2016-ENAM-0060

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité "Mécanique - Matériaux"

Présentée et soutenue publiquement par

Estève ERNAULT

Le 7 décembre 2016

Thermo-oxydation de réseaux époxy/amine

Directeur de thèse : **Bruno FAYOLLE**

Co-encadrement de la thèse : **Emmanuel RICHAUD**

Jury

M. Jean Pierre PASCAULT, Professeur, IMP, INSA Lyon	Président
Mme. Sandrine THERIAS, Directeur de Recherche CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand	Rapporteur
M. Jean François CHAILAN, Professeur, MAPIEM, Université de Toulon	Rapporteur
M. Laurent DELBREILH, Maître de conférences, AMME-LECAP, Université de Rouen	Examinateur
M. Bruno FAYOLLE, Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur
M. Emmanuel RICHAUD, Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech – Centre de Paris
Laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux

Without data you're just another person with an opinion.

W. Edwards Deming

Les personnes qui pensent qu'un chercheur est une personne isolée (qui ferait d'ailleurs mieux de trouver plutôt que de continuer à chercher) n'ont pas eu le plaisir de travailler au sein du laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM). A ces personnes, je tiens à leur assurer que j'ai découvert la recherche comme étant un travail d'équipe, ce qui m'amène donc à rédiger des remerciements en bonne et due forme.

Tout d'abord je tiens à remercier Bruno et Emmanuel : vous avez été d'incroyables encadrants de thèse. Merci pour votre disponibilité, votre patience, votre pédagogie. Merci aussi de m'avoir fait partager votre goût et votre investissement pour la recherche. A présent, Manu, tu pourras m'appeler « docteur » mais je t'appellerai, dans ce cas, « professeur » (félicitations à toi). Bruno, rassure toi, plus besoin de rendez-vous Carnot pour décompresser des époxys.

Quelques mots pour Justin grâce à qui j'ai pu entrevoir toute la complexité du calcul éléments finis et qui m'a introduite à l'utilisation d'Abaqus ® à travers la résolution d'une histoire de trous. Justin, le sourire que tu auras peut-être en lisant cette phrase est ma façon de te remercier.

J'ai eu la chance de compter quelques étudiants parmi les membres de l'équipe « vieillissement époxy ». A vous avec qui je me suis essayée à la pédagogie, merci pour votre patience, votre curiosité et votre volonté de compréhension de mes délires de thésarde.

J'exprime ma gratitude aux membres de mon jury, en commençant par le Pr Jean Pierre Pascault qui a accepté de le présider mais également de partager ses connaissances sur les réseaux époxy. Mes sincères remerciements à Sandrine Thérias et au Pr Jean François Chailan pour leur lecture attentive du manuscrit qui a permis une discussion riche lors de la soutenance. Des remerciements spéciaux pour Laurent Delbreilh, qui en plus d'avoir accepté d'examiner mon travail, m'a également accueillie au sein du laboratoire AMME-LECAP de l'université de Rouen dans le but de me transmettre les subtilités de la spectroscopie diélectrique. J'en profite également ici pour exprimer mes amitiés aux membres de ce laboratoire, notamment à Nicolas et à Steven. Je souhaite exprimer toute ma gratitude au Pr Jacques Verdu pour avoir pris le temps de lire et de commenter mon manuscrit. Les échanges que nous avons eus à la suite de votre lecture ont été un précieux entrainement pour la soutenance. Merci à vous.

Une thèse n'est pas uniquement un manuscrit et une soutenance, c'est une expérience qui, dans mon cas, a été humainement riche et pour cela je tiens à remercier les

membres du laboratoire PIMM, doctorants et permanents. Continuez à faire vibrer le laboratoire de rires, de discussions (scientifiques ou non) et de partages de connaissance.

Je tiens à exprimer toute ma considération pour les «doctorants en 3A de la halle 4 », mes contemporains, notamment Adrien qui m'a appris que l'accordéon ce n'est pas que de la musette, Emilie avec qui j'ai pu partager les joies du vieillissement (soit plus de 18 000 h pour obtenir une courbe !) et Samira pour son accent chantant et nos rendez-vous manqués à Rouen.

Une pensée pour Anne que je garderai en mémoire pour sa créativité, ses conseils en danse et nos virées en friperie. Je remercie également Paulo pour sa bonne humeur, sa disponibilité et ce côté MacGyver qui le caractérise. Je n'oublie évidemment pas celle que je considère comme la « maman » du centre de ressource physico-chimie : merci Gaelle pour ton franc-parler, pour tes emails de relance mais surtout pour ta patience à mon égard car j'ai dû frapper de nombreuses fois à ta porte au cours de ces 3 années. A Jérôme : merci pour le miel mais également pour le partage de tes expériences, de tes anecdotes et à nos discussions animées à la cuisine du laboratoire !

Un grand merci à ces doctorants qui sont devenus docteurs bien avant moi et qui ont été des modèles pour moi. Je pense bien sûr à Octavie et Yahya mais aussi à Alexandre et Pierre Yves.

Merci aussi aux lèves-tôt du laboratoire et je pense notamment à Alain et Xavier : nos discussions matinales, qu'elles soient scientifiques ou non, me manqueront.

Enfin je remercie ma famille et mes ami(e)s que j'ai parfois impliqués dans ma thèse, que ce soit pour des corrections (Kevin, Olivier, Laurence, Leslie, Leo et Papa) ou bien pour la préparation de mon discours de « ma thèse en 180 secondes ». Et à vous qui avez su me sortir de la thèse à coup de nouvelles rencontres, de retrouvailles, d'anniversaires, de mariages et de bébés : merci infiniment.

Je finis en exprimant ma profonde reconnaissance à Kevin, mon *petit prince*, qui a toujours été à mes côtés depuis ces 10 dernières années et qui a été un assistant de thèse formidable. Kevin, j'ai donc un crédit de 3 ans de services à te rembourser. Heureusement qu'il me reste toute une vie à tes côtés pour le faire.

Et puis merci à toi lecteur, qui a le droit de sauter des pages, le droit de ne pas finir, le droit de lire à l'envers le droit de relire ou le droit de tout lire (courage, il ne reste plus que 190 pages).

Introduction générale *13*

Chapitre 1: Etude bibliographique *17*

I. Les époxys **18**

I.1. Réaction époxy/durcisseur et formation du réseau époxy 18

I. 1. i. Composés chimiques : prépolymères époxy et durcisseurs 18

I. 1. ii. Réaction époxy/amine 19

I. 1. iii. Formation du réseau époxy 21

I.2. Propriétés des réseaux époxy 22

I. 2. i. Mobilité et transitions 22

I. 2. ii. Architecture réseau et propriétés mécaniques 25

I. 2. iii. Les propriétés diélectriques 28

II. Thermo-oxydation des réseaux époxy/amine **31**

II.1. Echelle moléculaire : formation des produits d'oxydation 32

II. 1. i. Formation d'hydroperoxydes 32

II. 1. ii. Formation d'amides et de carbonyles 33

II.2. Echelle macromoléculaire : modification de l'architecture du réseau époxy/amine 37

II.3. Oxydation contrôlée par la diffusion d'oxygène 39

II.4. Influence du vieillissement oxydant sur la fissuration 41

II. 4. i. Variation de volume au cours de la thermo-oxydation 42

II. 4. ii. Evolution des propriétés à la rupture au cours de la thermo-oxydation 43

II. 4. iii. Propagation de fissures dans un matériau oxydé 44

II.5. Influence du vieillissement oxydant sur les propriétés diélectriques 45

II.6. Thermo-oxydation des réseaux époxy/amine : perspectives de recherche 47

III. Méthodologie mise en place pour la prédiction de durée de vie **48**

III.1. Schéma mécanistique 48

III. 1. i. L'amorçage 49

III. 1. ii. La propagation 50

III. 1. iii. Les réactions de terminaison 51

III.2. Traceurs expérimentaux 52

Conclusions de l'étude bibliographique **53**

Chapitre 2: Matériaux et techniques *55*

I. Matériaux **56**

I.1. Présentation des réseaux époxy/amine 56

I.2. Détermination du cycle de réticulation optimal 57
I.3. Température de transition vitreuse (T_g) 60
I.4. Caractérisation spectroscopique (IRTF) 60
I.5. Mise en œuvre des matériaux 63

II. Techniques expérimentales 64

II.1. Traceur d'oxydation à l'échelle moléculaire 64
II. 1. i. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF) en transmission 64
II. 1. ii. Mesures IRTF en continu : Cellule chauffante IR in situ 65
II.2. Evaluation de la mobilité moléculaire 65
II. 2. i. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) 66
II. 2. ii. Analyse mécanique dynamique (DMA) 67
II.3. Prédiction de l'apparition de fissures 67
II. 3. i. Evaluation du retrait « chimique » 67
II. 3. ii. Essais de traction uniaxiale 68
II.4. Evaluation des propriétés diélectriques par spectroscopie diélectrique 69
II.5. Etude du gradient d'oxydation lors de l'oxydation d'échantillons épais 71
II. 5. i. Mesure de perméabilité à l'oxygène 71
II. 5. ii. Détermination gradient oxydation (microscopie optique et cartographie IRTF) 71

III. Conditions d'exposition 73

Conclusions du chapitre matériaux et techniques 73

Chapitre 3: Influence de l'architecture du réseau époxy/amine sur la cinétique d'oxydation 75

I. Formation des produits d'oxydation stables en fonction de la température 77

II. Formation des produits d'oxydation stables en fonction de la pression partielle d'oxygène 82

III. Discussion 89

III.1. Rôle de la concentration de sites oxydables 89
III.2. Influence de la mobilité macromoléculaire 92
III.3. Rôle de la chimie des durcisseurs 94

Conclusions sur l'influence de l'architecture du réseau époxy/amine sur la cinétique d'oxydation de réseaux époxy/amine 97

Chapitre 4: Influence de la thermo-oxydation sur les propriétés macromoléculaires 99

I. Evaluation de la température de transition vitreuse : théorique vs expérimentale 101

II. Modifications à l'échelle macromoléculaire 105

II.1. Evolution expérimentale de la température de transition vitreuse 105

II.2. Utilisation de la loi de DiMarzio pour prédire les coupures de chaîne (S) et actes de réticulations (X) 107

II.3. Influence de la structure du réseau époxy sur les modifications macromoléculaires au cours de la thermo-oxydation 111

III. Perte de masse pendant la thermo-oxydation sous air 114

III.1. Résultats expérimentaux 114

III.2. Discussion 116

Conclusions sur l'influence de la thermo-oxydation sur les propriétés macromoléculaires 118

Chapitre 5: Relations structure/propriétés des réseaux époxy/amine thermo-oxydées 121

I. Modifications des propriétés mécaniques.....122

I.1. Comportement mécanique (essais de traction) 122

I.2. Comportement viscoélastique (analyse dynamique mécanique DMA) 127

I. 2. i. Evolution de la transition α 129

I. 2. ii. Evolution de la transition ω (système DGEBA/IPDA) 130

I. 2. iii. Evolution de la transition β 131

I.3. Discussion 133

I. 3. i. Phénomène d'anti-plastification 133

I. 3. ii. Fragilisation en fonction de l'architecture du réseau époxy/amine 133

I.4. Conclusions sur l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation d'époxy/amine..... 138

II. Evolution des propriétés diélectriques.....139

II. 1. i. Evaluation de la mobilité moléculaire..... 140

II. 1. ii. Résistivité volumique 143

II.2. Conclusions de l'évolution des propriétés diélectriques lors de l'oxydation d'époxy/amine..... 146

III. Discussion sur le choix du critère fin de vie 146

III.1. Perte de masse de 5%..... 147

III.2. Fragilisation mécanique : déformation à la rupture..... 149

III.3. Propriété diélectrique : résistivité volumique 149

Conclusions sur les relations structures/propriétés des réseaux époxy/amine thermo-oxydés 150

Chapitre 6: Modélisation cinétique 153

I. Modélisation cinétique de la formation d'amides et de carbonyles sur les réseaux époxy/amine homogène 155

I.1. Description du schéma mécanistique 155

I. 1. i. Etapes d'amorçage 156

I. 1. ii. Etapes de propagation 158

I. 1. iii. Etapes de terminaison 159

I.2. Bilan du schéma mécanistique et équations différentielles associées 161

I.3. Stratégie de détermination des paramètres cinétiques en oxydation homogène 163

I.4. Evaluation des paramètres cinétiques : constantes de vitesses et rendements 165

I. 4. i. Constantes de vitesse estimées grâce aux données issues de la littérature 165

I. 4. ii. Constantes de vitesse estimées grâce à la modélisation numérique par méthode inverse 166

I. 4. iii. Comparaison des simulations et des données expérimentales à 110°C 168

I. 4. iv. Modélisation des modifications macromoléculaires coupures (S) et réticulation (X) 170

I.5. Evaluation des énergies d'activation 171

I.6. Conclusions sur la modélisation cinétique en oxydation homogène 173

II. Modélisation de l'oxydation contrôlée par la diffusion 174

II.1. Modèle réaction/diffusion 174

II.2. Validation du modèle avec diffusion 175

II. 2. i. Microscopie optique 175

II. 2. ii. Profil d'oxydation avec micro-IRTF 178

II.3. Comparaison du modèle diffusion d'oxygène avec données expérimentales issues d'échantillons épais : application à DGEBA/IPDA 179

III. Modélisation de la contrainte engendrée par retrait 181

III.1. Corrélations expérimentales entre les produits d'oxydation et le retrait : modélisation Matlab® (film fin) 181

III.2. Estimation des contraintes dans les échantillons épais (hypothèse comportement élastique) 183

III.3. Prise en compte du comportement mécanique non linéaire et des aspects géométriques 186

Conclusions sur la modélisation cinétique de l'oxydation des réseaux époxy/amine 191

Conclusions générales 193

Annexe : Rappel des structures chimiques et des caractéristiques des réseaux époxy/amine 197

Références 201

Introduction générale

Les réseaux époxy sont obtenus en mélangeant un prépolymère époxy et un durcisseur dont la réaction conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel. On compte une quantité pléthorique de couples de durcisseur et prépolymère époxy, permettant de s'adapter au mieux au cahier des charges des utilisateurs. En règle générale, ces résines présentent des propriétés mécaniques et diélectriques stables sur une large gamme de température[1] permettant leur utilisation en tant que peinture, joint de colle ou encore comme matrice dans des structures composites. Cependant, comme de nombreux autres polymères, les résines époxy sont sensibles à l'oxydation ce qui dégrade leurs propriétés fonctionnelles, à long terme.

La volonté générale est d'avoir des matériaux techniques pouvant résister à des conditions d'utilisation sévères et ayant une durée de vie de plus en plus longue. Ces matériaux pouvant être utilisés dans des applications sensibles comme l'aéronautique ou même l'armement, la prédiction de leur durée de vie se doit d'être la plus précise possible. Afin de répondre à cette demande, des protocoles de vieillissement accéléré doivent être mis en place [2].

La prédiction de durée de vie est basée sur la mesure de l'évolution d'une propriété au cours du temps. Lorsque cette propriété atteint un certain seuil, communément appelé critère de fin de vie, le matériau ne peut plus être utilisé. Habituellement, le critère de fin de vie est associé à une propriété fonctionnelle. Dans le cas des résines époxy, on pourra citer les propriétés d'adhésion ou bien, les propriétés mécaniques (allongement à la rupture, module d'Young…) [3]. Bien que de nombreuses approches normatives préconisent l'extrapolation de durée de vie par la loi d'Arrhenius [4–8], des études ont montré que dans la plupart des cas, l'évolution de ce critère de fin de vie ne suit pas cette loi [9].

Dans cette thèse, nous nous proposons de prédire la durée de vie de trois réseaux époxy/amine grâce à une modélisation cinétique prédictive basée sur une caractérisation physico-chimique multi-échelle. Les objectifs de ce travail sont donc les suivants :

- Comprendre les mécanismes d'oxydation des réseaux époxy/amine à l'échelle moléculaire afin d'identifier notamment si des mécanismes communs aux réseaux époxy/amine peuvent exister
- Evaluer et comprendre les modifications macromoléculaires induites par l'oxydation et les relier aux variations de structure chimique des réseaux époxy/amine.

- Evaluer en quoi les modifications moléculaires et macromoléculaires peuvent influencer la dégradation des propriétés fonctionnelles (fissuration et isolation électrique).
- A l'aide de ces résultats, écrire un schéma mécanistique qui sera la base du modèle cinétique permettant l'extrapolation des durées de vie des trois systèmes époxy/amine.

Ce mémoire est divisé en six chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique permettant de synthétiser les résultats obtenus lors de travaux antérieurs et ce dans le but d'identifier les axes de recherches à développer dans cette thèse. Le second permet la présentation des réseaux époxy/amine et des techniques expérimentales de caractérisation physico-chimique utilisées pour mener à bien cette étude. Les résultats expérimentaux montrant l'influence de la thermo-oxydation à l'échelle moléculaire seront présentés dans un troisième chapitre. Le quatrième chapitre traite quant à lui, des modifications macromoléculaires induites par l'oxydation. L'évolution des propriétés mécaniques et diélectriques au cours de l'oxydation d'échantillons fins (cas d'une oxydation homogène) et épais (cas réel) fait l'objet du cinquième chapitre. Enfin, le sixième et dernier chapitre décrit la méthodologie de prédiction de l'oxydation basée sur le schéma mécanistique applicable aux réseaux époxy/amine, ainsi qu'une méthodologie de prédiction des contraintes induites par l'oxydation dans un matériau épais.

Chapitre 1: **Etude bibliographique**

I. Les époxys 18

I.1. Réaction époxy/durcisseur et formation du réseau époxy 18

I.2. Propriétés des réseaux époxy 22

II. Thermo-oxydation des réseaux époxy/amine 31

II.1. Echelle moléculaire : formation des produits d'oxydation 32

II.2. Echelle macromoléculaire : modification de l'architecture du réseau époxy/amine 37

II.3. Oxydation contrôlée par la diffusion d'oxygène 39

II.4. Influence du vieillissement oxydant sur la fissuration 41

II.5. Influence du vieillissement oxydant sur les propriétés diélectriques 45

II.6. Thermo-oxydation des réseaux époxy/amine : perspectives de recherche 47

III. Méthodologie mise en place pour la prédiction de durée de vie 48

III.1. Schéma mécanistique 48

III.2. Traceurs expérimentaux 52

Conclusions de l'étude bibliographique 53

La dénomination « réseau époxy » fait référence à un réseau tridimensionnel amorphe obtenu à partir d'un prépolymère terminé par des fonctions époxyde et un durcisseur qui permet l'ouverture du cycle oxirane et ainsi la réticulation du réseau. La famille de ces résines bicomposantes est très vaste. Malgré un imposant volume de travaux publié au cours des 40 dernières années [10–13], la complexité et la diversité des mécanismes de thermo-oxydation et la diversité des systèmes époxy expliquent le fait qu'il n'existe pas, pour l'instant, un consensus sur le processus de dégradation gouvernant leur tenue à long terme en fonction des différentes familles d'époxy.

Ce premier chapitre présente dans un premier temps, les époxys, leurs mécanismes de réticulation et la formation du réseau tridimensionnel amorphe. Ensuite, l'oxydation des époxys sera abordée à travers la présentation des mécanismes d'oxydation, de la modification de l'architecture du réseau due à l'oxydation et de son influence sur les propriétés fonctionnelles (mécaniques et diélectriques). Enfin, un dernier paragraphe décrit la méthodologie de prédiction de durée de vie utilisée pendant le déroulement de cette thèse.

I. Les époxys

I.1. Réaction époxy/durcisseur et formation du réseau époxy

Afin de prédire la durée de vie de réseaux époxy, il est fondamental de connaître la structure chimique du réseau époxy/durcisseur. Le réseau peut varier en fonction de la nature du prépolymère et/ou de celle du durcisseur. Dans ce paragraphe, nous allons rappeler les structures générales des réactifs et les mécanismes conduisant à un réseau réticulé.

I. 1. i. *Composés chimiques : prépolymères époxy et durcisseurs*

Les prépolymères époxy sont issus de la réaction de l'épichlorhydrine avec un monomère, dimère ou oligomère utilisé pour donner la structure située entre les fonctions époxyde. Ces prépolymères sont généralement caractérisés par les grandeurs ci-dessous :

- Masse molaire : exprimée en gramme par mole ($g.mol^{-1}$), représentant la masse d'une mole d'un composé chimique.
- Indice époxy (IE) : nombre de moles de groupe époxy pour un kilogramme de prépolymère. Cette donnée est fondamentale à connaître afin de calculer les

ratios époxy/durcisseur optimum où toutes les fonctions actives en bout de chaîne ont réagi [14].

Le monomère le plus répandu est le diglycidyléther de bisphenol A (DGEBA) dont la structure est donnée Figure 1-1 [15].

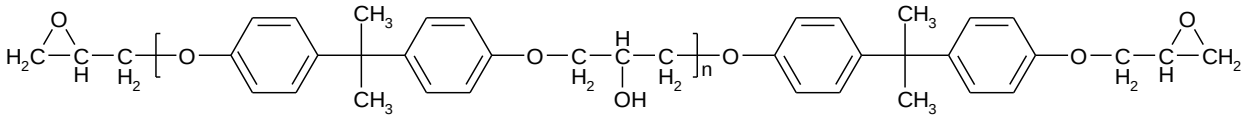


Figure 1-1 : Structure chimique du diglycidyléther de bisphenol A (DGEBA)

Le degré de polymérisation « n » va modifier les propriétés du DGEBA notamment en termes de viscosité. Par exemple, à température ambiante on peut distinguer le cas d'un prépolymère liquide pour $0 < n < 1$, un prépolymère visqueux ($1 < n < 1,5$) ou solide ($n > 1,5$). Dans le cadre de cette étude, le prépolymère est liquide. Le degré de polymérisation du prépolymère a évidemment une influence sur la densité de réticulation du réseau et ses propriétés finales.

D'autres prépolymères existent, notamment le diglycidyléther du 1,4-butanediol (DGEBU présenté sur la Figure 1-2) qui est un diépoxyde plus flexible que le DGEBA, en raison de l'absence de cycle aromatique dans sa structure.

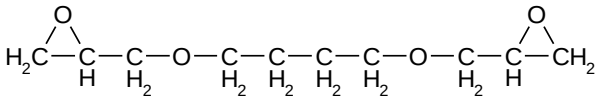


Figure 1-2 : Structure chimique du diglycidyléther du 1,4-butanediol (DGEBU)

Le réseau tridimensionnel époxy/durcisseur peut être formé à partir de différents types d'espèces chimiques (amines, anhydrides, isocyanates, phénols …) [15,16]. Ce travail se concentrera sur l'étude des réseaux époxy/diamine.

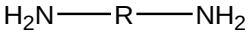


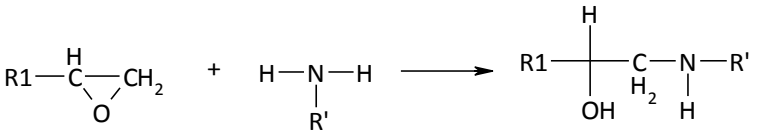
Figure 1-3 : Structure chimique généralisé d'un durcisseur diamine

Suite à la présentation générale des prépolymères époxy et des durcisseurs diamine a été faite, voyons comment ils réagissent ensemble.

I. 1. ii. *Réaction époxy/amine*

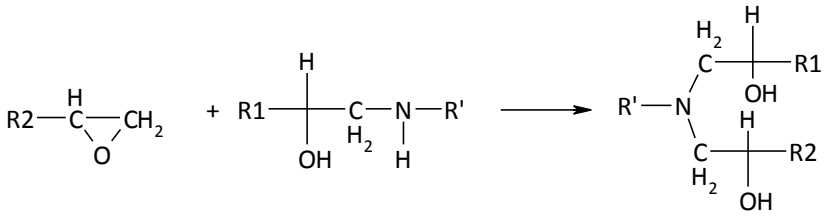
La réaction entre une fonction époxyde et une fonction amine est une réaction de polyaddition [15], qui se déroule en plusieurs étapes :

- L'amorçage : il s'agit de la réaction entre une fonction époxyde et une amine primaire qui conduit à une amine secondaire :



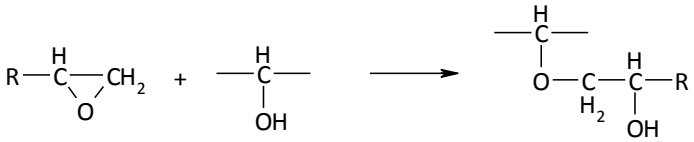
k_1

- La propagation : l'amine secondaire peut réagir avec une autre fonction époxyde :



k_2

- Si la réaction se déroule en excès d'époxyde ou avec une catalyse hydroxyle, une réaction d'homopolymérisation est possible. Lors de la réaction de polyaddition, des groupes hydroxyles sont créés. L'homopolymérisation peut donc potentiellement toujours avoir lieu, à condition que la température de réticulation soit suffisamment élevée [16,17].



k_3

La réactivité des amines dépend notamment de l'encombrement stérique autour du groupe réactif, de leur basicité, et du nombre d'atomes d'azote dans la structure monomère [18]. Cependant, il semble que pour des amines contenant plus de deux groupes éthyl, l'effet de la basicité est négligeable face à l'encombrement stérique [16].

On comprend ainsi qu'une amine aliphatique sera plus réactive qu'une amine cyclo-aliphatique qui sera elle-même plus réactive qu'une amine aromatique.

Dans le cas général, c'est-à-dire sans catalyse spécifique ni excès d'époxyde, on peut considérer que la réaction ayant la vitesse la plus élevée est la réaction avec l'amine primaire. L'amine secondaire réagira moins vite [19], et la réaction d'homopolymérisation a lieu plus lentement que les deux autres [20]. Cela peut être formalisé en classant les constantes de vitesse de réticulation époxy/amine de la façon suivante [18] :

$$k_1 > k_2 >> k_3$$

La comparaison de la cinétique de réticulation d'un prépolymère DGEBA et d'un pépolymère DGEBU avec le même durcisseur diamine a conduit l'équipe d'Urbaczewski et al (1990) [21] à conclure que la vitesse de réticulation dépend de la polarité du mélange et de la présence d'impureté (chlore issu de l'épichoridrine).

La réaction de réticulation entre un prépolymère époxy et un durcisseur amine peut être caractérisée par le ratio amine/époxy noté R. Il est défini comme suit :

$$R = \frac{f_a \times (nombre\ chaines\ amine)}{f_e \times (nombre\ chaines\ époxy)} \qquad (1)$$

Avec f_a étant la fonctionnalité des amines qui est égale à 4 dans le cas d'une diamine (qui réagit avec le site époxy en amine primaire et secondaire). f_e étant la fonctionnalité du prépolymère époxy égale à 2 (si le prépolymère a deux fonctions époxys comme c'est le cas pour le DGEBA).

I. 1. iii. *Formation du réseau époxy*

La réaction chimique entre époxyde et amine est exothermique, elle peut donc être observée par une analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Lors de la réticulation, la longueur des chaînes moléculaires va augmenter. Dans cette première phase, la distribution des masses molaires est grande. Puis le réseau tridimensionnel se forme, avec l'apparition de la première chaîne élastiquement active : c'est la gélification, caractérisée par le point de gel (x_g), définit comme suit :

$$x_g = \frac{1}{(f_a - 1)(f_e - 1)} \qquad (2)$$

Avec f_a la fonctionnalité du durcisseur amine (égale à 4 pour une diamine) et f_e la fonctionnalité du prépolymère époxy (égale à 2 pour une diépoxyde), ceci pour un mélange stœchiométrique.

A cet instant, le liquide fusible et soluble composé initialement de l'époxy et du durcisseur devient un gel viscoélastique dans lequel des parties solubles et insolubles coexistent. La gélification induit une augmentation des chaînes élastiquement actives (chaînes macromoléculaires incluses dans le réseau).

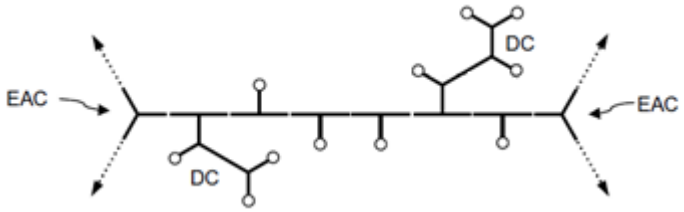


Figure 1-4 : Représentation schématique des chaînes élastiquement actives (EAC), chaînes pendantes (DC), dans un gel en cours de réticulation. [22]

La réticulation continue jusqu'à la vitrification qui correspond au point de conversion où la température de transition vitreuse du réseau en cours de formation devient du même ordre de grandeur que la température de réticulation. A ce stade, la mobilité moléculaire décroit, ce qui fait chuter la cinétique de réticulation. Le réseau ainsi formé peut être caractérisé par la température de transition vitreuse (T_g), qui est la température à partir de laquelle un matériau vitreux passe dans un état caoutchoutique.

Le réseau est dit complètement réticulé lorsque l'ensemble des fonctions époxys ont réagi avec le durcisseur, et que la température de transition vitreuse (T_g) a atteint sa valeur maximale [15,17,22]. Il est possible d'évaluer la densité de réticulation du réseau à partir de la valeur de la température de transition vitreuse [23].

Dans cette première partie, les réseaux époxy ont été présentées en termes de structure chimique, réaction de réticulation et de formation de réseau 3D. La partie suivante se concentre sur les propriétés de ces réseaux.

I.2. Propriétés des réseaux époxy

Dans un premier temps, nous présentons les transitions thermo-mécaniques associées à la mobilité locale ou coopérative des chaînes macromoléculaires. Ensuite les propriétés mécaniques et diélectriques seront exposées et reliées à l'architecture des réseaux époxy/amine.

I. 2. i. *Mobilité et transitions*

Il existe plusieurs transitions thermomécaniques dans les réseaux réticulés amorphes. Ces transitions sont des indicateurs de la structure du réseau car elles traduisent la mobilité des chaînes. Plusieurs auteurs [24–26] ont étudié ces transitions dans les réseaux époxy, aux moyens de mesures mécaniques dynamiques que ce soit par DMA

[24,27,28], ou bien à l'aide d'un pendule de torsion [25,26,29]. Les résultats de ces études montrent l'existence de quatre transitions dans ces réseaux.

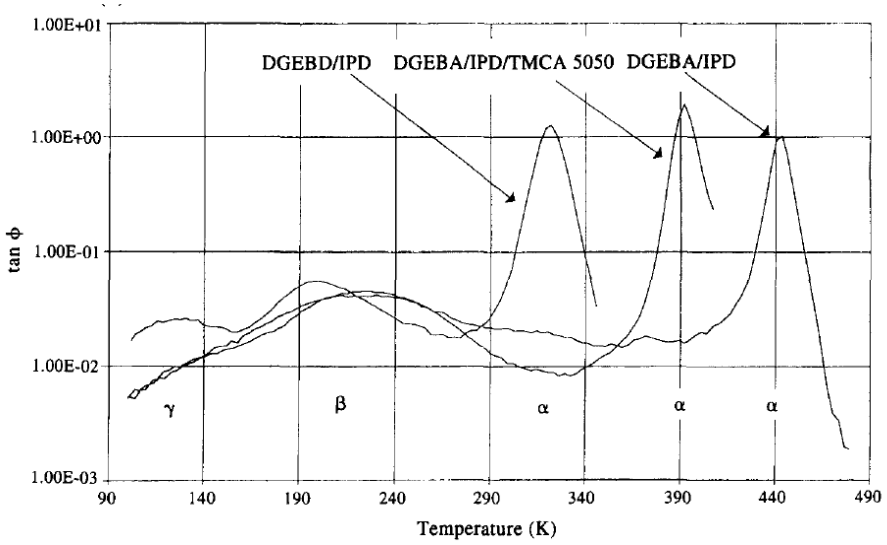


Figure 1-5 : Courbe de DMA montrant les transitions thermomécaniques de trois réseaux époxy/amine [30].

La première transition, la transition ϒ, est visible à basse température à environ -140°C (Figure 1-5). Cette transition est attribuée aux mouvements des méthylènes présents dans des chaînes aliphatiques flexibles du durcisseur amine ou de la partie époxy [24]. Il est possible d'observer cette transition si au moins quatre groupements méthylènes consécutifs sont présents dans la structure du durcisseur diamine ou alors au moins deux méthylènes consécutifs sont présents dans la partie époxy [25,26,28]. Charlesworth et al (1988) ont expliqué la différence du nombre de méthylènes consécutifs nécessaires pour voir la transition ϒ par la plus grande mobilité des oxygènes de la chaîne époxy par rapport aux azotes des durcisseurs amines qui sont situés aux nœuds de réticulation. [21,25]

La deuxième transition de phase appelée transition β est centée entre -40°C et -70°C suivant la structure du réseau (Figure 1-5).

Dans les réseaux époxy/amine, la transition β est l'expression de plusieurs mouvements locaux. Elle est souvent attribuée aux mouvements de vilebrequin du OH dans la partie hydroxyether (–CH_2-CH(OH)-CH_2-O-) du réseau [26,31,32]. De plus, les mouvements du segment 2,2 diphényl propane présent dans la partie époxy du réseau et des groupements glyceryl parfois présents dans la partie durcisseur, peuvent également contribuer à la transition β [33,34]. L'amplitude de la transition β dépend de la densité de réticulation et de la rigidité des chaînes. En effet, dans un réseau fortement réticulé ou ayant des chaînes rigides, les mouvements coopératifs des chaînes sont plus importants. Autrement dit, un mouvement du segment –CH_2-

CH(OH)-CH_2-O- peut entraîner des mouvements de chaînes plus amples pouvant impliquer plus de six nœuds de réticulation [24,35].

Morgan et al [19] expliquent quant à eux l'augmentation de l'amplitude de la transition β en fonction de la densité de réticulation par le volume libre disponible dans le réseau. En effet, la densité de réticulation augmente avec l'augmentation du volume libre [23,36,37], des modèles leur ont permis de montrer que la compacité du réseau n'est pas optimale dans les réseaux fortement réticulés à cause des restrictions géométriques imposées par les nœuds de réticulation.

La troisième transition visible est la transition α. Elle est attribuée à la relaxation totale des chaînes du réseau, autrement dit à des mouvements coopératifs (Figure 1-5). L'analogie entre la température de la transition α, déterminée *via* des analyses mécaniques dynamiques, et la température de transition vitreuse T_g, déterminée grâce à une analyse calorimétrique différentielle (DSC), est souvent faite. Cette température dépend du durcisseur ou du prépolymère époxy, de la densité de réticulation et de la flexibilité des chaînes composants le réseau époxy/durcisseur [29,32,33,35].

L'équation de DiMarzio relie la valeur de la température de transition vitreuse à des caractéristiques d'un réseau amorphe :

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - (K_{Dm} * F * n)} \qquad (3)$$

Dans laquelle T_{gl} représente la température de transition vitreuse du copolymère virtuel qui comporte toutes les unités di fonctionnelles du réseau. K_{DM} est la constante de DiMarzio. Bellenger et al. [38] ont tracé la courbe $(T_g\text{-}T_{gl})/nT_g$ en fonction de F, pour plusieurs systèmes époxy/diamine. Ainsi une valeur de K_{DM} proche de 3 a été déterminée. La densité de réticulation (n), dépend notamment du ratio époxy/durcisseur et du cycle de réticulation. Le paramètre de flexibilité F (g/mol) peut être évalué en faisant la moyenne du ratio entre masse molaire du segment et nombre de liaisons flexibles des segments du prépolymère et du durcisseur [39]. Cette équation permet une bonne estimation de la température de transition vitreuse dans les réseaux époxy/amine [39–41].

Une autre transition est parfois visible dans certains réseaux époxy : c'est la transition ω comprise entre la transition β et α. Son attribution fait encore l'objet de débats. Certains auteurs [42,43] l'associent à l'effet plastifiant de l'eau dans un réseau époxy. D'autres [43,44] indiquent que cette transition est due aux mouvements moléculaires de zones moins réticulées du réseau. Cependant, Sasuga [45] conteste cette dernière

hypothèse. En effet, il serait logique que la mobilité de segment moins réticulé apparaisse à des températures inférieures à celle de la transition β qui est attribuée à la mobilité de segments complètement réticulés dans le réseau. La transition ω pourrait donc être attribuée à la mobilité de zones fortement réticulées d'un réseau époxy [44,46–48].

Les réseaux époxy/amine peuvent donc être caractérisés par leur mobilité moléculaire à travers plusieurs transitions thermomécaniques impactant directement leurs propriétés d'usage. Pour prédiction de la durée de vie, il est essentiel de comprendre les relations qui existent entre les propriétés fonctionnelles et l'architecture des réseaux époxy/amine, qui va être décrit dans le paragraphe suivant.

I. 2. ii. *Architecture réseau et propriétés mécaniques*

Les réseaux époxy sont connus pour avoir un comportement mécaniquement fragile ou semi ductile. Ce comportement est caractérisé par un module d'élasticité compris entre 2,8 à 4,1 GPa et par l'absence de plasticité macroscopique avant la rupture de l'échantillon.

De nombreuses recherches ont été menées afin de tenter de relier le comportement mécanique à l'architecture du réseau des époxys.

L'équipe de Morgan et al [19] a expliqué la rupture fragile des époxy par un mécanisme de dégradation « catalytique ». Lorsqu' une contrainte est appliquée à un réseau époxy, elle est répartie dans le matériau et est supportée par les chaînes élastiquement actives. Lorsque la contrainte est trop importante, cela induit des coupures de chaîne, avec une propagation de la contrainte vers les chaînes voisines. Les coupures de chaîne dépendent de l'extensibilité du réseau. A l'état caoutchoutique, l'extensibilité du réseau dépend du nombre de chaînes ayant une faible masse molaire entre nœuds. Ce sont préférentiellement ces chaînes qui subiront des coupures. A l'état vitreux, les coupures de chaîne dépendent de la flexibilité et de l'extensibilité du réseau, autrement dit du volume libre contenu dans le réseau. Les imperfections du réseau peuvent engendrer une répartition non uniforme des contraintes ce qui peut conduire à une rupture fragile [49].

Le comportement fragile des réseaux époxy est particulièrement visible lors d'essais de traction. Il est cependant possible de mettre en évidence une plasticité macroscopique de ces réseaux grâce à des essais de compression [30,50] (Figure 1-6).

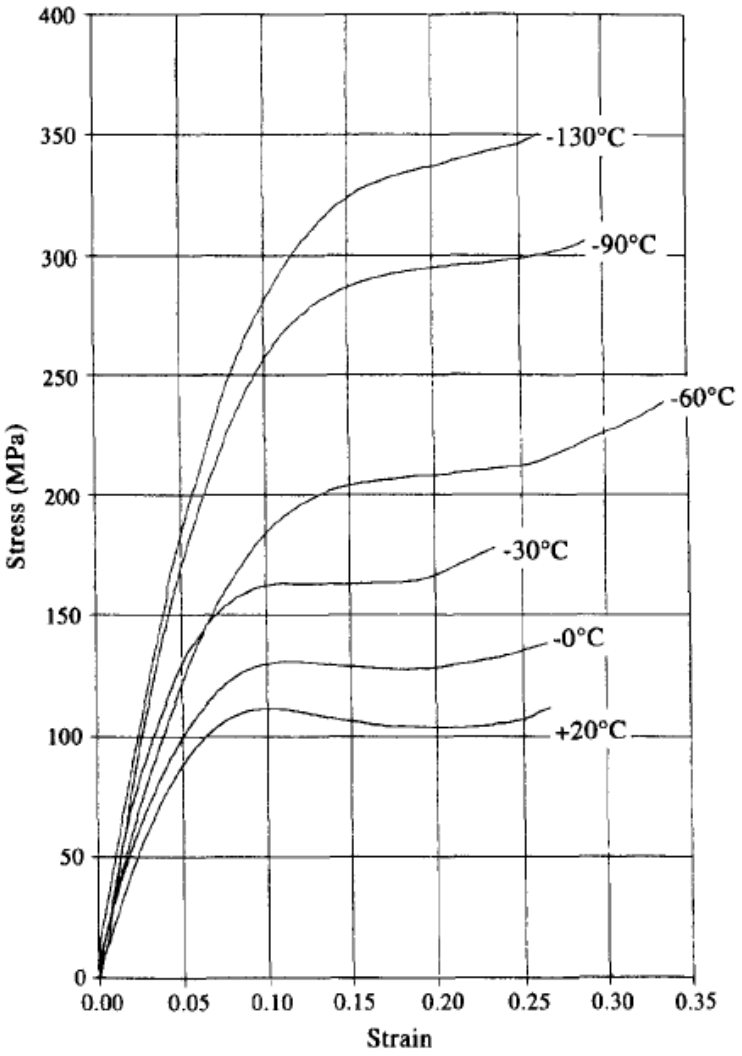


Figure 1-6 : Essais de compression sur un réseau DGEBA/IPD à différentes températures de sollicitation [30]

L'étude de la variation du module élastique de différents réseaux époxy a permis d'identifier un phénomène d'antiplastification interne. Ce phénomène se caractérise par une augmentation de module élastique alors qu'une diminution de la température de transition vitreuse est observée [28,35]. Il semble que les mouvements moléculaires locaux associés à la transition β soient à l'origine de l'anti plastification [40], une diminution de l'amplitude de la transition β conduisant alors à une augmentation de module. Une modification de la transition β peut avoir lieu à cause de la modification de la quantité de groupements mobiles ou à cause d'un changement d'encombrement intermoléculaire dans le réseau [49,51].

Le module élastique à l'état vitreux est à sa valeur minimale pour le ratio stœchiométrique [19] et dépend de la flexibilité du réseau. En effet, si des flexibiliseurs (longues chaînes aliphatiques du durcisseur amine [34] ou du prépolymère époxy [33]) sont ajoutés au réseau, le module d'Young diminue [52]. Ceci peut être expliqué par le

fait qu'en ajoutant des flexibiliseurs, la compacité du réseau n'est plus optimale, induisant ainsi une augmentation de volume libre [19]. L'amplitude de transition β sera plus importante se traduisant ainsi par une diminution de module d'élasticité [33].

Une autre propriété importante traduisant l'élasticité et la plasticité des réseaux époxy est l'allongement à la rupture. A l'état caoutchoutique, l'élasticité entropique est due à un réarrangement des chaînes macromoléculaires. L'architecture du réseau initial, en dehors de la densité de réticulation, a donc peu d'influence [49]. En revanche, à l'état vitreux (en dessous de la température de transition vitreuse), l'élasticité dépend de la cohésion moléculaire (structure chimique du réseau), de l'architecture moléculaire, de la compacité intermoléculaire et de la densité de réticulation [19,49]. Il est remarquable qu'une augmentation de la densité de réticulation (diminution de la mobilité moléculaire) s'accompagne d'une diminution de l'allongement à la rupture des réseaux époxy [52,53].

L'apparition et la propagation de fissure est un paramètre important à prendre en compte dans la prédiction de la durée de vie des époxys. La ténacité d'un matériau permet d'évaluer la propagation de fissures. Dans le cas des réseaux époxy, cette propagation est, dans un premier temps, lente dans la zone plastique de l'échantillon, puis se propage rapidement dans le matériau vierge. Elle se fait donc par à-coups et avec des bandes de cisaillement [19,54]. La vitesse de propagation dépend de l'émoussement de la fissure, ce phénomène étant directement lié aux propriétés mécaniques du réseau [55,56]. En effet, un matériau ayant une contrainte au seuil élevée aura une faible zone plastique en pointe de fissure, autrement dit peu de dissipation d'énergie possible. En revanche, un matériau ayant une contrainte au seuil faible aura une zone plastique plus large en pointe de fissure, ce qui se traduira par une meilleure ténacité [50]. Sachant que la contrainte au seuil dépend de la mobilité des chaînes du réseau et de la masse molaire entre nœuds de réticulation [33], la ténacité dépend donc également de ces caractéristiques [57].

Pour conclure, les propriétés mécaniques des réseaux époxy/amine sont directement liées à l'architecture du réseau, notamment en termes de mobilité moléculaire locale (transition β) ou impliquant l'ensemble des chaînes du réseau (transition α). Sachant que les réseaux époxy/amine peuvent également être utilisés comme isolants électriques, il est essentiel de s'intéresser aux relations structure/propriétés diélectriques de ces réseaux. C'est l'objet du paragraphe suivant.

I. 2. iii. *Les propriétés diélectriques*

Les réseaux époxy/amine sont connus pour être des matériaux diélectriques polaires [58].

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau diélectrique, la réponse de celui-ci (induction D) comprend deux composantes : une immédiate qui est la réponse du vide ($\varepsilon_0 E$), l'autre est la polarisation (P) qui introduit une constante temporelle [59].

L'induction peut donc s'exprimer sous la forme :

$$D = \varepsilon_0 E + P \qquad (4)$$

Dans un polymère qui, par définition, n'est pas un diélectrique parfait, le mécanisme de polarisation est dû à la modification de la répartition des charges électriques sous l'influence d'un champ électrique [58].

Lors de l'application d'un courant alternatif, le fait que les dipôles ne suivent pas instantanément l'oscillation du champ électrique appliqué se traduit par une dissipation d'énergie. La permittivité diélectrique peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \qquad (5)$$

Avec ε^* la constante diélectrique relative (normalisée par la permittivité du vide ε_0) ; ε' la permittivité relative, traduisant l'alignement immédiat des dipôles dans le champ électrique ; ε'' l'indice de perte, traduisant le retard de l'orientation des dipôle dans le sens du champ électrique [60]. Ces valeurs sont dépendantes de la température et de la fréquence de sollicitation.

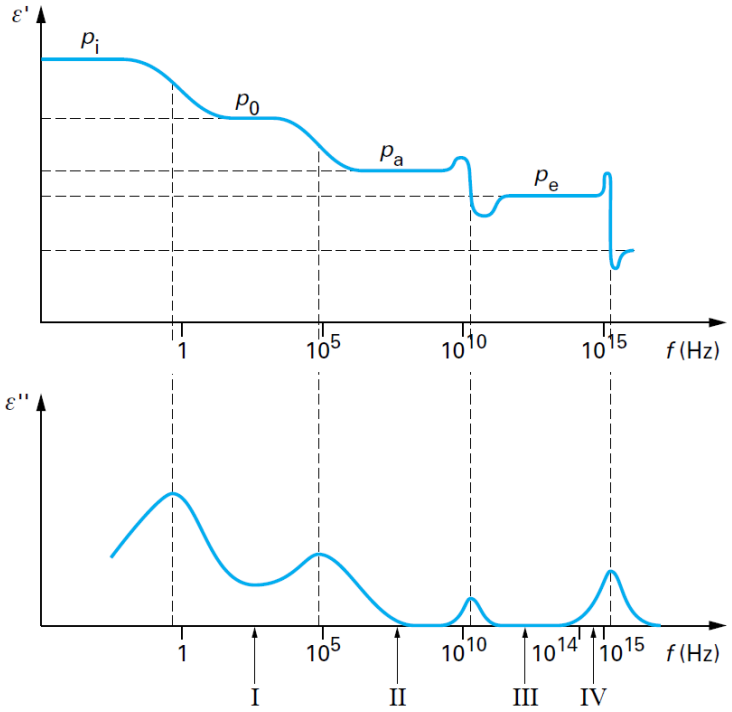


Figure 1-7 : Influence sur les différents types de polarisation sur ε' et ε'', avec I : domaine audiofréquences, II : domaine radiofréquences, III : domaine des fréquences Infra Rouge et IV : domaine des fréquences optiques [58].

Il existe plusieurs types de polarisation (Figure 1-7) [59,61,62] :

- Les polarisations électronique (ρ_e) et atomique (ρ_a) : c'est un phénomène qui apparaît rapidement après l'application du champ électrique (10^{-15} secondes). Elle décrit le déplacement des électrons par rapport au noyau des atomes. Cette polarisation peut également avoir lieu pour des molécules ne possédant pas de dipôle : les électrons des liaisons covalentes se déplacent vers un atome électronégatif. Ces deux polarisations mènent à la création de moments dipolaires induits.
- La polarisation ionique : elle décrit le déplacement de tous les ions d'une molécule. La constante de temps de ce phénomène est comprise entre 10^{-13} et 10^{-12} secondes.
- La polarisation d'orientation (ou de Debye), notée ρ_o sur la Figure 1-7: elle décrit l'orientation de molécules polaires sous l'action d'un champ électrique. Cette polarisation dépend de la température. C'est en suivant ce phénomène, en appliquant un courant alternatif, qu'il est possible de déterminer les pertes diélectriques. Pour avoir une polarisation d'orientation, des molécules polaires (non symétriques comme H_2O…) doivent être présentes dans le matériau.
    - La polarisation molaire : c'est la polarisation d'une molécule en fonction de la fréquence. Elle peut être décrite par la relation de Clausius Mossotti :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N_0 \alpha}{3\varepsilon_0} \qquad (6)$$

Avec ε : constante diélectrique ($J^{-1}.C^2.m^{-1}$), N_0 nombre de moles par unité de volume (m^{-3}), α polarisabilité molaire ($J^{-1}.C^2.m^2$) et ε_0 permittivité du vide qui est de $8{,}85.10^{-12}$ $J^{-1}.C^2.m^{-1}$.

D'après Van Krevelen [62], il est possible de calculer la constante diélectrique en prenant en compte la contribution de chacune des polarisabilités molaires de chaque groupe moléculaires composant la molécule finale. Cependant, on notera que cette relation repose sur une hypothèse forte d'additivité des contributions de chaque groupement.

- La polarisation interfaciale (ρ_i): lorsque deux matériaux de conductivité (inverse de la résistivité) et de permittivités différentes sont en contact il faut prendre en compte une composante supplémentaire. Le temps de relaxation de ce phénomène est assez long, de l'ordre de la seconde. La relaxation associée à cette polarisation dépend de l'épaisseur de l'échantillon [63].

Les différentes polarisations décrites ci-dessus ont un temps de relaxation différent. On peut donc les différencier en fonction des fréquences d'étude choisies.

Les phénomènes de polarisation sont influencés par le nombre et la mobilité des porteurs de charges [64]. Dans le cadre de cette étude, le suivi des propriétés diélectriques nous permettra d'évaluer l'influence de l'apparition de groupements polaires ainsi que leur mobilité, après un vieillissement thermo-oxydant. Nous nous intéresserons plus à la polarisation d'orientation. Les fréquences étudiées seront donc comprises entre 10^{-1} et 10^6 Hz [65].

Afin de mesurer la constante diélectrique et le facteur de perte, une analyse dynamique électrique (ou spectroscopie diélectrique) peut être effectuée. Cette analyse se base sur la mesure de l'impédance (Z) de l'échantillon et de l'angle de déphasage entre la tension et l'intensité en sortie de montage [66]. La spectroscopie diélectrique nous permettra à la fois d'observer la mobilité moléculaire de réseaux époxy étudiés ainsi que l'évolution de la résistivité volumique (inverse de la conductivité).

Pour conclure, cette partie présente une caractérisation moléculaire des époxys, à travers la description du prépolymère époxy et du durcisseur amine. Les réactions de réticulation ainsi que la formation du réseau époxy ont également été exposées. La

caractérisation macromoléculaire des époxy/amine est faite au travers des rappels sur la mobilité de ces réseaux. Plusieurs transitions thermomécaniques sont généralement observées dans ces réseaux : la transition α qui reflète les mouvements coopératifs et les transitions β, ϒ, et ω qui sont associées à des mouvements plus locaux. Les propriétés mécaniques (propriétés à la rupture, propriétés élastiques et fissuration) peuvent être reliées à des grandeurs intrinsèques au réseau telles que la mobilité moléculaire ou encore la flexibilité des chaînes. En ce qui concerne les propriétés diélectriques, elles dépendent de la quantité et de la mobilité des porteurs de charges (dipôles ou charges libres) présents dans les réseaux époxy.

Il semble donc possible de choisir un réseau époxy dont la structure permet d'obtenir des propriétés répondant à un cahier des charges précis. Toutefois, il est notable que ces réseaux se dégradent sur le long terme dans leurs conditions d'utilisation. La deuxième partie de l'étude bibliographique se focalisera sur la thermo-oxydation de ces réseaux, en commençant par la présentation des mécanismes d'oxydation à l'échelle moléculaire, pour ensuite se concentrer sur les modifications macromoléculaires. Enfin, nous exposerons les conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés fonctionnelles (mécaniques et diélectriques). Les informations développées dans cette deuxième partie seront à la base de la méthodologie de prédiction de la durée de vie proposée dans la troisième partie de ce chapitre.

II. Thermo-oxydation des réseaux époxy/amine

Le vieillissement d'un matériau polymère est défini comme l'évolution lente des propriétés de ce matériau au cours du temps. Ces évolutions peuvent être dues à l'interaction polymère/environnement ou bien à la propre instabilité du matériau.

On peut distinguer deux types de vieillissements.

1. Le vieillissement physique qui n'affecte pas la structure chimique des macromolécules mais affecte ses propriétés viscoélastiques en modifiant la configuration spatiale ou la composition du réseau [67]. Le changement de la composition du réseau peut être dû à la migration d'adjuvants ou à l'absorption de solvants. Un bon exemple de vieillissement physique des réseaux époxy par absorption de solvants est donné par l'équipe de Zheng [67,68] qui étudie l'absorption d'eau.

La modification des propriétés viscoélastiques par modification de la configuration spatiale des macromolécules peut être causée par des relaxations structurales. Ces

relaxations sont dues à la propre instabilité du matériau. En effet, lors de la mise en œuvre d'un matériau, la mobilité moléculaire chute fortement. Le réseau est donc figé dans un état métastable. Le passage à une configuration plus stable est possible grâce aux relaxations structurales. Ce vieillissement a lieu pour des matériaux vieillis à des températures inférieures ou proches de leur transition vitreuse (T_g et T_g-50°C). Le vieillissement par relaxation structurale n'induit pas de variation de masse ou de densité de réticulation. Il a cependant une incidence sur la mobilité moléculaire et par conséquent sur les propriétés fonctionnelles associées (propriétés diélectriques, élasticité [69] …). Ce type de vieillissement est réversible. En effet, si le polymère est exposé au-dessus de sa température de transition vitreuse, les molécules peuvent se positionner dans une configuration stable annulant ainsi les relaxations structurales [70,71].

Le vieillissement physique peut être couplé à d'autres types de vieillissement tel que la thermo-oxydation lorsque celle-ci se déroule à des températures inférieures à T_g.

2. Le vieillissement chimique, quant à lui, se caractérise par une modification de la structure chimique d'un polymère. C'est un phénomène irréversible. Ce type de vieillissement dépend de l'interaction du polymère avec son environnement : on parle de photo ou de radio-oxydation selon que le polymère vieillisse en présence d'oxygène et de protons [72,73] de rayonnements ionisants [74], la température joue systématiquement un rôle aggravant. En l'absence des deux types de rayonnements évoqués ci-dessus, on parle de thermo-oxydation.

Dans ce document l'étude de la thermo-oxydation de différents réseaux époxy/amine est présentée.

II.1. Echelle moléculaire : formation des produits d'oxydation

II. 1. i. *Formation d'hydroperoxydes*

Les sites d'oxydation préférentiels d'un polymère sont ceux localisés au niveau hydrogènes facilement arrachables. Ce sont typiquement des C-H tertiaires dans les polymères aliphatiques, des C-H allyliques ou encore les C-H en alpha d'un atome électronégatif [75–77].

Dans les réseaux époxy étudiées au cours cette thèse, les sites d'oxydation préférentiels sont les C-H en alpha d'un atome électronégatif, autrement dit ceux situés au voisinage des atomes d'azote et d'oxygène. L'attaque de ces sites par le

dioxygène engendre la formation d'hydroperoxydes (POOH) comme illustré par la Figure 1-8.

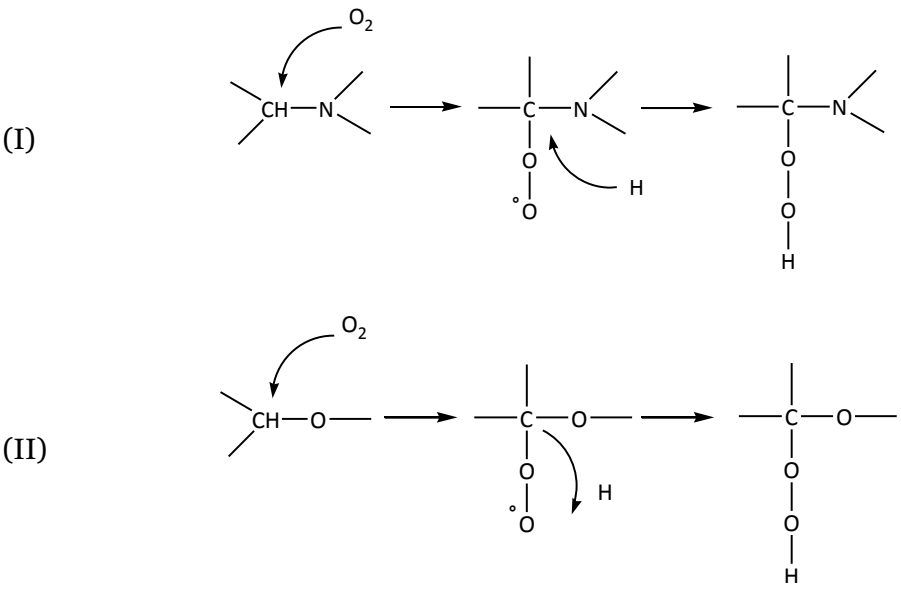


Figure 1-8 : formation des hydroperoxydes (POOH) en position alpha d'un azote (I) ou d'un oxygène (II)

La liaison (O-O) a une énergie de dissociation faible (180 kJ/mol) par rapport aux énergies de dissociation des autres liaisons du polymère (supérieur à 400 kJ/mol pour les hydrogènes des noyaux aromatiques ou pour la liaison $-CH_2-H$) [75]. Ceci confirme l'instabilité des hydroperoxydes (POOH) qui se décomposent rapidement créant des radicaux libres réactifs dans le milieu, amorçant les réactions de dégradation des réseaux époxy/amine. La partie suivante propose une revue des mécanismes de formation des produits d'oxydation observés lors de l'oxydation des sites en position α-N et α-O des réseaux époxy/amine.

II. 1. ii. ***Formation d'amides et de carbonyles***

Une technique expérimentale couramment utilisée dans la littérature pour observer les modifications moléculaires de réseaux époxy au cours de la thermo-oxydation est la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Tous les auteurs ont noté l'apparition de pics d'absorbance dans la région 1660-1720 cm^{-1}. La modification des spectres IRTF dans cette région est due à la vibration de la liaison C=O des fonctions carbonyles. Ceci a été observé à la fois pour des réseaux époxy/diamine aliphatique qu'il s'agisse des amines alkyles [73,78], des amines alkyles contenant des hétéroatomes [79,80], ou encore des amines aromatiques [12,38]. Un exemple présentant les modifications d'un spectre IRTF au cours de l'oxydation d'un système époxy/amine aliphatique est donné en Figure 1-9.

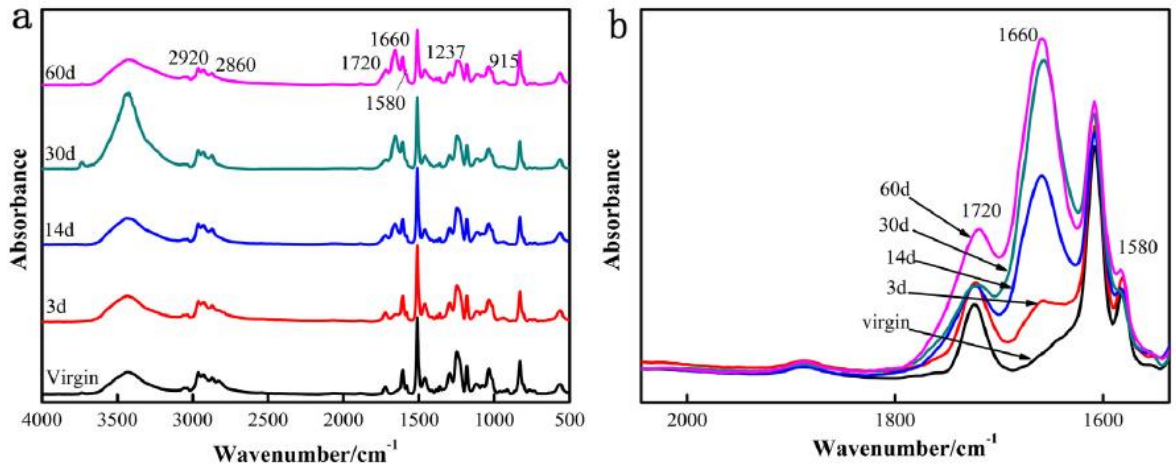


Figure 1-9 : Spectre IRTF de la thermo-oxydation à 110°C d'un système DGEBA/aliphatique diamine (TEPA) [78].

Le premier pic remarquable se situe entre 1660 et 1680 cm^{-1}. Il est toujours observé quel que soit la nature du durcisseur amine choisi et il est attribué à la formation de groupements amide [11,12,73,74,77–81].

Plusieurs mécanismes de formation des amides ont été proposés dans la littérature. Ils se basent sur l'oxydation des CH_2 en position alpha de l'azote (notés α_1 et α_2) comme illustré en gras sur la Figure 1-10. Pour simplifier la lecture, sur la Figure 1-10, seuls les produits d'oxydation finaux sont représentés. Les double-flèches indiquent que la formation de ces produits se fait en plusieurs étapes. Le site d'oxydation α_1 est situé sur la partie du prépolymère époxy du réseau. En revanche, le site α_2 se situe sur le durcisseur amine. On peut noter que l'oxydation des CH_2 en alpha de l'azote mène majoritairement à la formation d'amides sauf pour une partie des mécanismes proposés par Damian et al [12] et Bellenger et al [11].

Dans les mécanismes proposés dans les Figure 1-10 et Figure 1-11, certains mécanismes reportés ont été observés en photo-oxydation (Bellenger et al [11]) et en radio-oxydation (Longiérias et al [74]). Dans ces cas, la formation de radicaux est directement due à l'absorption de rayonnement énergétique (lumière ou radiation), et non à un facteur thermique comme cela a lieu lors de la thermo-oxydation. Cependant, dans tous les cas, c'est l'action de l'oxygène sur le réseau époxy/amine qui engendre la formation d'amides et de carbonyles. Ceci est d'ailleurs confirmé expérimentalement par l'apparition de pics d'absorption communs (IRTF) à la radio, photo et thermo-oxydation. Ainsi les mécanismes de formation des produits d'oxydation sont les mêmes en thermo-oxydation, en radio-oxydation et en photo-oxydation, bien que les cinétiques puissent être différentes.

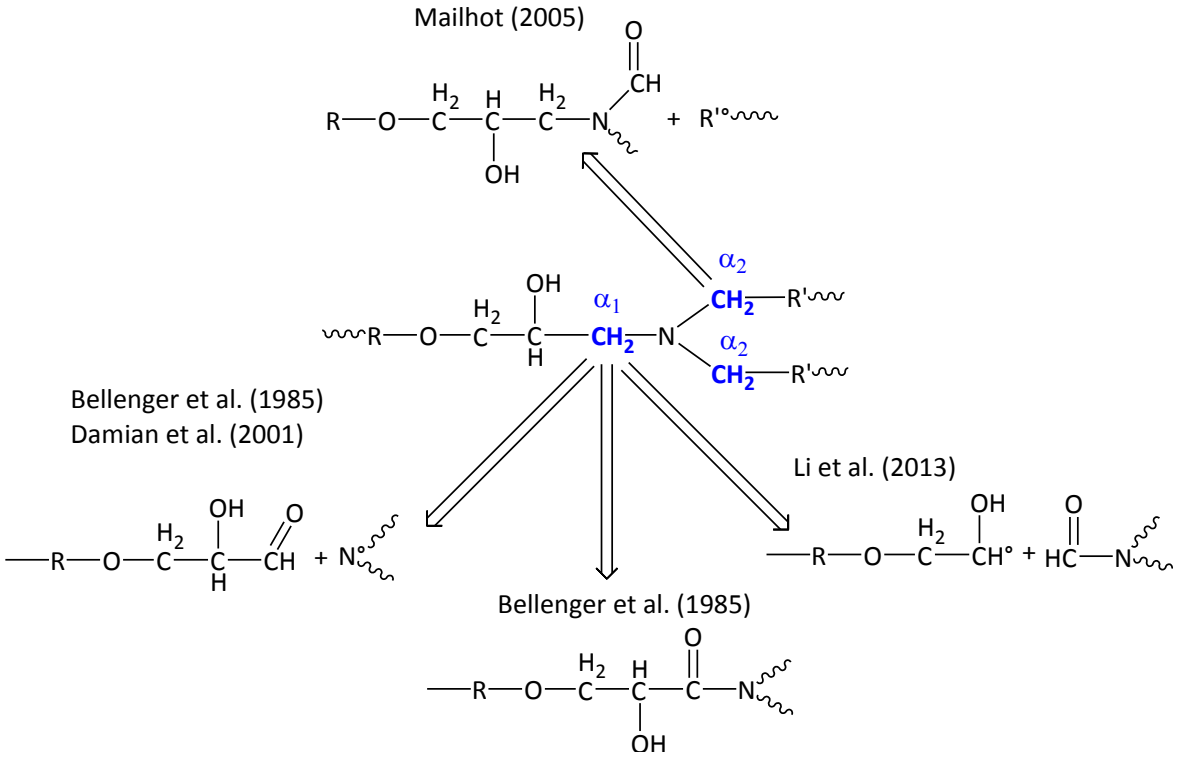


Figure 1-10 : Synthèse bibliographique des produits d'oxydation obtenus lors de l'attaque d'un site en alpha d'un azote d'un réseau époxy/amine. Les double-flèches indiquent que la formation de ces produits se fait en plusieurs étapes [11,12,78,81].

D'autres carbonyles sont formés lors de l'oxydation des époxy/amines. L'apparition de pics dans la région 1720-1760 cm^{-1} est largement observée dans les réseaux époxy/amine[12,73,74,78–81]. La formation de ces espèces est due à l'oxydation des CH_2 en position alpha d'un atome d'oxygène. Ceci est vérifié avec l'études d'autres polymères tels que le polyoxyméthylène [82], ou bien le poly(vinyl alcool) [83]. La Figure 1-11 regroupe les différents produits d'oxydation identifiés dans la littérature pour l'oxydation des CH_2 en positions β et ϒ de l'azote, en gras sur la figure. L'étude de l'oxydation du poly(vinyl alcool) peut être assimilée à l'étude de l'oxydation du site β tandis que l'oxydation du polyoxyméthylène représente l'oxydation du site ϒ.

Il est vrai que le consensus sur l'attribution des espèces chimiques associées à l'apparition des pics dans la région 1720-1760 cm^{-1} est moins clair que pour les amides. Différents traitements chimiques permettent d'identifier plus précisément les carbonyles formés.

Un traitement à l'ammoniac (NH_3) permet d'identifier la formation d'acides carboxyliques. En effet, ce gaz réagit avec les acides carboxyliques produisant des groupes carboxylates qui ont une absorbance à 1550 cm^{-1}. Ainsi, plusieurs auteurs ont montré la présence d'acides carboxyliques (1735 cm^{-1}) [74,80].

Des groupements formate, ayant une absorbance à 1725 et à 1739 cm^{-1} ont été identifiés lors de l'oxydation de réseaux époxy/amine aliphatique [79,81] et lors de l'oxydation du polyoxyméthylène [82].

L'équipe de Musto [84] a identifié la présence de cétones et d'aldéhydes lors de l'oxydation de réseaux époxy fortement aromatiques, tandis que dans un réseau époxy/diamine aliphatique la présence d'aldéhydes est supposée mais non observée en IRTF car ces espèces seraient rapidement transformées en acides [79].

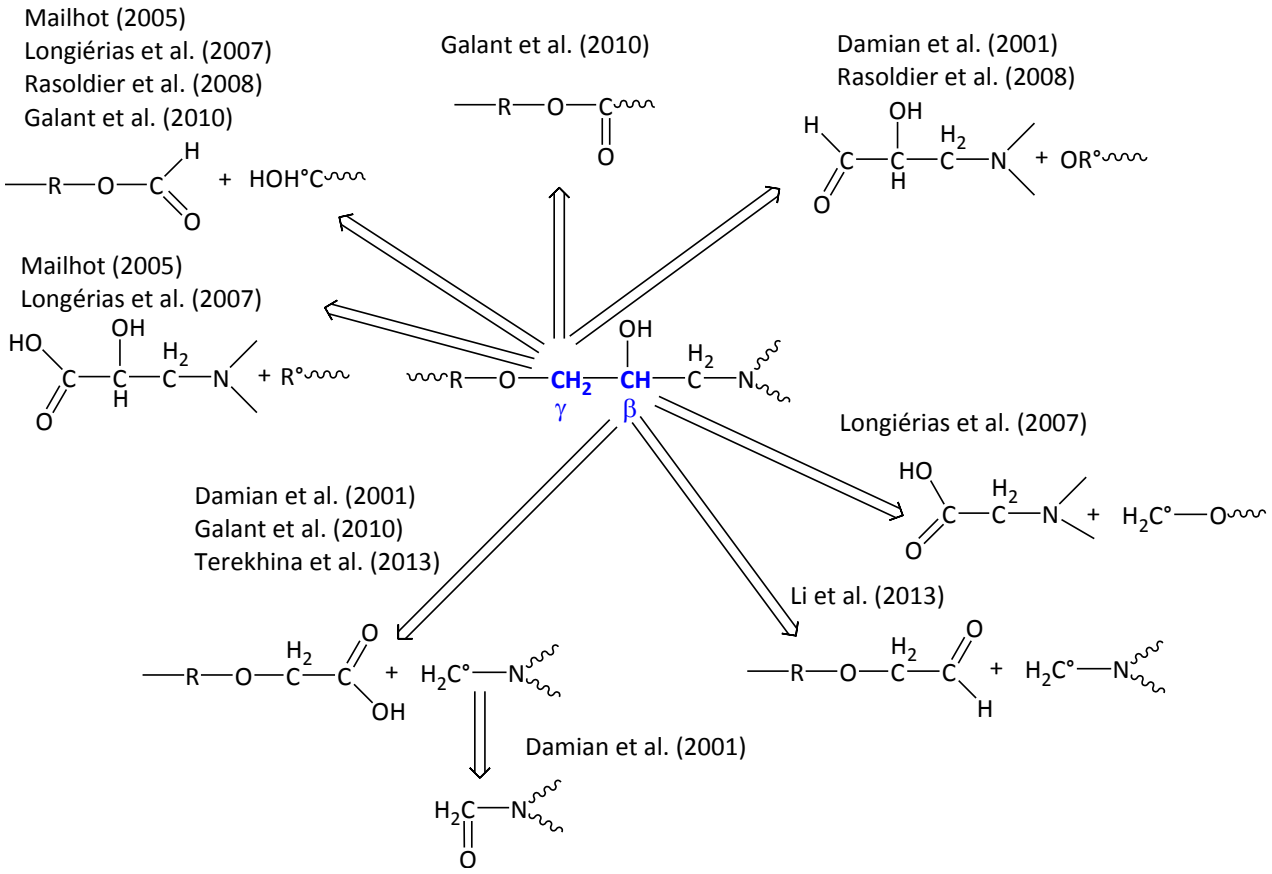
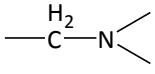


Figure 1-11 : Synthèse bibliographique des produits d'oxydation obtenus lors de l'attaque des sites en gamma et beta d'un azote d'un réseau époxy/amine. Les double-flèches indiquent que la formation de ces produits se fait en plusieurs étapes [12,40,74,78,80,81].

La formation des produits d'oxydation semble donc due à l'oxydation des sites en position alpha d'un hétéroatome (azote ou oxygène), qu'ils soient positionnés dans la partie époxy ou dans la partie durcisseur du réseau. L'étude bibliographique de la formation des produits d'oxydation mène aux réflexions suivantes :

- Les nœuds de réticulation  sont communs à tous les réseaux époxy/amine. Serait-il donc possible d'observer des mécanismes d'oxydation communs à tous les réseaux époxy/amine ?

- Il semble cependant que les sites en position alpha d'un hétéroatome (azote ou oxygène) présents spécifiquement dans la partie durcisseur et prépolymère s'oxydent également. Si l'on veut prédire la durée de vie des époxy/amine, il est donc important de comprendre l'influence d'un changement de durcisseur ou de prépolymère époxy sur la cinétique de formation des produits d'oxydation.

De plus, la prédiction de la durée de vie nécessite d'étudier les conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés des réseaux époxy/amine à l'échelle macromoléculaire. C'est l'objet de la partie suivante.

II.2. Echelle macromoléculaire : modification de l'architecture du réseau époxy/amine

Les mécanismes proposés précédemment peuvent engendrer des coupures de chaîne et la formation de radicaux qui peuvent induire de la réticulation. Ceci peut entraîner des modifications de l'architecture du réseau au cours de la thermo-oxydation.

Dans les réseaux époxy/amines, plusieurs études de l'évolution des propriétés macromoléculaires ont été faites. Terekhina et al [40] (Figure 1-12) ont étudié la thermo-oxydation à 200°C d'un réseau époxy fortement aromatique grâce à la DMA (analyse dynamique mécanique) en traction. Ils ont noté une diminution de la température de la transition α qu'ils ont attribuée à une augmentation de la mobilité moléculaire et donc à un phénomène de coupures de chaîne prédominant. De même, Anderson et al [3] ont utilisé l'évolution de la température de la transition α comme un traceur de l'oxydation au niveau macromoléculaire. Pour un système époxy fortement aromatique ayant une T_α initiale de 245°C et vieilli à des températures d'exposition comprises entre 210°C et 250°C, une diminution de T_α est constatée, associée à un phénomène de coupure de chaîne. Cependant, la diminution de T_α est observée aussi bien sous atmosphère neutre (argon) que sous air. Ainsi les auteurs ont conclu que les coupures de chaîne sont majoritairement dues à une thermolyse mais qu'à long terme, l'oxydation engendre également des coupures de chaîne.

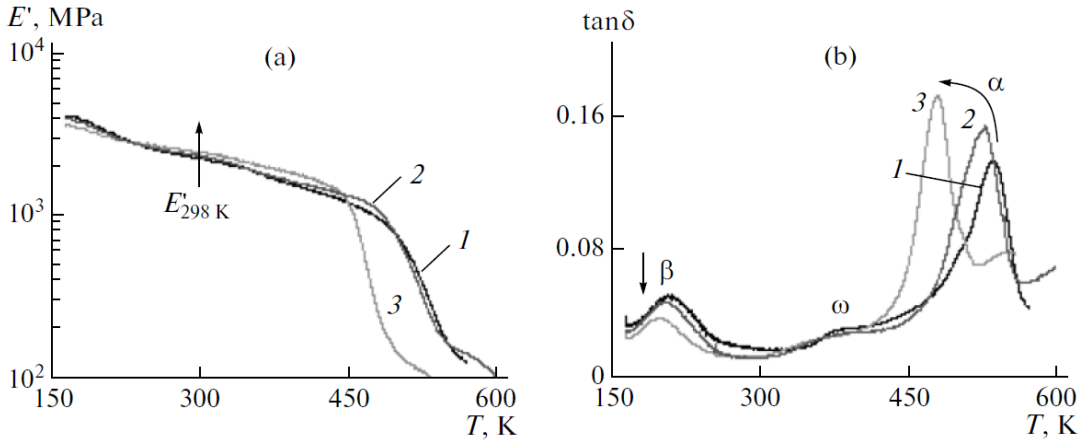


Figure 1-12 : Evolution du module élastique (E') et du facteur de perte (tan δ) au cours de la thermo-oxydation à 0h (1), 1010h (2) et 3402h (2) à 200°C d'un réseau époxy/amine fortement aromatique [40].

D'autres auteurs ont observé une augmentation de la mobilité moléculaire lors de la thermo-oxydation de réseaux DGEBA/diamine aromatique [41,85]. Dans ces études, les températures d'exposition sont inférieures à 200°C, les coupures de chaîne observées sont donc dues à l'oxydation des réseaux.

Dans les systèmes DGEBA/diamine aliphatique, les évolutions de températures de transition vitreuse (T_g) pendant la thermo-oxydation ont été étudiées. Il est intéressant de noter que Zahra et al [79] ont observé une diminution de la T_g (en DSC) pour un système DGEBA/polyaminoamine alors que pour un système DGEBA/polyoxypropylenediamine, la T_g semble constante. Afin de comprendre ce phénomène, des analyses sol/gel ont permis de montrer la coexistence de coupures de chaîne et de réticulation pendant l'oxydation de DGEBA/polyoxypropylenediamine.

Certains auteurs [40,85] proposent de relier les évolutions de T_g en fonction des coupures de chaîne (S) et des réticulations (X), grâce à l'équation de DiMarzio. Pour cela, il suffit d'exprimer la densité de réticulation (n) en fonction de la concentration de chaînes élastiquement actives (ν), sachant que cette grandeur peut être écrite de la façon suivante :

$$\nu = \nu_0 - 3S + 2X \qquad (7)$$

Avec ν_0 la concentration en chaînes élastiquement actives à l'état initial, S la concentration en coupures de chaîne et X la concentration en réticulation. Cette relation est valable à faible degrés de conversion.

En remplaçant l'équation 7 dans la loi de DiMarzio (équation 3), on obtient l'équation suivante :

$$\left(\frac{1}{T_g(t)} - \frac{1}{T_g(t_0)}\right) \times \frac{3\,T_{gl}}{2K_{DM}F} = 3S - 2X \qquad (8)$$

Avec T_{gl} (K) la température de transition vitreuse du polymère linéaire. K_{DM} est la constante de DiMarzio, F (g/mol) le paramètre de flexibilité et n (mol/g) la densité de réticulation, $T_g(t_0)$ la température de transition vitreuse initiale en Kelvin, $T_g(t)$ la température de transition vitreuse, en Kelvin, à l'instant de vieillissement t. Le détail du calcul ainsi que son utilisation appliquée aux données expérimentales obtenues dans cette étude seront présentés dans le chapitre 4.

Jusqu'à présent, l'évolution des propriétés moléculaires et macromoléculaires a été exposée dans le cas d'un phénomène d'oxydation homogène. Cependant, dans le cas de matériaux épais (plusieurs millimètres), la durée de vie doit être prédite en prenant en compte le phénomène de diffusion d'oxygène, présenté dans la partie suivante.

II.3. Oxydation contrôlée par la diffusion d'oxygène

Lors de l'étude de l'oxydation d'échantillons épais, certains auteurs ont remarqué la présence d'un effet corps/peau traduisant une dégradation plus importante en surface qu'au cœur de l'échantillon [2,86].
On comprend en effet que l'oxygène dissous en surface réagira préférentiellement, et que seule une partie diffusera vers le cœur.

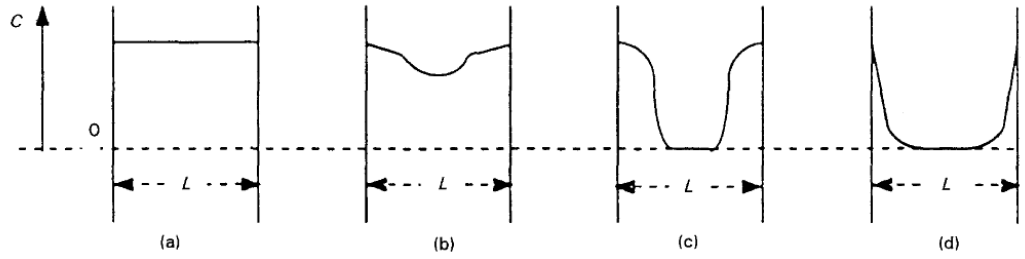


Figure 1-13. Différents types de profils d'oxydation : pour un échantillon non contrôlé par la diffusion d'oxygène (a) et pour d'autres contrôlés par la diffusion de l'oxygène (b à d). C est la concentration en oxygène et L est l'épaisseur de l'échantillon [87].

La Figure 1-13 présente différents profils de diffusion d'oxygène. Dans le cas de l'échantillon (a), l'oxydation est uniforme et donc non contrôlée par la diffusion. Pour les autres échantillons, on observe un gradient d'oxydation. Au vu de ces profils, on comprend que l'on peut considérer qu'un matériau épais (plus d'1 mm) soit un composite avec une surface oxydée fragile qui a une bonne adhésion avec un substrat

ductile (cœur de l'échantillon non vieilli). Cela peut avoir des effets non négligeables sur les propriétés fonctionnelles [87].

La seconde loi de Fick relie la cinétique de diffusion d'un réactif (l'oxygène dans notre cas) de concentration C avec son coefficient de diffusion et la profondeur x. Elle s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (9)$$

Dans le cas de la thermo-oxydation, l'oxygène est consommé par les réactions oxydantes. Ce phénomène doit être pris en compte et on obtient la relation ci-dessous avec le terme r(C) qui est la vitesse de consommation de l'oxygène par le processus d'oxydation.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - r(C) \qquad (10)$$

Grâce à la modélisation cinétique de résultats expérimentaux (spectroscopie IR, pertes de masse …), le terme r(C) peut être déterminé[13,88,89].

Plusieurs auteurs ont mesuré l'épaisseur de couche oxydée par microscopie optique[13], en réalisant un profil d'oxydation par spectroscopie IR [13], ou en étudiant la dépendance entre l'épaisseur d'un échantillon lors une analyse de perte de masse [13,90]. La Figure 1-14 présente les résultats obtenus par Colin et al [13] lors de l'oxydation à 200°C d'un réseau époxy/amine fortement aromatique. A 200°C, les épaisseur de couches oxydées (TOL) déterminées à l'état stationnaire (valeur maximale obtenue) sont comprises entre 62 et 200 µm pour un système époxy/amine [13,91].

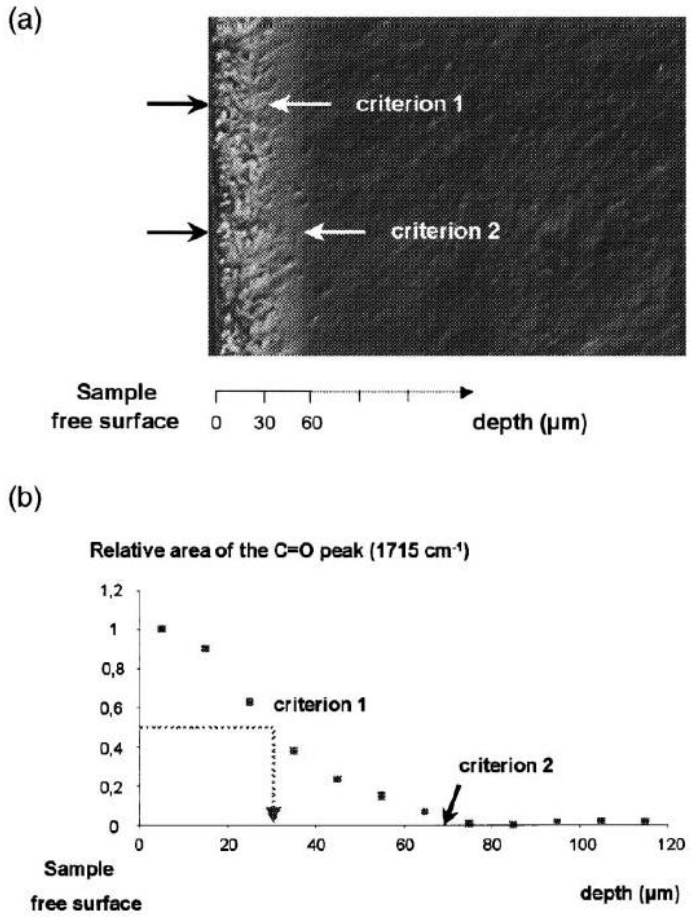


Figure 1-14 : Couche oxydée obtenue lors de l'oxydation à 200°C d'un réseau époxy/amine aromatique observée (a) en microscopie optique et (b) analysée *via* la spectroscopie IR

Il a été montré que l'épaisseur de couche oxydée (TOL) dans les réseaux époxy décroit quand la température augmente. En effet, la vitesse d'oxydation augmente plus vite avec la température que la vitesse de la diffusion d'oxygène [87,92].

Nous savons maintenant que l'oxydation modifie les réseaux époxy/amine à l'échelle moléculaire (formation de produits d'oxydation), à l'échelle macromoléculaire (coupures de chaîne et réticulation), et que ce phénomène est hétérogène dans un matériau épais (diffusion de l'oxygène). Mais en quoi ces modifications peuvent-elles avoir un impact sur la durée de vie des époxy/amine ? Pour à répondre à cette question, le paragraphe suivant traite de la fissuration dans un matériau oxydé.

II.4. Influence du vieillissement oxydant sur la fissuration

L'étude d'un phénomène de retrait localisé dans la couche oxydée est intéressante pour comprendre les phénomènes de microfissurations induits par le vieillissement thermo-oxydant.

Il a déjà été mentionné, qu'un polymère oxydé peut être assimilé à un composite avec une surface fragile (couche oxydée) et un cœur ductile (non oxydé). Les variations de volume dues à l'oxydation auront donc lieu dans la couche oxydée. Le retrait chimique différentiel entre la couche oxydée et le cœur de l'échantillon induit alors des contraintes. La fissuration induite par l'oxydation résulte donc à la fois de l'établissement d'un gradient de contraintes dans l'épaisseur et de la fragilisation du polymère en surface. Lorsque les contraintes deviennent trop importantes pour la couche fragile/oxydée, la relaxation de contraintes se fait par fissuration spontanée [93].

Plusieurs aspects seront donc abordés dans ce paragraphe :

- La variation du retrait au cours de l'oxydation et la contrainte induite par ce retrait.
- La fragilisation mécanique d'un réseau époxy oxydé.
- La propagation de fissures et son influence sur la propagation de l'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon.

Commençons par traiter de la variation dimensionnelle au cours de l'oxydation.

II. 4. i. *Variation de volume au cours de la thermo-oxydation*

L'évaluation du retrait d'un réseau époxy peut être faite en mesurant les variations dimensionnelles directement [94] ou au travers de l'évolution de la masse et de la masse volumique en fonction du vieillissement [90]. Grâce à l'équation ci-dessous, il est possible de relier une variation de volume (V) à une variation de masse (m) et une variation de masse volumique (ρ) [95,96] :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta \rho}{\rho} \qquad (11)$$

Lors de la thermo-oxydation, on observe donc des variations de masse. En début d'exposition, il est parfois possible d'observer des prises de masse qui sont dues au greffage de molécules d'oxygène dans le réseau [97]. Cependant, des coupures de chaîne peuvent mener à la création de composés volatils dont l'évaporation conduit à des pertes de masse [98,99].

De plus, la masse volumique du réseau varie également au cours de l'oxydation. La densité dépend de la nature des atomes qui constituent le réseau [95]. Le greffage d'atomes d'oxygène peut entraîner une augmentation de la masse volumique du

réseau. L'étude de l'évolution du retrait d'un système DGEBF/diamine aromatique par Decelle et al [90] montre une augmentation de la densité au cours de l'oxydation.

Le niveau de contrainte induit par le retrait chimique peut être évalué grâce à la relation suivante [93] :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu}(\varepsilon - \varepsilon_{ox}) \qquad (12)$$

Avec E le module d'Young en MPa, ν le coefficient de Poisson. ε est la déformation initiale et $\boldsymbol{\varepsilon_{ox}}$ est la déformation déduite du retrait chimique (ΔV/V) en supposant que la déformation est isotrope, on peut estimer la déformation grâce au retrait [93,96] :

$$\varepsilon_{ox} = \frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V} \qquad (13)$$

II. 4. ii. *Evolution des propriétés à la rupture au cours de la thermo-oxydation*

Afin de savoir si une fissuration spontanée peut avoir lieu, il faut évaluer l'évolution des propriétés à la rupture de la couche oxydée. Lorsqu'une contrainte est appliquée dans les réseaux époxy, elle est supportée par les chaînes du réseau [19]. Les imperfections du réseau peuvent entraîner une répartition de contraintes non uniforme [49]. Il a été évoqué précédemment que l'oxydation peut entraîner une modification du réseau à cause des réticulations ou des coupures de chaîne. Ces modifications peuvent entraîner des imperfections dans le réseau, ce qui peut rendre le matériau mécaniquement plus fragile. Ceci est validé par l'observation d'une diminution de l'allongement à la rupture lors d'une augmentation de la densité de réticulation au cours de l'oxydation [93,100]. L'étude des propriétés à la rupture par Le Huy et al [100] au cours de l'oxydation de réseaux époxy/anhydride a montré que la contrainte à la rupture augmente en début d'exposition en raison d'une post cuisson, puis diminue drastiquement. Leur travail explique la chute des propriétés à la rupture des époxys oxydées par la progression de l'épaisseur de la couche oxydée.

Nous avons montré que la couche oxydée des réseaux époxy subie un retrait qui peut engendrer des contraintes internes dans le matériau. De plus, si la couche oxydée devient mécaniquement fragile, ces contraintes internes entrainent alors des fissurations spontanées de cette couche. Il reste à savoir comment la fissure peut se propager dans l'épaisseur et quelles en sont les conséquences.

II. 4. iii. ***Propagation de fissures dans un matériau oxydé***

Plusieurs *scénarios* peuvent avoir lieu en ce qui concerne la propagation de fissures (Figure 1-15).

Un premier scénario (*IVa* et *Va*) est que la fissure peut se propager dans la couche oxydée puis s'arrête à l'interface entre la couche oxydée et la couche non oxydée. Pour cela, le matériau non oxydé doit être suffisamment ductile pour stopper la propagation de fissures. Dans ce cas, si le défaut est inférieur à une taille critique, il ne mène pas à la rupture de l'échantillon.

Le deuxième scénario a lieu lorsque le matériau non oxydé ne peut pas stopper la propagation de fissure. Dans ce cas, le défaut peut se propager dans toute l'épaisseur de l'échantillon et donc mener à la rupture.

Dans les deux cas, une fissuration est une voie d'entrée pour l'oxygène. Ainsi la couche oxydée ne se trouve plus uniquement en surface, mais également le long des fissures [101].

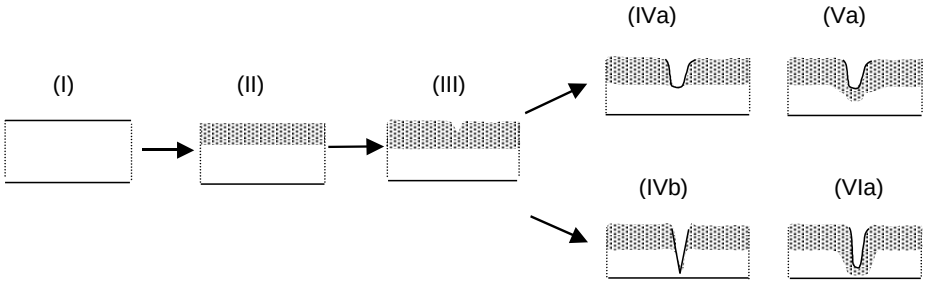


Figure 1-15 : Illustration de différents scénarii de propagation de fissure dans un matériau oxydé. [101]

La propagation de la fissure dans le cœur du matériau non vieilli dépend de l'émoussement de cette fissure à l'interface couche oxydée/matériau non oxydé. Cela dépend directement des propriétés de ténacité du réseau époxy [55,56]. La propagation de fissures dans les réseaux époxy/amine se fait de façon continue car le gradient de ténacité entre couche oxydée/non oxydée est moins marqué que dans d'autres polymères [89,102,103].

Ainsi les conséquences de la fissuration spontanée dans les réseaux époxy sont une propagation de la couche oxydée en profondeur (cas IVb et VIa à la Figure 1-14) et une propagation continue de la fissure dans l'épaisseur pouvant mener à une rupture mécanique d'un échantillon épais.

II.5. Influence du vieillissement oxydant sur les propriétés diélectriques

Dans le cas des époxy/diamine, la littérature montre de nombreux exemples [57,60,64] illustrant la relation entre les propriétés diélectriques (permittivité, indice de perte, résistivité) et la quantité de groupements polaires et leurs mobilités.

L'effet de la polarité a par exemple été illustré par la comparaison des propriétés diélectriques d'un réseau DGEBA/DDM avec un réseau DGBTF/DDM (les CH_3 de DGEBA étant substitués par des CF_3) où l'on observe une diminution de la constante diélectrique (à température ambiante pour des fréquences comprises entre 2 à 10 GHz) pour le système DGBTF/DDM que les auteurs [57] attribuent à la présence des atomes de fluor. Un résultat similaire a été observé lors de de la comparaison de DGEBA/DDM avec une époxy modifiée par un polyphénylène oxyde, les mesures diélectriques ont été obtenues avec une mesure à 30°C à 1 GHz [104].

Lors du vieillissement par absorption d'eau [105], l'apparition de nouveaux dipôles s'accompagnent d'une diminution de la température de transition vitreuse, autrement dit une augmentation de la mobilité moléculaire. Il n'est donc pas étonnant de voir augmenter la constante diélectrique (ε) et l'indice de perte (ε").

Le suivi des propriétés diélectriques lors de la réticulation de réseaux époxy/amine [60,64] montre une diminution de ces propriétés expliquée par :

- L'augmentation de la taille des chaînes.
- La disparition des diamines et des époxydes au profit des hydroxyles, bien qu'il soit notable qu'ils ont un moment dipolaire supérieur à celui des époxydes de départ, le nombre de dipôles diminue au cours de la réticulation ce qui explique une diminution de la constante diélectrique à température ou mobilité constante.

Il a été montré par plusieurs auteurs que le suivi des propriétés diélectriques est un bon moyen d'évaluer l'évolution de la mobilité moléculaire, notamment en confrontant les résultats obtenus avec les techniques d'analyse dynamique mécanique (DMA) [106,107] et d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) [64,108]. Ainsi, une diminution des propriétés diélectriques peut être attribuée à une diminution de la mobilité moléculaire, qu'elle soit observée lors de la vitrification d'un réseau époxy [60,64], ou bien lors de la radio-oxydation du polycarbonate [109]. Une illustration de la diminution de la mobilité moléculaire au cours de la réticulation d'un réseau DGEBA/DDS est donnée Figure 1-16. En effet, le décalage de l'indice de perte vers les

basses fréquences indique que les dipôles mettent plus de temps à s'orienter dans la direction du champ électrique appliqué à taux d'avancement de réticulation croissant.

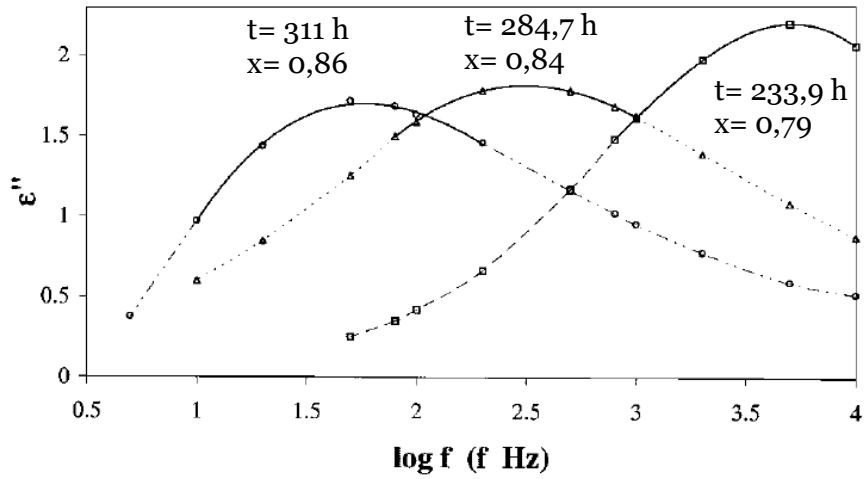


Figure 1-16 : Evolution de la contribution dipolaire de l'indice de perte au cours de la réticulation à 140°C d'un système DGEBA/DDS [64].

Le vieillissement thermo-oxydant des réseaux époxy semble donc être un cas très intéressant pour étudier ces relations structure-propriétés, puisqu'il permet à la fois de faire varier la mobilité macromoléculaire (coupures de chaîne et réticulation) et la concentration en dipôles (amides et carbonyles). Le suivi par mesure de la rupture diélectrique de la dégradation thermo-oxydante d'un réseau époxy/amine par Vouyovitch et al [110] a permis de noter l'augmentation de dipôles dans les échantillons oxydés. De même, l'accroissement de la quantité de charges d'espace par un suivi en TSDC (Thermally Stimulated Depolarisation Current) de la thermo-oxydation d'un réseau époxy/amine cyclo-aliphatique est expliqué par l'apparition de carbonyles, tout comme l'augmentation de la constante diélectrique lors de l'étude (par spectroscopie diélectrique) de la thermo-oxydation d'un EPDM [107]. Dans le cas de coupures de chaîne, la mobilité moléculaire augmente, rendant l'orientation des dipôles plus aisée, ce qui est expérimentalement observé par une augmentation de tan δ (le rapport de ε"/ε') [107,109].

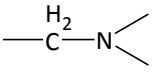
Malgré l'effet non négligeable d'un changement de mobilité moléculaire et de la concentration de dipôles, certaines études montrent qu'il y a peu ou pas d'évolution des propriétés diélectriques au cours de l'oxydation de réseaux époxy. Ceci peut être expliqué par un faible degré d'avancement d'oxydation (comme c'est le cas pour le travail de Preetha et al.[111]) se traduisant par une faible quantité de groupements polaire formés et/ou par une faible quantité de coupures de chaîne qui ne permet pas une augmentation significative de la mobilité moléculaire. Une autre explication

possible est la compétition de deux phénomènes à savoir, la formation de groupements polaires s'opposant à la volatilisation d'espèces polaires de faible masse molaire [110].

L'objet de ce travail est donc d'évaluer l'influence de la formation de dipôles (amides et carbonyles) ainsi que l'évolution de la mobilité moléculaire au cours de l'oxydation, sur les propriétés diélectriques de réseaux époxy/amine oxydés.

II.6. Thermo-oxydation des réseaux époxy/amine : perspectives de recherche

Les études menées sur la thermo-oxydation de réseaux époxy/amine engendrent les réflexions suivantes :

- A l'échelle moléculaire : le nœud de réticulation  est commun à tous les réseaux époxy/amine. Il semble donc envisageable que les mécanismes de dégradation communs à ces réseaux puissent être considérés comme communs (notamment concernant la formation d'amides). Cependant, en fonction de la structure du prépolymère et du durcisseur amine, d'autres sites sensibles à l'oxydation doivent être considérés. Au vu de la quantité de résultats disponibles dans la littérature, serait-il possible de dégager une méthode générale permettant d'évaluer la stabilité face à la thermo-oxydation des réseaux époxy/amine ?
- A l'échelle macromoléculaire : des coupures de chaîne semblent prédominantes lors de l'oxydation de systèmes époxy/amine aromatiques [3,85,91]. Cependant, lors de l'oxydation de réseau époxy/diamine aliphatique, l'évolution de la mobilité moléculaire semble dépendre à la fois des coupures de chaîne et des réticulations [79]. Ces résultats amènent à se demander quels sont les critères influant sur la proportion entre coupures et soudures de chaîne (encombrement stérique, diffusion des radicaux …).
- A l'échelle macroscopique, l'évolution des propriétés mécaniques (fissuration) et diélectriques dépendent de l'architecture du réseau et de la composition en dipôles. Ainsi, la compréhension des modifications moléculaires et macromoléculaires lors de la thermo-oxydation des époxy/amine permettra de mieux appréhender la dégradation des propriétés fonctionnelles.

Les résultats bibliographiques exposés jusqu'à présent sont issus d'expériences à des températures supérieures ou égales à 100°C. Afin de prédire la durée de vie d'un matériau dans des conditions différentes de celles étudiées en vieillissement accéléré, il est nécessaire d'utiliser un modèle cinétique pour extrapoler ces résultats. La

méthodologie de prédiction de la durée de vie utilisée lors de cette thèse est présentée dans le paragraphe suivant.

III. Méthodologie mise en place pour la prédiction de durée de vie

La durée de vie d'un polymère est définie comme étant le temps pendant lequel le matériau répond au besoin fonctionnel. La (ou les) fonction(s) d'un matériau est (sont) évaluée(s) grâce au suivi d'une propriété fonctionnelle. On peut citer l'exemple du suivi de la résistivité volumique afin d'évaluer si la fonction d'isolation électrique est assurée par le matériau La prédiction de la durée de vie doit donc prédire le moment à partir duquel la propriété fonctionnelle atteint un seuil limite correspondant au critère de fin de vie c'est-à-dire le moment où le matériau ne peut plus être utilisé.

Il a été montré que les propriétés fonctionnelles (mécaniques et diélectriques) des réseaux époxy/amine dépendent des modifications moléculaires et macromoléculaires lors de l'oxydation. Ainsi, un modèle prédisant la cinétique de dégradation à ces deux échelles et permettant d'extrapoler les résultats expérimentaux (obtenus en vieillissement accéléré) à d'autres conditions permettront l'évaluation de la durée de vie de ces réseaux de façon non-empirique.

III.1. Schéma mécanistique

L'oxydation des polymères hydrocarbonés peut être décrite par un schéma mécanistique général, qui a été élaboré par Bolland et Gee [112,113] en 1946. Ce schéma peut être formalisé de la façon suivante :

(I_0)	Polymère $\rightarrow$ P^o	k_0
(I)	δ POOH$\rightarrow$ α POO^o + β P^o + produits inactifs	k_1
(II)	P^o + O_2 $\rightarrow$ POO^o	k_2
(III)	POO^o + PH$\rightarrow$ POOH + P^o	k_3
(IV)	P^o + P^o $\rightarrow$ produits inactifs	k_4
(V)	P^o + POO^o $\rightarrow$ produits inactifs	k_5
(VI)	POO^o + POO^o $\rightarrow$ produits inactifs + O_2	k_6

Avec les radicaux réactifs signalés par «°», P représentant la partie non réactive du polymère et k_i les constantes de vitesse associées à chacune des réactions.

On peut préciser que le phénomène d'oxydation est auto-entretenu. En effet, les hydroperoxydes (POOH) qui jouent un rôle majeur en thermo-oxydation sont générés en phase de propagation (réaction (III)). De nombreux auteurs [114,115] ont contribué à développer ce modèle, notamment en formalisant son caractère en boucle fermée [116,117]. Ce schéma a été appliqué avec succès à l'oxydation de divers polymères, notamment des homopolymères : le polypropylène [118,119], le polyéthylène [120,121], ou encore le polyamide 11 [122,123], mais également des résines bismaléimides [124]. Le cas des époxy/amine a déjà été étudié [13] mais, comme cela sera discuté par la suite, nécessite encore de nombreux travaux afin de disposer d'un schéma cinétique complet.

Dans le cadre du formalisme de la cinétique chimique homogène, on peut décrire la vitesse de formation de chacun des produits d'oxydation. Pour cela, il suffit de connaître les constantes de vitesses (k_i) grâce à la résolution du système d'équations différentielles. Les outils mathématiques actuels (utilisation de Matlab® dans notre cas) permettent la résolution de ce système, sans l'emploi d'hypothèses simplificatrices qui peuvent remettre en cause la fiabilité de la résolution. On peut ainsi générer des courbes ayant l'allure des courbes expérimentales. Les constantes de vitesse sont alors déterminées par méthode inverse. Si on suppose que les constantes de vitesse obéissent à la loi d'Arrhenius, on peut les extrapoler pour prédire la cinétique de dégradation dans des conditions d'utilisation envisagées dans un cahier des charges donné.

Voyons plus précisément les différentes étapes composant le schéma mécanistique d'oxydation.

III. 1. i. ***L'amorçage***

C'est l'étape amorçant le phénomène d'oxydation. La décomposition du polymère peut être extrinsèque (I_o), par exemple sous l'effet d'un rayonnement (lumière ou bien irradiation) ou bien lors d'une exposition à très haute température (thermolyse). Dans le cadre de cette étude, les températures d'exposition étant inférieures à 250°C, l'amorçage extrinsèque sera négligé.

(I_o) $\qquad$ Polymère $\rightarrow P^\circ$ $\qquad$ k_o

(I) $\delta\ POOH \rightarrow \alpha\ POO^{\circ} + \beta\ P^{\circ} +$ produits inactifs k_1

Dans notre cas, nous considérerons donc la décomposition des hydroperoxydes (POOH) comme source majoritaire de radicaux [116,117].

La décomposition des POOH peut être bimoléculaire ($\delta=2$, $\alpha=1$ et $\beta=1$). Ce type d'amorçage se distingue par une longue période d'induction et une forte auto-accélération lorsque les POOH se sont suffisamment accumulés dans le milieu pour réagir entre eux [121,125]. L'énergie d'activation de cette réaction est comprise entre 80 et 120 kJ/mol [75]. Il est remarquable que l'amorçage du polypropylène [118] et du polyéthylène [126] est décrit à la fois par un amorçage unimoléculaire (décrit dans le paragraphe suivant) et bimoléculaire, avec une transition quand la concentration en POOH excède une valeur critique.

Dans le cas d'un amorçage unimoléculaire ($\delta=1$, $\alpha=0$ et $\beta=2$), l'auto accélération n'est pas aussi brutale, l'énergie d'activation de ce type d'amorçage est proche de l'énergie de dissociation de la liaison O-O, à savoir proche de 180 kJ/mol. Dans le cas de la présence d'atomes électronégatifs qui peuvent avoir un effet inductif, déstabilisant les espèces hydroperoxydes, l'énergie de dissociation de la liaison O-O peut être comprise entre 100 et 150 kJ/mol. Un amorçage unimoléculaire a notamment été utilisé dans la modélisation cinétique du PA11 [122,127], du polyoxymethylène[82], des poly(bismaleimide) [93], et des réseaux époxy [90,128].

Ces données issues de la littérature [90,128] et l'allure des courbes expérimentales (présentée dans les chapitres suivants) nous ont donc conduit à postuler que l'amorçage unimoléculaire est prédominant lors de l'oxydation des époxy/amine de cette étude.

III. 1. ii. *La propagation*

L'oxydation est un phénomène radicalaire. La propagation se fait donc par réaction de radicaux alkyles (P°) avec le dioxygène (réaction II) ou bien par attaque d'un site oxydable (PH) par un radical peroxyle (POO°) décrite par la réaction III :

(II) $P^{\circ} + O_2 \rightarrow POO^{\circ}$ k_2

(III) $POO^{\circ} + PH \rightarrow POOH + P^{\circ}$ k_3

La mise en jeu de deux espèces fortement réactives dans la réaction II se traduit par une constante de vitesse k_2 très supérieure à la constante k_3 ($k_2 >> k_3$).

Malheureusement, k_2 est difficilement mesurable expérimentalement à cause de l'instabilité des alkyles (P^o). La valeur est le plus souvent fixée grâce aux données issues de la littérature [75,122] : $10^6 < k_2 < 10^9$ mol/l s sur des hydrocarbures modèles.

La vitesse de la réaction III dépend de l'énergie de dissociation C-H du site oxydable PH. Il a été évoqué précédemment que dans les réseaux époxy/amine, les sites sensibles à l'oxydation se trouvent en position α d'un atome d'oxygène ou d'azote. Grâce aux recherches de Denisov et al [129] , les énergies de dissociation de composés modèles peuvent nous aider à déterminer celle des PH des époxy/amines. Une relation de Korcek [75,130] relie la valeur de la constante de vitesse k_3 à l'énergie de dissociation. Les détails de ce calcul sont donnés dans le chapitre 6.

III. 1. iii. ***Les réactions de terminaison***

Ces réactions décrivent la recombinaison de radicaux afin de former des produits inactifs (d'un point de vue de l'oxydation).

(IV)	$P^o + P^o \rightarrow$ produits inactifs	k_4
(V)	$P^o + POO^o \rightarrow$ produits inactifs	k_5
(VI)	$POO^o + POO^o \rightarrow$ produits inactifs + O_2	k_6

Les vitesses de terminaison dépendent de la pression partielle en oxygène. En effet, lorsque l'oxydation a lieu en excès d'oxygène (pression partielle d'oxygène élevée), tous les radicaux alkyles (P^o) réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux peroxyles (POO^o). Ainsi, les réactifs des terminaisons (IV) et (V) sont en faible concentration et la vitesse de ces réactions est donc négligeable. La constante de vitesse k_6 peut donc être déterminée à l'aide de la modélisation des courbes expérimentales obtenues à forte pression d'oxygène. Les autres constantes (k_4 et k_5) sont ensuite évaluées lors d'exposition sous air par méthode inverse. Au vu de la réactivité des radicaux P^o et POO^o, on peut donc souligner que les ordres de grandeur suivant doivent être respectés :

$$k_6 << k_5 < k_4$$

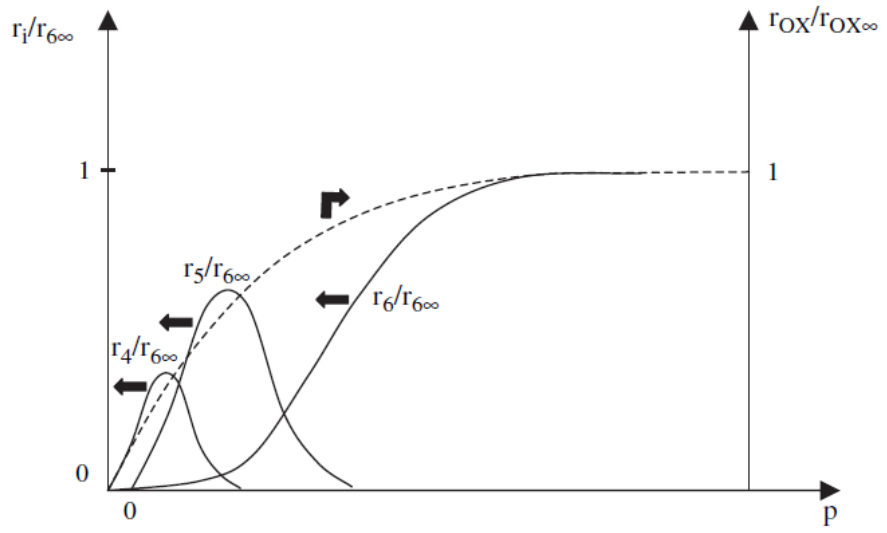


Figure 1-17 : dépendance des vitesses de terminaison en fonction de la pression partielle d'oxygène [131]

La méthodologie générale de détermination des constantes cinétiques a été présentée. La justification du schéma mécanistique, ainsi que son application aux réseaux époxy/amine étudiés dans cette thèse seront exposés dans le chapitre 6.

III.2. Traceurs expérimentaux

Le schéma mécanistique proposé dans la partie précédente met en jeu des espèces réactives dont les concentrations sont parfois difficilement mesurables expérimentalement. En effet, le suivi de la concentration des radicaux (P°, POO°…) peut être assuré en résonnance paramagnétique électronique (RPE), cependant du fait de l'instabilité de ces radicaux, les résultats sont difficilement exploitables. Il est également possible de doser les hydroperoxydes [132], mais pour cela des réactifs doivent pouvoir diffuser dans le polymère, ce qui est difficilement envisageable dans un réseau époxy/amine fortement réticulé, sauf en chauffant ce qui risque de détruire les POOH avant qu'ils ne réagissent avec lesdits réactifs.

On peut cependant noter la formation de produits d'oxydation lors du suivi de l'oxydation d'époxy/amine à l'échelle moléculaire (par spectroscopie IR par exemple). Dans le cas de l'oxydation de réseaux époxy/amine, il s'agit de carbonyles et d'amides. Le fait d'avoir des espèces aisément détectables expérimentalement qui s'accumulent au sein du réseau époxy/amine est possible uniquement si ces produits sont formés en amorçage ou en terminaison. Ainsi la modélisation des courbes expérimentales de la concentration des amides et des carbonyles en fonction du temps permettra la détermination des constantes cinétiques.

Afin de prédire la durée de vie des réseaux époxy, autrement dit l'évolution des propriétés fonctionnelles au cours du temps, il est nécessaire de modéliser les modifications macromoléculaires ayant lieu au cours de l'oxydation. Nous nous focaliserons donc également sur la modélisation des coupures et des soudures de chaîne, qui sont formées, comme on le verra par la suite, lors des étapes d'amorçage et de terminaison [40,41].

Un traceur de l'oxydation pouvant être utilisé dans le cas d'échantillons épais, est le suivi de l'épaisseur de couche oxydée (TOL). Ceci peut être réalisé à l'aide d'observations microscopiques, ou bien avec le suivi de la concentration des produits d'oxydation dans l'épaisseur (profils d'oxydation).

La modélisation cinétique se base sur le schéma mécanistique ne prenant pas en compte le départ de volatil contenant des produits d'oxydation. Ainsi, il est important de noter que le modèle sera valide pour les faibles degrés de conversion, représentés par des pertes de masse inférieures à 8% [99]. Ceci ne pose pas de problème car pour beaucoup d'applications, un matériau ayant perdu plus de 5% de masse est considéré comme inutilisable.

Conclusions de l'étude bibliographique

Pour conclure, cette étude bibliographique a permis de présenter les époxy/amine, à travers la description des mécanismes de réticulation, de la formation du réseau tridimensionnel et de la caractérisation thermomécanique de leurs réseaux.

Puis les mécanismes d'oxydation de ces réseaux ont été présentés. A l'échelle moléculaire, la formation d'amides et de carbonyles est observée. Les modifications à l'échelle macromoléculaire dues à l'oxydation se traduisent par une modification de mobilité moléculaire expliquée par des coupures de chaîne ou des réticulations. Enfin, l'évolution de ces propriétés a un impact non négligeable sur l'apparition et la propagation de fissures spontanées, ainsi que sur l'isolation électrique des réseaux époxy oxydés. Il est important de noter que l'oxydation est un phénomène de surface, dépendant de la diffusion de l'oxygène. Afin de prédire la durée de vie de matériaux épais, il est nécessaire de considérer la diffusion de l'oxygène au sein de l'épaisseur.

L'oxydation des réseaux époxy/amine peut être décrite par un mécanisme d'oxydation général basé sur un processus radicalaire en chaîne amorçé par la décomposition d'hydroperoxydes. Cette description permet la mise en place d'un

modèle cinétique, dont la résolution permet de décrire l'apparition des produits d'oxydation au cours du temps, quelle que soit la température d'exposition.

Cette étude bibliographique permet de s'interroger sur les points suivants :

- Sachant que les produits d'oxydation observés pour de nombreux réseaux époxy/amine semblent être similaires, est-il possible qu'un mécanisme d'oxydation général puisse être appliqué pour les époxy/amine ? Ceci peut certainement être justifié pour l'oxydation des nœuds de réticulation, mais comment prendre en compte la participation des autres sites oxydables ?
- A l'échelle macromoléculaire, il semble que l'oxydation des époxy/amines aromatiques conduise majoritairement à la formation de coupures de chaîne. Qu'en sera-t-il dans le cas de l'oxydation époxy/amine aliphatique ?
- Le lien entre propriétés fonctionnelles et propriétés moléculaires ou macromoléculaires semble établi. Cependant, afin de déterminer la durée de vie de réseaux étudiés, les relations structure/propriétés mises en jeu lors du vieillissement thermo-oxydant doivent être déterminées.

Au cours de cette thèse nous tenterons d'apporter des éléments de réponse en comparant l'oxydation de trois systèmes époxy/amine.

Chapitre 2: **Matériaux et techniques**

I. Matériaux 56

I.1. Présentation des réseaux époxy/amine 56

I.2. Détermination du cycle de réticulation optimal 57

I.3. Température de transition vitreuse (T_g) 60

I.4. Caractérisation spectroscopique (IRTF) 60

I.5. Mise en œuvre des matériaux 63

II. Techniques expérimentales 64

II.1. Traceur d'oxydation à l'échelle moléculaire 64

II.2. Evaluation de la mobilité moléculaire 65

II.3. Prédiction de l'apparition de fissures 67

II.4. Evaluation des propriétés diélectriques par spectroscopie diélectrique 69

II.5. Etude du gradient d'oxydation lors de l'oxydation d'échantillons épais 71

III. Conditions d'exposition 73

Conclusions du chapitre matériaux et techniques 73

I. Matériaux

I.1. Présentation des réseaux époxy/amine

Afin de comparer l'oxydation des différents systèmes époxy/amine, les réseaux sont réalisés afin d'obtenir un réseau ayant une densité de réticulation maximale dans le but de supprimer les chaînes élastiquement non actives dans le réseau. Cela implique deux choses :

1. Le ratio R amine/époxy a été choisi égal à 1. Le ratio R se calcule comme suit :

$$R = \frac{f_a \times [amines]}{f_e \times [époxy]} \qquad (14)$$

Avec f_a la fonctionnalité des amines qui est égale à 4 (diamine qui réagit avec la fonction époxyde en amine primaire et secondaire) ; f_e la fonctionnalité des époxys égale à 2 (prépolymère avec deux fonctions époxydes).

2. Les cycles de réticulation doivent être déterminés afin d'avoir une densité de réticulation maximale. Ceci est vérifié en calculant le taux de réticulation grâce à la mesure de l'exotherme de réticulation à l'aide de mesures de DSC.

Trois systèmes époxy/amine sont considérés dans cette étude :

1. Le système DGEBA/IPDA

- Dans cette référence, le prépolymère époxy est l'éther diglycidylique de bisphénol A ou DGEBA (CAS 1675-54-3 fourni par Sigma Aldrich) de masse molaire de 340.4 g.mol^{-1}, ayant un indice époxy de 178 g/eq.
- Le durcisseur diamine est l'isophorone diamine ou IPDA (CAS 2855-13-2 fourni par Sigma Aldrich) de masse molaire 170.30 g.mol^{-1}.
- La résine réticulée au ratio stœchiométrique est obtenue en mélangeant 100 g de DGEBA avec 25 g d'IPDA.

2. Le système DGEBA/TTDA

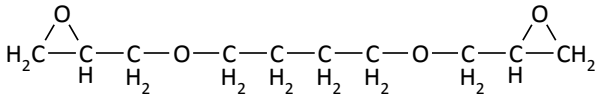
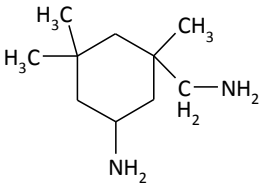
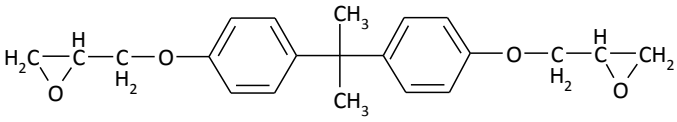
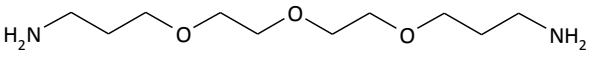
- Le prépolymère époxy est dans ce cas l'éther diglycidylique de bisphénol A correspondant aux caractéristiques décrites ci-dessus.
- Le durcisseur amine est aliphatique. Il s'agit du 4,7,10-Trioxa-1,13-tridécanediamine ou TTDA (CAS 4246-51-9 fourni par Sigma Aldrich) de masse molaire 220.3 g.mol^{-1}.
- Les proportions massiques utilisées pour une résine au ratio stœchiométrique sont 100 g de DGEBA pour 29 g de TTDA.

3. Le système DGEBU/IPDA

- Le prépolymère époxy est aliphatique. Il s'agit du 1,4-butanediol diglycidyl éther ou DGEBU (CAS 2425-79-8 fourni par Sigma Aldrich) de masse molaire 202.25 $g.mol^{-1}$.
- Le durcisseur diamine est l'isophorone diamine ou IPDA ayant les caractéristiques décrites dans DGEBA/IPDA. Pour 100 g de DGEBU, 42 g de IPDA ont été ajoutés afin d'obtenir une résine au ratio stœchiométrique.

La structure chimique de chacun des composés utilisés dans la réalisation de ces trois systèmes époxy/amine est présentée dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Structures chimiques des deux prépolymères époxy et des deux durcisseurs amines utilisés dans l'étude des systèmes époxy/amine.

Prépolymère époxy	Durcisseur amine
1,4-butanediol diglycidyl éther (DGEBU) 	Isophorone Diamine (IPDA) 
Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) 	4,7,10-Trioxa-1,13-tridécanediamine (TTDA) 

I.2. Détermination du cycle de réticulation optimal

La réaction de réticulation époxy/amine est une réaction exothermique que l'on caractérise par des analyses en DSC à 10°C/min de -20 à +250°C. La Figure 2-1 présente le thermogramme obtenu pour le réseau DGEBA/IPDA.

Sur cette figure, on peut observer un pic exothermique de 400 J/g avec un maximum à 117°C. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [133,134]. La température du début de l'exotherme (notée T_{onset}) est de 80°C pour DEGBA/IPDA. L'épaulement visible à haute température sur le pic exothermique (également visible

sur le thermogramme de réticulation de DGEBU/IPDA) s'expliquerait par la différence d'environnement chimique des azotes de l'IPDA.

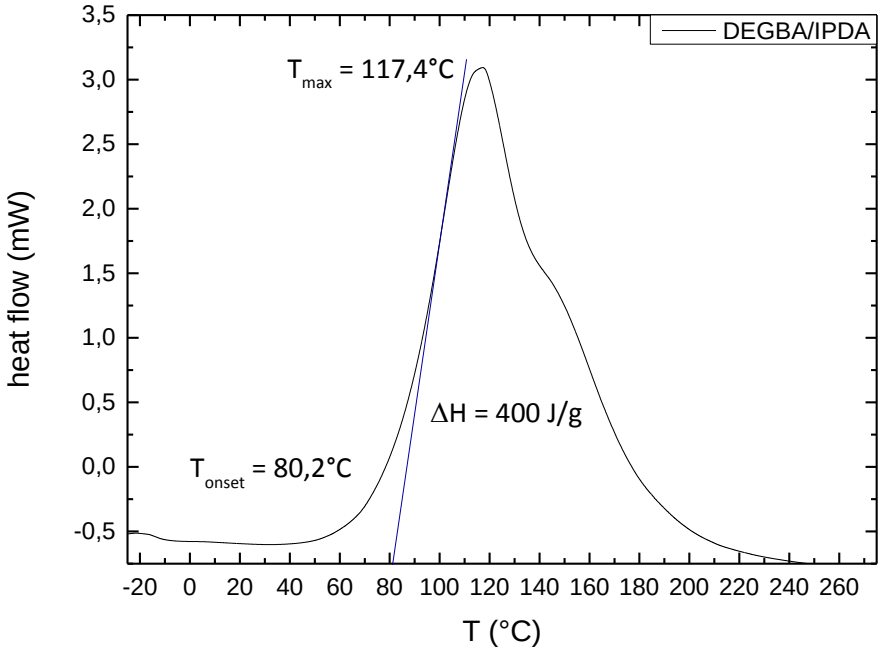


Figure 2-1 : Thermogramme de la réticulation du réseau DGEBA/IPDA à 10°C.min^{-1} de -20°C à +250°C sous azote.

Lors du choix du cycle de réticulation, il est judicieux d'éviter une exothermie trop brutale. En effet, l'augmentation de la température due à l'exothermie de réaction peut être importante et engendrer la pré-oxydation ou une carbonisation des réseaux époxy. Il est donc conseillé de choisir des températures de réticulation inférieures ou égales à T_{onset}.

Cependant, afin d'obtenir une température de transition vitreuse la plus haute possible, indiquant une densité de réticulation maximale, il est nécessaire d'effectuer une post-cuisson des réseaux à une température supérieure à la T_g du réseau (minimum à T_g+20°C) [135,136].

Afin de limiter les risques de pré-oxydation, ces post cuissons sont faites sous vide.

Tableau 2-2 : Caractérisation des réactions de réticulation des époxy/amine

Système époxy/amine	Exotherme réticulation ΔH (J/mol)	Onset température T_{onset} (°C)	Température maximale Tmax (°C)	Cycle de réticulation
DGEBU/IPDA	0,98	85	117	2h 85°C sous presse puis post cuisson sous vide 85°C 3h
DGEBA/IPDA	0,47	80	117	2h 60°C sous presse puis post cuisson sous vide 160°C 2h
DGEBA/TTDA	0,44	76	114	1h 60°C sous presse puis post cuisson sous vide 80°C 3h

Des analyses DSC ont été réalisées sur des échantillons ayant subi les cycles de réticulation décrits dans le Tableau 2-2. Une densité de réticulation maximale est obtenue pour un taux de conversion proche de 100%. Ce taux (x) est calculé grâce à la relation suivante :

$$x = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_1}{\Delta H_0} \qquad (15)$$

Avec ΔH_0 l'exotherme (J/g) de la réaction de réticulation entre l'époxy et amine pour un mélange réactif ayant été porté à son taux de réticulation maximum, ΔH_1 l'exotherme (J/g) résiduel des films de résine après avoir subi les cycles de réticulation indiqués dans le Tableau 2-2.

Les taux de réticulation obtenus pour les trois systèmes sont compris entre 97% et 100%, ce qui valide le choix des cycles de réticulation.

I.3. Température de transition vitreuse (T_g)

Les températures de transition vitreuse (T_g) des réseaux époxy/amine sont déterminées grâce à des analyses DSC sous azote. La valeur de T_g est prise au niveau du point d'inflexion du flux de chaleur lors de la deuxième montée en température de 0°C à 250°C. Le Tableau 2-3 liste les valeurs de T_g obtenues pour les trois systèmes époxy/amine.

Tableau 2-3 : valeurs des T_g expérimentalement déterminées en DSC pour les systèmes époxy/amine

Système époxy/amine	Tg expérimentale : $T_{g\,exp}$ (°C)
DGEBA/IPDA	166
DGEBA/TTDA	69
DGEBU/IPDA	60

I.4. Caractérisation spectroscopique (IRTF)

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier permet d'identifier les groupements chimiques contenus dans un matériau grâce aux vibrations caractéristiques des liaisons covalentes qui le constituent. Cette technique expérimentale est donc un bon outil de caractérisation des matériaux polymères.

Les spectres de la Figure 2-2 ont été obtenus en transmission sur des échantillons d'épaisseurs similaires (14 µm) sur des films non vieillis.

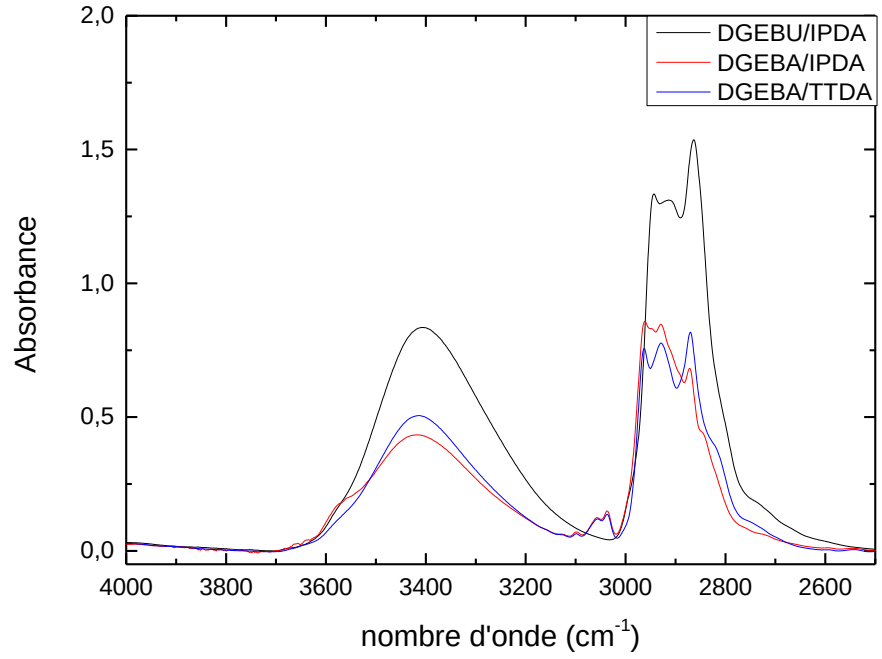


Figure 2-2 : Spectre FTIR en transmission de 3 systèmes époxy/amine non vieillis pour la gamme spectrale (a) 4000-2500 cm^{-1} et (b) 1850-550 cm^{-1}.

Le Tableau 2-4 liste les bandes caractéristiques observées dans les époxy/amine. L'attribution de ces bandes d'absorbance aux différents groupements chimiques présents dans ces réseaux a été faite grâce aux données disponibles dans la littérature.

Tableau 2-4 : Attribution des bandes caractéristiques des spectres FTIR en transmission des 3 systèmes époxy/amine non vieillis. Intensité des bandes d'absorbance : F= forte ; m= moyenne ; f= faible.

Bandes caractéristiques (cm^{-1})	Attribution de ces bandes	Présence dans systèmes époxy/amine		
		DGEBU/IPDA	DGEBA/IPDA	DGEBA/TTDA
3410	OH élongation dans R-OH [84]	F	m	m
2980-2780	Elongation de CH et CH2 [2,84,137]	F	m	m
1607, 1580, 1511	Elongation >C=C< noyaux aromatiques [2,84,137,138]	non visible	m	m
1232 et 1188	Elongation φ-C φ [2,84,137,138]	non visible	F	F
1114	Elongation C-C dans chaîne aliphatique [138]	F	f	m
829,44	Bending de =C-H noyau aromatique [137]	non visible	m	m
914	Fonction époxyde [138]	non visible	non visible	non visible

Il est intéressant de noter pour les trois systèmes l'absence de la bande attribuée à la fonction des époxydes (914 cm^{-1}). Ceci est cohérent avec une réticulation optimale du réseau époxy/amine.

Le réseau DGEBU/IPDA se caractérise par l'absence de bandes liées à la présence de noyaux aromatiques. On peut également noter la faible absorbance de la bande attribuée à la vibration des carbones d'une chaîne aliphatique (1114 cm^{-1}) dans le système DGEBA/IPDA. Cette bande est plus intense dans le système DGEBU/IPDA que dans le système DGEBA/TTDA. Ces observations spectroscopiques permettent donc de différencier les trois réseaux considérés dans cette étude.

Dans cette partie, les trois systèmes époxy/amine ont été présentés. L'objectif d'étudier ces réseaux sera alors d'évaluer l'influence d'un changement de durcisseur ou de prépolymère époxy sur la cinétique d'oxydation. Les systèmes sont donc tous réalisés afin d'avoir une densité de réticulation maximale, ce qui induit un ratio époxy/amine égal à 1 et une optimisation du cycle de réticulation. La spectroscopie Infra Rouge en Transmission des échantillons non vieillis a permis de valider que toutes les fonctions époxydes ont réagi avec le durcisseur amine.

I.5. Mise en œuvre des matériaux

Tous les matériaux considérés dans cette étude ont été réticulés par élévation de la température. Trois types d'échantillons sont nécessaires à notre étude :

- Echantillons ayant une épaisseur comprise entre 20-30 µm. Ces échantillons sont utilisés pour les mesures IRTF. Les résines ont été réticulées en étuve ventilée dans des moules en silicone de dimensions 20x10 mm puis ont été découpés à l'aide du microtome LEICA MR 2255 afin d'obtenir des films de 20 à 30 µm.
- Films ayant une épaisseur de 50-100 µm. Ces échantillons sont utilisés pour étudier les variations de T_g, le retrait chimique, les propriétés mécaniques et diélectriques sur des échantillons ayant une oxydation homogène.
- Dans ce cas, les résines ont été réticulées entre deux feuilles PTFE « tissées fibre de verre » (Isoflon™). Les feuilles PTFE sont séparées par un clinquant métallique d'une épaisseur de 0,075 mm. L'ensemble est placé sous presse de laboratoire chauffante (Gibitre Instruments). La pression appliquée est comprise entre 120 et 140 bars. La température dépend du cycle de réticulation des résines.
- Echantillons épais de 10 mm. Ils sont utilisés pour étudier les gradients d'oxydation. Les mélanges époxy/durcisseur sont versés dans des moules en silicone de dimension 20x10 mm puis réticulés en étuve ventilée (température fixée en fonction du cycle de réticulation propre à chaque référence).

II. Techniques expérimentales

II.1. Traceur d'oxydation à l'échelle moléculaire

II. 1. i. *Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF) en transmission*

Les modifications induites par la thermo-oxydation à l'échelle moléculaire sont évaluées grâce au suivi de la concentration de produits d'oxydation. Pour cela, des analyses en spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) sont effectuées.

Les mesures IRTF ont été faites en mode transmission sur un spectroscope Frontier de la marque PerkinElmer en accumulant 16 scans dans la gamme spectrale de 550 à 4000 cm^{-1}. Des échantillons d'épaisseur de 10 à 30 µm sont utilisés afin d'éviter une saturation de l'absorbance des pics majoritaires. Les mesures sont faites sur au moins deux échantillons afin de vérifier la répétabilité des résultats.

Les spectres obtenus sont interprétés grâce au logiciel Spectrum (PerkinElmer).

Pour chaque référence de réseau époxy, une ligne de base commune est définie pour l'ensemble d'une famille d'échantillon au cours de leur vieillissement.

Grâce à la loi de Beer-Lambert, la hauteur du pic d'absorbance (A_λ) peut être reliée à la concentration C_λ ($mol.l^{-1}$) du groupement chimique qui absorbe le rayonnement IR au nombre d'onde λ (cm^{-1}).

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times l \times C_\lambda \qquad (16)$$

Avec l (cm) l'épaisseur de l'échantillon, ε_λ ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$) le coefficient d'extinction molaire.

Afin de calculer les concentrations des produits d'oxydation, les valeurs de coefficient d'extinction molaire sont les suivant :

- Pour les amides : ε_{1660}= 470 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ [139]
- Pour les carbonyles: ε_{1730}= 350 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ [82,128]

II. 1. ii. *Mesures IRTF en continu : Cellule chauffante IR in situ*

Les essais à 110°C sous 30 bars d'oxygène pour les époxy/amine, ont été réalisés à l'aide d'une cellule chauffante et haute pression de Harrick HPLC-TC-13-3 fournie par Eurolabo.

Cette cellule est installée dans un spectroscope Spectrum Two (PerkinElmer). L'échantillon (film de 10-30 µm) est maintenu entre deux fenêtres ZnSe d'épaisseur 5 mm et de diamètre 13 mm. Un espaceur en Teflon® de 750 µm d'épaisseur permet de créer une cavité entre les deux fenêtres ZnSe.

La cellule est reliée à une bouteille de gaz Alphagaz ™ (Air Liquide) *via* un détendeur permettant d'imposer une pression.

La mise en température de la cellule est assurée par deux cartouches chauffantes 24 V de puissance 100 W chacune. Le contrôle de la température de la cellule est fait grâce à un coffret ATC de chez Top Industrie. Deux thermocouples de type K sont utilisés. Le premier, permettant de réguler la température donnée en consigne, est situé à l'intérieur de la cellule au plus proche de l'échantillon. Le second, permettant de fixer une température de sécurité, est positionné à la surface de la cellule chauffante. Le contrôleur de température permet donc de vérifier que la température de la cellule n'excède jamais la température de sécurité, ce qui permet d'éviter une surchauffe de la cellule, limitant ainsi les risques d'endommagement du spectroscope.

Le logiciel Time Base ™ (PerkinElmer) permet de paramétrer la fréquence de réalisation des spectres FTIR. Dans notre étude, la période de mesure est toutes les 20 minutes pour des durées de test totales allant de 24 à 160 heures. Le logiciel permet d'obtenir directement les évolutions des bandes d'absorbance en fonction du temps d'exposition.

II.2. Evaluation de la mobilité moléculaire

Au cours de la thermo-oxydation, les modifications macromoléculaires des réseaux époxy sont déterminées en évaluant la modification de mobilité moléculaire du réseau. Deux techniques peuvent être utilisées : l'analyse dynamique mécanique (DMA) ou bien l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Ces deux techniques d'analyses ont été utilisées dans cette étude, afin de pouvoir confronter les résultats obtenus.

II. 2. i. *Analyse calorimétrique différentielle (DSC)*

Les essais de DSC nous ont permis d'évaluer la température de transition vitreuse (T_g), définie comme traceur de la mobilité moléculaire au cours de l'oxydation. L'utilisation de ce traceur expérimental d'oxydation est d'autant plus pertinente qu'il est possible de relier, grâce à l'équation de DiMarzio, une variation de température de transition vitreuse à une concentration de coupures de chaîne et de réticulations (chapitre 1).

Les analyses de DSC sont réalisées sur une DSC Q1000 de la marque TA Instruments. Les mesures sont faites sous azote (50 ml/min) avec une rampe de température de 10°C/min allant de 0°C à 250°C. Les échantillons de 3 à 5 mg sont sertis dans une capsule en aluminium standard.

Les valeurs de température de transition vitreuse sont obtenues lors de la deuxième montée en température au niveau du point d'inflexion du flux de chaleur (Figure 2-3).

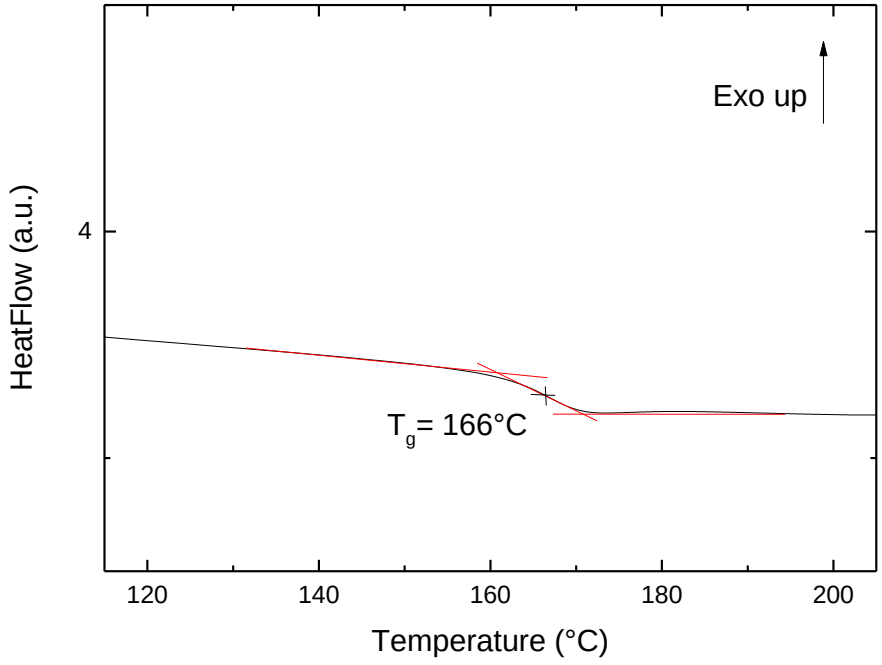


Figure 2-3 : Détermination de la T_g lors de la deuxième chauffe du réseau DGEBA/IPDA.

Pour chaque temps de prélèvement, deux échantillons sont analysés afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

II. 2. ii. *Analyse mécanique dynamique (DMA)*

Les essais de DMA ont été effectués sur une DMA Q800 de chez TA Instruments, en mode traction/compression en environnement neutre (azote). Les échantillons testés sont des films de faible épaisseur (inférieure à 100 µm) de forme haltère dont la section efficace est de 10 x 2 mm. La fréquence de sollicitation est de 1Hz, la rampe de température effectuée est de -110°C à 200°C pour DGEBA/IPDA et de -110°C à 150°C pour DGEBA/TTDA à 2°C/min.

Grâce à cette technique expérimentale, il est possible d'observer les transitions thermo-mécaniques grâce à l'évolution du module élastique (E') et du module de perte (E'') au cours de l'essai. Les résultats seront présentés sous la forme de tan δ = E''/E' en fonction de la température.

II.3. Prédiction de l'apparition de fissures

L'apparition de la première fissure est un critère de fin de vie, il est donc nécessaire de l'évaluer afin de prédire la durée de vie des époxy/amine.

Comme exposé dans le chapitre 1, l'apparition de la fissure aura lieu lorsque la contrainte engendrée par le retrait chimique devient supérieure à la contrainte à la rupture de la couche oxydée. Afin de déterminer le temps d'apparition de la première fissure, il est essentiel de suivre l'évolution du retrait et des propriétés à la rupture de la couche oxydée. Les échantillons considérés ont donc une épaisseur inférieure à 100 µm.

II. 3. i. *Evaluation du retrait « chimique »*

Dans cette étude, nous proposons d'évaluer le retrait pendant la thermo-oxydation des époxys en mesurant régulièrement la masse et la densité pendant les expositions. La variation de volume (V) des réseaux peut être reliée à la variation de masse (m) et masse volumique (ρ) grâce à la relation ci-dessous [95,96]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta \rho}{\rho} \qquad (17)$$

Les suivis de masses ont été réalisées sur une balance dual range XS105 de la marque Mettler Toledo ayant une précision à +/- 0.01 mg.

Le suivi de la masse volumique a été fait sur une balance à densité XS203S de la marque Mettler Toledo ayant une précision à +/- 0,005 g. Le solvant utilisé doit avoir une masse volumique inférieure à la masse volumique des réseaux époxy/amine (proche de 1,2 g/cm^3) afin de rendre la mesure plus précise. C'est l'acétone qui a été choisie avec une masse volumique de 0,79 g/cm^3.

Deux échantillons (de masse supérieure ou égale à 100 mg) minimum ont été testés lors du suivi de la masse et de la densité de chacun des réseaux à chaque condition d'exposition, afin de vérifier la répétabilité des mesures obtenues.

II. 3. ii. *Essais de traction uniaxiale*

Il est possible d'étudier les propriétés mécaniques des réseaux époxy/amine avec des essais de compression [30] ou des essais de propagation de fissure [140]. Ceci nécessite l'utilisation d'échantillons épais (au moins de 2 mm). Sachant que les essais sont réalisés sur desfilms de faible épaisseur (environ 100 µm), afin de travailler sur des échantillons oxydés de façon homogène, il n'est pas possible de caractériser les propriétés mécaniques des réseaux avec ces techniques expérimentales. Nous avons donc été contraints de faire des essais de traction uniaxiale.

Les essais de traction uni-axiale ont été effectués sur une Instron® 5881. Les éprouvettes haltères ont été sollicitées à vitesse de déplacement imposée de 1 mm/min, les efforts étant mesurés par une cellule de capacité 100 N. Les essais sont effectués dans une salle climatisée à 23°C.

Pour DGEBA/TTDA, des éprouvettes, dont la zone efficace est caractérisée par les dimensions (20 mm x 4 mm) ont été découpées à l'emporte-pièce. Une optimisation de la découpe des éprouvettes a été faite, ce qui a conduit à l'utilisation d'éprouvette de section active de 2 mm de largeur et de 10 mm de long, pour DGEBA/IPDA. Les films ont une épaisseur comprise entre 50 et 100 µm.

Pour chaque temps de prélèvement, les essais de traction sont pratiqués sur 5 éprouvettes.

L'évolution du module d'Young, de la déformation et de la contrainte à la rupture, sont suivis au cours de l'oxydation.

II.4. Evaluation des propriétés diélectriques par spectroscopie diélectrique

Une technique d'évaluation des propriétés diélectriques des réseaux époxy/amine est l'utilisation de la spectroscopie diélectrique ou Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS). Cette technique permet de solliciter électriquement un film de résine à différentes températures. La sollicitation électrique est faite en appliquant une tension initiale U_o à une fréquence ($f=\omega/2\pi$) donnée. Le champ électrique externe ainsi créé interagit avec l'échantillon (dipôles induits ou permanents). Le signal de sortie est une intensité (I_o) de la même fréquence que U_o mais ayant un angle de phase φ.

L'impédance (Z*) est mesurée par l'appareil BDS et est définie ainsi[141,142]:

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} \tag{18}$$

Avec $U^*=U_o$ et I* l'intensité que l'on peut calculer ainsi :

$$I^* = I' + i\,I'' \tag{19}$$

Les composantes I' et I'' de l'intensité complexe peuvent être déterminées à l'aide de l'intensité de sortie I_o et de l'angle de phase φ, de la manière suivante :

$$I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2} \tag{20}$$

$$\tan(\varphi) = \frac{I''}{I'} \tag{21}$$

Les caractéristiques électriques intrinsèques d'un matériau sont la conductivité (σ*) et la permittivité (ε*) complexes. Ces grandeurs peuvent être déterminées à l'aide de l'impédance (Z*) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\,\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega\, Z^*(\omega)\, C_0} \tag{22}$$

Avec C_o la capacité obtenue pour un montage sans échantillon.

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i2\pi f\, \varepsilon_0\, (\varepsilon^* - 1) \tag{23}$$

Avec ε_o la permittivité du vide.

Dans cette étude, des balayages en fréquence sont réalisés à différents isothermes sur des échantillons vieillis à 110°C. Le suivi de l'évolution de la transition β permettra d'évaluer la modification de la mobilité de groupements locaux pendant l'oxydation

des réseaux époxy/amine. L'évolution de la conductivité (inverse de la résistivité) lors d'une exposition à 110°C permettra de quantifier l'influence de l'oxydation sur la modification de l'isolation électrique des réseaux.

Les manipulations BDS ont été faites au laboratoire AMME-LECAP à Rouen avec l'aide de Laurent Delbreilh et Steven Araujo.

Les relaxations diélectriques et la conductivité sont mesurées par un Alpha Analyzer de chez Novocontrol Technologie GmbH (Figure 2-4).

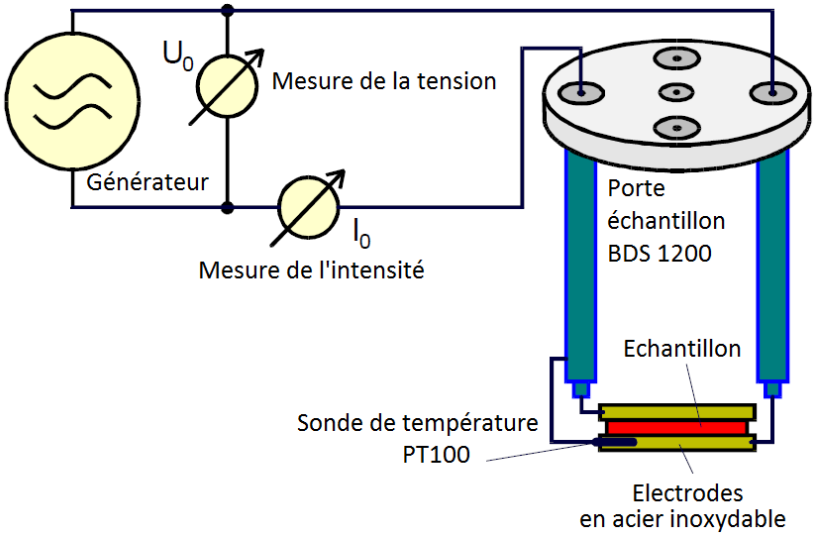


Figure 2-4 : Schéma représentant la mesure BDS par l'alpha analyzer de chez Novocontrol [142]

Un film ayant une épaisseur inférieure à 100 µm est positionné entre deux électrodes plates parallèles. Les électrodes utilisées lors de l'étude de DGEBA/TTDA sont en acier inoxydable et ont un diamètre de 30 mm. Les films de DGEBA/IPDA étant plus fragiles, la découpe des échantillons a donc pu endommager certains films, des électrodes plus petites sont donc utilisées : des électrodes en laiton de 20 mm de diamètre. Un changement d'électrodes peut influencer la conductivité thermique du système expérimental. Cependant, le protocole de mesure permet d'assurer la stabilisation en température du système avant de faire le balayage en fréquence. Dans notre cas, nous pouvons donc considérer qu'un changement d'électrodes influence peu les valeurs de la conductivité et de la permittivité diélectrique. Ainsi, les mesures obtenues sur DGEBA/TTDA et DGEBA/IPDA seront comparées dans le chapitre 5.

Avant le lancement des mesures, le contact électrode/résine est vérifié à l'état caoutchoutique (T_g+40°C).

La tension U_0 est de 1 V AC et des balayages en fréquence sur la gamme 10^{-1} à 2.10^6 Hz sont réalisés à différents isothermes.

Ces isothermes sont effectués par pas de 10°C de -100°C à T_g–5°C puis par pas de 1°C (DGEBA/TTDA) et tous les 2°C (DGEBA/IPDA) jusqu'à T_g+50°C. La température du système électrode + échantillon est régulée grâce au système Quatro Cryosystem de chez Novocontrol Technologie GmbH qui permet un contrôle de la température de test à ± 0,2°C. Pendant toute la durée du test, l'échantillon est maintenu en environnement neutre (azote).

II.5. Etude du gradient d'oxydation lors de l'oxydation d'échantillons épais

II. 5. i. *Mesure de perméabilité à l'oxygène*

Les propriétés de transport de gaz dans les polymères peuvent être évaluées grâce à une mesure de perméabilité [143,144]. Dans notre étude, nous nous intéressons à la diffusion et à la solubilité de l'oxygène dans les réseaux époxy/amine. Ces caractéristiques sont mesurées en utilisant un perméamètre Systec 8001 ® à 23°C et 0% d'humidité. La perméabilité à l'oxygène (P) est calculée en multipliant la valeur d'OTR (Oxygen Transmission Rate) avec l'épaisseur de l'échantillon (e). Le coefficient de diffusion (D) et la solubilité (S) sont évalués avec la méthode « time lag » (t_{lag}). Ce temps est obtenu en calculant l'interception de l'axe des abscisses avec la courbe cumulative des valeurs OTR (cm^2/m^2 jour). Grâce aux équations ci-dessous, il est possible de calculer D (m^2/s) et S (mol/l Pa).

$$D = \frac{e^2}{6\, t_{lag}} \qquad (24)$$

$$S = \frac{P}{D} \qquad (25)$$

II. 5. ii. *Détermination gradient oxydation (microscopie optique et cartographie IRTF)*

L'oxydation d'un échantillon épais est hétérogène, en raison du contrôle de l'oxydation par la diffusion de l'oxygène (chapitre 1). Ce gradient d'oxydation se traduit par un gradient des propriétés dans l'épaisseur, que ce soit à l'échelle moléculaire, macromoléculaire ou bien des propriétés fonctionnelles. On comprend donc que la prédiction de la durée de vie d'un matériau épais passe par l'étude de la couche oxydée.

Pour cela, des échantillons épais ont été exposés à 110°C sous air. Ils ont ensuite été observés en microscopie optique et en microscopie Infra Rouge.

(1) Préparation des échantillons

Des échantillons de 10 mm d'épaisseur sont exposés à 110°C sous air et régulièrement prélevés. Ils sont ensuite découpés à l'aide du microtome LEICA MR 2255 avec une lame en tungstène orientée à 45° par rapport à la surface de découpe. Des films de 20 µm sont préparés pour la microscopie Infra Rouge. D'autres échantillons de 1 mm sont découpés afin de réaliser des observations microscopiques en transmission et en réflexion.

(2) Microscopie optique

Les observations microscopiques sont faites à l'aide d'un microscope Axio imager 2 (Zeiss). Les échantillons découpés d'échantillons épais (10 mm x 10 mm et 3 mm épaisseur) sont analysés à la fois en transmission et en réflexion.

Différents grossissements d'objectifs existent, allant de x 2.5 à x 100 et auxquels il faut ajouter le grossissement de la caméra qui est de x 10. Le grossissement total est calculé à partir de la multiplication du grossissement de l'objectif par le grossissement de la caméra.

Les images obtenues sont traitées grâce au logiciel Axio.

(3) Microscopie Infra Rouge

La distribution spatiale des produits d'oxydation (carbonyles et amides) est évaluée grâce à la microscopie Infra Rouge. Ces analyses sont réalisées sur le microscope IR Spotlight™ 300 FTIR (PerkinElmer) en mode transmission. Ce microscope est équipé d'un détecteur MCT 100 x 100 refroidi à l'azote liquide. Le logiciel SpectrumIMAGE™ (PerkinElmer) permet de positionner l'échantillon sur les axes x et y afin de faire un balayage automatique à travers la section de l'échantillon.

Les spectres sont obtenus sur la gamme spectrale de 550 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 16 scans (paramètres similaires aux mesures IRTF décrites plus haut). Les spectres sont collectés et analysés sur le logiciel Spectrum 10™ (PerkinElmer). La méthode de dépouillement est identique à celle utilisée pour les échantillons ayant une oxydation homogène.

III. Conditions d'exposition

Afin d'accélérer l'oxydation des réseaux époxys considérés dans cette étude, des expositions à des températures comprises entre 110°C et 200°C ont été effectuées.

Dans un premier temps, des expositions sous air en étuves ventilées (calibrées à +/- 3°C) ont été mises en place aux températures suivantes :

- 110°C : cette température a été choisie car elle est régulièrement utilisée dans la littérature [79,82,145]. Les résultats obtenus à 110°C serviront donc de base de comparaison.
- 200°C : cette température est fixée afin d'étudier tous les systèmes dans leur état caoutchoutique. Des mesures de pertes de masse en ATG sous azote et sous air ont permis de vérifier que les pertes de masse sont majoritairement dues à l'oxydation sur les temps d'exposition considérés.
- 150°C est une température d'exposition intermédiaire aux deux autres. L'utilisation d'une température intermédiaire est essentielle afin de mettre en évidence un éventuel changement de régime oxydatif en fonction de la température.

Pour déterminer certaines constantes du modèle cinétique (notamment k_6), il est essentiel de réaliser un suivi de l'oxydation sous excès d'oxygène. Pour cela, des essais en autoclaves (fournis par Top Industrie) ont été effectués sous 50 bars d'oxygène à 110°C. Ces conditions sont considérées comme étant en excès d'oxygène, ce qui a été confirmé par Zahra et al [128].

Conclusions du chapitre matériaux et techniques

Pour conclure, l'étude de l'oxydation des réseaux époxy/amine s'effectuera à plusieurs échelles. A l'échelle moléculaire, la concentration des produits d'oxydation sera expérimentalement déterminée grâce à la spectroscopie Infra Rouge. La modification du réseau à l'échelle macromoléculaire sera étudiée en mesurant l'évolution de la température de transition vitreuse en DSC. L'utilisation de la DMA permettra de confirmer les résultats obtenus en DSC. Les gradients d'oxydation seront observés en microscopie optique et Infra Rouge. L'évolution des propriétés fonctionnelles sera d'une part, étudiée en évaluant le retrait chimique et les propriétés à la rupture et d'autre part, en mesurant la résistivité volumique au cours de l'oxydation par spectroscopie diélectrique.

L'oxydation de trois systèmes époxy/amine réticulés au ratio stœchiométrique sera exposée dans la suite du manuscrit. L'objectif est d'évaluer l'influence d'un changement de prépolymère époxy (DGEBA ou DGEBU) ou du durcisseur amine (IPDA ou TTDA) sur l'oxydation des réseaux époxy/amines.

Ces matériaux sont exposés en étuve ventilée à trois températures (110°C, 150°C, 200°C) pendant tout le long de cette étude. De plus, des expositions en excès d'oxygène (50 bars 110°C) ont été effectuées afin de déterminer les paramètres du modèle cinétique de prédiction de durée de vie.

Chapitre 3: **Influence de l'architecture du réseau époxy/amine sur la cinétique d'oxydation**

I. Formation des produits d'oxydation stables en fonction de la température 77

II. Formation des produits d'oxydation stables en fonction de la pression partielle d'oxygène 82

III. Discussion 89

III.1. Rôle de la concentration de sites oxydables 89

III.2. Influence de la mobilité macromoléculaire 92

III.3. Rôle de la chimie des durcisseurs 94

Conclusions sur l'influence de l'architecture du réseau époxy/amine sur la cinétique d'oxydation de réseaux époxy/amine 97

Comme nous l'avons détaillé dans la synthèse bibliographique, le but de ce travail est d'étudier l'influence d'un changement d'architecture sur la thermo-oxydation de réseaux époxy/diamine.

Le premier système étudié est DGEBA/isophoronediamine (IPDA) ayant une température de transition vitreuse de 166°C. Ce réseau est choisi pour être soit à l'état vitreux soit à l'état caoutchoutique aux températures d'exposition utilisées dans cette étude. Ce système est comparé à deux réseaux plus souples et choisis pour être à l'état caoutchoutique pour toutes les températures d'exposition :

- DGEBA/4,7,10-Trioxa-1,13-tridécanediamine (TTDA) ayant une température de transition vitreuse de 69°C
- 1,4-butanediol diglycidyl éther (DGEBU)/IPDA ayant une température de transition vitreuse de 60°C

La Figure 3-1 présente les réseaux théoriques obtenus pour les systèmes époxy DGEBA/IPDA, DGEBA/TTDA et DGEBU/IPDA.

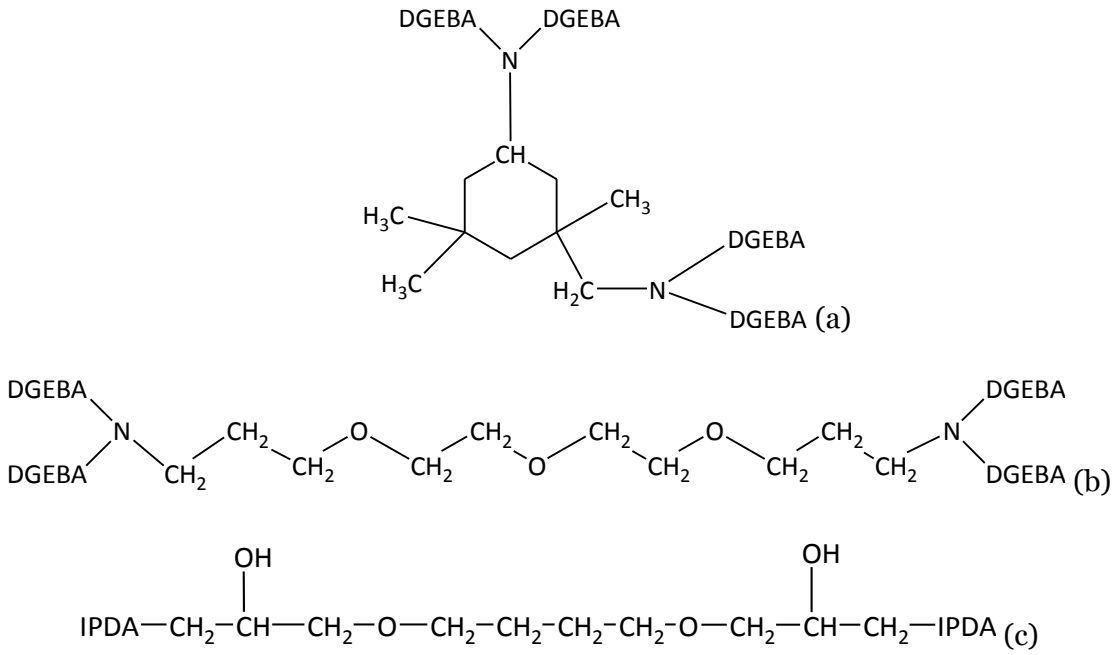


Figure 3-1 : Illustration du réseau théorique des réseaux (a) DGEBA/IPDA, (b) DGEBA/TTDA et (c) DGEBU/IPDA

L'un des objectifs majeur de cette thèse est de bâtir un modèle cinétique multi échelle capable de prédire les variations de propriétés physiques en fonction des conditions d'exposition. L'une des premières questions est donc de savoir si les cinétiques d'oxydation (suivi moléculaire) de ces trois systèmes sont similaires, sachant que tous ces réseaux ont en commun le groupement >N-isopropanol supposé jouer un rôle clé dans le processus d'oxydation, ou bien au contraire si les autres groupements portés

par le prépolymère ou le durcisseur vont influencer le mécanisme d'oxydation et leurs conséquences sur les modifications des propriétés.

En comparant la thermo-oxydation de ces systèmes aux niveaux moléculaire (IRTF) et macromoléculaire (DSC), nous souhaitons répondre aux questions suivantes :

- Les changements observés à l'échelle moléculaire sont-ils les mêmes que ceux reportés dans la littérature ?
- Quelle est l'influence du durcisseur diamine et du prépolymère sur les modifications à l'échelle macromoléculaires des époxy/amine ?
- Quelle est l'influence de la mobilité moléculaire sur la cinétique d'oxydation des trois systèmes ?

I. Formation des produits d'oxydation stables en fonction de la température

Différentes conditions d'exposition sont choisies afin d'étudier l'influence de la température et de la pression d'oxygène sur la formation des produits d'oxydation. Les produits d'oxydation sont identifiés grâce aux modifications des spectres IRTF. Les cinétiques de formation de ces produits seront ensuite présentées. Les produits d'oxydation ont été identifiés par spectroscopie IRTF dans différentes conditions d'expositions.

Les principaux changements induits par la thermo-oxydation à 110°C sont observés pour les trois systèmes, dans la gamme de nombres d'ondes comprise entre 1550 et 1850 cm^{-1} (Figure 3-2). Une augmentation du pic à 1656 cm^{-1} est visible pour les trois réseaux étudiés. Ce pic est associé à l'apparition des groupements amides[11,79]. D'autres espèces carbonyles sont créées lors de l'oxydation des réseaux mais il semble que la nature des espèces diffère d'un réseau à l'autre. En effet, le maxima des carbonyles situé à 1736 cm^{-1} pour DGEBA/TTDA peut être attribué à la présence d'acide carboxylique[74] ou de formate[82]. Pour DGEBA/IPDA, les espèces majoritaires (maximum du pic à 1725 cm^{-1}) semblent être des aldéhydes ou des cétones[84] . Quant au système DGEBU/IPDA, le pic à 1730 cm^{-1} serait associé à la présence majoritaire d'acide carboxylique[80].

Des mécanismes responsables de la formation de ces produits d'oxydation seront présentés plus en détails dans la partie discussion.

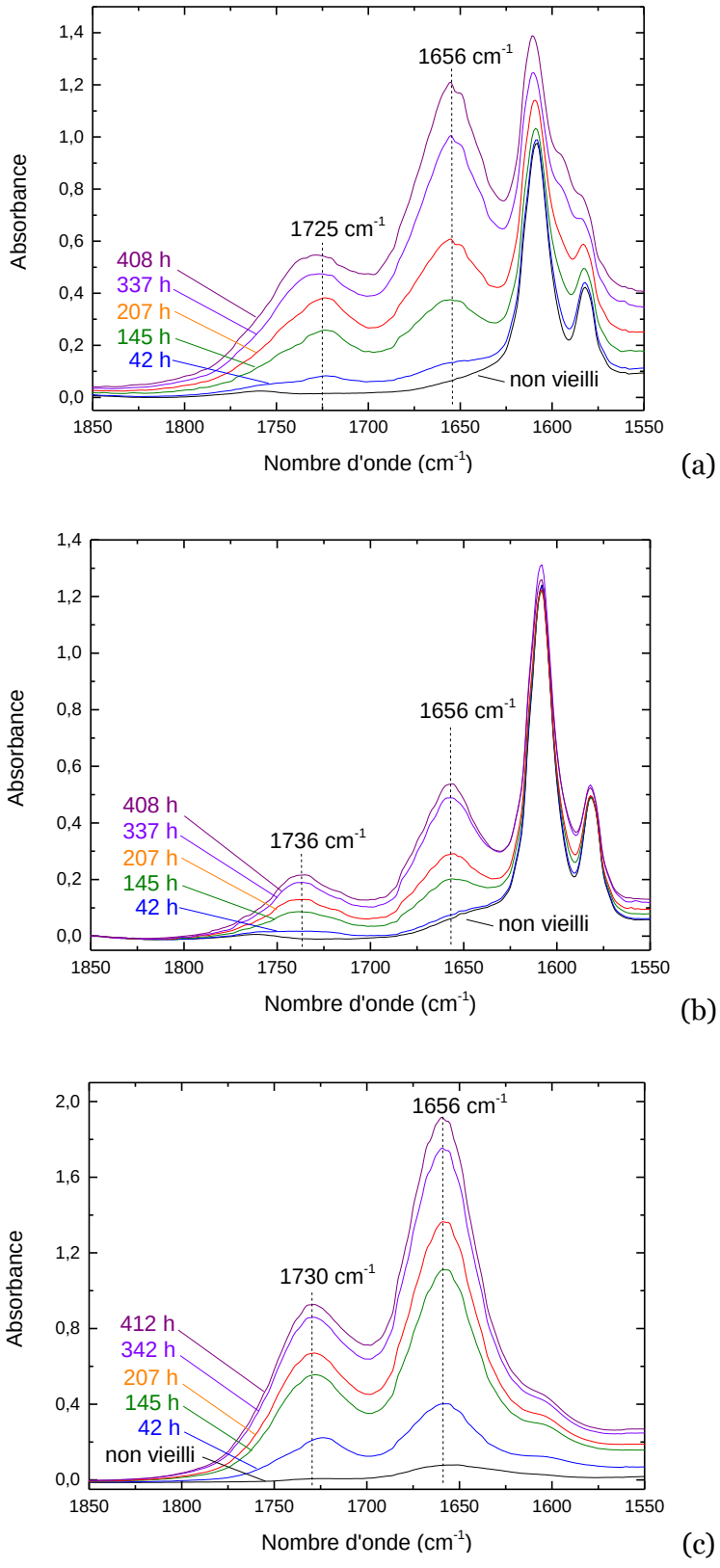


Figure 3-2 : Spectres FTIR des systèmes (a) DGEBA/IPDA, (b) DGEBA /TTDA et (c) DGEBU/IPDA lors d'une exposition à 110°C sous air dans la gamme 1550 à 1850 cm^{-1}

Afin de comparer les cinétiques d'oxydation des trois systèmes, on se propose de suivre leurs produits d'oxydation communs, à savoir les amides et les carbonyles. La

concentration des produits d'oxydation est calculée à l'aide de la loi de Beer Lambert, avec les coefficients d'extinction molaire suivants : ε_{1656} = 470 l mol^{-1} cm^{-1} pour les amides[139] et 350 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour les carbonyles[146]. Les évolutions de la concentration des produits d'oxydation au cours du temps à différentes températures sont présentées sur la Figure 3-3, dans laquelle les flèches rouges indiquent que les échantillons ne sont plus manipulables car devenant fragiles.

La Figure 3-3 conduit aux commentaires suivants :

- Il est intéressant de noter que les échantillons DGEBA/IPDA deviennent fragiles avant ceux de DGEBA/TTDA et DGEBU/IPDA.

- Une très faible période d'induction est visible, ce qui signifie que la vitesse d'oxydation est maximale dès le début de l'oxydation. Ce phénomène est souvent observé dans les systèmes époxy[79,84]. Ceci est vrai pour les trois réseaux époxy étudiés et pour toutes les températures d'exposition.

- La vitesse d'oxydation est définie comme étant la pente maximale des courbes de la concentration des produits d'oxydation en fonction du temps. A 200°C et 150°C, la vitesse d'oxydation est égale à la vitesse initiale. En revanche, une légère auto-accélération, plus marquée sur DGEBA/IPDA, est observée à 110°C. Les valeurs des vitesses d'oxydation sont reportées dans le Tableau 3-1 qui montre que la vitesse d'oxydation de la formation des amides est toujours supérieure à celle de la formation des carbonyles, quel que soit le système époxy ou bien la température d'exposition. De plus, DGEBU/IPDA semble plus sensible à l'oxydation que DGEBA/IPDA qui s'oxyde plus rapidement que DGEBA/TTDA, quelle que soit la température d'exposition (Figure 3-3).

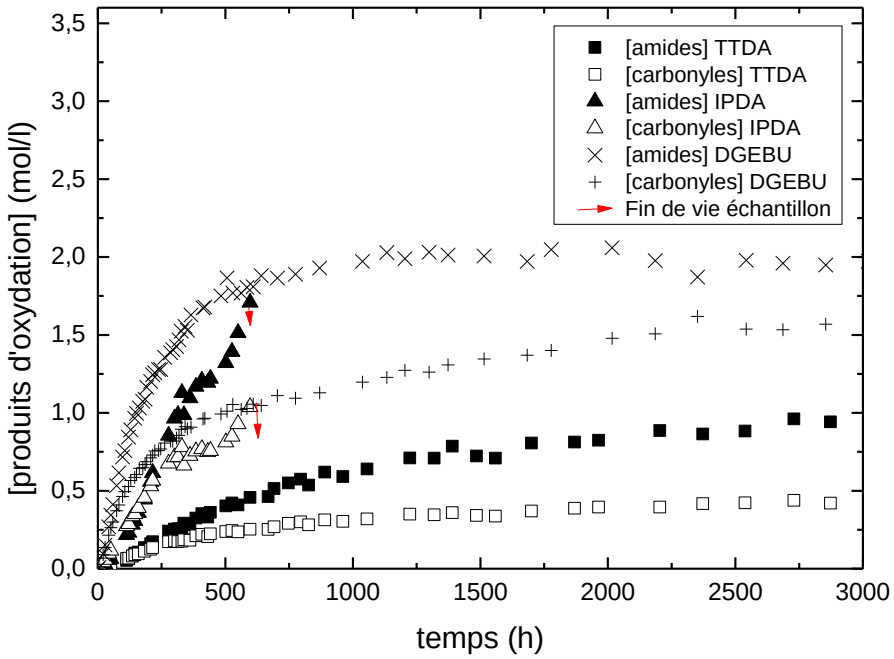
- Les vitesses d'oxydation suivent un comportement Arrhenien (Figure 3-8). On peut donc calculer l'énergie d'activation (E_{ox}) de la vitesse de formation des amides et des carbonyles listées dans le Tableau 3-1. On peut observer que les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur pour les carbonyles et les amides.

- Les énergies d'activation de DGEBU/IPDA sont sensiblement inférieures à celles de DGEBA/IPDA qui sont-elles mêmes franchement supérieures à celles de DGEBA/TTDA. Il semble donc qu'un changement de durcisseur influence plus les énergies d'activation de la vitesse de formation des amides et des carbonyles qu'un changement de prépolymère.

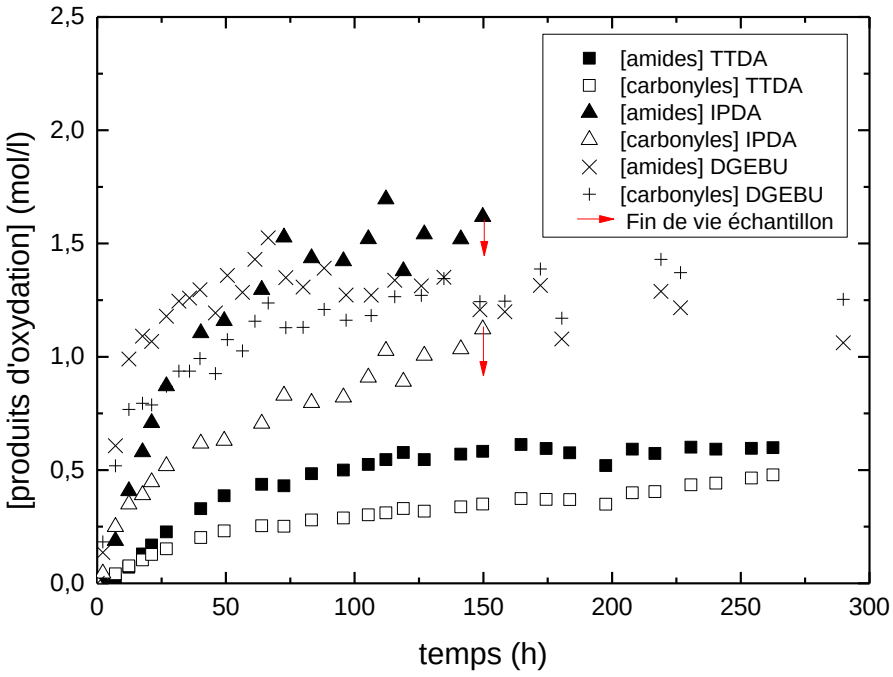
Tableau 3-1 : Vitesse d'oxydation de formation des amides et des carbonyles à 110°C, 150°C et 200°C sous air pour DGEBA/IPDA, DGEBA/TTDA et DGEBU/IPDA et les valeurs d'énergie d'activation correspondantes.

systèmes	DGEBA/IPDA		DGEBA/TTDA		DGEBU/IPDA	
Vitesse de formation des groupements amides						
rox 110°C ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)	1,1E-06		3,1E-07		2,3E-06	
rox 150°C ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)	9,5E-06	Eox= 83 kJ/mol	3,1E-06	Eox= 85 kJ/mol	2,29E-05	Eox = 74 kJ/mol
rox 200°C ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)	1,6E-04		4,9E-05		1,94E-04	
Vitesse de formation des groupements carbonyles						
rox 110°C ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)	7,7E-07		1,9E-07		1,44E-06	
rox 150°C ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)	3,6E-06	Eox= 81 kJ/mol	1,6E-06	Eox= 89 kJ/mol	1,7E-05	Eox = 75 kJ/mol
rox 200°C ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)	9,4E-05		3,8E-05		1,29E-04	

- Pour chaque courbe de la Figure 3-3, la concentration des produits d'oxydation atteint un plateau pour des temps d'exposition suffisamment longs. Ceci est particulièrement visible à haute température (150°C et 200°C). Dans une première approche, ce plateau peut être associé à la consommation « complète » des sites d'oxydation disponibles dans les réseaux époxy, ce qui sera discuté par la suite.


[produits d'oxydation] (mol/l)
temps (h)
[amides] TTDA
[carbonyles] TTDA
[amides] IPDA
[carbonyles] IPDA
[amides] DGEBU
[carbonyles] DGEBU
Fin de vie échantillon

(a)


[produits d'oxydation] (mol/l)
temps (h)
[amides] TTDA
[carbonyles] TTDA
[amides] IPDA
[carbonyles] IPDA
[amides] DGEBU
[carbonyles] DGEBU
Fin de vie échantillon

(b)

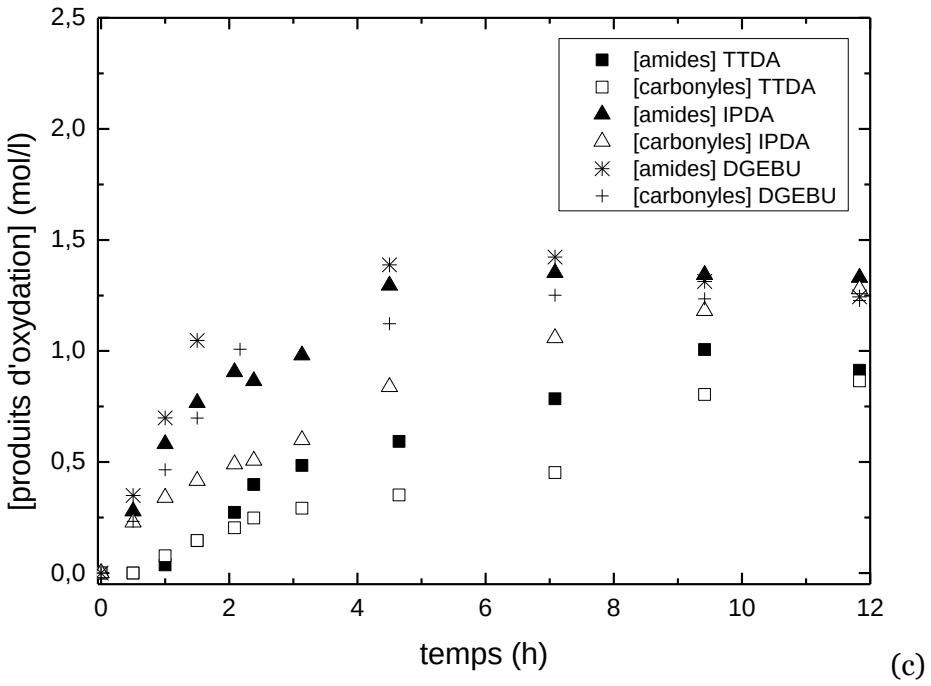


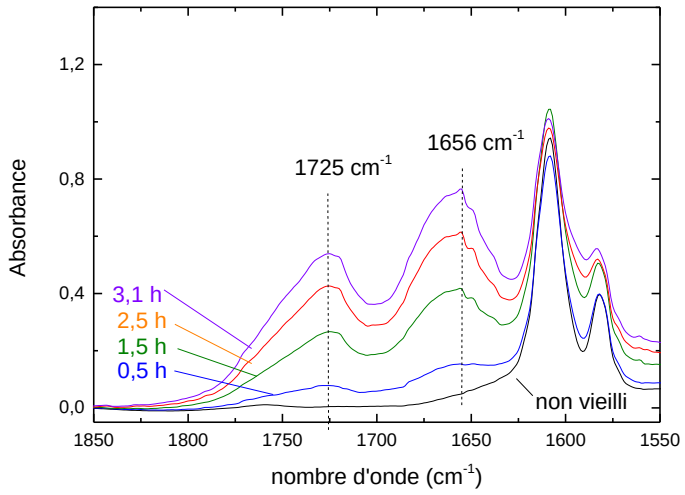
Figure 3-3 : Evolution de la concentration des produits d'oxydation pour les systèmes DGEBA/IPDA (triangle) et DGEBA/TTDA (carré) sous air à 110°C (a), 150°C (b) et 200°C (c).

II. Formation des produits d'oxydation stables en fonction de la pression partielle d'oxygène

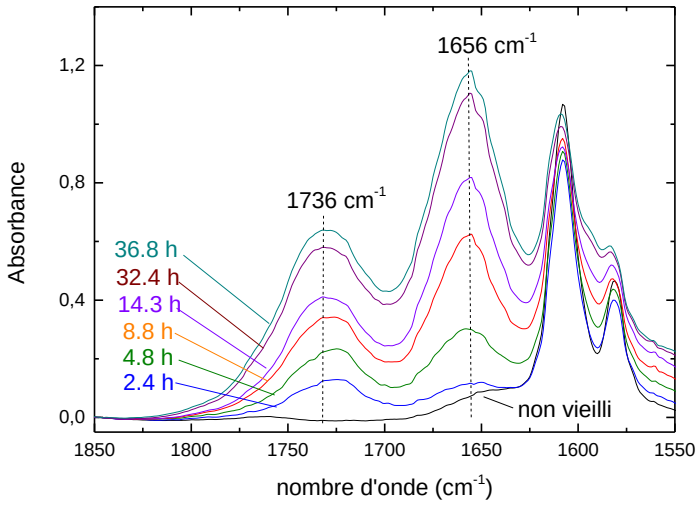
L'influence de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique d'oxydation de DGEBA/IPDA, DGEBA/TTDA et DGEBU/IPDA a été étudiée à 110°C. La pression de 50 bars a été choisie afin d'étudier les cinétiques d'oxydation en excès d'oxygène, c'est-à-dire quand les terminaisons des radicaux alkyles-alkyles ($P^{o}+P^{o} \rightarrow$ produits inactifs) et alkyles-peroxyles ($POO^{o}+P^{o} \rightarrow$ produits inactifs) peuvent être négligées par rapport à la terminaison impliquant uniquement les radicaux peroxyles[113].

La Figure 3-4 montre les spectres IRTF obtenus à 110°C sous 50 bars d'oxygène pour les trois systèmes époxy. Dans un premier temps, il est intéressant de noter la présence des mêmes pics d'absorbance sous pression d'oxygène et sous air : 1656 cm^{-1} (attribué à l'apparition des groupements amides), à 1725 cm^{-1} DGEBA/IPDA et DGEBU/IPDA et 1736 cm^{-1} pour DGEBA/TTDA le pic des carbonyles. Il est notable que le maximum du pic des carbonyles du réseau DGEBU/IPDA se déplace vers un nombre d'onde inférieur sous 50 bars d'oxygène. Ainsi sous air, une majorité d'acide carboxylique (pic à 1730 cm^{-1}) doit être formée alors que sous pression d'oxygène, la formation d'aldéhydes ou des cétones[84] (pic à 1725 cm^{-1}) semble prédominante.

Malgré cela, il semble acceptable de conclure que la nature des produits d'oxydation dépend peu des conditions d'exposition, notamment pour DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA. Dans notre cas, les amides et carbonyles peuvent être utilisés comme traceurs communs afin de mettre en évidence l'influence de la pression d'oxygène sur les vitesses d'oxydation.



(a)



(b)

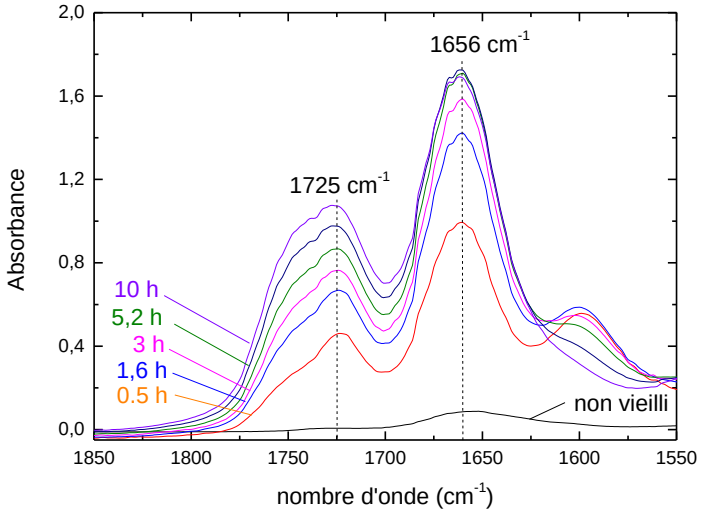
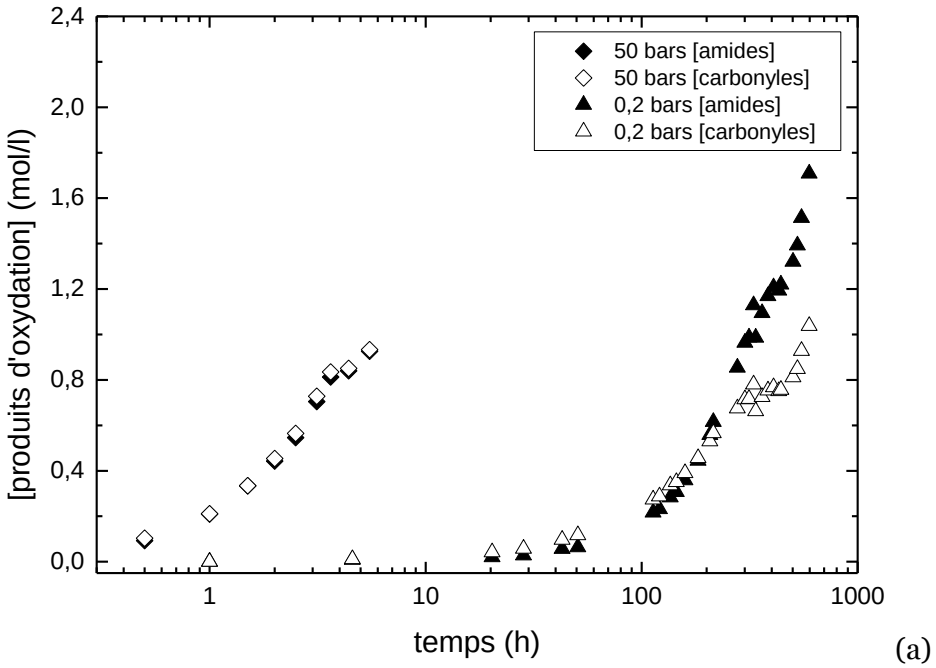
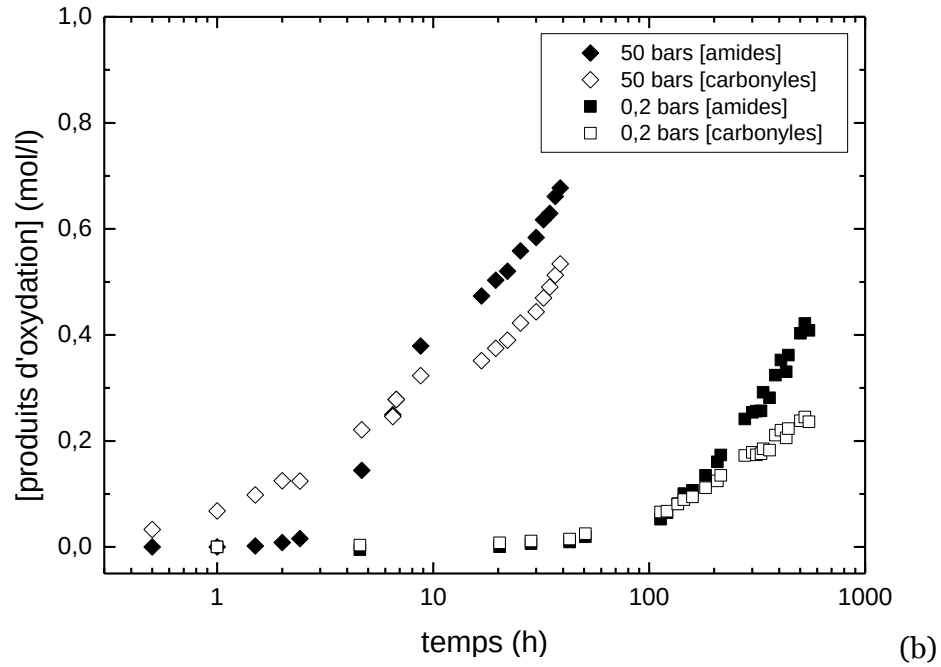


Figure 3-4 : Spectre IRTF des systèmes (a) DGEBA/IPDA, (b) DGEBA/TTDA et (c) DGEBU/IPDA lors d'une exposition à 110°C sous 50 bars d'oxygène.

La Figure 3-5 compare la formation des produits d'oxydation à 110°C sous air et sous 50 bars d'oxygène des trois systèmes époxy. De façon similaire à une exposition sous air, la concentration en amide de DGEBU/IPDA est supérieure à celle de DGEBA/IPDA qui est-elle même supérieure à celle des carbonyles sous pression d'oxygène. Cependant, dans le cas de DGEBA/TTDA, on peut observer que sous 50 bars d'oxygène, la concentration en carbonyles est supérieure ou égale à celle des amides aux faibles degrés de conversion (concentration en dessous de 0,2 mol/l). Ceci sera discuté plus loin.





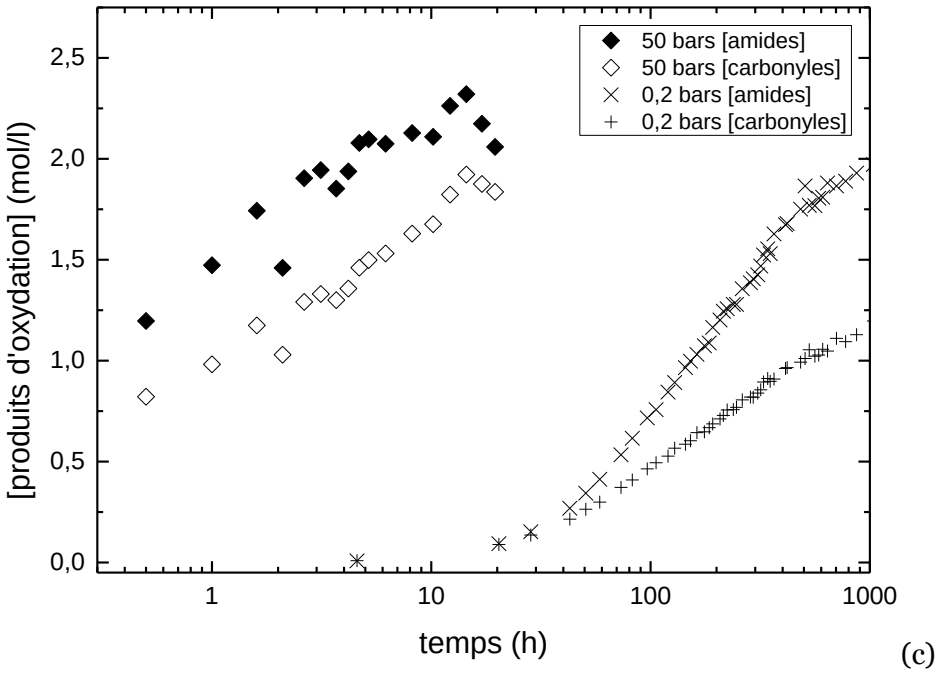
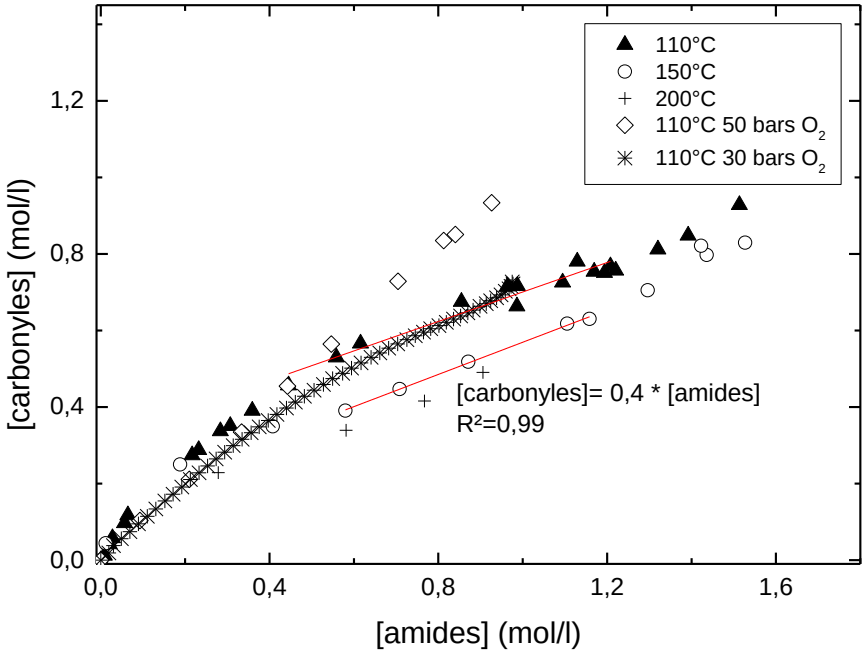


Figure 3-5 : Formation des produits d'oxydation à 110°C sous air et sous 50 bars d'oxygène pour les systèmes (a) DGEBA/IPDA, (b) DGEBA/TTDA et (c) DGEBU/IPDA

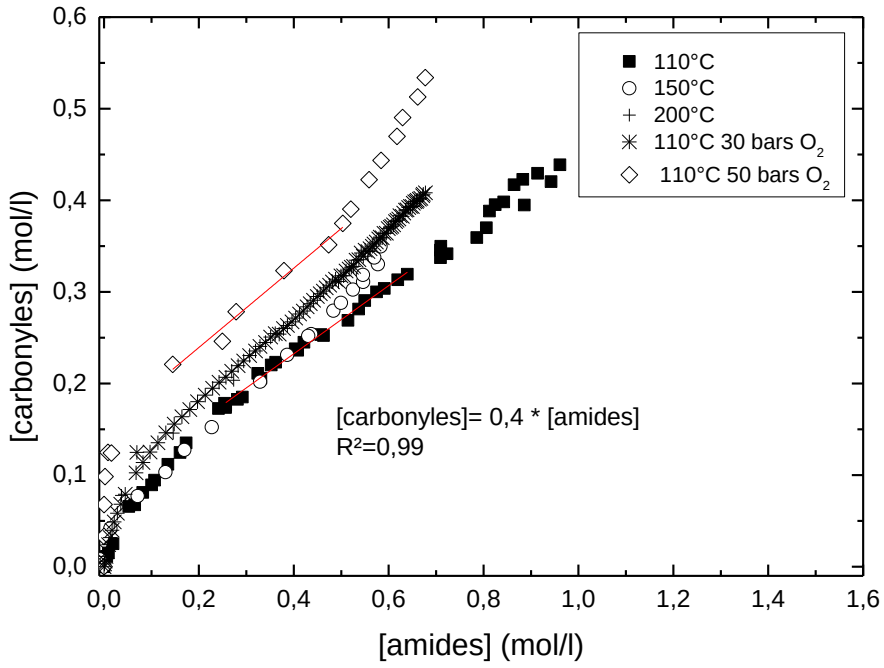
En principe, les carbonyles et les amides peuvent provenir soit de la décomposition des POOH (amorçage) [81], soit de la terminaison POO°+POO° [12]. Chacune de ces réactions diffère de l'autre par sa dépendance à la température et de la pression d'oxygène. Il nous a donc paru intéressant de reporter les concentrations en carbonyle en fonction de celles en amide pour différentes conditions de vieillissement

(Figure 3-6) afin de mettre en évidence, ou non, une corrélation entre ces deux produits stables d'oxydation.

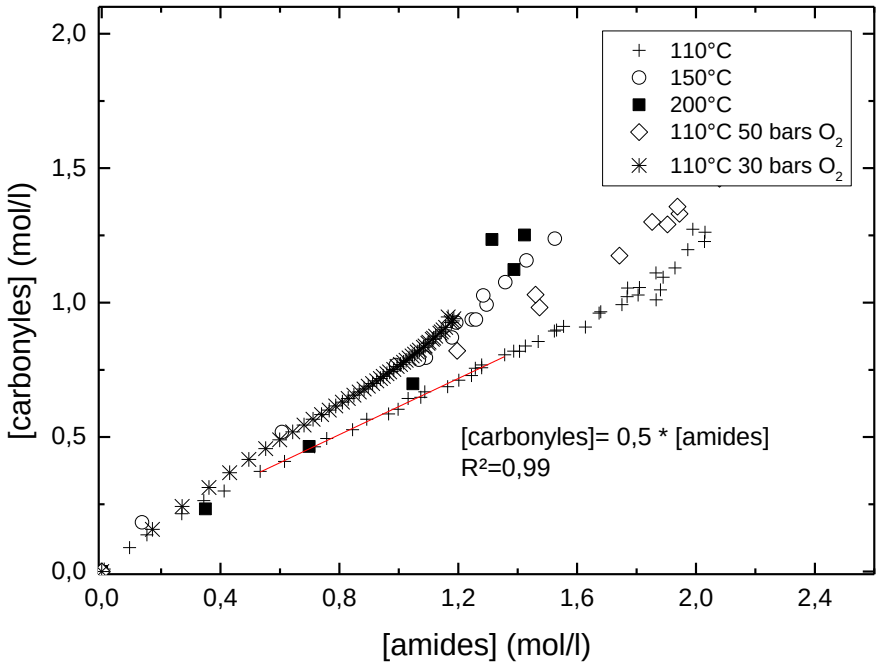
Pour les trois systèmes, on observe que l'allure des courbes est proche quel que soit les conditions expérimentales. Ceci semble indiquer que les mécanismes de formations d'amide et de carbonyle sont indépendants des conditions d'exposition. Cependant, pour le système DGEBA/TTDA, la concentration en carbonyles est supérieure sous pression d'oxygène par rapport à une exposition sous air, pour une concentration d'amides donnée. Ceci peut être attribué à la nature chimique du durcisseur TTDA qui contient des sites d'oxydation étant source de carbonyles (ce point est discuté plus bas).



(a)



(b)



(c)

Figure 3-6 : Corrélation entre la concentration en amide et la concentration en carbonyle pour des expositions à différentes conditions pour les systèmes (a) DGEBA/IPDA, (b) et DGEBA/TTDA et (c) DGEBU/IPDA.

On peut également noter (Figure 3-6) que la pente des courbes s'atténue à partir d'une concentration d'amide donnée, à savoir 0,2 mol/l pour DGEBA/IPDA et 0,1 mol/l pour DGEBA/TTDA.

Deux explications peuvent être proposées : la première est que des pertes de masse significatives peuvent avoir lieu lorsque l'on atteint des concentrations d'amides de 0,2 mol/l pour DGEBA/IPDA et 0,1 mol/l pour DGEBA/IPDA, traduisant la

formation et le départ de volatils qui contiennent majoritairement des carbonyles. Cependant, le raisonnement semble mis en échec pour le système DGEBA/IPDA pour lequel la courbure de la courbe carbonyle en fonction d'amide existe alors qu'aucune perte de masse n'est observée (chapitre 4). De plus, ce raisonnement semble spéculatif en l'absence de la caractérisation des composés volatils. La deuxième explication serait qu'à partir d'une concentration d'amide donnée, le phénomène d'oxydation implique la formation d'amides en plus grande quantité que la formation de carbonyles. En considérant que les produits d'oxydation sont majoritairement formés à l'étape d'amorçage, on peut écrire la vitesse de formation des amides (équation 26) et des carbonyles (équation 27) ainsi :

$$\frac{d[amides]}{dt} = k_{1a}[POOH]_a \qquad (26)$$

$$\frac{d[carbonyles]}{dt} = k_{1c}[POOH]_c \qquad (27)$$

Avec les constantes de vitesse des réactions d'amorçage formant des amides k_{1a} et des carbonyles k_{1c} et la concentration des hydroperoxydes (POOH) formant des amides ($[POOH]_a$) et des carbonyles ($[POOH]_c$).

En faisant le rapport entre ces deux vitesses, on obtient donc :

$$\frac{d[carbonyles]}{d[amides]} = \frac{k_{1c}[POOH]_c}{k_{1a}[POOH]_a} \qquad (28)$$

Sachant que le rapport $\frac{k_{1c}}{k_{1a}}$ est constant à une température donnée tout au long de l'exposition, une diminution du rapport des vitesses est expliquée par une diminution du rapport $\frac{[POOH]_c}{[POOH]_a}$, la concentration en hydroperoxydes évolue au cours de l'oxydation. En effet, elle dépend de la concentration en sites oxydables qui tend à diminuer plus l'avancement de l'oxydation est important. Il semble donc qu'à forts degrés de conversion, la concentration en hydroperoxydes formés en position α d'un oxygène (ceux qui sont susceptibles de former des carbonyles) diminue plus rapidement que celle des hydroperoxydes formant des amides. Ceci pourrait expliquer que la formation d'amides est plus importante que celle des carbonyles engendrant le changement de courbure constaté en Figure 3-6.

III. Discussion

Cette étude nous a permis de mettre en lumière le fait que DGEBU/IPDA s'oxyde plus rapidement que DGEBA/IPDA qui s'oxyde lui-même plus rapidement que DGEBA/TTDA pour toutes les conditions d'exposition considérées dans cette étude.

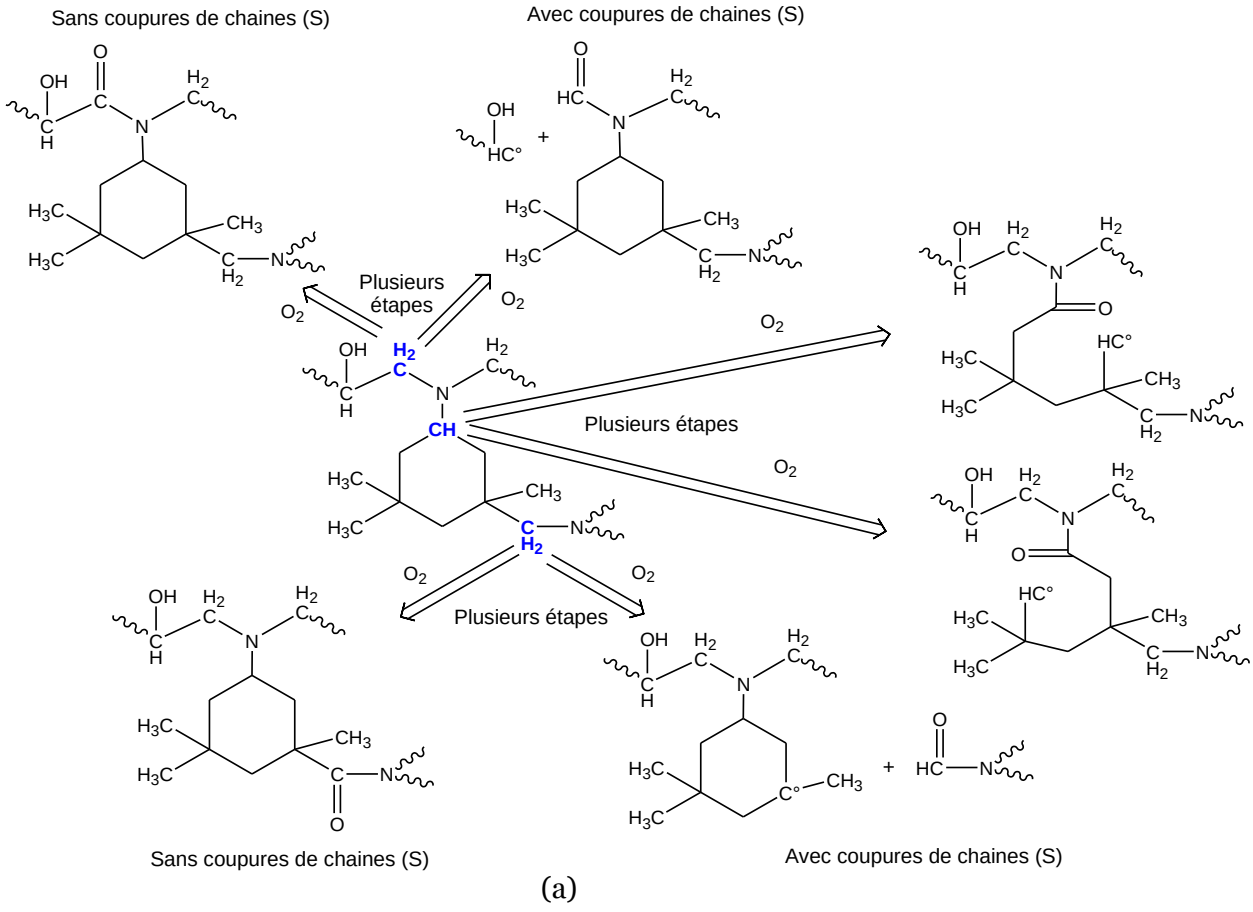
Nous allons tenter d'expliquer cela au regard de trois caractéristiques des réseaux époxys étudiés :

- La concentration des sites oxydables, identifiée comme étant responsable de la formation des groupements amides et carbonyles, dont la différence entre les trois systèmes pourrait expliquer une différence de cinétique d'oxydation.
- L'influence de la mobilité macromoléculaire qui peut inhiber ou favoriser certaines réactions biomoléculaires notamment en étape de terminaison et par conséquent induire des cinétiques d'oxydation plus ou moins rapide. La mobilité macromoléculaire peut également contrôler certains processus de coupures [147].
- Les spécificités liées à l'oxydation de chacun des durcisseurs ou des prépolymères.

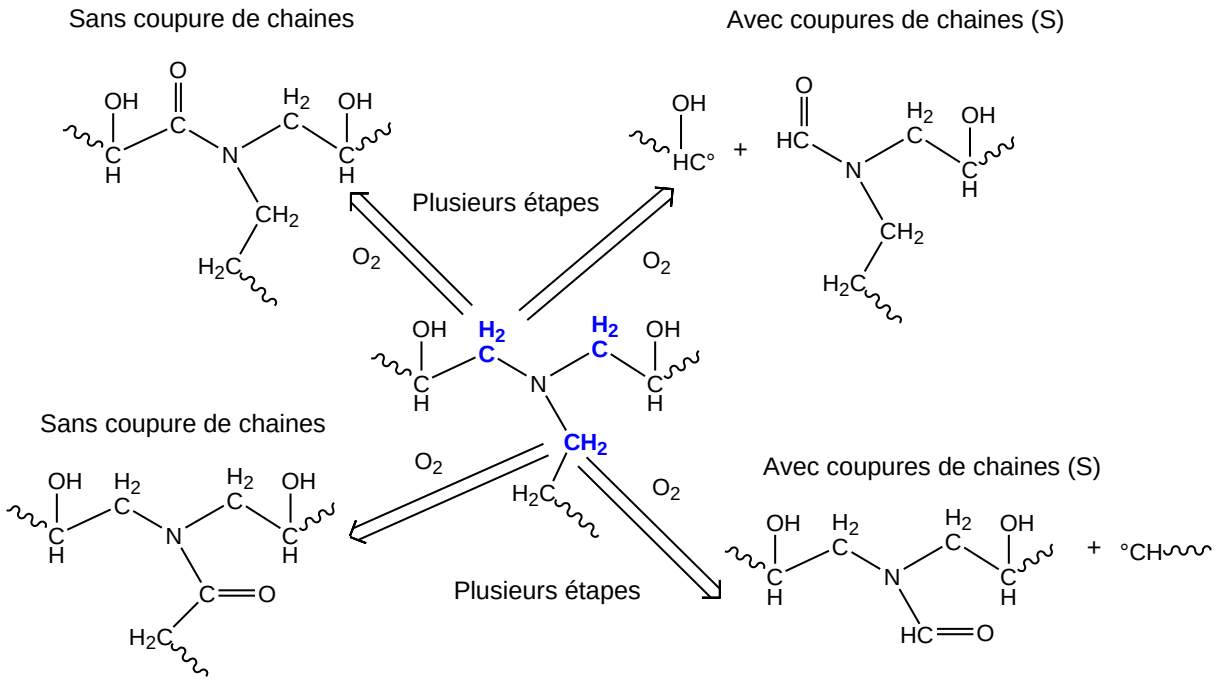
III.1. Rôle de la concentration de sites oxydables

Les analyses IRTF montrent la formation de produits d'oxydation identifiés comme étant des amides et des carbonyles, ce qui est en accord avec les données issues de la littérature[12,80,128].

La formation des amides est due à l'attaque radicalaire des CH_2 en position α du nœud de réticulation. Des mécanismes de formation des amides sont présentés Figure 3-7.



(a)



(b)

Figure 3-7 : Mécanisme de formation des amides pour (a) DGEBU/IPDA et DGEBA/IPDA et (b) et DER/TTDA, en gras bleu sont représentés les sites d'oxydation formant des amides (CH_2 en position α d'un atome d'azote)

Dans une première approche, considérons que la réactivité de tous les CH_2 formant des amides est régie par le même jeu de constantes (k_{ia}). Ceci serait chimiquement justifié sachant que tous les sites considérés sont en position α d'un atome d'azote. En excès d'oxygène (50 bars), la vitesse de formation des amides et des carbonyles est donnée par les relations suivantes :

$$r_{amide} = \gamma_a \frac{k_{3a}^2}{k_{6a}} [PH_a]^2$$

$$r_{carbonyles} = \gamma_c \frac{k_{3c}^2}{k_{6c}} [PH_c]^2$$

Avec k_3 la constante de vitesse associée à la réaction de propagation $POO^\circ + PH \rightarrow POOH + P^\circ$, k_6 est la constante de vitesse liée à la réaction de terminaison $POO^\circ + POO^\circ \rightarrow$ produits inactifs et $[PH_a]$ et $[PH_c]$ la concentration en site oxydable susceptible de donner respectivement un amide ou un carbonyle.

En d'autres termes, la différence de cinétique de formation des amides et carbonyles pourrait être expliquée par une différence de la concentration en site oxydables formant ces produits d'oxydation entre les trois systèmes. La concentration en sites oxydables est calculée de la façon suivante :

$$[sites\ oxydables] = \frac{\gamma_{sites\ oxydables}}{M_{UCR}} \qquad (29)$$

Avec $\gamma_{sites\ oxydables}$ le nombre de CH_2 ou CH en position alpha d'un atome d'azote ou d'oxygène, et M_{UCR} la masse molaire (g/mol) de l'unité constitutive répétitive des réseaux époxy est constituée de 2 DGEBA (ou DGEBU) + 1 durcisseur diamine[38].

Cette unité dite « monomère » contient 4 CH_2 en position α d'un azote pour la partie prépolymère époxy (DGEBA ou DGEBU) et 2 CH_2 oxydables pour la partie durcisseur pour les trois systèmes. Les masses molaires des unités « monomères » sont 851 g/mol et 901 g/mol et 575 g/mol respectivement pour DGEBA/IPDA, DGEBA/TTDA et DGEBU/IPDA. On obtient donc une concentration en sites oxydables formant des amides très proche pour DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA respectivement à savoir 5,8 mol/l et 5,7 mol/l. Ainsi, la différence des cinétiques de formation des amides expérimentalement observée sur ces deux systèmes ne pourrait être expliquée par la concentration en sites oxydables. Cependant, la concentration en sites oxydables formant des amides est égale à 9 mol/l pour DGEBU/IPDA explique que dans ce réseau, les amides se forment plus rapidement et en quantité plus importante que dans les deux autres réseaux.

Le même raisonnement peut être suivi pour calculer la concentration en sites oxydables formant des carbonyles. Dans ce cas, il faut considérer la concentration des CH_2 en α d'un oxygène. On obtient ainsi une concentration de sites formant des carbonyles de 7,7 mol/l pour DGEBA/IPDA, 12 mol/l pour DGEBU/IPDA et 13,2 mol/l pour DGEBA/TTDA. Le fait que la concentration en CH_2 positionnée en α d'un oxygène soit supérieure pour DGEBA/TTDA est expliqué par la chimie du durcisseur TTDA, qui offre une source de carbonyle supplémentaire par rapport à DGEBA/IPDA. Cependant, il est expérimentalement constaté que la formation de carbonyles est plus rapide dans DGEBA/IPDA que dans DGEBA/TTDA, ce qui ne va pas dans le sens des concentrations calculées. En revanche, à durcisseur diamine égal (comparaison DGEBU/IPDA et DGEBA/IPDA), la concentration en site oxydable formant des carbonyles est supérieure pour DGEBU/IPDA, ce qui peut expliquer la différence de cinétique de formation de ces espèces entre DGEBU/IPDA et DGEBA/IPDA.

Pour conclure, la concentration importante en sites oxydables formant des amides et des carbonyles semble pourvoir expliquer la différence de cinétique qui est visible entre DGEBU/IPDA et les deux autres systèmes. Il est cependant notable que la rapidité d'oxydation de DGEBA/IPDA en comparaison à l'oxydation de DGEBA/TTDA ne peut être interprétée par la seule différence de la concentration relative des sites d'oxydation. Une autre explication peut être basée sur la réactivité des sites d'oxydation (valeurs des k_i). Ceci sera développé dans le paragraphe suivant.

III.2. Influence de la mobilité macromoléculaire

Dans les réseaux époxy/amine, Devanne et al[148] ont montré que la mobilité macromoléculaire ralentit la diffusion des radicaux P^o créés par radiolyse. Un travail de Mayo[147] comparant la vitesse d'oxydation du polypropylène et d'hydrocarbures modèles du polypropylène montre qu'une plus faible mobilité (donc une cinétique de terminaison plus lente) se traduit par une vitesse d'oxydation plus élevée (cf la relation vue plus haut). Ceci a également été observé dans un travail récent sur un réseau hydrocarburé insaturé vitreux[149] .

Dans le cas des réseaux époxy étudiés dans cette thèse, DGEBA/IPDA est oxydée à l'état vitreux, ce qui peut engendrer des terminaisons lentes, ce qui accélère les cinétiques de formation des produits d'oxydation. A l'inverse, le système DGEBA/TTDA sont oxydés à l'état caoutchoutique ce qui engendre des terminaisons plus rapides donc des cinétiques d'oxydation lentes. Afin de valider cette hypothèse, la vitesse de formation des amides (r_{ox}) des trois réseaux étudiés est tracée dans un

digramme d'Arrhenius en Figure 3-8. La vitesse d'oxydation obtenue par une autre équipe de recherche[10] qui a étudié des réseaux époxy en mesurant l'absorption d'oxygène au cours de leur thermo-oxydation est également représentée dans la Figure 3-8. La température de transition vitreuse initiale de chacun des systèmes époxy est indiquée sur la figure.

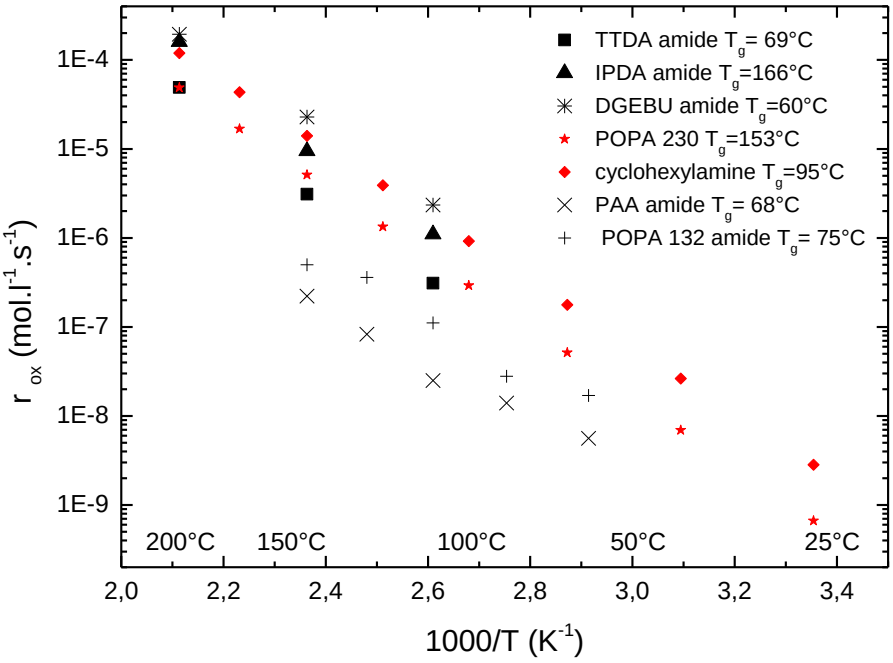


Figure 3-8 : Diagramme d'Arrhenius de la vitesse d'oxydation (r_{ox}) des systèmes DGEBA/IPDA (triangles noirs), DGEBA/TTDA (carrés noirs), DGEBA/polypropylene ether amine de masse molaire 230 g/mol (étoiles rouges) et DGEBA/4,4'-Methylenebis(2-methylcyclohexylamine) (losanges rouges)[10], DGEBA/polypropylene ether amine de masse molaire 132 g/mol , DGEBA/polyamidoamine [79].

Dans une première approche, nous pouvons considérer qu'aucune rupture de pente n'est observée sur le diagramme d'Arrhenius, même au niveau du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique des réseaux époxy. Mise à part une coïncidence, il semblerait que les constantes de vitesses k_3 ($POO^{\circ}+PH$) et k_6 ($POO^{\circ}+POO^{\circ}$) suivent la loi d'Arrhenius, c'est-à-dire que l'on n'observe pas de changement d'énergie d'activation au passage de T_g. Cette observation va, à notre avis, à l'encontre de l'hypothèse de la cinétique d'oxydation contrôlée par la mobilité moléculaire. De plus, le système DGEBU/IPDA est également oxydé à l'état caoutchoutique, ce qui devrait favoriser les réactions de terminaison et aller dans le sens d'une vitesse d'oxydation lente. Or, on observe que ce système est celui qui s'oxyde le plus vite, quelles que soient les conditions d'expositions (Figure 3-3 et Figure 3-5).

Dans une première approche, considérons que l'énergie d'activation de l'oxydation puisse être écrite :

$$E_{oxi} = 2E_{3i} - E_{6i}$$

Avec E_3 et E_6 les énergies d'activation respectivement associé à la propagation POO°+ $PH \rightarrow POOH + P^{\circ}$, et à la terminaison POO°+ $POO^{\circ} \rightarrow$ produits inactifs. L'indice i se réfère soit aux produits d'oxydation carbonyles ou amides.

L'énergie d'activation pour un mécanisme de propagation dépend de l'énergie de dissociation (BDE) de la liaison C-H du site d'oxydation considéré (PH). Elle suit la relation suivante donnée par Korcek et al[130] :

$$E_3 = 0{,}55 \times (BDE_{C-H} - 261{,}5) \quad (30)$$

Avec E_3 et $BDE_{C\text{-}H}$ exprimés en $kJ.mol^{-1}$.

Sachant que E_3 est très proche de 60 $kJ.mol^{-1}$ [82,123,127,145], on obtient donc :

$$E_6 < 2E_3 - E_{ox} \quad (31)$$

Les valeurs de E_6 sont inférieures ou proches de 60 $kJ.mol^{-1}$. Cette valeur nous semble en bon accord avec les valeurs données pour les réactions de terminaison dans le cas d'hydrocarbones liquides[129] ou de polymères dont la phase amorphe est à l'état caoutchoutique[10,150], ce qui ne nous semble pas militer pour un contrôle de la réactivité par la mobilité moléculaire.

Pour conclure, la différence de cinétique d'oxydation expérimentalement observée pour les trois réseaux considérés ne semble pas pouvoir être expliquée par la différence de mobilité moléculaire. Une explication possible est que la transition associée aux mouvements locaux de la partie isopropanol du réseau induise suffisamment de mobilité pour permettre la diffusion de radicaux à l'état vitreux (cas DGEBA/IPDA)[24]. La cinétique de formation des produits d'oxydation de DGEBU/IPDA peut donc majoritairement être expliquée par la concentration des sites oxydables. En revanche, cette hypothèse ainsi que la mobilité moléculaire ne semblent pas pouvoir expliquer la différence de cinétique entre DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA. Ainsi, dans le paragraphe suivant, la chimie intrinsèque au durcisseur diamine sera considérée.

III.3. Rôle de la chimie des durcisseurs

Une troisième hypothèse qui permettrait d'expliquer la différence entre les cinétiques de vieillissement de DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA est la réactivité intrinsèque des durcisseurs.

D'un point de vue cinétique, une constante de vitesse de terminaison (k_t) dépend de la diffusion des radicaux et de la réactivité de ceux-ci, ce que l'on peut formaliser de la façon suivante [151] :

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_R} \qquad (32)$$

Avec k_D la constante de vitesse exprimant la diffusion des radicaux et k_R la constante de vitesse associée à la réactivité des radicaux.

Sachant que la mobilité moléculaire, de notre point de vue, joue un rôle limité sur les cinétiques d'oxydation (d'après le paragraphe précédent), les cinétiques d'oxydation dépendent donc fortement de la réactivité des radicaux créés.

Le durcisseur IPDA peut produire deux radicaux alkyles (Figure 3-9). La formation de ces radicaux dépend de l'énergie de dissociation du C-H en position α d'un azote qui est de 380 kJ/mol [152].



Ia Ib

Figure 3-9 : Radicaux alkyles formés par l'oxydation du durcisseur diamine IPDA

Dans TTDA, les radicaux alkyles formés ont lieu : soit au voisinage des liaisons éthers (Figure 3-10), l'énergie associée à la dissociation d'un C-H aliphatique $>CH_2$; soit en α d'un oxygène $–O-CH_2-$ est de 400 kJ/mol [152].

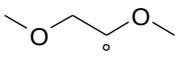


Figure 3-10 : Radical alkyle formé lors de l'oxydation du durcisseur diamine TTDA

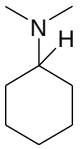
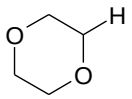
Les énergies de dissociation des C-H α d'un azote ou d'un oxygène ont été déterminées *via* des données issues de la littérature[129] sur les composés modèles listés dans le Tableau 3-2.

De plus, le ratio ($\frac{k_3}{\sqrt{2k_6}}$) de la constante de vitesse de propagation k_3 POO° +PH → POOH + P° et de la constante k_6 de terminaison POO° + POO° → produits inactifs

donne une idée de la sensibilité à l'oxydation des groupements représentant les durcisseurs.

Les valeurs de ce ratio sont données dans le Tableau 3-2 où l'on observe une valeur plus grande pour le composé modèle de l'IPDA, ce qui indique qu'il est plus instable.

Tableau 3-2 : Stabilité des radicaux obtenus lors de l'oxydation des durcisseurs diamines IPDA et TTDA

Durcisseur diamine	IPDA	TTDA
Espèce modèle		
Energie de dissociation ($kJ.mol^{-1}$)	380	400
$\frac{k_p}{\sqrt{2k_t}}$ à 110°C ($l^{1/2}\,mol^{-1/2}\,s^{-1/2}$)	0,186	0,005

Il est intéressant de noter que la décomposition des POOP en α d'un éther est caractéristique de l'oxydation du durcisseur TTDA et peut expliquer la grande proportion de carbonyles en début d'exposition et sous haute pression d'oxygène (Figure 3-3 et Figure 3-6).

Ainsi, les cinétiques d'oxydation présentées dans ce chapitre semblent dépendre de la réactivité des sites oxydables contenus dans les durcisseurs diamines. Il est notable que les sites oxydables contenus dans le segment IPDA paraissent avoir un encombrement stérique plus fort que les sites oxydables de TTDA. A notre sens, cela implique une réaction de terminaison (par couplage) lente entre les radicaux de IPDA, en comparaison avec TTDA. Ceci peut être formalisé à l'aide des constantes de vitesse de réaction de la façon suivante :

$$(k_{5(POO^{\circ}+P^{\circ})})_{IPDA} < (k_{5(POO^{\circ}+P^{\circ})})_{TTDA}$$

$$(k_{4(P^{\circ}+P^{\circ})})_{IPDA} < (k_{4(P^{\circ}+P^{\circ})})_{TTDA}$$

Ainsi, si les constantes de vitesse de terminaison (k_4 et k_5) de IPDA sont inférieures à celles de TTDA, on comprend que la vitesse d'oxydation de DGEBA/IPDA soit supérieure à celle de DGEBA/TTDA.

Conclusions sur l'influence de l'architecture du réseau époxy/amine sur la cinétique d'oxydation de réseaux époxy/amine

Dans ce chapitre, l'oxydation de trois réseaux époxy a été étudiée afin de comprendre l'influence d'un changement de prépolymère époxy ou de durcisseur sur la cinétique d'oxydation. Les trois systèmes considérés diffèrent par la nature chimique de leurs durcisseurs diamine : IPDA est une diamine cyclo-aliphatique, TTDA est aliphatique, ou bien par la nature chimique du prépolymère époxy : DGEBA ou un prépolymère aliphatique DGEBU.

Plusieurs conditions d'exposition ont été considérées et ont montré une cinétique de formation des produits d'oxydation (amides et carbonyles) plus rapide pour le système DGEBU/IPDA que pour DGEBA/IPDA, ayant lui-même une cinétique plus rapide que DGEBA/TTDA. DGEBU/IPDA se distingue comme ayant la concentration en site oxydable légèrement plus importante des trois systèmes. Ceci explique donc les vitesses de formation de produits d'oxydation élevées. Cependant, la différence de cinétique entre DGEBA/TTDA et DGEBA/IPDA ne peut être expliquée par la concentration en sites oxydables, ou par la mobilité moléculaire. Une explication plausible semble donc être basée sur la réactivité des sites oxydables propres à chaque durcisseur.

Ce travail permet donc une meilleure compréhension de l'oxydation des systèmes époxy/amine et souligne notamment :

- Qu'un changement de prépolymère époxy ou de durcisseur diamine dans un réseau époxy/amine influence grandement les cinétiques d'oxydation. Autrement dit, si l'oxydation du nœud de réticulation à savoir le groupement >N-isopropanol est sans doute majoritaire, une prise en compte des autres sites oxydables est nécessaire.
- D'un point de vue modélisation cinétique, les constantes cinétiques devront correspondre aux contraintes suivantes :

$$(k_{5(POO^{\circ}+P^{\circ})})_{IPDA} < (k_{5(POO^{\circ}+P^{\circ})})_{TTDA}$$

$$(k_{4(P^{\circ}+P^{\circ})})_{IPDA} < (k_{4(P^{\circ}+P^{\circ})})_{TTDA}$$

Tableau 3-3 : Récapitulatif des résultats exposés dans le chapitre 3.

	Changement de prépolymère époxy DGEBU/IPDA	Système référence DGEBA/IPDA	Changement de durcisseur diamine DGEBA/TTDA
Vitesse formation amides	+++	++	+
Vitesse formation carbonyles	+++	++	+
Sites oxydables formant des amides	+++	++	++
Sites oxydables formant des carbonyles	+++ (chimie du DGEBU)	+	+++ (chimie du TTDA)
Différence cinétique oxydation : explication validée	Quantité de sites oxydables supérieure aux autres réseaux	Chimie du durcisseur : Vitesse de terminaison faible car encombrement stérique des radicaux formés	Chimie du durcisseur : vitesse de terminaison rapide

Chapitre 4: **Influence de la thermo-oxydation sur les propriétés macromoléculaires**

I. Evaluation de la température de transition vitreuse : théorique vs expérimentale 101

II. Modifications à l'échelle macromoléculaire 105

II.1. Evolution expérimentale de la température de transition vitreuse 105

II.2. Utilisation de la loi de DiMarzio pour prédire les coupures de chaîne (S) et actes de réticulations (X) 107

II.3. Influence de la structure du réseau époxy sur les modifications macromoléculaires au cours de la thermo-oxydation 111

III. Perte de masse pendant la thermo-oxydation sous air 114

III.1. Résultats expérimentaux 114

III.2. Discussion 116

Conclusions sur l'influence de la thermo-oxydation sur les propriétés macromoléculaires 118

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'étude des variations des propriétés macromoléculaires au cours de l'oxydation. Pour cela, trois systèmes époxy/diamine seront considérés : un système de référence DGEBA/IPDA (T_g=166°C) et deux systèmes ayant une mobilité moléculaire plus grande, obtenus soit en modifiant la nature du durcisseur : DGEBA/TTDA (T_g=69°C) ou bien en modifiant la nature du prépolymère époxy : DGEBU/IPDA (T_g=60°C). La Figure 4-1 présente la structure chimique de ces trois systèmes, dont les variations structurales observées à l'échelle moléculaire (en particulier par IRTF) au cours de la thermo-oxydation ont été présentées au chapitre 3.

Le but principal de ce chapitre est de chercher à savoir si les modifications des propriétés macromoléculaires suivent une tendance commune quelle que soit la mobilité initiale du réseau époxy (état vitreux ou caoutchoutique) et la teneur en CH_2 aliphatique.

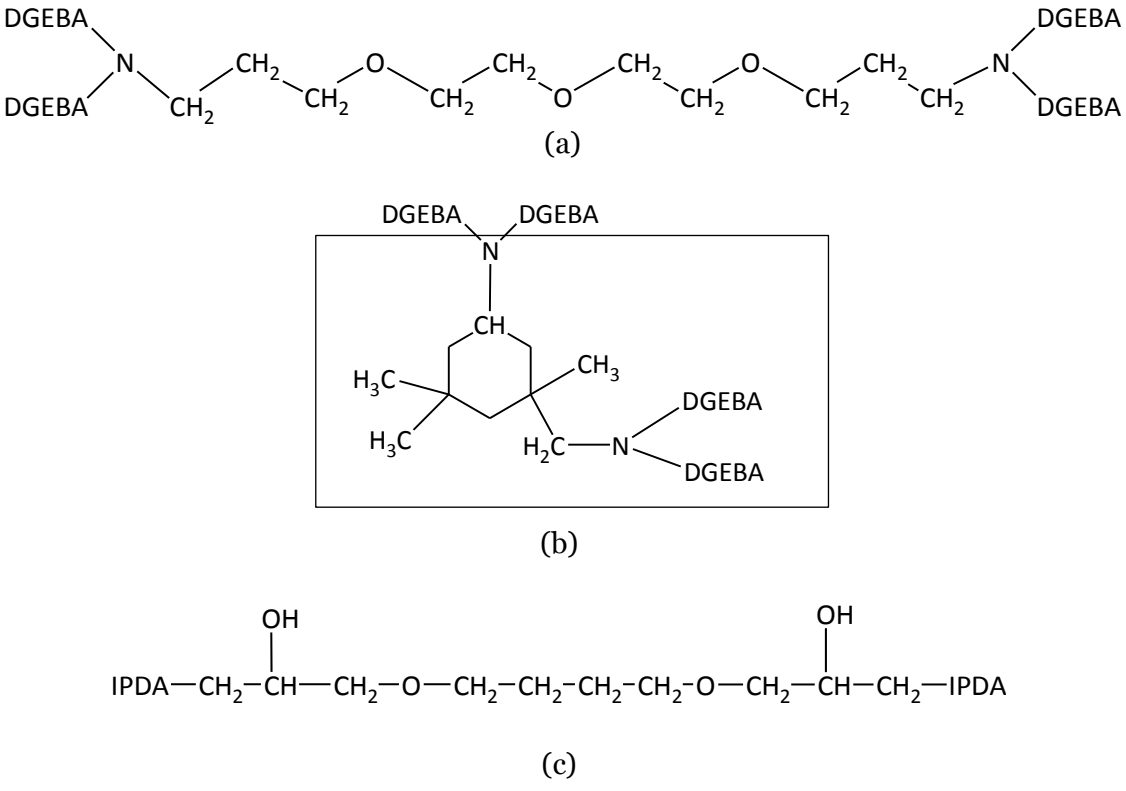


Figure 4-1 : Structures chimiques des réseaux époxy/amine (a) DGEBA/TTDA ; (b) DGEBA/IPDA ; (c) DGEBU/IPDA.

Dans un premier temps, l'équation de DiMarzio reliant la température de transition vitreuse à la densité de réticulation d'un réseau sera présentée. Cette approche sera ensuite utilisée afin de prédire la température de transition vitreuse initiale (T_{g0}) des trois réseaux dans le but de valider la pertinence de l'utilisation de cette équation dans notre étude. Puis les modifications macromoléculaires engendrées par le

vieillissement thermo-oxydatif seront exposées et discutées à la lumière de l'équation de DiMarzio. Enfin, les résultats expérimentaux de l'évolution des pertes de masse au cours de l'oxydation seront proposés et discutés à leur tour.

I. Evaluation de la température de transition vitreuse : théorique vs expérimentale

Grâce à l'équation de DiMarzio (ci-dessous), il est possible de calculer la température de transition vitreuse théorique (T_{gth}) d'un réseau réticulé à partir de grandeurs physiques caractérisant les maillons du réseau et de la densité de réticulation. Cette approche peut donc être utilisée dans le cas des époxy/amine considérées dans cette étude [38,39,41,153].

$$T_{g\,th} = \frac{T_{gl}}{1 - (K_{DM} F n)} \qquad (33)$$

Cette température de transition vitreuse théorique ($T_{g\,th}$) est exprimée en fonction de la température de transition vitreuse du polymère linéaire (T_{gl}), de la constante de DiMarzio (K_{DM}) égale à 2,91 [38], du paramètre de flexibilité (F) et de la densité de réticulation (n). Voyons le détail de la détermination théorique de chacun de ces paramètres.

La température de transition vitreuse du polymère linéaire T_{gl}, est déterminée comme suit :

$$T_{gl} = \frac{M_{UCR}}{\sum M_i \, T_{gli}^{-1}} \qquad (34)$$

Où M_{UCR} la masse molaire de l'unité répétitive constitutive (UCR) du réseau. Dans le cas des réseaux stœchiométriques époxy/amine, l'UCR est composée de deux prépolymères époxy et d'une molécule de durcisseur amine. M_i représente la masse molaire de chacun des constituants du polymère linéaire. Le terme $M_i \times T_{gli}^{-1}$ pour la partie époxy du réseau peut être estimé à partir des données issues de relations d'additivité traduisant la contribution de chaque groupement de l'UCR [38].

La T_{gl} du durcisseur amine (notamment IPDA), qui se prête moins à ce type de détermination, a été évaluée expérimentalement grâce à des mesures DSC. Nous avons obtenu une T_{gl} de 268 K pour IPDA et une T_{gl} de 200 K pour TTDA [154].

Détaillons le calcul pour le système de référence DGEBA/IPDA dont l'unité constitutive répétitive est encadrée dans la Figure 4-1.

Commençons par évaluer le calcul de T_{gl}. Pour cela, il nous faut évaluer les contributions $M_i\, T_{gli}^{-1}$ de chaque groupement composant l'UCR. Les valeurs numériques sont présentées dans le Tableau 4-1. Elles sont issues de la littérature [38,153] à l'exception de la contribution de IPD (dernière ligne du tableau). La contribution de $M_{TTDA} \times T_{gl\,TTDA}^{-1}$ est connue et elle peut s'écrire de la forme :

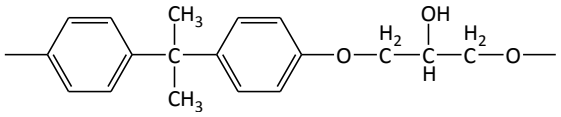
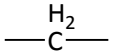
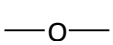
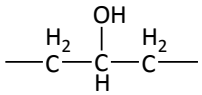
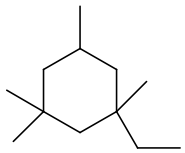
$$\frac{M_{TTDA}}{T_{g\,TTDA}} = 3 \times \frac{M_{-O-}}{T_{g-O-}} + 10 \times \frac{M_{-CH_2-}}{T_{g-CH_2-}} + 2 \times \frac{M_{-NH_2-}}{T_{g-NH_2-}} \qquad (35)$$

Il est donc possible de calculer que la contribution $M_{NH_2} \times T_{gl\,NH_2}^{-1}$ est égale à 0,156 g.mol^{-1}.K^{-1}. De la même façon, la contribution $M_{IPDA} \times T_{gl\,IPDA}^{-1}$ peut être exprimée ainsi :

$$\frac{M_{IPDA}}{T_{g\,IPDA}} = \frac{M_{IPD}}{T_{g\,IPD}} + 2 \times \frac{M_{-NH_2-}}{T_{g-NH_2-}} \qquad (36)$$

Connaissant les données d'IPDA et de NH_2, la contribution de IPD peut être évaluée (Tableau 4-2).

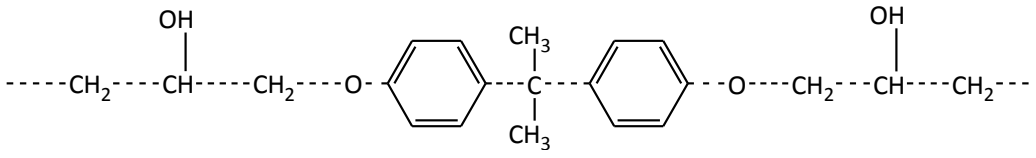
Tableau 4-1 : Contribution de $M_i\ T_{gli}^{-1}$ de chacun des groupements présents dans les UCR des réseaux époxy/amine [38,39].

Composés	$M_i\ T_{gli}^{-1}$ (g.mol^{-1}.K^{-1})	Tg (K)
	0,78	364
	0,06	233
	0,063	254
	0,24262	236
	0,341	404,7

Le paramètre de flexibilité (F) est déterminé en faisant la moyenne des N_i paramètres flexibles de chaque segment (F_i) sur l'ensemble des segments de l'unité « monomère » du réseau (N).

$$F = \frac{\sum N_i\ F_i}{N} = \frac{2\ F_{epoxy} + F_{amine}}{3} \qquad (37)$$

F_{epoxy} (ou F_{amine}) se calculant comme le ratio entre la masse molaire de l'époxy (ou de l'amine) divisé par le nombre de liaisons flexibles dans l'unité considérée. Dans le cas de DGEBA/IPDA, on compte 12 segments flexibles dans DGEBA et 5 dans IPDA. La Figure 4-2 montre les segments flexibles présents dans la partie DGEBA et IPDA.



(a)

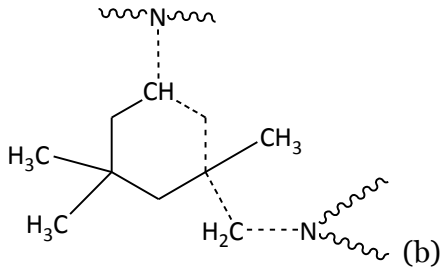


Figure 4-2 : Choix des segments flexibles (en pointillés) pour (a) DGEBA et (b) IPDA.

La densité de réticulation (n) est liée à la concentration en nœuds de réticulation. Sachant qu'il y a deux nœuds de réticulation par UCR dans un réseau parfait, on obtient :

$$n = \frac{2}{M_{UCR}} \qquad (38)$$

Les différents paramètres utilisés pour le calcul de la température de transition vitreuse théorique (T_{gth}) sont listés dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Paramètres utilisés pour calculer la température de transition vitreuse théorique des 3 systèmes époxy/amine.

Système époxy/amine	T_{gl} (K)	Paramètre flexible F (g/mol)	Densité de réticulation n (mol/g)
DGEBA/IPDA	347,1	28,4	2,4E-03
DGEBA/TTDA	308,1	23,4	2,2E-03
DGEBU/IPDA	269,7	19,6	3,5E-03

Une comparaison de la valeur de température de transition vitreuse théorique et expérimentale est faite Tableau 4-3. La T_g expérimentale est déterminée lors de la deuxième montée en température à 10°C/min. On observe un accord satisfaisant entre la T_g prédite par l'approche DiMarzio et celle mesurée expérimentalement, le pourcentage d'erreur observé dans cette étude étant en accord avec ce qui a été observé par Bellenger et al [38].

Tableau 4-3 : Comparaison de la température de transition vitreuse théorique et expérimentale (DSC) pour les 3 systèmes époxy/amine

Système époxy/amine	Tg calculée avec l'équation de DiMarzio : $T_{g\,th}$ (K)	Tg expérimentale : $T_{g\,exp}$ (K)	Erreur de prédiction en %
DGEBA/IPDA	430,8	439,2	2
DGEBA/TTA	362,9	343,2	5,4
DGEBU/IPDA	336,2	333,2	1

L'estimation des températures de transition vitreuse initiales permet de valider l'utilisation de la loi de DiMarzio dans l'étude de l'évaluation des propriétés macromoléculaires au cours de la thermo-oxydation des réseaux époxy/amine.

II. Modifications à l'échelle macromoléculaire

II.1. Evolution expérimentale de la température de transition vitreuse

Afin d'étudier les modifications à l'échelle macromoléculaire des réseaux époxy/amine au cours de la thermo-oxydation, l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) a été évaluée en DSC.

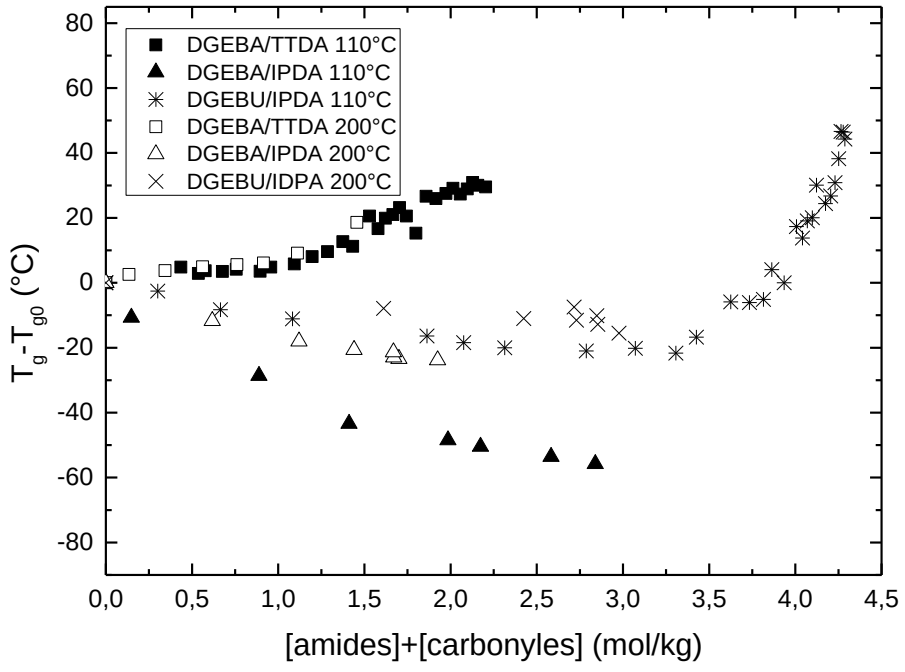
La Figure 4-3 présente la différence entre la T_g mesurée pendant le vieillissement et la température de transition vitreuse initiale (T_{g0}), en fonction de l'avancement de l'oxydation représentée par la concentration en produits d'oxydation.

Les trois réseaux étudiés ont des évolutions de T_g différentes au cours de l'oxydation. Commençons par commenter ce qui se passe à 110°C sous air :

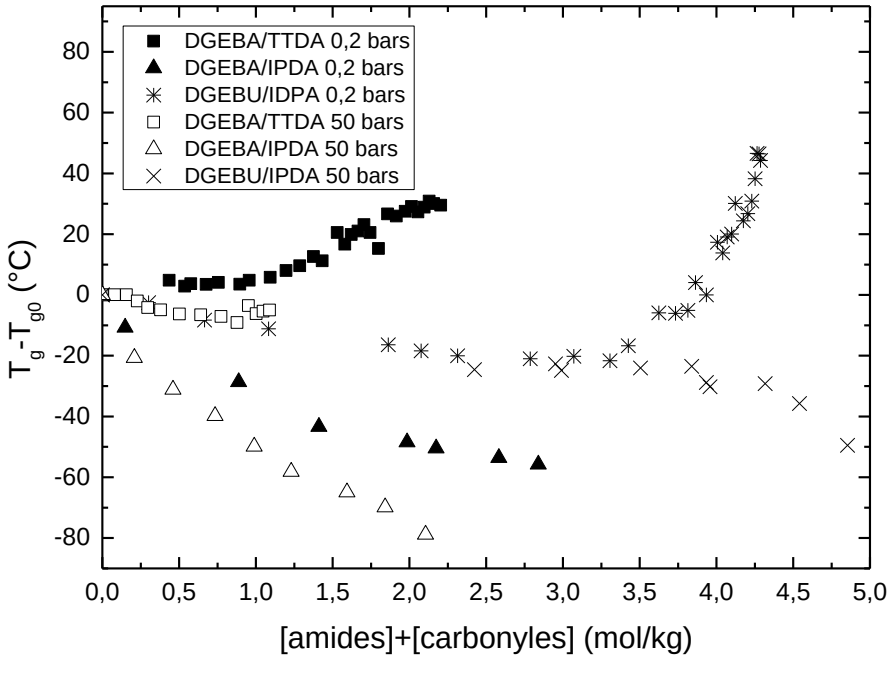
- Pour DGEBA/IPDA : une nette diminution de T_g est observée dès le début de l'exposition.
- Pour DGEBA/TTDA : une augmentation de T_g est clairement visible.
- Pour DGEBU/IPDA : une diminution de T_g est constatée en début d'exposition (concentration en produit d'oxydation inférieure à 2,5 mol/kg), puis une forte augmentation de cette valeur est observée.

A 110°C, les systèmes DGEBA/TTDA et DGEBU/IPDA sont oxydés à l'état caoutchoutique. Afin d'étudier les évolutions de T_g lorsque DGEBA/IPDA est également oxydé à l'état caoutchoutique, un suivi de T_g lors d'une exposition à 200°C sous air a été réalisé (Figure 4-3 (a)). On observe une diminution de T_g pour DGEBA/IPDA à 200°C, moins importante qu'à 110°C.

Afin d'étudier l'influence des terminaisons des radicaux alkyles (P°) sur les évolutions macromoléculaires, (T_g-T_{go}) est tracée en fonction de la somme de la concentration des produits d'oxydation à 110°C sous air et 50 bars d'oxygène (Figure 4-3 (b)). Dans le cas de DGEBA/TTDA et de DGEBU/IPDA, les changements de température de transition vitreuse dépendent de la pression partielle d'oxygène : en effet, sous 50 bars d'oxygène, la T_g de ces systèmes diminue.



(a)



(b)

Figure 4-3 : Evolution T_g-T_{g0} en fonction de la concentration en produits d'oxydation (a) influence température (b) influence pression.

Les évolutions de T_g permettent d'évaluer la modification de la mobilité moléculaire des réseaux époxy au cours de la thermo-oxydation. Ces modifications peuvent être reliées à une évolution de l'architecture du réseau 3D des réseaux. En effet, la thermo-oxydation peut induire des coupures de chaîne ou des réticulations qu'il est possible de relier à l'évolution de la température de transition vitreuse grâce à la loi de DiMarzio modifiée [40,85].

II.2. Utilisation de la loi de DiMarzio pour prédire les coupures de chaîne (S) et actes de réticulations (X)

La densité de réticulation peut évoluer au cours de la thermo-oxydation à cause de coupures de chaîne (S) ou de réticulation (X). Comme l'illustre la Figure 4-4, on peut, dans un premier temps, relier la concentration en chaînes élastiquement actives (ν) à la concentration en coupures (S) et soudures (X) de chaîne grâce à la relation :

$$\nu = \nu_0 - 3S + 2X \qquad (39)$$

Cette relation nous parait valable à faible degré de conversion [85].

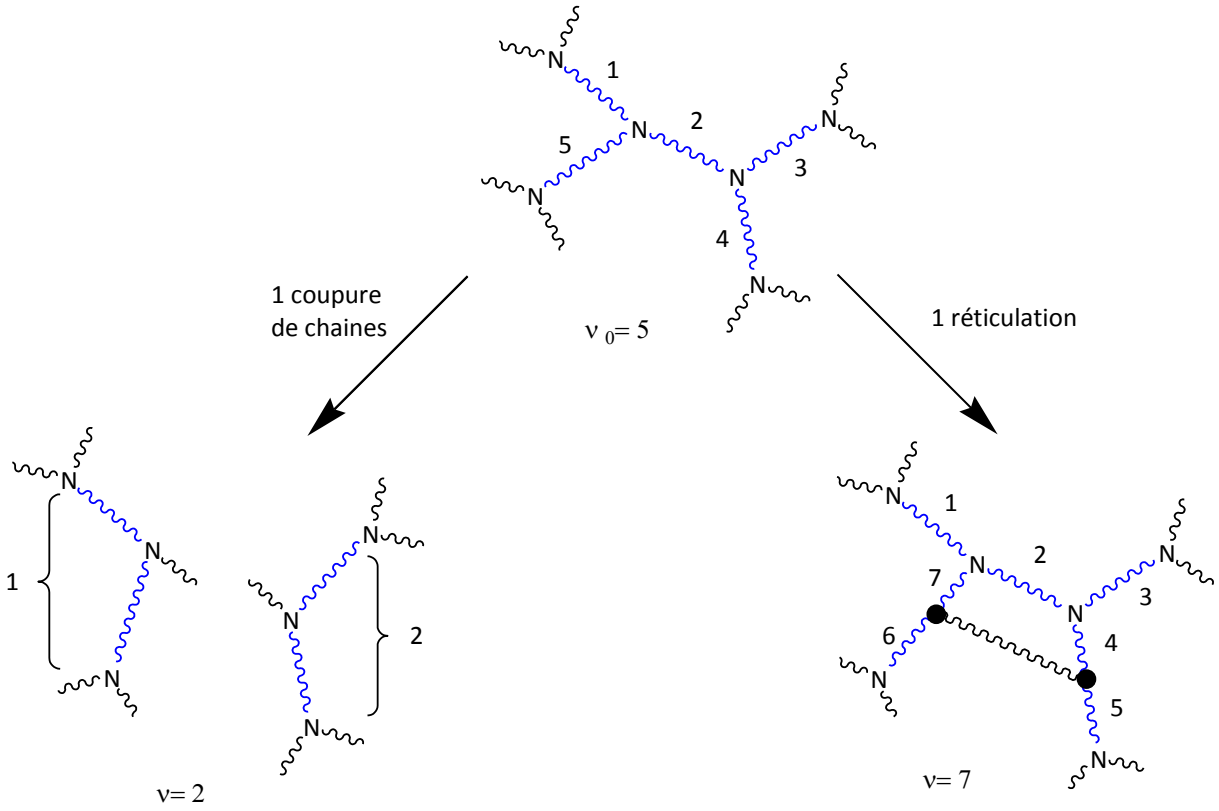


Figure 4-4 : Illustration de l'évolution du nombre de chaînes élastiquement actives (en bleu) en fonction de coupures de chaîne ou de réticulation.

Cette concentration de chaînes élastiquement active peut être reliée à la densité de réticulation (n) grâce à la relation suivante :

$$n = \frac{2}{f}\nu \qquad (40)$$

Avec f la fonctionnalité des nœuds qui est égale à 3 dans les systèmes époxy/amine considérés dans cette étude.

En remplaçant la densité de réticulation ainsi exprimée dans l'équation de DiMarzio, on obtient la relation suivante :

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - (K_{DM} F \frac{2}{3}\nu)} \qquad (41)$$

Il est donc possible d'exprimer les variations de T_g dues à la thermo-oxydation des réseaux époxy en fonction de la concentration en coupures de chaîne (S) et de réticulation (X). Ceci peut être formalisé comme suit :

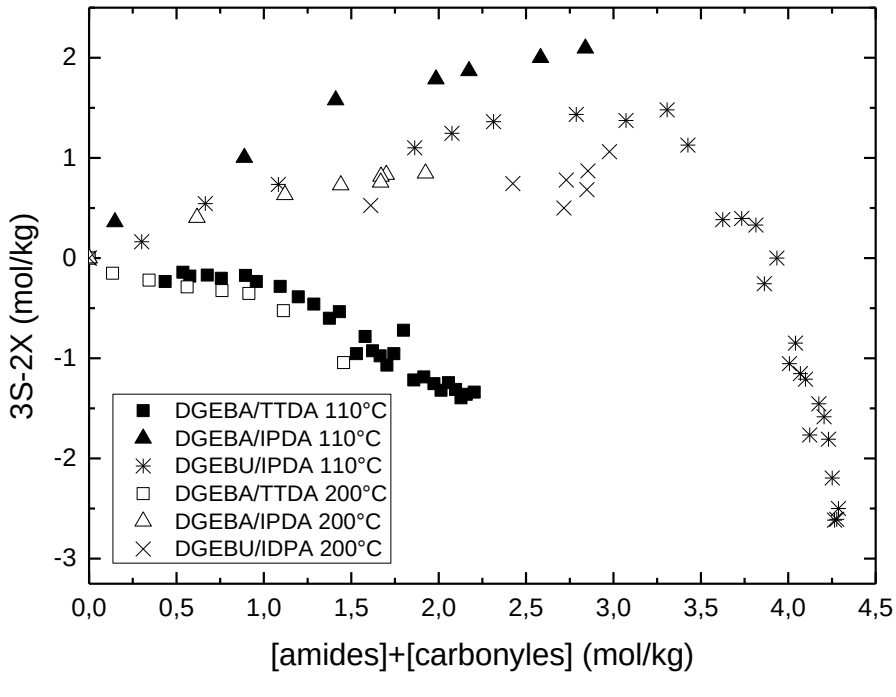
$$\left(\frac{1}{T_g(t)} - \frac{1}{T_g(t_0)}\right) \times \frac{3T_{gl}}{2K_{DM}F} = 3S - 2X \qquad (42)$$

En appliquant l'équation 42 aux résultats expérimentaux, on obtient les évolutions de l'architecture du réseau époxy pendant la thermo-oxydation (Figure 4-5).

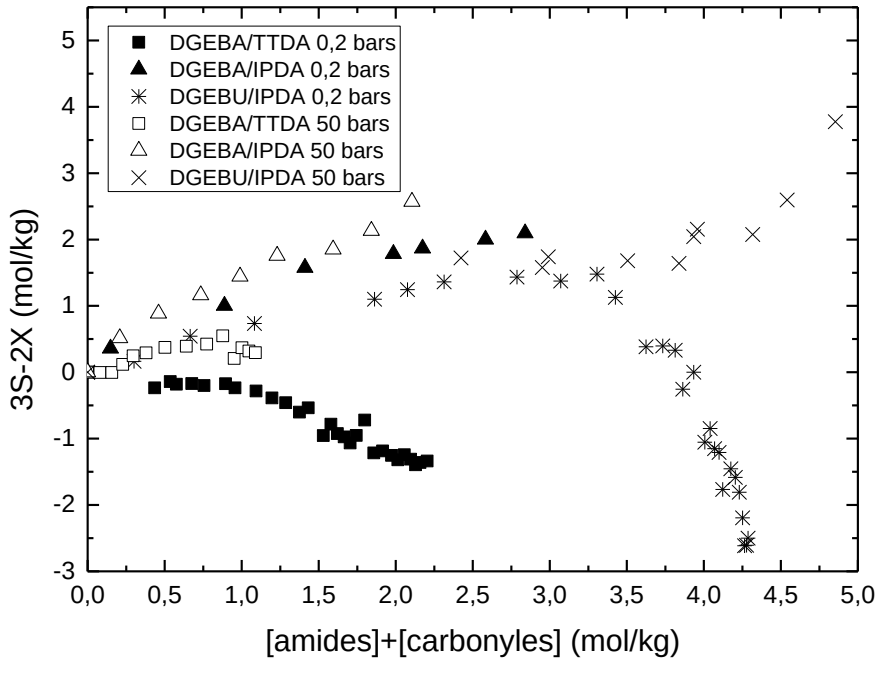
Dans le cas de DGEBA/IPDA, on observe que la courbe de 3S-2X en fonction de la concentration en produit d'oxydation augmente et est toujours positive. Ceci est visible quelle que soit la température d'exposition et la pression d'oxygène. On peut donc en conclure que la concentration en réticulation est inférieure à 1,5 fois la concentration en coupures de chaîne. Ainsi, dans ce réseau, le phénomène de coupures de chaîne est prédominant sur la réticulation au cours de la thermo-oxydation.

Dans le réseau DGEBA/TTDA, la courbe diminue et devient rapidement négative et ce quelle que soit la température d'exposition. Ceci est attribué à la prédominance de réticulation lors de l'oxydation de ce réseau sous air. En revanche, en modifiant la pression d'oxygène (Figure 4-5 (b)), on observe une augmentation de la pente de la courbe 3S-2X en fonction de la concentration en produits d'oxydation pour DGEBA/TTDA, ce qui est associé à une absence de réticulation à 50 bars d'oxygène. Le choix de travailler à 50 bars d'oxygène permet de négliger les réactions de terminaison alkyle (P^o)-alkyle (P^o) et alkyle (P^o)-peroxyle (POO^o). La différence d'évolution de 3S-2X sous air et sous 50 bars d'oxygène peut donc être associée à la réticulation (sous air) et à la terminaison des radicaux alkyles.

Les modifications macromoléculaires au cours de l'oxydation de DGEBU/IPDA sont plus complexes. En effet, sous air, on observe une légère augmentation de la courbe 3S-2X jusqu'à une concentration en produits d'oxydation de 3 mol/kg. Puis une nette diminution est observée et le terme 3S-2X devient négatif, ce qui peut être interprété comme une prédominance de la réticulation sur les coupures de chaîne. Cependant, sous 50 bars de pression d'oxygène, la courbe de DGEBU/IPDA augmente au cours de l'oxydation. Dans ces conditions de vieillissement, la concentration de coupures de chaîne prédomine sur la concentration en réticulation. Ainsi, la réticulation observée sous air après une concentration de 3 mol/kg peut être attribuée à la terminaison des radicaux alkyles.



(a)



(b)

Figure 4-5 : Evolution des coupures de chaîne (S) et réticulation (X) en fonction de la concentration en produits d'oxydation (a) influence de la température d'exposition (b) influence de la pression partielle d'oxygène.

II.3. Influence de la structure du réseau époxy sur les modifications macromoléculaires au cours de la thermo-oxydation

Les données expérimentales montrent clairement que malgré une certaine similitude dans les mécanismes d'oxydation suggérée par l'analyse des traceurs d'oxydation à l'échelle moléculaire (Chapitre 3), les modifications à l'échelle macromoléculaire de ces réseaux diffèrent significativement.

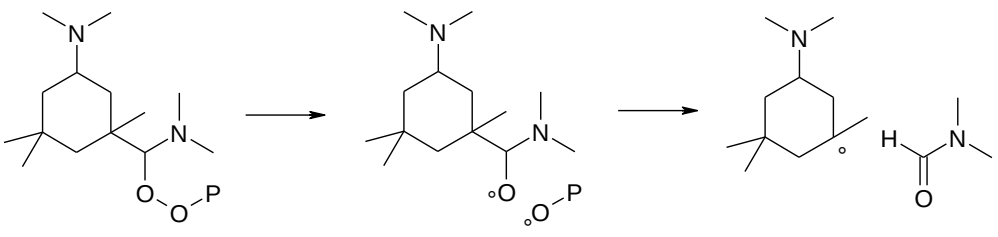
Les modifications macromoléculaires sont dues aux radicaux formés lors de l'oxydation, eux-mêmes engendrés par la décomposition des hydroperoxydes. Lorsque ces espèces sont décomposées en alkoxyles, des coupures de chaîne peuvent avoir lieu [40,155]. En revanche, les actes de réticulation ont lieu lors de la recombinaison de radicaux en phase de terminaison [79,85].

Dans un premier temps, concentrons-nous sur l'influence d'un changement de la nature du durcisseur sur l'évolution de l'architecture du réseau pendant l'oxydation. La Figure 4-5 montre la prédominance de coupures de chaîne pour DGEBA/IPDA, alors qu'une prédominance de réticulation est visible pour DGEBA/TTDA.

Les radicaux formés dans la partie DGEBA pour les sites en position α d'un atome d'oxygène sont communs aux deux systèmes DGEBA/TTDA et DGEBA/IPDA. Ils ne peuvent donc pas expliquer la prédominance de réticulation ou de coupures. Cependant, les radicaux formés dans la partie durcisseur du réseau sont propres à chacun des réseaux, nous allons donc développer ce point.

Lors d'une exposition en excès d'oxygène (par exemple à 50 bars), les radicaux P° vont rapidement être convertis en POO°. La terminaison de ces radicaux peut créer des dialkylperoxides (POOP) ou bien des carbonyles (P=O) ou POH.

Les POOP issus de l'oxydation des durcisseurs diamine peuvent se décomposer en suivant les mécanismes proposés Figure 4-6.



(a)

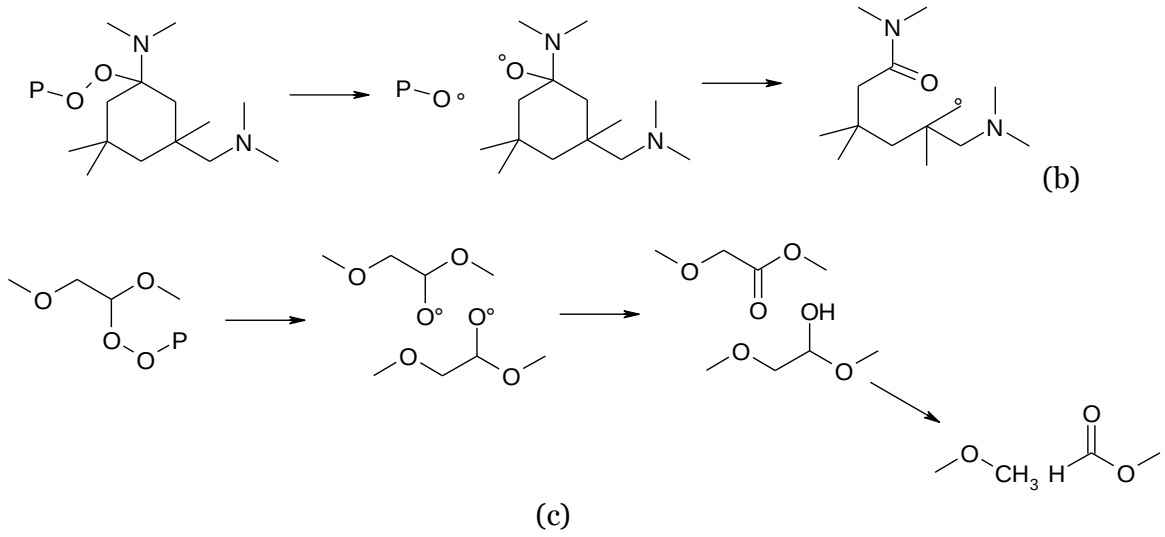


Figure 4-6 : Décomposition des POOP dans l'oxydation du durcisseur IPDA (site oxydable Ia (a) et Ib (b)) et de l'oxydation du durcisseur TTDA (c).

La présence de coupures de chaîne reportées dans les mécanismes de la Figure 4-6 est en accord avec les données expérimentales sous pression d'oxygène (Figure 4-5 (b)).

Sous air, les radicaux P° vont se recombiner en se couplant ou bien en dismutant avec des radicaux P° ou POO°. Considérerons la réaction entre deux radicaux alkyles (P°), dont les mécanismes sont présentés sur la Figure 4-7.

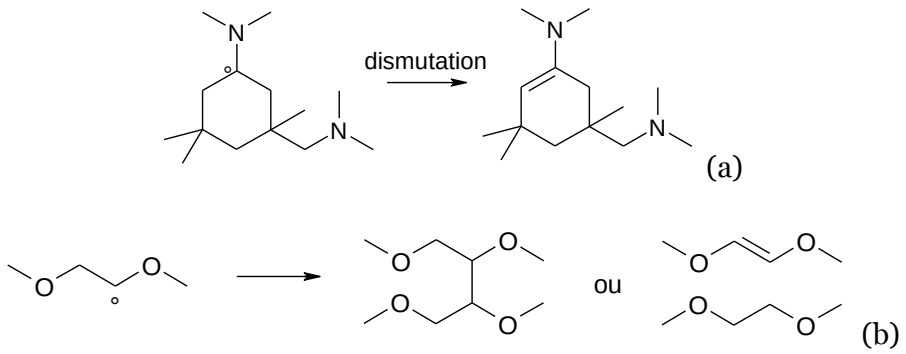


Figure 4-7 : Terminaison de deux radicaux alkyles (P°) dans le durcisseur IPDA (a) et TTDA (b)

Le relativement fort encombrement stérique des sites oxydables de IPDA a déjà été évoqué dans le chapitre 3. Il semble donc difficile de proposer des réactions engendrant de la réticulation pour le réseau DGEBA/IPDA. En revanche, le durcisseur TTDA étant aliphatique et plus flexible que le durcisseur cyclo-aliphatique IPDA, l'encombrement stérique des radicaux alkyles (P°) est moindre. Ceci permet d'expliquer la réticulation observée sous air. Cette hypothèse est confirmée par les résultats obtenus sous pression d'oxygène (50 bars) de la Figure 4-5 (b) qui montrent une absence de réticulation dans ces conditions. En effet, à haute pression d'oxygène,

peu de radicaux alkyles sont présents, ce qui limite fortement la possibilité de réticulation.

Considérons maintenant le cas d'un changement de prépolymère en comparant les résultats de DGEBA/IPDA et de DGEBU/IPDA. A faible taux de conversion (concentration en produits d'oxydation inférieure à 3 mol/kg), on observe une prédominance de coupures de chaîne du réseau DGEBU/IPDA, ce qui est similaire avec le réseau DGEBA/IPDA (Figure 4-5). Les radicaux formés dans la partie IPDA sont communs aux deux réseaux. Il est donc possible que les coupures de chaîne viennent de la partie IPDA. Cependant, on peut constater que la concentration en coupures de chaîne de DGEBU/IPDA est toujours inférieure à celle DGEBA/IPDA. Ceci peut être associé à la présence de réticulation dans DGEBU/IPDA, ce qui est confirmé pour des concentrations en produits d'oxydation supérieures à 3 mol/kg pour lesquelles on observe une prédominance en réticulation. Comme expliqué plus haut, il est difficilement envisageable de considérer des réticulations dans le segment IPDA. Les essais réalisés en excès d'oxygène (50 bars) suggèrent que la réticulation est engendrée par la recombinaison de radicaux alkyles (P°). Ceux-ci peuvent donc être formés par l'oxydation du segment DGEBU. Des mécanismes possibles de dismutation ou de couplage de radicaux alkyles issus de l'oxydation du segment DGEBU sont proposés Figure 4-8. L'encombrement stérique semble être moindre que celui obtenu lors de l'oxydation de DGEBA (présence des deux benzènes du motif bisphénol A). Ainsi, la réticulation est certainement majoritairement due au segment DGEBU.

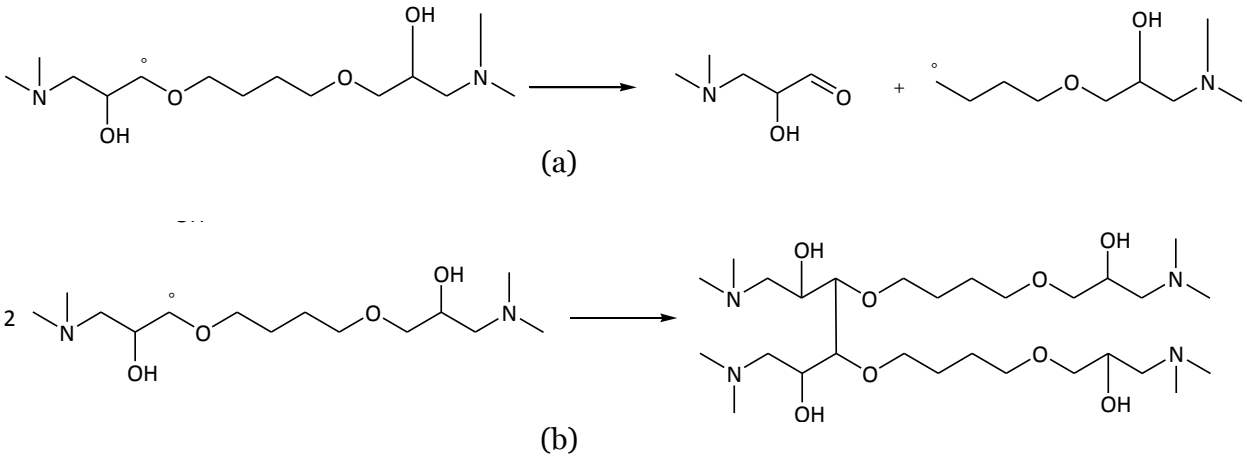


Figure 4-8 : Possibilité de dismutation (a) et de couplage (b) dans le réseau DGEBU/IPDA.

Il est cependant notable que la réticulation de DGEBU/IPDA a lieu aux forts degrés de conversion, ce qui limite la validité de l'utilisation de l'équation de DiMarzio. En effet, en utilisant l'équation de DiMarzio, on considère que l'oxydation modifie la

densité de réticulation du réseau sans modifier T_{gl} ou encore F [39,155]. Toutefois, l'augmentation expérimentale de T_g montre clairement une diminution de mobilité moléculaire qui provient de la réticulation attribuée à la recombinaison des radicaux alkyles.

En conclusion, il semble donc que des réseaux époxy dans lesquelles les sites oxydables sont encombrés, ce qui est le cas de DGEBA/IPDA (mais également de réseaux contenant des durcisseurs amine aromatique type DDS), conduiront majoritairement à des coupures de chaîne [40,85]. En revanche, l'oxydation de systèmes plus souples et ayant des sites oxydables moins encombrés, comme DGEBA/TTDA, DGEBU/IPDA ou encore des systèmes issus de la littérature comme DGEBA/POPA[79], semble produire des actes de réticulation non négligeables sous air. Sous haute pression d'oxygène, les actes de réticulation (quand ils existent) sont, dans tous les cas, défavorisés par rapport à des expositions sous air. Ceci indique qu'une des sources possible de réticulation est la recombinaison des radicaux alkyles.

Les phénomènes de coupures de chaîne peuvent engendrer la formation de volatils et conduire ainsi à un phénomène de perte de masse, présenté dans le paragraphe suivant.

III. Perte de masse pendant la thermo-oxydation sous air

III.1. Résultats expérimentaux

Des relevés de masse ont été effectués régulièrement pendant l'oxydation sous air des trois réseaux considérés dans cette étude. Les prélèvements de masse sont interrompus lorsque les échantillons sont devenus trop fragiles pour être manipulés. La Figure 4-9 illustre que les pertes de masse du réseau DGEBU/IPDA sont plus importantes que celles de DGEBA/TTDA et DGEBA/IPDA. Ceci est observé pour une exposition à 110°C et à 150°C.

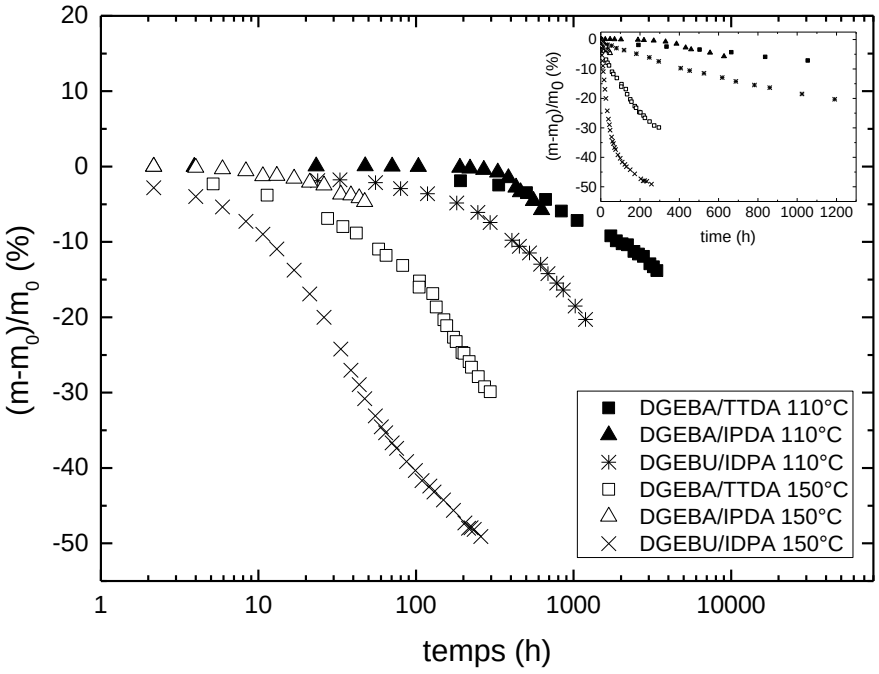


Figure 4-9 : Perte de masse sous air à 110°C et 150°C pour les 3 systèmes époxy/amine étudiés.

La formation de produits d'oxydation étant un traceur de l'avancement de l'oxydation dans les réseaux, l'évolution de la perte de masse à 110°C sous air en fonction de la concentration en produits d'oxydation est tracée en Figure 4-10. Dans cette figure, on observe que DGEBA/TTDA a une cinétique de perte de masse plus grande que les deux autres réseaux. On peut constater une auto-accélération sur la courbe de perte de masse de DEGBU/IPDA. En effet, avant 3 mol/kg de concentration en produit d'oxydation, la pente de la courbe est moins importante que pour des concentrations supérieures.

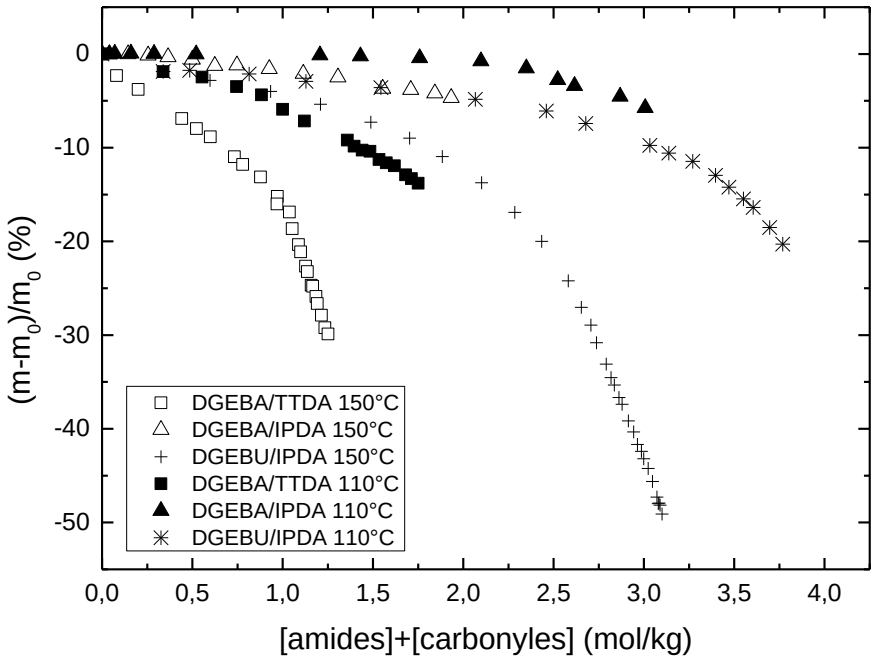


Figure 4-10 : Perte de masse en fonction de la somme des produits d'oxydation lors d'une exposition à 110°C et 150°C sous air.

III.2. Discussion

En observant l'évolution des pertes de masse en fonction de la concentration des produits d'oxydation (Figure 4-10), il est intéressant de constater que les réseaux contenant une partie aliphatique (DGEBU/IPDA et DGEBA/TTDA) perdent plus de masse que DGEBA/IPDA alors que, comme nous l'avons vu précédemment, l'ajout d'un segment aliphatique dans le réseau époxy engendre l'apparition de réticulation. Ainsi, nous avons choisi de tracer l'évolution des pertes de masse en fonction des coupures de chaîne (S) et des réticulations (X), à 110°C sous air (Figure 4-11).

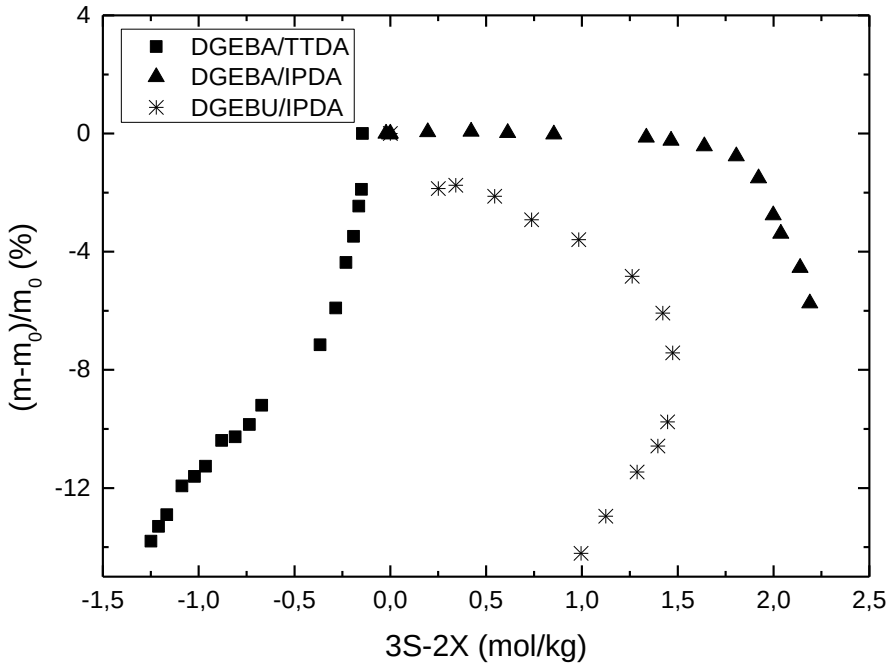


Figure 4-11 : Evolution de la perte de masse en fonction des coupures de chaîne (S) et de la réticulation (X) à 110°C sous air.

Plusieurs auteurs [156,157] ont tentés de proposer des mécanismes de formation de volatils lors de la dégradation de réseaux époxy. L'étude de la dégradation thermique de réseaux époxy/amine (350°C) mène à la détection d'ammonium et de méthyl amine. Ces volatils seraient dus à des coupures de chaîne au niveau des liaisons C-N du réseau [157]. L'équipe de Monney and al [156] a étudié la photo-oxydation de systèmes époxy/anhydrides. Un des mécanismes proposé met en évidence la production de volatils due aux coupures de chaîne de la liaison C-O voisine du benzène contenu dans la partie DGEBA. Sachant que lors de la thermo-oxydation les sites oxydables sont ceux se situant en α position d'atomes d'oxygène ou d'azote, on comprend donc la production de volatils et les pertes de masse expérimentalement constatées. Les volatils engendrés par la thermo-oxydation de réseaux époxy peuvent être de l'eau, du dioxygène, ou encore de petites molécules [158,159].

La formation de volatils venants majoritairement de coupures de chaîne, il est surprenant d'observer des pertes de masse dans les systèmes qui réticulent de façon prédominante, à savoir DGEBA/TTDA et DGEBU/IPDA. Une équipe chinoise [160] a comparé la stabilité d'époxys biosourcées ou non. Des pertes de masse ont été observées, ainsi qu'une augmentation de température de transition vitreuse dans la couche oxydée. Ainsi, bien que la réticulation soit prédominante dans DGEBA/TTDA et DGEBU/IPDA, des coupures de chaîne ont également lieu et ne peuvent être négligées. Cette hypothèse est validée par l'étude de Zahra and al [79] qui montre la

coexistence de coupures de chaîne et réticulation dans un système DGEBA/diamine aliphatique. De plus, une analyse des produits volatils formés lors de l'oxydation de DGEBA/TTDA pendant 300 h à 110°C a été faite à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand, à l'aide d'une chromatographie à phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC/MS). Les détails expérimentaux associés à la GC/MS sont décrits dans la littérature [161]. Les premiers résultats montrent clairement une prédominance de volatils associés à la dégradation du segment TTDA, autrement dit la partie aliphatique du réseau.

Il est également surprenant d'observer que les pertes de masse de DGEBA/IPDA sont les moins importantes des trois systèmes étudiés alors que ce réseau subit majoritairement des coupures de chaîne pendant l'oxydation. Il semblerait donc que les coupures de chaîne ayant lieu pour une concentration en produit d'oxydation inférieure à 2 mol/kg engendrent des chaînes pendantes. Ceci expliquerait la diminution de température de transition vitreuse mais également la faible formation de volatils. La formation de chaînes pendantes a déjà été évoquées lors de l'étude de la radio-oxydation de réseaux époxy [12] ou encore lors de la thermo-oxydation d'époxys aromatiques [85].

Conclusions sur l'influence de la thermo-oxydation sur les propriétés macromoléculaires

Dans ce chapitre, trois systèmes époxy/diamine ont été étudiés. Le système de référence est composé de DGEBA et d'un durcisseur cyclo-aliphatique (IPDA). Dans les deux autres systèmes, soit le prépolymère époxy (DGEBU) soit le durcisseur (TTDA) ont été remplacés par des structures aliphatiques.

L'évolution des températures de transition vitreuse au cours de l'oxydation montre une diminution de T_g pour le système DGEBA/IPDA. En revanche, une nette augmentation est observée pour DGEBA/TTDA sous air alors que, sous 50 bars d'oxygène, T_g diminue. Sous air, DGEBU/IPDA se caractérise par une diminution de T_g pour de faibles degrés de conversion ([amides] + [carbonyles] inférieur à 3 mol/kg), puis une augmentation de T_g est clairement observée. On peut souligner que sous excès d'oxygène, une diminution de T_g est visible même aux forts degrés de conversion.

Grâce à l'utilisation de l'équation de DiMarzio, il est possible de conclure que l'oxydation de DGEBA/IPDA mène majoritairement à des coupures de chaîne. Dans

le cas de DGEBA/TTDA, le phénomène de coupures de chaîne semble prédominant à 50 bars d'oxygène, notamment à faibles degrés de conversion [amides]+[carbonyles] inférieur à 0,8 mol/l. En revanche, le phénomène de réticulation est prédominant sous air (0,2 bars) et est associé à la recombinaison des radicaux alkyles (P°). En début d'exposition sous air, DGEBU/IPDA subit majoritairement des coupures de chaîne, puis, aux forts degrés de conversion, la réticulation issue de la recombinaison de radicaux alkyles (P°) a lieu. Les résultats expérimentaux majeurs obtenus exposés dans ce chapitre sont présentés dans le Figure 4-4.

Tableau 4-4 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus dans le chapitre 4.

	Changement de prépolymère époxy DGEBU/IPDA	Système référence DGEBA/IPDA	Changement de durcisseur diamine DGEBA/TTDA
Coupures de chaîne prédominant sous air	Oui pour [amide]+[carbonyle] < 3 mol/kg	oui	non
Réticulations prédominant sous air (P°+P°)	Oui pour [amide]+[carbonyle] >3 mol/kg	non	oui
Temps (h) pour atteindre 5% perte de masse à 110°C sous air	230	627	837

Sachant que des coupures de chaîne peuvent être associées à la production de volatils, les données expérimentales de perte de masse pour une oxydation sous air sont présentées dans ce chapitre. Il est intéressant d'observer qu'aux faibles degrés de conversion, un phénomène de coupures de chaîne prédominant n'est pas forcément accompagné de pertes de masse massives (formation de chaînes pendantes). Sachant que la modification de l'architecture du réseau époxy peut expliquer la dégradation des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation [19,49,89,100], il est important de noter qu'un simple suivi de perte de masse est à *priori* insuffisant pour évaluer la stabilité face à l'oxydation d'un réseau époxy. Les évolutions des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation de DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA seront présentées dans le chapitre 5.

Chapitre 5: **Relations structure/propriétés des réseaux époxy/amine thermo-oxydées**

I. Modifications des propriétés mécaniques.....122

I.1. Comportement mécanique (essais de traction) 122

I.2. Comportement viscoélastique (analyse dynamique mécanique DMA) 127

I.3. Discussion.....133

I.4. Conclusions sur l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation d'époxy/amine 138

II. Evolution des propriétés diélectriques 139

II.2. Conclusions de l'évolution des propriétés diélectriques lors de l'oxydation d'époxy/amine 146

III. Discussion sur le choix du critère fin de vie 146

III.1. Perte de masse de 5% 147

III.2. Fragilisation mécanique : déformation à la rupture.....149

III.3. Propriété diélectrique : résistivité volumique.....149

Conclusions sur les relations structures/propriétés des réseaux époxy/amine thermo-oxydés 150

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que la thermo-oxydation des réseaux époxy/amine engendre :

- Au niveau moléculaire : l'apparition d'amides et de carbonyles.
- Au niveau macromoléculaire : formation de coupures et de soudures de chaîne.

Afin de prédire la durée de vie de ces réseaux, il est essentiel d'évaluer et de comprendre en quoi ces modifications affectent les propriétés fonctionnelles de ces systèmes époxy/amine. Dans une première approche, nous souhaitons étudier l'évolution de ces propriétés sur des échantillons oxydés de façon homogène, ce qui permettra ensuite d'appréhender ce qui se passe au niveau de la couche oxydée d'un échantillon épais. Ce chapitre présente donc l'évolution des propriétés mécaniques et électriques de films oxydés à 110°C sous air pour les réseaux DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA.

I. Modifications des propriétés mécaniques

Des essais de traction en quasi-statique et d'analyse dynamique mécanique (DMA) permettent d'évaluer les modifications des propriétés mécaniques des réseaux époxy au cours de leur thermo-oxydation. Cela nous conduira à relier les modifications du module d'Young et de l'allongement à la rupture aux modifications moléculaires et macromoléculaires induites par la thermo-oxydation des réseaux époxy/amine.

I.1. Comportement mécanique (essais de traction)

Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante (23°C) à une vitesse de sollicitation de 1 mm/min (régime quasi-statique).

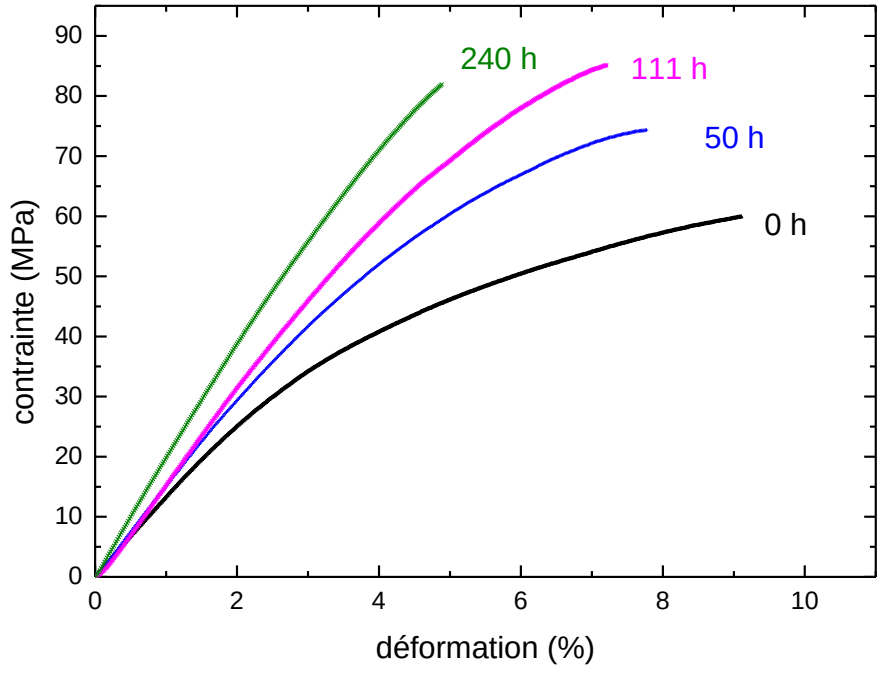
Il est intéressant de noter que les échantillons de DGEBA/IPDA peuvent être découpés jusqu'à 240 h alors que ceux de DGEBA/TTDA peuvent l'être jusqu'à 1346h.

Les courbes de traction de DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA, à différents temps de vieillissement, sont présentées Figure 5-1.

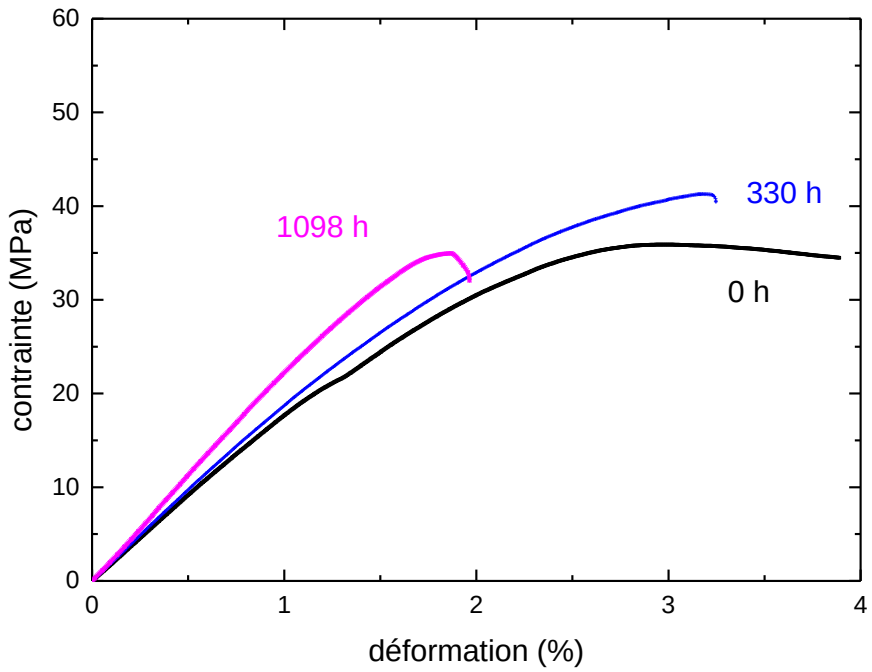
A l'état initial, la courbe de traction de DGEBA/IPDA peut être décrite par un domaine élastique (courbe contrainte-déformation linéaire) jusqu'à 2% de déformation, puis un domaine plastique (comportement non-linéaire) menant à la rupture à 10 % de déformation et une contrainte de 66 MPa. De même, la courbe du réseau DGEBA/TTDA non vieillie présente une partie élastique jusqu'à 2% de déformation, puis la contrainte nominale atteint un maximum correspondant

usuellement au seuil de plasticité (40 MPa) et une partie plastique où la contrainte est presque constante liée à l'apparition d'une striction (de 3 à 5% de déformation). La rupture a lieu à 5% de déformation pour une contrainte de 37 MPa. Il semble donc que lorsque le prépolymère époxy est DGEBA, la déformation plastique est favorisée dans un réseau contenant un durcisseur aliphatique par rapport à un réseau avec un durcisseur cyclo-aliphatique. Pour rappel, les deux systèmes sont réticulés afin d'obtenir une densité de réticulation maximale : 2,35 mol/kg pour DGEBA/IPDA et 2,22 mol/kg pour DGEBA/TTDA.

Au cours de l'oxydation, il apparaît clairement que les réseaux deviennent fragiles, comme en témoigne la diminution de la déformation à la rupture. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young [162].



(a)



(b)

Figure 5-1 : Evolution des courbes de traction de (a) DGEBA/IPDA et (b) DGEBA/TTDA oxydées à 110°C sous air.

Nous avons défini dans le chapitre 3 la concentration de produits d'oxydation (amides et carbonyles) comme étant un traceur d'avancement de l'oxydation au niveau moléculaire. Afin de déterminer les relations structure/propriétés intrinsèques au phénomène d'oxydation, les grandeurs physiques seront présentées en fonction de la concentration des produits d'oxydation. Celles-ci seront valables dans une large gamme de taux d'avancement de l'oxydation (de 0 à 2 mol/l).

En ce qui concerne les variations de contrainte à la rupture (Figure 5-2), on peut noter :

- Une augmentation continue pour DGEBA/IPDA jusqu'à 40% pour 1 mol/kg de produits d'oxydation. Rappelons que ce réseau subit majoritairement des coupures de chaîne et que la température de transition vitreuse du réseau neuve ou oxydée reste largement supérieure à la température des essais mécaniques (23°C).
- Des variations non monotones pour DGEBA/TTDA qui subit majoritairement des réticulations

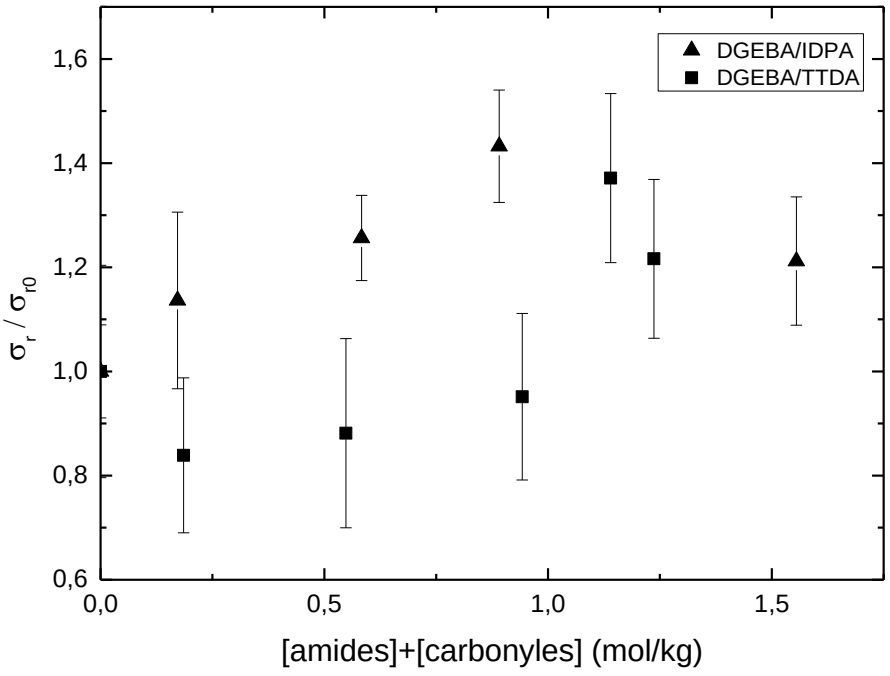


Figure 5-2 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la concentration en produits d'oxydation pour des films fins de DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA vieillis à 110°C sous air.

Le phénomène majeur observé lors de la fragilisation de films époxy/amine au cours de l'oxydation est la diminution de la déformation à la rupture (Figure 5-3). Une chute de 60% de la déformation à la rupture est mesurée pour une concentration en produits d'oxydation de 1,5 mol/kg pour DGEBA/IPDA. La diminution la plus importante observée pour DGEBA/TTDA est de 30% pour 1,2 mol/kg de produits d'oxydation. La réduction de la valeur de déformation à la rupture peut être associée à la modification de l'architecture du réseau, se traduisant par des coupures de chaîne ou des réticulations.

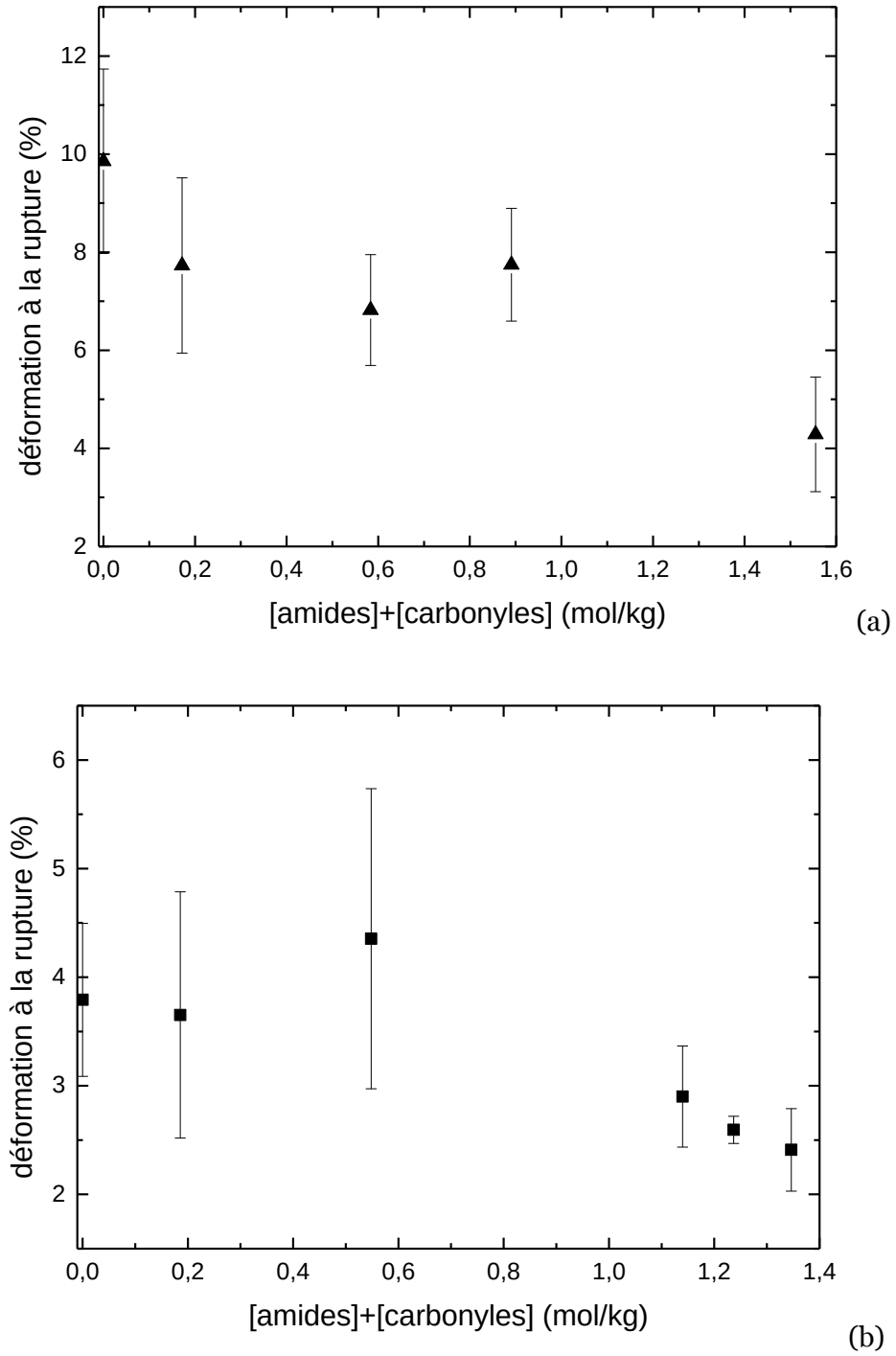
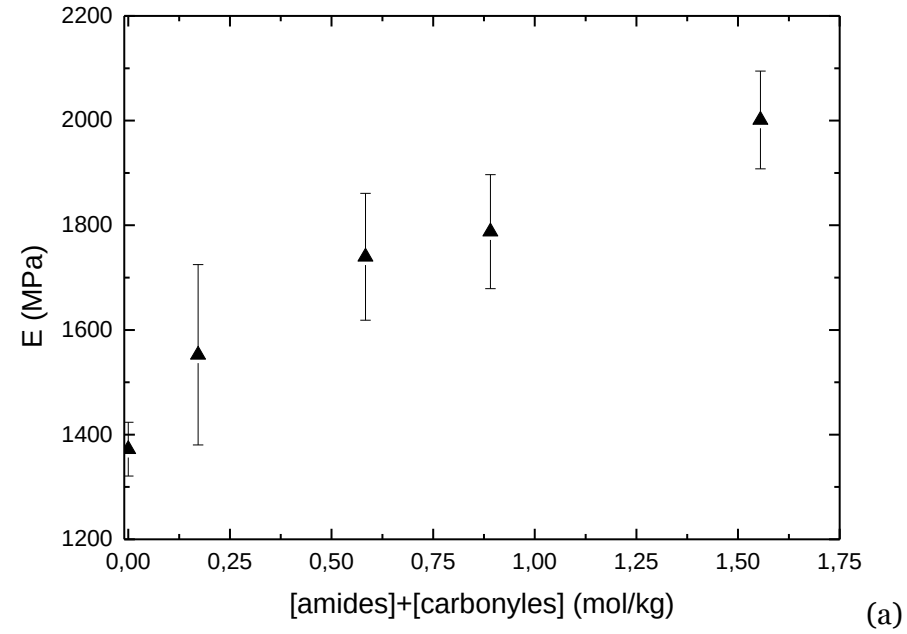


Figure 5-3 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la concentration en produits d'oxydation lors d'une exposition à 110°C sous air pour (a) DGEBA/IPDA et (b) DGEBA/TTDA.

Une augmentation du module d'Young est également observée au cours de la thermo-oxydation des époxy/amine (Figure 5-4). La valeur de module de DGEBA/IPDA augmente de 45% et celle de DGEBA/TTDA augmente de 37%. Ce phénomène a déjà été observé lors de l'oxydation d'époxy/amine, il semble associé à une diminution de la transition β. Ceci est décrit dans la littérature comme le phénomène

d'antiplastification [40,85]. Afin de confirmer les modifications de transition β au cours de l'oxydation, des balayages en températures ont été réalisés en DMA.



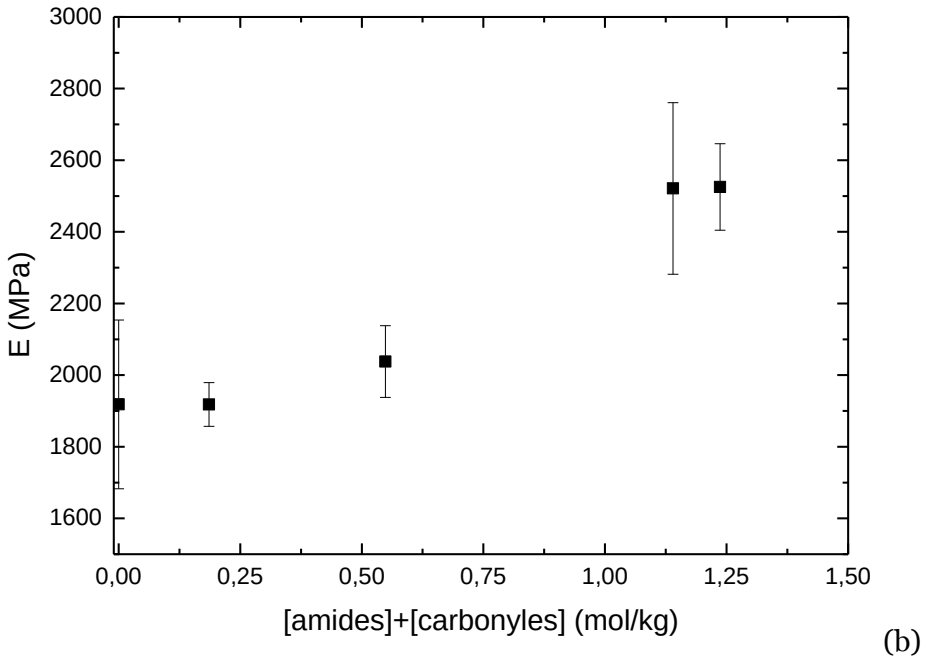


Figure 5-4 : Evolution du module d'Young en fonction de la somme des produits d'oxydation lors d'une exposition à 110°C sous air pour (a) DGEBA/IPDA et (b) DGEBA/TTDA.

I.2. Comportement viscoélastique (analyse dynamique mécanique DMA)

Ces essais ont été effectués à une fréquence de sollicitation de 1 Hz avec une vitesse de chauffe de 2°C/min. Les résultats sont présentés Figure 5-5. Plusieurs transitions peuvent être observées dans ces réseaux.

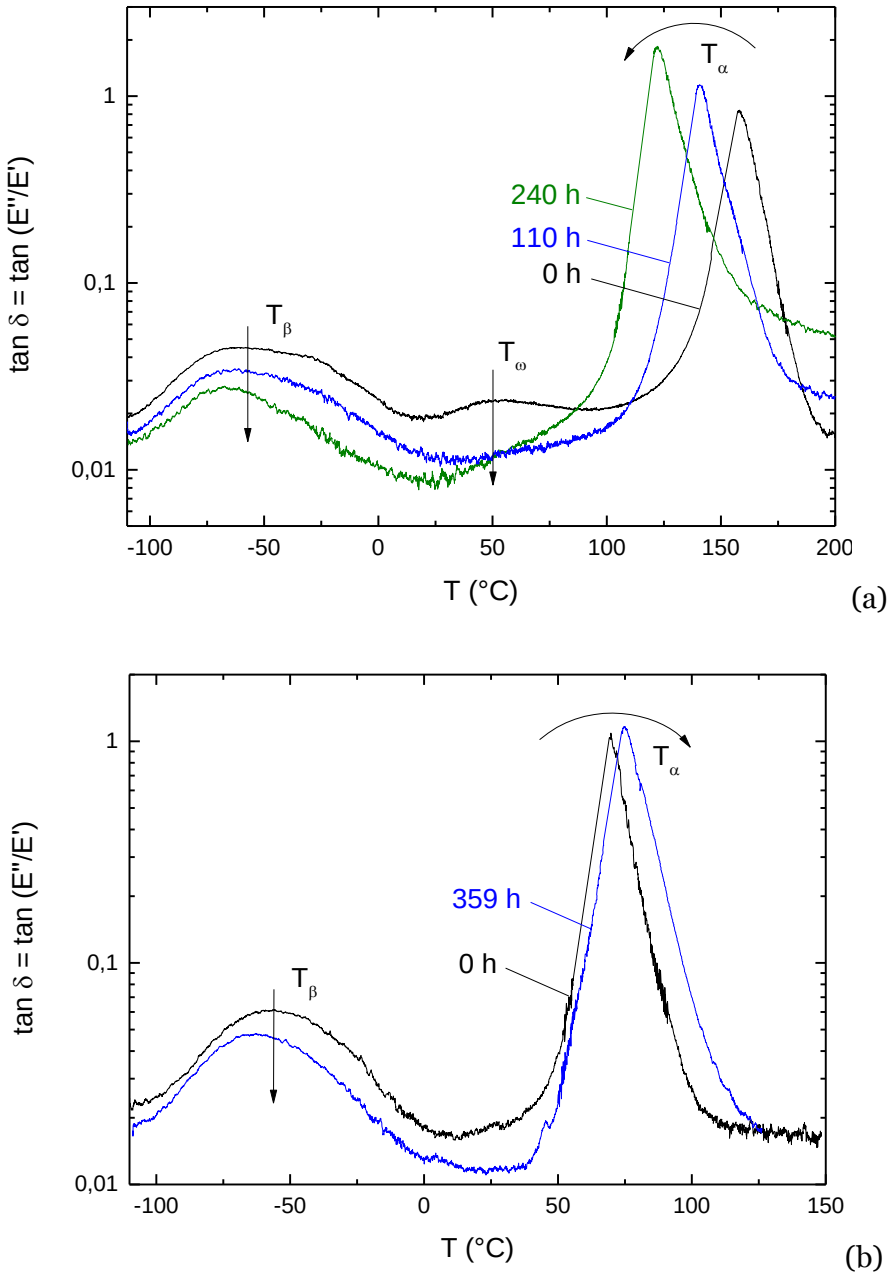


Figure 5-5 : Résultats obtenus en analyse dynamique mécanique (DMA) de films fins de DGEBA/IPDA (a) et DGEBA/TTDA (b) initiaux et vieillis à 110°C sous air.

Elles sont décrites dans l'ordre décroissant de température de sollicitation :

i. La transition α qui est visible à haute température pour les deux systèmes. Cette transition est associée à la relaxation des chaînes lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.
ii. La transition ω qui est uniquement visible à l'état initial de DGEBA/IPDA. L'attribution des mouvements moléculaires associés à cette transition ne fait pas l'unanimité dans la littérature [46]. Ceci sera exposé en détail plus loin.
iii. La transition β est visible pour les deux systèmes et apparaît entre 0°C et -100°C. Elle est attribuée à la mobilité locale de groupements spécifiques des réseaux époxy [24,26].

Une description plus précise de ces transitions et de leur évolution au cours de la thermo-oxydation de réseaux époxy/amine est donnée dans les paragraphes suivants.

I. 2. i. *Evolution de la transition α*

Le maximum de la transition α est observé pour des températures supérieures à 50°C pour les deux réseaux.

La Figure 5-5 (a) montre une diminution de la température T_α est observée avec le décalage de la valeur maximale de tan δ vers les températures inférieures. En revanche, pour le système DGEBA/TTDA, on peut constater une augmentation de la température T_α au cours de l'oxydation.

Sachant que la température de transition vitreuse T_g déterminée en DSC et la T_α illustrent toutes deux le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, nous proposons de comparer les évolutions de T_g et T_α en fonction du temps d'exposition à 110°C sous air (Figure 5-6). L'évolution de ces deux températures est similaire pour chacun des systèmes considérés. Le suivi de T_α confirme donc la prédominance de coupures de chaîne pour DGEBA/IPDA et la prédominance de réticulations pour DGEBA/TTDA (comme nous l'avons montrée dans le chapitre 4).

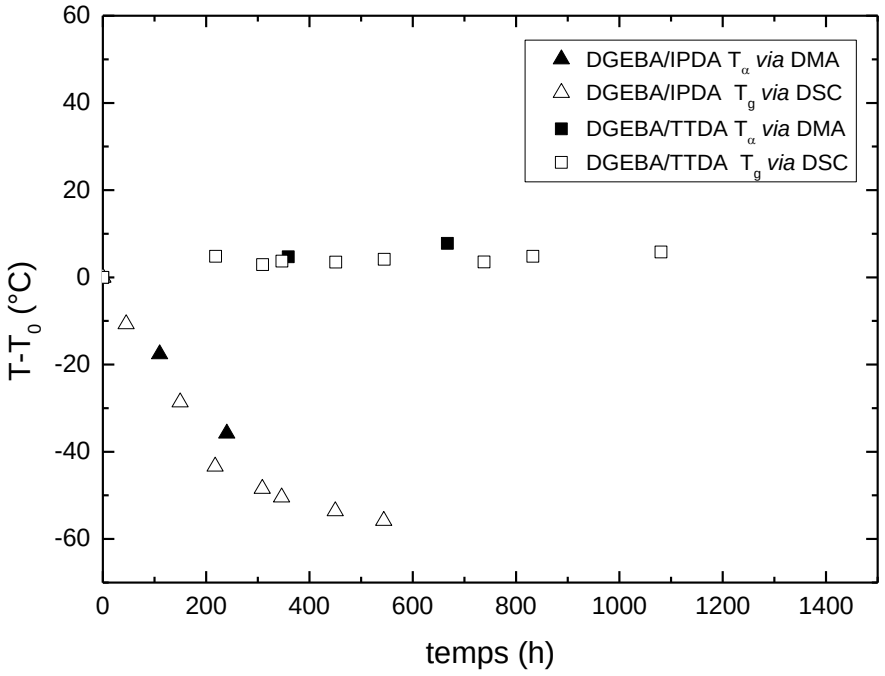


Figure 5-6 : Comparaison des températures de transition vitreuse obtenues en DMA (T_α) et en DSC (T_g) pour des films fins vieillis à 110°C sous air.

I. 2. ii. *Evolution de la transition ω (système DGEBA/IPDA)*

Cette transition est uniquement visible dans le système DGEBA/IPDA à l'état initial. Plusieurs explications peuvent être trouvées dans la littérature quant à l'attribution des mouvements moléculaires à l'origine de cette transition ω. Certains auteurs indiquent que cette transition est visible à cause de la présence d'eau dans le réseau [42,43]. Cependant, dans notre cas les échantillons sont séchés pendant 3 jours en dessiccateur avec du silica gel. Un suivi de masse a été effectué afin de s'assurer que les échantillons sont secs au moment des essais de DMA.

D'autres auteurs associent la transition ω aux mouvements coopératifs de chaînes dans des zones fortement réticulées du réseau [45–47]. Ceci sous-entend une hétérogénéité dans le réseau DGEBA/IPDA à l'état initial. Elle peut être expliquée par l'encombrement stérique qui est différent entre les nœuds de réticulations situés au niveau d'IPDA. Cependant, dans le chapitre 4, nous avons prédit avec une assez bonne précision la valeur de la T_g en s'appuyant sur l'approche développée par DiMarzio. Or cette approche est basée sur l'hypothèse de réseaux homogènes, ce qui selon nous réfute ce scénario d'hétérogénéité des réseaux.

La dernière hypothèse est que cette transition peut également être attribuée aux mouvements moléculaires de la partie cyclo-aliphatique de IPDA [33,163]. Le fait que

cette transition disparaisse au cours de l'oxydation pourrait alors être dû au phénomène de coupures statistiques de chaînes (prédominant dans DGEBA/IPDA sous air) affectant les cycles cyclo-aliphatiques d'IPDA. Ceci a déjà été observé par Musto et al [46] lors de la photo-oxydation de réseaux époxy et serait cohérent avec le mécanisme proposé Figure 4-6 (b).

I. 2. iii. ***Evolution de la transition β***

Les évolutions de la transition β au cours de l'oxydation des deux systèmes sont présentées Figure 5-7. Le maximum de cette transition est observée entre -50°C et -70°C et son amplitude diminue clairement au cours de l'oxydation des réseaux époxy/amine. On note un déplacement du pic vers des températures inférieures pour DGEBA/TTDA, la température au maximum du pic de β diminuant de 10°C après une exposition de 667 h. Ce décalage de la température de la transition β n'est pas si net pour DGEBA/IPDA, système qui présente en revanche un changement notable en ce qui concerne la forme du pic.

L'observation de cette transition permet, entre autre, d'évaluer la flexibilité des réseaux époxy/amine [30,49]. On peut signaler que l'amplitude de la β du système DGEBA/TTDA est plus grande que celle de DGEBA/IPDA. Ceci est en accord avec le fait que l'utilisation d'un durcisseur aliphatique (TTDA) offre une plus grande flexibilité dynamique (expérimentalement observée par une faible T_g) au réseau époxy qu'un durcisseur cyclo-aliphatique (IPDA). Les mouvements moléculaires attribués à la transition β sont des mouvements locaux situés notamment au niveau de la partie hydroxyether (-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-)[26,31,32]. La diminution en amplitude de la transition β peut être associée à la consommation des groupements hydroxyethers pendant la thermo-oxydation des époxys. En effet, il a été montré que les CH_2 en position α d'un oxygène sont des sites oxydables pouvant former des carbonyles [12,80,81]. Les courbes cinétiques de formation de ces espèces, présentées chapitre 3, prouvent l'apparition de carbonyles, provenant de la consommation du groupement (-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-), et par conséquent la diminution des mouvements moléculaires qui y sont associés.

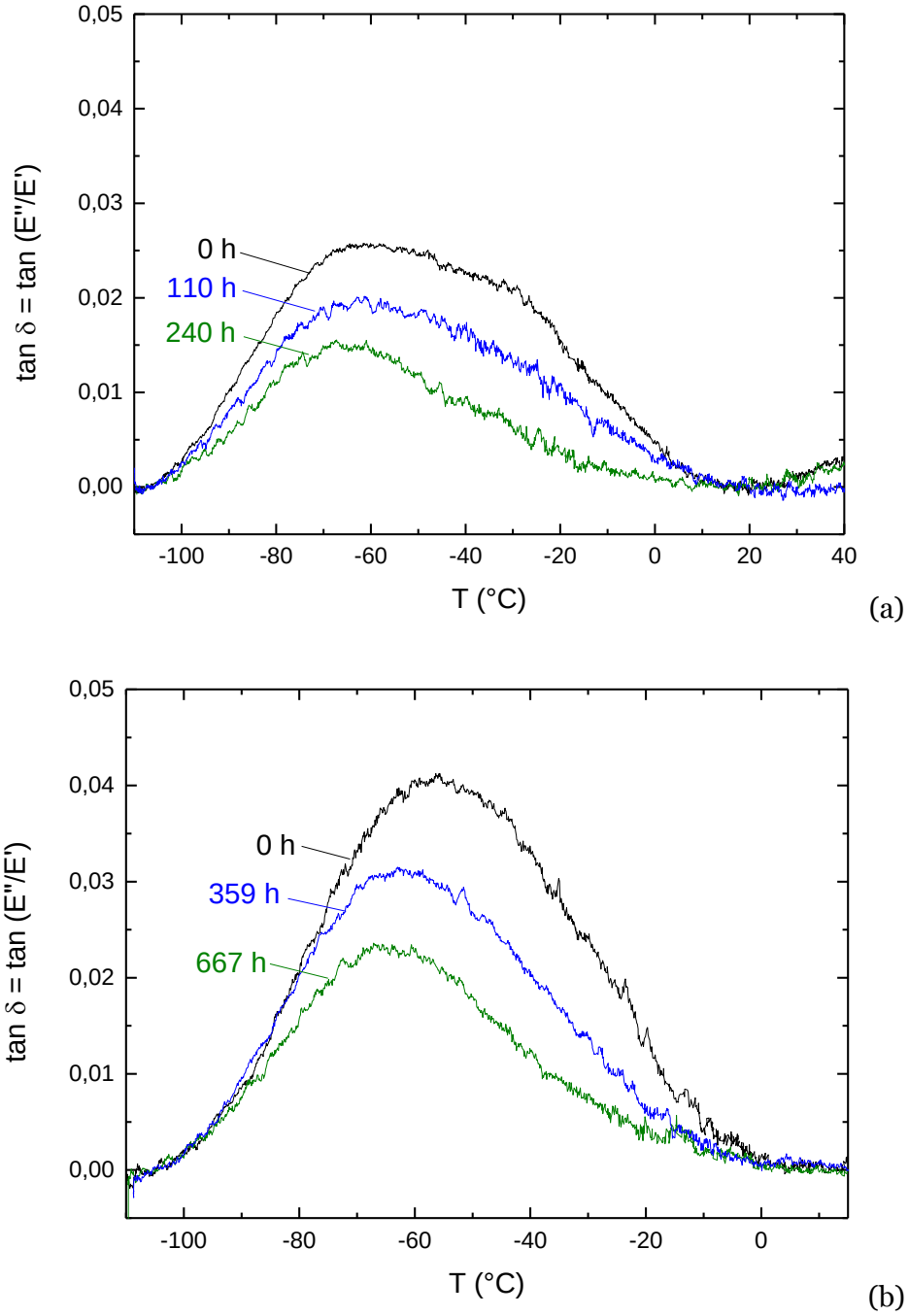


Figure 5-7 : Evolution de la transition β au cours de l'oxydation à 110°C sous air de (a) DGEBA/IPDA et (b) DGEBA/TTDA.

Les essais mécaniques statiques et dynamiques permettent de comprendre les relations existant entre les propriétés mécaniques macroscopiques (propriétés à la rupture) et l'architecture moléculaire (mesurée par DMA) des deux réseaux époxy/amine considérés dans cette thèse. Dans la partie suivante, nous allons donc discuter de ces relations à travers les phénomènes d'antiplastification et de fragilisation.

I.3. Discussion

I. 3. i. *Phénomène d'anti-plastification*

Le terme anti-plastification est utilisé pour décrire le phénomène qui associe augmentation de module d'Young (entre T_β et T_α) avec la diminution de la température de transition vitreuse (T_g ou T_α) [28,35,164]. Il semble que l'augmentation de module soit liée à la diminution de mobilité locale, observée par une diminution de l'amplitude de la transition β [40]. Les mouvements moléculaires de la transition β sont connus pour initier la plasticité dans les réseaux. Lorsque ces mouvements diminuent, un des mécanismes de déformation liés à la plasticité est défavorisé.

Comme expliqué précédemment, la diminution de l'intensité de la transition β est attribuée à la consommation des groupements (-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-) par le phénomène d'oxydation. Il est cependant notable que l'on observe l'augmentation de module, due à l'anti-plastification, plus nettement dans DGEBA/IPDA que dans DGEBA/TTDA (Figure 5-4). Ceci peut être partiellement expliqué par la concentration en groupements (-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-) qui est sensiblement plus haute pour DGEBA/IPDA (4,7 mol/kg) que pour DGEBA/TTDA (4,4 mol/kg).

De plus, la présence de chaînes pendantes créées lors de l'oxydation semble également jouer un rôle dans le phénomène d'antiplastification, ceci ayant d'ailleurs été montré dans le travail de Rasoldier et al [85]. Afin d'expliquer la différence d'augmentation de module dans les deux systèmes considérés, il faudrait pouvoir quantifier la quantité de chaînes pendantes formée lors de l'oxydation des époxy/amine, ce qui est difficile. Les résultat obtenus semblent montrer que l'influence des chaînes pendantes sur l'antiplastification est plus importante dans un réseau peu flexible (DGEBA/IPDA ou DGEBA/DDS [85]) que dans un réseau flexible (DGEBA/TTDA).

I. 3. ii. *Fragilisation en fonction de l'architecture du réseau époxy/amine*

Les relations structure/propriétés à la rupture pour les époxys à l'état vitreux ont fait l'objet de nombreuses études dans la littérature depuis les années 70 [19,33,50,51,140,165,166]. Cependant, la diversité des systèmes et les difficultés à mettre en évidence les mécanismes de déformation plastique en pointe de fissure font qu'il n'existe pas encore de consensus sur ces relations. Il est évident que si l'on souhaite réaliser des liens entre les modifications macromoléculaires au cours de l'oxydation et la chute

des propriétés à la rupture, de telles relations sont nécessaires. Afin de discuter nos résultats expérimentaux et ainsi identifier le ou les paramètres structuraux pertinents, nous nous proposons de rappeler les différentes approches proposées dans la littérature.

Un des critères de fin de vie des réseaux époxy/amine considérés dans cette étude est l'apparition de fissures en surface d'un échantillon épais. De plus, du point de vue mécanique, la détermination de propriétés à la rupture intrinsèques nécessite de développer des essais de mécanique à la rupture mettant en jeu des éprouvettes entaillées. Ces essais permettent de déterminer des grandeurs caractérisant la ténacité en mode I du polymère par exemple, le taux d'énergie libérée lors de la rupture (G_{IC}) ou le facteur d'intensité des contraintes (K_{IC}). Toutefois, en pointe de fissure, une plasticité confinée est observée, permettant de se placer dans le cadre de la mécanique classique de la rupture. Ces essais sont parfaitement adaptés aux réseaux époxy, mais doivent être réalisés sur des éprouvettes épaisses, alors que l'oxydation n'est homogène que dans des films relativement minces (de l'ordre de 70 µm). Nous avons donc été contraints de nous limiter à réaliser des essais mécaniques en traction uniaxiale.

Afin de discuter des résultats obtenus en relation avec les données issues de la littérature [140,165], nous considérerons que la variation de déformation plastique peut être corrélée à la ténacité (résistance à la fissuration) mesurée sur une éprouvette entaillée. Autrement dit, on fera l'hypothèse que les modifications de propriétés à la rupture observées lors de l'oxydation se traduisent d'une façon similaire à des variations de la déformation plastique (ε_p) ou de G_{IC} ou K_{IC}. Cette hypothèse est sans doute raisonnable du fait que les valeurs de G_{IC} ou K_{IC} dans les époxys sont essentiellement gouvernées par la taille de zone plastique [56,140] (« process zone ») se développant en pointe de fissure lors de la sollicitation mécanique de l'éprouvette entaillée. Très récemment, il a été mis en évidence qu'une zone plastique de 7,5 µm se développe en pointe de fissure sur un système époxy proche de ceux considérés ici (DGEBA/IPDA) [166]. Cette configuration peut être décrite par un modèle de plasticité confinée, type Dudgale, d'une façon identique à ce qui a été largement développé dans le cas du mécanisme de craquelure (crazing) dans les thermoplastiques vitreux (PMMA…) :

$$G_{Ic} \propto \delta\, \sigma_y \qquad (43)$$

Avec δ la taille de zone plastique et σ_y la contrainte au seuil.

On comprendra alors que la valeur G_{IC} est pilotée à la fois par la taille de zone plastique et par la contrainte au seuil de plasticité (contrainte vue en pointe de fissure activant la plasticité). Dans le cas d'une fragilisation par oxydation, si la contrainte au seuil n'est que peu modifiée, une chute de G_{IC} sera alors associée à une diminution de la taille de la zone plastique. Dans le cas de la traction uniaxiale, on associera cette fragilisation à une diminution de la déformation à la rupture.

Si la ténacité est pilotée par les mécanismes de déformation plastique, cette dernière est alors associée à la mobilité moléculaire des réseaux époxy. En se basant sur la littérature [56,140,165] traitant des propriétés à la rupture (G_{IC}), différents *scenarios* peuvent expliquer une ténacité élevée :

i. La résine époxy présente une température de transition vitreuse proche de la température de sollicitation mécanique. Sachant que la plasticité de réseaux époxy est d'autant plus grande quand le matériau est proche de sa température de transition vitreuse, la « process zone » est donc plus importante, se traduisant par une meilleure ténacité apparente [140] [167].
ii. Le réseau époxy présente une masse molaire entre nœud élevée (M_c). Cette masse molaire (M_c) peut être modifiée en variant celle des prépolymères époxy ou des durcisseurs amine [54]. Les résultats obtenus semblent montrer une meilleure ténacité pour M_c la plus grande [163]. D'une façon curieuse, l'influence de M_C sur la ténacité suit une relation issue de l'élasticité à l'état caoutchoutique correspondant à la limite de l'extensibilité d'une chaîne initialement sous forme de pelote statistique : $G_{IC} \propto M_C^{1/2}$. Les auteurs [140] en concluent que le polymère dans la zone plastique s'est fortement déformé à l'image d'un élastomère. Autrement dit, la zone plastique a subit une « dévitrification ». On notera cependant que d'autres auteurs ont observé des tendances similaires ou opposées en choisissant de faire varier la valeur de M_C en jouant sur le rapport stœchiométrique ou sur le degré de conversion de la réticulation [140]. Il est sans doute probable que la diversité des résultats disponibles dans la littérature ne facilite pas ici l'établissement d'un consensus autour de relations structure/propriétés à la rupture.
iii. Le réseau époxy présente une transition secondaire (β) intense. En effet, si l'on considère que cette mobilité locale contient « en germe » la mobilité coopérative conduisant à la plastification, une transition β intense et située en dessous de la température de sollicitation doit alors conduire à une capacité de déformation plastique élevée. On notera que cette approche est souvent associée au phénomène d'antiplastification où une augmentation de module liée à la

disparition de la transition β s'accompagne d'une diminution de la déformation à la rupture.

Il est fortement probable que ces différents *scenarios* soient interdépendants. Cependant, on se propose dans la suite de les tester sur nos deux systèmes et leurs évolutions respectives au cours de l'oxydation.

Afin de tester le scénario (i), nous avons tracé la déformation plastique en fonction de T_g-$T_{sollicitation}$, $T_{sollicitation}$ (ici égale à 23°C) étant la température de sollicitation mécanique (Figure 5-8) et T_g la température de transition vitreuse des réseaux évoluant au cours de l'oxydation. Le scénario (i) propose que la déformation plastique soit favorisée pour une faible valeur de T_g-$T_{sollicitation}$. Nous avons en effet vu qu'à l'état initial, le système DGEBA/TTDA présente une déformation plastique significative (plateau sur la courbe contrainte-déformation) alors que dans le cas de DGEBA/IPDA, la déformation plastique est plus difficilement quantifiable. Par ailleurs, la fragilisation de DGEBA/TTDA au cours de l'oxydation est associée à un éloignement de T_g avec la température de sollicitation. Si l'ensemble de ces résultats est cohérent avec ce scénario, les variations de T_g de DGEBA/IPDA l'invalident : la fragilisation est associée à un rapprochement de T_g avec la température de sollicitation.

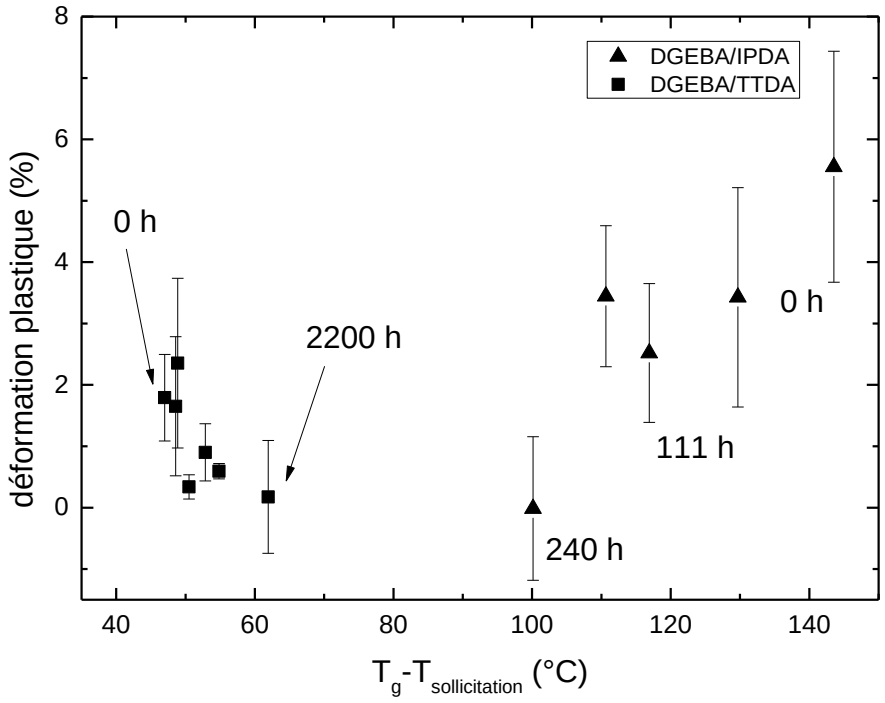


Figure 5-8 : Evolution de la déformation plastique en fonction de T_g-$T_{sollicitation}$ lors de l'oxydation à 110°C sous air de DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA.

Regardons maintenant le deuxième scénario (ii) selon lequel la ténacité (déformation plastique) est proportionnelle à la masse molaire entre nœuds (M_C). Cette masse molaire est calculée grâce à la formule ci-dessous :

$$M_c = \frac{1}{\nu_0 - (3S - 2X)} \qquad (44)$$

Avec ν_o (mol/kg) la concentration en chaînes élastiquement actives à l'état initial et S et X respectivement les concentrations (mol/kg) en coupures et soudures de chaîne.

Pour cela, nous avons tracé dans la Figure 5-9 la déformation plastique en fonction de $M_C^{1/2}$. Ce scénario est compatible pour le système TTDA : la déformation plastique diminue avec M_C et serait donc cohérent avec la relation $G_{IC} \propto M_C^{1/2}$. Cependant, ce scénario n'est pas compatible pour DGEBA/IPDA, en effet, on observe une augmentation de $M_C^{1/2}$ alors que la déformation plastique diminue.

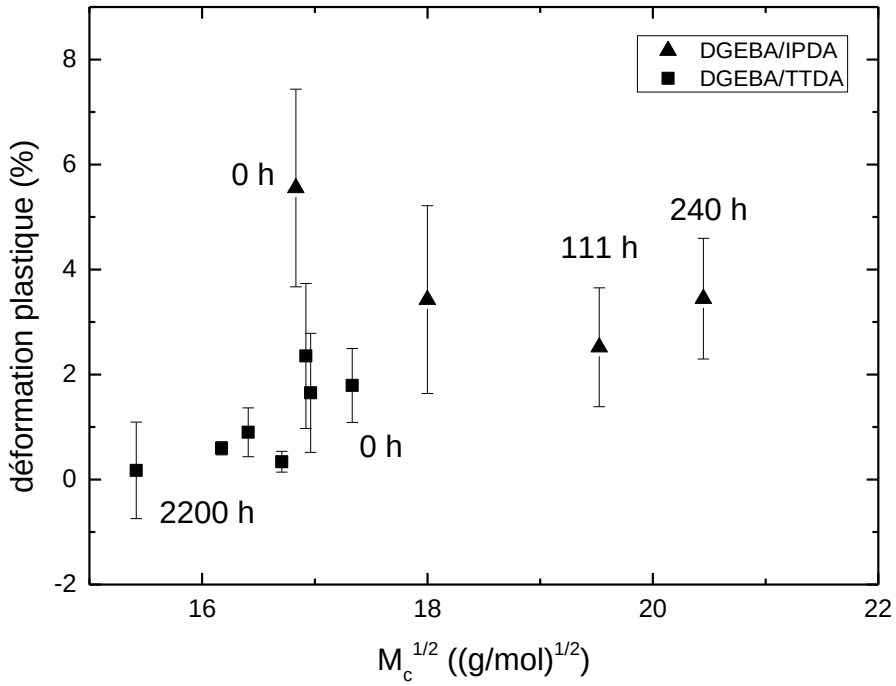


Figure 5-9 : Evolution de la déformation plastique en fonction de la racine carrée de la masse molaire entre nœuds (M_c) lors de l'oxydation à 110°C sous air de DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA.

Le dernier scénario (iii) est associé au fait que les propriétés à la rupture sont gouvernées par la mobilité locale associée à la transition β. La Figure 5-10, ci-dessous reporte la déformation plastique en fonction de l'intensité (l'aire) de la transition β. On observe que la déformation plastique diminue avec l'aire de la transition β. Ce scénario apparaît donc valable pour décrire non seulement la fragilisation de DGEBA/TTDA mais aussi, et surtout, la fragilisation de DGEBA/IPDA.

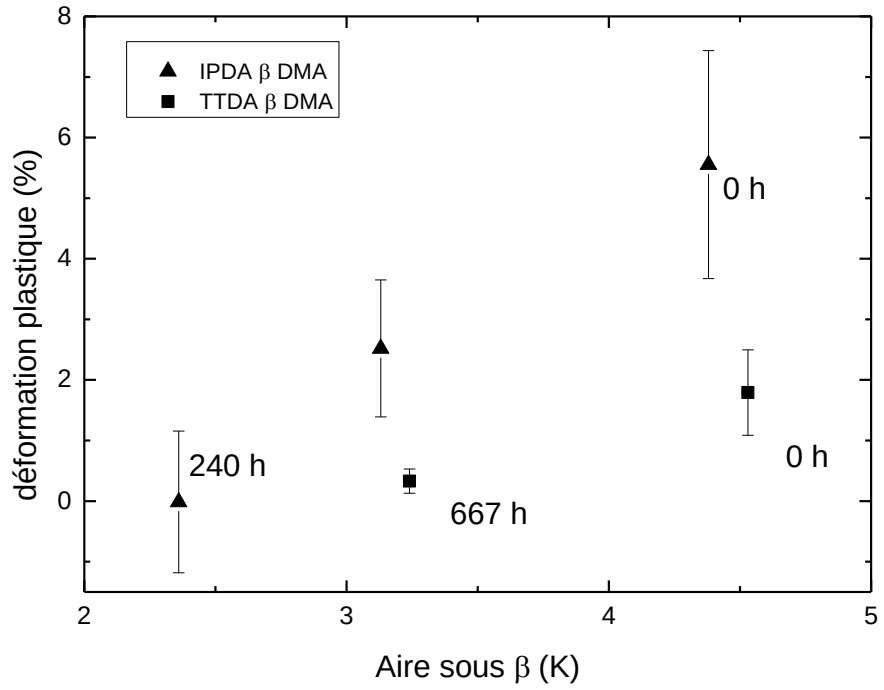


Figure 5-10 : Evolution de la déformation plastique en fonction de l'aire sous le pic de la transition β lors de l'oxydation à 110°C sous air de DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA.

En conclusion, si la fragilisation de DGEBA/IPDA apparaît comme uniquement gouvernée par la disparition de la transition β, ce qui est cohérent avec le processus d'anti-plastification conduisant à l'augmentation de module, la fragilisation de DGEBA/TTDA suit la relation issue de l'élasticité caoutchoutique $G_{IC} \propto M_C^{1/2,}$ ce qui est cohérent avec le fait que la plasticité ici développée nécessite des mouvements coopératifs (T_g proche de la température de sollicitation).

I.4. Conclusions sur l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation d'époxy/amine

Le critère de fin de vie mécanique considéré dans cette étude est l'apparition de fissures en surface des échantillons époxy/amine. De plus, la caractérisation des propriétés mécaniques intrinsèques est habituellement obtenue à l'aide d'essais de propagation de fissures (ténacité). Ces essais nécessitent l'utilisation de matériaux épais, ce qui est difficilement conciliable dans le cas de la caractérisation de matériaux oxydés de façon homogène.

Nous avons donc étudié l'oxydation de films de 100 µm de réseaux époxy/amine. Ces échantillons deviennent fragiles, comme le montrent la diminution de la déformation à la rupture et l'augmentation de module d'Young mesurées lors d'essais de traction

uniaxiale. Grâce aux essais mécaniques dynamiques, une relation entre l'architecture du réseau et les propriétés macroscopiques mécaniques a pu être faite.

L'augmentation du module est associée au phénomène d'anti-plastification qui, lui, est expliqué par une diminution de la transition β provenant de la consommation des groupements hydroxyether lors de l'oxydation des réseaux époxy.

La ténacité des réseaux époxy/amine peut être reliée à la plasticité des échantillons oxydés. Les relations plasticité/structure des réseaux ont été discutées suivant trois approches. Il semble que seule une diminution de l'intensité de la transition β puisse expliquer la diminution de déformation plastique de DGEBA/IPDA. En revanche, la fragilisation de DGEBA/TTDA semble suivre la relation $G_{IC} \propto M_C^{1/2}$, ce qui pourrait indiquer que la plasticité mise en jeu implique des mouvements coopératifs des chaînes.

Les propriétés isolantes électriques des réseaux époxy font de cette famille de matériaux un choix intéressant pour des applications électroniques. Mais comment ces propriétés évoluent-elles en fonction de la thermo-oxydation ? C'est ce qui est présenté dans le paragraphe suivant.

II. Evolution des propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques des polymères dépendent du nombre de dipôles et de leurs moments dipolaires contenus dans ces polymères ainsi que de leur mobilité, autrement dit de leur capacité à s'orienter dans la direction du champ électrique appliqué. Pendant cette thèse, nous avons choisi de suivre les propriétés diélectriques lors de l'oxydation de DGEBA/TTDA et de DGEBA/IPDA. L'oxydation des réseaux engendre la formation de groupements polaires (amides et carbonyles) et des modifications de mobilité moléculaire. La différence majeure entre ces deux réseaux réside dans le fait que la mobilité moléculaire diminue lors de l'oxydation de DGEBA/TTDA et augmente pour DGEBA/IPDA.

Les propriétés diélectriques de ces réseaux ont été évaluées grâce à des mesures de spectroscopie diélectrique (BDS) réalisées au laboratoire LECAP de l'université de Rouen.

Ces mesures ont été faites sur des films d'épaisseur inférieure à 100 µm maintenus entre deux électrodes parallèles plates, sous une tension de 1 V AC et un balayage en fréquence de 10^{-1} à 2.10^6 Hz à différents isothermes :

- DGEBA/TTDA : de -100°C à T_g-5°C par pas de 10°C puis par pas de 1°C jusqu'à T_g + 50°C.
- DGEBA/IPDA : de -100°C à T_g-5°C par pas de 10°C puis par pas de 2°C jusqu'à T_g + 50°C.

Lors du passage de la transition vitreuse, le changement de mobilité moléculaire va permettre aux dipôles de s'orienter plus facilement, ce qui se traduira par une augmentation de la constante diélectrique [168]. Dans la mesure où le vieillissement oxydant va modifier la T_g des réseaux époxy, on espère que les mesures BDS permettront d'observer les variations de mobilité moléculaire lors de l'oxydation.

II. 1. i. *Evaluation de la mobilité moléculaire*

Les résultats BDS sont présentés en courbes 3D (Figure 5-11) et permettent d'observer l'évolution de l'indice de perte (ε") en fonction de la température et de la fréquence. Les différents pics observés peuvent être attribués aux transitions β et α.

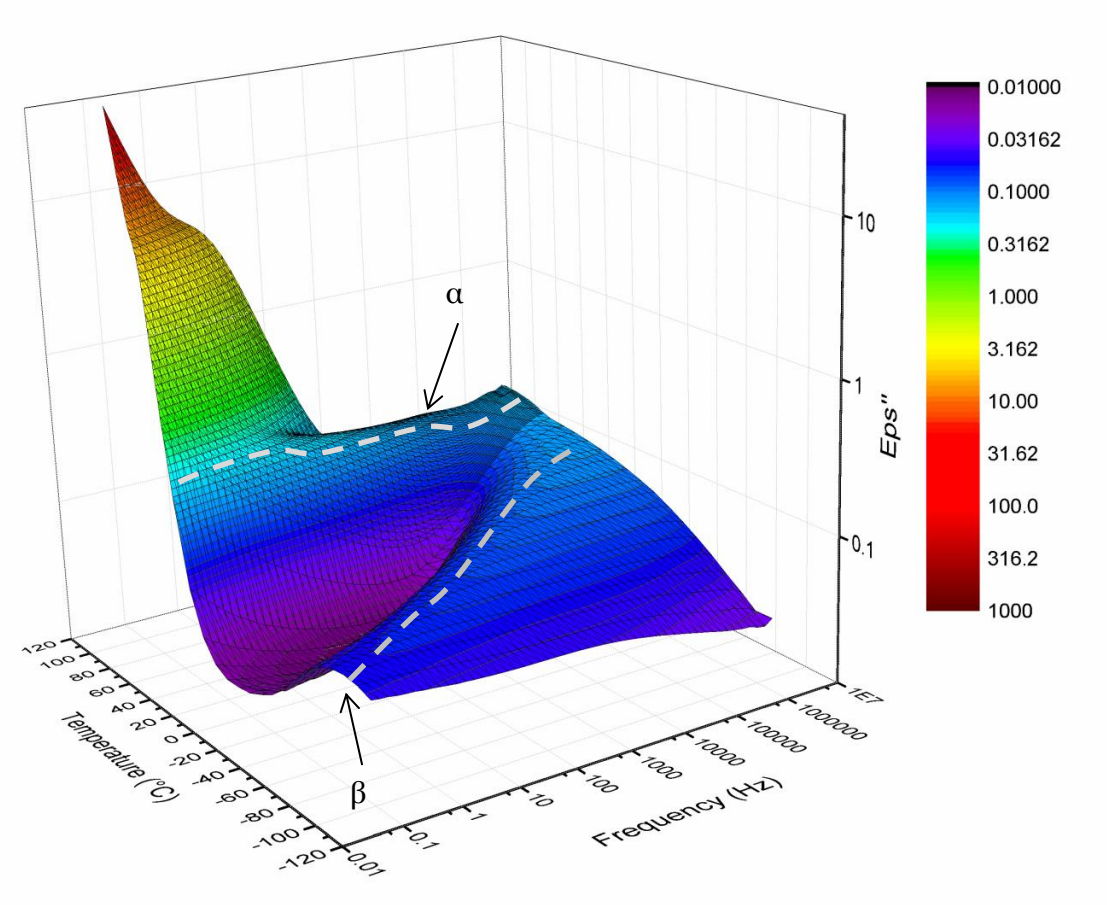
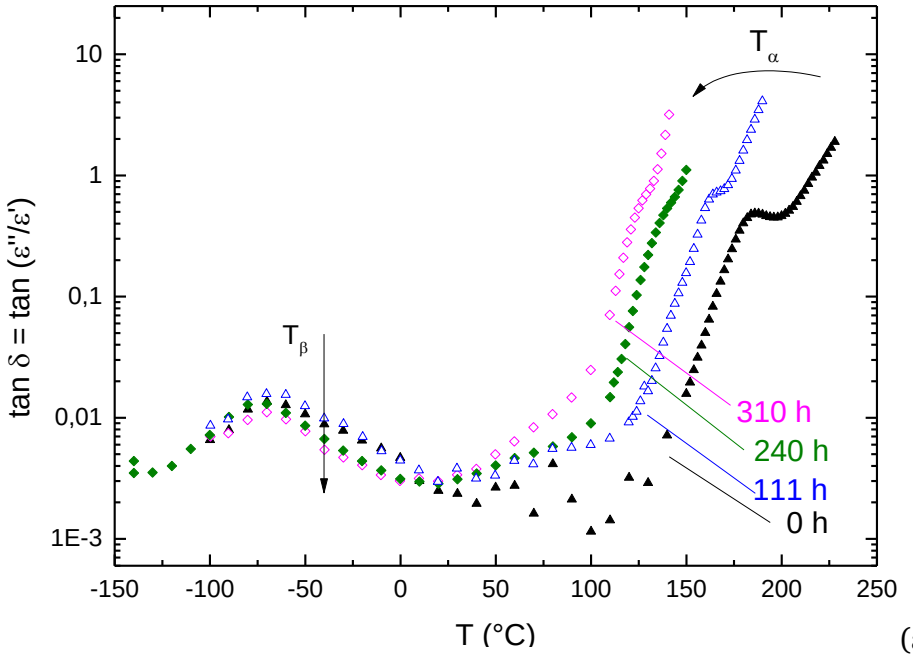


Figure 5-11 : Spectre BDS du réseau DGEBA/TTDA non vieillie

Le ratio de l'indice de perte (ε") sur la constante diélectrique (ε') : tan δ = ε"/ε' est tracé en fonction de la température pour différents temps de vieillissement. La Figure 5-12 (a) montre l'évolution de tan δ en fonction de la température (-100 à +250°C) pour les réseaux DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA.

On observe la transition β vers -70°C pour le réseau DGEBA/IPDA. La température associée au maximum du pic de cette transition ne semble pas évoluer au cours de l'oxydation. En revanche, il est possible d'observer une légère diminution de l'amplitude de cette transition, ce qui est en accord avec les résultats de DMA. Pour le réseau DGEBA/TTDA, le pic est un peu plus large et la température du maximum de ce pic diminue au cours de l'oxydation. En effet, elle passe de -70°C sur un échantillon non vieilli à -60°C dès 359 h d'exposition à 110°C. Encore une fois, l'amplitude du pic diminue au cours de l'oxydation. Tout comme en DMA, la transition β est associée à la mobilité moléculaire de groupements locaux, notamment la partie hydroxyether [169,170], ou des groupements phényles contenus dans le segment DGEBA[171]. Comme discuté précédemment, la diminution du pic de la transition β est expliquée par la consommation des groupements hydroxyether lors de l'oxydation des réseaux époxy/amine.



(a)

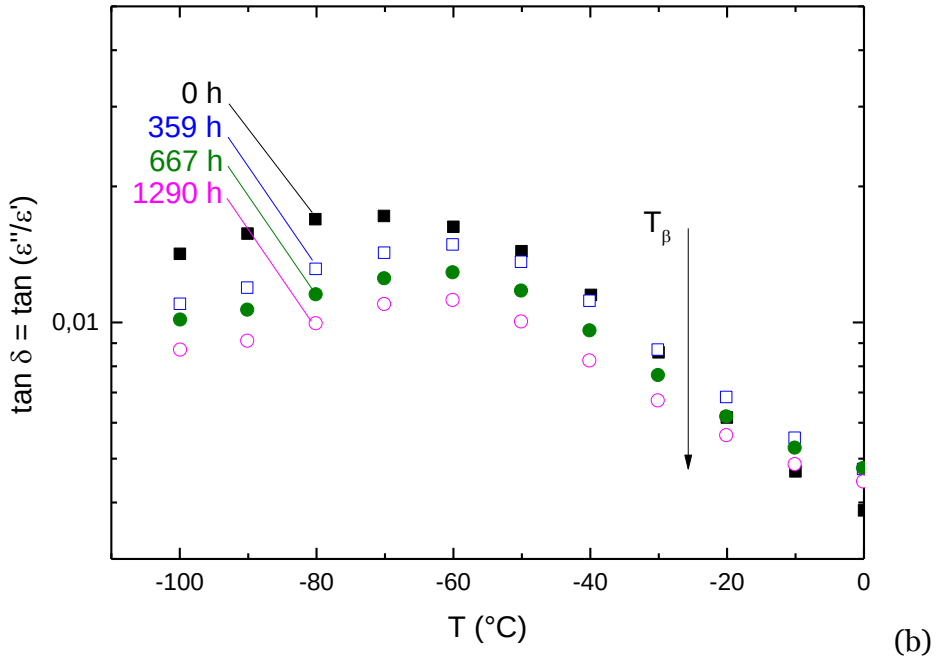


Figure 5-12 : Evolution des transitions β et α à une fréquence de sollicitation de 1Hz lors de l'oxydation à 110°C sous air de (a) DGEBA/IPDA (b) DGEBA/TTDA.

Dans DGEBA/IPDA, la diminution de la température de la transition α (T_α) est en accord avec ce qui est observé en DMA (Figure 5-5) et en DSC avec l'évolution de la température de transition vitreuse (chapitre 4). Ceci traduit une augmentation de la mobilité moléculaire du réseau DGEBA/IPDA, expliquée par un phénomène de coupures de chaîne prédominant lors de l'oxydation de ce réseau. Afin de comparer les différentes techniques d'analyse permettant de suivre l'évolution de la mobilité moléculaire d'époxy/amine au cours de l'oxydation, les variations de T_g et T_α (*via* DMA et BDS) sont superposées Figure 5-13. Il est intéressant de noter une diminution du même ordre de grandeur de la T_g et de T_α quelle que soit la technique de caractérisation utilisée. L'augmentation de mobilité moléculaire semble donc avérée lors de l'oxydation de DGEBA/IPDA.

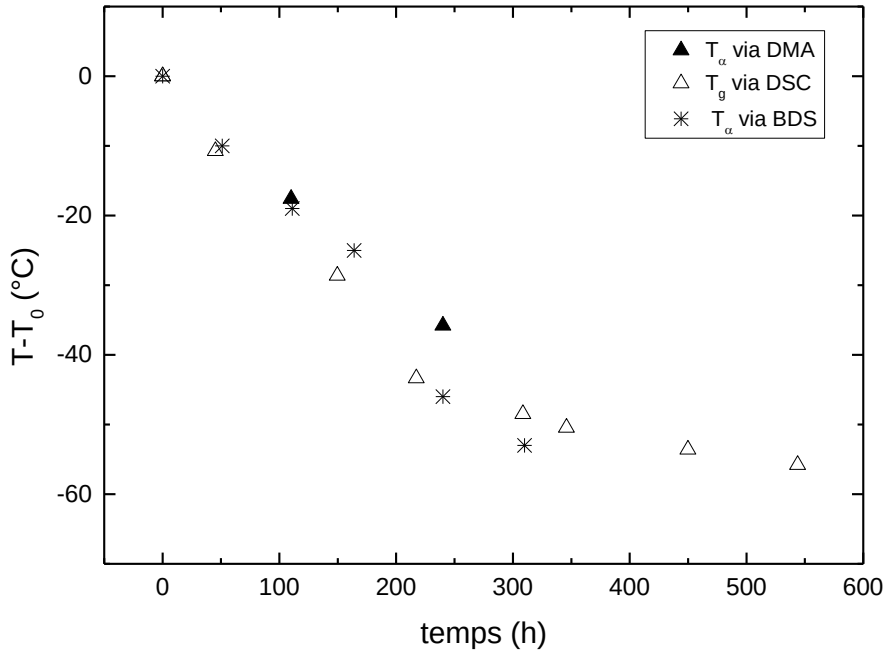


Figure 5-13 : Comparaison des températures de transition vitreuse déterminées en DMA et BDS (T_α) et DSC (T_g) pour le réseau DGEBA/IPDA oxydée à 110C° sous air.

Pour le système DGEBA/TTDA, la DMA et la DSC indiquent que T_α et T_g augmentent. T_α, détectée par BDS, suit probablement la même tendance. Cependant, le pic α se confond très vite avec le pic de conductivité si bien que l'on ne peut pas réellement employer cette technique pour suivre cette transition.

II. 1. ii. ***Résistivité volumique***

La résistivité volumique est une grandeur intrinsèque au matériau qui traduit sa capacité à s'opposer au passage d'un courant électrique. Les polymères isolants comme les réseaux époxy deviennent de mauvais isolants électriques lorsque les dipôles s'orientent dans la direction du champ électrique. Le polymère peut devenir d'autant plus conducteur que le nombre de dipôles augmente et/ou que la mobilité moléculaire est modifiée, permettant une orientation plus facile des dipôles. Nous nous proposons donc d'évaluer l'impact de ces deux caractéristiques en fonction de l'évolution de la résistivité volumique.

Les Figure 5-14 et Figure 5-15 présentent l'évolution de la résistivité volumique de DGEBA/IPDA et de DGEBA/TTDA à basse fréquence (0,1 Hz) permettant au maximum de dipôles de s'orienter, à différentes températures :

- T_g + 40°C : les échantillons sont à l'état caoutchoutique pendant l'essai BDS.
- 20°C : les échantillons sont à l'état vitreux pendant l'essai BDS.

L'influence de la concentration en produits d'oxydation est exposée Figure 5-14. Ces produits sont polaires. En effet, leur greffage sur les réseaux époxy/amine considérés engendre une augmentation de moment dipolaire des UCR de 30%. Cette évaluation a été faite grâce à la relation donnée par Van Krevlen[172,173] en considérant uniquement le greffage des carbonyles au niveau des sites oxydables CH et CH_2 en position α d'un oxygène. La contribution de chacun des groupements constituant les UCR a été déterminée *via* des données issues de la littérature [172,173].

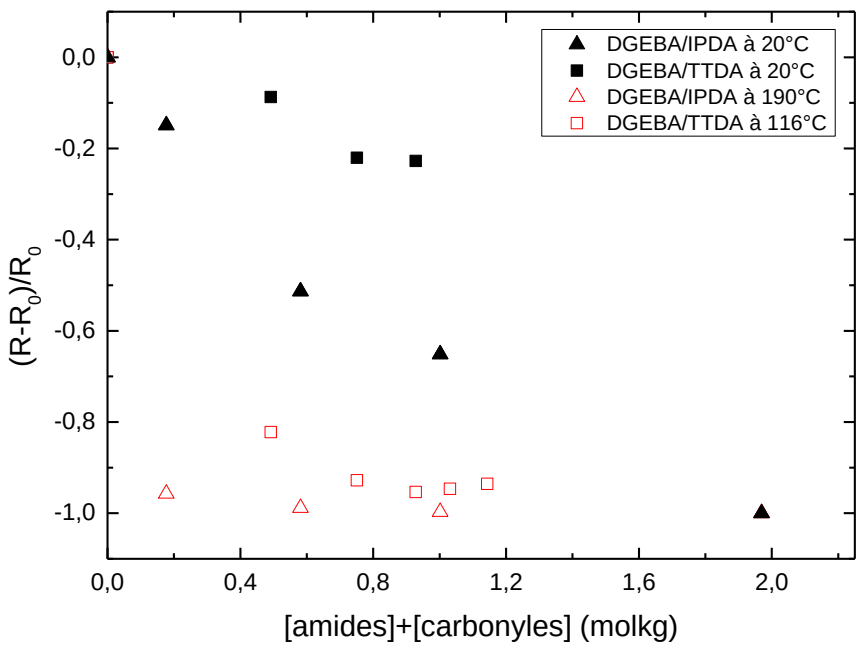


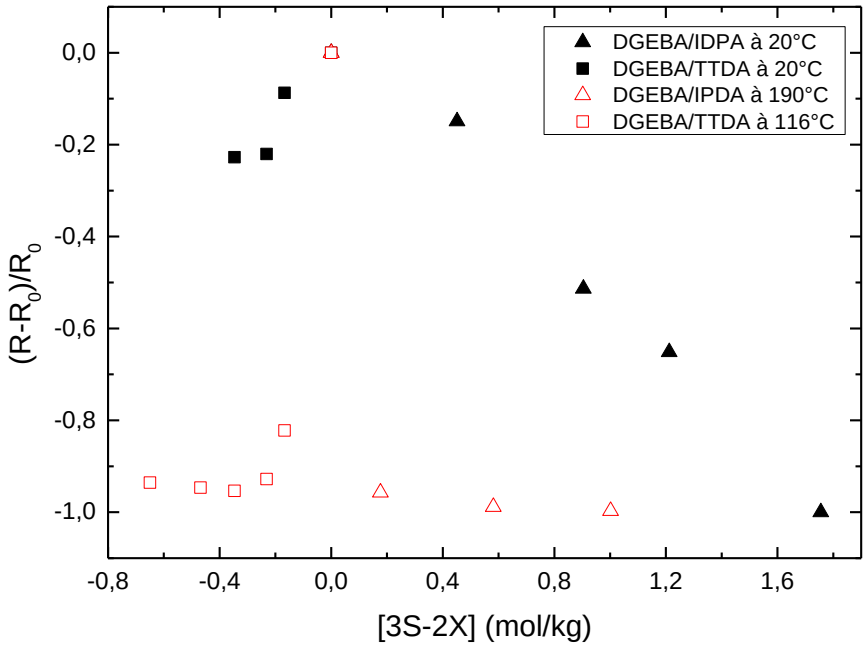
Figure 5-14 : Evolution de la résistivité volumique (R) à 0,1 Hz de DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA à l'état vitreux (20°C) et à l'état caoutchoutique (116°C et 190°C) en fonction de la concentration en produits d'oxydation. R_0 est la valeur de résistivité volumique à l'état initial.

La Figure 5-14 permet les commentaires suivant :

- A l'état vitreux (symboles pleins) on observe clairement une chute de la résistivité de DGEBA/IPDA. Pour des concentrations en produits d'oxydation similaire, la diminution de la résistivité de DGEBA/TTDA est moins sévère.
- A l'état caoutchoutique (symboles creux), l'évolution de la résistivité des deux réseaux semble similaire : une chute dramatique pour une concentration de

0,2 mol/kg pour DGEBA/IPDA et pour 0,6 mol/kg pour DGEBA/TTDA, puis la résistivité reste constante.

La différence de comportement diélectrique à l'état vitreux des deux systèmes ne peut donc pas être uniquement expliquée par la concentration en groupements polaires.



(b)

Figure 5-15 : Evolution de la résistivité volumique (R) à 0,1 Hz de DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA à l'état vitreux (20°C) et à l'état caoutchoutique (116°C et 190°C) en fonction (a) de la concentration en produits d'oxydation et en fonction (b) des coupures de chaîne (S) et réticulation (X). R_0 est la valeur de résistivité volumique à l'état initial.

La Figure 5-15 permet de considérer l'influence de la mobilité moléculaire sur l'évolution de la résistivité. En comparant les deux réseaux à l'état vitreux (symboles pleins), on comprend mieux le comportement de DGEBA/IPDA. En effet, ce réseau subit majoritairement des coupures de chaîne lors de son oxydation. Ainsi, la mobilité moléculaire de ce réseau augmente fortement. Ceci se traduit par une orientation des dipôles fortement facilitée, ce qui explique la forte diminution de la résistivité volumique. En revanche, la réticulation est prédominante lors de l'oxydation de DGEBA/TTDA. Ainsi, bien que l'augmentation de groupements polaires soit similaire pour les deux réseaux (jusqu'à 1 mol/kg), la résistivité volumique varie moins à l'état vitreux.

L'influence de la concentration en groupements polaires est clairement visible en observant les courbes à l'état caoutchoutique (symboles creux dans les Figure 5-15 et Figure 5-14). En effet, qu'importe la concentration en coupures et soudures de chaîne, à concentration en produits d'oxydation fixe (par exemple 1mol/kg), la valeur de la

variation de résistivité volumique est la même pour les deux systèmes. En revanche, l'influence de la mobilité moléculaire semble plus visible à l'état caoutchoutique.

Pour conclure, l'évolution des propriétés diélectriques au cours de l'oxydation de réseaux époxy semble majoritairement influencée par l'évolution de la mobilité moléculaire, ce qui est en accord avec les travaux publiés antérieurement [60,174]. L'évolution de la concentration en groupements polaires (produits d'oxydation dans notre cas) n'est cependant pas négligeable, en particulier pour des utilisations à l'état caoutchoutique.

II.2. Conclusions de l'évolution des propriétés diélectriques lors de l'oxydation d'époxy/amine

L'oxydation des réseaux DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA se distingue notamment par les conséquences au niveau macromoléculaire. L'oxydation de DGEBA/IPDA mène majoritairement à des coupures de chaîne alors que l'oxydation de DGEBA/TTDA mène à de la réticulation. Les essais de spectroscopie diélectrique (BDS) ont permis de confirmer ces hypothèses. Ils ont également permis d'évaluer les évolutions de résistivité volumique au cours de l'oxydation. Cette grandeur est modifiée en fonction de la concentration en groupements polaires et de leur mobilité (possibilité de s'orienter dans la direction du champ électrique appliqué). Au vu des résultats expérimentaux obtenus en comparant les deux systèmes DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA, il apparaît que la résistivité à l'état vitreux est gouvernée essentiellement par la mobilité moléculaire et non pas par une augmentation du nombre de groupements polaires induite par l'oxydation.

III. Discussion sur le choix du critère fin de vie

La durée de vie d'un matériau est définie comme étant la période pendant laquelle ce matériau remplit correctement ses fonctions. A partir du moment où ce matériau atteint son critère de fin de vie, il est considéré comme inutilisable. Le choix de ce critère de fin de vie est donc primordial dans l'évaluation de la durée de vie d'un matériau. Il doit être représentatif du besoin fonctionnel mais aussi mesurable et atteignable lors d'une étude de vieillissement accéléré. Dans notre étude, les critères de fin de vie sont basés sur les propriétés fonctionnelles, à savoir la résistance mécanique et l'isolation électrique.

Une modélisation permettant une prédiction de durée de vie juste réside sur la compréhension des mécanismes d'oxydation aux échelles moléculaire et

macromoléculaire. Ceci permet d'établir des relations structure/propriétés, reliant la formation de produits d'oxydation et de modification de l'architecture des réseaux époxy/amine à la dégradation des propriétés fonctionnelles. Dans cette discussion, nous souhaitons savoir si les relations structure/propriétés observées lors de la thermo-oxydation des époxy/amine peuvent être communes à tous les systèmes étudiés.

Jusqu'à présent, les résultats expérimentaux ont été obtenus sur des échantillons oxydés de façon homogène sur des films d'épaisseur inférieure à 100 µm. Ces échantillons représentent la couche oxydée d'un échantillon épais dans laquelle les variations de propriétés sont les plus importantes. Ainsi la discussion se basera sur ces résultats expérimentaux.

Les différents critères de fin de vie considérés dans cette étude seront présentés et leurs relations avec les modifications moléculaires et macromoléculaires seront discutées. Le Tableau 5-1 permet de comparer les temps auxquels les critères de fin de vie sont atteints pour les deux systèmes époxy/amine considérés dans cette thèse.

Tableau 5-1 : Traceur oxydation à 110°C aux différentes échelles d'étude.

	Temps (h) arrivé état stationnaire amides	X ou/ et S	Temps (h) pour perte de m 5%	Temps (h) pour atteindre la valeur $\frac{\varepsilon_{r0}}{2}$	Temps (h) pour $R<10^8$ ohm cm à T_g+40°C
DGEBA/IPDA	600	S majoritaire	627	232	340
DGEBA/TTDA	2000	X majoritaire	837	2400	> 1680

III.1. Perte de masse de 5%

La perte de masse observée lors de la thermo-oxydation de réseaux époxy est souvent utilisée comme un traceur [150,175,176]. Les pertes de masse peuvent être expliquées par la production de volatils ayant lieu lors des étapes d'amorçage ou de terminaison. Ces volatils sont créés par des coupures de chaîne. Des prises de masse peuvent également avoir lieu et sont dues à l'absorption d'oxygène lors des étapes de

propagation, mais elles ne sont pas détectées dans les époxy/amine caractérisées par une faible longueur de chaîne cinétique [99].

Afin d'avoir un critère de comparaison entre les différentes réseaux, la valeur seuil de 5% de perte de masse a été choisie. En effet, au-delà de 5% de perte de masse, les réseaux époxy sont considérés comme inutilisables pour beaucoup d'applications [99]. Les résultats obtenus à 110°C sont listés dans le Tableau 5-1.

Les résultats expérimentaux des pertes de masse présentés dans le chapitre 4 montrent que la perte de masse dans le système DGEBA/IPDA est plus lente que pour les autres systèmes. Ceci est surprenant, sachant que ce même système subit des coupures de chaîne majoritairement lors de son oxydation. Il est possible que l'absorption d'oxygène en propagation compense la perte de masse issue des coupures de chaîne. Il semble cependant plus vraisemblable que les coupures de chaîne engendrent majoritairement la formation de chaînes pendantes qui ne mènent pas forcement à la formation de volatils. Ceci est en accord avec l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation de DGEBA/IPDA présentée dans ce chapitre et discutée plus bas.

Les pertes de masse de DGEBA/TTDA sont toutes aussi surprenantes d'un point de vue des relations structure/propriétés (5% de perte de masse atteints au bout de 837 h à 110°C). En effet, bien que cette résine réticule majoritairement au cours de son oxydation, des pertes de masse non négligeables sont visibles. Sachant que toutes les réseaux époxy/amine sont réticulés au ratio stœchiométrique, les pertes de masse sont très certainement dues aux coupures de chaîne induites par l'oxydation. Ceci indique qu'afin de bien appréhender les modifications de l'architecture du réseau au cours de l'oxydation, il ne suffit pas seulement d'évaluer les variations de mobilité moléculaire, qui reflètent la tendance majoritaire, mais il est également judicieux d'utiliser des techniques expérimentales permettant de quantifier les coupures de chaîne (perte de masse ou absorption de solvant).

Dans une première approche, il semble donc que les systèmes époxy/amine contenant des parties aliphatiques dans leurs réseaux (durcisseur TTDA) perdent plus de masse que les réseaux plus aromatiques (DGEBA/IPDA). De plus, on peut souligner qu'une augmentation de mobilité moléculaire induite par coupures de chaîne ne mène pas forcément à des pertes de masse conséquentes.

III.2. Fragilisation mécanique : déformation à la rupture

La fragilisation mécanique est expérimentalement illustrée par une diminution de la déformation à la rupture. Les résultats expérimentaux exposés en première partie de ce chapitre montrent qu'une diminution de cette grandeur est plus importante et plus rapide sur le réseau DGEBA/IPDA que sur le réseau DGEBA/TTDA. En effet, le temps à partir duquel la déformation à la rupture atteint une valeur inférieure à 50% de sa valeur initiale est de 232 h pour DGEBA/IPDA mais est de 2400 h pour DGEBA/TTDA (Tableau 5-1). Au vu des résultats expérimentaux, il semble qu'à taux de conversion égal, les coupures de chaîne fragilisent plus un réseau que des réticulations et ce même si les coupures de chaîne engendrent des chaînes pendantes. Il est d'ailleurs notable (à 110°C) que, le temps à partir duquel la perte de masse de DGEBA/IPDA s'accélère (300 h) correspond au temps où la déformation à la rupture a atteint moins de 50% de sa valeur initiale. Ceci peut traduire le fait qu'en début d'exposition les coupures de chaîne mènent à la formation de chaînes pendantes, puis à taux de conversion plus importants, les coupures de chaîne finissent par créer des produits de faible masse molaire qui deviendront des volatils, accélérant la dégradation des propriétés mécaniques. La relation entre les pertes de masse et fragilisation mécanique n'est cependant pas universelle. En effet, alors que DGEBA/TTDA perd près de 5% de masse en 837 h d'exposition à 110°C, mais il faut plus de deux fois cette durée pour atteindre les 50% de la valeur initiale de la déformation à la rupture. Les mécanismes menant à la fragilisation des réseaux époxy semblent donc être des coupures de chaîne mais il est essentiel de bien évaluer l'importance de ce phénomène et de ne pas négliger le phénomène de réticulation afin de prédire la durée à la fragilisation d'un réseau époxy/amine.

III.3. Propriété diélectrique : résistivité volumique

La qualité d'isolation électrique d'un réseau époxy/amine dépend de la quantité de dipôles présents dans le réseau et de leur mobilité. Lors de la thermo-oxydation des époxy/amine, des produits d'oxydation sont formés, rendant le réseau plus polaire (augmentation du moment dipolaire des unités constitutives répétitives). De plus, la mobilité moléculaire est modifiée au cours de l'oxydation à cause de coupures de chaîne et de réticulations.

Les essais ont été réalisés sur les réseaux DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA. Les temps de prélèvement ont été choisis pour que les deux réseaux aient des taux de conversion du même ordre de grandeur, autrement dit pour que la quantité de groupements

polaires formés lors de l'oxydation soit similaire pour les deux systèmes. Ainsi, la comparaison de l'évolution des propriétés diélectriques illustre majoritairement l'influence d'un changement de l'architecture du réseau. Les résultats expérimentaux présentés dans la deuxième partie de ce chapitre montrent clairement que plus la mobilité du réseau est importante, plus la valeur de la résistivité volumique est faible. Ce résultat est notamment illustré en comparant les valeurs de résistivité des échantillons non vieillis à l'état vitreux. On comprend ainsi que des coupures de chaîne induites par l'oxydation de réseau époxy/amine auront un effet désastreux sur la valeur de la résistivité volumique. Ceci est vérifié avec l'exemple de DGEBA/IPDA dont la résistivité volumique à 190°C devient inférieure à 10^8 ohm cm après 340 h d'exposition à 110°C. En revanche, à taux de conversion similaire, la résistivité volumique de DGEBA/TTDA ne diminue jamais en dessous de cette valeur (même après 1680 h à 110°C). Ceci peut être expliqué par la réticulation qui est prédominante au cours de l'oxydation de ce réseau.

D'un point de vue structure/propriété à l'état vitreux, il semble donc que la mobilité du réseau joue un rôle plus important dans la dégradation de l'isolation électrique d'époxy/amine que la concentration en groupements polaires.

Conclusions sur les relations structures/propriétés des réseaux époxy/amine thermo-oxydés

L'oxydation de réseaux époxy/amine se traduit par la formation de produits d'oxydation et la modification de l'architecture du réseau. Ces modifications engendrent la dégradation des propriétés fonctionnelles (mécaniques et diélectriques).

Au niveau des propriétés mécaniques, la thermo-oxydation tend à rendre les réseaux époxy fragiles, ce qui s'exprime notamment par une diminution de la déformation à la rupture. Au vu des résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, les coupures de chaîne (majoritaires dans DGEBA/IPDA) semblent fragiliser d'avantage le réseau que des réticulations (majoritaires dans DGEBA/TTDA). De plus, le phénomène d'anti-plastification déjà évoqué dans la littérature [35,40] a également été observé pour les deux réseaux époxy/amines étudiés dans cette thèse.

Au niveau des propriétés électriques, la résistivité volumique évolue en fonction de la quantité de groupements polaires et de leur mobilité. Les résultats obtenus grâce à la spectroscopie diélectrique montrent que l'influence de la mobilité moléculaire

prédomine sur l'augmentation de la concentration en groupements polaires (produits d'oxydation). Il est cependant notable que l'influence des groupements polaires sur la résistivité volumique est clairement visible à l'état caoutchoutique.

Chapitre 6: **Modélisation cinétique**

I. Modélisation cinétique de la formation d'amides et de carbonyles sur les réseaux époxy/amine homogène 155

I.1. Description du schéma mécanistique 155

I.2. Bilan du schéma mécanistique et équations différentielles associées 161

I.3. Stratégie de détermination des paramètres cinétiques en oxydation homogène 163

I.4. Evaluation des paramètres cinétiques : constantes de vitesses et rendements 165

I.5. Evaluation des énergies d'activation 171

I.6. Conclusions sur la modélisation cinétique en oxydation homogène 173

II. Modélisation de l'oxydation contrôlée par la diffusion 174

II.1. Modèle réaction/diffusion 174

II.2. Validation du modèle avec diffusion 175

II.3. Comparaison du modèle diffusion d'oxygène avec données expérimentales issues d'échantillons épais : application à DGEBA/IPDA 179

III. Modélisation de la contrainte engendrée par retrait 181

III.1. Corrélations expérimentales entre les produits d'oxydation et le retrait : modélisation Matlab® (film fin) 181

III.2. Estimation des contraintes dans les échantillons épais (hypothèse comportement élastique) 183

III.3. Prise en compte du comportement mécanique non linéaire et des aspects géométriques 186

Conclusions sur la modélisation cinétique de l'oxydation des réseaux époxy/amine 191

Bolland et Gee [113] ont décrit dès 1946, la thermo-oxydation de polyoléfines et de polydiènes (élastomères) comme étant un mécanisme radicalaire en chaîne. De nombreux auteurs[114,115,167,177] ont permis le développement cinétique à partir de ce mécanisme. Les modèles cinétiques proposés dans la littérature ont en commun les hypothèses suivantes (ces hypothèses permettant une résolution analytique) :

1. L'unicité des sites réactifs : le site oxydable préférentiel correspondant à la C-H liaison la plus faible.
2. Ce modèle considère la concentration en sites oxydables constante au cours du temps. Il est donc uniquement applicable aux faibles degrés de conversion.
3. La vitesse d'amorçage est constante et est issue d'un amorçage extrinsèque et les constantes cinétiques gouvernant les terminaisons sont reliées entre elles ($k_5^2 = k_4 k_6$).
4. La résolution est faite à l'état stationnaire, à savoir lorsque la vitesse d'amorçage est proche de la vitesse de terminaison.

Le modèle en boucle fermée a été formalisé par l'équipe de Verdu et Audouin [116,117]. Il est proche du modèle de Bolland et Gee[113] mais considère l'oxydation comme auto entretenue par la décomposition des POOH formés en phase de propagation. De plus, l'utilisation d'outils de résolution numérique a permis de s'affranchir des hypothèses 2 à 4 présentées ci-dessus. Enfin, grâce à la prise en compte de l'influence de la pression partielle d'oxygène, couplée à la seconde loi de Fick, il est possible de modéliser les gradients d'oxydation dans l'épaisseur d'un échantillon.

L'utilisation de ce modèle a permis de modéliser l'oxydation de différents types d'homopolymères, comme le polypropylène[118,119], le polyéthylène non stabilisé [120,121] ou stabilisé [178] , ou encore le polyamide 11 [122,123].

En revanche, la modélisation de la thermo-oxydation de réseaux thermodurcissables est plus délicate, notamment en raison de la multiplicité des sites oxydables et de la complexité des réseaux obtenus. En négligeant ces aspects, il est possible de modéliser la perte de masse observée lors de l'oxydation de réseaux aromatiques époxy/amine. C'est ce que montre le travail de Colin et al [159], Decelle et al[90] ayant également modélisé les évolutions de densité et Olivier et al[179] ayant traité le cas de la modification du module d'Young au cours de l'oxydation. Il est notable que dans ces études la concentration en produits d'oxydation n'est jamais directement modélisée. Le travail de Zahra et al [128] s'est uniquement concentré sur la modélisation de la cinétique de formation de carbonyles lors de l'oxydation de DGEBA/aliphatique diamine à différentes températures et pression partielle d'oxygène.

Néanmoins, les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres précédents et supportés par les données issues de la littérature[11,12,78,80] montrent clairement la formation d'amides et de carbonyles issue de l'oxydation d'au moins deux sites distincts, respectivement les CH_2 en position α d'un azote et des CH ou CH_2 en α d'un atome d'oxygène. De plus, ces espèces sont accompagnées de modifications à l'échelle macromoléculaire (chapitre 4), à savoir coupures de chaîne et réticulations dont la proportion varie avec la température et la pression d'oxygène. Ces changements pouvant être reliés à la dégradation des propriétés mécaniques et diélectriques (chapitre 5), il est primordial de les prendre en compte dans la modélisation cinétique visant à prédire la durée de vie des réseaux époxy/amine.

Dans ce travail, nous nous proposons d'utiliser un mécanisme en boucle fermée afin de modéliser les cinétiques des produits d'oxydation (amides et carbonyles) pour les trois réseaux époxy/amine considérés. Ce mécanisme sera appliqué à différentes conditions expérimentales (températures et pression d'oxygène), et permettra également de modéliser les modifications macromoléculaires (coupures de chaîne et réticulations).

Dans un premier temps, la modélisation sera réalisée dans le cas d'une oxydation homogène afin d'évaluer les paramètres cinétiques. Ensuite, une complexité supplémentaire sera ajoutée en cherchant à décrire le gradient d'oxydation dans le cas d'échantillons épais. Dans le cas de DGEBA/IPDA, l'évolution du gradient de propriétés mécaniques dans l'épaisseur sera modélisée. Une comparaison des résultats obtenus grâce à la modélisation Matlab® et par éléments finis sous Abaqus® sera également présentée.

I. Modélisation cinétique de la formation d'amides et de carbonyles sur les réseaux époxy/amine homogène

I.1. Description du schéma mécanistique

Une des difficultés majeures rencontrée lors de la modélisation des cinétiques de formation des amides et des carbonyles dans les réseaux époxy a été la multiplicité des sites oxydables. En effet, il est possible de dénombrer :

- dans DGEBA/IPDA : 2 types de sites pouvant former des carbonyles dans la partie DGEBA ainsi que 3 types de sites pouvant former des amides (2 issus de IPDA et 1 de DGEBA)

- dans DGEBA/TTDA : 3 types de sites pouvant former des carbonyles (2 issus de DGEBA et 1 issu de TTDA) ainsi que 2 types de sites pouvant former des amides (les CH_2 de part et d'autre du nœud de réticulation contenu dans DGEBA et TTDA)
- dans DGEBU/IPDA : 3 types de sites pouvant former des carbonyles dans la partie DGEBU ainsi que 3 types de sites pouvant former des amides.

Afin de répondre à l'objectif de modélisation cinétique de la formation des amides et des carbonyles, il est nécessaire de considérer deux sites d'oxydation distincts : un site en α d'un azote pour la formation des premiers et un site en α d'un oxygène pour la formation des seconds. En prenant l'exemple de DGEBA/TTDA, il existerait deux sites CH_2 en α d'un atome d'azote et quatre CH_2 en α d'un oxygène. Cependant, en première approche, on fera l'hypothèse qu'un seul jeu de constantes s'applique respectivement pour tous les α N-CH_2 et les α O-CH_2.

I. 1. i. *Etapes d'amorçage*

Dans notre travail, nous considèrerons la décomposition des hydroperoxydes (POOH) comme étant la principale source de radicaux lors de la thermo-oxydation des réseaux époxy/amine.

Les résultats expérimentaux (chapitre 3) montrent une courte période d'induction lors de la formation des amides et des carbonyles. Ceci peut être dû soit :

- à la présence d'une concentration initiale d'hydroperxoydes élevée, mais ceci semble contredit par l'absence de détection de ces espèces sur les spectres IRTF initiaux (chapitre 2 et 3).
- à une création continue de radicaux par thermolyse, ce qui nous parait négligeable au vu des températures étudiées.
- à l'instabilité des hydroperoxydes induite par l'effet inductif de la présence d'atomes électronégatifs (azote ou oxygène), ce qui se répercute par une valeur de constante de vitesse k_{1u} élevée. De plus la présence d'atomes électronégatifs peut d'autant plus déstabiliser les hydroperoxydes du faite de la possibilité d'une décomposition induite (création de liaisons de Wan der Waals entre l'hydrogène du POOH et les atomes électronégatifs).

En considérant l'instabilité de ces hydroperoxydes, il est difficilement envisageable de retenir un amorçage bimoléculaire qui nécessite une accumulation de ces espèces au sein du polymère. Nous avons donc opté pour un amorçage unimoléculaire. Les

Figure 6-1 et Figure 6-2 proposent des mécanismes de décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes (POOH) menant à la formation d'amides et de carbonyles.

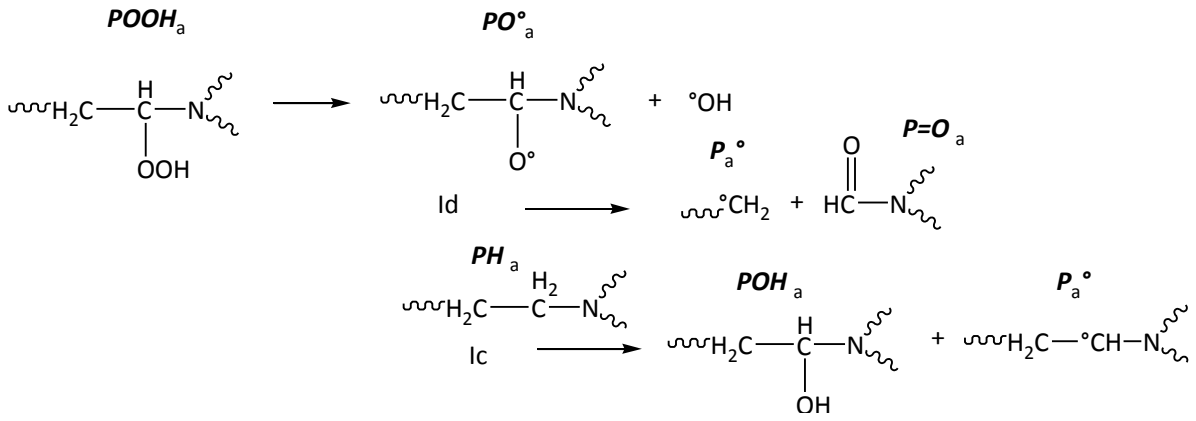


Figure 6-1 : Décomposition unimoléculaire de POOH menant à la formation d'amides.

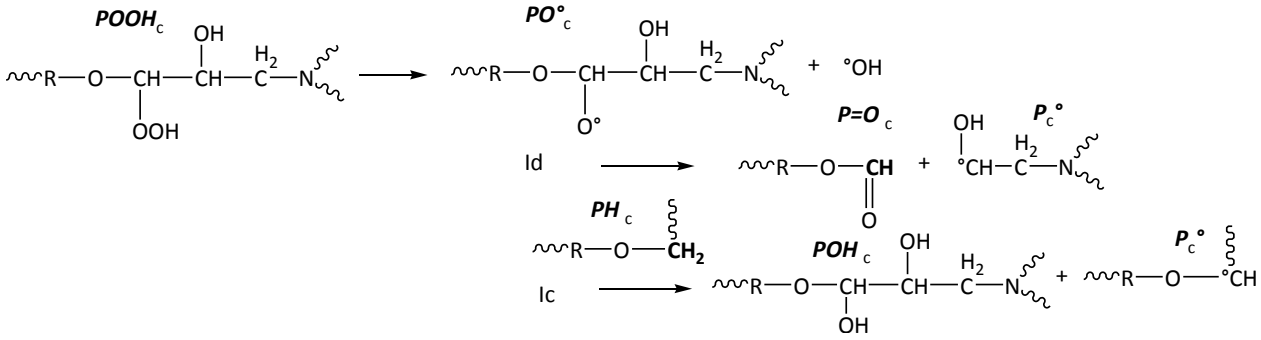


Figure 6-2 : Décomposition unimoléculaire de POOH menant à la formation de carbonyles.

Ces mécanismes peuvent être formalisés [116,124] comme indiqué ci-dessous, en considérant que l'indice i prend la valeur « a » dans le cas de la formation d'amides et « c » lors de la formation de carbonyles et que les coupures de chaîne sont notées « S ».

(Ia) $$POOH_i \rightarrow PO^{\circ}_i + HO^{\circ}$$

(Ib) $$HO^{\circ} + PH_i \rightarrow H_2O + P_i^{\circ}$$

(Ic) $$PO_i^{\circ} + PH \rightarrow POH_i + P_i^{\circ}$$

(Id) $$PO_i^{\circ} \rightarrow P{=}O_i + P_i^{\circ} + S$$

(I) $$POOH_i \rightarrow 2P_i^{\circ} + H_2O + P{=}O_i + \gamma_{1si}\,S + \text{formes inactives} \qquad k_{1ui}$$

Il est clair que la décomposition des hydroperoxydes (POOH) est lente par rapport aux réactions Ib et Ic. En effet, les radicaux HO° et PO° sont très réactifs. Ils se transforment donc quantitativement en P°, c'est pourquoi les radicaux alkyles (P°) apparaissent dans la réaction bilan I.

I. 1. ii. *Etapes de propagation*

Deux mécanismes (II et III) permettent la propagation de l'oxydation dans les réseaux époxy.

La Figure 6-3 illustre la réaction II qui implique la réaction du dioxygène avec un radical alkyl en position α d'un azote ($P_a°$) ou en α d'un oxygène ($P_c°$).

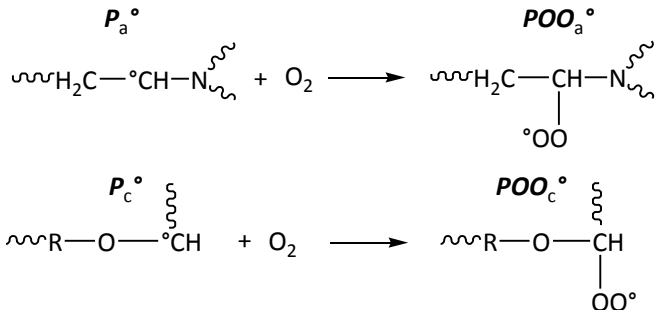


Figure 6-3 : Mécanismes de la réaction de propagation entre les radicaux alkyles (P°) et l'oxygène.

Cette réaction peut être formalisée de façon plus générale comme indiqué ci-dessous :

$$(II) \qquad P_i° + O_2 \rightarrow POO_i° \qquad k_{2i}$$

Rappelons que l'indice « i » prend la valeur « a » lorsque le site en α-N est concerné et la valeur « c » dans le cas de l'étude du site α-O.

Sachant que le radical alkyl (P°) est très réactif, sa réaction avec le diradical O_2 est donc très rapide, ce qui se reflète par des constantes de vitesse k_2 élevées [82,90,123]. Les radicaux alkyles (P°) étant impliqués dans au moins trois réactions du schéma mécanistique (propagation et terminaison, voir plus loin), il est donc toujours difficile d'isoler la constante k_2 et de déterminer expérimentalement sa valeur. On peut souligner que la réactivité des radicaux alkyles (P°) est supérieure à celle des radicaux peroxyles (POO°), et que la réactivité de O_2 est supérieure à celle de PH. On en déduit donc que la constante de vitesse de réaction de la propagation II est plus grande que celle de la réaction III qui décrit l'arrachement d'un hydrogène du substrat (PH) par un radical peroxyl (POO°) [180]. Cette réaction mène à la formation d'un hydroperoxyde (POOH) et d'un alkyl (P°), et contribue à auto-entretenir le mécanisme d'oxydation.

La Figure 6-4 propose les mécanismes de propagation III au sein d'un réseau époxy/amine.

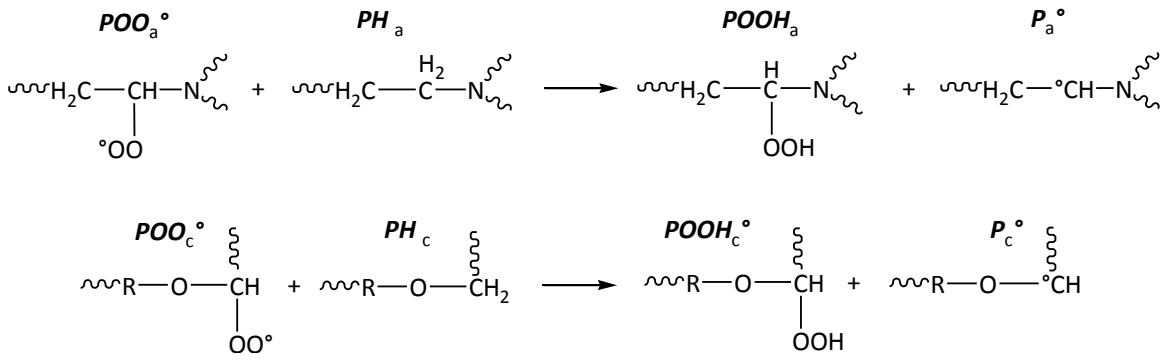


Figure 6-4 : Mécanismes de la réaction de propagation régénérant des hydroperoxydes (POOH) grâce à la réaction entre les radicaux peroxyles (POO°) et le substrat (PH)

De façon plus générale, la formalisation de cette réaction III peut être faite comme suit :

$$\text{(III)} \qquad POO_i^{\circ} + PH_i \rightarrow POOH_i^{\circ} + P_i^{\circ} \qquad k_{3i}$$

Avec i=a pour le site en α-N et i=c pour le site en α-O.

La constante k_3 dépend de l'énergie de dissociation de la liaison C-H du substrat [122,130]. La détermination de cette constante dans les trois réseaux époxy/amine que ce soit pour les sites menant à la formation d'amides ou de carbonyles sera présentée plus loin.

I. 1. iii. *Etapes de terminaison*

Les réactions de terminaison sont basées sur la recombinaison de radicaux formant des produits inactifs. Les Figure 6-5 et Figure 6-6 proposent des mécanismes de terminaison qui peuvent avoir lieu lors de l'oxydation d'époxy/amine.

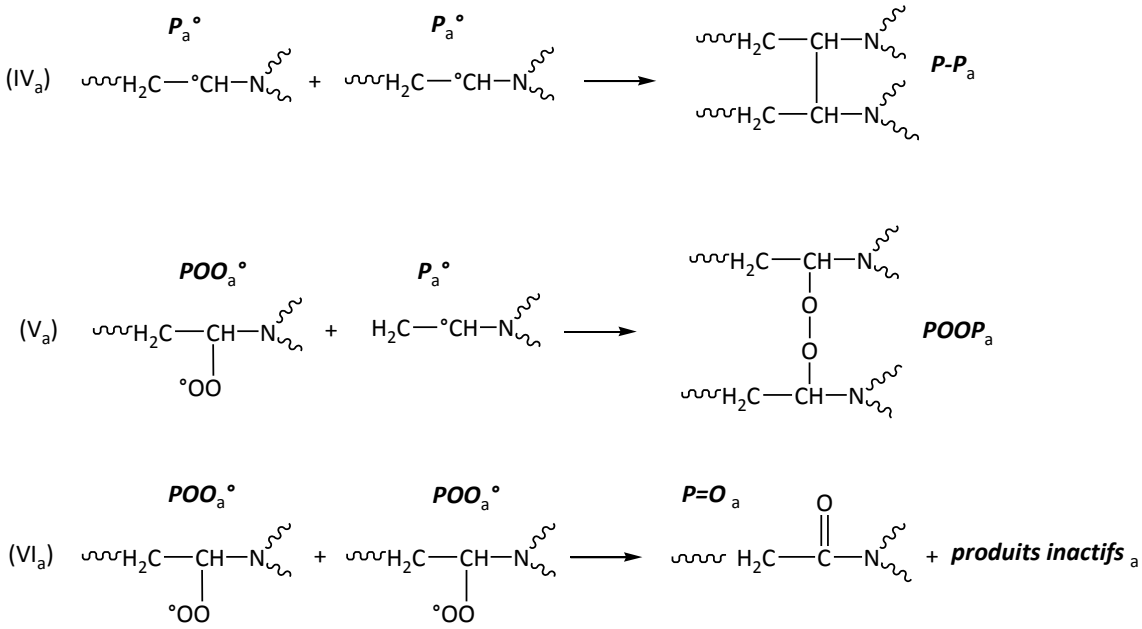


Figure 6-5 : Réactions de terminaison IV à VI lors de l'oxydation d'un site en position α-N de réseaux époxy/amine [11].

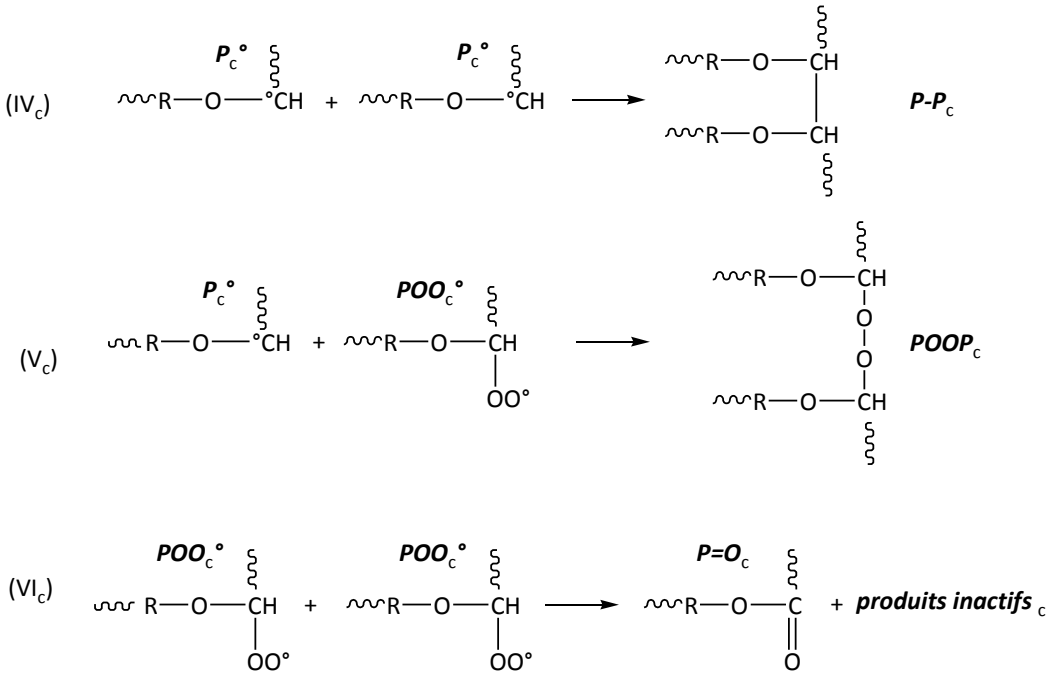


Figure 6-6 : Réactions de terminaison IV à VI lors de l'oxydation d'un site en position α-O de réseaux époxy/amine.

Ces réactions de terminaison peuvent être écrites de manière plus générique comme suit :

(IV) $P_i^\circ + P_i^\circ \rightarrow \gamma_{4x\,i}\ P\text{-}P_i\ X + (1-\gamma_{4x\,i})$ produits inactifs k_{4i}

(V) $P_i^\circ + POO_i^\circ \rightarrow \gamma_{5x\,i}\ POOP_i\ X + (1-\gamma_{5x\,i})$ produits inactifs k_{5i}

(VI) $POO_i^\circ + POO_i^\circ \rightarrow \gamma_{6\,i}\ P{=}O_i + \gamma_{6si}\ S + (1-\gamma_{6\,i})$ produits inactifs $+ O_2$ k_{6i}

Avec i=a pour le site en α-N et i=c pour le site en α-O.

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- La possibilité de réactions de couplage entre les radicaux dans les terminaisons IV et V qui induisent des actes de réticulation (X)
- Le couplage des radicaux peroxyles (POO°) engendre la formation de P-O-O-P, le pont peroxyde O-O est instable (énergie de dissociation de 150 kJ/mol [124]). Ceci laisse penser que cette espèce peut se décomposer en de nouveaux radicaux alimentant le phénomène d'oxydation.
- Lors de la terminaison VI, il est possible de voir la formation de produits d'oxydation (amides ou carbonyles).

I.2. Bilan du schéma mécanistique et équations différentielles associées

D'après le paragraphe précédent, le schéma mécanistique retenu est le suivant :

(I) $POOH_i \rightarrow 2P_i^\circ + H_2O + P{=}O_i + \gamma_{1si}\ S$+ formes inactives k_{1ui}

(II) $P_i^\circ + O_2 \rightarrow POO_i^\circ$ k_{2i}

(III) $POO_i^\circ + PH_i \rightarrow POOH_i + P_i^\circ$ k_{3i}

(IV) $P_i^\circ + P_i^\circ \rightarrow \gamma_{4x\,i}\ P\text{-}P_i\ X + (1-\gamma_{4x\,i})$ produits inactifs k_{4i}

(V) $P_i^\circ + POO_i^\circ \rightarrow \gamma_{5x\,i}\ POOP_i\ X + (1-\gamma_{5x\,i})$ produits inactifs k_{5i}

(VI) $POO_i^\circ + POO_i^\circ \rightarrow \gamma_{6\,i}\ P{=}O_i + \gamma_{6si}\ S + (1-\gamma_{6\,i})$ produits inactifs $+ O_2$ k_{6i}

Avec i=a pour le site en α-N et i=c pour le site en α-O.

Grâce à ce schéma mécanistique, les équations cinétiques décrivant l'évolution de la concentration des différentes espèces peuvent s'écrire :

$$\frac{d[\,POOH_i]}{dt} = -k_{1ui}\,[POOH_i] + \,k_{3i}\,[POO_i{}^\circ]\,[PH_i] \tag{45}$$

$$\frac{d[P^\circ{}_i]}{dt} = 2\,k_{1ui}\,[POOH_i] - k_{2i}\,[P^\circ{}_i]\,[O_2] + \,k_{3i}\,\,[POO_i{}^\circ]\,[PH_i] - 2\,k_{4i}\,[P^\circ{}_i]^2 - \,k_{5i}\,[P^\circ{}_i]\,[POO_i{}^\circ] \tag{46}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_{2i}\,[P^\circ{}_i]\,[O_2] + \,\,k_{6i}\,\,[POO_i{}^\circ]^2 \tag{47}$$

$$\frac{d\,[POO_i{}^\circ]}{dt} = k_{2i}\,[P^\circ{}_i]\,[O_2] - \,k_{3i}\,\,[POO_i{}^\circ]\,[PH_i] - \,k_{5i}\,\,[POO_i{}^\circ][P^\circ{}_i] - \,k_{6i}\,\,[POO_i{}^\circ]^2 \tag{48}$$

Le modèle cinétique considéré dans cette étude prend en compte la consommation du substrat PH au cours de l'oxydation :

$$\frac{d\,[PH_i]}{dt} = -2\,k_{2i}\,[P^\circ{}_i]\,[O_2] - \,k_{3i}\,\,[POO_i{}^\circ]\,[PH_i] \tag{49}$$

La vitesse de formation des produits d'oxydation amides (P=O_a) et carbonyles (P=O_c) s'écrit :

$$\frac{d\,[P = O_i]}{dt} = \,k_{1ui}\,[POOH_i] + \,\Upsilon_{6i}\,k_{6i}\,\,[POO_i{}^\circ]^2 \tag{50}$$

Afin de pouvoir modéliser les évolutions macromoléculaires liées à l'oxydation d'époxy/amine, la vitesse de formation de coupures (S) et de réticulation (X) est donnée par les équations :

$$\frac{d[S_i]}{dt} = \,\,\Upsilon_{1si}\,\,k_{1ui}\,[POOH_i] + \,\,\Upsilon_{6si}\,k_{6i}\,\,[POO_i{}^\circ]^2 \tag{51}$$

$$\frac{d[X_i]}{dt} = 2\,\Upsilon_{4xi}\,k_{4i}\,[P^\circ{}_i]^2 - \,\,\Upsilon_{5xi}\,k_{5i}\,[P^\circ{}_i]\,[POO_i{}^\circ] \tag{52}$$

Les conditions initiales du modèle sont les suivantes :

- $[POOH]_o$ = 10^{-3} mol/l, hypothèse en accord avec la valeur initiale en dessous de limites de détection du spectromètre IR
- La concentration d'oxygène est donnée par la loi de Henry :

$$[O_2] = \frac{P}{S} \qquad (53)$$

Avec P la pression d'oxygène égale à 0,02. 10^6 Pa pour l'air et 5. 10^6 Pa sous excès d'oxygène, et S la solubilité à l'oxygène mesurée expérimentalement avec un permeamètre Systec ®. Les valeurs obtenues sont données ci-dessous.

Tableau 6-1 : Valeurs de solubilité à l'oxygène des trois systèmes époxys étudiés

	DGEBA/IPDA	DGEBA/TTDA	DGEBU/IPDA
S ($mol.l^{-1}.Pa^{-1}$) à 23°C	2,3E-7	6,6E-8	9,8E-8

- La concentration initiale de sites d'oxydation ($[PH_o]$) est calculée pour un réseau théorique idéal comme décrit dans le chapitre 3, les valeurs sont listées ci-dessous :

Tableau 6-2 : Paramètres du modèle cinétique à l'état initial

Réseau	[PHa] (mol/l)	[PHc] (mol/l)
DGEBA/IPDA	5,8	7,7
DGEBA/TTDA	5,7	13
DGEBU/IPDA	9	12

La résolution de ce système de 8 équations différentielles nous permettra de tracer l'évolution de chacune de ces espèces chimiques en fonction du temps. La stratégie employée est décrite ci-dessous.

I.3. Stratégie de détermination des paramètres cinétiques en oxydation homogène

La Figure 6-7 schématise la stratégie appliquée afin de déterminer les paramètres cinétiques. Les données issues de la littérature nous permettent de déterminer les constantes de propagation k_{2i} et k_{3i}. La détermination des autres constantes de vitesse se fait par méthode inverse, en modélisant les courbes expérimentales. Sous excès

d'oxygène (50 bars), les constantes d'amorçage (k_{1i}) et de terminaison VI (k_{6i}) peuvent être estimées. Dans ces conditions, la vitesse d'oxydation (r_{ox}) s'écrit simplement :

$$r_{ox} = \frac{k_{3i}^2}{k_{6i}} [PH_i]^2 \qquad (54)$$

Ainsi en connaissant la valeur de k_{3i} il est possible d'estimer la valeur de k_{6i}.

Ensuite la modélisation des courbes expérimentales obtenues à la même température (110°C dans notre cas) sous air permet d'estimer les constantes de vitesses des terminaisons IV (k_{4i}) et V (k_{5i}). Sur la base du jeu de constantes ainsi obtenu à 110°C, il est possible d'évaluer les paramètres cinétiques à 150°C et à 200°C. La dépendance de la température et des constantes de vitesse est décrite par la loi d'Arrhenius, le jeu de constantes aux trois températures permettant donc le calcul des énergies d'activation des réactions d'amorçage, de propagation (III) et de terminaison (VI).

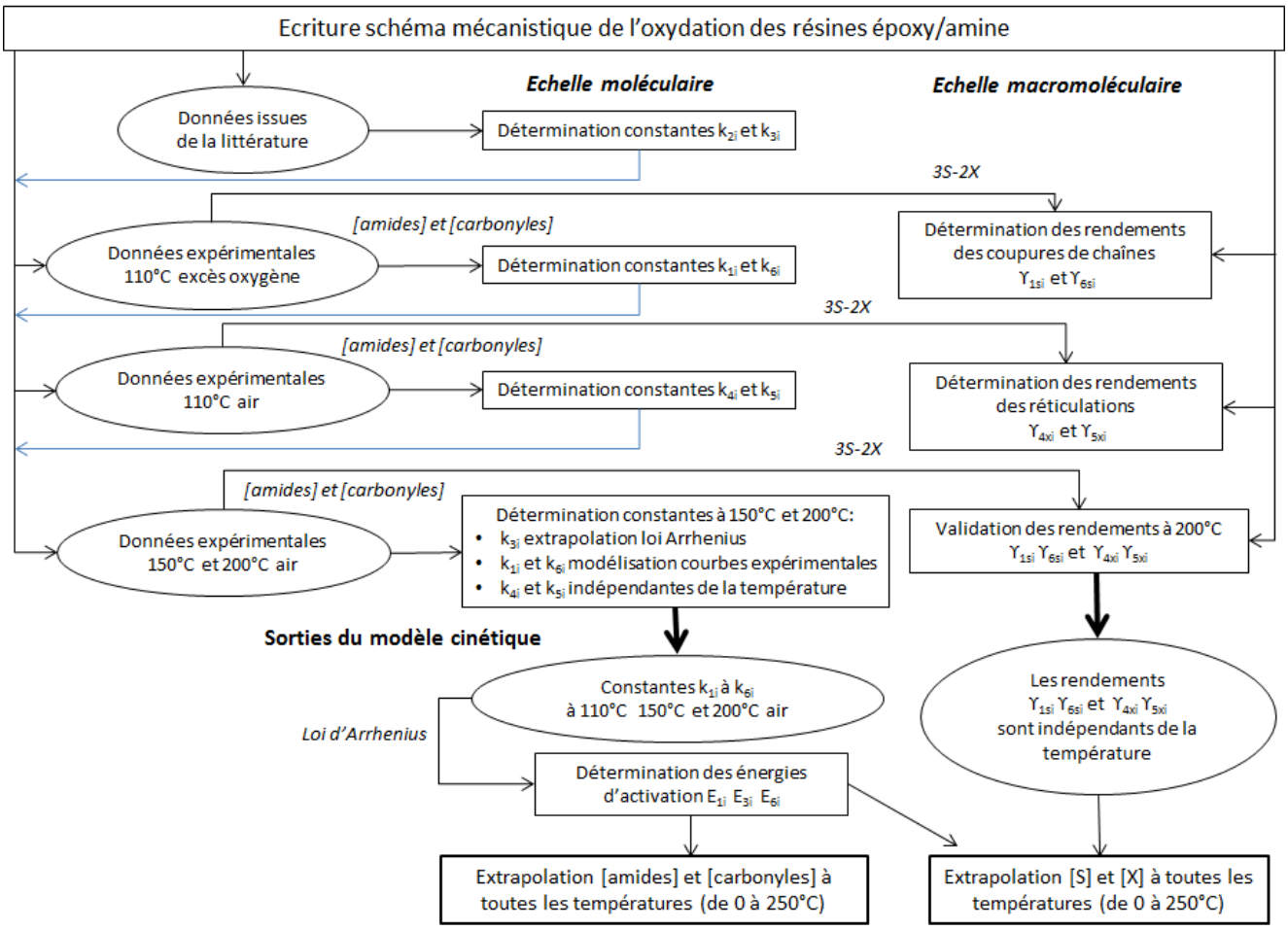


Figure 6-7 : Schématisation de la stratégie utilisée afin de déterminer les paramètres cinétiques.

Il est remarquable que les courbes cinétiques expérimentales peuvent être mathématiquement décrites avec un nombre limité de paramètres (2 ou 3). Or, tel

qu'il formulé ici, le modèle cinétique implique 9 paramètres. Ainsi, plusieurs jeux de constantes peuvent permettre une bonne simulation des courbes expérimentales. A la suite du processus d'identification des constantes de vitesse, une deuxième étape vise donc à valider nos constantes : il s'agit de l'analyse de leur sens physique permettant de rejeter des solutions qui pourraient donner une bonne simulation mais ayant des valeurs aberrantes du point de vue chimique.

Les hypothèses liées à la détermination des paramètres cinétiques sont détaillées dans le paragraphe suivant.

I.4. Evaluation des paramètres cinétiques : constantes de vitesses et rendements

I. 4. i. *Constantes de vitesse estimées grâce aux données issues de la littérature*

(1) Constante de propagation k_{2i}

Comme indiqué précédemment, aucune validation expérimentale n'a pu être faite en ce qui concerne l'évaluation de la constante de propagation k_2. Dans notre cas, nous avons choisi de prendre une valeur égale à 10^6 $l.mol^{-1}.s^{-1}$, ce qui nous a permis d'obtenir un jeu de constantes ayant un sens physique et étant en accord avec le choix d'autres auteurs [122].

(2) Constante de propagation k_{3i}

La constante de propagation k_3 décrit la cinétique d'arrachement du H du site oxydable (PH) par un radical peroxyl (POO°). La valeur de cette constante, à 30°C, est reliée à l'énergie de dissociation du C-H (E_d (C-H) en kJ/mol) par la relation suivante [130,180] :

$$Log\ (k_3) = A_3 - 0.0478 * E_d(C-H) \qquad (55)$$

Avec k_3 en $mol.l^{-1}.s^{-1}$ et A_3= 15,4 car dans notre cas d'étude, nous considérons les peroxyls tertiaires.

Denisov [129] a compilé les énergies de dissociation de composés dont la structure est proche de celle des sites oxydables présents dans les réseaux époxy/amine étudiés (Tableau 6-3).

Tableau 6-3 : Valeurs de k_3 issues de la littérature [129].

Composé modèle	Ed (C-H) (kJ/mol)	Site oxydable associé	k_3 ($mol.l^{-1}.s^{-1}$) à 110°C
Cyclohexanamine, N, N dimethyl-	381	Site en α-N dans IPDA	2,22
1,4 butanediol	404	Site en α-O dans DGEBU	0,9
Methanamine, N-méthyl-	389	Site en α-N dans TTDA	0,17
Methane oxybis-	411	Site en α-O dans TTDA	0,07

I. 4. ii. *Constantes de vitesse estimées grâce à la modélisation numérique par méthode inverse*

(1) Sous excès d'oxygène : Constante de vitesse d'amorçage unimoléculaire (k_{1ui})

La vitesse d'amorçage est habituellement évaluée grâce à la période d'induction visible sur les courbes expérimentale de formation des produits d'oxydation. Dans le cas de la formation d'amides et de carbonyles des trois réseaux époxy/amine considérés dans cette étude, une période d'induction très courte est observée et ce même à la température d'exposition la plus basse (110°C). Il est donc cohérent de trouver des constantes k_1 supérieures à celles précédemment publiées par d'autres auteurs [82,122,127].

Les valeurs des constantes d'amorçage pour la formation d'amides (k_{1a}) et de carbonyles (k_{1c}) sont listées dans le tableau suivant :

Tableau 6-4 : Comparaison des valeurs des constantes de vitesse k_1 obtenues dans cette étude et dans la littérature [82,122].

Réseau	k_{1a} (s^{-1}) à 110°C	k_{1c} (s^{-1}) à 110°C
DGEBA/IPDA	8E-2	1,5E-2
DGEBA/TTDA	2E-1	3E-2
DGEBU/IPDA	1E-1	9E-2
PA 11 [122]	4,9E-5	
Polyoxymethylene (POM)[82]	5E-6	

(2) Sous excès d'oxygène : Constante de vitesse de terminaison (k_{6i})

En se plaçant sous excès d'oxygène (50 bars), il est acceptable de négliger la réaction de terminaison impliquant les radicaux alkyles (P°), ces derniers réagissant tous avec l'oxygène (régime dit excès d'oxygène). Ceci permet de faire abstraction des réactions de terminaison IV et V afin de se concentrer sur la détermination de la constante k_6 (et k_{1u}).

Tableau 6-5 : Valeurs des constantes de vitesse k_6 obtenues dans cette étude à 110°C.

Réseau	k_{6a} ($mol.l^{-1}.s^{-1}$) à 110°C	k_{6c} ($mol.l^{-1}.s^{-1}$) à 110°C
DGEBA/IPDA	7E6	4E4
DGEBA/TTDA	6E6	5E4
DGEBU/IPDA	1E6	1E4

Les valeurs des rendements γ_{6i} sont toutes égales à 1. Ceci traduit une hypothèse mécanistique forte qui est basée sur la formation de produits d'oxydation (amides pour γ_{6a} et carbonyles pour γ_{6c}) à chaque recombinaison de radicaux peroxyles (POO°).

Une fois ces constantes fixées, la simulation des courbes expérimentales sous air permet l'évaluation des constantes k_4 et k_5.

(3) Méthode inverse sous air : constantes de vitesse de terminaison : k_{4i}, k_{5i}

Les radicaux alkyles (P°) sont ceux qui sont les plus réactifs des radicaux impliqués dans les réactions de terminaison. Ceci implique que la constante de vitesse k_{4i} est la plus élevée des constantes de terminaison. De plus, les alkyls sont plus réactifs que le biradical °O-O°. On en conclut donc :

$$k_{2i} < k_{4i}$$

Les radicaux peroxy (POO°) sont moins réactifs que les radicaux alkyles (P°). Leur réactivité dépend de la mobilité moléculaire du réseau qui influe sur leur mobilité. On peut donc raisonnablement écrire :

$$k_{6i} < k_{5i} < k_{4i}$$

La simulation des courbes expérimentales sous air permet l'évaluation des constantes k_4 et k_5.

Les constantes de terminaison à 110°C retenues sont les suivantes :

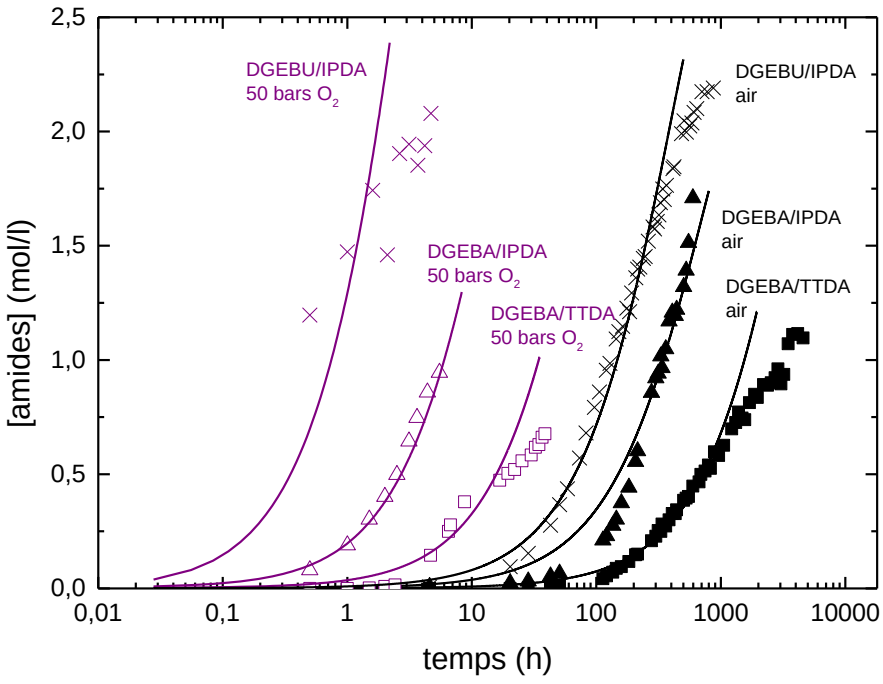
Tableau 6-6 : Valeurs des constantes de vitesse k_4 et k_5 obtenues dans cette étude à 110°C.

Réseau	k_{4a} (mol.l^{-1}.s^{-1})	k_{4c} (mol.l^{-1}.s^{-1})	k_{5a} (mol.l^{-1}.s^{-1})	k_{5c} (mol.l^{-1}.s^{-1})
DGEBA/IPDA	5E10	7E9	3E10	4E9
DGEBA/TTDA	9E10	9E9	4E10	5E9
DGEBU/IPDA	1E10	2E9	8E9	1,5E9

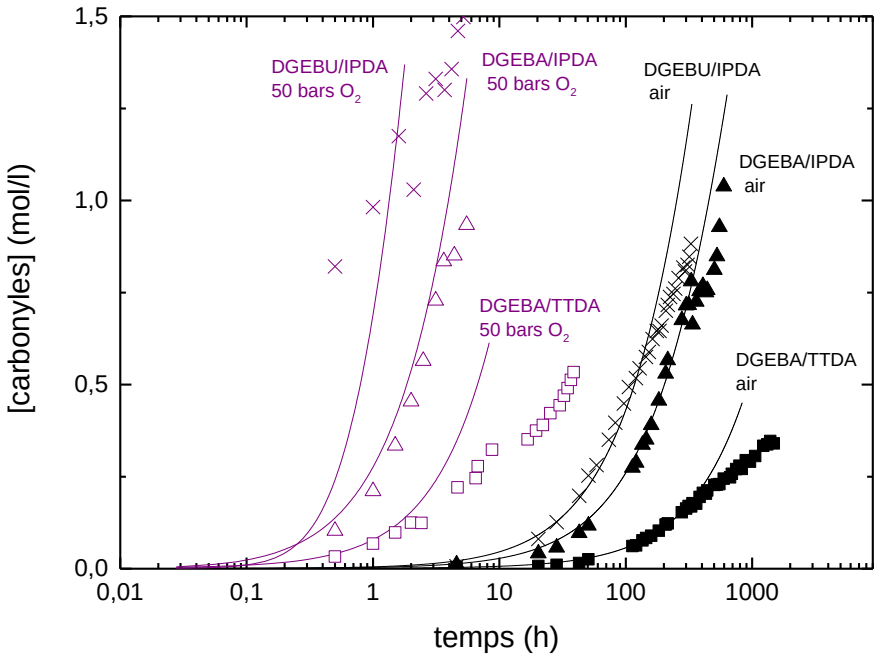
I. 4. iii. *Comparaison des simulations et des données expérimentales à 110°C*

La comparaison des données expérimentales avec les modélisations obtenues grâce au jeu de constantes proposé dans ce paragraphe est illustrée par la Figure 6-8, bien que l'on observe un écart entre la modélisation et les données expérimentales aux temps longs d'exposition auxquelles les pertes de masse présentées dans le chapitre 4

sont non négligeables et induisent une sous-estimation des carbonyles et amides effectivement formés. Nous pouvons considérer que la corrélation est satisfaisante, en début d'exposition, entre la modélisation et l'expérimental, que ce soit à 110°C sous air ou sous excès d'oxygène.



(a)



(b)

Figure 6-8 : Comparaison des simulations (lignes continues) avec les données expérimentales (points) pour 3 réseaux d'études à 110°C sous air et en excès d'oxygène (50 bars).

I. 4. iv. *Modélisation des modifications macromoléculaires coupures (S) et réticulation (X)*

Les changements qui ont lieu à l'échelle macromoléculaire sont modélisés avec les courbes expérimentales 3S-2X en fonction du temps. Pour cela, le jeu de constantes de vitesse complet (amides et carbonyles) doit être déterminé. Ensuite les rendements associés aux coupures (Υ_{1si}) et aux réticulations ($\Upsilon_{4x\,i}$ et $\Upsilon_{5x\,i}$) peuvent être ajustés. Voici les valeurs des rendements retenues :

Tableau 6-7 : Valeurs des rendements de coupures (Υ_s) et réticulation (Υ_x)

Réseau	Υ_{1sa}	Υ_{4xa}	$\Upsilon_{5x\,a}$	Υ_{6sa}	Υ_{1sc}	Υ_{4xc}	$\Upsilon_{5x\,c}$	Υ_{6sc}
DGEBA/IPDA	0,6	0,1	0,1	0,5	0,3	0,1	0,2	0,3
DGEBA/TTDA	0,3	0,5	0,2	0,5	0	0,9	0,5	0,1
DGEBU/IPDA	0,35	0	0	0,5	0,3	0,6	0,28	0,1

On notera que ces rendements seront considérés comme indépendants de la température. Autrement dit, leur valeur estimée à 110°C sera valide quelle que soit la température d'exposition.

La Figure 6-9 présente la comparaison des données expérimentales et la modélisation. Il est possible d'observer une bonne corrélation entre les données expérimentales et modélisées, notamment pour DGEBA/TTDA. La modélisation semble surestimer les modifications macromoléculaires au-delà de 200 h pour les réseaux DGEBU/IPDA et DGEBA/IPDA. Une hypothèse d'explication pourrait être basée sur le fait de la forte augmentation de la mobilité moléculaire dans le réseau, ce qui aurait pour conséquence de modifier la cinétique de certaines réactions. Les réactions de terminaison impliquant la réactivité des peroxyls (POO°) qui dépendent de la mobilité moléculaire sont particulièrement concernées. Une perspective possible d'amélioration du modèle résiderait dans l'utilisation de constantes de vitesse (notamment k_5 et k_6) dépendantes du taux de conversion. Une étude de la réticulation de réseau époxy/amine par Dusek [181] montre d'ailleurs une diminution de la valeur de constantes de terminaison lors de la vitrification du réseau.

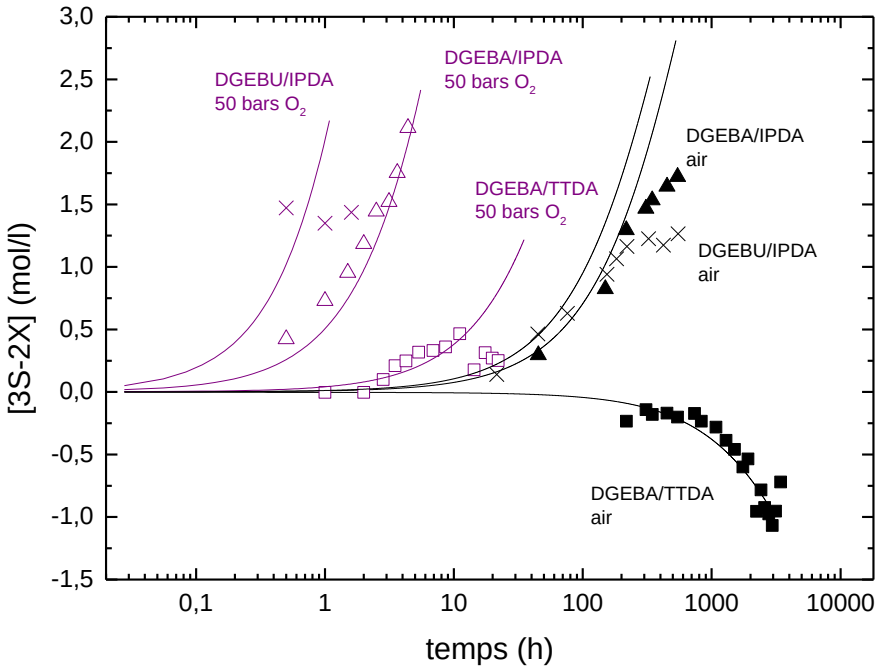


Figure 6-9 : Evolution des coupures de chaîne (S) et réticulation (X) à 110°C sous air et sous 50 bars d'oxygène pour les trois réseaux époxy/amine étudiés.

I.5. Evaluation des énergies d'activation

Les essais de vieillissement accélérés ont été réalisés à trois températures différentes. La résolution du système d'équations différentielles à ces trois températures est réalisée en respectant les règles suivantes :

- Les constantes k_1, k_3 et k_6 augmentent avec la température; k_2, k_4 et k_5 ne varient pas avec la température. Ainsi on considère $E_2=E_4=E_5=0$ et E_3 est estimée à 60 kJ.mol^{-1} grâce aux données issues de la littérature [123,127,145,182].
- La modélisation des courbes expérimentales est effectuée en modifiant les constantes k_1 et k_6 qui dépendent de la mobilité du réseau.
- Les rendements Υ sont constants quelle que soit la température d'exposition.

La Figure 6-10, qui confronte les concentrations des produits d'oxydation simulés avec les données expérimentales lors de l'oxydation des réseaux à 150°C et 200°C, montre un bon accord entre les deux.

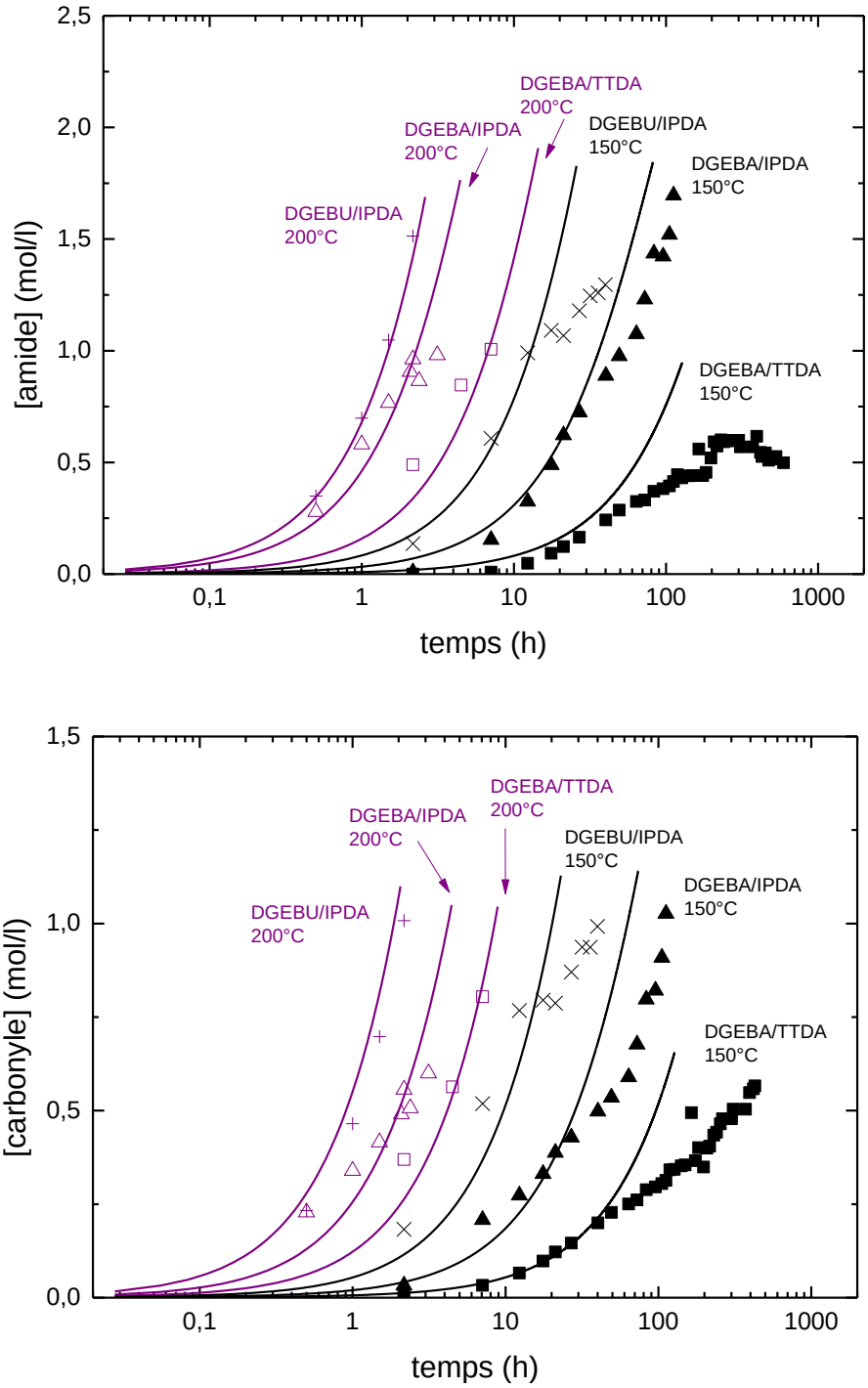


Figure 6-10 : Evolution des produits d'oxydation en fonction du temps issue de la modélisation (lignes pleines) et des données expérimentales (points) à 150°C et 200°C.

La dépendance des constantes de vitesse à la température peut être décrite par la loi d'Arrhenius (ci-dessous).

$$k_{ni} = k_{n0i} \exp(-\frac{E_{ni}}{RT}) \quad (56)$$

Avec k la constante de vitesse de la réaction du modèle associé à la formation d'amides (i=a) ou de carbonyles (i=c), k_{io} le facteur pré-exponentiel de la même unité que k, E ($J.mol^{-1}$) l'énergie d'activation, R= 8,314 $J.mol^{-1}.k^{-1}$ est la constante des gaz parfait et T (K) est la température.

Grâce à la détermination des constantes de vitesse aux trois températures d'exposition, il est possible de calculer les énergies d'activation associées aux réactions I, III et VI. Les valeurs obtenues dans notre étude sont listées ci-dessous :

Tableau 6-8 : Valeur des énergies d'activation 'amorçage (E_1) de propagation (E_3) et de terminaison (E_6).

	Amorçage Décomposition POOH		Propagation III $POO_i^{\circ} + PH_i \rightarrow POOH_i^{\circ} + P_i^{\circ}$		Terminaison VI $POO_i^{\circ} + POO_i^{\circ} \rightarrow P{=}O_i$ + produits inactifs	
Réseaux	E_{1a} (kJ/mol)	E_{1c} (kJ/mol)	E_{3a} (kJ/mol)	E_{3c} (kJ/mol)	E_{6a} (kJ/mol)	E_{6c} (kJ/mol)
DGEBA/IPDA	142	145	60	60	36	38
DGEBA/TTDA	131	142	60	60	34	30
DGEBU/IPDA	143	136	60	60	45	43

Les valeurs de E_1 sont comprises entre 100 et 149 kJ/mol, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées pour le polypropylène par Verdu [117] et al et Celina et al [183]. Quant à l'énergie d'activation E_6, la valeur obtenue par modélisation est proche ou égale à celle obtenue par la relation [117] :

$$E_{oxi} = 2E_{3i} - E_{6i} \quad (57)$$

Avec E_{oxi} l'énergie d'activation du processus d'oxydation expérimentalement obtenue grâce aux courbes cinétiques de formation des amides et des carbonyles (chapitre 3).

I.6. Conclusions sur la modélisation cinétique en oxydation homogène

Le schéma mécanistique proposé dans cette étude est un schéma en boucle fermée dans lequel les radicaux sont essentiellement issus de la décomposition des hydroperoxydes (POOH).

La résolution du système de 8 équations permet la détermination de l'ensemble des paramètres cinétiques. La signification physique de ces paramètres a été présentée. De plus, la simulation de la formation des amides, des carbonyles et des modifications macromoléculaires montrent un accord satisfaisant avec les données expérimentales.

Afin de prédire la durée de vie d'échantillons épais, correspondant au cas réel, la diffusion de l'oxygène doit être considérée. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

II. Modélisation de l'oxydation contrôlée par la diffusion

II.1. Modèle réaction/diffusion

Dans le cas de l'oxydation d'un échantillon épais, deux phénomènes sont en compétition : la consommation de l'oxygène due au phénomène d'oxydation et la diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur. La diffusion de l'oxygène est décrite par la seconde loi de Fick [167,184] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (58)$$

Avec D le coefficient de diffusion du réactif (l'oxygène) de concentration C, t le temps et x l'épaisseur de pénétration. Le coefficient de diffusion de chaque réseau est évalué expérimentalement grâce à un perméamètre Systec 8001® à 23°C. Le coefficient de diffusion obéit à la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation (E_D) comprise entre 16 et 45 kJ/mol [10,159,185]. Les valeurs du coefficient de diffusion à l'oxygène à 110°C sont données dans le Tableau 6-10.

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

Tableau 6-9 : Valeur du coefficient de diffusion à 23°C pour les 3 systèmes époxy/amine.

Réseaux	D_{O_2} à 23°C (m²/s)
DGEBA/IPDA	1,3E-13
DGEBA/TTDA	1,2E-13
DGEBU/IPDA	9,8E-14

Ainsi lors de la modélisation de l'oxydation d'un échantillon épais, l'équation 47 est modifiée :

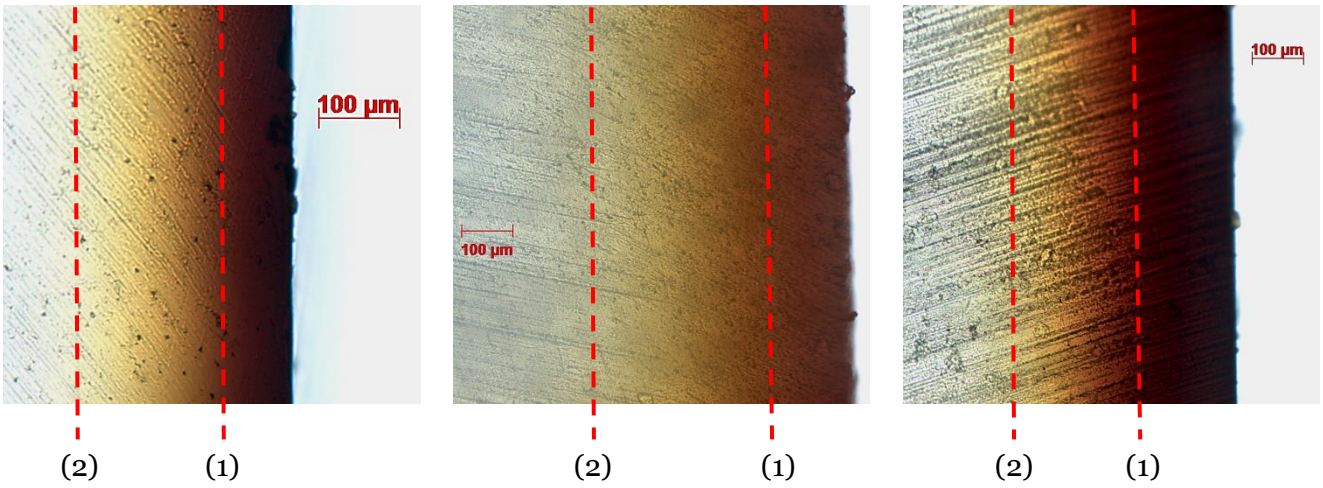
$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_{2i}\,[P^\circ_i]\,[O_2] + k_{6i}\,[POO_i^\circ]^2 + D_{O_2}\,\frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2} \qquad (59)$$

II.2. Validation du modèle avec diffusion

Des échantillons épais (épaisseur supérieure ou égale à 3 mm) ont été exposés en étuve ventilée à 110°C. Des prélèvements réguliers ont été effectués afin d'évaluer l'évolution de l'épaisseur de couche oxydée par deux techniques expérimentales: la microscopie optique et l'utilisation d' un microscope couplé à un spectromètre IR Spotlight ® [186].

II. 2. i. *Microscopie optique*

Une section transversale de 1 mm est découpée au milieu de chaque échantillon épais. Des observations microscopiques sont ensuite réalisées à l'aide du microscope Axio imager 2 (Zeiss). Des images en mode transmission et en réflexion sont comparées afin de s'assurer de la bonne cohérence de la valeur des couches oxydées observées dans ces deux modes. Un exemple (Figure 6-11) est donné pour un temps d'exposition à 110°C de 1240 h pour DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA et à 1509 h pour DGEBU/IPDA.



(a) DGEBA/IPDA 1240 h $e_{(1)}$ = 92 µm

(b) DGEBA/TTDA 1240 h $e_{(1)}$ = 157 µm

(c) DGEBU/IPDA 1509 h $e_{(1)}$ = 222 µm

Figure 6-11 : Images de microscopie optique en transmission (grossissement objectif : x10 et grossissement caméra x10) des couches oxydées pour les trois réseaux époxy/amine étudiés, les pointillés représentent la limite de la couche oxydée considérée.

La couche oxydée peut être visuellement observée en microscopie optique. On peut noter une couche oxydée d'épaisseur totale (critère 2) qui comprend une couche plus foncée (critère 1) associée à une zone fortement oxydée et une zone de transition (entre le critère 1 et 2) qui est comprise entre la zone fortement oxydée et le cœur non oxydé. Les épaisseurs de couches oxydées ont été mesurées dans la partie la plus obscure de l'image (critère 1), dans lesquelles les pointillés représentent la délimitation choisie. La valeur des épaisseurs est obtenue en faisant la moyenne de quatre mesures à différents endroits de l'échantillon réparties sur les deux faces oxydées.

Comparons, dans un premier temps, les épaisseurs de couches oxydées de DGEBA/IPDA et DGEBA/TTDA. La couche oxydée de DGEBA/IPDA est clairement la plus mince. Ceci peut être expliqué par le fait que la vitesse d'oxydation à 110°C de ce réseau plus élevée que celle de DGEBA/TTDA. En première approche, l'épaisseur de couche oxydée (TOL) peut être estimée pour une concentration en dioxygène constante (évaluer par la loi de Henry) par la relation suivante [167] :

$$TOL^2 = \frac{D_{O_2}\,[O_2]}{r_{ox}} \qquad (60)$$

Avec D le coefficient de diffusion à l'oxygène, $[O_2]$ la concentration en dioxygène et r_{ox} la vitesse d'oxydation.

La couche oxydée de DGEBA/TTDA est plus épaisse. De plus, un contraste moins important est visible entre la couche oxydée et le cœur de l'échantillon. Sachant que la vitesse d'oxydation de ce réseau est la plus faible des trois matériaux, on comprend que l'oxygène non consommé par le phénomène d'oxydation diffuse au cœur de l'échantillon.

En ce qui concerne DGEBU/IPDA, on constate que la couche oxydée est plus épaisse que celle observée dans les deux autres réseaux, alors que pour rappel, ce réseau a la vitesse d'oxydation la plus rapide des trois systèmes époxy. Si l'explication ne réside pas dans la vitesse d'oxydation, elle réside certainement dans les paramètres de transport d'oxygène. En effet, le coefficient de diffusion de l'oxygène doit être plus important pour DGEBU/IPDA que pour les autres réseaux (Tableau 6-10).

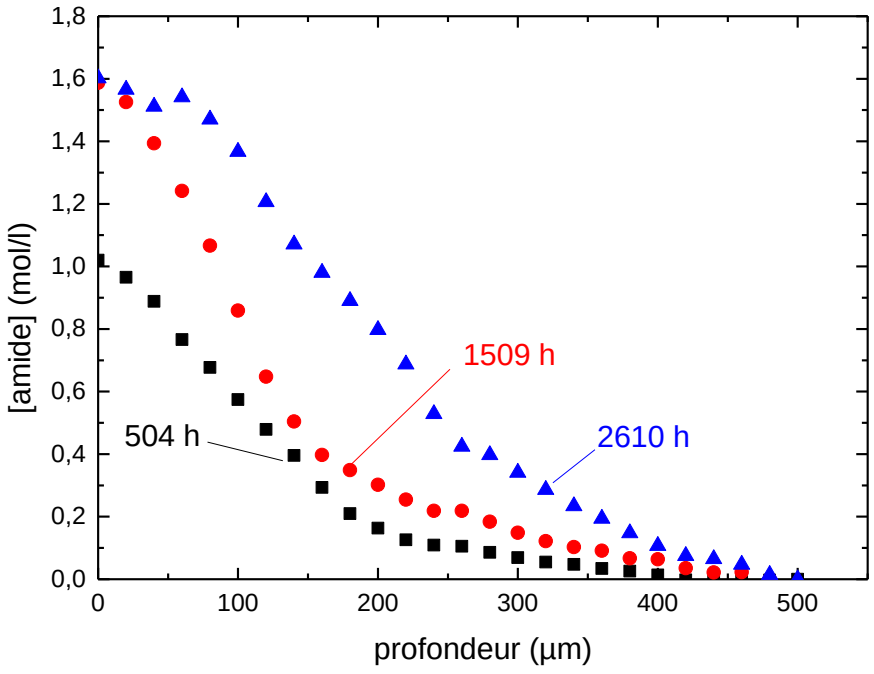
Les énergies d'activation du coefficient de diffusion de l'oxygène (E_D) présentées dans le Tableau 6-10, sont calculées grâce à l'évaluation de $D_{110°C}$ issue de l'équation 60.

Tableau 6-10 : Paramètres de transport d'oxygène et vitesses d'oxydation à 110°C pour les 3 réseaux époxy/amine étudiés.

	DGEBA/IPDA	DGEBA/TTDA	DGEBU/IPDA
rox 110°C ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)	rox amide = 1,1 E-06 rox carbonyle = 7,7 E-07	rox amide = 3,1 E-07 rox carbonyle = 1,9 E-07	rox amide = 2,3 E-06 rox carbonyle = 1,4 E-06
[produits oxydation en surface] ($mol.l^{-1}$)	A 1240 h : Echantillons IRTF sont cassés	A 1240 h [amide] = 0,69 [carbonyle] = 0,3	A 1509 h [amide] = 2 [carbonyle] = 1,3
$D_{110°C}$ ($m^2.s^{-1}$)	7 E-13	3 E-12	1,6 E-12
ED (kJ)	14	21	30
Epaisseur couche oxydée à 110°C	A 1240 h 92 µm	A 1240 h 157 µm	A 1509 h 222 µm

II. 2. ii. *Profil d'oxydation avec micro-IRTF*

La deuxième technique expérimentale d'évaluation des couches oxydées est l'utilisation d'un microscope couplé à un spectromètre IR à Transformée de Fourrier. Pour cela, les échantillons épais oxydés à 110°C ont été découpés transversalement en films de 20 à 30 µm d'épaisseur. Le micro-IRTF permet de réaliser des analyses en transmission par pas de 20 µm. Les spectres sont ensuite traités comme décrit dans le chapitre 2 de sorte à calculer les concentrations en carbonyles et amides. Des profils de la concentration d'amides et de carbonyles sont donc obtenus dans l'épaisseur de l'échantillon (Figure 6-12). Par convention, les épaisseurs de couches oxydées sont obtenues en prenant l'intersection entre la tangente au point de pente maximale de la courbe des produits d'oxydation en fonction de l'épaisseur et l'axe des abscisses.



(a)

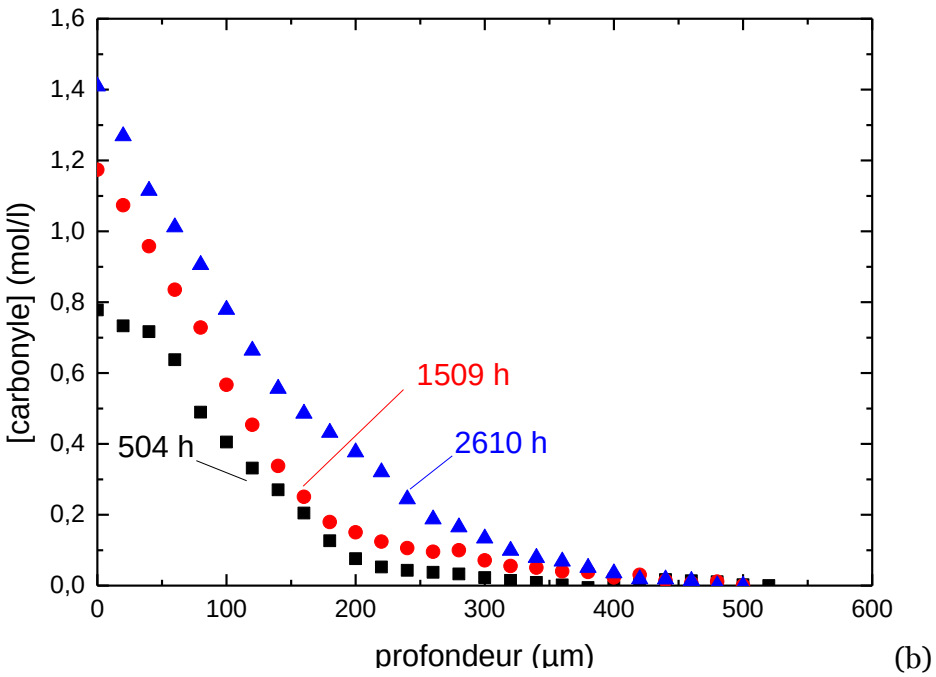


Figure 6-12 : Gradient des produits d'oxydation dans un échantillon épais de DGEBU/IPDA oxydé à 110°C sous air, en fonction de l'épaisseur.

II.3. Comparaison du modèle diffusion d'oxygène avec données expérimentales issues d'échantillons épais : application à DGEBA/IPDA

La prise en compte de la diffusion de l'oxygène dans la modélisation cinétique permet d'évaluer la concentration en produit d'oxydation quel que soit le temps d'exposition et l'épaisseur de l'échantillon. La Figure 6-13 présente les résultats dans le cas de DGEBA/IPDA oxydé à 110°C.

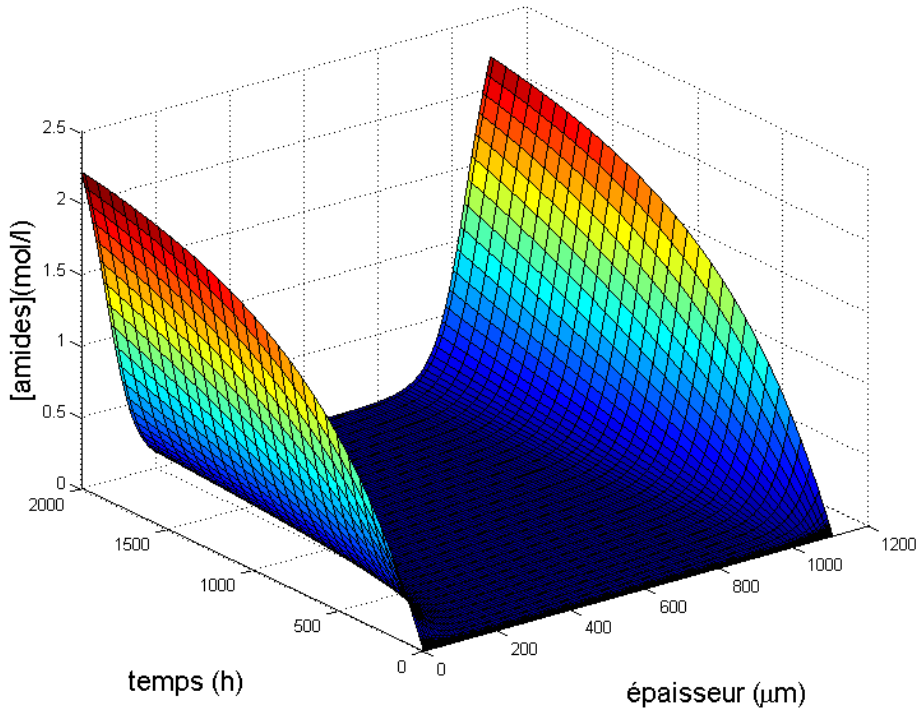


Figure 6-13 : Présentation de la modélisation de l'oxydation de DGEBA/IPDA à 110°C, évolution de la concentration en carbonyles, du temps d'exposition et de l'épaisseur de l'échantillon.

La Figure 6-14 présente une comparaison de la valeur des couches oxydées obtenues pour DGEBA/IPDA avec une méthode expérimentale (IRTF couplé à un microscope) et issues de la modélisation Matlab ®. Nous observons un accord satisfaisant entre les épaisseurs de couches oxydées obtenues expérimentalement et *via* la modélisation.

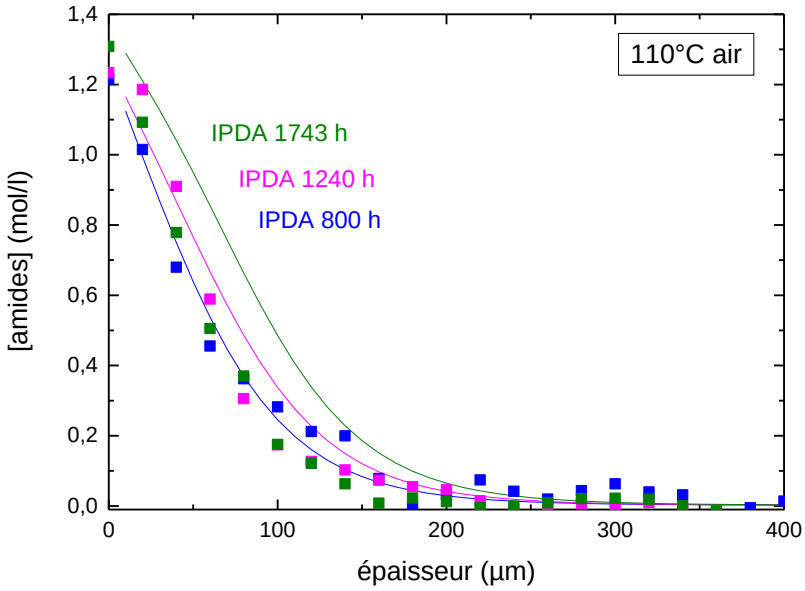


Figure 6-14 : DGEBA/IPDA oxydé à 110°C : comparaison du profile d'oxydation obtenu expérimentalement (points) et modélisé (lignes).

Le modèle cinétique permet de modéliser de façon satisfaisante la formation des amides et des carbonyles en surface. Grâce à la prise en compte de la diffusion de l'oxygène par un couplage réaction-diffusion, il est possible d'obtenir un gradient de produits d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon quel que soit le temps d'exposition. Nous avons implicitement supposé que le coefficient de diffusion de l'oxygène reste constant au cours de la thermo-oxydation des époxy/amine. Sachant que la polarité du matériau augmente avec les produits d'oxydation, cette hypothèse sera sans doute à revoir dans le but d'obtenir des résultats de modélisation plus proche de la réalité expérimentale [12,167].

III. Modélisation de la contrainte engendrée par retrait

En vue de prédire la durée de vie des réseaux époxy/amine, il faut pouvoir modéliser le critère de fin de vie qui est, dans notre cas, l'apparition de la première fissure. Dans une première approche, nous allons traiter le cas de l'oxydation de DGEBA/IPDA à 110°C.

III.1. Corrélations expérimentales entre les produits d'oxydation et le retrait : modélisation Matlab® (film fin)

Afin de modéliser le gradient de déformation induit par le retrait au cours de l'oxydation d'un échantillon épais, la variation de volume a été tout d'abord évaluée sur des films fins représentant la surface d'un échantillon épais. Des mesures expérimentales de variation de masse (m) et de densité (ρ) au cours de l'oxydation de

DGEBA/IPDA à 110°C ont été faites. La variation de volume (V) engendrée par l'oxydation est donc calculée *via* la formule [96,187] :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta m}{m_0} - \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \qquad (61)$$

Avec les indices « 0 » sont attribués aux valeurs à l'état initial des différentes grandeurs physiques considérées.

La Figure 6-15 présente les données expérimentales de la variation de volume d'un échantillon fin en fonction de la concentration en amides. Les amides seront ici à considérer comme traceur de l'oxydation qui conduit à la perte de masse liée au départ de produits volatils et à l'augmentation de densité liée à l'incorporation d'oxygène.

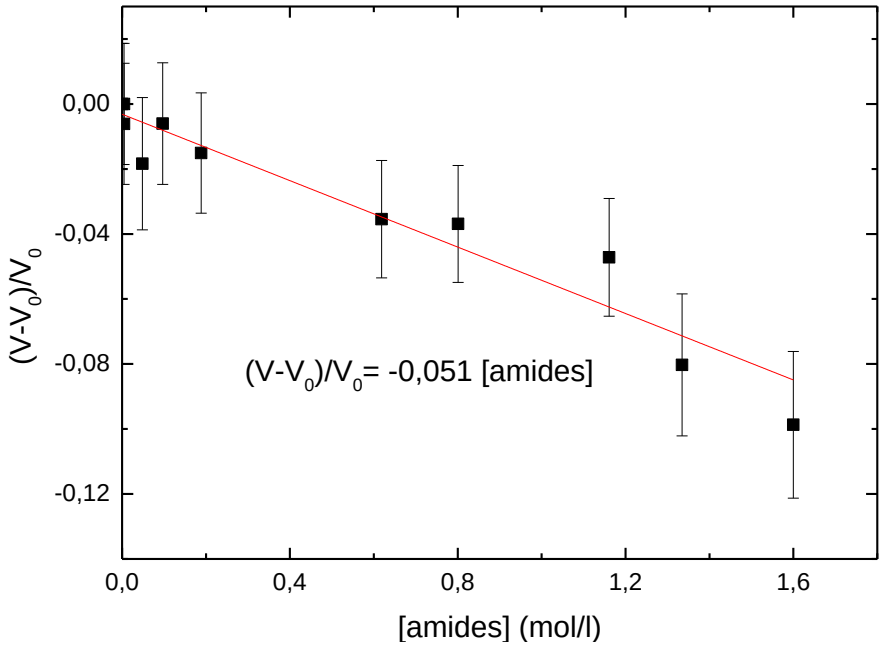


Figure 6-15 : Variation de volume au cours de l'oxydation de DGEBA/IPDA à 110°C en fonction de la concentration en amides.

Dans le cas de l'oxydation de DGEBA/IPDA à 110°C, nous avons observé une corrélation entre le retrait induit par l'oxydation et la concentration en amides peut s'exprimer par la relation linéaire :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -0{,}051\ [amides] \qquad (62)$$

La résolution du modèle cinétique avec diffusion de l'oxygène permet de simuler la concentration en carbonyles dans l'épaisseur d'un échantillon épais. Ainsi en

intégrant l'équation 62 en première approche empirique à ce modèle, il est possible de simuler le gradient de retrait quel que soit le temps d'exposition considéré.

La Figure 6-16 illustre la simulation de la variation de volume obtenue lors de l'utilisation du modèle cinétique.

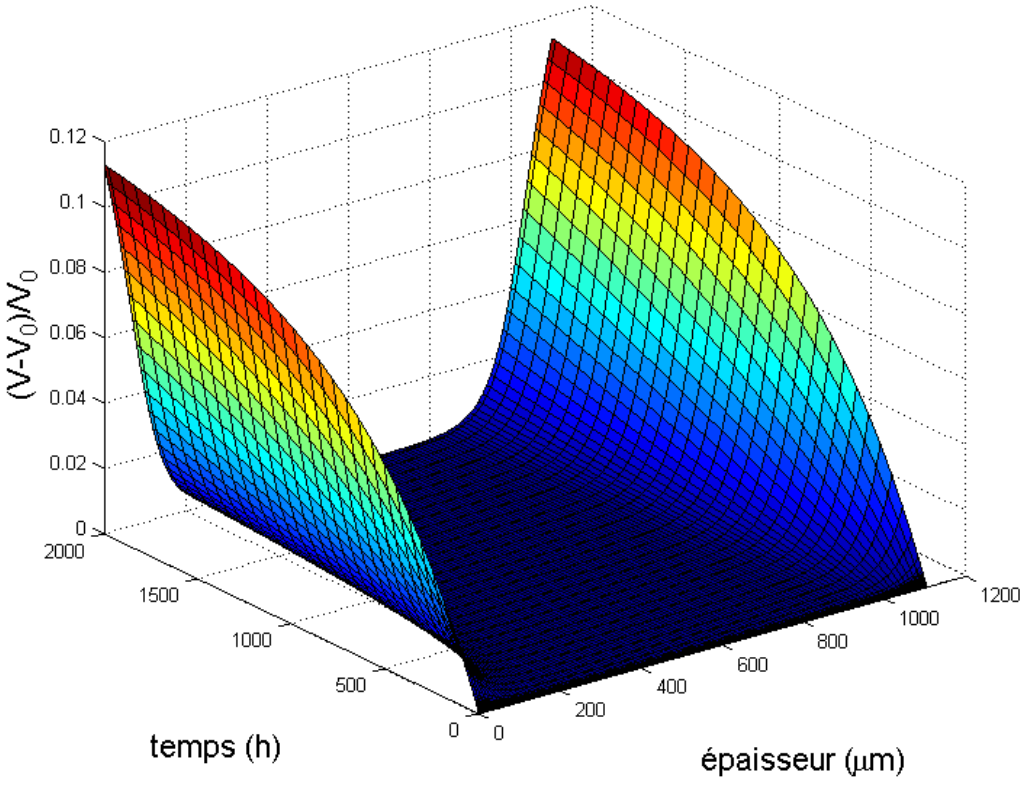


Figure 6-16 : Présentation de la variation de volume dans l'épaisseur et en fonction du temps de vieillissement à 110°C de DGEBA/IPDA.

Dans le but de prédire l'apparition de la première fissure (critère de fin de vie), nous allons maintenant évaluer les contraintes engendrées par le gradient de retrait observé dans un échantillon épais.

III.2. Estimation des contraintes dans les échantillons épais (hypothèse comportement élastique)

Il est possible de relier la variation de volume induite par l'oxydation à la déformation (ε) engendrée au sein d'un échantillon épais par la relation suivante [93] :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{3} * \frac{\Delta V}{V_0} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (63)$$

Afin de déterminer la contrainte associée à la déformation induite par le retrait chimique, la loi de Hooke généralisée pour un matériau isotrope peut être utilisée :

$$\bar{\sigma} = \bar{\bar{C}} : \bar{\varepsilon} \tag{64}$$

En remplaçant la formule de la déformation par celle donnée dans l'équation 63, on obtient :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} C_{11}\varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & C_{11}\varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{11}\varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \frac{1}{3} * \frac{\Delta V}{V_0} C_{11} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{65}$$

C_{11} peut être exprimé en utilisant les coefficients de Lamé :

$$C_{11} = \lambda + 2\mu = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} + \frac{E}{1+\nu} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \tag{66}$$

Avec E (MPa) est le module d'Young et ν est le coefficient de Poisson. Ce coefficient est fixé à 0,35 [188]. Dans une première approche, le coefficient de Poisson est considéré constant au cours de l'oxydation.

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 5 montrent une augmentation du module d'Young au cours de l'oxydation à 110°C de DGEBA/IPDA. Sachant que l'augmentation de module est associée à la disparition de la mobilité locale β par l'oxydation, on se propose en première approche d'utiliser une relation empirique linéaire pour décrire l'évolution du module d'Young en fonction de la concentration en carbonyles (en mol/l) :

$$E = 1945{,}7 - 507{,}9 \times \exp(-4{,}8 \times [amides]) \tag{67}$$

Notons qu'une autre équipe [158,179] a également observé l'augmentation du module (évaluée en micro-indentation) avec la consommation d'oxygène.

Le tenseur de contrainte $\bar{\sigma}$ engendré par le retrait peut être exprimé en fonction de la concentration en amides, sachant que des relations empiriques décrivent l'évolution du module d'Young et de la déformation en fonction de la concentration en carbonyles. La Figure 6-17 présente la simulation des contraintes d'un échantillon épais de DGEBA/IPDA oxydé à 110°C dans la limite de 300 h d'exposition, sachant que l'extrapolation du module d'Young au-delà est compromise par le manque de données expérimentales.

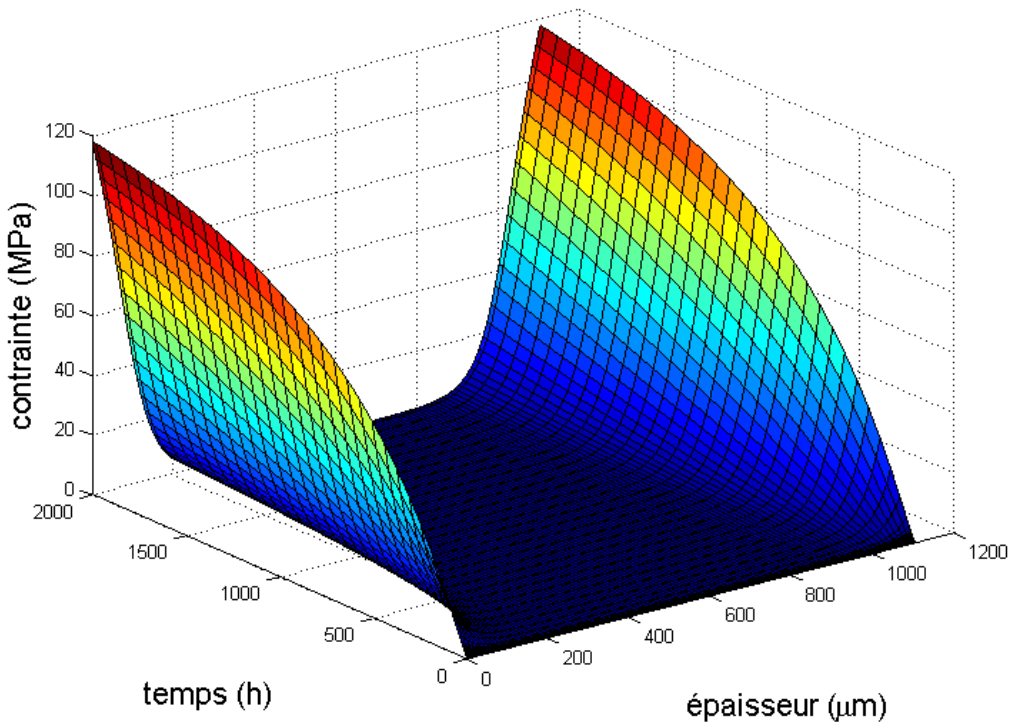


Figure 6-17 : Simulation des contraintes induites par l'oxydation de DGEBA/IPDA à 110°C.

A 240 h, les essais de traction uni-axiale réalisés sur des films fins (autrement dit représentatifs de la surface de l'échantillon épais) permettent une évaluation de la contrainte à la rupture égale à 80 +/-9 MPa (chapitre 5). La contrainte à la rupture obtenue par simulation à 240 h en surface est égale à 38 MPa. Cette contrainte induite par l'oxydation d'un échantillon épais est donc inférieure à la contrainte à la rupture de la couche oxydée (80 +/-9 MPa), ceci indique donc qu'aucune apparition de fissures en surface d'un échantillon épais est visible après 240 h d'exposition à 110°C. Ce qui est en accord avec les observations expérimentales.

La simulation des contraintes induites par l'oxydation sous Matlab® implique l'utilisation des hypothèses suivantes :

- Le modèle Matlab® utilisé décrit le cas d'un solide semi-infini 1D.
- La résolution numérique est faite dans l'espace par pas d'épaisseur dx. Il n'existe pas d'interaction de voisinage (transmission des efforts, principe fondamental de la statique) entre les différentes couches dx du matériau.
- La déformation est supposée localement élastique (comportement élastique linéaire). Cependant une partie plastique (comportement non linéaire) non négligeable est visible sur les courbes de traction expérimentales (chapitre 5).

Afin d'améliorer la simulation des contraintes induites par le retrait, l'utilisation du logiciel Abaqus® est proposée dans le paragraphe suivant.

III.3. Prise en compte du comportement mécanique non linéaire et des aspects géométriques

L'emploi du logiciel Abaqus® permet l'utilisation d'un maillage par éléments finis et permet donc une interaction entre les différents éléments.

Afin de se rapprocher de la réalité expérimentale, les simulations sont réalisées sur un échantillon 2D d'épaisseur (y) 10 mm et de longueur (x) 20 mm, avec les conditions limites suivantes (Figure 6-18) :

- Arrête inférieure : les rotations et le déplacement en y sont bloqués
- L'oxygène diffuse à partir des surfaces de l'échantillon.

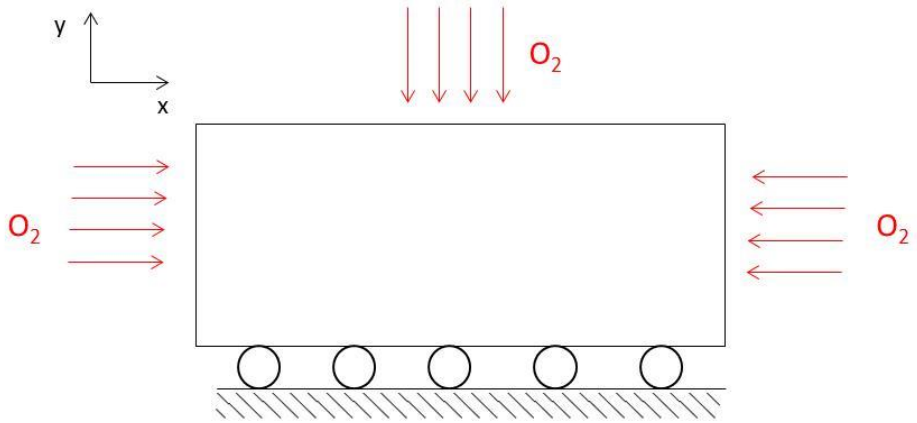


Figure 6-18 : Schématisation des conditions limites utilisées lors de la simulation sous Abaqus®

Le calcul par méthode des éléments finis est réalisé avec Abaqus® standard 6.12-3 avec un schéma numérique implicite, en 2D avec hypothèse de déformations planes. Le maillage utilisé (Figure 6-19) contient 4230 éléments de type quadrilatères à 8 points de Gauss (CPE8). Le plus petit élément se situe dans les coins supérieurs et a une dimension de 0,01 mm x 0,01 mm, l'élément le plus grand (1 mm x 1 mm) se situe quant à lui au centre de l'échantillon.

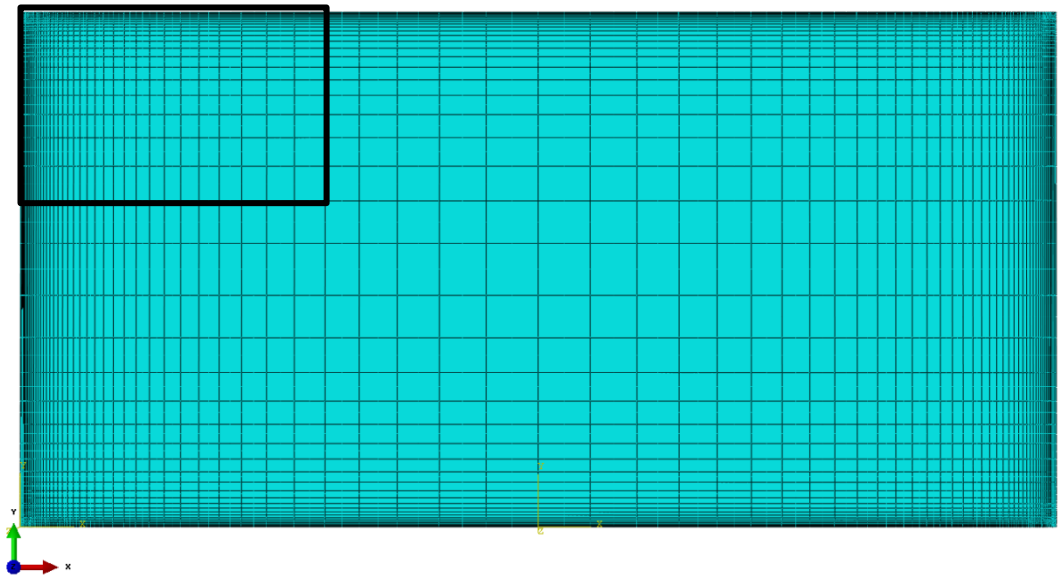


Figure 6-19 : Maillage utilisé par la modélisation de la contrainte induite par le retrait par éléments finis (Abaqus ®), l'encadré indique la zone des images de simulation données plus loin.

Afin de simuler les contraintes induites par le retrait avec un modèle éléments finis, il est nécessaire :

- D'imposer le gradient de carbonyles dans l'épaisseur en se basant sur la résolution du modèle cinétique avec diffusion d'oxygène sous MatLab®.
- De relier le retrait chimique en fonction de la concentration de carbonyles, ce qui est rendu possible en utilisant l'équation 62.
- De modéliser le comportement mécanique de la couche oxydée afin d'obtenir un gradient de contrainte en fonction de la concentration en carbonyles (donc en fonction de l'épaisseur).
- D'identifier les paramètres de la loi de comportement chemo élastoplastique à utiliser grâce aux essais mécaniques (courbes chapitre 5).

Grâce à la modélisation Matlab ®, l'évolution de la concentration en carbonyles dans l'épaisseur (e en millimètres) a été déterminée, elle peut s'écrire :

$$[\text{amides}] = A \exp(B \times e) \qquad (68)$$

Avec A la concentration de carbonyles en surface, soit A_{111h}=0,45 mol/l et $A_{240\ h}$=0,87 mol/l et B = -22 mm^{-1} pour tous les temps d'exposition.

Le calcul des contraintes est fait grâce à l'utilisation de la loi de Hooke dans la partie élastique, comme présentée auparavant. Cependant, l'amélioration du calcul des contraintes engendrées par le retrait passe également par l'ajout d'une composante non linéaire de la forme :

$$E\varepsilon = \sigma + \alpha\,\sigma\left(\frac{|\sigma|}{\sigma_0}\right)^{n-1} \qquad (69)$$

Avec ε la déformation, E le module d'Young, σ la contrainte à un instant t, σ_0 la contrainte au seuil élastique, et n et α des paramètres définis grâce à la modélisation des courbes expérimentales (chapitre 5). Les paramètres de cette loi élastoplastique évoluent en fonction du temps d'oxydation.

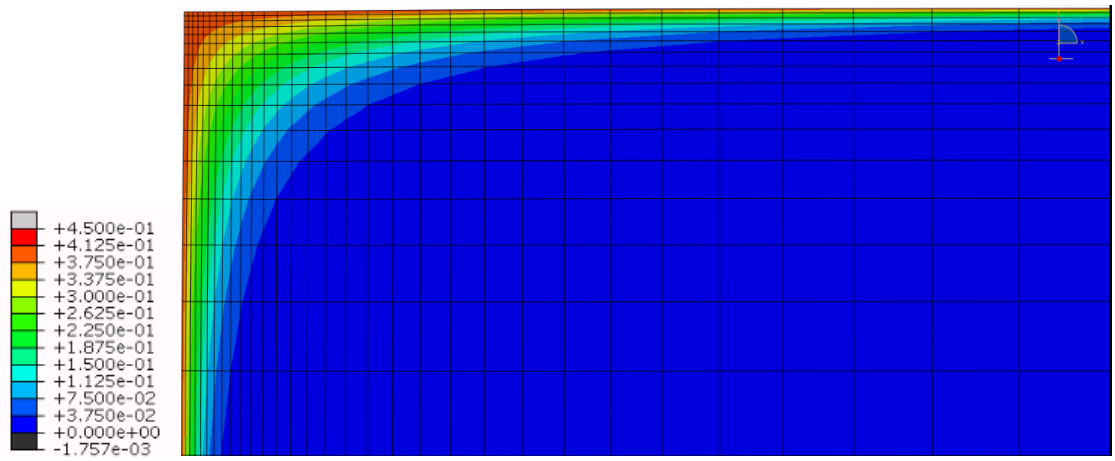
Les paramètres de la loi de comportement mécanique (équation 69) pour les temps d'exposition considérés sont les suivants :

Tableau 6-11 : Paramètres de la loi de comportement élastoplastique utilisée dans le calcul éléments finis de Abaqus ®.

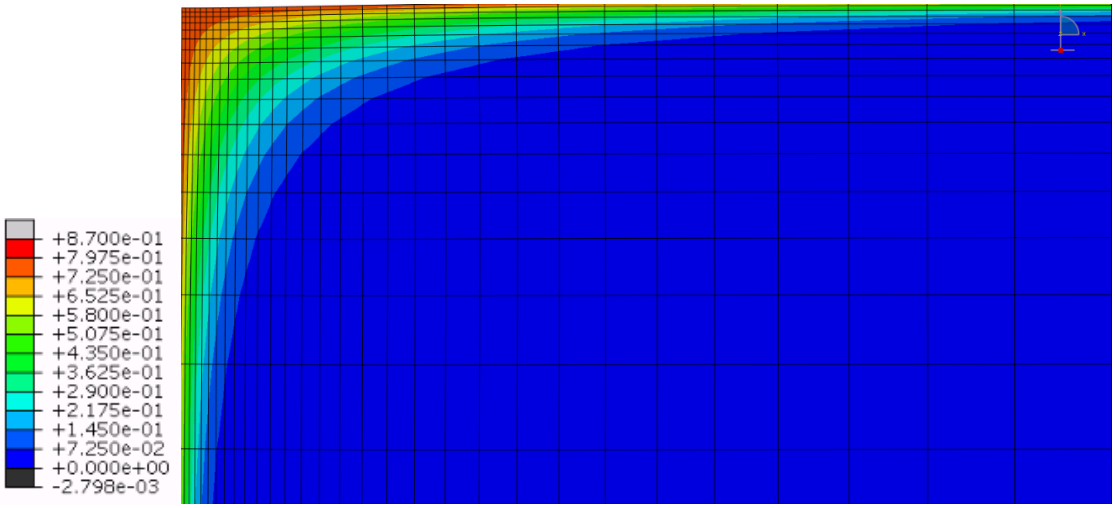
t (h)	[amides] (mol/l)	E (MPa)	σ_0 (MPa)	n	α
0	0	1372	26	4,96	0,0195
111	0.21	1740	37,7	4,89	0,0136
240	0.69	2000	48	1,88	0,098

La description du comportement mécanique à l'état initial permet la modélisation des contraintes mécaniques au cœur de l'échantillon, qui est considéré comme non oxydé. Le comportement mécanique à 111 h et 240 h permet de décrire le comportement en surface lors de simulations à ces temps d'exposition.

La validation du modèle éléments finis est possible en simulant la concentration des produits d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon (Figure 6-20). On observe en surface que la valeur de la concentration en carbonyles est cohérente avec les valeurs expérimentales. De plus le gradient d'oxydation a une allure comparable aux valeurs expérimentales.



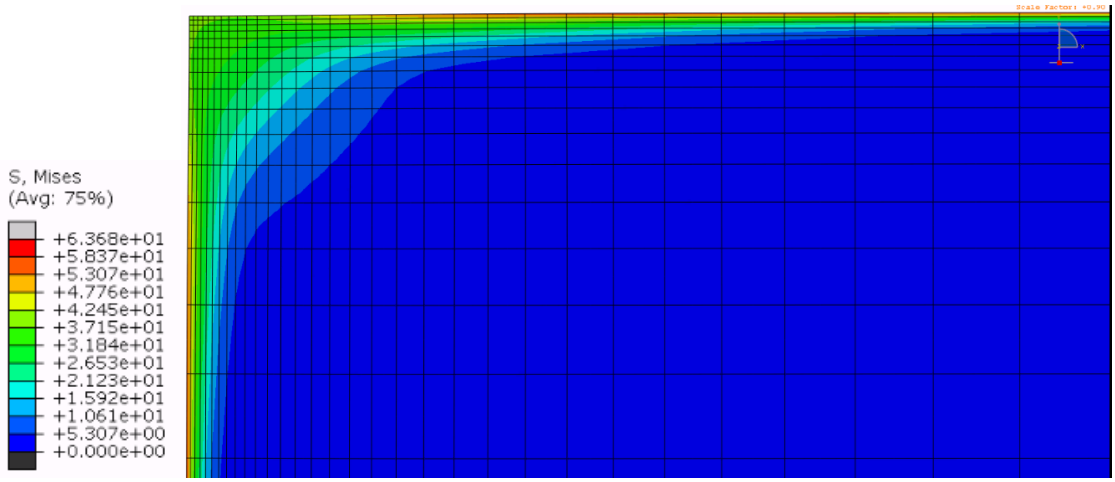
(a)



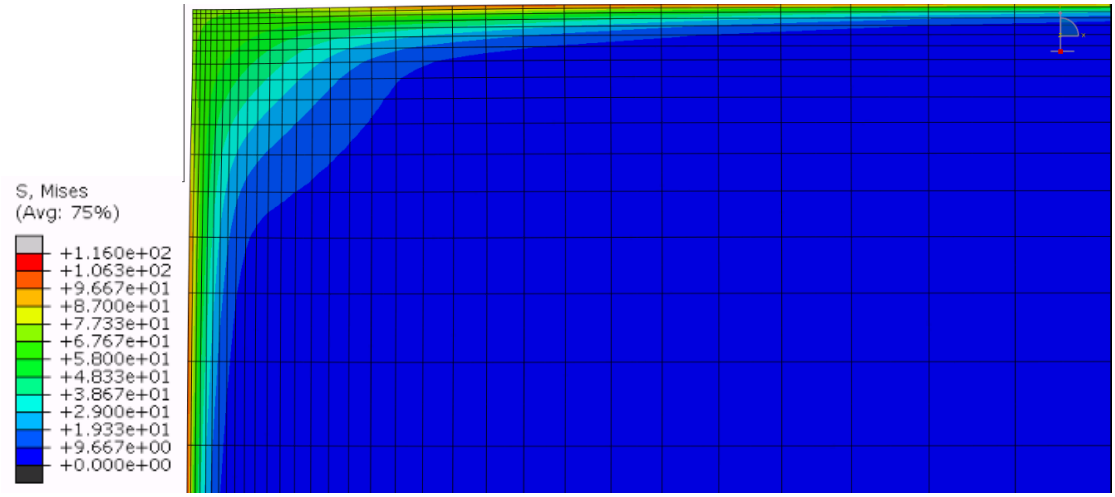
(b)

Figure 6-20 : Simulation de la concentration en carbonyle par le model éléments finis Abaqus® lors de l'oxydation de DGEBA/IPDA à 110°C à (a) 110h et (b) 240 h.

Les résultats de simulation obtenus pour les gradients d'oxydation dans l'épaisseur sont satisfaisants. On peut donc simuler les contraintes engendrées par le retrait (Figure 6-21).



(a)



(b)

Figure 6-21 : Simulation du gradient de contrainte par éléments finis (Abaqus®) induit par l'oxydation de DGEBA/IPDA à 110°C pendant (a) 111 h et (b) 240 h.

Il est notable que les contraintes maximales sont obtenues en surface au milieu des côtés. Le fait que les contraintes maximales se trouvent en surface est cohérent avec une concentration en amides croissante lorsque l'on se rapproche de la surface. En revanche, la Figure 6-20 montre que la concentration en amides est importante dans le coin supérieur de l'échantillon. Il est donc surprenant de ne pas retrouver ce profil dans les contraintes. Ceci peut être expliqué par l'effet géométrique de raidissement induit par le coin, permettant une compensation partielle et localisée des effets de retrait. A 111 h, la contrainte maximale simulée est de 58 MPa, et de 97 MPa à 240 h. Sachant que la contrainte à la rupture expérimentale est de 80 +/- 9 MPa à 240 h, il devrait être possible d'observer l'apparition de fissures en surface de l'échantillon DGEBA/IPDA, ce qui n'est pas le cas. Deux explications peuvent être proposées :

premièrement, la technique expérimentale de détection de fissures (microscopie optique) n'est peut-être pas adaptée à l'observation de fissures d'environ 10 µm de profondeur; deuxièmement, il est possible que le critère en contrainte pour l'apparition de fissure ne soit pas judicieux et qu'un critère en déformation pourrait être considéré.

Il est remarquable que les contraintes simulées avec le modèle éléments finis soient plus importantes que celles obtenues avec la modélisation 1D de Matlab®. Une explication possible est l'aspect irréaliste du modèle Matlab d'un point de vue mécanique et géométrique. En effet, ce dernier ne permet pas la résolution d'un problème de statique, pourtant essentiel pour espérer modéliser et comprendre les résultats expérimentaux obtenus. Ainsi, l'adoption d'une modélisation plus fine basée sur une description géométrique fidèle et une loi de comportement mécanique couplant taux d'oxydation, changement microstructuraux et mécanismes de comportement associés, semble être une voie plus prometteuse pour l'étude de la durée de vie des réseaux époxy/amine.

Conclusions sur la modélisation cinétique de l'oxydation des réseaux époxy/amine

Dans ce chapitre, nous avons commencé par simuler les cinétiques de dégradation des réseaux époxy/amine grâce à un modèle à boucle fermée dans lequel :

- Une distinction entre les sites formant des amides ($CH_{2\ \alpha\text{-}N}$) et les carbonyles ($CH_{2\ \alpha\text{-}O}$) est considérée.
- L'amorçage propre à chaque site est unimoléculaire.
- Les coupures de chaîne proviennent des réactions d'amorçage et de terminaison (VI), les réticulations sont majoritairement formées lors des terminaisons IV et V.

Les paramètres cinétiques ont été estimés en combinant l'analyse cinétique et les relations décrivant la sensibilité à l'oxydation des sites et la hiérarchisation des constantes de vitesses en fonction de la réactivité des radicaux et de leur mobilité. Ceci garantit le sens physique des jeux de constantes de vitesse retenus. L'ensemble permet une simulation acceptable de l'oxydation aux trois températures d'exposition (110°C, 150°C et 200°C) sous air et sous excès d'oxygène (50 bars), pour les trois réseaux époxy/amine étudiés. Il serait cependant possible d'améliorer le schéma mécanistique proposé, notamment en prenant en compte la décomposition des POOP

(terminaison V) et l'interaction des radicaux créés lors de l'oxydation de CH_2-N avec ceux issus de l'oxydation de CH_2-O (schéma de co-oxydation).

Les paramètres caractéristiques de la diffusion de l'oxygène ont été évalués expérimentalement, ce qui a permis sa prise en compte dans le modèle cinétique. Ainsi l'oxydation hétérogène d'un échantillon épais a pu être faite grâce à la simulation du gradient de produits d'oxydation dans l'épaisseur.

Dans cette étude, le critère de fin de vie des réseaux époxy/amine est l'apparition de fissures en surface, il est donc essentiel de pouvoir modéliser ce phénomène. Dans ce chapitre, l'exemple est traité lors de l'oxydation de DGEBA/IPDA à 110°C. Une première approche est proposée en intégrant l'équation de l'évolution du retrait en fonction de l'épaisseur et un comportement purement élastique au modèle Matlab®. Les résultats de contraintes engendrées à cause de l'oxydation sont cohérents avec les données expérimentales mais les hypothèses de travail sont difficilement justifiables. Une modélisation par éléments finis avec le logiciel Abaqus® permet de se rapprocher d'un cas expérimental, notamment avec la prise en compte des interactions entre les différentes couches avec différents degrés d'oxydation et leur comportement élastoplastique associé mais également avec une géométrie finie. Les contraintes ainsi simulées ont une valeur supérieure à celles obtenues par Matlab®. De plus, la localisation des champs de contraintes dans l'échantillon est possible.

Conclusions générales

Cette thèse a pour objet l'étude de l'influence de la structure du réseau époxy/amine sur la thermo-oxydation de ces réseaux. Pour cela, trois systèmes sont considérés :

1. Le système de référence DGEBA/IPDA est composé d'un prépolymère diépoxy DGEBA et d'un durcisseur diamine cyclo-aliphatique (IPDA).
2. Le système DGEBA/TTDA obtenu en changeant la structure chimique du durcisseur par un durcisseur diamine aliphatique (TTDA).
3. Le troisième système considéré, DGEBU/IPDA est basé sur un changement de prépolymère époxy contenant des segments polymethyléniques (DGEBU).

Pour les trois systèmes, nous avons clairement observé un vieillissement thermo-oxydant se répercutant sur les propriétés fonctionnelles. Nous avons développé une approche permettant de rendre compte des modifications chimiques et de leurs conséquences à l'échelle macromoléculaire et macroscopique.

Les apports majeurs de ce travail consistent en :

- L'identification des mécanismes d'oxydation à l'échelle moléculaire. L'oxydation des CH_2 situés au voisinage des nœuds de réticulation des réseaux époxy/amine entraîne la formation d'amides, ce qui peut être observé dans les trois réseaux étudiés mais également dans de nombreux autres systèmes présentés dans la littérature [11,12,78,80,81,84,85,99]. En revanche, il est clair que d'autres sites jouent un rôle clé dans les mécanismes d'oxydation. En effet, la différence de cinétique d'oxydation observée dans les trois réseaux époxy/amine peut être expliquée soit par la concentration en sites oxydables présents dans le réseau, soit par la réactivité intrinsèque de certaines parties du réseau, dans notre cas, la partie durcisseur.
- La discussion entre les mécanismes d'oxydation et la mobilité moléculaire des réseaux époxy/amine oxydés. Les changements de mobilité moléculaire dans les réseaux époxy/amine oxydés sont non négligeables. Il semble que l'oxydation des réseaux DGEBA/IPDA et DGEBU/IPDA engendre majoritairement des coupures de chaîne. Ceci peut être dû à l'encombrement stérique qui existe dans ces réseaux. Cependant, des réticulations sont clairement observées lors de l'oxydation de DGEBA/diamine aliphatique. Ce phénomène est associé à la recombinaison de radicaux alkyles qui semble être possible uniquement lorsque des parties aliphatiques sont présentes dans le réseau. Nous pouvons d'ailleurs souligner que pour des degrés d'avancement importants, les réticulations deviennent prédominantes lors de l'oxydation de DGEBU/IPDA.

- L'étude des propriétés mécaniques de réseaux époxy/amine oxydés. La dégradation des propriétés à la rupture est clairement expliquée par une diminution de la plasticité induite par la diminution de l'intensité de la transition β. En effet, la consommation des groupements isopropanols par le phénomène d'oxydation diminue les mouvements moléculaires attribués à la transition β.
- L'étude des propriétés diélectriques d'époxy/amine oxydées. A l'état vitreux, la diminution de l'isolation électrique des réseaux époxy/amine semble majoritairement due à une augmentation de la mobilité moléculaire. L'apparition de groupements polaires semble être de seconde importance.
- La construction d'une modélisation cinétique de la formation d'amides et de carbonyles ainsi que des modifications macromoléculaires. A partir de l'établissement d'un schéma mécanistique appliqué à nos réseaux époxy, nous avons identifié les paramètres cinétiques permettant une simulation satisfaisante de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures et pressions partielles d'oxygène.
- La prise en compte de la diffusion d'oxygène lors de l'oxydation d'échantillons épais, ce qui a permis de modéliser les contraintes engendrées par ce phénomène.

Il n'y a pas, à notre connaissance, de modèle aussi exhaustif dans la description des phénomènes mis en jeu lors de l'oxydation de réseaux époxy/amine (formation de carbonyles, d'amides, de coupures de chaîne et de réticulation). Cependant, la validation expérimentale de ce modèle doit être à la mesure de sa complexité. En conséquence, les perspectives en vue d'améliorer la prédiction de la durée de vie des réseaux époxy/amine sont sans doute expérimentales :

- Validation des vitesses d'oxydation déterminées dans cette étude par une autre technique expérimentale telle que l'absorption d'oxygène et le suivi des espèces intermédiaires tels les radicaux.
- Déterminer l'évolution de module élastique lors de l'oxydation de réseau époxy/amine à des taux de conversion suffisamment long pour permettre une extrapolation à long terme. La technique de micro-indentation semble être adaptée dans cette situation.

Une meilleure prédiction de la durée de vie passe également par une amélioration du modèle cinétique proposé :

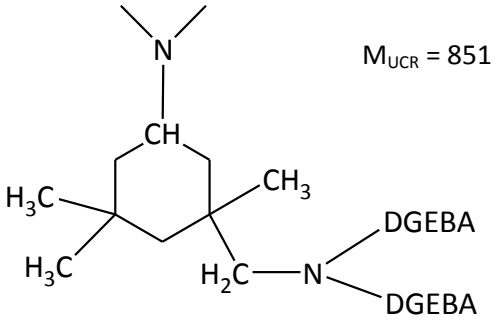
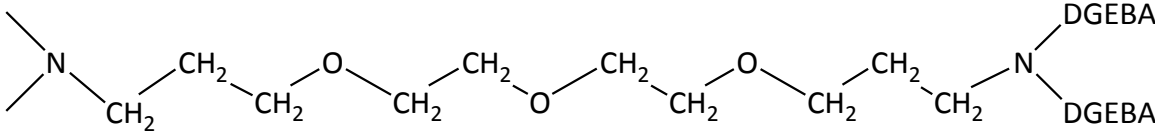
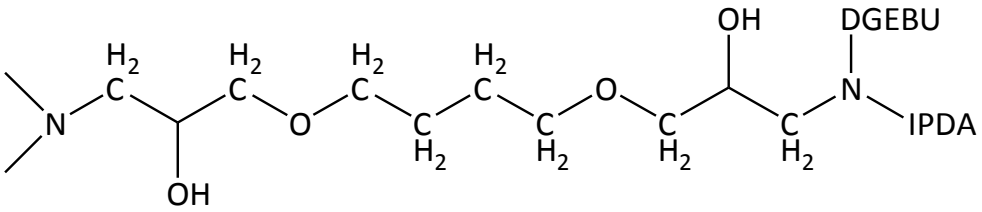
- La prise en compte des réactions de co-oxydation lors de l'écriture du schéma mécanistique, ce qui consiste à ajouter 18 équations cinétiques au schéma

proposé dans cette thèse (chapitre 6). Ce modèle devient donc plus complexe en termes de mécanismes radicalaires et de détermination des constantes associées.

- Les avancées les plus remarquables dans la prédiction de la durée de vie pourront être faites dans le domaine de la mécanique des polymères avec l'intégration de modèles cinétiques chimiques dans les lois de comportement mécanique.

Bâti de façon rigoureuse et en couplant les connaissances de différents domaines scientifiques (chimie radicalaire, cinétique chimique, mobilité moléculaire, simulation numérique …), le modèle cinétique développé dans cette thèse pourrait être adapté à la prédiction de la durée de vie de l'ensemble des réseaux de la grande famille époxy. Une telle ambition nécessite encore de nouvelles avancées dans de nombreux domaines, faisant de la problématique de la prédiction de la durée de vie des réseaux époxy un vivier de recherche pour la communauté scientifique.

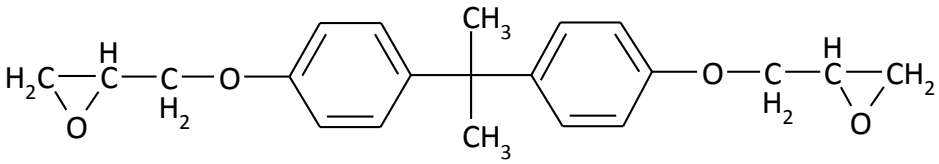
Annexe : Rappel des structures chimiques et des caractéristiques des réseaux époxy/amine

Appellation	Structure chimique des Unités Constitutives Répétitives (UCR)	Température transition vitreuse T_g (°C)	Concentration CH_2 en position α-N $[PH_a]_0$ (mol/l)	Concentration CH_2 en position α-O $[PH_c]_0$ (mol/l)
DGEBA/IPDA	 M_{UCR} = 851 g/mol	166	5,8	7,7
DGEBA/TTDA	 M_{UCR} = 901 g/mol	69	5,7	13,2
DGEBU/IPDA	 M_{UCR} = 575 g/mol	60	9	12

Avec :

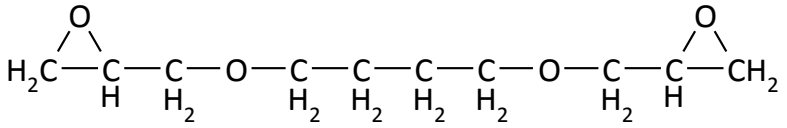
DGEBA :

éther diglycidylique de bisphénol A



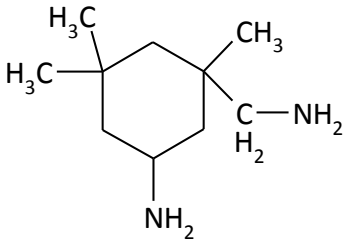
DGEBU :

1,4-butanediol diglycidyl éther



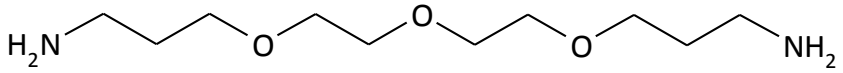
IPDA :

isophorone diamine



TTDA :

4,7,10-Trioxa-1,13-tridécanediamine



Références

1. LEE, H. & NEVILLE, K. in *Handbook of epoxy resins* (1982).
2. Dao, B., Hodgkin, J., Krstina, J., Mardel, J. & Tian, W. Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. II. Chemistry of thermal aging in a structural composite. *J. Appl. Polym. Sci.* **102,** 3221–3232 (2006).
3. Anderson, B. J. Thermal stability and lifetime estimates of a high temperature epoxy by Tg reduction. *Polym. Degrad. Stab.* **98,** 2375–2382 (2013).
4. AFNOR. NF-EN 60216-1 Matériaux isolants électriques - Propriétés d'endurance thermique - Partie 1 : méthodes de vieillissement et évaluation des résultats d'essai. (2002).
5. AFNOR. NF-EN 60216-2 Matériaux isolants électriques - Propriétés d'endurance thermique - Partie 2 : détermination des propriétés d'endurance thermique de matériaux isolants électriques - Choix de critères d'essai. (2006).
6. AFNOR. NF-EN 60216-3 Matériaux isolants électriques - Propriétés d'endurance thermique - Partie 3 : instructions pour le calcul des caractéristiques d'endurance thermique. (2006).
7. AFNOR. NF EN 60212 Conditions normales à observer avant et pendant les essais de matériaux isolants électriques solides -. (2011).
8. ASTM. ASTM D3032 - 10 Standard Test Methods for Hookup Wire Insulation. (2010).
9. Celina, M., Gillen, K. T. & Assink, R. A. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polym. Degrad. Stab.* **90,** 395–404 (2005).
10. Celina, M. C., Dayile, A. R. & Quintana, A. A perspective on the inherent oxidation sensitivity of epoxy materials. *Polymer* **54,** 3290–3296 (2013).
11. Bellenger, V. & Verdu, J. Oxidative skeleton breaking in epoxy–amine networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **30,** 363–374 (1985).
12. Damian, C., Espuche, E. & Escoubes, M. Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas

transport properties of epoxy–amine networks. *Polym. Degrad. Stab.* **72,** 447–458 (2001).

13. Colin, X., Marais, C. & Verdu, J. A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices. *Polym. Test.* **20,** 795–803 (2001).
14. LEE, H. & NEVILLE, K. in *Handbook of epoxy resins* (1982).
15. Barrière, C. & Dal Maso, F. RÉSINES ÉPOXY RÉTICULÉES PAR DES POLYAMINES : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS. *Rev. Inst. Fr. Pétrole* **52,** (1997).
16. LEE, H. & NEVILLE, K. in *Handbook of epoxy resins* (1982).
17. Mounif, E. Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif: Etude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement. (2008).
18. Quach, T. H. Y. Etude de la durabilité d'un primaire epoxy anticorrosion: rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence. (Université Sud Toulon Var, 2010).
19. Morgan, R. J., Kong, F.-M. & Walkup, C. M. Structure-property relations of polyethertriamine-cured bisphenol-A-diglycidyl ether epoxies. *Polymer* **25,** 375–386 (1984).
20. Galy, J., Sabra, A. & Pascault, J.-P. Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry. *Polym. Eng. Sci.* **26,** 1514–1523 (1986).
21. Urbaczewski, E. *et al.* Influence of the addition of an aliphatic epoxide as reactive diluent on the cure kinetics of epoxy/amine formulations. *Makromol. Chem.* **191,** 943–953 (1990).
22. Dušek, K. & Dušková-Smrčková, M. Network structure formation during crosslinking of organic coating systems. *Prog. Polym. Sci.* **25,** 1215–1260 (2000).

23. Chang, T. D., Carr, S. H. & Brittain, J. O. Studies of epoxy resin systems: Part B: Effect of crosslinking on the physical properties of an epoxy resin. *Polym. Eng. Sci.* **22,** 1213–1220 (1982).

24. Heux, L., Halary, J. L., Lauprêtre, F. & Monnerie, L. Dynamic mechanical and 13C n.m.r. investigations of molecular motions involved in the β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Polymer* **38,** 1767–1778 (1997).

25. Charlesworth, J. M. Effect of crosslink density on the molecular relaxations in diepoxide-diamine network polymers. Part 1. The glassy region. *Polym. Eng. Sci.* **28,** 221–229 (1988).

26. Ochi, M., Okazaki, M. & Shimbo, M. Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with aliphatic diamines. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **20,** 689–699 (1982).

27. Musto, P., Abbate, M., Ragosta, G. & Scarinzi, G. A study by Raman, near-infrared and dynamic-mechanical spectroscopies on the curing behaviour, molecular structure and viscoelastic properties of epoxy/anhydride networks. *Polymer* **48,** 3703–3716 (2007).

28. Cukierman, S., Halary, J.-L. & Monnerie, L. Dynamic mechanical response of model epoxy networks in the glassy state. *Polym. Eng. Sci.* **31,** 1476–1482 (1991).

29. Pogany, G. A. Gamma relaxation in epoxy resins and related polymers. *Polymer* **11,** 66–78 (1970).

30. Sindt, O., Perez, J. & Gerard, J. F. Molecular architecture-mechanical behaviour relationships in epoxy networks. *Polymer* **37,** 2989–2997 (1996).

31. Cuddihy, E. F. & Moacanin, J. Superposition of dynamic mechanical properties in the glassy state. *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* **8,** 1627–1634 (1970).

32. Dammont, F. R. & Kwei, T. K. Dynamic mechanical properties of aromatic, aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins. *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* **5,** 761–769 (1967).
33. Urbaczewski-Espuche, E., Galy, J., Gerard, J.-F., Pascault, J.-P. & Sautereau, H. Influence of chain flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy/amine networks. *Polym. Eng. Sci.* **31,** 1572–1580 (1991).
34. Won, Y. *et al.* Internal antiplasticization in copolymer and terpolymer networks based on diepoxides, diamines and monoamines. *Polymer* **31,** 1787–1792 (1990).
35. Cukierman, S., Halary, J.-L. & Monnerie, L. Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems. *J. Non-Cryst. Solids* **131–133,** 898–905 (1991).
36. Cizmecioglu, M., Gupta, A. & Fedors, R. F. Influence of cure conditions on glass transition temperature and density of an epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **32,** 6177–6190 (1986).
37. Frank, K. *et al.* Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends. *Polymer* **54,** 403–410 (2013).
38. Bellenger, V., Verdu, J. & Morel, E. Effect of structure on glass transition temperature of amine crosslinked epoxies. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **25,** 1219–1234 (1987).
39. Bellenger, V. *et al.* Glass transition temperature predictions for non-stoichiometric epoxide-amine networks. *Polymer* **30,** 2013–2018 (1989).
40. Terekhina, S., Mille, M., Fayolle, B. & Colin, X. Oxidation induced changes in viscoelastic properties of a thermostable epoxy matrix. *Polym. Sci. Ser. A* **55,** 614–624 (2013).
41. Bellenger, V., Morel, E. & Verdu, J. Structure-properties relationships for densely crosslinked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures: Part 1 Glass transition temperature. *J. Mater. Sci.* **23,** 4244–4250 (1988).

42. Wang, J.-Y. & Ploehn, H. J. Dynamic mechanical analysis of the effect of water on glass bead-epoxy composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **59,** 345–357 (1996).

43. Keenan, J. D., Seferis, J. C. & Quinlivan, J. T. Effects of moisture and stoichiometry on the dynamic mechanical properties of a high-performance structural epoxy. *J. Appl. Polym. Sci.* **24,** 2375–2387 (1979).

44. Mikolajczak, G., Cavaille, J. Y. & Johari, G. P. Dynamic mechanical behaviour and its dependence on preparation method of structural epoxide resin. *Polymer* **28,** 2023–2031 (1987).

45. Sasuga, T. & Udagawa, A. Molecular motion of several epoxy resins and influence of electron irradiation. *Polymer* **32,** 402–408 (1991).

46. Musto, P., Ragosta, G., Abbate, M. & Scarinzi, G. Photo-Oxidation of High Performance Epoxy Networks: Correlation between the Molecular Mechanisms of Degradation and the Viscoelastic and Mechanical Response. *Macromolecules* **41,** 5729–5743 (2008).

47. Vignoud, L., David, L., Sixou, B. & Vigier, G. Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA/TETA epoxy resins. *Polymer* **42,** 4657–4665 (2001).

48. Ochi, M., Shimbo, M., Saga, M. & Takashima, N. Mechanical and dielectric relaxations of epoxide resins containing spiro-ring structure. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **24,** 2185–2195 (1986).

49. Gupta, V. B., Drzal, L. T., Lee, C. Y.-C. & Rich, M. J. The temperature-dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system. *Polym. Eng. Sci.* **25,** 812–823 (1985).

50. Mayr, A. E., Cook, W. D. & Edward, G. H. Yielding behaviour in model epoxy thermosets — I. Effect of strain rate and composition. *Polymer* **39,** 3719–3724 (1998).

51. Fernandez-Nograro, F., Valea, A., Llano-Ponte, R. & Mondragon, I. Dynamic and mechanical properties of DGEBA/poly(propylene oxide) amine based epoxy resins as a function of stoichiometry. *Eur. Polym. J.* **32,** 257–266 (1996).

52. Nielsen, L. E. Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **3,** 69–103 (1969).

53. Shimbo, M., Nishitani, N. & Takahama, T. Mechanical properties of acid-cured epoxide resins with different network structures. *J. Appl. Polym. Sci.* **29,** 1709–1721 (1984).

54. Phillips, D. C., Scott, J. M. & Jones, M. Crack propagation in an amine-cured epoxide resin. *J. Mater. Sci.* **13,** 311–322 (1978).

55. Yamini, S. & Young, R. J. The mechanical properties of epoxy resins: Part 2 Effect of plastic deformation upon crack propagation. *J. Mater. Sci.* **15,** 1823–1831 (1980).

56. Kinloch, A. J. & Williams, J. G. Crack blunting mechanisms in polymers. *J. Mater. Sci.* **15,** 987–996 (1980).

57. Lee, J. R., Jin, F. L., Park, S. J. & Park, J. M. Study of new fluorine-containing epoxy resin for low dielectric constant. *Surf. Coat. Technol.* **180–181,** 650–654 (2004).

58. Dubois, J. C. Propriétés diélecriques des plastiques. (2001).

59. Guillermin, C. Vieillissement ´electrique et thermique d'un composite r´esine ´epoxyde-silice : ´etude des charges d'espace et de la conduction. (Université de Joseph Fourier Grenoble I, 2004).

60. Marand, E., Baker, K. R. & Graybeal, J. D. Comparison of reaction mechanisms of epoxy resins undergoing thermal and microwave cure from in situ measurements of microwave dielectric properties and infrared spectroscopy. *Macromolecules* **25,** 2243–2252 (1992).

61. Fournie, R. & Cohelo, R. Diélectriques- Bases théoriques. *Tech. Ing*. (2000).

62. Van Krevelen, D. W. van. in *Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions* (Elsevier, 2009).

63. Dodd, S. J., Chalashkanov, N. M., Fothergill, J. C. & Dissado, L. A. Influence of the temperature on the dielectric properties of epoxy resins. in 1–4 (IEEE, 2010). doi:10.1109/ICSD.2010.5567945

64. Eloundou, J. P., Gerard, J. F., Pascault, J. P. & Kranbuehl, D. Modeling complex permittivity of an epoxy-amine system using simultaneous kinetic and microdielectric studies. *Macromol Chem Phys* **203,** 1974–1982 (2002).

65. Pethrick, R. Real time dielectric relaxation studies of dynamic polymeric systems. *Prog. Polym. Sci.* **27,** 1983–2017 (2002).

66. Chailan, J. F. La spectroscopie diélectrique appliquée à l'étude des polymères: possibilités et limites. (2002).

67. Zheng, Y., Priestley, R. D. & McKenna, G. B. Physical aging of an epoxy subsequent to relative humidity jumps through the glass concentration. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **42,** 2107–2121 (2004).

68. Zheng, Y. & McKenna, G. B. Structural Recovery in a Model Epoxy: Comparison of Responses after Temperature and Relative Humidity Jumps. *Macromolecules* **36,** 2387–2396 (2003).

69. Tcharkhtchi, A., Faivre, S., Roy, L. E., Trotignon, J. P. & Verdu, J. Mechanical properties of thermosets: Part I Tensile properties of an anhydride cured epoxy. *J. Mater. Sci.* **31,** 2687–2692 (1996).

70. FAYOLLE, B. & VERDU, J. Vieillissement physique des matériaux polymères. *Tech. Ing.* (2005).

71. McKenna, G. B., Leterrier, Y. & Schultheisz, C. R. The evolution of material properties during physical aging. *Polym. Eng. Sci.* **35,** 403–410 (1995).

72. Bellenger, V. & Verdu, J. Structure-photooxidative stability relationship of amine-crosslinked epoxies. *Polym. Photochem.* **5,** 295–311 (1984).

73. Delor-Jestin, F., Drouin, D., Cheval, P.-Y. & Lacoste, J. Thermal and photochemical ageing of epoxy resin – Influence of curing agents. *Polym. Degrad. Stab.* **91,** 1247–1255 (2006).

74. Longiéras, N., Sebban, M., Palmas, P., Rivaton, A. & Gardette, J. L. Degradation of epoxy resins under high energy electron beam irradiation: Radio-oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **92,** 2190–2197 (2007).

75. Verdu, J. in *Vieillissement oxydant des polymères. Aspects cinétiques.* 42–68 (2012).

76. Cherkasov, A. & Jonsson, M. A New Method for Estimation of Homolytic C-H Bond Dissociation Enthalpies. *J. Chem. Inf. Model.* **40,** 1222–1226 (2000).

77. Grassie, N., Guy, M. I. & Tennent, N. H. Degradation of epoxy polymers: Part 4— Thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine. *Polym. Degrad. Stab.* **14,** 125–137 (1986).

78. Li, K., Wang, K., Zhan, M. & Xu, W. The change of thermal–mechanical properties and chemical structure of ambient cured DGEBA/TEPA under accelerated thermo-oxidative aging. *Polym. Degrad. Stab.* **98,** 2340–2346 (2013).

79. Zahra, Y., Djouani, F., Fayolle, B., Kuntz, M. & Verdu, J. Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems. *Prog. Org. Coat.* **77,** 380–387 (2014).

80. Galant, C., Fayolle, B., Kuntz, M. & Verdu, J. Thermal and radio-oxidation of epoxy coatings. *Prog. Org. Coat.* **69,** 322–329 (2010).

81. Mailhot, B., Morlat-Therias, S., Ouahioune, M. & Gardette, J.-L. Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1. *Macromol. Chem. Phys.* **206,** 575–584 (2005).

82. Fayolle, B., Verdu, J., Bastard, M. & Piccoz, D. Thermooxidative ageing of polyoxymethylene, part 1: Chemical aspects. *J. Appl. Polym. Sci.* **107,** 1783–1792 (2008).

83. Thomas, P. ., Guerbois, J.-P., Russell, G. . & Briscoe, B. . FTIR study of the thermal degradation of poly(vinyl alcohol). *J. Therm. Anal. Calorim.* **64,** 501–508 (2001).

84. Musto, P., Ragosta, G., Russo, P. & Mascia, L. Thermal-Oxidative Degradation of Epoxy and Epoxy-Bismaleimide Networks: Kinetics and Mechanism. *Macromol. Chem. Phys.* **202,** 3445–3458 (2001).

85. Rasoldier, N. *et al.* Model systems for thermo-oxidised epoxy composite matrices. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **39,** 1522–1529 (2008).

86. Yang, Y., Xian, G., Li, H. & Sui, L. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin. *Polym. Degrad. Stab.* **118,** 111–119 (2015).

87. Audouin, L., Langlois, V., Verdu, J. & Bruijn, J. C. M. Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects. *J. Mater. Sci.* **29,** 569–583 (1994).

88. Celina, M. C., Dayile, A. R. & Quintana, A. A perspective on the inherent oxidation sensitivity of epoxy materials. *Polymer* **54,** 3290–3296 (2013).

89. Colin, X. Interaction between Cracking and Oxidation in Organic Matrix Composites. *J. Compos. Mater.* **39,** 1371–1389 (2005).

90. Decelle, J., Huet, N. & Bellenger, V. Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks. *Polym. Degrad. Stab.* **81,** 239–248 (2003).

91. Terekhina, S., Mille, M., Fayolle, B. & Colin, X. Oxidation induced changes in viscoelastic properties of a thermostable epoxy matrix. *Polym. Sci. Ser. A* **55,** 614–624 (2013).

92. Le Huy, H. M., Bellenger, V., Paris, M. & Verdu, J. Thermal oxidation of anhydride cured epoxies II—Depth distribution of oxidation products. *Polym. Degrad. Stab.* **35,** 171–179 (1992).

93. Colin, X. & Verdu, J. Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites. *Compos. Sci. Technol.* **65,** 411–419 (2005).

94. Vu, D. Q., Gigliotti, M. & Lafarie-Frenot, M. C. Experimental characterization of thermo-oxidation-induced shrinkage and damage in polymer–matrix composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **43,** 577–586 (2012).

95. Verdu, J. in *Vieillissement oxydant des polymères. Aspects cinétiques*. (2012).

96. Fayolle, B., Audouin, L., George, G. . & Verdu, J. Macroscopic heterogeneity in stabilized polypropylene thermal oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **77,** 515–522 (2002).

97. Yang, T., Zhang, C., Zhang, J. & Cheng, J. The influence of tertiary amine accelerators on the curing behaviors of epoxy/anhydride systems. *Thermochim. Acta* **577,** 11–16 (2014).

98. Le Huy, H. M., Bellenger, V., Verdu, J. & Paris, M. Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. I—mechanistic aspects. *Polym. Degrad. Stab.* **35,** 77–86 (1992).

99. Colin, X., Marais, C. & Verdu, J. Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins. *Polym. Degrad. Stab.* **78,** 545–553 (2002).

100. Le Huy, H. M., Bellenger, V., Verdu, J. & Paris, M. Thermal oxidation of anhydride cured epoxies—III. Effect on mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* **41,** 149–156 (1993).

101. Verdu, J. in *Vieillissement oxydant des polymères. Aspects cinétiques*. (2012).

102. Colin, X., Richaud, E., Monchy-Leroy, C. & Verdu, J. Couplages dans le vieillissement des matériaux organiques. *Matér. Tech.* **97,** 325–337 (2009).

103. Olivier, L., Ho, N. Q., Grandidier, J. C. & Lafarie-Frenot, M. C. Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer: Correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **93,** 489–497 (2008).

104. Hwang, H.-J., Hsu, S.-W., Chung, C.-L. & Wang, C.-S. Low dielectric epoxy resins from dicyclopentadiene-containing poly(phenylene oxide) novolac cured

with dicyclopentadiene containing epoxy. *React. Funct. Polym.* **68,** 1185–1193 (2008).

105. Gonon, P., Pham Hong, T., Lesaint, O., Bourdelais, S. & Debruyne, H. Influence of high levels of water absorption on the resistivity and dielectric permittivity of epoxy composites. *Polym. Test.* **24,** 799–804 (2005).
106. Chevalier, M. *et al.* Correlation between sub-T $_g$ relaxation processes and mechanical behavior for different hydrothermal ageing conditions in epoxy assemblies. *J. Appl. Polym. Sci.* **115,** 1208–1214 (2010).
107. Boiteux, G., Chailan, J. ., Chauchard, J. & Seytre, G. Dielectric and mechanical spectroscopies for the study of thermal and radiochemical ageing of polymers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **131,** 172–179 (1997).
108. Smaoui, H. *et al.* Structural changes in epoxy resin polymer after heating and their influence on space charges: Structural changes in epoxy resin polymer after heating. *Polym. Int.* **52,** 1287–1293 (2003).
109. Mujahid, M. *et al.* Study of chain scission versus crosslinking in MeV ion-irradiated polycarbonate using dielectric constant measurements and UV spectroscopy. *Radiat. Meas.* **38,** 197–203 (2004).
110. Vouyovitch, L., Flandin, L., Bessede, J.-L. & Alberola, N. D. Evolutions of microstructure and dielectric behavior of epoxy based insulator-insulator composites over long periods of time. *J. Appl. Polym. Sci.* **100,** 3454–3464 (2006).
111. Preetha, P., Thomas, M. J. & Ranjan, R. Electrothermal ageing of epoxy nanocomposites. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **19,** 2081–2089 (2012).
112. Bolland, J. L. Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. I. The Thermal Oxidation of Ethyl Linoleate. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **186,** 218–236 (1946).

113. Bolland, J. L. & Gee, G. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Trans. Faraday Soc.* **42,** 236 (1946).

114. Gillen, K. T., Wise, J. & Clough, R. L. General solution for the basic autoxidation scheme. *Polym. Degrad. Stab.* **47,** 149–161 (1995).

115. Tobolsky, A. V. Oxidative degradation of polymeric material. *Discuss. Faraday Soc.* **2,** 384 (1947).

116. Audouin, L., Gueguen, V., Tcharkhtchi, A. & Verdu, J. 'Close loop' mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **33,** 921–927 (1995).

117. Verdu, S. & Verdu, J. A New Kinetic Model for Polypropylene Thermal Oxidation at Moderate Temperatures. *Macromolecules* **30,** 2262–2267 (1997).

118. Richaud, E. *et al.* Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **91,** 398–405 (2006).

119. Achimsky, L., Audouin, L. & Verdu, J. Kinetic study of the thermal oxidation of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **57,** 231–240 (1997).

120. Richaud, E., Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L. & Verdu, J. Induction period in the low-temperature thermal oxidation of saturated hydrocarbons: Example of polyethylene. *Int. J. Chem. Kinet.* **40,** 769–777 (2008).

121. Colin, X., Audouin, L. & Verdu, J. Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **86,** 309–321 (2004).

122. Okamba-Diogo, O. *et al.* Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation – Kinetic modeling. *Polym. Degrad. Stab.* **120,** 76–87 (2015).

123. El-Mazry, C., Ben Hassine, M., Correc, O. & Colin, X. Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polym. Degrad. Stab.* **98,** 22–36 (2013).

124. Colin, X., Marais, C. & Verdu, J. Thermal oxidation kinetics for a poly(bismaleimide). *J. Appl. Polym. Sci.* **82,** 3418–3430 (2001).

125. Verdu, J. in *Vieillissement oxydant des polymères [aspects cinétiques]* 69–113 (Hermès science publications : Lavoisier, 2012).

126. Khelidj, N. *et al.* Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **91,** 1598–1605 (2006).

127. Richaud, E. *et al.* Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides. *Polym. Degrad. Stab.* **98,** 1929–1939 (2013).

128. Zahra, Y. Dégradation de réseaux époxy/amine en ambiance nucléaire. (2012).

129. Denisov, E. T. & Afanas′ev, I. B. *Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology*. (Taylor & Francis, 2005).

130. Korcek, S., Chenier, J. H. B., Howard, J. A. & Ingold, K. U. Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon–Hydrogen Bond Strengths. *Can. J. Chem.* **50,** 2285–2297 (1972).

131. Richaud, E. *et al.* Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **91,** 398–405 (2006).

132. Richaud, E., Farcas, F., Fayolle, B., Audouin, L. & Verdu, J. Hydroperoxide titration by DSC in thermally oxidized polypropylene. *Polym. Test.* **25,** 829–838 (2006).

133. Montois, P. Durabilité de joints collés structuraux époxydes/alliage titane. Application à l'étude d'une interphase modèle. (Institut national Polytechnique de Toulouse, 2003).

134. Aufray, M. Caractérisation physico-chimique des interphases époxydes-amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants. (Institut national des sciences appliquées Lyon, 2005).

135. Dušek, K. & Dušková-Smrčková, M. Network structure formation during crosslinking of organic coating systems. *Prog. Polym. Sci.* **25,** 1215–1260 (2000).

136. Barrière, C. & Dal Maso, F. RÉSINES ÉPOXY RÉTICULÉES PAR DES POLYAMINES : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS. *Rev. Inst. Fr. Pétrole* **52,** (1997).

137. Arrieta, J. S., Richaud, E., Fayolle, B. & Nizeyimana, F. Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins. *Polym. Degrad. Stab.* (2016). doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.003

138. Mertzel, E. & Koenig, J. L. in *Epoxy Resins and Composites II* (ed. Dušek, K.) **75,** 73–112 (Springer-Verlag, 1986).

139. Link, W. E. & Buswell, K. M. Application of infrared spectroscopy to the analysis of primary fatty amide mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **39,** 39–44 (1962).

140. LeMay, J. D. & Kelley, F. N. in *Epoxy Resins and Composites III* (ed. Dušek, K.) **78,** 115–148 (Springer-Verlag, 1986).

141. Dhotel, A. Molecular Flexibility of Self-Assembled Systems: Effects of Building Block Polarity. (University of Rouen, 2013).

142. Novocontrol Technologies GmbH&Co. Alpha-A high resolution dielectric, conductivity, impedance and gain phase modular measurement system. (2010).

143. Guinault, A., Sollogoub, C., Ducruet, V. & Domenek, S. Impact of crystallinity of poly(lactide) on helium and oxygen barrier properties. *Eur. Polym. J.* **48,** 779–788 (2012).

144. Courgneau, C. *et al.* Effect of crystallization on barrier properties of formulated polylactide. *Polym. Int.* **61,** 180–189 (2012).

145. Okamba-Diogo, O. *et al.* Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **108,** 123–132 (2014).

146. Gugumus, F. Formation of ester functional groups in oxidizing polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **65,** 5–13 (1999).

147. Mayo, F. R. Relative Reactivities in Oxidations of Polypropylene and Polypropylene Models. *Macromolecules* **11,** 942–946 (1978).

148. Devanne, T. *et al.* Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part II: kinetic modelling. *Polymer* **46,** 237–241 (2005).

149. Richaud, E., Le Gac, P. Y. & Verdu, J. Thermooxidative aging of polydicyclopentadiene in glassy state. *Polym. Degrad. Stab.* **102,** 95–104 (2014).

150. Dyakonov, T., Mann, P. J., Chen, Y. & Stevenson, W. T. K. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems—II: Residues of degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **54,** 67–83 (1996).

151. Dušek, K. Diffusion control in the kinetics of cross-linking. *Polym. Gels Netw.* **4,** 383–404 (1996).

152. Sharp, T. R. Calculated carbon–hydrogen bond dissociation enthalpies for predicting oxidative susceptibility of drug substance molecules. *Int. J. Pharm.* **418,** 304–317 (2011).

153. Won, Y.-G., Galy, J., Pascault, J.-P. & Verdu, J. Prediction of the glass transition temperature of cycloaliphatic amine–epoxy networks. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **29,** 981–987 (1991).

154. Pillin, I., Montrelay, N. & Grohens, Y. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer* **47,** 4676–4682 (2006).

155. Devanne, T., Bry, A., Audouin, L. & Verdu, J. Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part I: change of physical properties. *Polymer* **46,** 229–236 (2005).

156. Monney, L., Belali, R., Vebrel, J., Dubois, C. & Chambaudet, A. Photochemical degradation study of an epoxy material by IR-ATR spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* **62,** 353–359 (1998).

157. Kuo, P.-Y. *et al.* Thermal degradation of extractive-based bio-epoxy monomer and network: Kinetics and mechanism. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **117,** 199–213 (2016).

158. Lafarie-Frenot, M. C. *et al.* Thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures: A review of research activities carried out within the COMEDI program. *Polym. Degrad. Stab.* **95,** 965–974 (2010).

159. Colin, X., Marais, C. & Verdu, J. A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices. *Polym. Test.* **20,** 795–803 (2001).

160. Pei, Y., Wang, K., Zhan, M., Xu, W. & Ding, X. Thermal-oxidative aging of DGEBA/EPN/LMPA epoxy system: Chemical structure and thermal–mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* **96,** 1179–1186 (2011).

161. Colin, A. *et al.* Investigation of the thermo-oxidation mechanism of acrylic-urethane-silicone/amino-silane based topcoat. *Polym. Degrad. Stab.* **114,** 115–124 (2015).

162. Flore, D., Wegener, K., Seel, D., Oetting, C. C. & Bublat, T. Investigation of chemical ageing and its effect on static and fatigue strength of continuous fibre reinforced plastics. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **90,** 359–370 (2016).

163. Espuche, E., Galy, J., Gérard, J.-F., Pascault, J.-P. & Sautereau, H. Influence of crosslink density and chain flexibility on mechanical properties of model epoxy networks. *Macromol. Symp.* **93,** 107–115 (1995).

164. Grillet, A. C., Galy, J., Gérard, J.-F. & Pascault, J.-P. Mechanical and viscoelastic properties of epoxy networks cured with aromatic diamines. *Polymer* **32,** 1885–1891 (1991).

165. Garcia, F. G., Soares, B. G., Pita, V. J. R. R., Sánchez, R. & Rieumont, J. Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *J. Appl. Polym. Sci.* **106,** 2047–2055 (2007).

166. NZIAKOU, Y. Analyse multi-échelle des mécanismes d'endommagement des matériaux composites à morphologie complexe destinés à l'aéronautique. (L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, 2015).

167. Audouin, L., Langlois, V., Verdu, J. & Bruijn, J. C. M. Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects. *J. Mater. Sci.* **29,** 569–583 (1994).

168. Hammami, H., Arous, M., Lagache, M. & Kallel, A. Study of the interfacial MWS relaxation by dielectric spectroscopy in unidirectional PZT fibres/epoxy resin composites. *J. Alloys Compd.* **430,** 1–8 (2007).

169. Casalini, R., Fioretto, D., Livi, A., Lucchesi, M. & Rolla, P. A. Influence of the glass transition on the secondary relaxation of an epoxy resin. *Phys. Rev. B* **56,** 3016–3021 (1997).

170. Kosmidou, T. V. Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanonocomposites. *EXPRESS Polym. Lett.* **2,** 364–372 (2008).

171. Fois, M., Lamure, A., Guuinic, P. & Lacabanne, C. TSC study of secondary dielectric relaxations in a polyepoxy matrix composite. *J. Appl. Polym. Sci.* **66,** 135–139 (1997).

172. Van Krevelen, D. W. & Te Nijenhuis, K. in *Properties of Polymers* 319–354 (Elsevier, 2009).

173. Van Krevelen, D. W. & Te Nijenhuis, K. in *Properties of Polymers* 287–318 (Elsevier, 2009).

174. La Mantia, F. P., Schifani, R. & Acierno, D. Dielectric properties of a filled epoxy resin: Effect of thermal treatments. *Colloid Polym. Sci.* **260,** 297–302 (1982).

175. Anderson, B. J. Thermal stability of high temperature epoxy adhesives by thermogravimetric and adhesive strength measurements. *Polym. Degrad. Stab.* **96,** 1874–1881 (2011).

176. Buch, X. & Shanahan, M. E. R. Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive. *Polym. Degrad. Stab.* **68,** 403–411 (2000).

177. Tobolsky, A. V., Metz, D. J. & Mesrobian, R. B. Low Temperature Autoxidation of Hydrocarbons: the Phenomenon of Maximum Rates [1,2]. *J. Am. Chem. Soc.* **72,** 1942–1952 (1950).

178. Djouani, F., Richaud, E., Fayolle, B. & Verdu, J. Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **96,** 1349–1360 (2011).

179. Olivier, L., Ho, N. Q., Grandidier, J. C. & Lafarie-Frenot, M. C. Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer: Correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **93,** 489–497 (2008).

180. Verdu, J. in *Vieillissement oxydant des polymères [aspects cinétiques]* 41–68 (Hermès science publications : Lavoisier, 2012).

181. Dušek, K. Diffusion control in the kinetics of cross-linking. *Polym. Gels Netw.* **4,** 383–404 (1996).

182. Grant, D. H. & Grassie, N. The thermal decomposition of polymethacrylic acid. *Polymer* **1,** 125–134 (1960).

183. Celina, M. & George, G. A. Heterogeneous and homogeneous kinetic analyses of the thermal oxidation of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **50,** 89–99 (1995).

184. Colin, X., Audouin, L. & Verdu, J. Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **86,** 309–321 (2004).

185. Colin, X., Fayolle, B. & Cinquin, J. Nouvelles avancées en modélisation cinétique de la thermo-oxydation des matrices époxy-diamine. *Matér. Tech.* **104,** 202 (2016).

186. Richaud, E. *et al.* Radiochemical ageing of poly(ether ether ketone). *Eur. Polym. J.* **46,** 731–743 (2010).

187. Verdu, J. in *Vieillissement oxydant des polymères. Aspects cinétiques*. (2012).

188. 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).

THERMO-OXYDATION DE RESINES EPOXY/AMINE

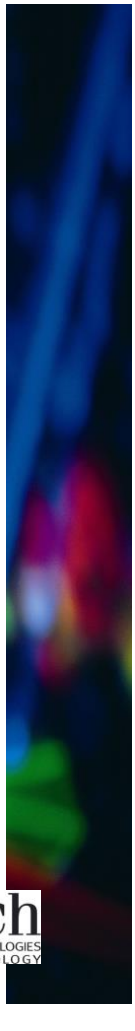
RESUME : Les résines époxy/amine obtenues grâce au mélange d'un prépolymère époxy et d'un durcisseur amine, sont utilisées dans divers domaines d'applications : peinture, potting de composés électroniques... L'objectif de cette thèse est la prédiction de la durée de vie de trois résines : DGEBA ou DGEBU/cyclo-alipahtique diamine, DGEBA/aliphatique diamine, soumises à un vieillissement thermo-oxydant. Pour cela, une étude multi échelle de l'oxydation est réalisée à différentes conditions de température et de pression d'oxygène. A l'échelle moléculaire, la spectroscopie IRTF a montré la formation d'amides et de carbonyles. A l'échelle macromoléculaire, les coupures de chaînes semblent prédominantes lorsque le durcisseur est une diamine cyclo-aliphatique. En revanche, lorsque le système contient des séquences méthylènes portées par des segments flexibles, des soudures de chaîne deviennent prédominantes. Ces résultats gouvernent l'évolution des propriétés fonctionnelles : la fragilisation mécanique et la dégradation des propriétés diélectriques de DGEBA/cyclo-aliphatique diamine se produit pour des temps d'exposition inférieurs à ceux observés pour DGEBA/aliphatique diamine. L'extrapolation des durées de vie est réalisée grâce à une modélisation cinétique basée sur un schéma mécanistique de l'oxydation des trois résines. La résolution de ce schéma cinétique permet la modélisation de l'ensemble des résultats expérimentaux pour une oxydation homogène ou bien sur des échantillons épais présentant un gradient d'oxydation. Les contraintes mécaniques engendrées lors de l'oxydation d'un échantillon épais (3 mm) de DGEBA/cyclo-aliphatique diamine ont été simulées afin de prédire la fissuration spontanée.

Mots clés : Epoxy/amine, thermo-oxydation, mobilité moléculaire, modèle cinétique, prédiction de la durée de vie

THERMO-OXIDATION OF EPOXY/AMINE RESINS

ABSTRACT : Epoxy/amine resins are thermoset materials made of epoxy prepolymer and amine hardener. Those materials are used in several industrial applications, such as paint or to encapsulate electronics. The main goal of this work is to predict lifetime of three resins: DGEBA or DGEBU/cyclo-aliphatic diamine, DGEBA/aliphatic diamine, in thermo-oxidative environment. In order to achieve this, a multi scale study of the oxidation is done, at several temperatures (from 110°C to 200°C) and oxygen partial pressures. At molecular scale, the formation of amides and carbonyls has been noticed. At macromolecular scale, chain scission has been observed in epoxy/cyclo-aliphatic diamine but in DGEBA/aliphatic diamine cross linking seems to be predominant. Those properties are directly related to functional properties: mechanical and dielectric break down appear later in DGEBA/aliphatic diamine than in epoxy/cyclo-aliphatic diamine. The extrapolation of life is possible thanks to kinetic modelling, based on chemical mechanistic scheme. The resolution of this kinetic scheme allowed us to model all experimental data (concentration of oxidation products, chain scission and cross linking), either in homogenous oxidation and in thick samples (DLO regime). Stresses induced by oxidation in a thick sample of DGEBA/cyclo-aliphatic diamine have been simulated thanks to Matlab ® and finite elements by Abaqus ®.

Keywords : epoxy/amine, thermo-oxidation, molecular mobility, kinetic model



ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY