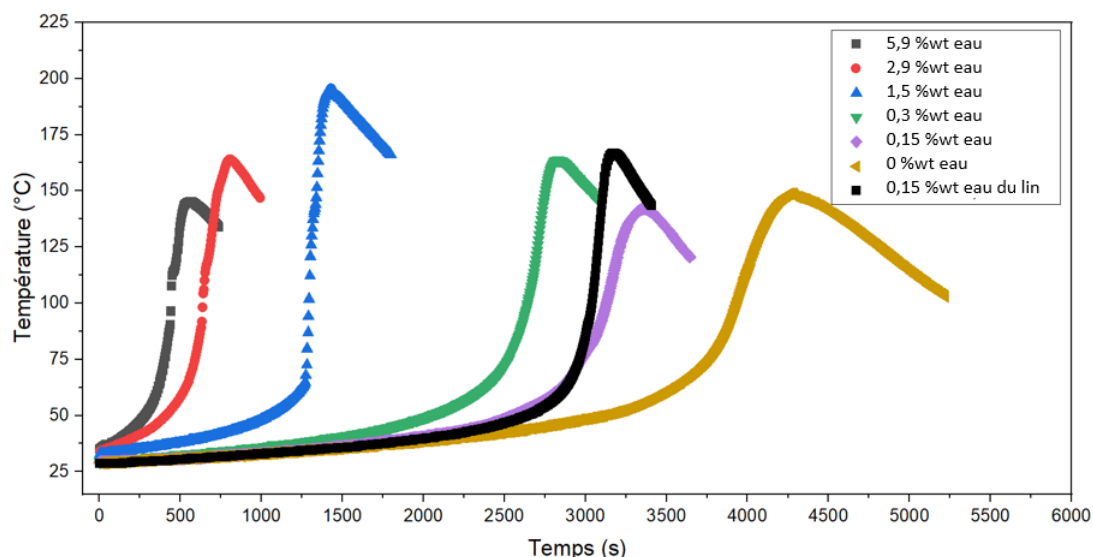


FIGURE 3.5 – Evolution de la température en fonction du temps lors de la réticulation pour des systèmes époxy-amine avec différentes teneurs en eau

L'ajout d'eau dans le mélange de polyépoxyde provoque dans un premier temps une réduction du temps de gel par accélération de la réaction de réticulation. Dans un second temps les résultats montrent que l'exothermie de la réaction de réticulation augmente avec la quantité d'eau dans le mélange jusqu'à atteindre un maximum de 200 °C à environ 1,5% wt de teneur en eau. Ensuite une diminution de cette valeur de pic exothermique est observable lorsque la teneur en eau augmente (figure 3.5). Cependant l'accélération continue avec l'augmentation de la quantité d'eau. La diminution de l'exothermie est due à l'excès d'eau dans le mélange qui consomme la chaleur émise pour évaporer les molécules d'eau. L'évaporation de l'eau due à la montée en température est responsable d'une réticulation désordonnée. En effet le mélange réticulé d'un polyépoxyde contaminé par de l'eau présente de nombreuses bulles de gaz (figure 3.6). Dès la plus petite quantité d'eau introduite (0,15% wt) la formation de bulles de gaz est observée. Il s'agit du résultat de l'évaporation des molécules d'eau lors de la montée en température de la résine. Quand cette quantité d'eau introduite augmente, la présence de bulles de gaz devient de plus en plus abondante jusqu'à même déstructurer complètement le polymère final. Cette expérience vient mettre en évidence qu'au delà des modifications cinétiques, la présence d'une quantité d'eau supérieure à 0,5% wt a des conséquences non négligeables sur la qualité du polymère final notamment d'un point de vue structural.

L'étude précédente sur l'évolution de la température dans les composites mesurées en CTM a montré que les composites à fibre naturelle pouvaient contenir jusqu'à 6% d'eau en masse. Les observations de la figure 3.5 montrent que si une telle quantité d'eau participait à la réaction de réticulation, il y aurait une réduction du temps de gel d'environ 80 à 90% ainsi que des modifications structurales importantes et irréversibles.

Pour faire le lien avec l'étude réalisée en CTM il serait intéressant d'incorporer des fibres de lin humides au mélange époxy-amine. Cependant cette incorporation est difficilement envisageable avec ce type d'expérience. Pour atteindre un taux de fibre de 30% une compaction des renforts est nécessaire lors de la mise en forme (notamment grâce à la mise sous vide). Néanmoins il a été possible d'incorporer des fibres de lin courtes ayant une teneur en eau de 10% dans la même quantité de résine que celle utilisée précédemment c'est-à-dire 55 g. Ce mélange résine / fibre représentait un composite à 1% de taux de fibre volumique soit une quantité d'eau potentiellement amenée par les fibres de 0,3% de la masse de résine. Le résultat de ce mélange montre une accélération de la réticulation

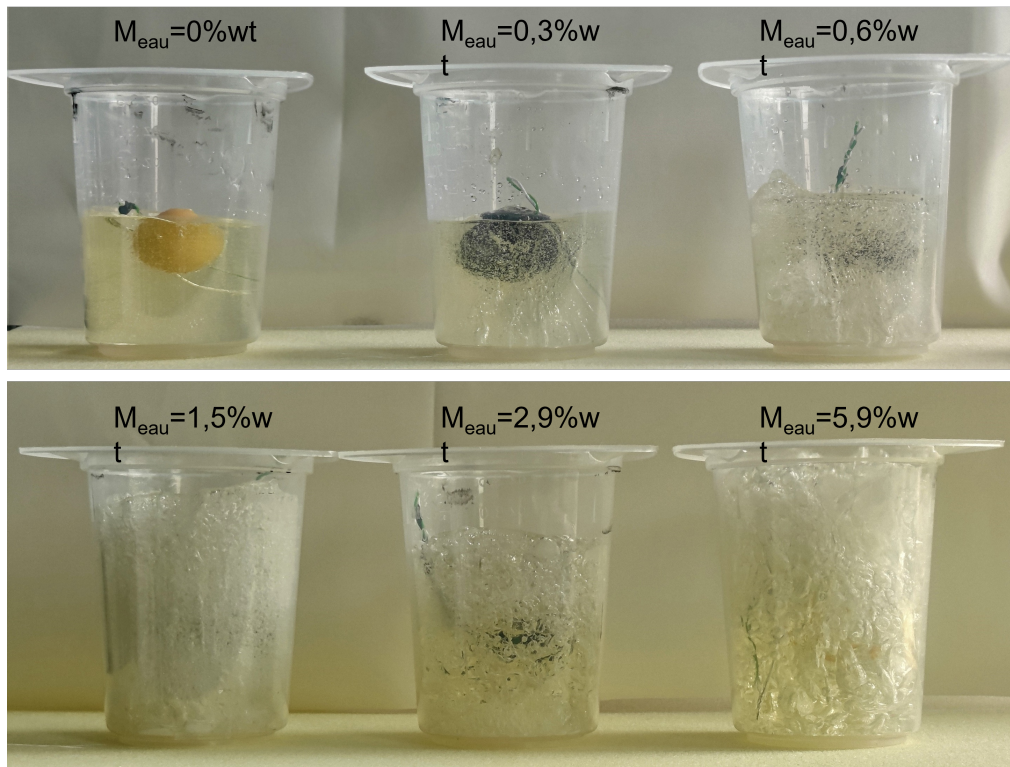


FIGURE 3.6 – Etat du mélange époxy-amine après réticulation avec différentes quantités d'eau

par rapport à un mélange de résine pure (figure 3.5). Le tracé exothermique de ce mélange montre une courbe se situant entre l'échantillon avec 0,3%wt de teneur en eau et l'échantillon avec 0,15%wt de teneur en eau. La quantité totale d'eau contenue dans les fibres n'a pas interagi avec le mélange de résine. Néanmoins il est possible d'estimer que de ces fibres une quantité d'eau comprise entre 0,15 et 0,3%wt a participé à la réaction de réticulation.

La figure 3.7 montre l'évolution de la réticulation d'une résine contenant 6%wt d'eau en fonction du temps. Le dégagement de chaleur est tel que la résine passe d'un aspect de liquide visqueux à un aspect mousseux au terme de seulement 400 secondes. Le résultat final présente une forme de mousse infusible et irréversible. L'étude menée avec le suivi de température dans le mélange permet de confirmer les conclusions apportées par d'autres auteurs sur l'effet de la quantité d'eau dans un système époxy-amine : la présence d'eau dans le système accélère significativement la réaction en dessous de 2%wt [82][77][83]. En revanche au delà de ces 2%, des pertes de propriétés mécaniques sont observées et cela s'explique majoritairement par la formation de bulles de gaz et donc de porosités. Toutefois, Chen et al. ont montré aussi qu'une faible quantité d'eau pouvait être un atout industriel afin augmenter les rythmes de production et que la présence d'eau pouvait augmenter certaines propriétés mécaniques [81].

3.3 Suivi cinétique dynamique : DSC

Dans cette partie nous nous proposons de changer d'échelle d'observation en réalisant une étude calorimétrique. Les échantillons analysés sont la résine pure (GP), un composite à fibres de verre (GP/GF), un composite à fibres de lin sèches (GP/FF0%) et un composite à fibres de lin humides (GP/FF10%). L'analyse différentielle à balayage permet d'évaluer la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par un échantillon lorsqu'il est soumis à une

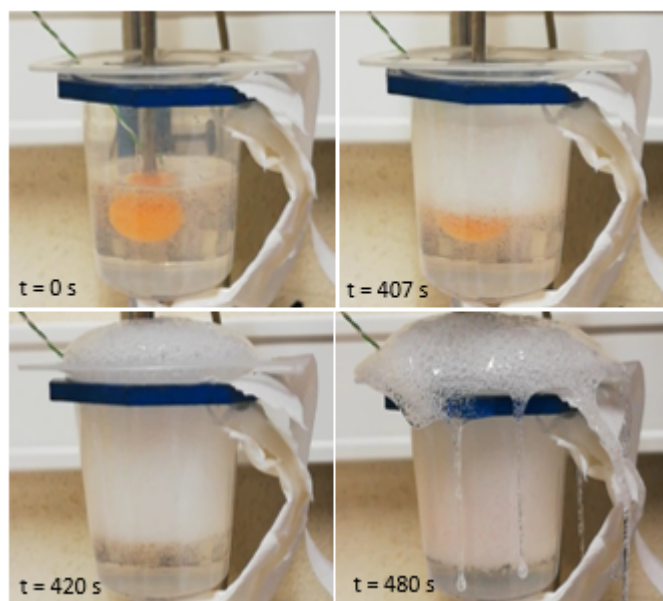


FIGURE 3.7 – Effet de la présence de 6% d'eau dans un mélange de résine polyépoxyde (GP)

rampe de température. Cet instrument constitue un moyen pertinent de caractériser le phénomène exothermique de réticulation. L'objectif ici est de montrer l'influence des fibres naturelles sur le dégagement de chaleur engendré par la réaction de réticulation.

3.3.1 Suivi de la réticulation en calorimétrie

Les thermogrammes des échantillons de résine pure (GP), de résine renforcée par des fibres de verre (GP/GF), de résine renforcée par des fibres de lin avec une teneur en eau de 0%wt (GP/FF0%) et de résine renforcée par des fibre de lin avec une teneur en eau de 10%wt (GP/FF10%) sont présentés figure 3.8.

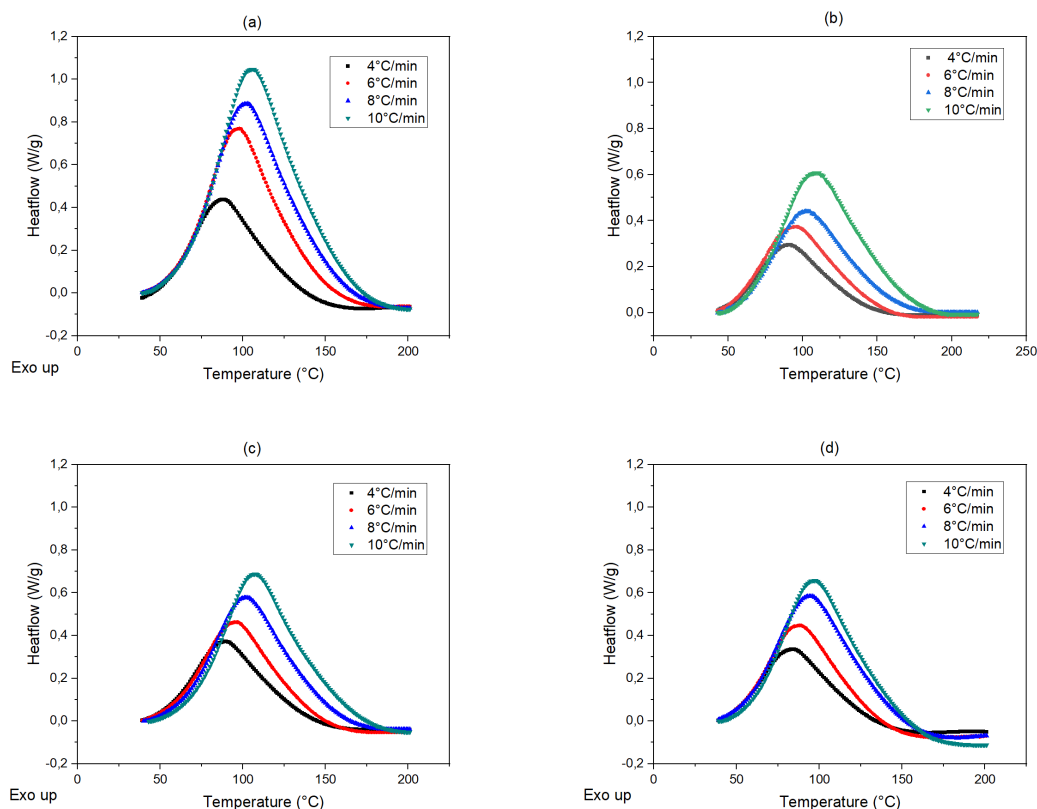


FIGURE 3.8 – Thermogrammes DSC des échantillons GP (a), GP/GF (b), GP/FF0% (c) and GP/FF10% (d)

La première observation est que les variations d'enthalpie mesurées ne sont pas du même ordre de grandeur pour un échantillon de résine pure (GP) que pour des échantillons contenant des fibres (GP/GF, GP/FF0% et GP/FF10%). Les fibres de verre et de lin ayant des capacités thermiques massiques propres, une partie de la chaleur dégagée par la réaction est absorbée par les fibres présentes. Ces courbes, qui correspondent à l'exothermie de la réaction de réticulation, permettent de déterminer deux valeurs caractéristiques : T_{onset} correspondant au début de l'exothermie et T_{pic} correspondant au maximum de l'exothermie. Le tableau 3.2 fournit ces valeurs pour chaque type d'échantillons selon plusieurs rampes de température (4, 6, 8, 10 °C/min). Pour chaque échantillon, la valeur de T_{pic} se décale vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. Ce phénomène est caractéristique des systèmes époxy-amine. A cause de la faible conductivité thermique du polymère, la chaleur met plus de temps à être transférée dans l'échantillon. Ainsi, à des vitesses de chauffage plus faibles, le début de la réticulation est détecté à des températures plus basses réduisant ainsi les valeurs de T_{onset} et T_{pic} [75][72]. Si l'on tient compte des écart-types pour les valeurs de T_{onset} et T_{pic} on peut constater que la présence de fibres de verre (GP/GF) ou de fibres de lin sèches (GP/FF0%) a peu d'impact sur l'exothermie de la résine pure. En revanche l'ajout de fibres de lin humides (GP/FF10%) diminue ces valeurs. Pour chaque rampe de température appliquée, le composite GP/FF10% montre des valeurs de T_{onset} et T_{pic} inférieures aux autres échantillons indiquant que la réaction commence plus tôt et atteint son maximum d'exothermie plus rapidement. Cette observation peut également être réalisée à partir du graphique montrant la vitesse de conversion en fonction de la température (figure 3.9).

Échantillon	T_{onset} (°C)	T_{pic} (°C)	Enthalpie (J·g ⁻¹)
$\beta = 4\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$			
GP	54 ± 3	90 ± 3	404 ± 16
GP/GF	53 ± 2	89 ± 3	234 ± 9
GP/FF 0 %	53 ± 1	90 ± 1	303 ± 17
GP/FF 10 %	46 ± 2	83 ± 1	224 ± 55
$\beta = 6\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$			
GP	59 ± 1	98 ± 1	408 ± 11
GP/GF	57 ± 1	95 ± 1	215 ± 17
GP/FF 0 %	57 ± 1	96 ± 1	280 ± 15
GP/FF 10 %	50 ± 1	89 ± 1	256 ± 11
$\beta = 8\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$			
GP	64 ± 2	104 ± 1	412 ± 19
GP/GF	60 ± 2	100 ± 2	224 ± 37
GP/FF 0 %	62 ± 1	103 ± 1	245 ± 4
GP/FF 10 %	54 ± 3	96 ± 1	282 ± 75
$\beta = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$			
GP	66 ± 1	107 ± 1	405 ± 25
GP/GF	63 ± 1	105 ± 2	252 ± 54
GP/FF 0 %	67 ± 1	109 ± 1	241 ± 28
GP/FF 10 %	58 ± 1	98 ± 1	228 ± 24

TABLEAU 3.2 – Valeurs de T_{onset} , T_{pic} et d'enthalpie pour la résine pure et ses composites (prise en compte de la masse de résine uniquement)

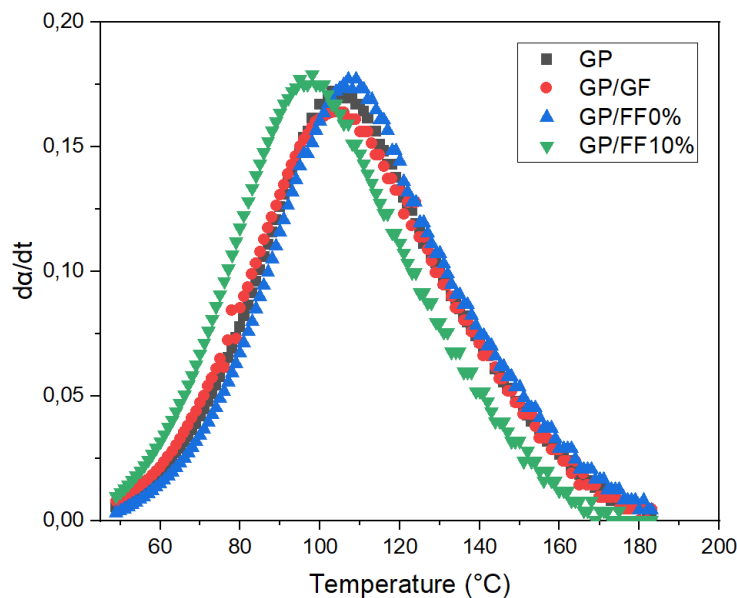


FIGURE 3.9 – Vitesse de réticulation en fonction de la température pour un essai dynamique à $\beta = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$

Dans cette figure, la vitesse de conversion à $\beta = 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les différents échantillons est calculée. Il est mis en avant que lorsque les fibres de lin incorporées à la résine contiennent de l'eau la vitesse de conversion augmente à des températures plus basses

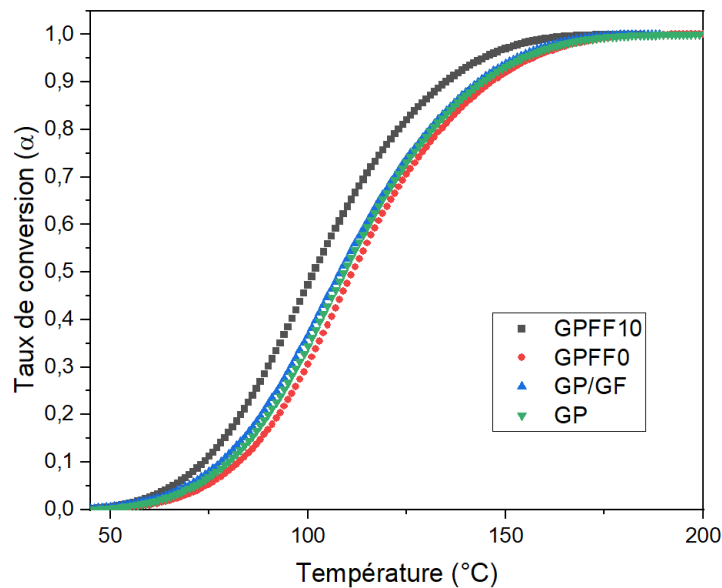


FIGURE 3.10 – Taux de conversion en fonction de la température pour différents échantillons pour un essai dynamique à $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

donc plus rapidement.

L'évolution du taux de conversion en fonction des différents types d'échantillon à une rampe de température $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est montrée figure 3.10. L'allure de ces courbes témoignent du caractère auto-catalytique de la réaction de réticulation [145]. Grâce à cette représentation graphique, il est mis en avant que les échantillons GP et GP/GF ont une cinétique de réticulation très similaire voire identique lorsqu'ils sont soumis à une rampe de température. En revanche pour la courbe de l'échantillon contenant des fibres de lin sèches (GP/FF0%) l'évolution du taux de réticulation est plus lente. À l'inverse, quand la résine contient des fibres de lin humides (GP/FF10%) la courbe est décalée vers des températures plus basses montrant à nouveau que la présence d'eau dans ces fibres accélère la cinétique de réticulation. Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes mis en jeu, une étude sur l'évolution de l'énergie d'activation au cours de la réaction a été réalisée.

3.4 Étude de l'énergie d'activation

La détermination de l'énergie d'activation est estimée comme un paramètre clé de l'étude cinétique d'une réaction chimique par de nombreux auteurs [56][67][146][147]. Toutefois le mécanisme de réticulation d'un système époxy amine est multiréactionnel et comporte plusieurs étapes ayant des énergies d'activation propres [46]. Déterminer ces énergies individuellement reviendrait à déterminer les paramètres cinétiques appartenant à un modèle cinétique comme par exemple celui de Kamal et Sourour [148] ou Smith et Horie [149]. L'estimation de ces paramètres demande des équipements spécifiques auxquels nous n'avons pas accès. Nous avons donc choisi d'utiliser une méthode isoconversionnelle. Cette approche est basée sur des résultats expérimentaux et permet de s'affranchir de la détermination des nombreux paramètres cinétiques ainsi que du modèle. L'énergie d'activation mesurée ici est dite apparente puisqu'elle est calculée pour l'ensemble de la réticulation

toutefois celle-ci peut varier en fonction du taux de conversion selon la méthode utilisée. Cette énergie d'activation apparente a été calculée pour chaque type d'échantillon (GP, GP/GF, GP/FF0% et GP/FF10%) selon 3 méthodes isoconversionnelle différentes.

3.4.1 Première approche: Méthode de Kissinger

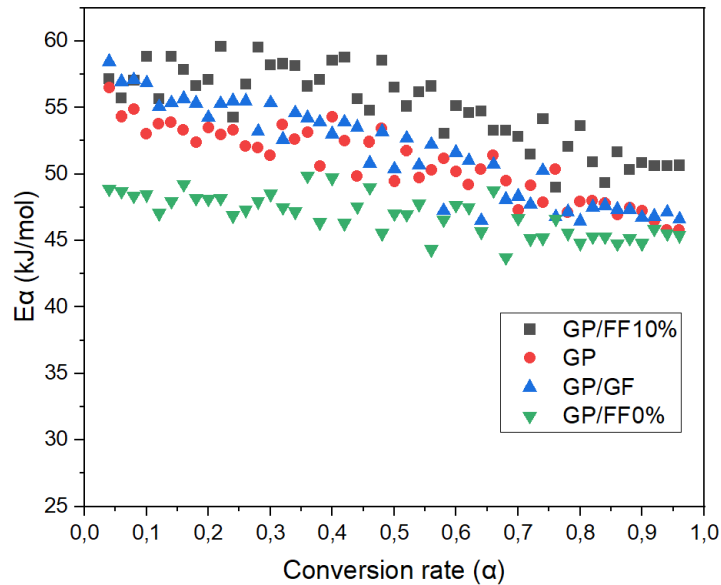
La méthode de Kissinger permet de fournir une unique valeur de E_α qui varie selon le type d'échantillon étudié. Elle définit E_α à partir de plusieurs vitesses de chauffage, indépendantes de l'ordre de réaction, où les paramètres cinétiques sont évalués par les variations de T_{pic} dues aux vitesses de chauffage appliquées β , en supposant que la vitesse de réaction à conversion constante dépend uniquement de la température. Ainsi ce modèle suppose que l'énergie d'activation E_α est constante durant tout le processus de réticulation [150]. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.3. Les valeurs de E_α pour les échantillons GP, GP/GF sont proches (respectivement 38,7 kJ/mol, 38,9 kJ/mol). La valeur de E_α la plus élevée est obtenue pour l'échantillon avec des fibres de lin humides (GP/FF10%) avec 39,8 kJ/mol tandis que la valeur la plus faible est obtenue pour le composite avec des fibres de lin sèches (GP/FF0%) avec 32,3 kJ/mol. Il a été montré précédemment que la présence de fibres humides dans le composite accélérerait le phénomène de réticulation. Cet effet a été associé à un effet catalytique de l'eau sur la cinétique de réticulation du système époxy-amine. D'autres auteurs ont montré que pour des systèmes catalysés, les valeurs d'énergie d'activation obtenues sont plus faibles [86][87][151]. Ainsi on s'attendait à voir les valeurs d'énergie d'activation diminuer pour le composite à fibres humides puisque la réaction semble facilitée par la présence d'eau. Dans le cas présent on observe un comportement inverse. Le composite présentant la réticulation la plus rapide (GP/FF10%) montre une valeur moyenne d'énergie d'activation plus élevée que celle de la résine pure (GP) et des autres composites (GP/GF et GP/FF0%). Cependant il est connu que les valeurs de E_α varient avec le taux de conversion de la réaction de réticulation et que ces variations dépendent également du type d'échantillon analysé. Afin d'approfondir cette réflexion, des méthodes isoconversionnelles qui permettent de déterminer la variation de E_α en fonction du taux de conversion ont été testées. Le choix s'est porté sur les méthodes de Friedman et de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

Echantillon	E_α (kJ·mol ⁻¹)	r^2
GP	38,7	0,994
GP/GF	38,9	0,988
GP/FF0%	32,3	0,985
GP/FF10%	39,8	0,979

TABLEAU 3.3 – Énergie d'activation des différents systèmes calculés avec la méthode de Kissinger

3.4.2 Dépendance de E_α à α

Les valeurs de E_α et les coefficients de corrélation associés selon les méthodes Friedman et KAS sont présentés dans les tableaux 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7. Une estimation du facteur pré-exponentiel A a également été réalisée à partir des valeurs d'ordonnées à l'origine des régressions linéaires de l'estimation de E_α . Puisque dans cette étude l'expression du modèle cinétique $f(\alpha)$ n'est pas déterminé, ces estimations prennent la forme de $\ln(A_\alpha f(\alpha))$ pour la méthode Friedman et la forme de $\ln(A_\alpha/f(\alpha))$ pour la méthode KAS (avec $f(\alpha)$ la fonction cinétique). Les valeurs présentées ici sont des moyennes de trois lots d'échan-

FIGURE 3.11 – Évolution de E_α en fonction de α selon la méthode Friedman

tillons. Le tracé de E_α en fonction du taux de conversion par la méthode Friedman montre une dispersion importante des valeurs de E_α . Néanmoins une diminution générale des valeurs de E_α avec l'augmentation de α est observée. Cette tendance est due au fait que le mécanisme de réticulation, jusqu'alors contrôlé par les réactions chimiques, devient contrôlé par la diffusion. Cet effet diminue la valeur d'énergie d'activation au cours de la réaction comme l'ont montré d'autres auteurs [152][153][154]. Les échantillons contenant des fibres de lin humides (GP/FF10%) possèdent les valeurs d'énergie d'activation les plus élevées tandis que les échantillons contenant des fibres de lin sèches (GP/FF0%) présentent les valeurs de E_α les plus faibles. Entre ces deux extrêmes, les valeurs de E_α pour la résine pure (GP) et la résine renforcées par des fibres de verre (GP/GF) sont similaires. La dispersion des valeurs observée est dû à une erreur relative induite par le calcul de la dérivée qui est propre à la méthode Friedman. Bien que cette erreur soit connue dans la littérature, l'utilisation de cette méthode dérivative permet d'avoir une première approche de l'évolution de E_α en fonction du taux de conversion. Néanmoins la tendance de l'impact de la présence de fibres naturelles est similaire à celle observée avec la méthode de Kissinger.

Une seconde méthode de détermination de l'énergie d'activation a été utilisée afin d'appuyer les résultats obtenus grâce à la méthode Friedman. Il s'agit de la méthode Kissinger Akahira Sunose (KAS). Les valeurs de E_α calculées par cette méthode sont présentées en figure 3.12. Dans un premier temps, l'allure particulière des courbes obtenues est en accord avec les travaux d'autres auteurs [147][154][85][155]. Dans un second temps les valeurs calculées pour la résine pure ($E_\alpha = 57,6 - 49,3$ kJ/mol) sont très proches de celles de systèmes époxy-amine obtenues dans d'autres travaux de recherche : Perrin et al. : $E_\alpha = 53,2 - 49,8$ kJ/mol [156]; Nguyen et al. : $E_\alpha = 55,6 - 50,5$ kJ/mol [38]. La figure 3.12 met en évidence la dépendance de l'énergie d'activation au taux de conversion. En analysant l'allure de la courbe et en comparant ces résultats avec ceux d'autres auteurs il est possible de déterminer les changements de mécanisme de la réaction de façon qualitative. Pour des taux de conversion compris entre 0 et 0,2, il s'agit de la mise en place du mécanisme auto-catalytique [85]. Ensuite, à partir d'un taux de conversion de

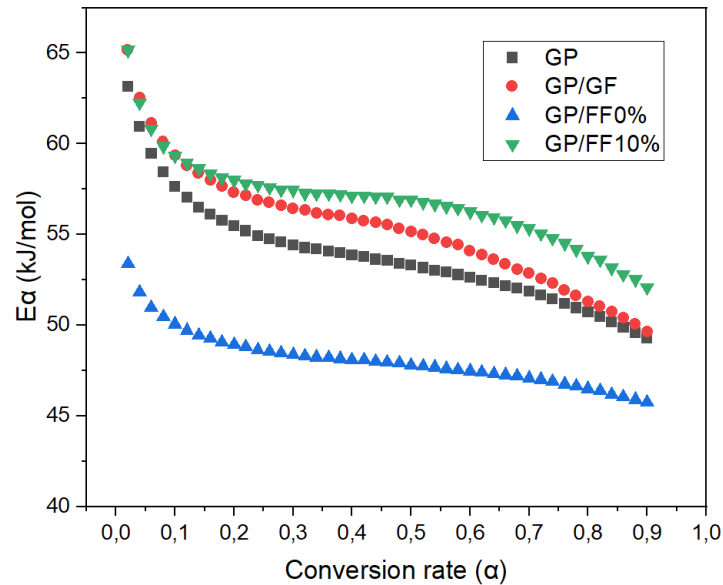


FIGURE 3.12 – Evolution de E_α en fonction de α selon la méthode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

0,6, la diminution des valeurs de E_α serait due au passage d'une réticulation contrôlée par les réactions chimiques à une réticulation contrôlée par la diffusion des espèces réactives [157]. Roudsari et al. rapportent que la dépendance de l'énergie d'activation au taux de conversion de la réaction est connue comme l'effet de compensation cinétique. Cet effet de compensation cinétique indique qu'il y a une étroite dépendance entre les paramètres cinétiques E_α et $\ln A$. Par définition, cet effet indique qu'une augmentation de E_α diminuant la vitesse de conversion serait partiellement ou complètement compensée par une augmentation de $\ln A$. De manière générale, les résultats des trois méthodes de calcul de l'énergie d'activation apparente montrent des variations similaires en fonction du type d'échantillon analysé. Les résultats concernant les échantillons de résine pure (GP) et du composite avec des fibres de verre (GP/GF) sont proches quelle que soit la méthode utilisée. Cette observation confirme à nouveau l'hypothèse que l'ajout de fibres de verre dans la résine polyépoxyde ne modifie pas sa cinétique de réticulation. Les valeurs d'énergie d'activation apparente les plus faibles sont associées aux composites contenant des fibres de lin sèches ($E_\alpha < 50$ kJ/mol). Ces calculs présentent tous une hausse de la valeur d'énergie d'activation apparente pour la réticulation du composite avec des fibres humides (GP/FF10%).

Methode Friedman				Methode KAS		
α	E_α (kJ·mol ⁻¹)	$\ln[A_\alpha f(\alpha)]$	r^2	E_α (kJ·mol ⁻¹)	$\ln[A_\alpha]/f(\alpha)$	r^2
0,1	53,006	15,458	0,9980	57,651	10,118	0,988
0,2	53,497	15,589	0,9956	55,485	8,799	0,990
0,3	51,417	14,781	0,9979	54,431	8,068	0,992
0,4	54,268	15,529	0,9972	53,852	7,570	0,993
0,5	49,452	13,715	0,9983	53,316	7,113	0,994
0,6	50,181	13,585	0,9996	52,637	6,609	0,995
0,7	47,268	12,215	0,9999	51,874	6,052	0,995
0,8	47,911	11,818	0,9970	50,710	5,314	0,994
0,9	47,211	10,691	0,9976	49,283	4,384	0,993

TABLEAU 3.4 – Valeur des paramètres cinétiques obtenus selon les méthodes Friedman et KAS pour la résine pure (GP)

Methode Friedman				Methode KAS		
α	E_α (kJ·mol ⁻¹)	$\ln[A_\alpha f(\alpha)]$	r^2	E_α (kJ·mol ⁻¹)	$\ln[A_\alpha]/f(\alpha)$	r^2
0,1	56,879	16,997	0,990	59,356	12,490	0,983
0,2	54,266	15,995	0,980	57,319	10,949	0,979
0,3	55,359	16,196	0,990	56,444	10,179	0,976
0,4	53,015	15,208	0,983	55,891	9,622	0,974
0,5	50,369	14,087	0,973	55,137	9,040	0,972
0,6	51,621	14,138	0,989	54,100	8,322	0,969
0,7	48,321	12,632	0,982	52,868	7,507	0,968
0,8	46,475	11,490	0,982	51,312	6,538	0,967
0,9	46,726	10,664	0,991	49,654	5,433	0,965

TABLEAU 3.5 – Valeur des paramètres cinétiques obtenus selon les méthodes Friedman et KAS pour la résine renforcée par des fibres de verre (GP/GF)

Methode Friedman				Methode KAS		
α	E_α (kJ·mol ⁻¹)	$\ln[A_\alpha f(\alpha)]$	r^2	E_α (kJ·mol ⁻¹)	$\ln[A_\alpha]/f(\alpha)$	r^2
0,1	48,458	14,029	0,992	50,058	7,546	0,987
0,2	48,120	13,869	0,992	48,939	6,642	0,988
0,3	48,514	13,940	0,989	48,386	6,109	0,988
0,4	49,715	14,193	0,990	48,083	5,725	0,987
0,5	47,050	13,134	0,984	47,801	5,372	0,986
0,6	47,658	12,992	0,992	47,476	5,003	0,984
0,7	46,699	12,290	0,988	47,091	4,589	0,982
0,8	44,790	11,227	0,989	46,503	4,058	0,979
0,9	44,790	10,384	0,987	45,758	3,371	0,975

TABLEAU 3.6 – Valeur des paramètres cinétiques obtenus selon les méthodes Friedman et KAS pour la résine renforcée par des fibres de lin sèches (GP/FF0%)

Methode Friedman				Methode KAS			
α	E_α (kJ·mol ⁻¹)	$\ln[A_\alpha f(\alpha)]$	r^2	E_α (kJ·mol ⁻¹)	$\ln[A_\alpha]/f(\alpha)$	r^2	
0,1	58,819	18,017	0,999	60,723	11,694	0,988	
0,2	57,119	17,320	0,997	59,484	10,660	0,991	
0,3	58,204	17,506	0,995	58,721	9,987	0,991	
0,4	58,542	17,387	0,995	58,303	9,500	0,991	
0,5	56,513	16,413	0,997	57,980	9,073	0,991	
0,6	55,130	15,566	0,988	57,557	8,611	0,990	
0,7	52,845	14,355	0,988	57,110	8,113	0,988	
0,8	53,612	13,980	0,990	56,609	7,538	0,986	
0,9	50,868	12,199	0,983	56,327	6,897	0,983	

TABLEAU 3.7 – Valeur des paramètres cinétiques obtenus selon les méthodes Friedman et KAS pour la résine renforcée par des fibres de lin humides (GP/FF10%)

3.4.3 Variation de E_α avec le type d'échantillon

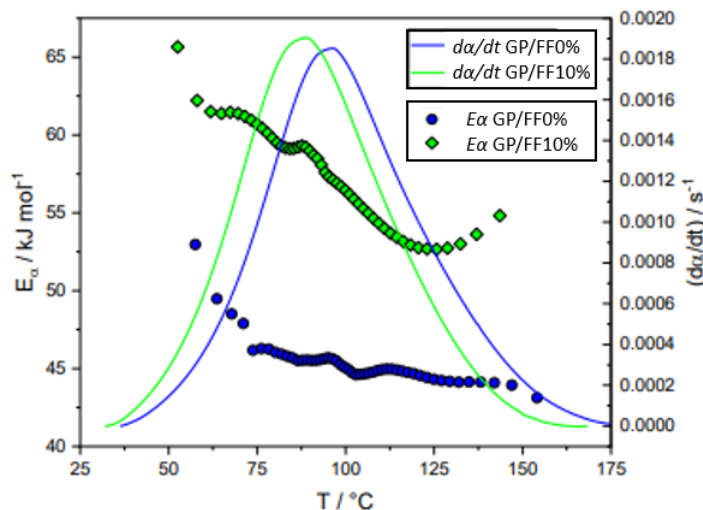


FIGURE 3.13 – Evolution de la vitesse de conversion $\frac{d\alpha}{dt}$ et de l'énergie d'activation E_α en fonction de la température

Les résultats obtenus par les différentes méthodes montrent tous la même tendance : la présence de fibres humides dans la résine augmente l'énergie d'activation. Sauf que cette tendance semble être en contradiction avec ce qui a été conclu à travers les expériences précédentes : la présence de fibres humides accélère la réticulation d'un système époxy-amine. En effet puisque que les échantillons GP/FF10% sont ceux qui réticulent le plus vite on s'attend à mesurer des énergies d'activation plus faibles que pour les autres échantillons. Toutefois cette affirmation repose sur le fait que le terme A de la loi d'Arrhenius est constant. Or dans le cas d'un système époxy-amine / fibres naturelles complexe il semble pertinent de considérer une variation importante de ce paramètre à la fois au cours de la réaction et à la fois en fonction du type de fibre utilisé. Afin d'en comprendre davantage, il faut comparer l'évolution de la vitesse de conversion $\frac{d\alpha}{dt}$ et l'énergie d'activation en fonction de la température pour les deux courbes extrêmes (GP/FF10% et GP/FF0%). Les résultats sont présentés en figure 3.13.

Dans la première partie de ce graphique E_α décroît quand $\frac{d\alpha}{dt}$ augmente ce qui est lo-

gique car la cinétique est contrôlée par les réactions chimiques qui sont auto-catalytiques. Dans la seconde partie du graphique, c'est-à-dire après le maximum de $\frac{d\alpha}{dt}$, la vitesse de conversion diminue, on pourrait alors s'attendre à voir E_α augmenter puisque la réaction semble plus difficile. Pourtant E_α continue de diminuer. Cette diminution est alors attribuée aux paramètres cinétique $\ln A$ et $f(\alpha)$. En effet, Menager et al. [158] observent un phénomène très similaire avec une résine dont la réticulation est la plus rapide et dont les valeurs d'énergies d'activations sont les plus élevées. L'explication fournie par les auteurs est d'ordre entropique et provient de l'augmentation des valeurs de $\ln A$. Le paramètre A représente le nombre de chocs efficaces, si le nombre de chocs efficaces augmente alors A augmente et donc $\ln A$. De plus, Menager et al. rapportent que A devient le paramètre cinétique dominant la vitesse de réaction quand la viscosité augmente fortement. Or il a été montré dans cette étude que la présence de fibres naturelles humides augmente fortement la réactivité de la réticulation dès les premiers instants amenant à la formation rapide d'un réseau tridimensionnel et donc à une viscosité plus importante. A ce moment, l'effet appelé "compensation cinétique" entre alors en jeu. Cet effet de compensation cinétique provient d'une dépendance entre E_α et $\ln A$. Si $\ln A$ augmente fortement alors E_α augmente également [159][75].

En synthèse, les études menées jusqu'à présent ont mis en avant plusieurs conséquences majeures de la présence de fibres de lin sur la réticulation du système époxy-amine. La première est que la présence de fibres humides augmente la vitesse de réticulation. Ensuite, la présence de fibres sèches inhibe la cinétique de réticulation amenant à une diminution de la réactivité de la résine. L'étude suivante porte sur une caractérisation cinétique de l'évolution du taux de conversion afin d'approfondir l'impact de la présence de fibre sur la formation du réseau tridimensionnel.

3.5 Suivi cinétique par spectroscopie infrarouge

Afin de compléter l'étude cinétique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour réaliser un suivi de la cinétique de réticulation du système époxy-amine. L'objectif est de mettre en évidence la perturbation de la formation du réseau tridimensionnel provoquée par la présence des fibres de lin pendant la réticulation. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les groupements chimiques d'un échantillon en détectant la vibration des liaisons covalentes qui le composent. Dans un premier temps une caractérisation de la résine époxy-amine et des composites est effectuée. Cela permet d'identifier les groupements fonctionnels de chaque échantillon. Dans un second temps, un suivi cinétique de la réticulation de la résine pure (GP) et des composites à fibres de lin (GP/FF0% et GP/FF10%) à travers la disparition des cycles époxy.

3.5.1 Identification du système époxy-amine

L'identification des groupements chimiques contenus dans un échantillon est une étape importante car elle permet de connaître précisément la nature de la résine. La figure 3.14 présente le spectre infrarouge d'un mélange époxy-amine avant la réticulation. Une correction de la ligne de base a été appliquée et permet l'amplification des bandes d'absorptions permettant une meilleure identification des groupements fonctionnels (notamment la bande d'absorption à 3000 cm^{-1}). Néanmoins, une correction différente a été appliquée à la figure 3.15 pour un meilleur rendu visuel des spectres avant / après réticulation. Les groupements correspondant aux différentes bandes d'absorption ont pu être identifiés

grâce à la littérature [160][161][162] et sont présentés dans le tableau 3.8. On peut distinguer les bandes d'absorption qui sont propres au précurseur époxy comme celles à 831 cm^{-1} (C-O-C), 915 cm^{-1} (C-O) et 3057 cm^{-1} (C=O). On retrouve également la vibration des doubles liaisons des cycles aromatiques à 1607 et 1580 cm^{-1} qui constituent le précurseur époxyde. La bande à 3500 cm^{-1} est significative de la présence de groupements R-OH. L'intensité de cette bande d'absorption pourrait varier à cause de la présence d'eau (H_2O) dans les fibres naturelles. De plus, le mécanisme de réticulation ouvre les cycles époxy créant ainsi des groupements R-OH. La présence de ces groupements peut contribuer à la variation de la bande d'absorption à 3500 cm^{-1} . Elle amène des modifications chimiques qui fournissent un spectre différent à l'état final du suivi cinétique. La bande d'absorption présente à 915 cm^{-1} a fortement diminué à cause de l'ouverture des cycles époxy (figure 3.15). Ce sont les variations d'intensité de cette bande d'absorption qui vont être utilisées pour suivre la cinétique de réticulation en spectroscopie infrarouge.

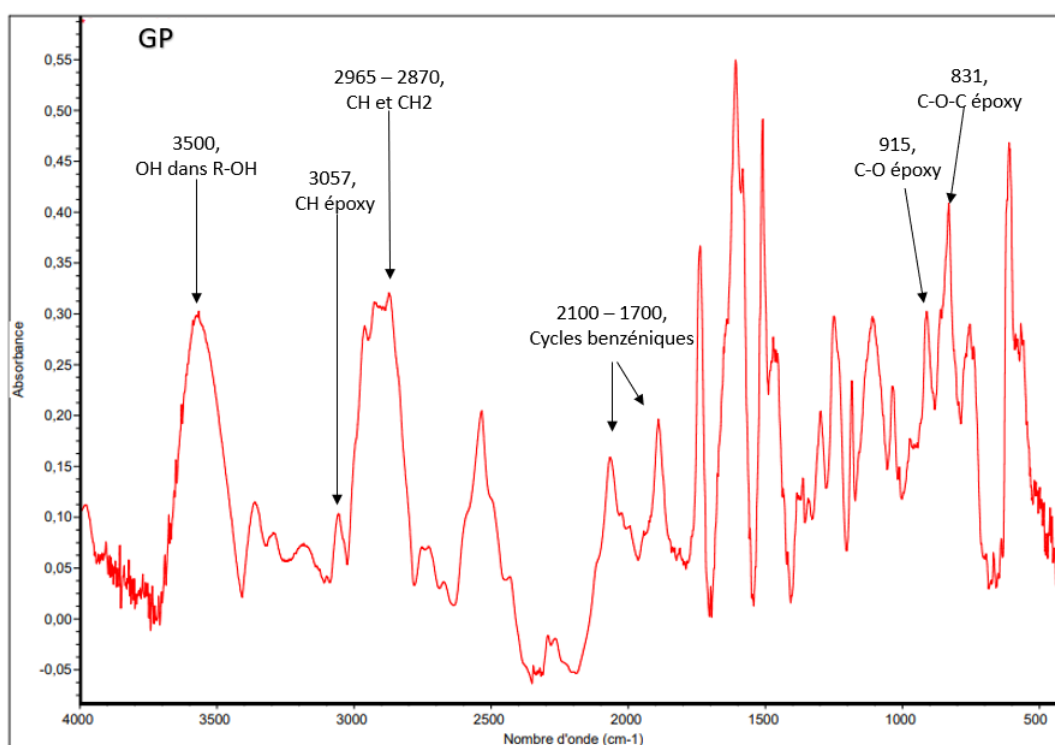


FIGURE 3.14 – Spectre infrarouge du mélange époxy-amine avant réticulation

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupe ou fonction	Vibration	Attribution
3500		$\nu(OH)$	Potentiellement des molécules d'eau dans le polyépoxyde avant la réticulation et ROH après le début de la réticulation
3054	Cycle oxirane	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	Vibration d'élongation asymétrique de $-\text{CH}_2-$ dans le cycle oxirane
2100-1700	Cycle benzéniques		Raies de combinaison des vibrations de déformation CH hors plan (CH wag)
1608	Cycle benzéniques	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Vibration quadratiques du cycle benzénique
1182	Cycle oxirane	$\nu_s(\text{COC})$	Vibration d'élongation en phase du cycle
915	Cycle oxirane	$\delta_{as}(\text{COC})$	Vibration de déformations antisymétriques dans le plan
831	Cycle oxirane	$\delta_s(\text{COC})$	Vibration de déformations symétriques dans le plan

TABLEAU 3.8 – Attribution des bandes caractéristiques du système époxy-amine étudié en FTIR en transmission

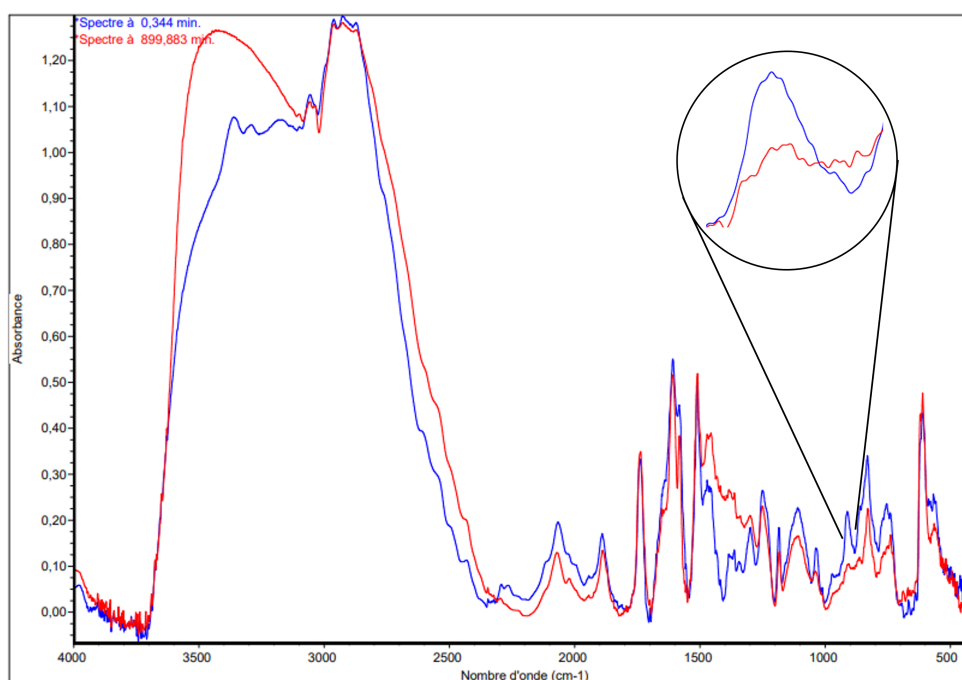


FIGURE 3.15 – Spectre infrarouge du mélange époxy-amine avant réticulation (bleu) et après réticulation (rouge) avec un zoom sur la disparition de la bande à 915 cm^{-1}

3.5.2 Analyse des fibres de lin

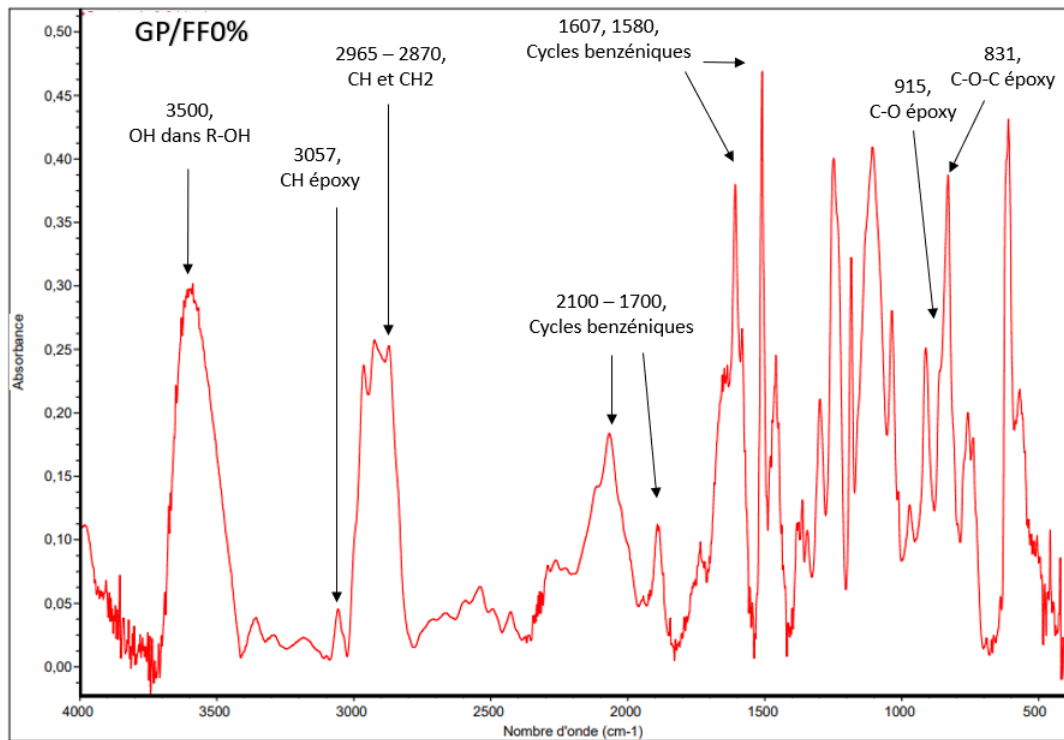


FIGURE 3.16 – Spectre infrarouge du mélange époxy-amine fibres de lin sèches (GP/FF0%) avant réticulation

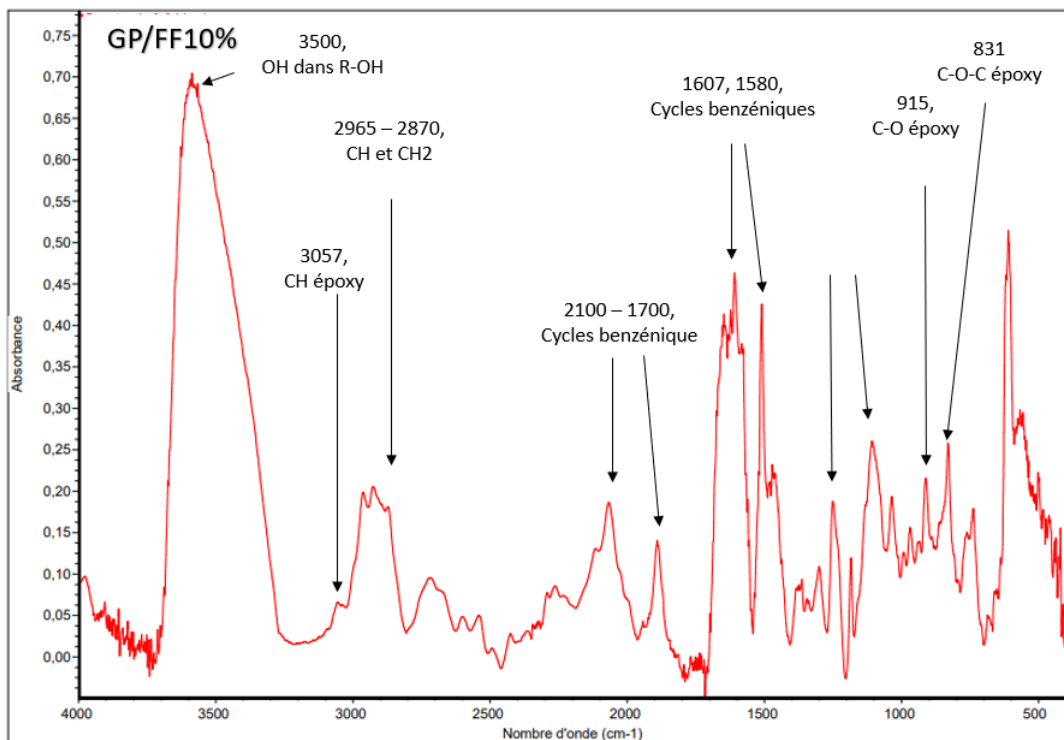


FIGURE 3.17 – Spectre infrarouge du mélange époxy-amine fibres de lin humides (GP/FF10%) avant réticulation

3.5.3 Suivi de l'évolution du taux de conversion

Pour le suivi de l'évolution du taux de conversion, le composite à fibres de verre utilisé jusqu'à présent comme référence n'a pas été utilisé. Les études menées précédemment ont montré qu'elles n'avaient pas d'influence sur la cinétique de réticulation du système époxy-amine permettant ainsi de se limiter à l'étude de la résine pure (GP) en tant que référence. Le suivi cinétique de cet échantillon a donc été comparé à ceux d'échantillons contenant des fibres de lin sèches (GP/FF0%) et d'échantillons contenant des fibres de lin humides (GP/FF10%). En se basant sur l'équation utilisée par Wang [163], une modification a été apportée pour prendre en considération le fait que la réticulation a déjà commencé pour les échantillons de résine pure (GP) et de résine à fibres de lin humides (GP/FF10%) avant le début de l'analyse. Nous avons considéré que la réticulation du composite à fibres de lin sèches n'a pas commencé avant le début de l'analyse car il présente la cinétique de réticulation la plus lente. Il sert donc de référence car il présente le rapport d'amplitude des bandes d'absorption 915 cm^{-1} et 1608 cm^{-1} le plus élevé indiquant une proportion initiale de fonctions époxy plus importante. Ces échantillons ont pu être comparés car la bande d'absorption de référence à 1608 cm^{-1} est présente sur le même monomère que celle à 915 cm^{-1} utilisée pour le suivi du taux de conversion. Le calcul du taux de conversion se fait alors par l'équation 3.1 :

$$\alpha = \frac{\frac{A_{915,GP/FF0\%}^0}{A_{1608,GP/FF0\%}^0} - \frac{A_{915}^t}{A_{1608}^t}}{\frac{A_{915,GP/FF0\%}^0}{A_{1608,GP/FF0\%}^0}} \quad (3.1)$$

Les résultats sont présentés figure 3.18.

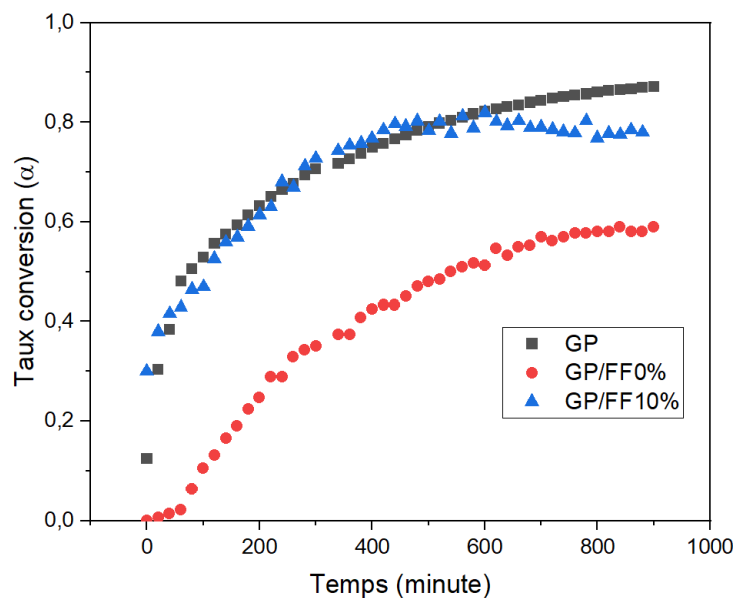


FIGURE 3.18 – Évolution du taux de réticulation en fonction du temps par suivi infrarouge

Les courbes pour les échantillons de résine pure (GP), de composite à fibres sèches (GP/FF0%) et de composite à fibre humide (GP/FF10%) présentent une allure caractéristique de la réticulation d'un système époxy-amine et concordent avec ce qui a été trouvé dans la littérature [71][164]. Entre 0 et 500 minutes on observe un comportement

similaire entre la résine pure et le composite à fibres de lin humides. Malgré les exothermes différents relevés pour ces échantillons lors du suivi de réticulation par CTM, l'évolution du taux de conversion sur cette plage de temps n'est pas impacté par la présence de fibres naturelles humides. Ceci laisse penser que la présence d'eau ne mène pas à une augmentation du nombre de réaction mais à une augmentation de la quantité d'énergie dégagée par chaque réaction. Au delà de 500 minutes on observe pour le composite à fibres humides une stabilisation du taux de conversion conduisant à une valeur finale de 0,78 pour ce composite alors que la résine atteint 0,87. A l'inverse, le composite à fibres sèches présente un début de réticulation retardé. Celle-ci commence vers 100 minutes et le taux de conversion maximum de 0,59. On retrouve le comportement déjà observé durant le suivi de réticulation en CTM et en DSC : début de réticulation décalé dans le temps et réactivité diminuée.

3.5.4 Conclusion de chapitre

Dans ce chapitre la cinétique de réticulation d'un système époxy-amine contenant différents types de fibres a été analysée expérimentalement. Afin de mesurer l'impact des fibres naturelles sur la réticulation, des composites à fibres de lin humides et sèches ont été mis à l'étude. Les caractérisations macroscopiques (CTM, Trombotech) ont permis de mettre en évidence une accélération du phénomène de réticulation en présence de fibres de lin humides. Il a rapidement été déduit que l'eau contenue par ces fibres en est la cause, elle peut donc s'échapper des fibres naturelles pour venir perturber la cinétique de réticulation de la résine polyépoxyde. Des analyses plus fines, notamment de calorimétrie, ont permis de montrer que l'eau présente dans les fibres de lin provoque un phénomène entropique dans le mélange. C'est ainsi que malgré une accélération de la réaction de réticulation il est possible d'observer une augmentation de l'énergie d'activation pour ces échantillons. Cet effet est aussi connu sous le nom d'effet de compensation cinétique. Ces résultats rejoignent alors les observations faites avec les expériences plus macroscopique notamment avec le suivi de température (3.2). Même une faible quantité d'eau qui s'échappe des fibres de lin peut perturber la cinétique de réticulation résultant en un réseau tridimensionnel désordonné. Les perturbations cinétique due à la présence de fibres de lin sèches ou humides sont également observables en suivi cinétique par spectroscopie infrarouge. Grâce à cette technique, la diminution de la cinétique de réticulation causée par la présence de fibres sèches a été mise en évidence. La conversion des cycles époxydes est ralentie et ne permet pas d'obtenir un taux de conversion aussi élevé qu'avec la résine pure. A l'inverse, la présence de fibres humides modifie même le profil de l'évolution du taux de réticulation au cours du temps. On suppose alors que la quantité d'eau qui s'échappe des fibres provoque une variation d'entropie si forte que les perturbations physiques engendrées par l'accélération troublent la qualité de l'analyse (passage du faisceau à travers l'échantillon). La majeure partie des résultats présentés dans cette partie porte sur l'influence des fibres sur la cinétique de réticulation. Cependant, certaines expériences ont permis d'émettre l'hypothèse de la formation d'un réseau désordonné suite aux perturbations cinétiques provoquées par la présence de fibres humides. Afin de caractériser ce réseau, on se propose dans la partie suivante de caractériser le réseau tridimensionnel obtenu à travers une étude basée sur la température de transition vitreuse des échantillons testés.

Chapitre 4

Influence des fibres naturelles sur le réseau tridimensionnel final

Le chapitre précédent a montré qu'en fonction du type de fibre introduit dans le composite, la cinétique de réticulation était modifiée. Au delà de ces modifications cinétiques, la présence de fibres naturelles (notamment de fibres de lin humides) occasionne des modifications structurales du réseau réticulé. Dans ce chapitre on se propose d'étudier la qualité du réseau époxy-amine formé après la réticulation à travers l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g). Ainsi dans cette partie, l'évolution de la température de transition vitreuse d'échantillons de résine pure (GP), de composite à fibres de verre (GP/GF), de composite à fibres de lin sèches (GP/FF0%) et de composite à fibres de lin humides (GP/FF10%) a été mesurée après différentes post-cuissons. L'objectif est dans un premier temps d'observer l'influence des modifications cinétiques sur la valeur de T_g et dans un second temps d'étudier l'évolution de la T_g des composites après les post-cuissons en fonction du type de fibre.

4.1 Etude de la T_g en calorimétrie

Les températures de transition vitreuse des échantillons de résine pure (GP), de composite renforcé par de fibres de verre (GP/GF) de composite renforcé par des fibres de lin sèches (GP/FF0%) et de composite renforcé par des fibres de lin humides (GP/FF10%) ont été mesurées en calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Après avoir subi un premier passage à une rampe de température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25°C à 250°C ayant permis d'obtenir les résultats montrés dans la partie précédente, une seconde montée en température (après refroidissement) a été réalisée. Ce second passage en DSC permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g). Les valeurs de T_g mesurées pour les différents échantillons sont présentées dans le tableau 4.1.

Echantillon	T_{gDSC} ($^\circ\text{C}$)
GP	92 ± 1
GP/GF	90 ± 1
GP/FF0%	92 ± 1
GP/FF10%	87 ± 1

TABLEAU 4.1 – Températures de transition vitreuse mesurées en DSC d'échantillon de résine polyépoxyde (GP) et de ses composites (GP/GF, GP/FF0% et GP/FF10%)

Les valeurs de T_g pour la résine pure (GP), le composite à fibres de verre et le composite à fibres de lin sèches sont égales à la T_g maximum indiquée par le fabricant (92°C).

Les résultats obtenus en CTM (3.1) et en spectroscopie IRTF (3.5) ont montré que l'ajout de fibres de lin sèches à la résine polyépoxyde amenait une baisse de réactivité de la réaction de réticulation. La même observation a été faite avec le premier passage en DSC montrant une réaction moins rapide. Néanmoins lors du premier passage en DSC l'énergie apportée au système époxy - amine a suffi pour lui permettre d'atteindre une température de transition vitreuse maximale (92 °C) alors qu'à froid, seulement 80 % de conversion sont atteints (3.5).

L'étude sur l'impact de la quantité d'eau dans le mélange menée dans la partie 3.2 montre qu'une réticulation effectuée en présence d'eau amène à la formation d'un réseau chaotique et mal formé. La valeur moyenne de Tg mesurée pour GP/FF10% est plus faible que pour les autres composites (87 °C) et cela confirme la malformation irréversible du réseau tridimensionnel due à la présence d'eau dans le mélange. Cette faible Tg observée pour l'échantillon à fibres humides est également en accord avec l'évolution du taux de conversion observé en spectroscopie infrarouge (3.5). Lors de cette analyse il a été mis en évidence que le taux de conversion commence à stagner à partir de 500 minutes indiquant une réticulation de plus en plus difficile probablement due à ce réseau mal-formé.

Canavy et al. [89] montrent dans leurs travaux une diminution de la valeur de température de transition vitreuse quand la matrice est renforcée par des fibres de lin. Cette diminution est de l'ordre de plusieurs dizaines de degrés. Ils attribuent cet écart à une interaction entre le réseau polymère et la fibre naturelle réduisant ainsi la quantité de réactifs disponibles pour la réticulation. La diminution qu'ils observent est accrue pour les composites à fibres de lin humides notamment à cause la présence d'eau. Ils rapportent que les molécules d'eau interagissent avec le durcisseur amine formant d'autres réseaux conjoints. Cette information appuie les résultats obtenus dans ces travaux de thèse concernant la malformation du réseau. En revanche, n'ayant pas obtenu de diminution de Tg au second passage on suppose qu'il n'y pas d'interactions entre la fibre naturelle et la résine et que la diminution de Tg observée est essentiellement due à la présence d'eau initiale dans le mélange.

L'étude suivante se concentre sur des valeurs de Tg à différents stades de la réticulation et leurs variations induites par la présence de fibres naturelles.

4.2 Influence des modifications de cinétique de réticulation sur le réseau final

A la suite d'une réticulation à température ambiante (20 °C), la réticulation d'une résine époxyde n'est pas complète. De l'énergie doit être apportée au système pour faciliter les réactions restantes et permettre au matériau final d'atteindre sa valeur maximale de température de transition vitreuse [165][166]. La procédure la plus répandue est de fournir de l'énergie sous forme de chaleur, cette étape est appelée la post-cuisson. L'étude de la température de transition vitreuse à différents stades selon différentes post-cuissons permet d'évaluer la qualité du réseau tridimensionnel formé. Dans cette partie l'objectif est de mettre en évidence les différences de formation de réseau dues à la présence de fibres naturelles sèches ou humides pendant la réticulation. Pour ce faire, plusieurs mesures de Tg ont été réalisées à la suite de conditionnements en température et humidité énoncés dans le Chapitre 2 (2.4.3) qui seront rappelées dans chaque sous-partie. Les échantillons utilisés dans cette partie sont des éprouvettes issues de différentes plaques composites réalisées en moulage au contact assisté par aspiration de vide (conformément à la méthode présentée dans la partie 2.2). Les valeurs de Tg de composite à fibres naturelles (GP/FF0%, GP/FF10%) ont été comparées à celle d'un composite de référence en fibre

de verre (GP/GF). Pour chaque type de composite, trois échantillons ont été testés, ainsi les valeurs présentées ici sont des moyennes de ces séries. Dans cette partie les mesures de températures de transition vitreuse ont été obtenues par l'instrument d'analyse mécanique dynamique Kinetech®.

4.2.1 Mesures après la mise en forme (S1)

La T_g des différents échantillons de composite a été mesurée 24 heures après leur mise en forme. Durant ces 24 heures les échantillons ont été conditionnés à 20 °C et 60 % d'humidité relative. Ce conditionnement appelé S1 (figure 4.1) a pour objectif de stabiliser la température de transition vitreuse du réseau de chaque échantillon et ainsi permettre une évaluation de celle-ci suite à la mise en forme.

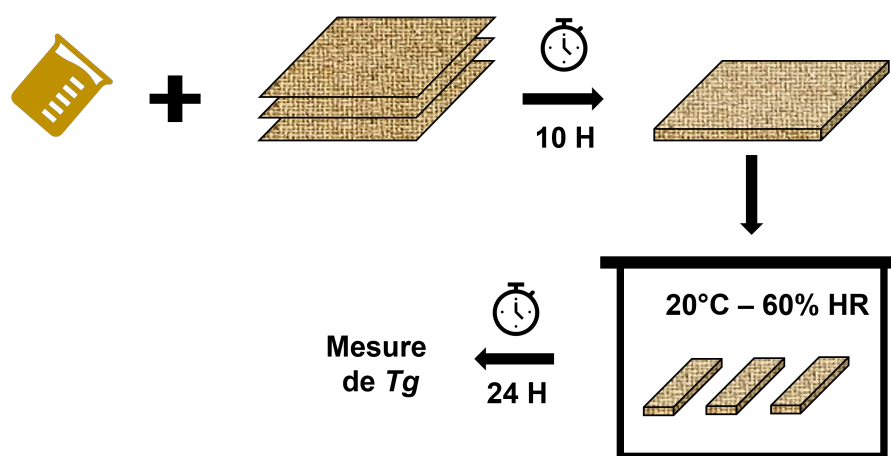


FIGURE 4.1 – Procédure de conditionnement S1

Les valeurs de T_g pour chaque type d'échantillon sont présentées dans la figure 4.2. Elles varient en fonction de la nature des fibres ainsi que de leur teneur en eau. Sans apport d'énergie au système, la valeur de température de transition vitreuse n'atteint pas son maximum. En revanche les valeurs observées ici pour chaque échantillon sont la conséquence directe de la qualité de leur réticulation lors de leur mise en forme. En effet, puisque les conditions de réticulation sont similaires à celles utilisées pour les suivis cinétiques en spectroscopie IRTF (partie 3.5) un lien direct peut-être établi entre les cinétiques de réticulation observées et les T_g mesurées dans cette partie. Les résultats présentés dans l'étude cinétique du chapitre précédent montrent que la présence de fibres de verre n'a pas d'influence sur la réactivité de la résine. Ainsi le composite renforcé par des fibres de verre a été utilisé comme référence pour l'étude du réseau tridimensionnel. La valeur moyenne de T_g mesurée après la mise en forme de celui-ci est de ($T_{gGP/GF} = 59,9^\circ\text{C}$). Elle est située entre les valeurs moyennes de T_g mesurées sur les composites à fibres de lin sèches ($T_{gGP/FF0\%} = 48,9^\circ\text{C}$) et humides ($T_{gGP/FF10\%} = 62^\circ\text{C}$) qui sont respectivement inférieures et supérieures à $T_{gGP/GF}$ indiquant que l'ajout de fibres de lin modifie la forme du réseau final obtenu après la mise en forme. En effet la faible valeur de T_g mesurée pour le composite avec des fibres de lin sèches témoigne d'un réseau peu réticulé qui est la conséquence du faible taux de réticulation (0,7) observé en spectroscopie IRTF et de la faible réactivité observée en *CTM*. De cette observation il en est déduit qu'une relation étroite existe entre la réactivité de la résine observée en *CTM* et la qualité finale du réseau mesurée après la mise en forme (figure 4.3).

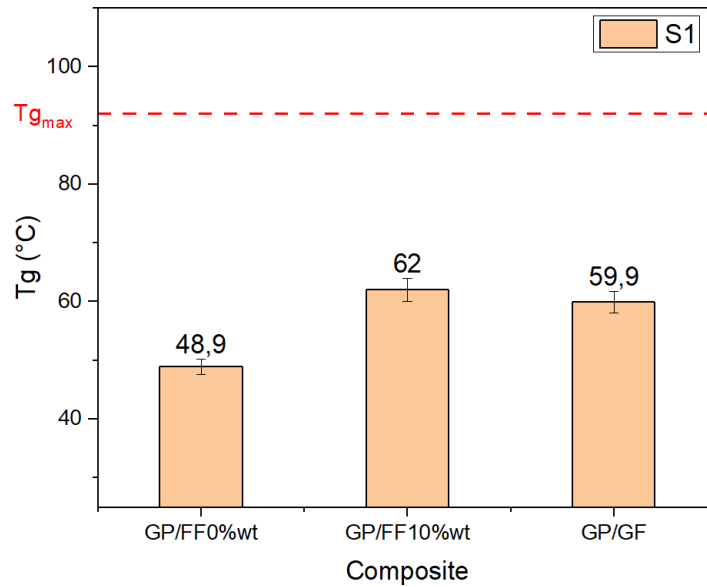


FIGURE 4.2 – Température de transition vitreuse pour un composite à fibres de verre (GP/GF), un composite à fibres de lin sèches (GP/FF0%) et un composite à fibres de lin humide (GP/FF10%) suivant le conditionnement S1 mesurée au Kinetech®

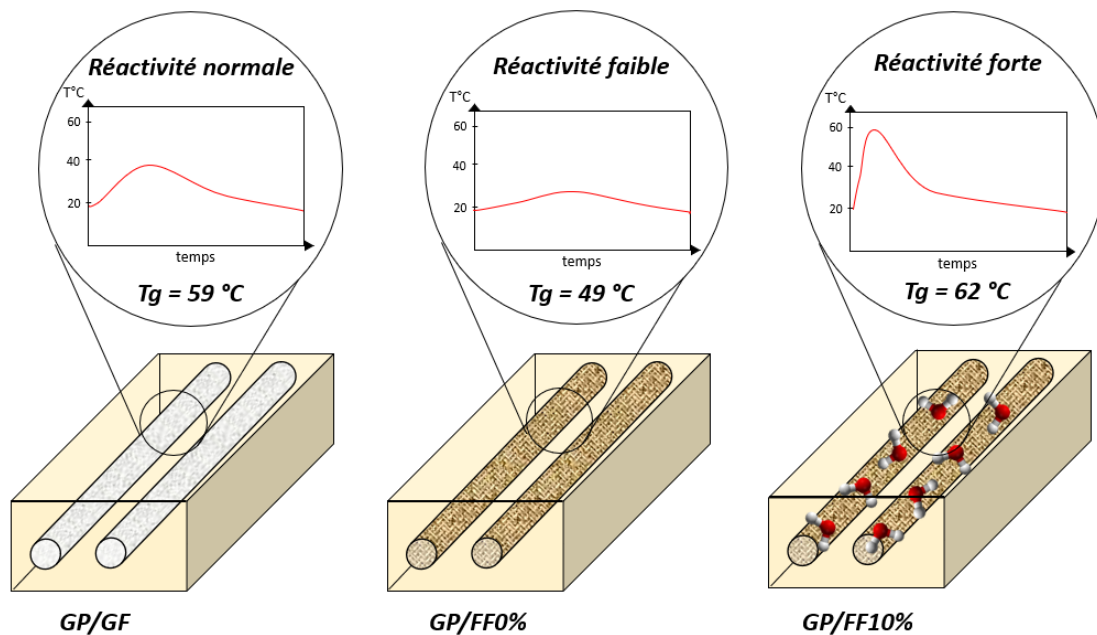


FIGURE 4.3 – Relation entre la réactivité de la résine due à la présence de fibres différentes et la T_g mesurée après mise en forme

Le mécanisme de réticulation d'un système époxy – amine est facilité par l'apport de chaleur amené par l'ouverture des cycles époxy par les groupements amine du durcisseur, ainsi, plus il y a de réactions chimiques, plus y a d'énergie et inversement : c'est l'auto-catalyse [167]. La faible exothermie observée lors de la fabrication du composite à fibres de lin sèches ($T_{exo} = 28^\circ\text{C}$, $t_{exo} = 16\,000\text{s}$), indiquant une faible réactivité du mélange époxy – amine, semble être responsable de cette valeur de T_g limitée. A l'inverse, cet effet

est d'autant plus marqué par la valeur de température de transition vitreuse du composite à fibres humides $T_{g_{GP/FF10\%}} = 62,0^\circ\text{C}$ 24 heures après sa mise en forme. L'étude réalisée en suivi de température dans le mélange dans le chapitre précédent a montré que l'eau contenue dans les fibres accélérât la réticulation. Lors de la fabrication de ce type de composites, la présence d'eau permet donc de former plus rapidement des liaisons C–N, augmentant l'énergie du système et donc la réactivité de la réaction ($T_{exo} = 55^\circ\text{C}$, $t_{exo} = 5000\text{ s}$). Il en résulte alors une valeur de température de transition vitreuse plus élevée à la suite de la mise en forme. Les valeurs de T_g obtenues à la suite du conditionnement S1 ne sont pas les valeurs maximales ni les valeurs définitives. En effet celles-ci constituent un point de départ à l'étude suivante qui concerne l'influence du type de fibre sur l'évolution naturelle de la température de transition vitreuse.

4.2.2 Réticulation non forcée : 10 jours à 60% d'humidité relative (S2)

Dans la partie précédente il a été montré que la réticulation de la résine est incomplète suite à la mise en forme de composite à base de polyépoxyde puisque la T_g maximale n'est pas atteinte. Néanmoins, la réticulation du polymère continue après la fabrication même à température ambiante et cette phase est appelée réticulation post-fabrication. Dans cette partie l'influence de la présence de fibres de lin sur la réticulation post-fabrication est étudiée à travers l'évolution de la température de transition vitreuse T_g . Les échantillons de composites à fibres de verre (GP/GF) et de composites à fibres naturelles (GP/FF0% et GP/FF10%) ont été stockés dans une enceinte régulée à 20°C et 60% d'humidité relative pendant 240 heures (figure 4.4).

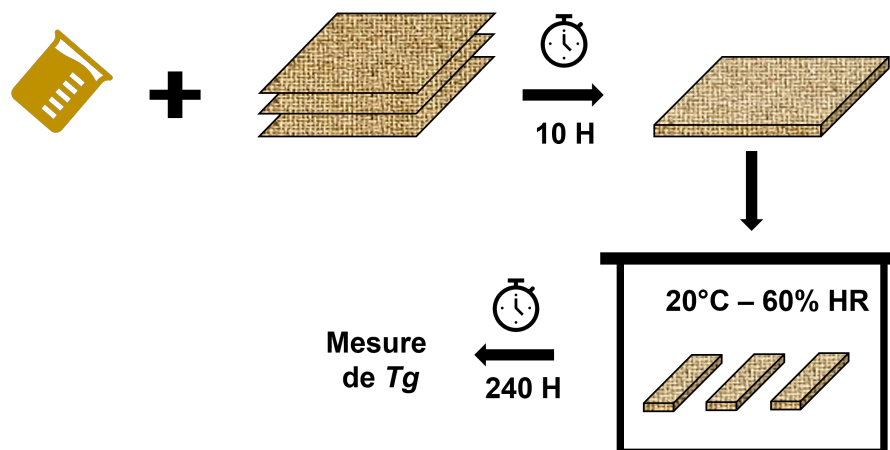


FIGURE 4.4 – Procédure de conditionnement S2

Les valeurs moyennes de T_g mesurées pour chaque type d'échantillon sont présentées figure 4.5. L'observation générale est que la valeur de température de transition vitreuse a augmenté pour tous les composites quel que soit le type de renfort. Confirmant ainsi une réticulation post-fabrication. Malgré le peu d'énergie apportée durant le conditionnement, la mobilité des chaînes polymères continue car le réseau n'est pas encore figé. Ainsi les groupements réactifs du durcisseur n'ayant pas encore réagi continuent l'ouverture des cycles époxy du précurseur époxyde consolidant le réseau et augmentent la valeur de température de transition vitreuse.

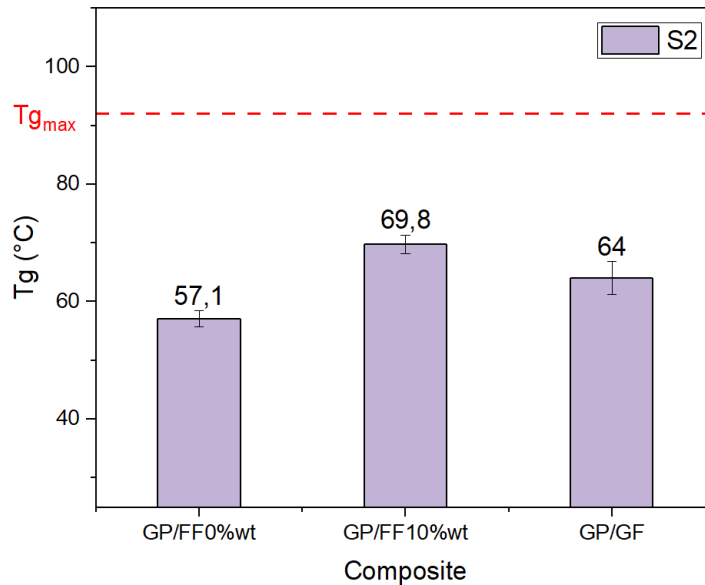


FIGURE 4.5 – Température de transition vitreuse pour un composite à fibres de verre (GP/GF), un composite à fibres de lin sèches (GP/FF0%) et un composite à fibres de lin humides (GP/FF10%) suivant le conditionnement S2 mesurée au Kinetech®

Le composite de référence (GP/GF) présente une augmentation moyenne de sa valeur de T_g de 4°C. Par comparaison les composites à fibres naturelles (GP/FF0% et GP/FF10%) présentent une augmentation moyenne de leur valeur de T_g de 8°C. Cette augmentation de T_g plus importante pour les composites à fibres naturelles traduit une réticulation post-fabrication supérieure au composite à fibres de verre. Un point notable qui a été observé durant le conditionnement est la différence de reprise d'humidité en fonction du type de renfort. En effet durant les 240 heures passées à 60% d'humidité relative les échantillons montrent tous un gain de masse associé à de l'absorption d'eau. Cependant l'absorption d'eau est plus importante pour les composites à fibres naturelles. Pour aller plus loin et vérifier l'impact de la reprise d'humidité sur la réticulation des échantillons supplémentaires ont été conditionnés 240 heures à 75 % et 97 % d'humidité relative. Les valeurs des taux de reprise d'humidité (absorptions d'eau en % massique) sont présentés dans le tableau 4.2.

Taux d'humidité relative dans l'enceinte	GP/GF	GP/FF0%	GP/FF10%
60%	0,6	3,5	2,3
75%	0,6	4,8	3,7
97%	2,1	12,5	11,1

TABLEAU 4.2 – Taux moyen d'absorption d'eau pour les composites en 240 heures en fonction de différents conditionnements

Pour chaque taux d'humidité relative, c'est le composite à fibres de verre qui présente la reprise d'humidité la plus faible ce qui est en accord avec les observations d'autres auteurs [168][169]. Les résultats présentés dans le tableau montrent que les composites à fibres naturelles reprennent jusqu'à 6 fois plus d'eau que les composites à fibres de verre. En plus d'être un bon canal de diffusion de l'eau à travers la résine, les fibres de lin sont

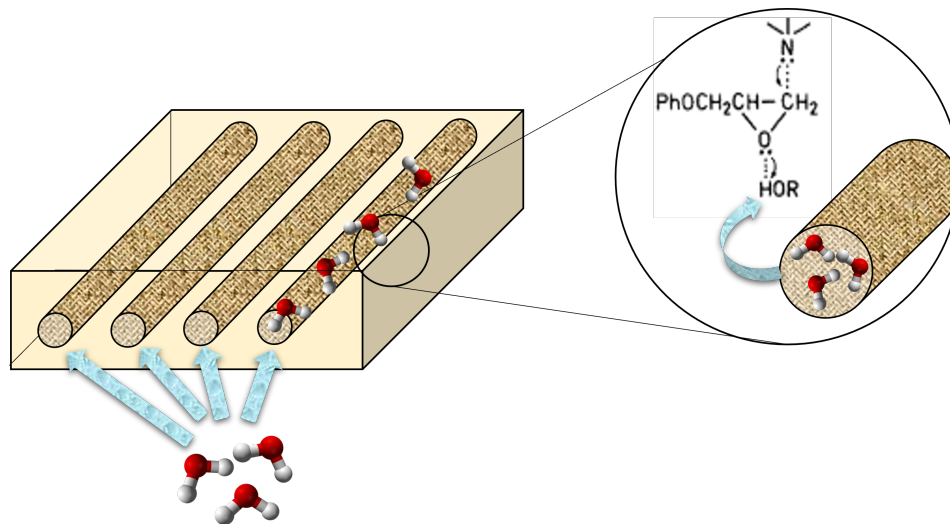


FIGURE 4.6 – Diffusion de l'eau à travers les fibres / zoom sur l'interaction eau - époxy-amine

le composant qui absorbe le plus d'humidité. Abida et al. [141] ont montré que des tissus de lin secs conditionnés dans un environnement similaire pouvait reprendre jusqu'à 25 % d'eau en quelques jours seulement. Il est également notable que parmi les composites à fibres naturelles, celui fabriqué à partir de fibres sèches reprend plus d'humidité. La quantité d'eau absorbée par les composites à fibres naturelles semble être responsable de l'augmentation deux fois supérieure de leurs valeurs de T_g par rapport au composite à fibres de verre. En se diffusant dans la matrice en passant par les fibres naturelles, l'eau peut ainsi permettre aux sites n'ayant pas encore réagi de former des liaisons C-N et ainsi poursuivre la réticulation (figure 4.6).

Bien que la réticulation ait continué durant les 10 jours du conditionnement S2 cela n'est pas suffisant pour atteindre la T_g maximum. En effet pour atteindre $T_{g_{max}}$ une post-cuisson à température élevée est nécessaire, c'est le conditionnement S3 présenté dans la partie suivante.

4.2.3 Une post-cuisson pour atteindre la T_g maximale (S3)

Dans cette partie on étudie l'effet d'une post-cuisson préconisée par le fabricant sur la température de transition vitreuse des échantillons. Après la mise en forme des composites, les échantillons sont placés dans un four à 60°C pendant 20 heures pour réaliser la post-cuisson (figure 4.7).

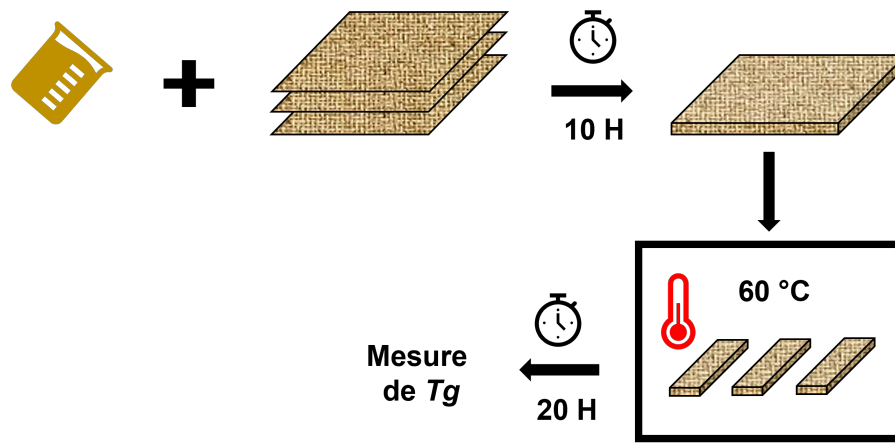


FIGURE 4.7 – Procédure de conditionnement S3

Le conditionnement S3 (post-cuisson) est censé permettre à chaque échantillon d’atteindre la valeur de température de transition vitreuse maximale c’est-à-dire 92 °C. Les résultats des mesures de T_g pour chaque échantillon sont présentés dans la figure 4.8.

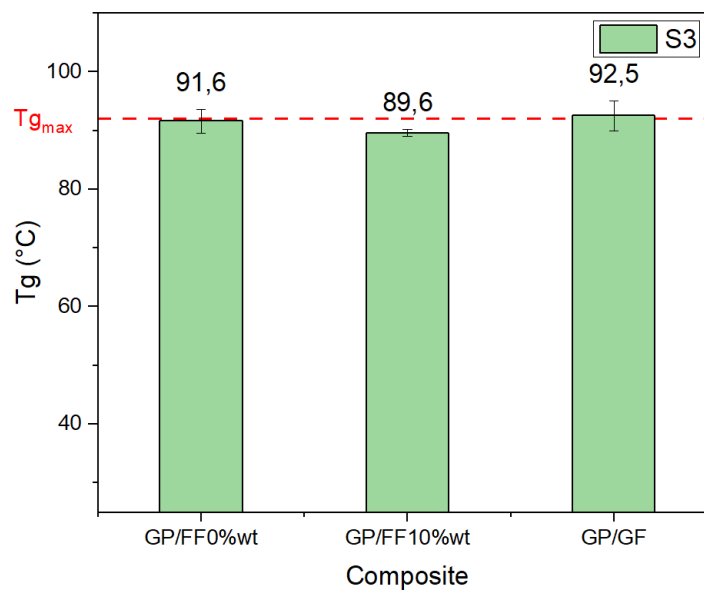


FIGURE 4.8 – Température de transition vitreuse pour un composite à fibres de verre (GP/GF), un composite à fibres de lin sèches (GP/FF0%) et un composite à fibres de lin humides (GP/FF10%) suivant le conditionnement S3 mesurée au Kinetech®

De manière générale la post-cuisson a apporté assez d’énergie au système époxy-amine de chaque échantillon pour continuer la réticulation voire dans certains cas d’atteindre le maximum (92 °C). En effet pour le composite à fibres de verre (GP/GF) la température de transition vitreuse maximum est atteinte et c’est le cas également pour le composite à fibres de lin sèches (GP/FF0%) malgré le retard qui avait été observé jusqu’alors. En revanche le composite à fibres de lin humides n’atteint pas la valeur maximale de T_g . La valeur moyenne pour ce composite est de 89,6 °C et celle-ci n’augmente pas même avec un cycle thermique supplémentaire. Les valeurs obtenues pour des réseaux complètement réticulés sont en accord avec celles obtenues grâce aux seconds passages en DSC (partie

3.3.1). La même tendance a été observée, c'est à dire que le composite à fibres naturelles humides ne parvient pas à atteindre la valeur de Tg maximale. Cela appuie la théorie que l'eau contenue dans les fibres participe à la réaction de réticulation et perturbe de façon irréversible la formation du réseau.

4.2.4 L'eau des fibres perturbe le réseau final

L'eau présente dans les fibres semble être responsable de toutes les modifications et influences observées jusqu'ici. La figure 4.9 reprend les valeurs de Tg mesurées pour chaque type de conditionnement.

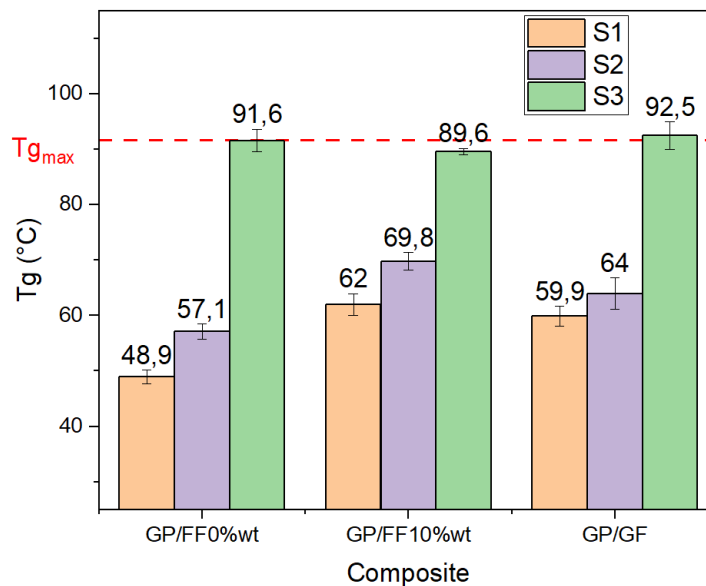


FIGURE 4.9 – Comparaison des valeurs de température de transition vitreuse pour les différents composites (GP/GF, GP/FF0% et GP/FF10%) suivant les conditionnements S1, S2 et S3

Dans un premier temps on observe qu'après la mise en forme, l'eau présente permet d'obtenir un réseau plus réticulé avec une valeur de Tg plus élevée par rapport aux autres composites. Ensuite si on laisse cet échantillon réticuler de façon naturelle, l'eau déjà présente ainsi que celle absorbée dans l'environnement par les fibres de lin va continuer de faciliter la réticulation. Enfin, à la suite d'une post-cuisson censée permettre au réseau époxy-amine d'atteindre sa valeur de Tg maximale la tendance s'inverse. En effet, l'échantillon contenant des fibres humides, dont l'eau semblait jusqu'alors être un atout dans la réticulation en l'accéléralant et en augmentant la valeur de Tg ne parvient pas à atteindre la Tg maximale. En croisant les résultats obtenus ainsi que les travaux rapportés par d'autres auteurs, plusieurs explications permettent de comprendre cette valeur de Tg plus faible :

- augmentation de la viscosité : nous avons montré dans l'étude cinétique que la présence d'eau dans les fibres naturelles accélérerait la réticulation provoquant une augmentation plus rapide de la viscosité. En figeant le réseau plus rapidement cela bloquerait les molécules n'ayant pas encore réagi à tel point que même la diffusion des espèces réactives ne permet pas de terminer la réticulation. Ce phénomène dit

entropique a été mis en évidence par d'autres auteurs qui montrent qu'un réseau formé de façon désordonnée ne permet pas d'atteindre les propriétés maximales [75][159].

- les molécules d'eau viennent combler les vides : durant la formation du réseau, de nombreux espaces vides se forment, c'est le volume libre. Certains auteurs montrent que les molécules d'eau liées peuvent créer un effet plastifiant par liaison hydrogène tandis que les molécules d'eau libres combler les vides [170]. Or quand ces molécules d'eau s'évaporent à cause de l'apport de chaleur de la post-cuisson elles laissent des vides qui viennent fragiliser le réseau et ainsi de fournir une T_g plus faible (figure 4.10) [171][172].

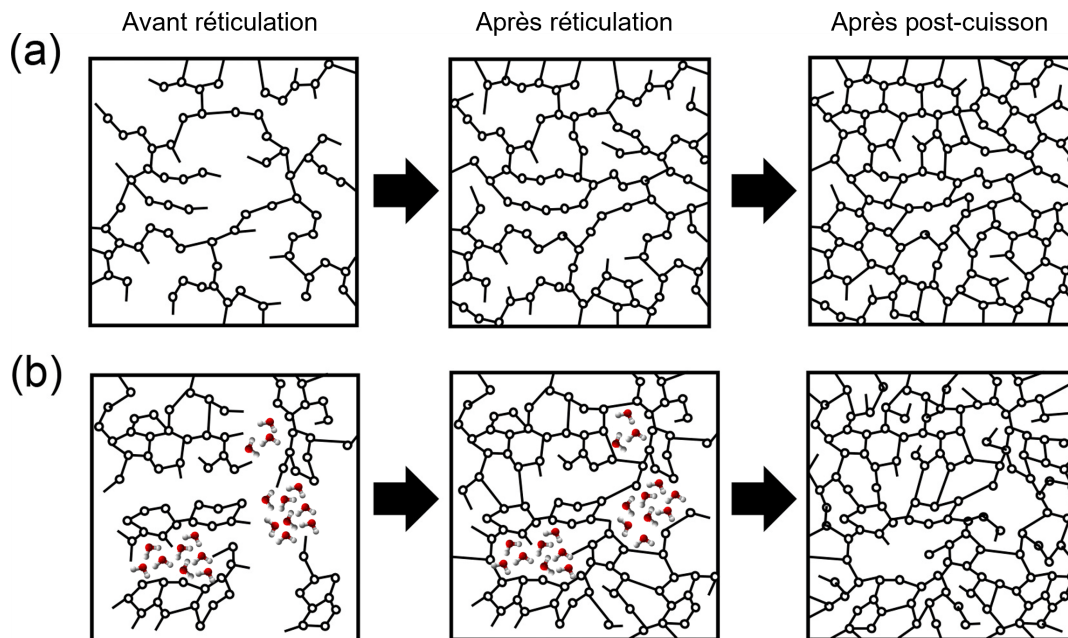


FIGURE 4.10 – Formation de réseau sans eau (a) et avec eau (b) avant réticulation, après réticulation et après une post-cuisson, reproduit avec la permission de Atsuomi Shundo [172]

- l'excès de molécules d'eau réagit avec l'amine du durcisseur : en effet un excès d'eau dans le système époxy - amine pourrait créer un complexe avec les amines du durcisseur diminuant ainsi le nombre de liaisons C–N possibles entre le précurseur époxyde et le durcisseur [84][89]. Wu et al. rapportent qu'au delà de 3% d'eau dans le mélange, même si une partie de l'eau a accéléré la réaction, une autre partie de la quantité d'eau peut solubiliser l'amine et ainsi réduire les potentielles liaisons C–N. Cette solubilisation peut amener à une réduction des propriétés mécaniques finales du matériau et donc l'empêcher d'atteindre la valeur maximale de température de transition vitreuse [82].

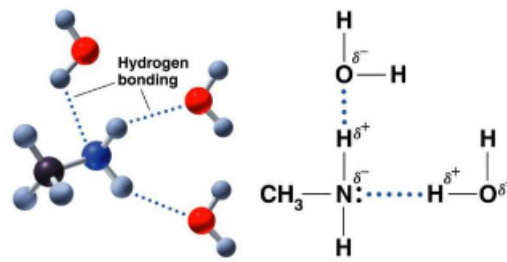


FIGURE 4.11 – Solubilisation d'amine primaire dans l'eau avec les sphères bleues l'azote, les sphères rouges l'oxygène et les sphères bleues claires l'hydrogène

- effets de boucle de l'époxy : la qualité de la réticulation du système époxy-amine réside en partie sur le nombre de liaisons C–N formées permettant de lier une molécule de précurseur époxyde à une molécule de durcisseur. Le type de croissance privilégié concernant la structure du réseau semble être une croissance linéaire (figure 4.12). Dans ce type de croissance, des boucles peuvent être créées. Les molécules utilisées ici sont bivalentes ou trivalentes, il est tout à fait possible qu'une molécule de DGEBA crée une liaison C–N avec une molécule de Jeffamine, puis ensuite cette molécule de durcisseur, plutôt que de se lier à une autre molécule de précurseur, vient créer une liaison C–N sur la molécule de DGEBA de départ. Une boucle est ainsi créée, bloquant ainsi les possibilités de réticulation avec les molécules environnantes [102].

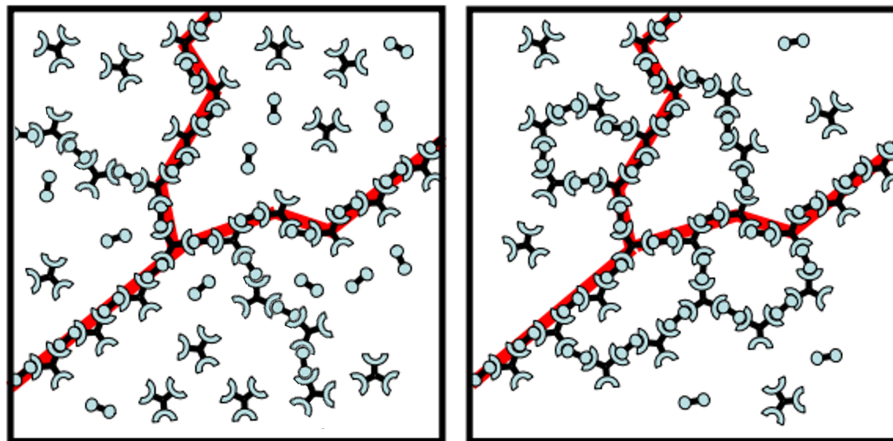


FIGURE 4.12 – Différents types de croissance du réseau : linéaire (gauche) avec des boucles (droite), repris de [173]

L'influence de la présence de fibres naturelles pendant la réticulation sur la qualité du réseau final a été discutée. Toutefois la présence de ces fibres continue d'avoir une influence sur le réseau tridimensionnel même une fois que le système époxy-amine est complètement réticulé.

4.3 Plastification

L'effet de plastification est un phénomène connu dans les systèmes époxy-amine [94]. Il est notamment accru par la présence d'eau dans le système : plus la reprise d'humidité est importante plus la plastification l'est aussi. Cet effet diminue la valeur de la température de transition vitreuse du système car il amène à une augmentation de la mobilité des

chaînes macromoléculaires. Cependant, cet effet est réversible et la valeur de T_g initiale du matériau peut être retrouvée en enlevant l'eau contenue dans le système. L'objectif de cette partie est de montrer l'impact de la présence d'eau amenée par les fibres après la réticulation à travers l'étude du phénomène de plastification d'une matrice époxy-amine.

4.3.1 Plastification: l'influence des fibres naturelles

Dans cette partie on se propose d'étudier l'effet de plastification sur des systèmes époxy-amine renforcés par des fibres de verre (GP/GF), des fibres de lin sèches (GP/FF0%) et des fibres de lin humides (GP/FF10%). L'objectif de l'étude de l'évolution de la T_g au DMA-Kinetch® est de compléter les résultats obtenus dans l'étude en DSC en montrant la relation entre la quantité d'eau dans le réseau et la valeur de T_g .

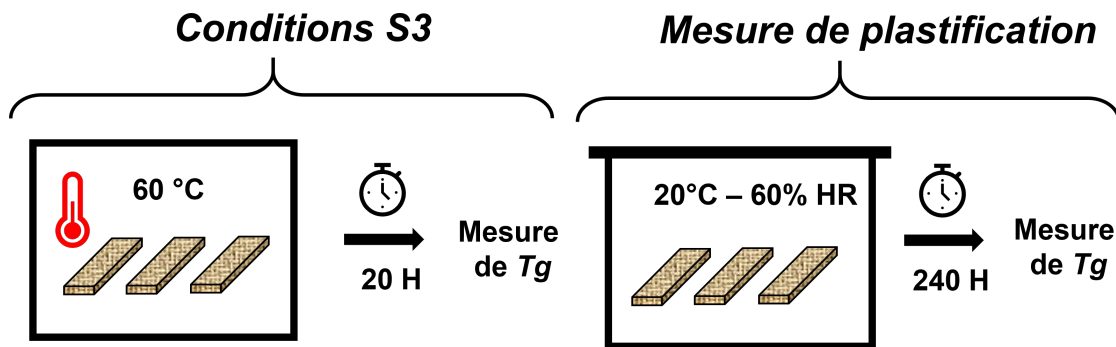


FIGURE 4.13 – Procédure de mesure de la plastification en DMTA-Kinetch®

Les échantillons ayant subi le conditionnement S3 ont été conditionnés 10 jours à 60% d'humidité et 20 °C puis la T_g a de nouveau été mesurée (figure 4.13). Les résultats comparatifs des T_g ainsi que la teneur en eau des échantillons sont montrés dans le tableau 4.3 :

	GP/GF	GP/FF0%	GP/FF10%
T_g après S3 (°C)	92	92	89
T_g 10 jours après S3 (°C)	74	69	56
Teneur en eau (%wt)	1,4	6,0	6,0

TABLEAU 4.3 – Température de transition vitreuse mesurée en DMA (Kinetch®) et teneur en eau 10 jours après les conditions S3

Durant leur conditionnement ces échantillons ont repris une quantité variable d'humidité en fonction du type de renfort qui les compose. Les valeurs montrées dans le tableau sont des teneurs en eau mesurées après les 10 jours de conditionnement par rapport à un échantillon contenant une teneur en eau de 0%. Le composite à fibres de verre est le moins sensible à la reprise d'humidité, il ne contient donc que 1,4 % wt d'eau. L'effet de plastification est donc le plus faible pour cet échantillon avec une diminution de T_g de 18 °C. Les composites à fibres naturelles sont eux beaucoup plus sensibles à l'humidité [168]. Les deux types de composites (fibres sèches et fibres humides) contiennent environ 6% wt d'eau. Ainsi ces deux échantillons montrent un effet de plastification bien plus prononcé puisque la diminution de T_g pour GP/FF0% et GP/FF10% est respectivement de 23 °C et 33 °C.

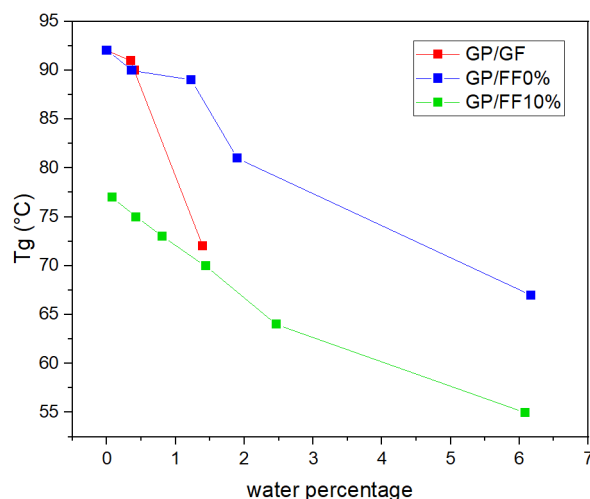


FIGURE 4.14 – Evolution de la température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$) en fonction de la quantité d'eau massique de chaque échantillon

4.3.2 L'influence de l'eau : le réseau ne sera jamais complet

L'effet de plastification est réversible, ainsi en faisant disparaître les molécules d'eau (généralement par chauffage), la valeur de T_g augmente à nouveau jusqu'à retrouver sa valeur initiale. Dans l'étude réalisée ici, les mesures de T_g sont réalisées avec l'instrument de mesure de DMTA. Pour réaliser la mesure de T_g celui-ci soumet l'échantillon à une rampe de température de $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 25 à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. A chaque passage, une perte de masse est relevée (vraisemblablement due à de l'évaporation d'eau) et une augmentation de la valeur de T_g est observée. Plusieurs passages consécutifs ont donc mené les échantillons à retrouver leur T_g initiale et une teneur en eau de 0% . C'est le cas notamment du composite à fibres de verre (GP/GF) ainsi que du composite à fibres de lin sèches (GP/FF0%). Les composites à fibres naturelles contenaient une teneur en eau bien supérieure à celle du composite à fibres de verre expliquant ainsi la nécessité de nombreux passages. En revanche concernant le composite à fibres de lin humides, la figure 4.14 montre que malgré l'apport d'énergie des passages en DMTA, l'échantillon ne parvient pas à atteindre sa T_g initiale. En plus de confirmer les observations réalisées dans les parties précédentes sur la mal formation du réseau à cause de la présence d'eau dans les fibres, cette expérience met en avant l'instabilité de ce réseau mal formé.

4.4 Conclusion de chapitre

Dans ce chapitre l'influence de la présence de fibres naturelles pendant la réticulation et après la réticulation sur la qualité finale du réseau a été observée grâce à des mesures de température de transition vitreuse. Les résultats ont montré que dans un premier temps, la présence de fibres naturelles humides permettait d'obtenir un meilleur réseau après une mise en forme à température ambiante. Cette valeur plus élevée est attribuée à la présence de molécules d'eau dans les fibres qui ont participé à la réaction de réticulation. Ce résultat fait écho à ceux présentés dans le chapitre précédent démontrant la participation de l'eau des fibres durant la cinétique de réticulation. Une relation entre la réactivité lors de la réticulation ainsi que la qualité du réseau a été démontrée. Dans un second temps une post-cuisson à température et humidité relative ambiante ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $60\%\text{HR}$) appli-

quée aux échantillons a montré que l'augmentation de Tg due à la réticulation naturelle est plus élevée quand l'échantillon contient des fibres naturelles. En effet l'hydrophilie de celles-ci leur permet d'absorber une grande quantité d'humidité et elles servent ensuite de canaux de diffusion de l'eau à travers la résine. Ainsi cette eau récemment absorbée peut participer à la réticulation favorisant l'augmentation de la valeur de Tg . Finalement, l'eau contenue dans les fibres qui était perçue jusqu'alors comme un atout dans la formation du réseau devient un inconvénient à la suite d'une post-cuisson à température élevée. En effet, la post-cuisson recommandée par le fabricant a permis d'amener l'échantillon renforcé par des fibres de verre (GP/GF) et l'échantillon à fibres de lin sèches (GP/FF0%) à la valeur de température de transition maximale (c'est-à-dire une réticulation complète). Ce n'est pas le cas pour le composite avec des fibres de lin humides (GP/FF10%) qui montre une valeur de température de transition vitreuse plus faible (89 °C). Plusieurs explications ont pu être fournies grâce aux résultats obtenus dans le chapitre précédent et grâce aux travaux d'autres auteurs : l'augmentation de viscosité due à l'accélération de la réticulation en présence d'eau qui provoque un effet entropique dont résulte un réseau chaotique et désordonné ; des poches de vides formées à cause de la présence d'eau lors de la réticulation [172][83]; une solubilisation des molécules d'amines primaires en raison d'un excès d'eau [84][89]; un effet de boucle important lors de la croissance du réseau [102].

L'effet de plastification de la résine polyépoxyde a également été étudié. Dans un composite complètement réticulé, la présence de fibres naturelles augmente l'absorption d'eau à cause de l'hydrophilie de ces dernières. Cette quantité d'eau plus importante est directement liée à une plastification plus marquée et donc une diminution plus importante de la Tg . Lors de cette étude sur la plastification il a été montré que même en séchant l'échantillon de composite à fibres naturelles humides, il ne parvenait pas à atteindre la valeur maximale de Tg . Ceci montre l'impact qu'a eu la présence de ces fibres humides durant la réticulation en créant un réseau mal formé incapable d'atteindre la valeur de Tg maximale.

Au long de ce manuscrit l'influence des fibres naturelles sur la réticulation d'un système époxy-amine a été décrite selon deux axes principaux : l'étude de la cinétique dans le chapitre précédent et l'étude du réseau tridimensionnel final dans ce chapitre. Les résultats et conclusions obtenus jusqu'alors reposent sur des principes chimiques et physico-chimiques. En gardant l'idée de zoomer de plus en plus dans la matière, on se propose dans le prochain chapitre d'étudier la réticulation du système époxy-amine à l'échelle moléculaire avec un outil émergent : la dynamique moléculaire.

Chapitre 5

Etude numérique : confrontation avec les résultats expérimentaux

Dans ce chapitre on se propose d'étudier la réticulation d'un système époxy-amine à l'aide de simulations numériques en dynamique moléculaire. Les simulations réalisées dans cette étude en dynamique moléculaire sont dites réactives car elles utilisent un potentiel d'énergie basé sur le champ de force réactif *ReaxFF* [109][116][128][113]. L'utilisation d'un tel champ de force permet de simuler de façon fidèle le mécanisme de réticulation. En effet, le champ de force réactif est basé sur l'ordre de liaison des atomes. Il permet de tenir compte de l'encombrement stérique des molécules mais aussi de tout l'environnement électronique en prenant en compte les forces intermoléculaires et interatomiques. En contrepartie les temps de calculs sont plus longs nécessitant alors des ressources plus performantes que pour des simulations dites non-réactives. L'objectif de ce chapitre est dans un premier temps de réaliser une simulation de réticulation de la résine utilisée dans la partie expérimentale et d'en vérifier la pertinence avec l'estimation de plusieurs paramètres physico-chimiques importants : le taux de conversion, la densité et la température de transition vitreuse. Puis dans un second temps, d'évaluer l'influence de la présence de molécules d'eau et de cellulose sur ces mêmes paramètres et sur la croissance du réseau durant la simulation.

5.1 Simulation de réticulation

Les espèces de molécules utilisées pour simuler la réaction de réticulation d'un système époxy-amine sont celles présentes dans la résine polyépoxyde utilisée dans la partie expérimentale précédente. Le précurseur époxyde est majoritairement constitué de diglycidyl ether de bisphénol A (DGEBA) et de glycerol triglycidyl ether (GTE) (figures 5.1a et 5.1b). La partie durcisseur est constituée de deux types de molécules, l'isophorone diamine (IPDA) et le triméthylol propane tris-[poly(propylène glycole)] (terminaison amine) (appelée ici par son nom commercial Jeffamine®). La proportion massique de précurseur et de durcisseur préconisée par le fournisseur est de 100:42. La limite de l'outil numérique utilisé étant le nombre de molécules que contient une boîte de simulation, les molécules de précurseur et de durcisseur ont été introduites avec un rapport de 2:1.

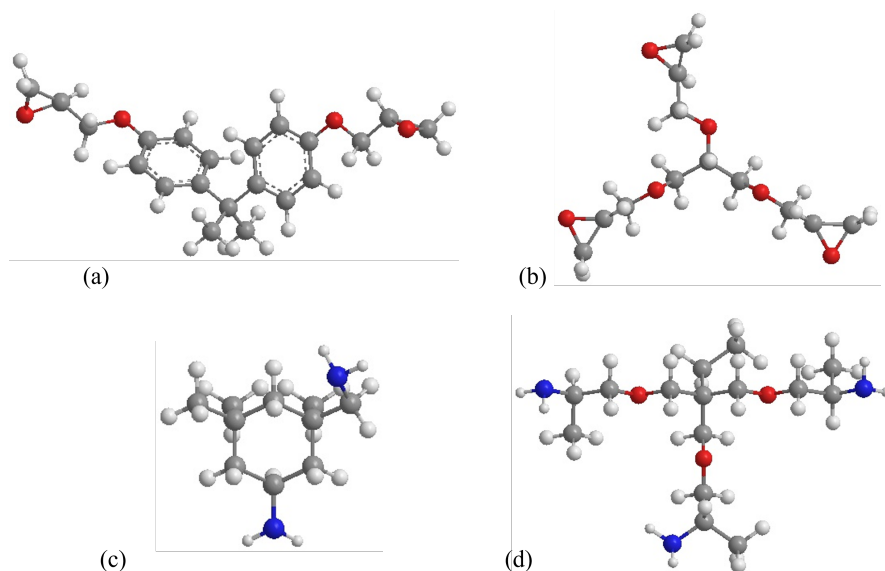


FIGURE 5.1 – Représentation 3D des molécules de DGEBA (a), GTE (b), IPDA (c), Jeffamine®(d), avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène

L'objectif de cette partie est d'abord de réaliser l'ouverture des cycles époxy du pré-curseur époxyde par les amines primaires et secondaires du durcisseur d'un petit système de molécules (figure 5.2) puis par la suite d'étendre à un système plus large. Ainsi la simulation d'un système de 6 molécules composé de 2 molécules de DGEBA, 2 molécules de GTE, 1 molécule de Jeffamine et 1 molécule d'IPDA a été réalisée.

Ce système est constitué du plus petit nombre de molécule de chaque espèce permettant un rapport stoechiométrique résine / durcisseur de 2:1. La simulation est arrêtée quand il n'y plus de liaison C–N qui se forment. 150 000 itérations sont nécessaires pour atteindre une réticulation complète. Le jeu de paramètres du champ force donné dans le chapitre 2 permet l'ouverture des cycles époxy par des amines primaires (figure 5.3) et par des amines secondaires (figure 5.4).

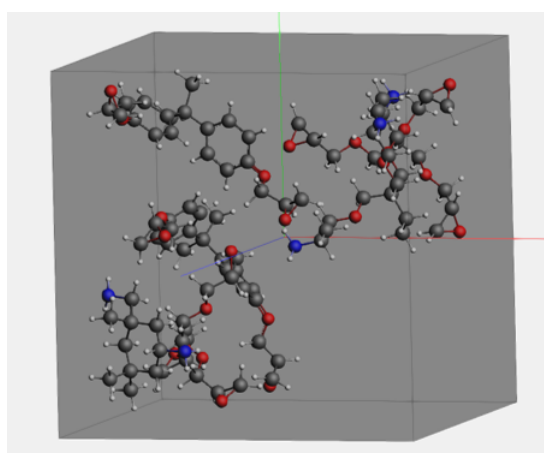


FIGURE 5.2 – Etat initial de la simulation du système contenant 6 molécules, avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène

La figure 5.3 montre à travers l'étape 1 le rapprochement entre le cycle époxy et le groupement amine primaire, puis dans l'étape 2 que la configuration spatiale déclenchant

l'ajout du potentiel d'énergie supplémentaire appelé *boost*. L'étape 3 montre la formation d'une liaison C–N et l'ouverture du cycle époxy à la suite du *boost*. La figure 5.4 quant à elle montre l'ouverture d'un cycle époxy par une amine secondaire permettant à cette amine de devenir tertiaire et de former ainsi deux liaisons C–N. Cette réaction est plus rare puisque l'amine secondaire est déjà contrainte par une première liaison C–N. Sur la simulation présentée ici, elle ne survient qu'à partir de 200 000 itérations. En revanche ce type de liaison permet d'augmenter la densité de réticulation du réseau.

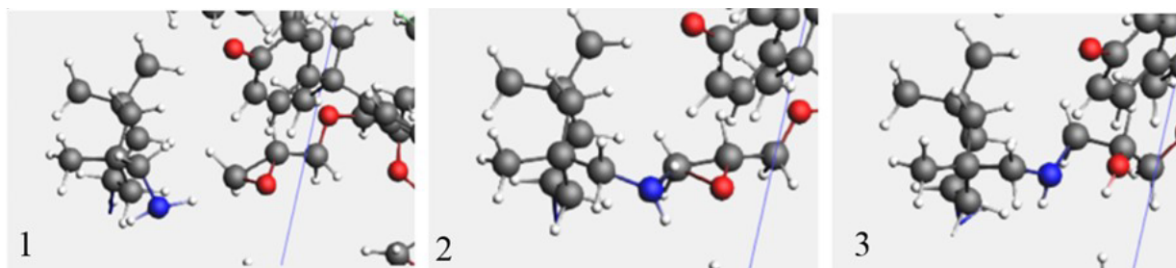


FIGURE 5.3 – Ouverture d'un cycle époxy par une amine primaire, avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène

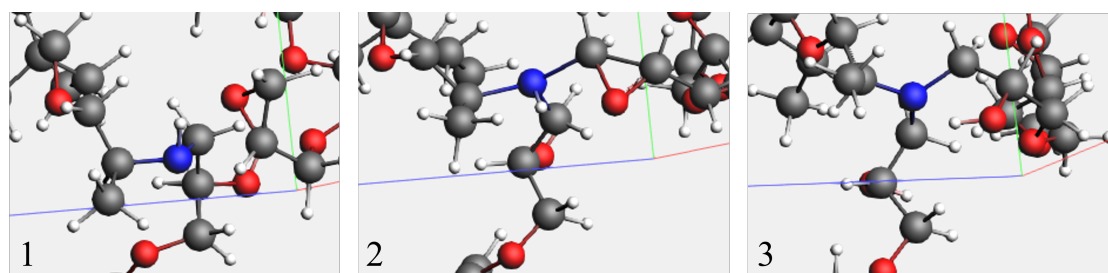


FIGURE 5.4 – Ouverture d'un cycle époxy par une amine secondaire, avec en gris les atomes de carbones, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène

5.1.1 Minimisation d'énergie

L'énergie du système est minimisée dès le départ de la simulation. Cette minimisation correspond au positionnement des atomes dans un état stable. Le *boost* d'énergie ajouté pendant la simulation, c'est-à-dire quand la configuration atomique propice à l'ouverture de cycle est atteinte, est observable figure 5.5. Sur cette figure on peut observer l'évolution de l'énergie de la boîte de simulation en fonction du nombre d'itération. La courbe montre des pics d'énergies qui correspondent aux ajouts du *boost* quand les conditions spatiales sont satisfaites. Ces pics constituent des tentatives d'ouverture de cycle dont certaines n'aboutissent pas à une liaison C–N, il s'agit de tentatives non réussies. Cela est dû à l'instabilité du complexe formé lors de l'état de transition, figure 5.4 (étape 2). L'identification des tentatives réussies s'effectue visuellement grâce à l'outil de représentation animée du logiciel. Les probabilités de réussite de ces tentatives d'ouverture de cycle peuvent être augmentées en variant les paramètres F_1 et F_2 présentés dans les chapitres 1 et 2. Pour rappel, F_1 est la dérivée seconde au point minimum du potentiel d'énergie et F_2 est la limite asymptotique du potentiel pour la séparation à distance infinie (*infinite separation distance*). Les valeurs des paramètres de forces F_1 et F_2 utilisées dans cette

étude sont assez élevées pour permettre aux réactions de se produire mais restent relativement faibles afin d'éviter des ruptures de liaisons non désirées. Le nombre de tentatives non-fructueuses peut être réduit en augmentant la valeur de ces paramètres de forces, en augmentant le temps de *boost* ou en augmentant les distances cibles à satisfaire pour l'ajout du *boost* [108].

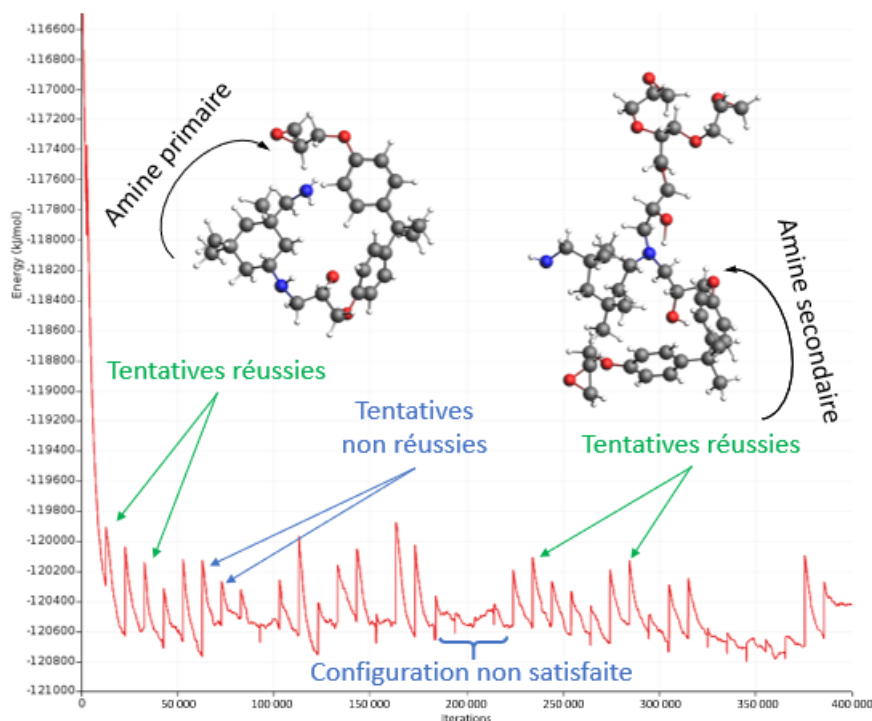


FIGURE 5.5 – Évolution de l'énergie du système de 6 molécules au cours de la simulation de réticulation

Parmi les tentatives réussies, certains pics correspondent à une liaison C–N formée entre une amine secondaire et un cycle époxy résultant en une amine tertiaire. Ces événements sont plus rares et c'est pourquoi les pics d'énergies correspondant à ce type de liaison ne surviennent qu'à partir de la moitié de la simulation (figure 5.5). Vers la fin de cette simulation il y a toujours de pics d'énergie mais ils correspondent tous à des tentatives non réussies. Il s'agit d'amines secondaires qui tentent d'ouvrir les cycles époxy restant mais la configuration spatiale n'est pas assez stable à cause de l'encombrement stérique important. Le risque de réaliser de telles liaisons serait de perdre la cohérence chimique du réseau. A partir de 300 000 itérations, de moins en moins de pics d'énergies apparaissent indiquant que toutes les molécules ou presque ont réagi. Afin de simuler un système plus proche de la réalité, la taille de la boîte et le nombre de molécules simulées ont été augmentés.

5.1.2 Extension à des systèmes plus larges

Les différentes tailles de systèmes qui ont été testées sont :

- 12 molécules : 4 DGEBA, 4 GTE, 2 IPD et 2 Jeffamine®
- 18 molécules : 6 DGEBA, 6 GTE, 3 IPD et 3 Jeffamine®
- 24 molécules : 8 DGEBA, 8 GTE, 4 IPD et 4 Jeffamine®

- 32 molécules : 12 DGEBA, 12 GTE, 6 IPD et 6 Jeffamine®

Dans ces simulations les aspects suivants ont été évalués : la cohérence chimique, le temps de calcul et l'avancement du réseau tridimensionnel. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.1. Chaque système époxy-amine a été testé 3 fois avec des configurations spatiales de départ différentes. Le terme *complet* utilisé dans le tableau désigne un système dans lequel toutes les molécules sont liées par des liaisons C–N. Le terme *quasi-complet* indique que moins de 2 molécules de départ ne sont pas rattachées au réseau majoritaire. Une simulation montrant des incohérences chimiques serait une simulation dans laquelle on retrouve des composés non souhaités dus à la rupture accidentelle de certaines liaisons.

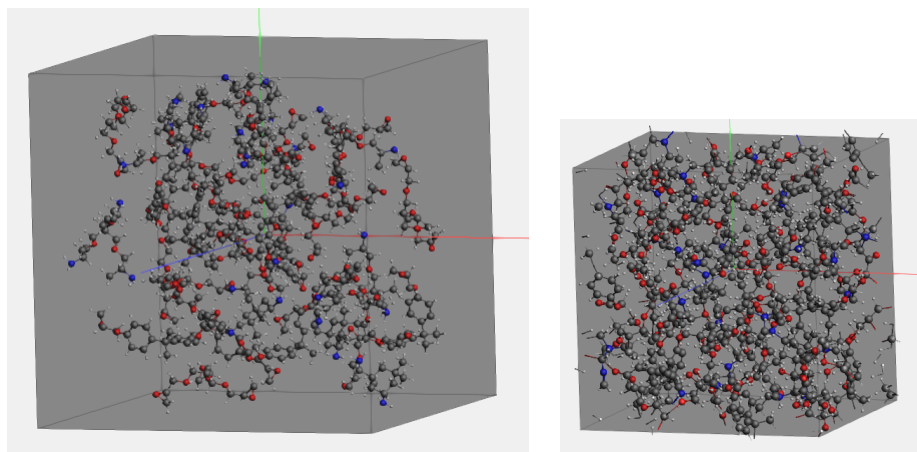


FIGURE 5.6 – Etat initial (à gauche) et état final (à droite) d’une simulation de réticulation d’un système de 24 molécules, avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d’oxygène, en bleu les atomes d’azote et en blanc les atomes d’hydrogène

Nb de molécules	Essai #	Temps de calcul	Nb d’itération	Réseau final	Cohérent oui / non
12	#1	19h18	600 000	complet	oui
	#2	19h36		complet	oui
	#3	16h24		complet	oui
18	#1	31h36	600 000	quasi-complet	oui
	#2	29h33		complet	oui
	#3	29h16		complet	oui
24	#1	28h33	380 000	quasi-complet	oui
	#2	38h10	400 000	quasi-complet	oui
	#3	38h00	400 000	complet	oui
36	#1	165h34	900 000	incomplet	non
	#2	74h53	780 000	incomplet	non

TABLEAU 5.1 – Bilan des simulations de réticulation de systèmes de 12, 18, 24 et 36 molécules

Cette série de simulations sur des systèmes de différentes tailles a permis de définir la limite du calculateur sur le nombre de molécules à simuler. En effet le tableau 5.1 montre

que pour les simulations contenant 36 molécules soit 24 molécules de précurseur époxy et 12 molécules de durcisseur, le système ne parvient pas à converger. Il en résulte un temps de calcul supérieur à 6 jours pour un réseau incomplet et une incohérence dans la chimie de celui-ci. En revanche les résultats obtenus pour les autres systèmes de molécules sont concluants. Chaque simulation montre un réseau époxy-amine cohérent chimiquement et complet ou quasi-complet. Néanmoins il reste à déterminer si les réseaux sont proches de la réalité. Pour ce faire, la température de transition vitreuse a été estimée pour chacune de ces boîtes et puisque le temps de calcul augmentent fortement avec le nombre de molécules incorporée, une étude de convergence a été réalisée par la suite afin de sélectionner une boîte de simulation de référence.

5.1.3 Etude de convergence

A partir des estimations de température de transition vitreuse de chaque boîte, une étude de convergence a été réalisée. Le terme *étude de convergence* est commun en simulation numérique. Il s'agit, quelle que soit la méthode, de définir le meilleur compromis entre la description du système, le temps de calcul et la précision des résultats. A travers le terme précision des résultats, on peut voir plusieurs critères : réduire la dispersion des résultats entre plusieurs essais de simulation, faire tendre les résultats numériques vers une valeur de référence jugée exacte. On retrouve ce type de problématique en dynamique moléculaire avec la quantité d'atome ou de molécules à simuler. En effet plus le nombre de molécules simulées est grand, plus le temps de calcul est important.

L'objectif de cette étude est de déterminer le nombre de molécules à incorporer dans la boîte de simulation pour obtenir le meilleur rapport précision de mesure / temps de calcul. Cette étude est donc basée sur l'estimation de la température de transition vitreuse des réseaux tridimensionnels obtenus après plusieurs recuits consécutifs. L'évolution de l'estimation de la T_g en fonction du nombre de molécules simulées est montrée figure 5.7. Pour chaque système de molécules, trois simulations avec des configurations spatiales atomiques initiales différentes ont été réalisées. Les valeurs moyennes, les écart-types et les temps de calculs associés à chaque système de molécules sont présentés dans le tableau 5.1.

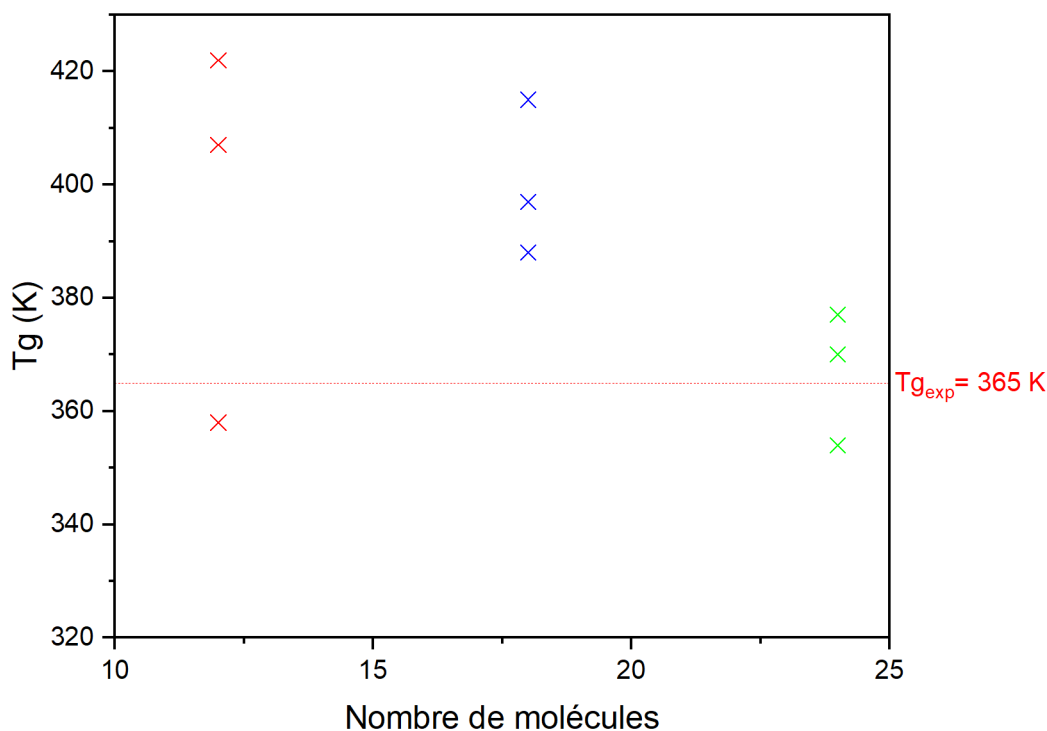


FIGURE 5.7 – Evolution de la Tg pour chacune des 3 configurations en fonction du nombre de molécules simulées

Avec le plus petit nombre de molécules incorporées dans la simulation (12 molécules) les valeurs de Tg estimées manquent de justesse et de reproductibilité. En effet l'écart entre les valeurs les plus éloignées est de 60°C (figure 5.7). Quand la taille du système augmente on observe une amélioration de la reproductibilité des valeurs de Tg car l'écart observé entre les valeurs les plus éloignées est d'environ 30°C . Le système de 24 molécules permet d'obtenir des valeurs de Tg plus reproductibles et avec une meilleure justesse car elles sont proches de la valeur de Tg expérimentale (365 K).

Nb de molécules	12	18	24
Tg (K)	$395,6 \pm 33,5$	$400 \pm 13,7$	$367 \pm 11,8$
Temps de calcul (\approx heure)	18	29	35

TABLEAU 5.2 – Valeurs moyennes et écart-types de Tg en fonction du nombre de molécules simulées

Ainsi, le système composé de 24 molécules a été choisi comme système de référence pour la suite de l'étude. Par la suite de cette étude, un ajustement des paramètres de force, plus particulièrement de F_2 a été réalisé pour diminuer le temps de calcul. Ce paramètre est celui qui permet de maintenir les atomes en place durant l'ajout du *boost*. En augmentant ce paramètre on augmente la probabilité que la rupture et la formation des liaisons se produisent. Cette optimisation a permis d'obtenir un temps de calcul pour la simulation du système de référence de 18 heures environ pour 600 000 itérations sur un ordinateur de 32 coeurs.

5.2 Comparaison numérique et expérimentale

L'objectif de cette partie est de valider le modèle de simulation en comparant les valeurs des paramètres caractéristiques de la réticulation estimés numériquement et les valeurs déterminées expérimentalement. A partir des simulations il est possible d'estimer 3 paramètres :

- l'évolution du taux de réticulation,
- la densité,
- la température de transition vitreuse.

5.2.1 Estimation du taux de réticulation

Le taux de réticulation est un indicateur de la qualité et de l'avancement du réseau formé lors de la réticulation. Grâce aux simulations de réticulation il est possible d'en avoir une évaluation à chaque instant en faisant le rapport du nombre de liaison C–N formées sur le nombre de liaisons C–N possibles. Le programme permettant cette estimation peut être retrouvé dans le travail de Vashisth et al. [108]. Dans cette partie l'évolution du taux de réticulation estimé numériquement a été comparé à celui estimé sur des échantillons expérimentaux. Les résultats sont présentés figure 5.8.

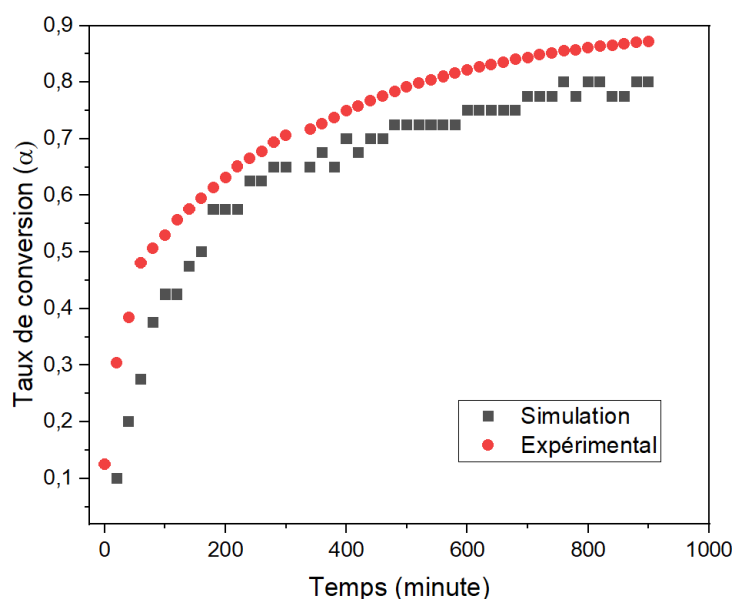


FIGURE 5.8 – Comparaison expérimentale (IRTF) / numérique (DM) de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps pour un échantillon d'époxy amine

Une normalisation de l'échelle de temps a été effectuée afin de transposer les résultats numériques sur les résultats expérimentaux. On considère alors que 600 000 itérations, soit la fin de la simulation correspond à 900 minutes soit la fin du suivi en spectroscopie IRTF. La normalisation est ensuite faite par règle de trois. Les trois courbes présentent un profil similaire avec une augmentation rapide du taux de réticulation durant les premières minutes pour atteindre une valeur de 0,6. Au delà de 0,7, le taux de réticulation stagne indiquant une augmentation de la viscosité due aux liaisons formées ce qui réduit la

mobilité des chaînes et rend de plus en plus difficile la rencontre entre un cycle époxy et un groupement amine possédant encore un hydrogène réactif [164]. Le taux de réticulation maximum atteint en expérimental est de 0,9 contre 0,82 pour la simulation. Cet écart peut s'expliquer par l'utilisation de techniques de mesure et de calcul différentes du taux de réticulation.

Les tendances similaires obtenues entre la courbe expérimentale et l'estimation numérique permettent de valider le modèle de simulation utilisée pour la réticulation.

5.2.2 Densification

Les simulations sont réalisées à des valeurs initiales de densité de l'ordre de 0,3 ce qui permet une plus grande liberté de mouvement des chaînes macromoléculaires accélérant le calcul et en facilitant la convergence de celui-ci. L'inconvénient est que cette faible densité est retrouvée à la fin de la simulation. Une densification est alors nécessaire pour obtenir un réseau ayant une densité proche de la réalité (figure 5.9). La densité (ou masse volumique) ciblée est comprise entre $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $1,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ conformément à la valeur de la fiche technique de la résine ($1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Pour atteindre la densité cible, des simulations de recuit sont nécessaires. Lors de ces recuits le volume de la boîte va diminuer et la densité va augmenter jusqu'à atteindre une valeur limite qui déterminera la densité finale du matériau simulé. Le tableau 5.3 montre l'évolution de la densité à chaque recuit.

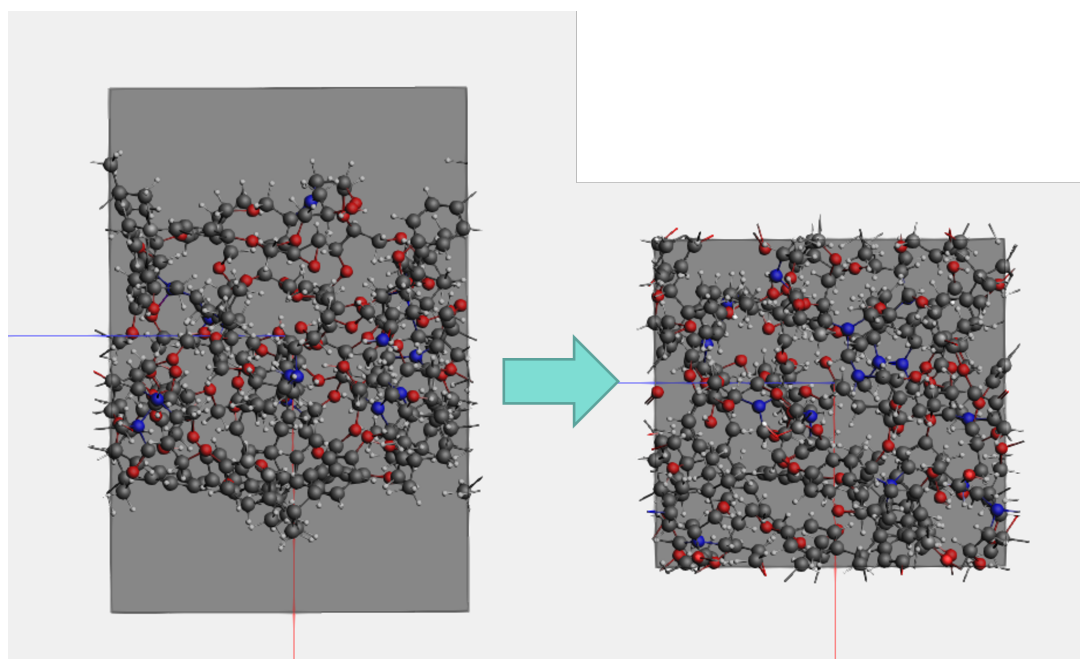


FIGURE 5.9 – Densification par recuits successifs

Simulation de recuit	1 ^{er} recuit	2 ^{ème} recuit	3 ^{ème} recuit
Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$0,31 \pm 0,12$	$1,12 \pm 0,02$	$1,16 \pm 0,02$

TABLEAU 5.3 – Valeurs moyennes et écart-types de l'évolution de la densité de la simulation de référence après plusieurs recuits consécutifs

Après le premier recuit, la valeur moyenne de la densité est de $0,31 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Deux autres recuits sont alors nécessaires pour parvenir à une densité qui n'évolue plus et qui

est proche de la densité cible. Ainsi la valeur finale de la densité qu'il est possible d'obtenir numériquement avec ces espèces de molécules est $1,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La valeur obtenue présente un faible écart avec celle donnée par le fournisseur qui peut s'expliquer par la présence d'additifs dans le précurseur époxyde ou dans le durcisseur. Toutefois, la valeur estimée par simulation est en accord avec celle déterminée expérimentalement grâce à la méthode de double pesée par d'autres auteurs ($\approx 1,17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [174][175].

5.2.3 Température de transition vitreuse

L'estimation de la température de transition vitreuse du matériau simulé a été réalisée à travers l'étude de convergence. La valeur estimée de Tg pour le système de référence est de 367 K ce qui est relativement proche de la valeur obtenue en DSC qui est de 365 K. Toutefois, il convient de noter que la procédure de chauffage et de refroidissement utilisée pour cette estimation est différente de plusieurs ordres de grandeur avec une détermination expérimentale. Ainsi, afin de valider complètement ce modèle grâce à la température de transition vitreuse, il serait plus pertinent de dire que la plage dont elle est extraite est en accord avec les observations expérimentale. Sirk et al. amènent l'idée que l'utilisation de l'équation WLF (William Landel Ferry, 1955) permet de fournir une plage d'incertitude dans laquelle s'inscrit la valeur de Tg [176]. Pour optimiser l'estimation de cette valeur il serait intéressant d'utiliser l'équation WLF afin de créer des courbes maîtresses donnant des coefficients en fonction de différents paramètres tels que la vitesse de chauffage ou de refroidissement. Les travaux de nombreux auteurs sur les incertitudes liées à l'estimation numérique de ce paramètre permettent d'avoir des clés de réflexion sur la justesse de la simulation [177][178][179][180]. En ce qui concerne cette étude, deux méthodes d'estimation de la Tg ont été utilisées et comparées.

La température de transition vitreuse est estimée à partir du changement de pente observé sur l'évolution de la densité en fonction de la température. Dans cette partie on se propose de comparer la méthode décrite par Vashith et al. [108] et une méthode développée en interne. La méthode issue des travaux de Vashisth et al. consiste à tracer une régression linéaire pour chacun des 2 régimes observés sur l'évolution de la densité en fonction de la température (figure 5.10) dont l'intersection donne la Tg . Cette méthode est communément appelée méthode des tangentes. L'autre méthode utilisée dans cette thèse consiste à faire un ajustement de l'évolution de la densité en fonction de la température par un polynôme d'ordre 4 ou 5 et à déterminer le point d'inflexion. L'abscisse du point d'inflexion correspond alors à la Tg (figure 5.12). Un exemple pour chacune de ces méthodes est montré ci-après.

Les deux méthodes ont été comparées sur des boîtes de simulations contenant 24 molécules (correspondant au système de référence). Les valeurs de Tg estimées selon chaque méthode sont présentées dans le tableau 5.4. La méthode du point d'inflexion fournit une valeur moyenne plus proche de la valeur expérimentale avec un écart-type plus réduit donc une meilleure fiabilité.

Méthode	Tangente	Point d'inflexion	Expérimentale
Tg (K)	360 ± 30	367 ± 11	365 ± 2

TABLEAU 5.4 – Comparaison des méthodes d'estimation de la Tg

De plus, celle-ci repose sur une évaluation mathématique objective de tout le nuage de points contrairement à la méthode des tangentes qui implique que l'utilisateur définissent les limites des deux régimes. Le choix de cette méthode est en accord avec une étude

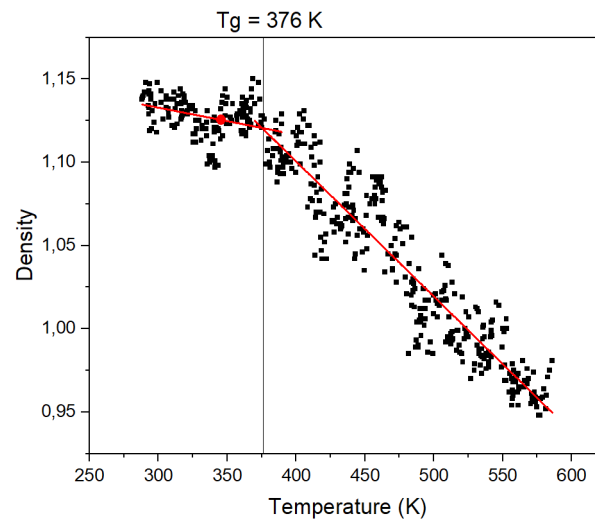


FIGURE 5.10 – Estimation de la valeur de température de transition vitreuse par la méthode des tangentes

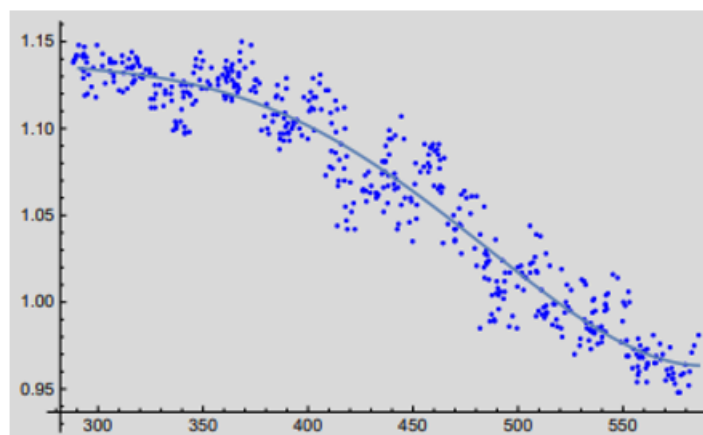


FIGURE 5.11 – Estimation de la valeur de température de transition vitreuse par la méthode du point d'inflexion

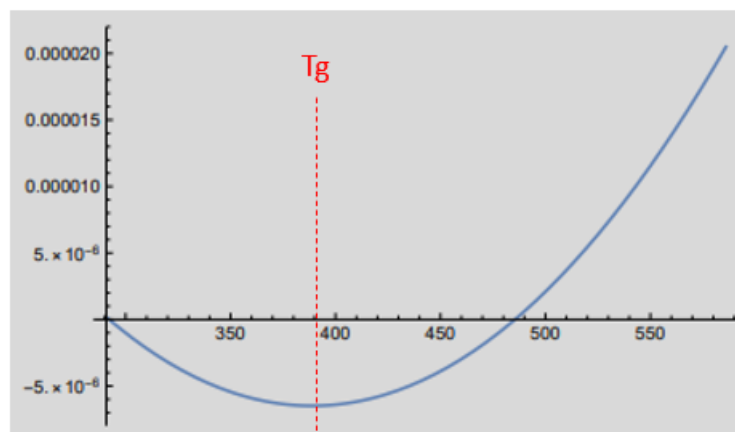


FIGURE 5.12 – Estimation de la valeur de température de transition vitreuse par la méthode du point d'inflexion

réalisée par Patrone et al. en 2016 qui déterminent la plage d'incertitude sur l'estimation de la T_g selon une méthode des tangentes et selon une méthode hyperbolique. Ainsi les valeurs de température de transition vitreuse montrée dans le reste de cette étude seront calculées grâce à la méthode du point d'inflexion.

Les différentes propriétés et paramètres évalués ont permis de valider à la fois la cinétique de réticulation de la simulation, mais aussi l'état final du réseau après recuit (tableau 5.5). La suite de ces travaux de recherche s'oriente donc à présent sur les interactions entre une fibre naturelle et le système époxy-amine de référence.

	Expérimental	Numérique
T_g (°C)	365 ± 2	367 ± 11
Densité	1,18 [175]	$1,16 \pm 0,02$
α_{max}	0,9	0,82

TABLEAU 5.5 – Bilan comparatif des paramètres physico-chimiques déterminés expérimentalement et numériquement

5.3 Influence de la fibre naturelle

Le second objectif de ce chapitre est d'étudier les interactions entre la fibre naturelle et la résine époxy durant la réticulation grâce à la dynamique moléculaire. L'incorporation d'une fibre de lin dans un système de molécules de la taille de celui utilisé dans ces travaux pose un problème d'échelle (figure 5.13). En effet la taille de la boîte de simulation utilisée ici est de 30 Å de coté, ce qui rend difficile la comparaison avec la surface d'une fibre. De plus l'augmentation de la taille de la boîte due à l'ajout de molécules supplémentaires augmenterait considérablement les temps de calculs ce qui rendrait difficile et chronophage cette étude numérique. Afin d'avoir une première approche numérique de l'effet des fibres naturelles sur la réticulation d'un système époxy-amine nous avons choisi de comparer séparément les interactions des deux types de molécules représentatives de la fibre naturelle : l'eau et la cellulose (figure 5.14).

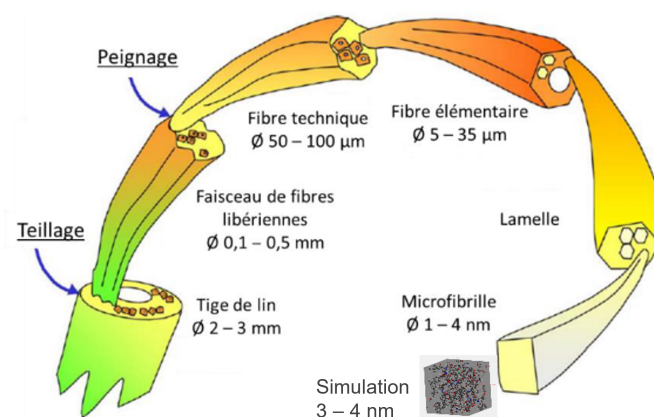


FIGURE 5.13 – Mise en évidence du problème d'échelle dans l'incorporation d'une fibre de lin dans une simulation époxy-amine de 24 molécules, adapté de Bos et al. [22]

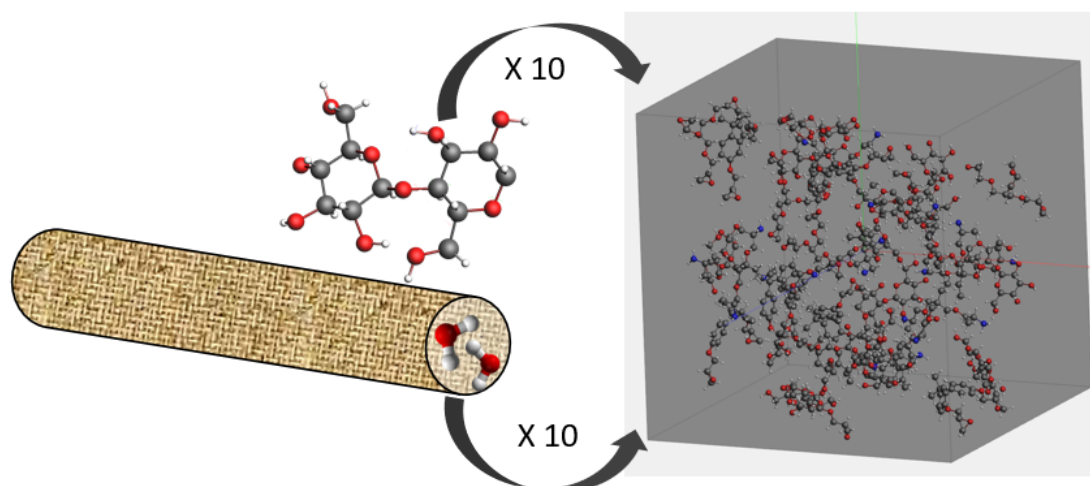


FIGURE 5.14 – Représentation 3D de molécules d'eau et de cellulose provenant d'une fibre de lin

5.3.1 Ajout de molécules d'eau

Les travaux réalisés dans la partie expérimentale ont montré que l'ajout d'une quantité d'eau inférieure à 3% permettait d'accélérer de façon significative la cinétique de réticulation. Les techniques expérimentales utilisées dans les chapitres précédents ont mis en évidence cette accélération à travers un aspect chimique. En effet il s'agit d'une participation réactionnelle de la molécule d'eau lors de l'ouverture de cycle époxy par un groupement amine primaire ou secondaire [181]. L'objectif de cette partie est de voir si les molécules ont une influence purement physique sur la cinétique de réticulation. On s'intéresse alors aux interactions intermoléculaires et intramoléculaires qui peuvent se produire quand des molécules d'eau viennent interagir avec les molécules de la résine.

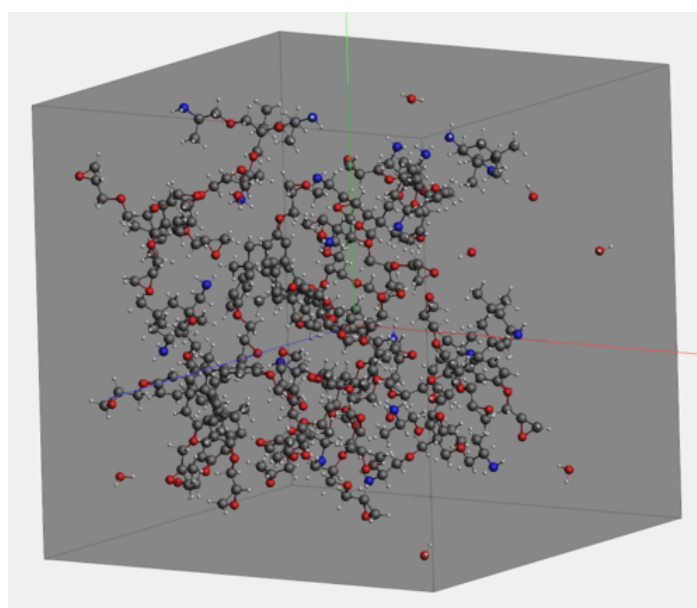


FIGURE 5.15 – Système de référence avec 10 molécules d'eau, état initial

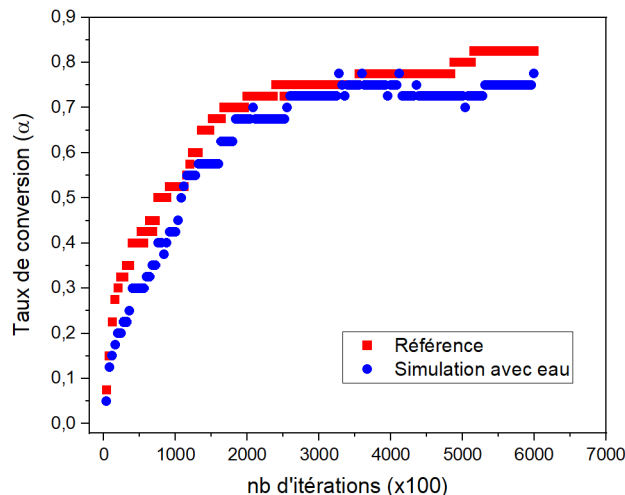


FIGURE 5.16 – Evolution du taux de conversion d'un système époxy-amine avec et sans eau estimée numériquement

5.3.2 Influence des molécules d'eau sur la réticulation

Les fibres naturelles telles que les fibres de lin peuvent contenir jusqu'à 10 % d'eau en masse si elles sont stockées dans un environnement à taux d'humidité relative de 75% [92]. Dans cette approche numérique de l'influence des fibres de lin sur la réticulation d'une résine biosourcée, des molécules d'eau ont été ajoutées à la boîte de simulation. Au total 10 molécules d' H_2O ont été ajoutées aux 24 molécules du système époxy-amine de référence. Les molécules d'eau sont placées aléatoirement de manière dispersive lors de la création de la boîte. Plusieurs simulations avec des placements de départs différents ont été réalisées et ont montré que la position initiale des molécules d'eau n'avait pas d'influence sur la réticulation. Cette quantité d'eau représente 3% de la masse totale du système. On s'intéresse ici aux modifications du réseau et de sa formation par la présence de ces molécules d'eau. Dans un premier temps, l'évolution du taux de réticulation d'une simulation contenant de l'eau a été comparée à celle de la simulation de référence. Les résultats sont présentés figure 5.16. Les courbes montrées dans cette figure présente des profils et des valeurs très similaires. Il en est déduit que la présence de molécules d'eau n'affecte pas l'évolution du taux de réticulation d'un point de vue physique. L'écart observé à la fin de la simulation correspond à la variabilité et l'incertitude propres à l'estimation de cette valeur. Puisque de le taux de réticulation final et la température de transition vitreuse sont des paramètres intimement liés, la T_g de cette nouvelle simulation a été estimée. Les valeurs obtenues sur plusieurs simulations sont présentées dans le tableau 5.6.

	Référence	avec eau	avec eau retirée
T_g (°C)	367 ± 11	365 ± 15	360 ± 20

TABLEAU 5.6 – Comparaison des valeurs de transition vitreuse pour le système de référence, un système réticulé avec des molécules d'eau et un système réticulé avec des molécules enlevées par la suite

Pour cette comparaison trois types de réseau sont comparés, un réseau réticulé sans eau (référence), un réseau réticulé en présence d'eau avec les molécules d'eau toujours présentes

et un réseau réticulé avec de l'eau qui a été retirée une fois la simulation terminée. Le fait de retirer les molécules d'eau après la simulation de réticulation permet de simuler l'effet d'une post-cuisson en conditions expérimentales. Quel que soit le réseau, la valeur estimée est toujours assez proche de la valeur de Tg expérimentale montrant toujours la pertinence du réseau simulé. En revanche la présence de molécules d'eau pendant la réticulation ne semble pas affecter la valeur de Tg du réseau. Il en est de même pour un réseau dont les molécules d'eau auraient été retirées. Puisque ces trois valeurs sont proches voire similaires en tenant compte des incertitude de l'estimation numérique de la Tg discutée précédemment, il est déduit que la présence d'eau, sans liaison chimique définie, n'a pas d'effet sur la température de transition vitreuse du réseau.

Si la présence physique de molécules d'eau dans le réseau n'affecte pas particulièrement les paramètres évalués dans cette partie, elles ont bien un effet sur la formation du réseau tridimensionnel.

5.3.3 Accélération de la formation du réseau

Dans cette partie on se propose d'étudier l'influence des molécules d'eau sur la cinétique de croissance de la taille du réseau époxy-amine. Partant des molécules isolées, on considère qu'à chaque fois qu'une liaison C–N permet de rattacher une molécule ou un groupe de molécule isolé à un autre, la taille du réseau augmente. La taille maximale de ce réseau correspond à la somme de toutes les molécules de précurseur époxyde et de durcisseur incorporées initialement. Dans le cas du système de référence cela représente un réseau dont la formule brute est $C_{364}H_{580}N_{20}O_{92}$. Dans le cadre de la simulation numérique la croissance de ce réseau se fait graduellement et peut être suivie en suivant l'évolution de cette formule brute.

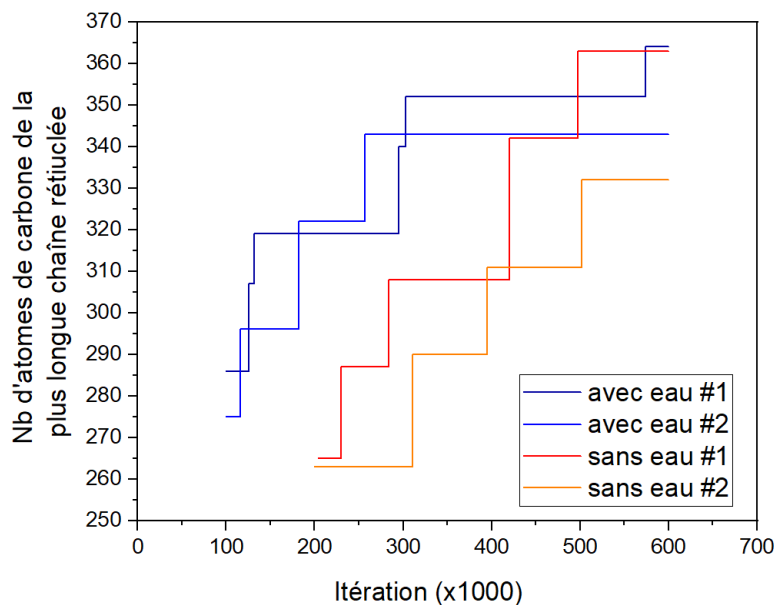


FIGURE 5.17 – Evolution de la formation du réseau époxy-amine avec et sans molécules d'eau

Plusieurs simulations de systèmes avec et sans eau ont été réalisées. La figure 5.17 présente l'évolution de la taille du réseau en fonction du nombre d'itérations de deux simulations représentatives (#1 et #2) de la tendance générale pour chaque configuration.

Dans la simulation il est prévu que plusieurs liaisons peuvent se former en même temps, ce qui permet d'avoir une augmentation rapide du taux de conversion comme vu précédemment. Cela implique qu'il est difficile d'évaluer la formation du réseau avant 100 000 itérations voire 200 000. Puisque plusieurs liaisons C–N se produisent en même temps cela occasionne la formation de plusieurs réseaux dont aucun ne reste majoritaire assez longtemps pour être identifié. Puis ces grands réseaux finissent par se lier ne laissant ainsi que quelques molécules de précurseur ou de durcisseur isolées. A partir de cet instant il est possible d'évaluer la croissance du réseau tridimensionnel. Premièrement, les résultats présentés figure 5.17 montrent que la taille du réseau est rapidement plus grande quand les simulations contiennent des molécules d'eau : à 200 000 itérations les simulations avec eau représentent un réseau carboné de 320 atomes de carbone contre 265 pour les simulations sans eau (figure 5.17). Cette observation est en accord avec les résultats montrés jusqu'alors ainsi que ceux d'autres auteurs sur le rôle de l'eau dans la réticulation d'un système epoxy-amine [81][82][77]. En revanche ces études se basent sur des mécanismes chimiques dans lesquels l'eau participe à la addition nucléophile en jouant le rôle de relais dans le transfert du proton de l'amine au radical O⁻ du cycle époxy. Dans notre modèle numérique cette interaction n'a pas été définie. L'augmentation plus rapide de la taille du réseau observée ici est alors uniquement due à des interactions physiques entre les molécules. Le champ de force réactif utilisé ici tient compte des interactions liantes et non liantes des atomes du système [109][128]. Ainsi, l'hypothèse est faite que la présence de molécule d'eau augmenterait la mobilité des chaînes de polymère du réseau. Les forces qu'elles appliquent sur les groupements réactifs des molécules de précurseur et de durcisseurs comme un effet boule de billard, leur permettrait d'atteindre des sites n'ayant pas réagi plus facilement (figure 5.18).

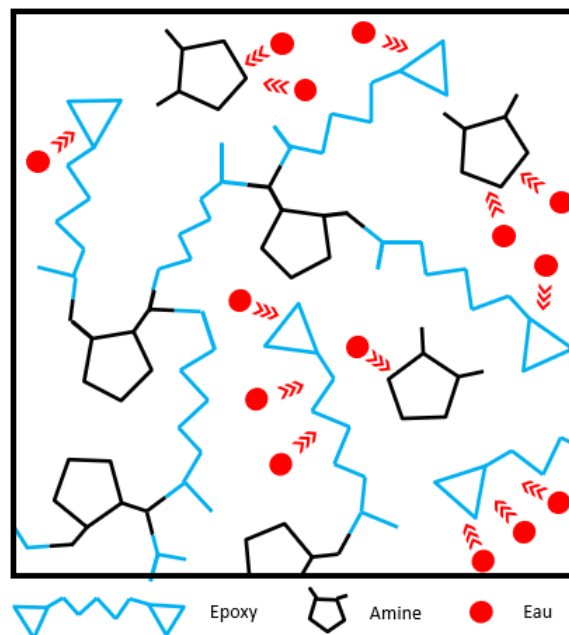


FIGURE 5.18 – Action des molécules d'eau sur la mobilité des chaînes polymères composées d'amines et d'époxy, *effet boules de billard*

Dans les travaux numériques menés par Sharp et al. sur la réticulation d'un système epoxy-amine en présence d'eau, les auteurs observent un phénomène similaire [83]. Ils montrent qu'aux faibles taux de conversion, la vitesse de réticulation est augmentée par la présence de molécules d'eau. Les auteurs présumant que cet effet est lié à un effet surfactant des molécules d'eau sur les molécules d'époxy augmentant ainsi leur mobilité.

L'hypothèse formée par les auteurs est alors vérifiée par nos simulations. En effet, au delà de l'accélération due à leurs interactions chimiques avec le système, les molécules d'eau permettent d'accélérer la formation du réseau par interactions physiques non liantes avec les autres molécules. En théorie, si les interactions chimiques observées expérimentalement étaient intégrées dans les lois de comportement d'un modèle de simulation numérique, il serait possible d'observer une accélération plus importante de la formation du réseau voire même une modification de l'évolution du taux de conversion. Toutefois, l'ajout d'un *boost* supplémentaire nécessite une nouvelle étude des paramètres de force afin de garder la cohérence chimique de ces simulations.

A la suite de ces observations et de ces conclusions, il est légitime de se demander si la présence de molécules propres aux fibres naturelles telles que des molécules de cellulose peut également influencer la formation du réseau.

5.3.4 Effet de la cellulose

On se propose dans cette partie d'observer l'influence de la présence de molécules de cellulose sur la réticulation du système époxy-amine de référence (24 molécules). De la même façon qu'avec l'ajout de molécules d'eau, aucune interaction chimique n'a été définie entre la cellulose et les molécules du système époxy-amine. Seules les interactions physiques liées aux forces interatomiques que chacune des particules exercent sur le reste du système ont été étudiées ici. Dans cette simulation, 10 molécules de cellulose ont été ajoutées au système de référence (figure 5.19).

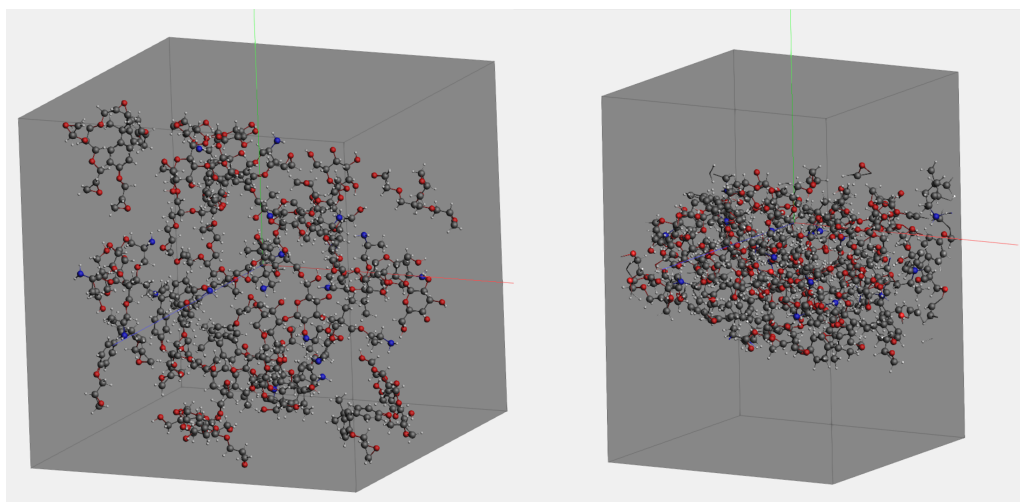


FIGURE 5.19 – Etat initial (à gauche) et état final (à droite) d'un système époxy-amine en présence de molécules de cellulose, avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène

La cellulose est une molécule de taille importante. Par rapport à la taille du réseau qui est composé de 24 molécules, l'ajout de 10 molécules de cellulose augmente la densité de la boîte initiale à $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La boîte étant alors plus contrainte que d'ordinaire il y a un risque que la simulation échoue. Pour pallier à cet inconvénient, la taille de la boîte a été augmentée pour retrouver une densité de $0,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et le paramètre de force F_2 , qui maintient les atomes en place pendant l'ajout du *boost*, a été diminué. En effet si les valeurs de F_2 définies pour les interactions des simulations précédentes sont utilisées dans cette boîte, de nombreuses liaisons se rompent et on perd alors toute cohérence chimique. Afin d'avoir une comparaison sur le déroulé de la simulation, l'évolution du taux de conversion

du système contenant de la cellulose a été comparée à celle du système de référence. La figure 5.20 montre ces résultats.

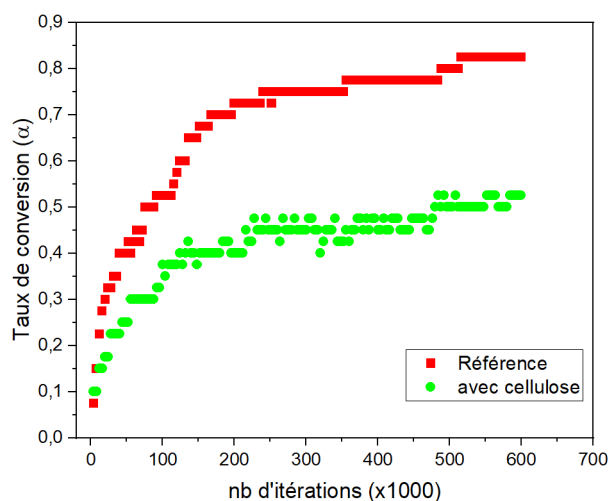


FIGURE 5.20 – Evolution du taux de réticulation de simulation époxy-amine avec et sans cellulose

Le profil du taux de conversion du système avec de la cellulose est similaire à celui du système de référence indiquant que la simulation s'est déroulée normalement. Le démarrage de la simulation montre une augmentation rapide du taux de conversion de la même façon que le système de référence. Ce comportement est logique car les sites réactifs réagissent avec leur voisins les plus proches au départ de la simulation. En revanche, le taux maximal atteint par celle-ci est bien plus faible (0,5 contre 0,82 pour le système de référence). Cette baisse est due à une faible quantité de liaison C–N et donc aux cycles époxy qui ne se sont pas ouverts. L'hypothèse principale est que en créant plusieurs réseaux les groupes de molécules ont des difficultés à se déplacer dans la boîte à cause de la cellulose. Afin de confirmer cela, l'évolution du réseau tridimensionnel en présence de cellulose a été évaluée. A la différence du système de référence et du système contenant de l'eau, les multiples réseaux formés au début de la simulation ont persisté.

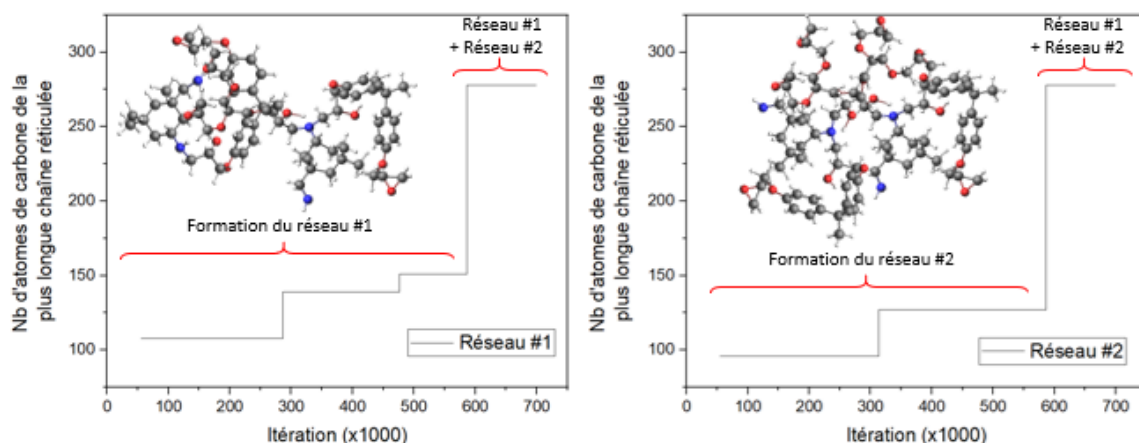


FIGURE 5.21 – Evolution de la formation de plusieurs réseaux époxy-amine lors de la simulation contenant 10 molécules de cellulose (à gauche Réseau #1, à droite Réseau #2)

En effet la figure 5.21 montre que durant la simulation, deux réseaux distincts de tailles respectives $C_{151}H_{244}N_8O_{42}$ (réseau #1) et $C_{127}H_{205}N_8O_{30}$ (réseau #2) sont présents au terme de 500 000 itérations. A la fin de la simulation ($\approx 550\,000$ itérations) ces deux réseaux s'additionnent pour former un réseau plus important de taille $C_{278}H_{450}N_{16}O_{72}$. Puisque la taille des motifs de cellulose est bien supérieure à celle des molécules d'eau, leur présence ne permet pas de jouer le même rôle sur la mobilité des chaînes. En effet la présence de ces molécules empêche de façon physique la rencontre des sites réactifs disponibles de chaque réseau ralentissant ainsi grandement la formation d'un réseau complet. Les résultats présentés ici amène l'idée que la taille des molécules a un impact physique direct sur la réticulation. La notion de confinement de la matrice par les charges incorporées lors de la fabrication de composites est peu exploitée dans la littérature. La présence de ces charges, même de façon dispersive peut s'observer à cette échelle. En remplissant les vides (volume libre) elles limitent le mouvement des grandes chaînes de molécules formées au cours de la réticulation et ralentissent ainsi la réticulation.

5.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre la réticulation d'un système époxy-amine a été étudiée numériquement grâce à des simulations en dynamique moléculaire. Le premier objectif atteint dans cette étude numérique a été de parvenir à simuler la réaction de réticulation de la résine polyépoxyde utilisée dans la partie expérimentale de ces travaux de recherche. Afin d'y parvenir, une méthode de simulation accélérée avec un champ de force réactif a été utilisée. Ainsi le mécanisme de réticulation a pu être reproduit de façon cohérente et une simulation de référence composée de 24 molécules a été élaborée. Cette simulation a été ensuite validée par une comparaison avec des caractéristiques mesurées expérimentalement. Ainsi, la densité, le taux de conversion et la température de transition vitreuse ont été estimés numériquement et les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs déterminées expérimentalement. Cette comparaison permet de valider le modèle de simulation tant dans sa cinétique de réticulation que pour la cohérence du réseau final obtenu. Ensuite l'influence de la présence de fibres naturelles sur la réticulation a été étudiée numériquement. Mais puisqu'un problème d'échelle se pose entre ces deux composants, des molécules constitutives de la fibre de lin ont été ajoutées à la simulation de référence. Ces

molécules sont l'eau et la cellulose. Dans les simulations, seules les interactions physiques ont été étudiées car aucune liaison chimique entre ces molécules et la résine époxy n'a été définie dans les lois de comportement du modèle numérique. Les résultats montrent pour l'ajout de molécule d'eau une accélération de la croissance du réseau tridimensionnel. Un *effet boule de billard* des molécules d'eau sur les chaînes polymères qui constituent le réseau est observé. En effet la présence physique de molécules d'eau augmente la mobilité des chaînes et permet aux sites réactifs de se rencontrer plus facilement.

En revanche l'ajout de molécules de cellulose amène un effet inverse. La présence de ces molécules de taille importante semble bloquer le déplacement des chaînes polymères. L'étude de la croissance du réseau tridimensionnel au sein de la simulation a montré que dès le départ plusieurs grands réseaux étaient formés et ont persisté au long de la simulation. Les tentatives de ces réseaux pour rejoindre des sites réactifs d'autres réseaux voisins et augmenter leurs tailles sont déjouées par la présence physique de molécules de cellulose dans la simulation.

Conclusion générale et perspectives

5.5 Conclusion générale

Dans ces travaux de thèse, une approche multi-échelle a été utilisée afin de caractériser les interactions entre les fibres naturelles et une résine biosourcée pendant et après la réticulation. Dans un premier temps une caractérisation macroscopique à l'échelle du procédé de fabrication des composites a été réalisée. Puis dans un second temps l'étude se porte sur une caractérisation microscopique à l'échelle des expériences en laboratoire. Enfin, une caractérisation à l'échelle atomique a été menée grâce à un outil numérique, la dynamique moléculaire. L'objectif sous-jacent derrière le couplage expérimental / numérique est de contribuer à l'idée que la dynamique moléculaire puisse être un outil de caractérisation au même titre que les outils expérimentaux. Ainsi les résultats majeurs obtenus expérimentalement ont été croisés avec ceux obtenus numériquement.

A travers les expériences réalisées dans ces travaux, il a d'abord été mis en évidence que les fibres de verre n'ont pas d'effet sur la cinétique de réticulation à nos échelles d'observation. Ainsi elles ont pu servir de référence tout au long de l'étude. Ensuite, il a été montré par des simulations d'échanges thermiques, que les effets et influences observés des fibres sur la réticulation du système époxy-amine ne proviennent pas des différences de capacité thermique des renforts mais seulement d'effets chimiques.

L'effet de la présence d'eau dans un système époxy-amine est bien connu de la littérature. Dans ces recherches, il a été mis en évidence que l'eau contenue naturellement à l'intérieur des fibres peut s'en échapper et participer à la réticulation. On obtient alors une interaction chimique qui entraîne une accélération de la cinétique de réticulation. Ce résultat a également été corroboré par les simulations en dynamique moléculaire mais sur un tout autre aspect. En effet, dans ces simulations numériques aucune interaction chimique entre les molécules d'eau et la résine n'a été définie et pourtant une accélération de la formation du réseau tridimensionnel a été observée. Il s'agit d'une action purement physique des molécules d'eau sur la mobilité des chaînes macromoléculaires. En augmentant ainsi cette mobilité, cela augmente les chances que les sites réactifs se rencontrent augmentant plus rapidement la densité de réticulation. En revanche, il a été montré expérimentalement que l'accélération de la réticulation amène à un réseau tridimensionnel moins bien formé. Ce phénomène n'a pas pu être montré par les simulations numériques car il semble lié à des effets impliquant des interactions chimiques préférentielles entre les molécules de résine et de durcisseur.

Quand les fibres naturelles ne contiennent pas de molécule d'eau une diminution de la réactivité du système époxy-amine est observée. Une explication a été apportée par les simulations en dynamique moléculaire. La présence de motifs de cellulose dans le système époxy-amine bloque la mobilité des chaînes et occasionne la formation de plusieurs réseaux distincts. Il en résulte alors un polymère avec une densité de réticulation moins importante. Toutefois ces résultats nécessitent d'être consolidés à la fois par des études numériques plus profondes mais aussi par une comparaison expérimentale. La dynamique

moléculaire est un outil qui doit être développé. Il y a un fort potentiel à ce que cet outil devienne celui du polymériste, lui permettant ainsi de compléter ses expériences de laboratoire.

Pour résumer, la présence d'eau dans les fibres accélère la réticulation et a des conséquences structurales sur le réseau final. Tandis que l'absence d'eau dans les fibres diminue la réactivité de la résine résultant en un réseau réticulé moins dense. Ainsi la conclusion majeure pour la mise en forme de composite à matrice polyépoxyde renforcée par des fibres naturelles est qu'il est crucial de maîtriser l'eau contenue dans ces fibres et qu'il est important de savoir quelle quantité peut en sortir. Ces informations pourraient constituer un avantage industriel non négligeable en terme de production.

5.6 Perspectives

Concernant les perspectives de compréhension des interactions entre les fibres naturelles et la résine biosourcée pendant la réticulation, plusieurs pistes à explorer existent. Tout d'abord les perspectives sur les techniques de laboratoire :

- La démonstration du phénomène entropique lié à la présence d'eau dans les fibres : afin d'approfondir la compréhension de l'influence des fibres naturelles sur la cinétique de réticulation du système époxy-amine il serait intéressant d'étudier l'évolution des paramètres cinétiques autres que E_α tels que $\ln A$, $f(\alpha)$. Cette détermination serait possible par l'utilisation de la méthode isoconversionnelle de *Vyasovkin non-linéaire* [182] qui est plus performante que la méthode *KAS* mais nécessite un algorithme de calcul plus complexe.
- Un suivi infrarouge accéléré : il serait intéressant de réaliser les suivis cinétiques à température imposée afin accélérer la réticulation et donc de réduire le temps d'acquisition. Par exemple certaines résine polyépoxyde à base de DGEBA/IPD à 70°C ne mettent que quelques minutes à atteindre le taux de conversion maximal [71].
- Caractérisation d'un réseau mal formé : la méthode de Spectroscopie de Désassemblage de Réseau (NDS) permet de compter le nombre de boucles dans la formation d'un réseau tridimensionnel [183][184][185]. Utiliser cette méthode permettrait de vérifier une des explications données dans ces travaux sur la valeur de T_g plus faible pour GP/FF10%. Il existe une méthode qui permet de quantifier l'inhomogénéité des chaînes macromoléculaires d'un réseau polymère, il s'agit de la Résonance Magnétique Nucléaire à Multiple-Quantum (MQ-RMN) [186][187]. Cette méthode permet de définir le type de connexion dans le réseau (figure 5.22) et son utilisation permettrait d'obtenir des clés de compréhension sur le concept de réseau mal formé et chaotique qui a été énoncé durant ces travaux de thèse.

L'étude numérique menée dans ces travaux a fourni des résultats encourageants offrant des perspectives de travail en dynamique moléculaire :

- L'influence physique des molécules d'eau : l'échantillonnage de la quantité de molécules d'eau dans la simulation permettrait de voir si la vitesse de formation du réseau continue d'augmenter avec le pourcentage d'eau.
- Définir l'action chimique de l'eau lors de l'ouverture du cycle époxy par l'amine. Cette perspective nécessite d'élaborer des simulations avec deux types de *boost* distincts tout en privilégiant celui attribué à la réaction assistée par de l'eau.

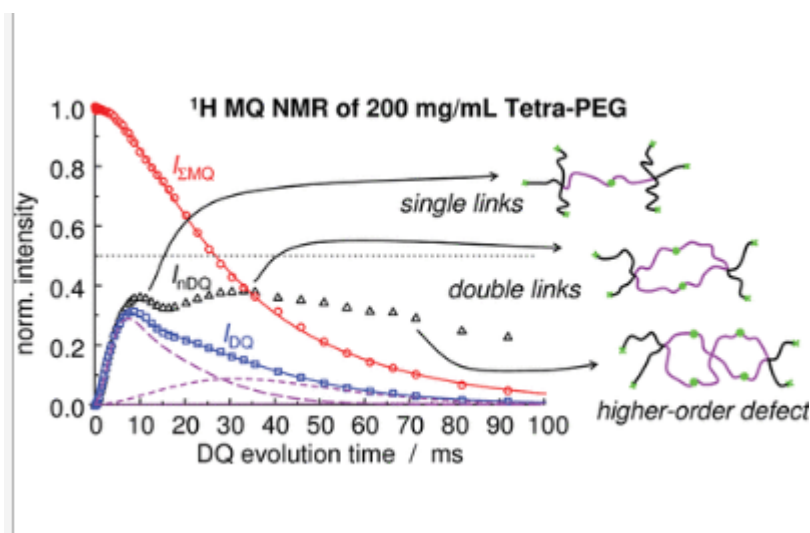


FIGURE 5.22 – Détermination des connections d'un réseau polymère en utilisant la MQ-RMN, extrait de Lange et al. [187]

- Parvenir à simuler la présence de cellulose sous forme de fibrille pour tendre vers la réalité.

De manière globale l'augmentation de la taille du système époxy-amine à simuler permettrait plus de liberté quant à l'ajout de molécules constitutives d'une fibre de lin et des interactions à définir. En revanche cela nécessiterait une puissance de calcul plus conséquente.

Puisque la conclusion majeure de ces travaux de recherche consiste à dire qu'il est nécessaire de maîtriser la quantité d'eau dans les fibres naturelles lors de fabrication de composite, une perspective utile au développement industriel serait de réaliser un abaque à partir de la teneur en eau des ces fibres. En croisant la quantité d'eau qui sort des fibres pendant la réticulation, l'accélération que cela provoque et l'influence sur les propriétés d'usage il serait possible d'obtenir un outil permettant de connaître le conditionnement à appliquer aux fibres pour obtenir un gain de productivité.

Bibliographie

1. AGRO'MAG. *Salomon : un ski freeride à base de lin* <https://agromag2014.wordpress.com/2015/02/25/salomon-un-ski-freeride-a-base-de-lin/>.
2. EXPLORE. *La plus grande pièce en lin jamais réalisée sur le catamaran We Explore* <https://www.we-explore.org/exploremag/2022/02/la-plus-grande-piece-en-lin-jamais-realisee-est-sur-le-catamaran-we-explore/>.
3. PEOPEO. *Utilisation de la fibre de lin : la démarche éco-responsable de PEOPEO* <https://www.peopeo.io/la-fibre-de-lin/>.
4. *Le petit Larousse illustré: 90000 articles, 5000 illustrations, 355 cartes, 160 planches, chronologie universelle* (éd. LAROUSSE) Éd. 2022 (Larousse, Paris, 2021). ISBN : 978-2-03-593866-4.
5. POLYVIA-FORMATION. *Les composites, c'est quoi ? La plasturgie c'est quoi ?* <https://www.polyvia-formation.fr/actualites/la-plasturgie-cest-quoi/les-composites-cest-quoi#:~:text=Le%20renfort,-Le%20renfort%20constitue&text=En%20g%C3%A9n%C3%A9ral%2C%20les%20renforts%20sont,prendre%20la%20forme%20de%20particules..>
6. PICKERING, K. L., EFENDY, M. G. A. & LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **83**, 98-112 (2016).
7. GODA, K., SREEKALA, M. S., MALHOTRA, S. K., JOSEPH, K. & THOMAS, S. in *Polymer Composites* (éd. THOMAS, S., JOSEPH, K., MALHOTRA, S. K., GODA, K. & SREEKALA, M. S.) 1-10 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013). ISBN : 978-3-527-67422-0 978-3-527-32980-9.
8. JOHN, M. J. & THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* **71**, 343-364 (2008).
9. BALEY, C., BOURMAUD, A. & DAVIES, P. Eighty years of composites reinforced by flax fibres: A historical review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **144** (2021).
10. FOGORASI, M. & BARBU, I. The potential of natural fibres for automotive sector - review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012044 (2017).
11. DÉNES, T.-O. *et al.* Analysis of Sheep Wool-Based Composites for Building Insulation. *Polymers* **14**, 2109 (2022).
12. KIETZMAN, J. H. Effect of Short Asbestos Fibers on Basic Physical Properties of Asphalt Pavement Mixes. *Materials Science, Engineering* (1960).
13. MD, P. G. Is Short-Fibered Asbestos Dust a Biological Hazard? *Archives of Environmental Health: An International Journal* **29**, 115-117 (1974).
14. BALEY, C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'Ingénieur* (2020).

15. KVAVADZE, E. *et al.* 30,000-Year-Old Wild Flax Fibers. *Science* **325**, 1359-1359 (2009).
16. GOURIER, C., LE DUIGOU, A., BOURMAUD, A. & BALEY, C. Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **64**, 159-166 (2014).
17. JONES, J. *et al.* A prehistoric Egyptian mummy: Evidence for an 'embalming recipe' and the evolution of early formative funerary treatments. *Journal of Archaeological Science* **100**, 191-200 (2018).
18. DIPANKAR SAHA & C. R. HAZRA. Agri-historical Genesis of Flax (*Linum usitatissimum* L.) (2004).
19. Des ROUISSEURS-TEILLEURS DE LIN DE FRANCE, U. S. *L'histoire du lin* <https://www.usrtl-ifl.fr/spip.php?article35#:~:text=En%20789%2C%20Charlemagne%20donne%20la,outillage%20n%C3%A9cessaire%20pour%20le%20travailler..>
20. De BRUYNE, N. A. Plastic Materials for Aircraft Construction. *The Aeronautical Journal* **41**, 523-590 (1937).
21. WEIDMANN, D. *Technologies des textiles: de la fibre à l'article* ISBN : 978-2-10-076019-0 (Dunod, Malakoff, 2017).
22. BOS, H. L., MÜSSIG, J. & VAN DEN OEVER, M. J. Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **37**, 1591-1604 (2006).
23. BOURMAUD, A. *et al.* Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. *Industrial Crops and Products* **44**, 343-351 (2013).
24. GOUDENHOFT, C., BOURMAUD, A. & BALEY, C. Varietal selection of flax over time: Evolution of plant architecture related to influence on the mechanical properties of fibers. *Industrial Crops and Products* **97**, 56-64 (2017).
25. GOUDENHOFT, C., BOURMAUD, A. & BALEY, C. Flax (*Linum usitatissimum* L.) Fibers for Composite Reinforcement: Exploring the Link Between Plant Growth, Cell Walls Development, and Fiber Properties. *Frontiers in Plant Science* **10**, 411 (2019).
26. MUSA, C. *et al.* Bio-based unidirectional composite made of flax fibre and isosorbide-based epoxy resin. **258** (2020).
27. BATRA, S. K. Other long vegetable fibres. *Handbook of Fiber Science and Technology*, 505-575 (1998).
28. LILHOLT, H., TOFTEGAARD, H., THOMSEN, A. B. & SCHMIDT, A. S. Natural Composites Based on Cellulosic Fibres and Polypropylene Matrix : Their Processing and Characterisation. *12th International Conference on Composite Materials*, 9.
29. KHALIL, H. P. S. A., ROZMAN, H. D., AHMAD, M. N. & ISMAIL, H. Acetylated Plant Fiber Reinforced Polyester Composite : A Study of Mechanical, Hygrothermal and Aging Characteristics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **39**, 757-781 (2000).
30. TRÖGER, F., WEGENER, G. & SEEMANN, C. Miscanthus and flax as raw material for reinforced particleboards. *Industrial Crops and Products* **8**, 113-121 (1998).
31. DITTENBER, D. B. & GANGARAO, H. V. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **43**, 1419-1429 (2012).

32. CICALA, G., CRISTALDI, G., RECCA, G. & LATTERI, A. in *Woven Fabric Engineering* (éd. DOBNIK, P.) (Sciyo, 2010). ISBN : 978-953-307-194-7.
33. YAN, L., CHOUW, N. & JAYARAMAN, K. Flax fibre and its composites - A review. *Composites Part B: Engineering* **56**, 296-317 (2014).
34. ABIDA, M. *Comportement hygroscopique et couplage hygromécanique dans les composites lin / époxy: approche expérimentale multi-échelle et modélisation* thèse de doct. (Université de Caen, 2020).
35. MORVAN, C. *et al.* Building flax fibres: more than one brick in the walls. *Plant Physiology and Biochemistry* **41**, 935-944 (2003).
36. BALNOIS, E., BUSNEL, F., BALEY, C. & GROHENS, Y. An AFM study of the effect of chemical treatments on the surface microstructure and adhesion properties of flax fibres. *Composite Interfaces* **14**, 715-731 (2007).
37. THOMASON, J. L. Glass fibre sizing: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **127**, 105619 (2019).
38. NGUYEN, T. H. *Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre : approche nanoscopique de l'étude des interphases* thèse de doct. (Université du Sud Toulon Var, 2014).
39. AZOM. *E-Glass Fibre* <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=764>.
40. DROUX, M. *brev. europ.* 0 004 816 A2 (Neully-sur-Seine). [https://data.epo.org/publication-server/html-document?PN=EP0004816%20EP%200004816&iDocId=2595\(1979\)](https://data.epo.org/publication-server/html-document?PN=EP0004816%20EP%200004816&iDocId=2595(1979)).
41. BERTHEREAU, A. & DALLIES, E. Fibres de verre de renforcement. *Techniques de l'ingénieur* (2008).
42. FONTANILLE, M., GNANOU, Y. & SIX, J.-L. *Chimie et physico-chimie des polymères* 4e éd. ISBN : 978-2-10-081947-8 (Dunod, Malakoff, 2021).
43. BARRÈRE, C. & DAL MASO, F. Résines époxy réticulées par des polyamines : Structure et propriétés. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **52**, 317-335 (1997).
44. ZHANG, Y., SHANG, C., YANG, X., ZHAO, X. & HUANG, W. Morphology and properties of TGDDM/DDS epoxy systems toughened by amino-bearing phenyl silicone resins. *Journal of Materials Science* **47**, 4415-4427 (2012).
45. SHREE MEENAKSHI, K. & PRADEEP JAYA SUDHAN, E. Development of novel TGDDM epoxy nanocomposites for aerospace and high performance applications : Study of their thermal and electrical behaviour. *Arabian Journal of Chemistry* **9**, 79-85 (2016).
46. NGUYEN, T. M. H. *Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : cinétique de réticulation-vieillissement hydrolytique* thèse de doct. (Université du Sud Toulon-Var, 2007).
47. ANDERSSON, A.-M. *et al.* *The impacts of endocrine disrupters on wildlife, people and their environments - The Weybridge+15 (1996-2011) report* rapp. tech. (European Environment Agency, 2012).
48. ROCHESTER, J. R. Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reproductive Toxicology* **42**, 132-155 (2013).
49. NICASTRO, K. H., KLOXIN, C. J. & EPPS, T. H. Potential Lignin-Derived Alternatives to Bisphenol A in Diamine-Hardened Epoxy Resins. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **6**, 14812-14819 (2018).

50. TAO, Y. *et al.* Sustainable alternative to bisphenol A epoxy resin: high-performance recyclable epoxy vitrimers derived from protocatechuic acid. *Polymer Chemistry* **11** (2020).
51. DELMAS, G.-H., BENJELLOUN-MLAYAH, B., BIGOT, Y. L. & DELMAS, M. Biolignin-based epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* **127**, 1863-1872 (2013).
52. XUE, B. *et al.* Sustainable alternative for bisphenol A epoxy resin high-performance and recyclable lignin-based epoxy vitrimers. *Industrial Crops and Products* **168**, 113583 (2021).
53. JIANG, H. *et al.* Estrogenic activity research of a novel fluorinated bisphenol and preparation of an epoxy resin as alternative to bisphenol A epoxy resin. *European Polymer Journal* **108**, 507-516 (2018).
54. MAIORANA, A., SPINELLA, S. & GROSS, R. A. Bio-Based Alternative to the Diglycidyl Ether of Bisphenol A with Controlled Materials Properties. *Biomacromolecules* **16**, 1021-1031 (2015).
55. CAILLOL, S. Les résines époxy biosourcées. *Techniques de l'Ingénieur* **33** (2020).
56. LASCANO, D., QUILES-CARRILLO, L., BALART, R., BORONAT, T. & MONTANES, N. Kinetic Analysis of the Curing of a Partially Biobased Epoxy Resin Using Dynamic Differential Scanning Calorimetry. *Polymers* **11**, 391 (2019).
57. CHRYSANTHOS, M., GALY, J. & PASCAULT, J.-P. Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether. *Polymer* **52**, 3611-3620 (2011).
58. SHNAWA, H. A. Curing and thermal properties of tannin-based epoxy and its blends with commercial epoxy resin. *Polymer Bulletin* **78**, 1925-1940 (2021).
59. KHUNDAMRI, N., AOUF, C., FULCRAND, H., DUBREUCQ, E. & TANRATTANAKUL, V. Bio-based flexible epoxy foam synthesized from epoxidized soybean oil and epoxidized mangosteen tannin. *Industrial Crops and Products* **128**, 556-565 (2019).
60. SHIBATA, M. & OHKITA, T. Fully biobased epoxy resin systems composed of a vanillin-derived epoxy resin and renewable phenolic hardeners. *European Polymer Journal* **92**, 165-173 (2017).
61. FACHE, M., VIOLA, A., AUVERGNE, R., BOUTEVIN, B. & CAILLOL, S. Biobased epoxy thermosets from vanillin-derived oligomers. *European Polymer Journal* **68**, 526-535 (2015).
62. FACHE, M., BOUTEVIN, B. & CAILLOL, S. Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers. *European Polymer Journal* **68**, 488-502 (2015).
63. AOUF, C., LECOMTE, J., VILLENEUVE, P., DUBREUCQ, E. & FULCRAND, H. Chemo-enzymatic functionalization of gallic and vanillic acids: synthesis of bio-based epoxy resins prepolymers. *Green Chemistry* **14**, 2328 (2012).
64. AOUF, C. *et al.* Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin. *European Polymer Journal* **49**, 1185-1195 (2013).
65. XU, J., LIU, X. & FU, S. Bio-based epoxy resin from gallic acid and its thermosets toughened with renewable tannic acid derivatives. *Journal of Materials Science* **57**, 9493-9507 (2022).
66. LORENZO N. PETWAY. *A New Epoxy Curing Agent with Long Pot Life and Fast Cure* <https://www.pcmag.com/articles/96269-a-new-epoxy-curing-agent-with-long-pot-life-and-fast-cure?v=preview>.

67. DUPUY, J., LEROY, E. & MAAZOUZ, A. Determination of activation energy and preexponential factor of thermoset reaction kinetics using differential scanning calorimetry in scanning mode: Influence of baseline shape on different calculation methods. *Journal of Applied Polymer Science* **78**, 2262-2271 (2000).
68. MACIEJEWSKI, M. Computational aspects of kinetic analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project - The decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield. *Thermochimica Acta* **355**, 145-154 (2000).
69. VYAZOVKIN, S. Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project - The light at the end of the tunnel? *Thermochimica Acta* **355**, 155-163 (2000).
70. VYAZOVKIN, S. Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of. *Molecules* **25** (2020).
71. MOUNIF, E. *Résines époxy / amine pour le rotomoulage réactif : étude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement* thèse de doct. (Arts et Métiers ParisTech, 2008).
72. HARDIS, R., JESSOP, J. L., PETERS, F. E. & KESSLER, M. R. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **49**, 100-108 (2013).
73. RICCARDI, C. C., ADABBO, H. E. & WILLIAMS, R. J. J. Curing reaction of epoxy resins with diamines. *Journal of Applied Polymer Science* **29**, 2481-2492 (1984).
74. CAI, H. *et al.* Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC. *Thermochimica Acta* **473**, 101-105 (2008).
75. SUN, J., WANG, X. & WU, D. Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics. *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**, 4047-4061.
76. LIN-VIEN, D., COLTHUP, N. B., FATELEY, W. G. & GRASSELLI, J. G. in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* 155-178 (Academic Press, San Diego, 1991). ISBN : 978-0-12-451160-6.
77. CHOI, S., JANISSE, A. P., LIU, C. & DOUGLAS, E. P. Effect of water addition on the cure kinetics of an epoxy-amine thermoset. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **49**, 4650-4659 (2011).
78. NIKOLIC, G. *et al.* Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. *Sensors* **10**, 684-696 (2010).
79. SHECHTER, L., WYNSTRA, J. & KURKJY, R. P. Glycidyl Ether Reactions with Amines. *Industrial & Engineering Chemistry* **48**, 94-97 (1956).
80. BORGES, C. S. P. *et al.* Influence of water and surfactant contamination on the mechanical and chemical properties of a silicone adhesive before and after curing. *The Journal of Adhesion* **99**, 1071-1098 (2023).
81. CHEN, J., NAKAMURA, T., AOKI, K., AOKI, Y. & UTSUNOMIYA, T. Curing of epoxy resin contaminated with water. *Journal of Applied Polymer Science* **79**, 214-220 (2001).
82. WU, L., HOA, S. V. & TON-THAT, M.-T. Effects of water on the curing and properties of epoxy adhesive used for bonding FRP composite sheet to concrete. *Journal of Applied Polymer Science* **92**, 2261-2268 (2004).

83. SHARP, N., LI, C., STRACHAN, A., ADAMS, D. & PIPES, R. B. Effects of water on epoxy cure kinetics and glass transition temperature utilizing molecular dynamics simulations. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **55**, 1150-1159 (2017).
84. BOUTIN, M., ROGEON, A., AUFRAY, M., PIQUET, R. & ROUILLY, A. Influence of flax fibers on network formation of DGEBA/DETA matrix. *Composite Interfaces* **28**, 17-34 (2021).
85. FERDOSIAN, F., ZHANG, Y., YUAN, Z., ANDERSON, M. & XU, C. (Curing kinetics and mechanical properties of bio-based epoxy composites comprising lignin-based epoxy resins. *European Polymer Journal* **82**, 153-165 (2016).
86. KUO, P.-Y., YAN, N. & SAIN, M. Influence of cellulose nanofibers on the curing behavior of epoxy/amine systems. *European Polymer Journal* **49**, 3778-3787 (2013).
87. SHIH, Y.-F., XU, J.-Y., WU, N.-Y., OU, T.-Y. & HAMDANI, S. Influence of Different Kinds of Plant Fibers on the Curing Kinetics of Epoxy Resin. *Indonesian Journal of Chemistry* **22**, 86 (2022).
88. PRIEUR, B. *et al.* Phosphorylation of lignin: characterization and investigation of the thermal decomposition. *RSC Advances* **7**, 16866-16877 (2017).
89. CANAVY, N., ROUILLY, A., DROUET, C., THOURON, C. & AUFRAY, M. Influence of flax fibers on epoxide-amine composites: Energetics of interphase formation. *Polymer* **254**, 125047 (2022).
90. DE'NÈVE, B. & SHANAHAN, M. E. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. *Polymer* **34**, 5099-5105 (1993).
91. NOGUEIRA, P. *et al.* Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science* **80**, 71-80 (2001).
92. ABIDA, M. *et al.* Effect of hygroscopy on non-impregnated quasi-unidirectional flax reinforcement behaviour. *Industrial Crops and Products* **128**, 315-322 (2019).
93. BOCKENHEIMER, C., FATA, D. & POSSART, W. New aspects of aging in epoxy networks. II. Hydrothermal aging. *Journal of Applied Polymer Science* **91**, 369-377 (2004).
94. LE GUEN-GEFFROY, A., LE GAC, P. Y., HABERT, B. & DAVIES, P. Physical ageing of epoxy in a wet environment: Coupling between plasticization and physical ageing. *Polymer Degradation and Stability* **168** (2019).
95. MUYBRIDGE, E. *The science of animal locomotion (zoopraxography) : an electrophotographic investigation of consecutive phases of animal movements* (1891).
96. TSIGE, M., LORENZ, C. D. & STEVENS, M. J. Role of Network Connectivity on the Mechanical Properties of Highly Cross-Linked Polymers. *Macromolecules* **37**, 8466-8472 (2004).
97. KOMAROV, P. V., YU-TSUNG, C., SHIH-MING, C., KHALATUR, P. G. & REINEKER, P. Highly Cross-Linked Epoxy Resins: An Atomistic Molecular Dynamics Simulation Combined with a Mapping/Reverse Mapping Procedure. *Macromolecules* **40**, 8104-8113 (2007).
98. WU, C. & XU, W. Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin. *Polymer* **47**, 6004-6009 (2006).

99. ZHANG, J., BORG, M. K. & REESE, J. M. Multiscale simulation of dynamic wetting. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **115**, 886-896 (2017).
100. ZHANG, W. & VAN DUIN, A. C. T. Improvement of the ReaxFF Description for Functionalized Hydrocarbon/Water Weak Interactions in the Condensed Phase. *The Journal of Physical Chemistry B* **122**, 4083-4092 (2018).
101. ORSELLY, M. *et al.* Molecular Simulations of Thermomechanical Properties of Epoxy-Amine Resins. *ACS Omega* **7**, 30040-30050 (2022).
102. ZIHAN, W. *et al.* Atomistic understanding of cross-linking network in different epoxy resin: Effect of loop structure. *Polymer* **243** (2022).
103. ZHANG, F., YANG, R. & LU, D. Investigation of Polymer Aging Mechanisms Using Molecular Simulations: A Review. *Polymers* **15**, 1928 (2023).
104. BANDYOPADHYAY, A. & ODEGARD, G. M. Molecular modeling of crosslink distribution in epoxy polymers. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **20**, 045018 (2012).
105. BANDYOPADHYAY, A., VALAVALA, P. K., CLANCY, T. C., WISE, K. E. & ODEGARD, G. M. Molecular modeling of crosslinked epoxy polymers: The effect of crosslink density on thermomechanical properties. *Polymer* **52**, 2445-2452 (2011).
106. ODEGARD, G. M. *et al.* Predicting mechanical response of crosslinked epoxy using ReaxFF. *Chemical Physics Letters* **591**, 175-178 (2014).
107. LI, C. *et al.* Molecular dynamics simulations and experimental studies of the thermomechanical response of an epoxy thermoset polymer. *Polymer* **53**, 4222-4230 (2012).
108. VASHISTH, A., ASHRAF, C., ZHANG, W., BAKIS, C. E. & VAN DUIN, A. C. Accelerated ReaxFF Simulations for Describing the Reactive Cross-Linking of Polymers. *Journal of Physical Chemistry A* **122**, 6633-6642 (2018).
109. VAN DUIN, A. C., DASGUPTA, S., LORANT, F. & GODDARD, W. A. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 9396-9409 (2001).
110. STRACHAN, A., van DUIN, A. C. T., CHAKRABORTY, D., DASGUPTA, S. & GODDARD, W. A. Shock Waves in High-Energy Materials: The Initial Chemical Events in Nitramine RDX. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 098301 (2003).
111. STRACHAN, A., KOBER, E. M., VAN DUIN, A. C. T., OXGAARD, J. & GODDARD, W. A. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **122**, 054502 (2005).
112. CHENOWETH, K., VAN DUIN, A. C. & GODDARD, W. A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 1040-1053 (2008).
113. SENFTLE, T. P. *et al.* The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *Computational Materials* **2**, 15011 (2016).
114. Van DUIN, A. C. T. *et al.* ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems. *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 3803-3811 (2003).
115. GODDARD, W. A., CHENOWETH, K., PUDAR, S., VAN DUIN, A. C. T. & CHENG, M.-J. Structures, Mechanisms, and Kinetics of Selective Ammoxidation and Oxidation of Propane over Multi-metal Oxide Catalysts. *Topics in Catalysis* **50**, 2-18 (2008).

116. CHENOWETH, K., van DUIN, A. C. T. & GODDARD III, W. A. The ReaxFF Monte Carlo Reactive Dynamics Method for Predicting Atomistic Structures of Disordered Ceramics: Application to the Mo₃VO_x Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 7630-7634 (2009).
117. CASTRO-MARCANO, F., KAMAT, A. M., RUSSO, M. F., DUIN, A. C. T. v. & MATHEWS, J. P. Combustion of an Illinois No. 6 coal char simulated using an atomistic char representation and the ReaxFF reactive force field. *Combustion and Flame* **159**, 1272-1285 (2012).
118. KAMAT, A. M., van DUIN, A. C. T. & YAKOVLEV, A. Molecular Dynamics Simulations of Laser-Induced Incandescence of Soot Using an Extended ReaxFF Reactive Force Field. *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 12561-12572 (2010).
119. VASENKOV, A. *et al.* Reactive molecular dynamics study of Mo-based alloys under high-pressure, high-temperature conditions. *Journal of Applied Physics* **112** (2012).
120. WEISMILLER, M. R., van DUIN, A. C. T., LEE, J. & YETTER, R. A. ReaxFF Reactive Force Field Development and Applications for Molecular Dynamics Simulations of Ammonia Borane Dehydrogenation and Combustion. *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 5485-5492 (2010).
121. MUELLER, J. E., van DUIN, A. C. T. & GODDARD, W. A. I. Application of the ReaxFF Reactive Force Field to Reactive Dynamics of Hydrocarbon Chemisorption and Decomposition. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 5675-5685 (2010).
122. AGRAWALLA, S. & van DUIN, A. C. T. Development and Application of a ReaxFF Reactive Force Field for Hydrogen Combustion. *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 960-972 (2011).
123. RAHAMAN, O., van DUIN, A. C. T., GODDARD, W. A. I. & DOREN, D. J. Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Glycine and Application to Solvent Effect and Tautomerization. *The Journal of Physical Chemistry B* **115**, 249-261 (2011).
124. MONTI, S. *et al.* Exploring the conformational and reactive dynamics of biomolecules in solution using an extended version of the glycine reactive force field. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 15062-15077 (2013).
125. FOGARTY, J. C., AKTULGA, H. M., GRAMA, A. Y., van DUIN, A. C. T. & PANDIT, S. A. A reactive molecular dynamics simulation of the silica-water interface. *The Journal of Chemical Physics* **132** (2010).
126. RAYMAND, D., DUIN, A. C. T. v., SPÅNGBERG, D., GODDARD, W. A. & HERMANSSON, K. Water adsorption on stepped ZnO surfaces from MD simulation. *Surface Science* **604**, 741-752 (2010).
127. PITMAN, M. C. & van DUIN, A. C. T. Dynamics of Confined Reactive Water in Smectite Clay-Zeolite Composites. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 3042-3053 (2012).
128. LIU, L., LIU, Y., ZYBIN, S. V., SUN, H. & GODDARD, W. A. ReaxFF-*lg*: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials. *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 11016-11022 (2011).
129. SCHAEFFER, L. in *The Practice of Medicinal Chemistry (Fourth Edition)* (éd. WERMUTH, C. G., ALDOUS, D., RABOISSON, P. & ROGNAN, D.) Fourth Edition, 359-378 (Academic Press, San Diego, 2008). ISBN : 978-0-12-417205-0.

130. RADUE, M. S. *et al.* Comparing the mechanical response of di-, tri-, and tetra-functional resin epoxies with reactive molecular dynamics. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **56**, 255-264 (2018).
131. MIRON, R. A. & FICHTHORN, K. A. Accelerated molecular dynamics with the bond-boost method. *The Journal of Chemical Physics* **119**, 6210-6216 (2003).
132. FICHTHORN, K. A. & MUBIN, S. Hyperdynamics made simple: Accelerated molecular dynamics with the Bond-Boost method. *Computational Materials Science* **100**, 104-110 (2015).
133. CHENG, T., JARAMILLO-BOTERO, A., GODDARD, W. A. & SUN, H. Adaptive Accelerated ReaxFF Reactive Dynamics with Validation from Simulating Hydrogen Combustion. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 9434-9442 (2014).
134. FICHTHORN, K. A., MIRON, R. A., WANG, Y. & TIWARY, Y. Accelerated molecular dynamics simulation of thin-film growth with the bond-boost method. *Journal of Physics Condensed Matter* **21**, 084212 (2009).
135. KIM, W. K. & FALK, M. L. Accelerated molecular dynamics simulation of low-velocity frictional sliding. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, 034003 (2010).
136. DASGUPTA, N., YILMAZ, D. E. & VAN DUIN, A. Simulations of the Biodegradation of Citrate-Based Polymers for Artificial Scaffolds Using Accelerated Reactive Molecular Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B* **124**, 5311-5322 (2020).
137. BENSALD, M. *et al.* Molecular mechanics investigation of some acrylic polymers using SPASIBA force field. *Vibrational Spectroscopy* **74**, 20-32 (2014).
138. POGER, D. *Structure, dynamique moléculaire et sélectivité de métallochaperones à cuivre et à mercure* thèse de doct. (Université Joseph Fourier, 2005).
139. SOLDERA, A. Modélisation et simulation moléculaires de polymères Modélisation et simulation moléculaires de polymères. *Techniques de l'Ingenieur* **33** (2018).
140. JAFARI, M. J. *Application of Vibrational Spectroscopy in Organic Electronics* (Linköping University Linköping University, Molecular Physics, Faculty of Science & Engineering, 2017).
141. ABIDA, M. *et al.* Hygro-mechanical coupling and multiscale swelling coefficients assessment of flax yarns and flax / epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **136**, 105914 (2020).
142. BERENDSEN, H. J. C., POSTMA, J. P. M., van GUNSTEREN, W. F., DINOLA, A. & HAAK, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics* **81**, 3684-3690 (1984).
143. ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids* (juin 2017).
144. GOMES, T. C. F. & SKAF, M. S. Cellulose-Builder: A toolkit for building crystalline structures of cellulose. *Journal of Computational Chemistry* **33**, 1338-1346 (2012).
145. BARGHAMADI, M., GHAEMY, M. & ALIZADEH, R. Non-isothermal Cure Kinetics of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A with Various Aromatic Diamines. *Iranian Polymer Journal* **18**, 431 (mai 2009).
146. VYAZOVKIN, S. Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy. *J Comput Chem* **22**, 178-183 (2001).

147. SBIRRAZZUOLI, N., VYAZOVKIN, S., MITITELU, A., SLADIC, C. & VINCENT, L. A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry. *Macromolecular Chemistry and Physics* **204**, 1815-1821 (2003).
148. SOUROUR, S. & KAMAL, M. R. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. *Thermochimica Acta* **14**, 41-59 (1976).
149. HORIE, K., HIURA, H., SAWADA, M., MITA, I. & KAMBE, H. Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **8**, 1357-1372 (1970).
150. BOEY, F. Y. C. & QIANG, W. Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaaminohydro-4-methylphthalicanhydride (MHHPA) system. *Polymer* **41**, 2081-2094 (2000).
151. MOSTAFAVI, M. *Cinétique et dynamique des réactions chimiques* ISBN : 978-2-7598-1812-9 (EDP Sciences, 2020).
152. YU, S. *et al.* Tetrafunctional Epoxy Resin-Based Buoyancy Materials: Curing Kinetics and Properties. *Polymers* **12**, 1732 (2020).
153. KARAMI, Z. *et al.* Kinetics of Cross-Linking Reaction of Epoxy Resin with Hydroxyapatite-Functionalized Layered Double Hydroxides. *Polymers* **12**, 1157 (2020).
154. MASHOUF ROUDSARI, G., MOHANTY, A. K. & MISRA, M. Study of the Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2**, 2111-2116 (2014).
155. SBIRRAZZUOLI, N. Determination of pre-exponential factor and reaction mechanism in a model-free way. *Thermochimica Acta* **691**, 178707 (2020).
156. PERRIN, F.-X., MINH, T., NGUYEN, H. & VERNET, J.-L. Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Epoxy-Amine Cures by Model-Free Isoconversional Methods. *Macromol. Chem. Phys.* **208**, 708-729 (2007).
157. SBIRRAZZUOLI, N., VINCENT, L., MIJA, A. & GUIGO, N. Integral, differential and advanced isoconversional methods. Complex mechanisms and isothermal predicted conversion-time curves. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **96**, 219-226 (2009).
158. MENAGER, C., GUIGO, N., VINCENT, L. & SBIRRAZZUOLI, N. Polymerization kinetic pathways of epoxidized linseed oil with aliphatic bio-based dicarboxylic acids. *Journal of Polymer Science* **58**, 1717-1727 (2020).
159. VARGAS, M. Á., MONTIEL, R. & VÁZQUEZ, H. Effect of ammonium and aminosilane montmorillonites organo-clays on the curing kinetics of unsaturated polyester (UP) resin nanocomposites. *Thermochimica Acta* **630**, 21-30 (2016).
160. ERNAULT, E. *Thermo-oxydation de réseaux époxy/amine* thèse de doct. (Arts et Métiers ParisTech, 2016).
161. GONZÁLEZ GONZÁLEZ, M., CABANELAS, J. C. & BASELGA, J. *3 Applications of FTIR on Epoxy Resins-Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake* (2012).
162. MEURE, S., WU, D.-Y. & FURMAN, S. A. FTIR study of bonding between a thermoplastic healing agent and a mendable epoxy resin. *Vibrational Spectroscopy* **52**, 10-15 (2010).

163. WANG, Q., STORM, B. K. & HOUMØLLER, L. P. Study of the isothermal curing of an epoxy prepreg by near-infrared spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **87**, 2295-2305 (2003).
164. PANDITA, S. D. *et al.* Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system. *Thermochimica Acta* **543**, 9-17 (2012).
165. MOLLER, J. C., BERRY, R. J. & FOSTER, H. A. On the Nature of Epoxy Resin Post-Curing. *Polymers* **12**, 466 (2020).
166. BENZARTI, K. *et al.* Durability of flax / bio-based epoxy composites intended for structural strengthening. *International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting* (2020).
167. SMITH, I. T. The Mechanism of the Crosslinking of Epoxide Resins by Amine (1960).
168. ASSARAR, M., SCIDA, D., EL MAHI, A., POILÂNE, C. & AYAD, R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax fibres and glass fibres. *Materials & Design* **32**, 788-795 (2011).
169. APOLINARIO, G. *et al.* *Effects of Water Ageing on the Mechanical Properties of Flax and Glass Fibre Composites: Degradation and Reversibility in Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications* (éd. FANGUEIRO, R. & RANA, S.) (2016), 183-196. ISBN : 978-94-017-7515-1.
170. ABDELMOLA, F. & CARLSSON, L. A. Water uptake in epoxy matrix with voids: Experiments and modeling. *Journal of Composite Materials* **53**, 1049-1065 (2019).
171. YAMAMOTO, S., KUWAHARA, R. & TANAKA, K. Dynamic behaviour of water molecules in heterogeneous free space formed in an epoxy resin. *Soft Matter* **17**, 6073-6080 (2021).
172. SHUNDO, A., YAMAMOTO, S. & TANAKA, K. Network Formation and Physical Properties of Epoxy Resins for Future Practical Applications. *JACS Au* **2**, 1522-1542 (2022).
173. SAHAGUN, C. M. Molecular Network Development of a Thermosetting Epoxy-Amine Polymer. *Dissertations* **827** (2012).
174. BONNAFOUS, C. *Analyse multi échelle des mécanismes d'endommagement de composites chanvre/époxy à renforts tissés. Caractérisation de l'interface fibre/matrice* thèse de doct. (Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace, 2006).
175. PERRIER, A. Influence du vieillissement hydrique sur le comportement mécanique de l'interface fil/matrice dans les composites chanvre/époxy (2017).
176. SIRK, T. W. *et al.* High strain rate mechanical properties of a cross-linked epoxy across the glass transition. *Polymer* **54**, 7048-7057 (2013).
177. BALJON, A. R. C., VAN WEERT, M. H. M., DEGRAFF, R. B. & KHARE, R. Glass Transition Behavior of Polymer Films of Nanoscopic Dimensions. *Macromolecules* **38**, 2391-2399 (2005).
178. SOLDERA, A. & METATLA, N. Glass transition of polymers: Atomistic simulation versus experiments. *Physical Review E* **74**, 061803 (2006).
179. HAN, Y. & ELLIOTT, J. Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites. *Computational Materials Science* **39**, 315-323 (2007).

180. PATRONE, P. N., DIENSTFREY, A., BROWNING, A. R., TUCKER, S. & CHRISTENSEN, S. Uncertainty quantification in molecular dynamics studies of the glass transition temperature. *Polymer* **87**, 246-259 (2016).
181. SMITH, I. T. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer* **2**, 95-108 (C 1961).
182. VYAZOVKIN, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. *Thermochimica Acta* **689**, 178597 (2020).
183. WANG, R., ALEXANDER-KATZ, A., JOHNSON, J. A. & OLSEN, B. D. Universal Cyclic Topology in Polymer Networks. *Physical Review Letters* **116**, 188302 (2016).
184. WANG, J. *et al.* Counting Secondary Loops Is Required for Accurate Prediction of End-Linked Polymer Network Elasticity. *ACS Macro Letters* **7**, 244-249 (2018).
185. ZHOU, H. *et al.* Counting primary loops in polymer gels. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 19119-19124 (2012).
186. SAALWÄCHTER, K. & SEIFFERT, S. Dynamics-based assessment of nanoscopic polymer-network mesh structures and their defects. *Soft Matter* **14**, 1976-1991 (2018).
187. LANGE, F. *et al.* Connectivity and Structural Defects in Model Hydrogels: A Combined Proton NMR and Monte Carlo Simulation Study. *Macromolecules* **44**, 9666-9674 (2011).

Etude de l'influence de fibres naturelles sur la cinétique de réticulation de résines biosourcées

Résumé

Le développement de composites à matrices biosourcées et renforcées par des fibres naturelles est une solution envisagée par les industriels pour répondre aux problématiques environnementales. Cependant, la méconnaissance des interactions qui se produisent durant la mise en oeuvre entre les fibres naturelles et la résine pendant la réticulation ne permet pas d'obtenir des procédés de fabrication stabilisés et rend l'industrialisation à grande échelle difficile. Cette étude propose d'évaluer l'influence de la présence de fibres de lin sur la cinétique de réticulation d'une résine époxy-amine biosourcée. Pour ce faire, une approche multi-échelle couplant résultats expérimentaux et numériques a été utilisée en comparant des échantillons de résine pure, de composites renforcés par des fibres de verre, de lin sèches ou humides. La présence d'eau dans les fibres naturelles accélère la cinétique de réticulation du système époxy-amine. A l'inverse, l'absence d'eau dans les fibres naturelles semble inhiber la réaction de réticulation amenant à une diminution de la réactivité de la résine polyépoxyde. Il a également été mis en évidence que la présence d'eau pendant la fabrication a un impact sur la cohérence et la qualité du réseau tridimensionnel final. En parallèle de ces résultats expérimentaux, une étude numérique à l'échelle atomique réalisée grâce à des simulations en dynamique moléculaire a permis d'obtenir de nouvelles clés de compréhension de l'influence des fibres naturelles sur la cinétique de réticulation d'une résine époxy-amine biosourcée. En effet au-delà de l'action chimique, les molécules d'eau ont une action purement physique sur la formation du réseau tridimensionnel.

Mots clés : époxy, fibres de lin, réticulation, calorimétrie, dynamique moléculaire

Asbtract

The development of composites made of biobased matrices reinforced with natural fibres is a solution considered to meet environmental constraints of industry. However, the lack of knowledge on the interactions that occur during processing between natural fibers and the resin during crosslinking does not allow one to obtain stabilized manufacturing processes and makes large-scale industrialization more difficult. This study proposes to evaluate the influence of the presence of flax fibres on the crosslinking kinetics of a biobased epoxy-amine resin. For this purpose, a multi-scale approach coupling experimental and numerical results was used by comparing samples of pure resin, composites reinforced with glass fibers, dry flax fibers or wet flax fibres. The presence of water in natural fibers accelerates the crosslinking reaction of the epoxy-amine system. Conversely, the absence of water in natural fibers seems to inhibit the crosslinking reaction leading to a lower reactivity of the polyepoxy resin. It has also been shown that the presence of water during the manufacturing process has an impact on the consistency and quality on the final three-dimensional network. In parallel with these experimental results, a numerical study at the atomic scale was carried out using molecular dynamics simulations and revealed new ways in understanding the influence of natural fibres on the crosslinking kinetics of an epoxy resin. Indeed, beyond the chemical action, water molecules have a purely physical action on the formation of the three-dimensional network.

Keywords : epoxy, flax fibers, calorimetry, crosslinking, molecular dynamics