



**HAL**  
open science

# Études expérimentales et théoriques de la thermo-oxydation de réseaux époxy-amines

Romain Delannoy

► **To cite this version:**

Romain Delannoy. Études expérimentales et théoriques de la thermo-oxydation de réseaux époxy-amines. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université, 2022. Français. NNT : 2022HESAE068 . tel-03980688

**HAL Id: tel-03980688**

**<https://pastel.hal.science/tel-03980688>**

Submitted on 9 Feb 2023

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

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

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR**  
[Laboratoire de recherche PIMM – Campus de Paris]

# THÈSE

présentée par : **Romain DELANNOY**

à soutenir le : **02 décembre 2022**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique-Matériaux**

## **Études expérimentales et théoriques de la thermo-oxydation des réseaux époxy-amines**

**THÈSE dirigée par :**  
**M. RICHAUD Emmanuel**

**et co-dirigée par :**  
**M. TOGNETTI Vincent**

### **Jury**

**Mme Valérie NASSIET**, Pr., LGP, ENI Tarbes

Rapportrice, Présidente du jury

**M. Sylvain MARQUE**, Pr., ICR, Aix-Marseille Université

Rapporteur

**M. Nicolas DELPOUVE**, MCF, GPM, Université de Rouen

Examineur

**Mme Valérie LANGLOIS**, Pr., ICMPE, Université Paris-Est Créteil

Examinatrice

**M. Emmanuel RICHAUD**, Pr., PIMM, ENSAM

Examineur

**M. Vincent TOGNETTI**, MCF, COBRA, Université de Rouen

Examineur





# Table des matières

|                                                                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction générale</b> .....                                                                                                        | <b>13</b> |
| <b>Chapitre 1 : Étude bibliographique</b> .....                                                                                           | <b>21</b> |
| 1. Polymères thermodurcissables époxy-amines.....                                                                                         | 23        |
| 1.1. Introduction aux polymères thermodurcissables .....                                                                                  | 23        |
| 1.2. Réseaux époxy-amines.....                                                                                                            | 24        |
| 1.2.1. Principe des époxy-amines et réaction de polyaddition .....                                                                        | 24        |
| 1.2.2. Le diglycidyléther de bisphénol A : DGEBA.....                                                                                     | 25        |
| 1.2.3. Différentes familles de durcisseurs aminés.....                                                                                    | 27        |
| 1.2.4. Mise en œuvre des thermodurcissables .....                                                                                         | 29        |
| 1.3. Propriétés des thermodurcissables à l'état neuf.....                                                                                 | 31        |
| 1.3.1. Détermination semi-empirique de la température de transition vitreuse $T_{g\infty}$ .....                                          | 31        |
| 1.3.2. Étude bibliographique des cycles de cuisson et des $T_g$ mesurées.....                                                             | 33        |
| 1.3.3. Réponse viscoélastique des réseaux époxy-amines .....                                                                              | 36        |
| 1.3.4. Réponse mécanique des réseaux époxy-amines .....                                                                                   | 39        |
| 2. Durabilité des matériaux polymères.....                                                                                                | 42        |
| 2.1. Différents types de vieillissement : chimique, physique, humide, etc.....                                                            | 42        |
| 2.2. Fragilisation et perte de propriétés mécaniques.....                                                                                 | 44        |
| 2.3. Changements de mobilités observés au cours du vieillissement .....                                                                   | 46        |
| 2.4. Modifications de la structure moléculaire au cours du vieillissement.....                                                            | 48        |
| 2.4.1. Consommation des groupements $>CH-$ , $-CH_2-$ et $-CH_3$ .....                                                                    | 49        |
| 2.4.2. Identification et quantification des produits oxydés formés .....                                                                  | 52        |
| 2.5. Développement d'une couche oxydée .....                                                                                              | 54        |
| 2.6. Stratégie pour l'étude multi-échelles de l'oxydation.....                                                                            | 56        |
| 3. Approche mécanistique de l'oxydation par voie radicalaire .....                                                                        | 57        |
| 3.1. Initiation du mécanisme d'oxydation .....                                                                                            | 58        |
| 3.1.1. Amorçage du mécanisme : formations des premiers radicaux .....                                                                     | 58        |
| 3.1.2. Décomposition des hydroperoxydes.....                                                                                              | 59        |
| 3.2. Étapes de propagation.....                                                                                                           | 61        |
| 3.2.1. Addition du dioxygène.....                                                                                                         | 61        |
| 3.2.2. Propagation par abstraction des hydrogènes.....                                                                                    | 61        |
| 3.3. Formation de produits oxydés stables .....                                                                                           | 63        |
| 3.3.1. Terminaison des radicaux par combinaison .....                                                                                     | 63        |
| 3.3.2. Terminaison des radicaux alkoxy ? Compétition entre $\beta$ -scission unimoléculaire et combinaison radicalaire bimoléculaire..... | 65        |
| 3.4. Mécanisme réactionnel choisi pour ces travaux .....                                                                                  | 66        |
| 3.5. Stratégie d'étude et verrous scientifiques.....                                                                                      | 67        |

|                                                                                                             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Chapitre 2 : Élaboration des matériaux.....</b>                                                          | <b>71</b>  |
| 1. Présentation des monomères .....                                                                         | 72         |
| 2. Formation des systèmes époxy-amines.....                                                                 | 73         |
| 2.1. Composition des mélanges stœchiométriques .....                                                        | 73         |
| 2.2. Optimisation du cycle de cuisson .....                                                                 | 74         |
| 2.3. Géométries réalisées .....                                                                             | 77         |
| 3. Unités constitutives répétitives du réseau .....                                                         | 79         |
| <b>Chapitre 3 : Oxydation de la structure moléculaire.....</b>                                              | <b>83</b>  |
| 1. Introduction .....                                                                                       | 86         |
| 2. Materials and methods .....                                                                              | 87         |
| 2.1. Epoxy-amine thermoset materials.....                                                                   | 87         |
| 2.2. Thermal ageing protocol .....                                                                          | 88         |
| 2.3. Experimental measurements .....                                                                        | 88         |
| 3. Results.....                                                                                             | 89         |
| 3.1. Evolution of oxidized products.....                                                                    | 89         |
| 3.2. C-H bonds disappearance during oxidation.....                                                          | 91         |
| 4. Discussion .....                                                                                         | 93         |
| 4.1. On the use of machine learning approach for BDE calculations .....                                     | 94         |
| 4.2. On the oxidizability of networks under study .....                                                     | 95         |
| 4.3. On the link between CH <sub>2</sub> consumption and carbonyl build up .....                            | 99         |
| 5. Conclusion.....                                                                                          | 100        |
| 1. Analysis of initial glass transition .....                                                               | 101        |
| 2. Overlapping of C=O products.....                                                                         | 102        |
| 3. Identification of CH groups .....                                                                        | 102        |
| 4. Deconvolution strategy of CH FTIR range and Python script .....                                          | 104        |
| 5. Beer-Lambert law and comparison of C=O production and CH consumption .....                               | 107        |
| 6. Simple molecules database for the machine-learning BDE estimations.....                                  | 109        |
| <b>Chapitre 4 : Relaxations vitreuse et sous-vitreuses du réseau et évolution avec l'oxydation</b><br>..... | <b>115</b> |
| 1. Introduction .....                                                                                       | 119        |
| 2. Materials and methods.....                                                                               | 120        |
| 2.1. Curing and ageing procedure.....                                                                       | 120        |
| 2.2. Characterization methods .....                                                                         | 121        |
| 3. Results.....                                                                                             | 121        |
| 3.1. Unaged samples characterization.....                                                                   | 121        |
| 3.2. Characterization of aged epoxy-amine systems.....                                                      | 124        |
| 4. Discussion .....                                                                                         | 127        |

|                                                                                       |                                                           |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------|
| 4.1.                                                                                  | On the nature of relaxations in unaged systems .....      | 127        |
| 4.2.                                                                                  | On the effect of ageing .....                             | 131        |
| 5.                                                                                    | Conclusion.....                                           | 133        |
| <b>Chapitre 5 : Évolution des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation .....</b> |                                                           | <b>135</b> |
| 1.                                                                                    | Introduction .....                                        | 137        |
| 2.                                                                                    | Experimental .....                                        | 138        |
| 2.1.                                                                                  | Materials.....                                            | 138        |
| 2.2.                                                                                  | Exposure conditions.....                                  | 139        |
| 3.                                                                                    | Characterization .....                                    | 140        |
| 3.1.                                                                                  | Fourier Transform InfraRed spectroscopy.....              | 140        |
| 3.2.                                                                                  | Differential scanning calorimetry.....                    | 140        |
| 3.3.                                                                                  | Mechanical testing.....                                   | 140        |
| 4.                                                                                    | Results and discussion .....                              | 141        |
| 4.1.                                                                                  | Accumulation of stable oxidation products .....           | 141        |
| 4.2.                                                                                  | Changes in mechanical properties .....                    | 142        |
| 4.3.                                                                                  | Correlation between chemical and mechanical changes ..... | 143        |
| 5.                                                                                    | Conclusions.....                                          | 147        |
| <b>Conclusion générale et perspectives.....</b>                                       |                                                           | <b>150</b> |
| <b>Bibliographie.....</b>                                                             |                                                           | <b>160</b> |



# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse, Emmanuel Richaud et Vincent Tognetti. Manu, merci pour ton énergie et ta disponibilité. Malgré les quelques différends que l'on a pu avoir, je te souhaite le meilleur pour la suite et du courage pour encadrer tes prochain.e.s doctorant.e.s. Enfin merci à toi Vincent de m'avoir fait découvrir l'univers magique de la DFT (et autres méthodes assimilées) et des scripts Python. Ta disponibilité malgré la distance et les semestres de cours (très) chargés a été précieuse. Vos approches à tous les deux étant très complémentaires, je vous souhaite de pouvoir continuer à travailler ensemble pour les affronter.

Je remercie chaleureusement toutes les membres du jury, qu'ils aient pu ou non faire le déplacement pour ma soutenance. Toute ma gratitude pour Valérie Nassiet d'avoir accepté non seulement de rapporter mon manuscrit mais également d'avoir présidé la séance quand cela s'est montré nécessaire. Merci à Sylvain Marque d'avoir scrupuleusement lu mon manuscrit. J'espère que l'on pourra se recroiser dans des conditions plus propices à l'échange. Enfin merci à Valérie Langlois d'avoir accepté de participer à ce jury. J'aurais plaisir à pouvoir se croiser formellement un jour.

Je remercie également tous les membres de l'ANR DUREVE d'avoir permis la naissance de ce projet permettant le financement de plusieurs thèses et contrats postdoctoraux, ainsi que pour nos nombreuses interactions, que ce soit en réunion, en conférence ou ailleurs ! Pour cela je remercie Blandine Quélenec, Nicolas Delpouve et Laurent Delbreilh au GPM à Rouen ; Nicolas Gay, Frédéric Skoczylas et Zhibo Duan au LaMCube à Lille ; et les partenaires industriels Laure Bredif et Alexis Duthoit de l'entreprise SPPM, et Pascale Delamarjorie et Yves Labrunie de BOSTIK.

La collaboration avec le chimiste théoricien qu'est Vincent a par ailleurs permis de travailler avec ses différents collègues du laboratoire Cobra pour l'analyse chimique du vieillissement de polymères insolubles (un véritable défi plus ou moins fructueux !) notamment par l'intermédiaire de deux stages de M2. L'un par l'usage de la spectrométrie de masse réalisé par Jade Du Blin encadrée par Carlos Afonso et Marie-Hubert Roux, et l'autre avec les différentes techniques de RMN réalisé par Margaux Cascarano encadrée par Hassan Oulyadi et Lina Truong. Merci à toutes et à tous. Un remerciement également à Laurent Joubert avec qui nous avons eu l'occasion d'échanger dans les tous débuts de cette thèse.

Enfin je tiens tout particulièrement à remercier l'ensemble du laboratoire PIMM et surtout les membres de la Halle 4. Votre présence pour le moins nombreuse durant ma soutenance m'a beaucoup touché, et j'ai bien eu l'impression de ne pas avoir été le seul à être ému. Cette thèse a pour moi été plus qu'une simple étape dans ma vie professionnelle et l'accueil que vous avez su

me réserver a véritablement permis de m'épanouir et de trouver ma place. Plus que de permettre de simples discussions entre collègues, établir une vraie connexion au niveau humain est ici possible et même souhaitable, ce qui facilite une entraide plus que nécessaire dans un laboratoire avec un parc expérimental de cette envergure. Pour cela, je tiens autant à remercier les permanent.e.s que les non-permanent.e.s, la direction (disponible et de bons conseils) et les membres du conseil de laboratoire auquel j'ai eu l'honneur de participer.

Je tiens plus personnellement à remercier Isabelle, Lauriane et Alain Ga. pour leur soutien technique sur les différents moyens expérimentaux, Hasina et Latifa pour leur aide... sur les mots fléchés du midi et surtout Anne G. pour sa bonne humeur communicative... et pour être là tout simplement. Ensuite je tiens à remercier Bruno pour ses très nombreux conseils avisés et ses nombreuses catchphrases (« c'est trash ») que ce soit au labo ou ailleurs. Enfin, j'adresse un remerciement tout particulier à notre tonton du labo, Tio Paulo, capable du meilleur mais surtout du pire. Je te souhaite le meilleur, mais surtout... ne sois pas sage !

L'écosystème tout particulier de ce labo se doit aussi au renouvellement incessant de ses membres les plus précaires. Compagnons de galères, que ce soit au niveau scientifique, administratif ou même social. De ce fait je remercie très chaleureusement les nombreux.se.s doctorant.e.s/post-doctorant.e.s/OVNI de ce labo. Ceux qui m'ont accueilli parmi elleux : Antoine-Emmanuel, Hajar, Pierre, Jing, Camille, Sarah, Anne X., etc. ; ceux avec qui on a partagé du bon temps au labo comme ailleurs : Aynur (et son cher Zakir), Ana Catarina, Caro, Leticia, Jason, Nader, Nicolas, Gladys, etc. ; les voisin.e.s d'à travers les murs (l'équipe laser quoi) : Selen, Klaus, Lucas, Gwenaëlle, etc. ; les petit.e.s nouveaux.elles qui viennent de commencer et qui j'espère sauront contribuer à faire vivre l'essence de ce labo (l'entraide et le partage pour rappel) : Joey, Hiba, Eva, Clara, Théo, Kéliane, Juan Pa, etc.

Mention spéciale à Raphaël, Tiphaine, Sara, Laura et Simon qui m'ont aidé à surmonter le premier confinement, pour le moins solitaire, et pour finir un grand merci aux membres du bureau 9<sup>3/4</sup> (dont l'existence pourrait être disputée une fois la porte fermée) : Eeva et Coco, Antoine, Fanon, Elissa (je t'ai pas oubliée cette fois !), Rihab et Eva.

Je remercie ensuite le tiers-lieu du laboratoire, la Fufu, et sa gérante, Juliette, qui nous a permis de nous rassembler et de dépasser nos simples conditions de collègues. Je salue les collègues que je ne croisais finalement que là-bas : JB, Yannick, Amaury et Bénédicte.

Pour finir de parler du PIMM, je tiens aussi à vous remercier d'avoir su rendre une image fidèle de mon expérience parmi vous à mes amis et ma famille pendant cette journée de soutenance et les festivités qui ont suivi. Un grand merci par ailleurs à ces dernier.e.s d'avoir fait le déplacement et

d'avoir aidé à organiser un pot mémorable. La brioche vendéenne (qui rentrait à peine dans le coffre) a fait son effet.

En parlant de mes ami.e.s et de ma famille, merci infiniment à la Bikok et aux bikokien.ne.s : Marion, Nico, Stophe, Perrine, Pierre, Richard. Je pense que ces deux dénominations vous correspondent autant l'une que l'autre. Mentions spéciales à Fred grâce à qui je vous ai rencontré et à Daphné grâce à qui vous n'avez pas eu le choix que de me garder. Merci infiniment de ton soutien.

Enfin je terminerai par évoquer ceux que je considère être parmi mes ami.e.s les plus cher.e.s. Tout d'abord Julien, que j'ai rencontré au PIMM. Merci d'avoir toujours accepté de faire une pause plus que nécessaire pour évacuer au labo. Je te soutiendrai jusqu'au bout de ta thèse comme tu as su me soutenir. Enfin, merci et surtout un grand bravo à toi, Isabelle. On se connaît depuis plus de 14 ans, on ne s'est jamais perdus de vue et étonnamment, on termine chacun notre thèse avec à peine une semaine d'écart !



## Introduction générale

Il suffit de taper « époxy » sur n'importe quel moteur de recherche pour comprendre que ces matériaux sont non seulement extrêmement polyvalents en termes d'applications, mais aussi très faciles d'utilisation pour les amateur-riche-s de bricolage et de décoration. On trouve sur les plateformes d'hébergement une abondance de vidéos en tous genres : des tutoriels pour la mise en forme, des conseils ou des erreurs à éviter, des mises en garde contre les effets néfastes sur la santé, du *benchmarking* des meilleures « résines époxy »... et même des vidéos en accélérées mettant en évidence le vieillissement d'objets du quotidien scellés dans des blocs d'époxy transparents !

Le principe est finalement très simple : deux liquides (généralement désignés « résine » et « durcisseur ») sont mélangés selon les proportions indiquées par le fournisseur, et en quelques heures, le solide est formé. Impossible alors de modifier sa forme ; et si l'essai est raté, il est nécessaire de recommencer à zéro (et donc de jeter la pièce – non recyclable – fabriquée).

Ces questionnements bien que sommaires en apparence sont en réalité cruciaux pour comprendre toute la complexité du comportement des matériaux époxy-amine dans leur ensemble. Au cours de la polymérisation, que l'on pourra alors aussi appeler ici réticulation, la création d'un réseau tridimensionnel conduit à l'épaississement progressif du mélange liquide jusqu'à la formation d'un gel après laquelle il n'est plus possible de revenir en arrière. Une fois ce gel formé, la mobilité des chaînes polymères, et donc leur réactivité, est fortement réduite : le mélange va progressivement se rigidifier jusqu'à obtenir un solide vitreux (à la température de cuisson). Terminer la réticulation (et s'approcher d'un matériau idéal 100% réticulé) requiert donc de franchir la transition vitreuse dont la température caractéristique propre au mélange (que l'on dénommera ultérieurement « la  $T_g$  ») augmente avec le degré de conversion de la réaction.

À ces problématiques sont confrontés de nombreux acteurs industriels. Pour la fabrication de pièces composites à matrice époxy pour l'aéronautique (présentant de meilleures propriétés spécifiques que leurs équivalents métalliques), des feuilles de préimprégné constituées d'un mélange précuit renforcé (fibres, tissu, etc.) sont assemblées pour garantir une tenue mécanique en usage optimale. Ainsi pour éviter un taux d'avancement excessif de la polymérisation qui empêcherait leur mise en forme, les feuilles sont conservées à basse température avant d'être chauffées (parfois en autoclave sous haute pression) pour assurer une cuisson complète du mélange. Comme ces pièces (parfois structurelles) peuvent être confrontées à de larges gammes de températures, on cherchera ici à choisir une composition qui permettra d'obtenir une  $T_g$  du polymère suffisamment élevée pour ne jamais s'approcher de la transition vitreuse.

La mise en forme de revêtements époxy pour la protection de sols ne permet pas ce luxe : le mélange doit optimalement cuire à température ambiante sans nécessiter d'être chauffé pour permettre une application simple, rapide et peu coûteuse sur de grandes surfaces. On cherchera alors plutôt à obtenir un polymère dont la  $T_g$  est à peine supérieure à la température ambiante, ce que peut permettre l'ajout d'additifs plastifiants. À peine le mélange réalisé, la polymérisation démarre, et avec, une course contre-la-montre contre le durcissement (accéléré par la proximité de la  $T_g$  à l'ambiante) commence. Le dépôt doit alors être rapidement réalisé pour permettre au liquide de combler tous les interstices et assurer un contact optimal avec le matériau revêtu.

La grande diversité de combinaisons résine-durcisseur disponibles et imaginables (sans même parler d'additifs ou de charges) font des époxy-amines une famille aux propriétés tant variables que polyvalentes (ce que reflète typiquement le choix de la  $T_g$ ). On retrouve ces matériaux dans de multiples domaines, tant comme matériaux haute performance aux propriétés spécifiques que dans les étalages des grandes distributions. La nature même de ces matériaux ne permet cependant pas de les recycler (tout au mieux de réutiliser les pièces sous de nouveaux usages), ce qui soulève un véritable questionnement sur leur développement et plus particulièrement sur leur durabilité.

L'étude du vieillissement (et même des vieillissements) des polymères est essentielle aujourd'hui pour pouvoir assurer une pérennité de leurs usages dans une démarche durable. Allonger la durée de vie des matériaux pour en éviter le remplacement est une des stratégies employées et il est alors nécessaire de comprendre comment ralentir ce vieillissement tout en définissant un critère de fin de vie optimal à suivre (bien souvent associé à la perte d'une propriété d'usage : mécanique, barrière, adhésion, isolation électrique ou thermique, etc.).

Cette thèse s'inscrit plus particulièrement dans le cadre du projet ANR DUREVE, dont le sujet principal est l'étude de la **DU**rabilité des **REV**êtements **E**poxy. Le consortium de ce projet regroupe 4 laboratoires académiques (GPM, LaMcube, COBRA, PIMM) et 2 partenaires industriels (Bostik, SPPM) pour formuler une méthodologie multi-physique et interdisciplinaire permettant d'appréhender les différents types de vieillissements (et leur couplage) observés par des matrices époxy-amines destinées à la protection d'ouvrages en béton.

Ce matériau particulièrement sensible aux conditions environnementales, qu'elles soient d'origine physique (gel/dégel de l'eau) ou chimique (alcali-réaction des agrégats), nécessite en effet un traitement tout particulier pour retarder sa détérioration et conserver ses propriétés mécaniques d'usage. Pour éviter un remplacement coûteux et protéger les usagers, l'utilisation de revêtements époxy (au-delà d'un apport esthétique non négligeable) permet la conservation de structures dont la durée de vie souhaitée est de l'ordre d'une cinquantaine d'années. Le coût, la facilité de mise en œuvre (couplée à une bonne adhérence), et surtout une bonne résistance aux contraintes

environnementales (qu'elles viennent de l'atmosphère ambiante ou du béton lui-même) font de ces polymères des cibles de choix en apparence pour les industriels du génie civil et du bâtiment. Cependant, ces polymères subissent eux-mêmes une détérioration de leur structure organique au cours du temps, et bien que les usagers soient légalement protégés par la garantie décennale des constructeurs (pendant uniquement 10 ans donc) en cas de dégradations constatées, il est nécessaire de se demander dans quelle mesure l'utilisation de tels revêtements est durable, et même simplement envisageable pour des applications dont l'entretien se révèle plus délicat (centrales nucléaires, métro, etc.).

Pour cela, l'analyse de leur vieillissement est cruciale. On se propose alors dans le cadre de ce projet de comprendre et de caractériser les différents types de vieillissements observables par des réseaux époxy-amines en combinant les différentes compétences disciplinaires acquises par les groupes du projet. Le soutien apporté par l'Agence Nationale de la Recherche a notamment permis de financer une thèse au sein du Groupe de Physique des Matériaux (GPM, UMR-6634), à Rouen, au sein de l'équipe EIRCAP (Équipe Internationale de Recherche sur la Caractérisation des matériaux Amorphes et Polymères) sur l'étude des mécanismes de vieillissement par relaxation structurale (aussi couramment dénommé « vieillissement physique ») de plusieurs matériaux époxy-amines, ainsi que le couplage entre thermo-oxydation et cette relaxation structurale. Dans un tout autre domaine, le suivi et la caractérisation des propriétés barrières et mécanique de matrices époxy-amines seules et d'assemblages époxy-béton vieillis a été réalisée au sein du Laboratoire de Mécanique, Multiphysique, Multiéchelle (LaMcube, UMR-9013), à Lille. Le soutien et l'expertise des sociétés Bostik (fournisseur de colles et de revêtements pour l'industrie et le grand public) et SPPM (distributeur de solutions innovantes pour les entreprises de travaux spéciaux) a par ailleurs permis d'inscrire les travaux de ce projet dans un contexte industriel actuel. La thèse ici présentée est, quant à elle, issue de la collaboration entre les laboratoires de Chimie Organique Bio organique : Réactivité et Analyse (COBRA, UMR-6014), à Rouen, et de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM, UMR-8006), à Paris. Le but est d'étudier la dégradation oxydante des réseaux époxy-amines en combinant deux approches complémentaires de la recherche : caractérisation expérimentale multi-échelle et calculs de chimie théorique.

La dégradation des propriétés est avant tout causée par celle de la structure organique du polymère étudié au cours de différentes réactions avec son environnement (dioxygène, température, irradiation, etc.). Au cours de notre étude, on s'intéressera plus particulièrement au mécanisme de vieillissement le plus courant : la thermo-oxydation. Par là on désigne tout simplement la réaction du polymère avec le dioxygène présent dans l'air, ou pour être plus exact, les nombreuses réactions successives au sein du polymère, initiées par la présence de dioxygène et favorisées par la température. Le processus radicalaire complexe d'oxydation va

progressivement induire des modifications de la structure moléculaire : par la consommation de certains groupements chimiques et la création de nouveaux groupements, et par la réorganisation du réseau à la suite de nombreuses coupures ou soudures des chaînes polymères lors de différentes réactions.

Pour prédire la durée de vie des matériaux en conditions de service (à savoir à température ambiante moyenne et en négligeant tout autre contrainte environnementale), il nous est nécessaire de réaliser des vieillissements accélérés en conditions plus sévères (hausse en température, pression d'oxygène), puis de modéliser les différentes réactions grâce aux modifications de structure et de propriétés alors observées. Pour mener cette enquête, deux alternatives s'offrent alors à nous : une méthode directe qui consiste à simuler théoriquement chaque réaction puis comparer les résultats obtenus avec la réalité (particulièrement coûteuse et difficilement représentative), ou une méthode inverse par laquelle les causes de l'oxydation sont déduites d'observations expérimentales (en déployant autant de moyens que de problèmes à résoudre, avec une marge spéculative non nulle). Forts de l'expérience des deux communautés scientifiques collaborant pour ces travaux, nous choisirons d'associer et de cultiver ces deux approches en étudiant leur complémentarité.

Les principaux objectifs de cette thèse sont ainsi : la caractérisation multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant de réseaux thermodurcissables époxy-amines, l'étude des relations interdépendantes entre modifications de la structure moléculaire et macromoléculaire et ses effets sur les propriétés d'usage, et la modélisation couplée (expérimentale et théorique) de l'oxydation. Le manuscrit de thèse suivant s'articule ainsi autour de cinq chapitres principaux.

Le **Chapitre 1** sera consacré à un état de l'art sur les réseaux thermodurcissables époxy-amine et leur oxydation. La composition, formation et les caractéristiques de ces matériaux y seront alors abordées avant de décrire les méthodes expérimentales employées pour décrire leur vieillissement et l'évolution de leurs propriétés au cours du temps. Une section sera enfin dédiée à l'approche mécanistique radicalaire de l'oxydation.

Le **Chapitre 2** portera ensuite sur la description des systèmes binaires époxy-amines utilisés dans cette étude, sur le protocole expérimental de cuisson (non sans conséquence sur les résultats observés) permettant la formation de réseaux tridimensionnels « idéaux », et sur les différentes techniques de caractérisation expérimentale mises en place pour suivre la thermo-oxydation.

Les chapitres suivants seront constitués d'articles rédigés en anglais, soumis ou prochainement soumis, dans diverses revues scientifiques à comité de lecture.

Le **Chapitre 3** est constitué d'un article scientifique dénommé « *Experimental and theoretical insights on the thermal oxidation of epoxy-amine networks* » portant sur l'étude de l'oxydation par suivi spectroscopique de la consommation des groupements CH<sub>2</sub> et la conséquente formation de groupements oxydés C=O. La sélectivité de la réaction, constatée par spectroscopie infrarouge, y sera alors abordée, et une étude parallèle par calcul des énergies de dissociation des liaisons C-H permettra de proposer un scénario de l'oxydation de la structure moléculaire des réseaux.

Le **Chapitre 4** se constitue d'un article scientifique dénommé « *Glass and sub-glass relaxation changes induced by thermal ageing of epoxy-amine polymer networks* » portant sur l'étude macromoléculaire des relaxations vitreuses et sous-vitreuses des réseaux thermodurcissables, et de l'influence du vieillissement sur ces relaxations. Cet article est co-écrit par les partenaires académiques du GPM, spécialistes de la physique des polymères amorphes, et proposera une relation entre évolution des relaxations et modifications structurelles moléculaires au cours du vieillissement.

Le **Chapitre 5** se constitue d'un article scientifique dénommé « *Structure properties involved in the embrittlement of epoxies* » portant sur une étude de l'évolution des propriétés mécaniques de réseaux époxy-amines au cours de l'oxydation et sur les corrélations avec les changements observés dans la structure moléculaire.

Enfin le manuscrit se terminera par une conclusion des travaux réalisés et proposera des perspectives envisageables pour des études futures, sur la thermo-oxydation et sur la combinaison des approches théoriques et expérimentales.

Pour finir, je remercie chaleureusement les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail de thèse, et plus particulièrement un grand merci à Sylvain Marque et Valérie Nassiet de le rapporter. Bonne lecture !







## Chapitre 1 : Étude bibliographique

Ce chapitre présente un état de l'art sur les réseaux thermodurcissables et l'étude de leur durabilité.



## 1. Polymères thermodurcissables époxy-amines

### 1.1. Introduction aux polymères thermodurcissables

On définit par polymère une macromolécule constituée d'unités moléculaires répétitives arrangées de sorte à former des chaînes covalentes plus ou moins longues. La grande variabilité de la longueur et de la nature de ces chaînes peut ainsi conduire à différents assemblages, ce qui en fait des matériaux aux propriétés modulables et de grand intérêt industriel. On peut ainsi chercher à former des polymères tant pour leur grande déformabilité à température ambiante, que pour leur résistance aux hautes températures, ou leur rigidité. Tout dépend finalement de la structure étudiée et du procédé de mise en œuvre entrepris.

Parmi les grandes familles de polymères, on distingue notamment les polymères thermodurcissables des polymères thermoplastiques par leur structure moléculaire réticulée, à savoir que l'intégralité des chaînes polymères forme un réseau chimique covalent par l'intermédiaires de nœuds de réticulation, et on traite alors avec des macromolécules de tailles virtuellement « infinies ».

Ces polymères sont souvent amorphes (à savoir qu'ils ne sont pas susceptibles de former des structures cristallines arrangées) et ne sont pas définis par la longueur de leur chaînes (et donc leur masse molaire moyenne), mais plutôt par la longueur de ces chaînes entre chaque nœud (mesurée par la masse molaire entre nœuds) et par la concentration en nœuds dans le réseau (donnée par la densité de réticulation). Comme les unités sont toutes reliées par des liaisons covalentes, il est impossible que les chaînes polymères s'écoulent et glissent les unes contre les autres : on n'observera alors ni fusion ni ramollissement conséquent de la structure en élevant la température. Les matériaux thermodurcissables sont ainsi généralement plus résistants aux hautes températures, mais il est impossible de les recycler en les chauffant et de leur faire recouvrer leurs propriétés sous une nouvelle forme.

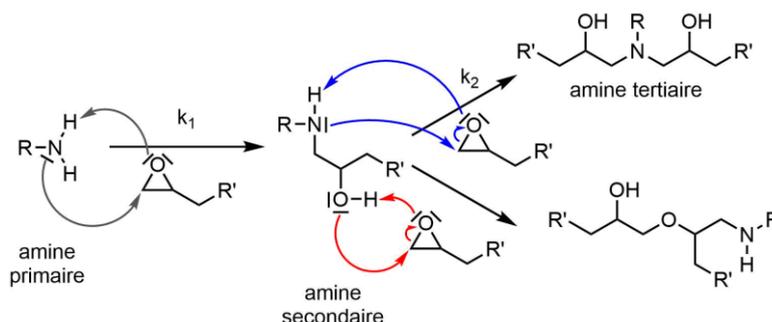
Dans cette étude, nous nous concentrerons sur les « résines époxy-amines » qui, par la réaction entre leurs deux constituants, forment un réseau tridimensionnel thermodurcissable, dont la facilité de mise en œuvre eu égard à la rigidité atteinte en fait un matériau particulièrement intéressant pour l'industrie.

## 1.2. Réseaux époxy-amines

### 1.2.1. Principe des époxy-amines et réaction de polyaddition

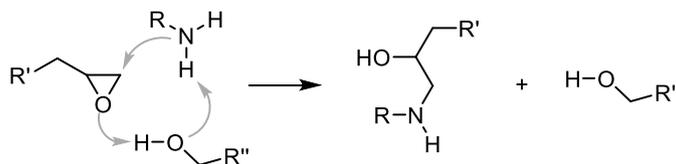
On dénomme résine époxy tout composé contenant une ou plus fonction cycle époxyde susceptible de réagir pour former un réseau thermodurcissable tridimensionnel. Cette dénomination est usuellement, et très largement, autant utilisée pour le composé époxyde précurseur que pour le réseau poly époxy alors formé. Pour la suite de notre étude, et pour éviter une quelconque confusion, nous utiliserons la dénomination époxy-amine pour désigner les réseaux thermodurcissables considérés dans cette étude.

Pour former un réseau tridimensionnel thermodurcissable, le mélange de résine époxyde et de durcisseur réagit par polyaddition des amines primaires et secondaires sur les cycles époxydes (**Schéma 1**). On notera que les deux réactions successives ici présentées ont une cinétique de réaction différente<sup>1</sup> ( $k_1 > 2k_2$ ) notamment parce que la substitution défavorise généralement de futures additions<sup>2</sup>. Ceci n'est pas le cas pour les époxydes tels que la diglycidylamine DGA, qui présentent un atome d'azote à proximité du cycle époxyde et pour lesquels la substitution favorise au contraire la réaction du cycle n'ayant pas encore réagi<sup>3</sup>.



**Schéma 1** – Réactions d'addition d'amine primaire ou secondaire, et compétition avec l'éthérification.

On pourra également noter que la présence de fonctions alcool – par exemple formées par ouverture du cycle époxyde – catalyse la réaction d'addition (**Schéma 2**)<sup>3</sup>.



**Schéma 2** – Catalyse par un alcool de la réaction d'addition.

Bien que majoritaire pour la plupart des systèmes époxy-amines, la réaction de polyaddition de durcisseurs aminés sur les cycles époxydes entre en compétition avec des réactions alternatives à haute température, ou lors de la présence de l'un des réactifs en excès<sup>1</sup>. En particulier, l'homopolymérisation par éthérification implique l'ouverture des cycles époxydes par les fonctions alcools alors formées pendant la polyaddition (**Schéma 1**). Pour former un réseau époxy-amine

idéal, il sera alors important de bien doser les deux réactifs et de se placer à une température modérée, de telle sorte que la réaction d'addition des amines se déroule préférentiellement à celle d'éthérification.

### 1.2.2. Le diglycidyléther de bisphénol A : DGEBA

Quelques époxydes usuels sont représentés en **Figure 1**. Bien que cette liste ne soit pas exhaustive, les époxydes présentés ici se retrouvent dans de nombreuses publications portant sur le vieillissement d'époxy-amines. Elles sont ici classées en deux catégories : les diglycidyl éthers – présentant un atome d'oxygène sur lequel est lié un groupement 2,3-époxypropane – et les diglycidyl anilines – présentant un atome d'azote sur lequel sont liés deux groupements 2,3-époxypropane.

Parmi ces diglycidyl éthers, on retrouve trois types formés à partir de bisphénols avec des fonctionnalités différentes entre les cycles aromatiques : un simple groupement méthylène  $-CH_2-$  pour le bisphénol F, un carbone portant deux groupements méthyles pour le bisphénol A, et un groupement sulfone pour le bisphénol S. Les réseaux formés à partir de ces époxydes présentent des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) – qui permettent notamment de rendre compte de la stabilité des réseaux aux plus hautes températures – croissantes avec la fonctionnalité et l'encombrement du groupement (la  $T_g$  étant égale, par exemple, à 163°C pour DGEBF-DDS<sup>4</sup>, à 183°C pour DGEBA-DDS à 183 °C et à 201 °C DGEBS-DDS<sup>5</sup>). De la même façon, la température de transition vitreuse des réseaux formés à partir de ces molécules aromatiques est bien supérieure à celle obtenue avec un diglycidyl éther aliphatique comme la DGEBU<sup>6</sup>.

De la même façon, on peut souligner que la position des substituants des dérivés benzéniques entraîne une légère variation de la  $T_g$ . Par exemple, TGPAP-DDS (dont les substituants du seul cycle benzénique de l'époxyde sont en position *para*) présente une  $T_g$  à 270 °C, contre 237 °C pour TGMAP (substituants en position *meta*)<sup>7</sup>.

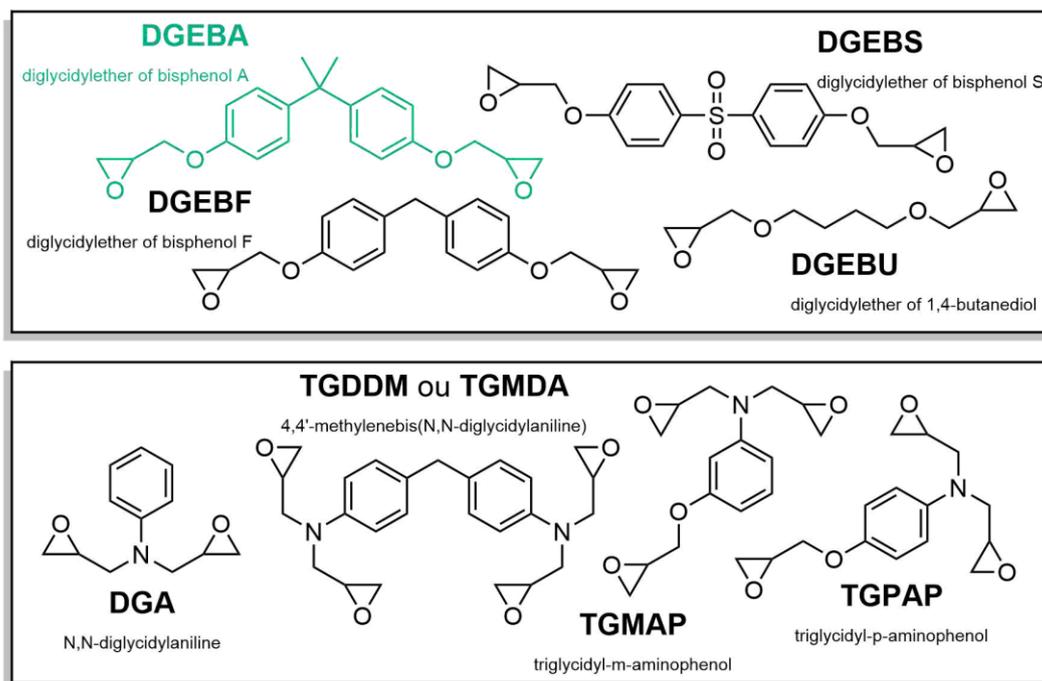
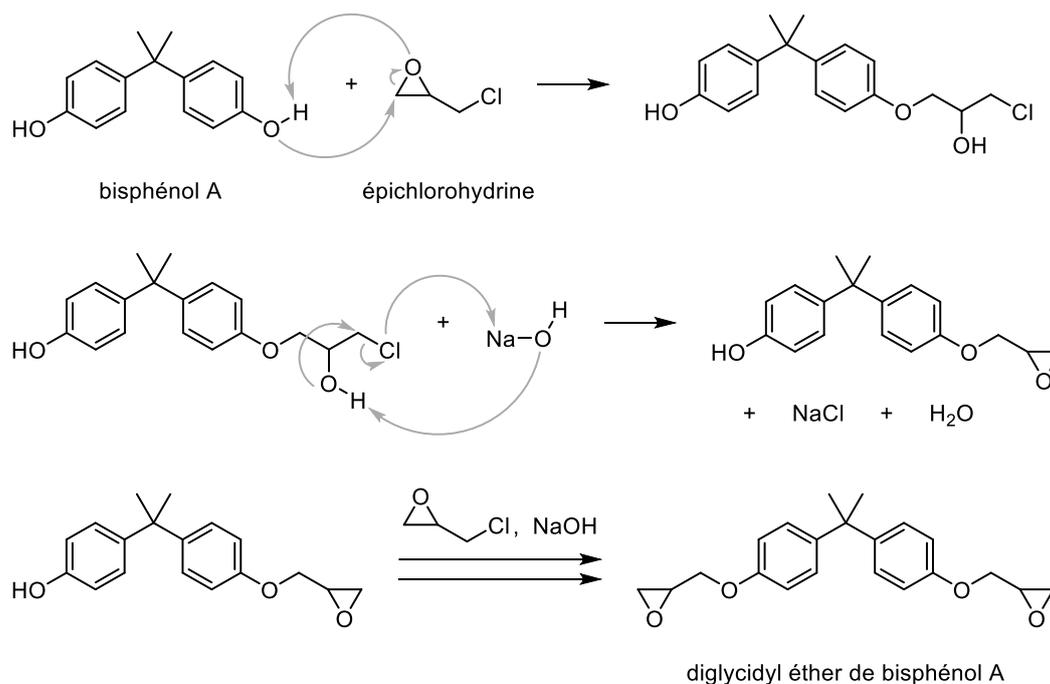


Figure 1 – Formules chimiques de différents époxydes.

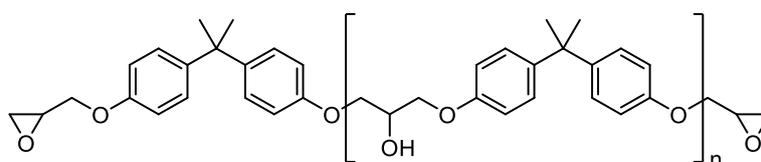
Sans s'attarder plus que nécessaire sur le sujet qui a été largement traité au préalable, on notera que de nombreux réseaux époxy-amines sont dérivés de tels époxydes en ajustant légèrement leur structure moléculaire pour convenir aux contraintes industrielles ou obtenir de nouvelles propriétés uniques.

La DGEBA, ou *diglicidyl éther de bisphénol-A* (Figure 1), est un éther diglicidylique couramment commercialisé pour la fabrication de colles époxy depuis la fin des années 1940 (le premier brevet relatif à son utilisation pour la synthèse de polyamines a été déposé en Allemagne en 1934)<sup>8</sup>. Cette molécule est obtenue par réaction en milieu basique entre le bisphénol A et l'épichlorhydrine, en présence d'hydroxyde de sodium NaOH (Schéma 3).



**Schéma 3** – Mécanisme réactionnel de synthèse du diglycidyl éther de bisphénol A par réaction entre le bisphénol A et l'épichlorohydrine.

Si la réaction n'est pas proprement arrêtée, et selon la proportion en réactifs introduite, on peut former un composé époxyde de masse molaire moyenne plus élevée par homopolymérisation de la DGEBA (**Figure 2**). Ce composé est défini par son degré de polymérisation  $n$  qu'il sera nécessaire de préciser pour pouvoir proprement comparer différents réseaux formés à partir de DGEBA.



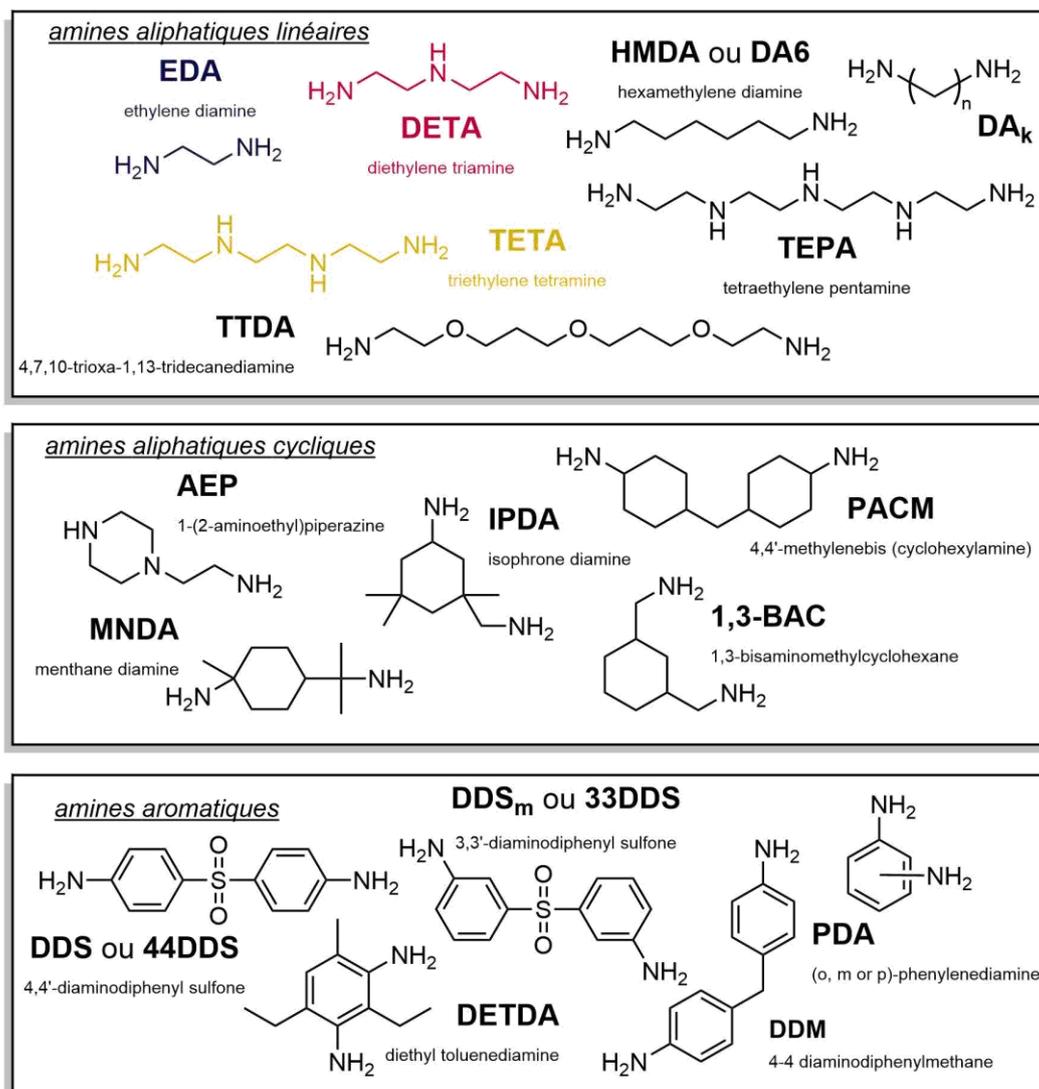
**Figure 2** – Homopolymère de diglycidyl éther de bisphénol A.

Considérer la longueur des chaînes du réseau est important pour en comprendre les propriétés observées : plus  $n$  augmente, plus la mobilité des chaînes du réseau formé avec cet époxyde augmente, et plus sa densité de réticulation diminue. La  $T_g$  peut alors s'en retrouver fortement affectée et être bien inférieure à celle attendue. Pour la suite de cette étude, nous formulerons nos réseaux époxy-aminés à partir de D.E.R. 332 commerciale, avec  $n = 0,03$  et donc quasiment pure.

### 1.2.3. Différentes familles de durcisseurs aminés

Pour réaliser un réseau tridimensionnel époxy-amine, il est nécessaire qu'au moins l'un de ses précurseurs présente plus de deux fonctionnalités en moyenne, c'est-à-dire plus de deux groupements réactifs susceptibles de former des ponts. La DGEBA présentant deux fonctionnalités

(deux cycles époxydes), elle nécessite ainsi un durcisseur aminé avec plus de deux fonctionnalités (plus de deux liaisons N-H). La **Figure 3** expose une multitude d'amines susceptibles de réagir, ici classées en trois catégories : aliphatiques linéaires, aliphatiques cycliques et aromatiques.



**Figure 3** – Formules chimiques de durcisseurs aminés utilisés pour la formation de réseaux époxy-amines.

Les amines aliphatiques linéaires sont caractérisées par une chaîne carbonée plus ou moins longue présentant de nombreux groupements flexibles, permettant ainsi la formation de réseaux époxy-amines avec de très basses valeurs de  $T_g$ . En particulier, les composés présentant des amines secondaires sur chaque extrémité permettent la formation de réseaux époxy-amines dont la  $T_g$  décroît avec la longueur de la chaîne<sup>9</sup>.

Le cas particulier des éthylamines auxquelles nous nous intéresserons plus particulièrement dans cette étude met en évidence un désaccord entre divers travaux précédemment publiés. Bien que la structure de ces durcisseurs aminés semble grandement varier par la taille des molécules

considérées, l'architecture moléculaire est finalement très similaire entre les différents réseaux, qui présentent tous des portions éthylènes séparées par des nœuds aminés. De ce constat, on peut alors se demander quel sera l'impact du choix du durcisseur, non seulement sur les propriétés usuelles du matériaux ( $T_g$ , module  $E$ , etc.) mais également sur son comportement au vieillissement.

Quant aux amines aromatiques, elles permettent d'atteindre des températures de transition vitreuse bien plus élevées grâce au fort encombrement stérique et à la faible mobilité des benzènes. On observe une variation significative des  $T_g$  obtenues selon la position des substituants<sup>10,11</sup>, et ce malgré la planéité du cycle aromatique qui contraint fortement les mouvements possibles que peuvent réaliser le groupement. Les isomères *para* en particulier permettent d'atteindre des  $T_g$  bien plus importantes, et le seul mouvement que peuvent réaliser les cycles qui le constituent est une rotation autour de l'axe traversant les substituants opposés.

Il est ainsi crucial de prendre en considération toute la structure chimique des durcisseurs aminés étudiés pour pouvoir comparer les différents réseaux entre eux, ne serait-ce qu'à l'état neuf, avant de pouvoir comprendre en quoi un quelconque vieillissement peut en affecter son architecture, et donc ses propriétés. Il est également nécessaire de bien saisir l'importance du contrôle de la réaction de réticulation, et chaque étape doit être méticuleusement contrôlée pour s'assurer d'une cuisson optimale et maximale : une mauvaise cuisson pourrait conduire à une mauvaise interprétation du vieillissement.

### 1.2.4. Mise en œuvre des thermodurcissables

Pour s'assurer d'atteindre une rigidité importante, nécessaire pour les applications industrielles des thermodurcissables, une réticulation optimale doit être atteinte, et donc un degré de conversion important de la réaction de polymérisation. Pour cela, il s'agira non seulement de s'assurer que les quantités de précurseurs sont introduites en proportions stœchiométriques (de telle sorte qu'un maximum de fonctions chimiques des précurseurs ait réagi), mais aussi de s'assurer que le protocole de cuisson garantisse d'atteindre un degré de conversion optimal.

En effet, plus le réseau thermodurcissable croît par addition de molécules de tailles moyennes, plus la température à laquelle se produit la transition vitreuse du réseau en formation augmente, et par conséquent, moins la réaction de polymérisation est favorisée. La relation de Pascault Di-Benedetto<sup>12</sup> permet de rendre compte de cette augmentation de la température de transition vitreuse avec l'avancement de la réaction (**Équation 1**). On remarque en particulier qu'un réseau dont la réticulation ne serait pas tout à fait complète peut entraîner des différences importantes de la  $T_g$ , ce que permet de rendre compte la

**Figure 4.**

$$T_g(x) = T_{g0} + \frac{\Delta C_{p0}}{\Delta C_{p\infty}} \frac{x(T_{g\infty} - T_{g0})}{1 - x \left(1 - \frac{\Delta C_{p0}}{\Delta C_{p\infty}}\right)} \quad (\text{Équation 1})$$

- $T_g$  : température de transition vitreuse (°C)
- $x$  : taux de conversion des monomères (-)
- $T_{g0}$  :  $T_g$  du mélange initial (°C)
- $T_{g\infty}$  :  $T_g$  du mélange 100% réticulé (°C)
- $\Delta C_{p0}$  : capacité calorifique massique  $C_p$  initiale ( $J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ )
- $\Delta C_{p\infty}$  :  $C_p$  du mélange 100% réticulé ( $J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ )

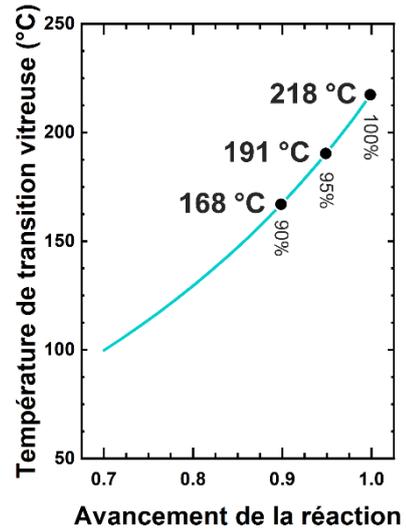


Figure 4 – Évolution de la  $T_g$  de DGEBA-DDS selon l'avancement de la réaction d'après Pascault *et al.*<sup>12</sup>

Au cours du temps, à température constante, le mélange initialement liquide conduit progressivement à la formation d'un gel dans lequel se sont formées des phases insolubles, et la viscosité du mélange augmente alors drastiquement<sup>13</sup>. Une fois le gel formé, le mélange ne s'écoule plus, et on commence à former un véritable réseau et à observer une réponse élastique du matériau (Figure 5). Lorsque la température de transition vitreuse du réseau (qui augmente avec la réticulation) dépasse celle à laquelle est opérée la cuisson, on observe alors un phénomène de *vitrification* : le réseau passant d'un état caoutchoutique à un état vitreux, la mobilité des chaînes diminue fortement, et la réaction de polymérisation se retrouve ainsi fortement ralentie puis interrompue<sup>14</sup>. Il est donc nécessaire de monter en température pour pouvoir atteindre une réticulation complète, en s'approchant – voire en dépassant – la  $T_{g\infty}$  du système 100 % réticulé.

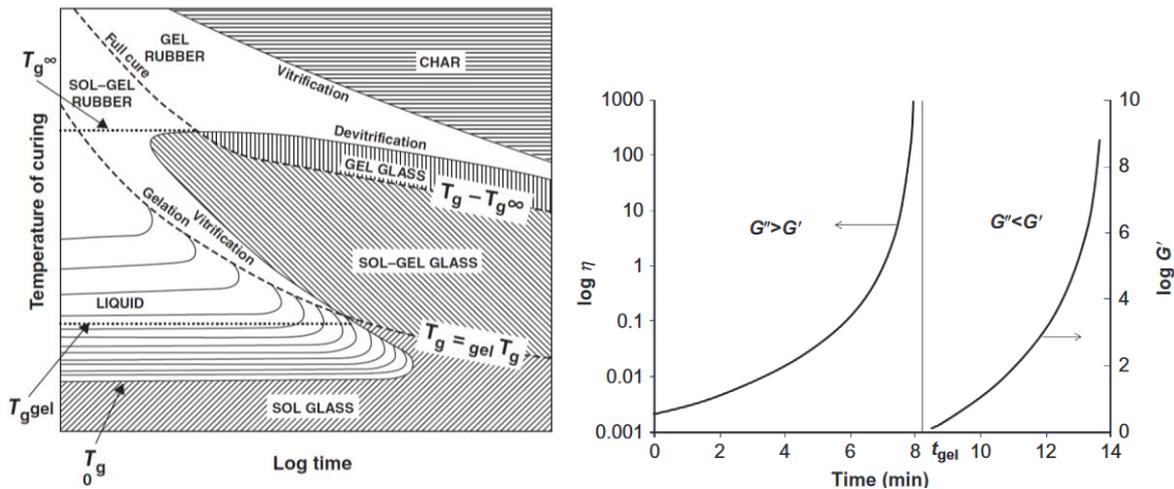


Figure 5 – (à gauche) Diagramme TTT schématique pour la cuisson des thermodurcissables [Gilham1986] – (à droite) Rhéologie à l'approche du point de gel (viscosité  $\eta$  et module de cisaillement  $G'$ ) [Tcharkhtchi2015].

Inversement, la réaction de réticulation par addition des amines secondaires ou tertiaires sur les cycles époxydes étant très exothermique<sup>15</sup>, elle libère une quantité de chaleur qui est telle qu'elle peut entraîner l'emballement de la polymérisation (et également favoriser des réactions parasites comme l'éthérisation présentée en **Schéma 1**), l'évaporation des durcisseurs précurseurs, ou la dégradation du réseau. Contrôler chaque étape de la cuisson est crucial pour ainsi maîtriser la bonne mise en forme des pièces thermodurcissables.

### 1.3. Propriétés des thermodurcissables à l'état neuf

#### 1.3.1. Détermination semi-empirique de la température de transition vitreuse $T_{g\infty}$

Les réseaux thermodurcissables époxy-amines auxquels nous nous intéressons étant complètement amorphes, la principale transition impactant le comportement thermomécanique et limitant les conditions d'utilisation est la transition vitreuse.

La température de transition vitreuse atteint la valeur de  $T_{g\infty}$  pour un réseau entièrement réticulé. La connaissance de cette température est nécessaire pour garantir l'obtention d'un réseau idéal à l'état neuf, état qu'il nous est nécessaire d'atteindre pour être ensuite capable de caractériser un quelconque vieillissement (et éviter d'observer des phénomènes parasites de post-cuisson par exemple).

Bellenger *et al.* ont calculé en 1987<sup>9</sup> des températures de transition vitreuse d'une multitude de réseaux époxy-amines complètement réticulés grâce à la méthode semi-empirique développée par DiMarzio en 1964<sup>16</sup>. Elle est applicable aux thermodurcissables en prenant en compte la nature chimique des différents segments entre les nœuds de réticulation.

Partant de l'hypothèse de DiMarzio qui corrèle la température de transition vitreuse du réseau avec celle d'un polymère linéaire équivalent et avec la densité de réticulation (**Équation 2**), ont été mesurées  $K_{DM}F$  pour différents thermodurcissables époxy-amines, déterminant ainsi la constante de DiMarzio  $K_{DM}$  égale à 2,91<sup>9</sup>.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{gl}} (1 - K_{DM}Fn)$$

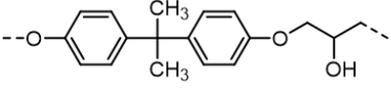
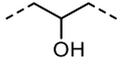
**(Équation 2)**  
 $T_g$  : température de transition vitreuse (K)  
 $T_{gl}$  : température de transition vitreuse du copolymère linéaire virtuel équivalent (K)  
 $K_{DM}$  : constante de DiMarzio = 2,91 (-)  
 $F$  : paramètre de flexibilité ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
 $n$  : densité de réticulation ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

La température de transition vitreuse du copolymère linéaire équivalent  $T_{gl}$  est, quant à elle, déterminée par additivité de la contribution des segments de chaînes du réseau (**Équation 3**) considérés indépendants dans une unité constitutive répétitive du réseau (UCR).

$$T_{gl} = \frac{M_{UCR}}{\sum_i \frac{M_i}{T_{gli}}}$$

$T_{gl}$  : température de transition vitreuse du polymère linéaire virtuel équivalent (K) (Équation 3)  
 $M_{UCR}$  : masse molaire de l'UCR ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
 $M_i/T_{gli}$  : contributions des segments ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

Ces contributions ont été déterminées expérimentalement en comparant différents polymères linéaires présentant des segments chimiques similaires (comme le PET ou le PBT par exemple) et sont reportées dans le **Tableau 1** pour différents réseaux époxy-amines.

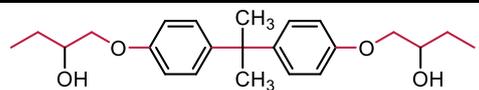
| Segment participatif                                                              | $M_i/T_{gli}$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) | $T_{gl}$        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------|
|  | 0,78                                                               | 364 K<br>91 °C  |
|  | 0,24                                                               | 236 K<br>-37 °C |
|  | 0,06                                                               | 233 K<br>-40 °C |

**Tableau 1** – Contribution des groupements chimiques dans les UCR des réseaux époxy-amines<sup>17</sup>.

Le paramètre de flexibilité  $F$  est déterminé à partir du nombre de liaisons flexibles des chaînes entre nœuds de réticulation (**Équation 4**). Malgré la définition ambiguë de ce qu'est une liaison flexible, on considèrera les liaisons covalentes entre atomes qui participent au chemin le plus court entre les deux extrémités de la chaîne comme liaison flexible, à l'exception des cycles aromatiques. De ce fait une chaîne de type « époxy » présente 12 liaisons flexibles, et une chaîne « durcisseur »  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  en présente 3 (comme indiquées en couleur dans le **Tableau 2**).

$$F_i = \frac{M_i}{\gamma_i}$$

$F_i$  : paramètre Flex ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Équation 4)  
 $M_i$  : masse molaire du segment ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
 $\gamma_i$  : nombre de liaisons flexibles (-)

| Chaîne époxy ou durcisseur                                                          | $M$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $\gamma$ | $F$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------|----------------------------------------|
|  | 342,4                                  | 12       | 28,5                                   |
|  | 28,1                                   | 3        | 9,4                                    |

**Tableau 2** – Détermination du paramètre de flexibilité des chaînes caractéristiques du réseau époxy-amine (les groupements flexibles sont représentés en rouge).

La structure moléculaire du réseau présentant des nœuds de réticulation – ici les atomes d'azote – avec des chaînes adjacentes différentes (**Figure 5**), on fait la moyenne de la contribution de chaque chaîne reliée à un nœud pour calculer son paramètre de flexibilité. Observant qu'il existe deux configurations possibles pour nos réseaux (un nœud est lié soit à deux chaînes époxy et une chaîne éthylène, soit à une chaîne époxy et deux chaînes éthylène), on réalisera également une

moyenne de ces configurations pondérée par leurs proportions dans les UCR (Unités Constitutives Répétitives du réseau, à savoir le motif moléculaire qui est reproduit dans toute la structure).

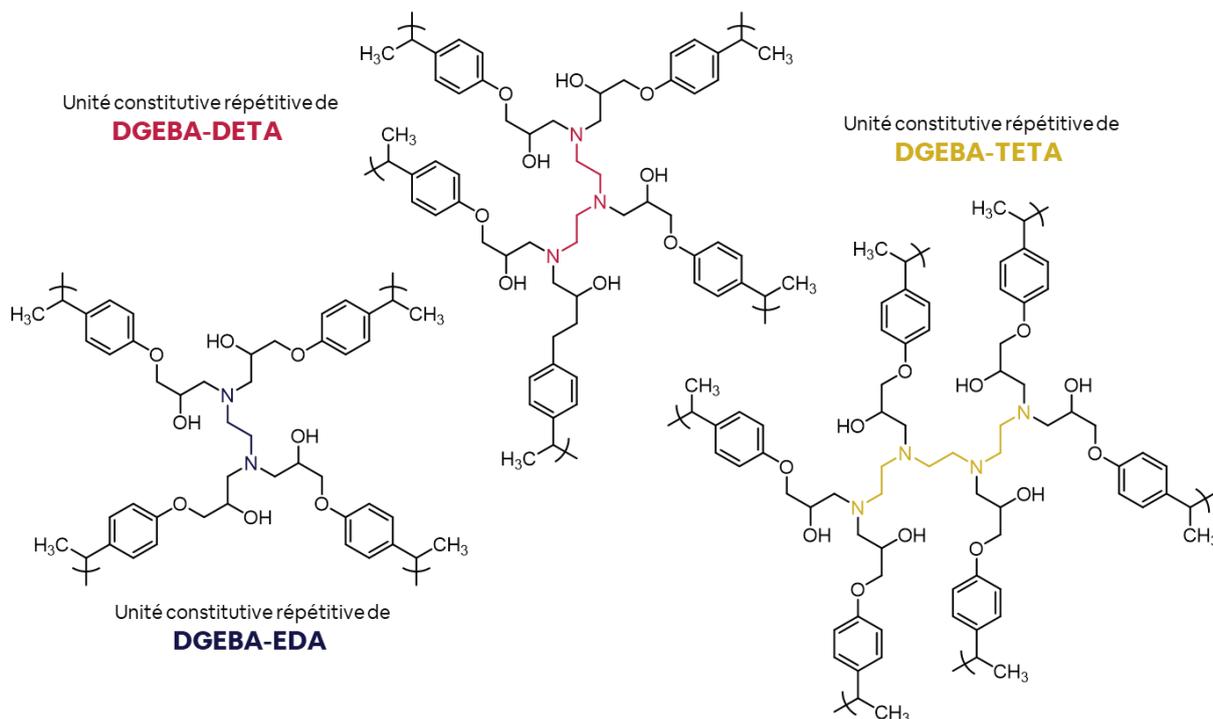


Figure 6 – Unités constitutives répétitives des réseaux époxy-amines.

Enfin la densité de réticulation est décrite par la concentration en nœuds de réticulation dans le réseau, calculée par l'équation suivante :

$$n = \frac{n_{UCR}^{nœuds}}{M_{UCR}} \quad \begin{array}{l} n : \text{densité de réticulation (mol.kg}^{-1}\text{)} \\ n_{UCR}^{nœuds} : \text{nombre de nœuds par UCR} \\ M_{UCR} : \text{masse molaire de l'UCR (kg.mol}^{-1}\text{)} \end{array} \quad \text{(Équation 5)}$$

On trouve ainsi une estimation des températures de transition vitreuse pour les trois systèmes époxy-amines qui seront considérés dans la suite du manuscrit (Tableau 3).

| Système    | $M_{UCR}$ (g.mol <sup>-1</sup> ) | $M_{UCR}^*$ (g.mol <sup>-1</sup> ) | $n$ (mol.g <sup>-1</sup> ) | $F$ (g.mol <sup>-1</sup> ) | $T_{gl}$       | $T_{gDM}$       |
|------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------|-----------------|
| DGEBA-EDA  | 740,9                            | 712,9                              | $2,7 \cdot 10^{-3}$        | 22,1                       | 329 K<br>56 °C | 399 K<br>125 °C |
| DGEBA-DETA | 954,2                            | 940,0                              | $3,1 \cdot 10^{-3}$        | 20,0                       | 326 K<br>53 °C | 400 K<br>126 °C |
| DGEBA-TETA | 1167,4                           | 1111,4                             | $3,4 \cdot 10^{-3}$        | 19,0                       | 324 K<br>51 °C | 401 K<br>127 °C |

Tableau 3 – Calcul empirique des températures de transition vitreuse par l'approche de DiMarzio.

### 1.3.2. Étude bibliographique des cycles de cuisson et des $T_g$ mesurées

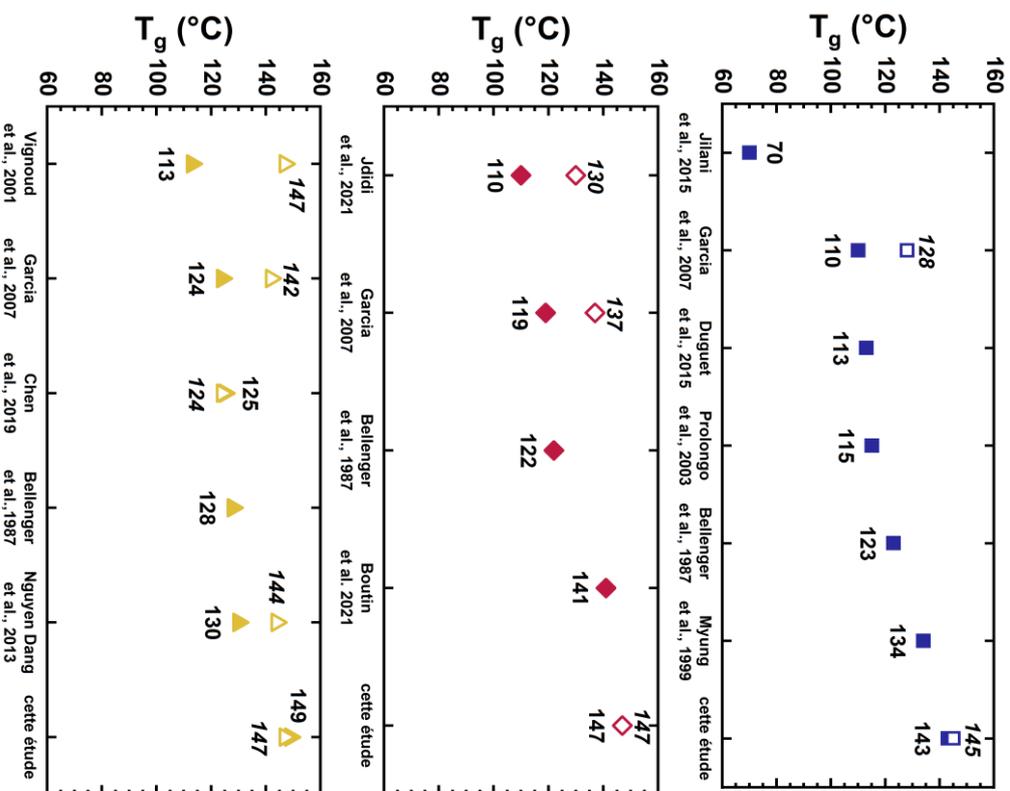
Une page dédiée sur laquelle figurent la Figure 7 et le Tableau 4 permet de rendre compte des  $T_g$  mesurées par différent·e·s auteur·rice·s, et des cycles de cuisson associés. On y reporte

ainsi des températures mesurées par DSC (*Differential Scanning Calorimetry* – symboles pleins), ou par DMA (*Dynamic Mechanical Analysis* – symboles creux), ainsi que les conditions dans lesquels les mesures ont été réalisées : la vitesse de chauffe, le montage utilisé en DMA, etc. qu'il conviendra de prendre en compte pour comparer les résultats entre eux. À noter que sont également indiquées les valeurs de  $T_g$  obtenues grâce à notre étude et le protocole de cuisson associé, qui seront décrites ultérieurement dans le **Chapitre 2**.

On remarque ainsi pour les trois réseaux modèles étudiés une très grande variété non seulement des protocoles de mélange et des cycles de cuisson utilisés, mais également des températures de transition vitreuse obtenues. On identifie ainsi dans la littérature trois facteurs principaux qui peuvent conduire à une réticulation que l'on pourrait qualifier d'incomplète : un écart à la stœchiométrie, l'utilisation d'un époxyde homopolymère et une mauvaise maîtrise de la température de cuisson (trop haute ou trop basse).

Il sera nécessaire de se concentrer lors de la mise en œuvre de nos réseaux sur les températures de cuisson utilisées : il est très important de dépasser la température de transition vitreuse  $T_{g\infty}$  que l'on souhaite atteindre, pour que le réseau puisse effectivement l'atteindre. Plus de détails seront donnés sur le contrôle de la qualité de la cuisson de nos réseaux époxy-amines dans le **Chapitre 2**, et comment plusieurs techniques ont été utilisées pour s'assurer que le réseau soit non seulement complètement cuit (en caractérisant chaque étape de la cuisson et en observant la disparition du pic exothermique correspondant à la réaction de réticulation), mais également qu'aucune oxydation n'ait été provoquée par ce cycle de cuisson, puisque c'est ce que l'on souhaite caractériser.

**Figure 7** – Étude bibliographique du contrôle de la transition  $T_g$  par DSC (pleins) ou DMA (creux) pour les trois systèmes différents autour-rices et caractérisés par DSC et/ou DMA. études : DGEBA-EDA (■), DGEBA-DETA (◆) et DGEBA-TETA (▲).



| $T_g$ (°C) | $T_g$ (°C) | protocole de cuisson                                                                      |    |
|------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 70         | -          | 60 °C 21 h + 80 °C 1 h                                                                    | 27 |
| 110        | 128        | flexion porte-à-faux double<br>max. tan $\delta$ - 2 °C/min, 1 Hz<br>RT 24 h + 120 °C 2 h | 20 |
| 113        | -          | RT 48 h + 140 °C 2 h                                                                      | 26 |
| 115        | -          | 200 °C 2 h                                                                                | 25 |
| 123        | -          | 105 °C 1 h + 150 °C 3 h vide                                                              | 9  |
| 134        | -          | 80 °C 4 h + 120 °C 4 h                                                                    | 24 |

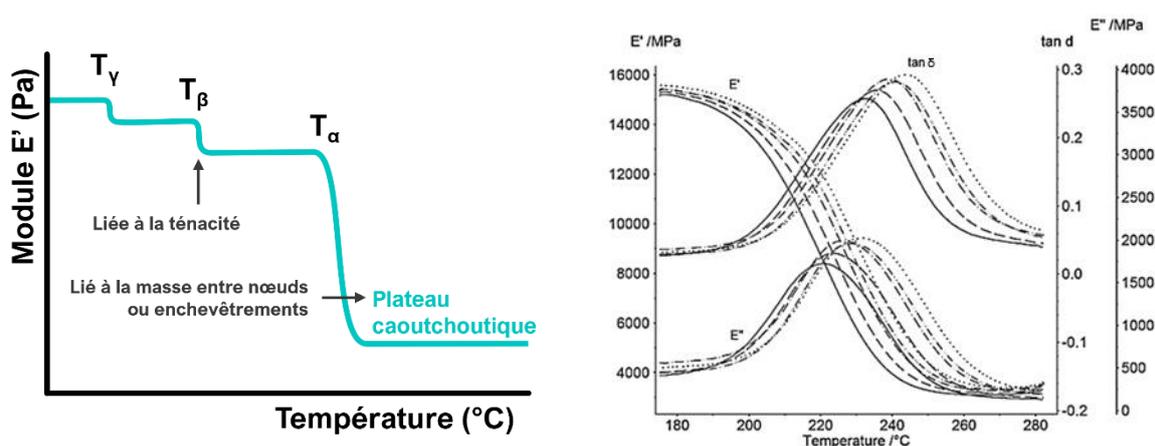
| $T_g$ (°C) | $T_g$ (°C) | protocole de cuisson                                              |    |
|------------|------------|-------------------------------------------------------------------|----|
| 110        | 129        | flexion 3 points<br>max. tan $\delta$ - 3 °C/min, 1 Hz 1 h        | 23 |
| 119        | 137        | flexion porte-à-faux double<br>max. tan $\delta$ - 2 °C/min, 1 Hz | 20 |
| 122        | -          | 90 °C 1 h + 200 °C 3 h vide                                       | 9  |
| 141        | -          | RT 12 h + 160 °C 1 h                                              | 22 |

| $T_g$ (°C) | $T_g$ (°C) | protocole de cuisson                                                                        |    |
|------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 113        | 147        | torsion<br>max. G" - 1,5 °C/min, 1 Hz                                                       | 21 |
| -          | 124        | flexion porte-à-faux simple<br>max. tan $\delta$ - 3 °C/min, 1 Hz 2 h                       | 20 |
| 124        | 142        | flexion porte-à-faux double<br>max. tan $\delta$ - 2 °C/min, 1 Hz                           | 19 |
| 128        | -          | 90 °C + 200 °C 3 h vide                                                                     | 9  |
| 130        | 144        | tension de film<br>max. tan $\delta$ - 3 °C/min, 1 Hz + 90 °C 3 h + 120 °C 1 h + 150 °C 1 h | 18 |

### 1.3.3. Réponse viscoélastique des réseaux époxy-amines

La transition vitreuse des réseaux ici présentés a pu être caractérisée par deux moyens : par DSC qui permet d'identifier des transitions par mesure du flux de chaleur au cours de montées en température et par DMA pour laquelle la sollicitation en fréquence du matériau permet d'identifier une relaxation mécanique assimilable à la transition vitreuse.

La relaxation  $\alpha$ , qui correspond à la transition vitreuse, se caractérise par des mouvements coopératifs des chaînes du réseau<sup>28</sup>. Mais les réseaux époxy-amines amorphes présentent en réalité plusieurs transitions thermomécaniques qui rendent compte de la mobilité des chaînes avec des chutes plus modérées du module élastique  $E'$  (**Figure 8 à gauche**).



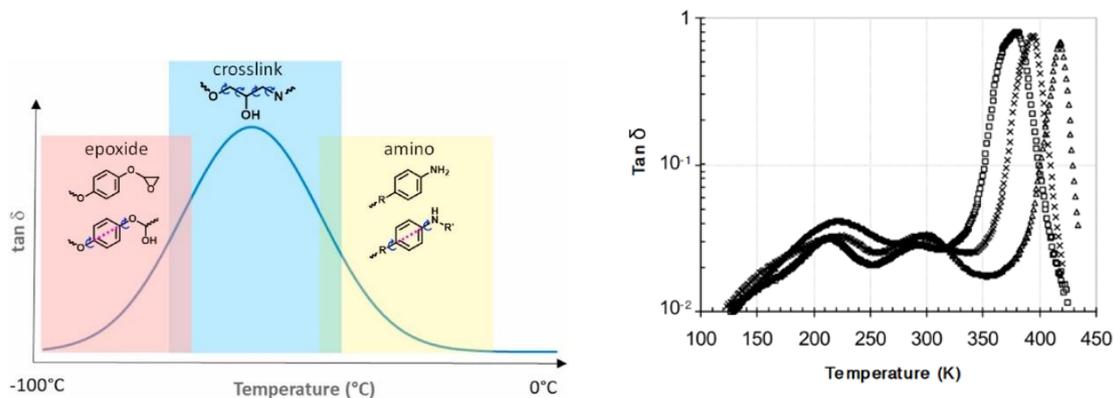
**Figure 8 – (à gauche)** Schématisation de la réponse élastique des polymères au cours des différentes relaxations que l'on peut observer dans le matériau par montée en température<sup>29</sup> – **(à droite)** Caractérisation multi-fréquentielle (de 1 à 33,3 Hz) par DMA du refroidissement à 1 °C/min d'un préimprégné industriel complètement cuit montrant les trois signaux mécaniques mesurés autour de la  $T_g$ <sup>30</sup>.

Grâce à la DMA, on mesure non seulement la réponse élastique du matériau (module de conservation  $E'$ ), à savoir une contrainte en phase avec la déformation imposée par l'appareil, mais aussi la réponse visqueuse du matériau (module de perte  $E''$ ), en quadrature de phase, et qui traduit le caractère dissipatif (sous forme de chaleur) du matériau. Enfin est très souvent utilisé l'angle de phase, ou plus particulièrement sa tangente,  $\tan \delta$ , qui correspond mathématiquement au quotient des modules ( $\tan \delta = E''/E'$ ), et qui permet de mettre en évidence l'amortissement autour des transitions.

La **Figure 8 à droite** met en évidence comment les trois signaux mécaniques se comportent à l'approche de la transition vitreuse : on observe une chute sévère du module de conservation  $E'$ , une chute du module de perte  $E''$  flouée par la présence d'un très large pic centré autour du milieu de la chute de  $E'$ , et de même un large pic de  $\tan \delta$ , que l'on trouve systématiquement à plus haute

température que celui de  $E''$ . Les pics observés sont caractéristiques d'une dissipation d'énergie dues à la friction moléculaire au passage des relaxations.

Le matériau étant sollicité en fréquence, on observe également que cette dernière influe sur la position des relaxations : une fréquence plus haute impliquera un déplacement de ces relaxations vers les plus hautes températures (**Figure 8 à droite**). De ce fait, pour caractériser la  $T_g$  par DMA, ou plus exactement la  $T_\alpha$  qui caractérise sa réponse mécanique, il sera nécessaire de préciser quel signal a été utilisé : généralement le maximum du pic de  $E''$  ou celui de  $\tan \delta$ , et bien évidemment dans quelles conditions de vitesse de chauffe/refroidissement et de fréquence la mesure a été réalisée.



**Figure 9 – (à gauche)** Schématisation des mouvements moléculaires à l'origine de la mobilité sous-vitreuse<sup>31</sup> – **(à droite)** Caractérisation par DMA de l'irradiation de DGEBA-TETA mettant en évidence la présence d'une relaxation intermédiaire vers 300 K<sup>21</sup>.

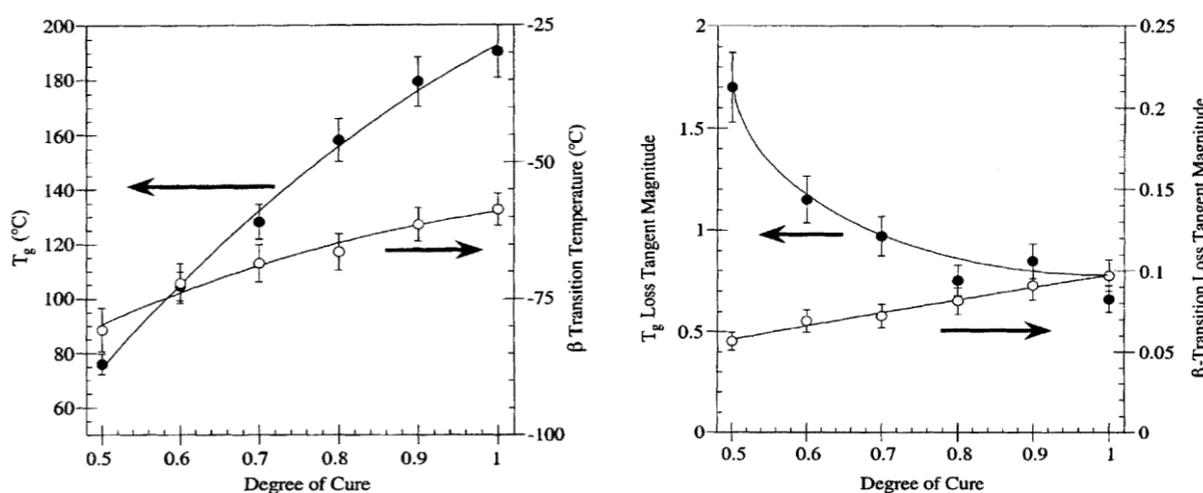
Dans cette étude, on s'intéressera en particulier aux relaxations dites sous-vitreuses qui permettent de mieux apprécier les mobilités locales du réseau.

La relaxation  $\beta$  en particulier, centrée entre  $-40$  °C et  $-70$  °C, est régulièrement attribuée aux mouvements locaux de type vilebrequin des portions hydroxypropyléthers  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$  et à la rotation des cycles aromatiques<sup>31-33</sup>. Il a par ailleurs été observé que la présence d'azote ou d'oxygène en position  $\alpha$  des cycles peut induire une variation de la température à laquelle est observée la mobilité des cycles aromatiques<sup>34</sup>. On observe ainsi (**Figure 9 à gauche**) que la participation à la relaxation  $\beta$  est différente si ces cycles se situent dans une portion issue de l'époxyde (vers les plus basses températures de cette relaxation) ou issue du durcisseur aminé (vers les plus hautes températures).

Tout comme la mesure de la transition vitreuse, les relaxations sous-vitreuses peuvent permettre de rendre compte de la cuisson des réseaux. Au cours de la réticulation, on observe que la température de la relaxation  $\beta$  augmente avec celle de la relaxation  $\alpha$  (**Figure 10**), notamment par la formation des portions hydroxypropyléthers au cours de la cuisson (**Schéma 1**). Il peut

également être pertinent de s'intéresser à la variation de l'amplitude (ou de l'aire) des pics de relaxations, laquelle semble fortement diminuer pour la relaxation  $\alpha$  tandis qu'elle augmente pour la relaxation  $\beta$ .

Enfin est également observée pour certains réseaux époxy-amines la présence d'une relaxation intermédiaire centrée entre 40 °C et 60 °C (**Figure 9 à droite**), dont l'origine semble encore aujourd'hui mal connue. Il est d'ailleurs encore difficile de savoir si cette relaxation met en évidence des mouvements locaux ou coopératifs. Cette relaxation est parfois appelée relaxation  $\omega$ , parfois  $\gamma$ <sup>35</sup>, ou même  $\beta$ <sup>21</sup> au vu de sa position entre les deux relaxations précédemment abordées. Cette relaxation, que nous dénommerons  $\beta'$  par la suite, pourrait provenir de l'hétérogénéité de la densité de réticulation du réseau, et son effet serait grandement amplifié par l'usage de durcisseurs aminés présentant plus de 4 fonctionnalités<sup>21,35,36</sup>.



**Figure 10** – Influence du degré de conversion de la réticulation de DGEBA-DDS sur (**à gauche**) les températures du maximum et sur (**à droite**) l'amplitude du pic des relaxations  $\alpha$  et  $\beta$ <sup>37</sup>.

Pour notre étude, nous utilisons trois réseaux à base d'éthylamines qui présentent un nombre croissant de fonctionnalités et des nœuds de réticulation issus d'amines secondaires ou tertiaires. Comme les amines tertiaires sont reliées à deux chaînes éthylènes plus courtes que les chaînes « époxy », on peut imaginer une certaine hétérogénéité des mobilités entre les différents types de nœuds de réticulation, que nous étudierons avec le vieillissement.

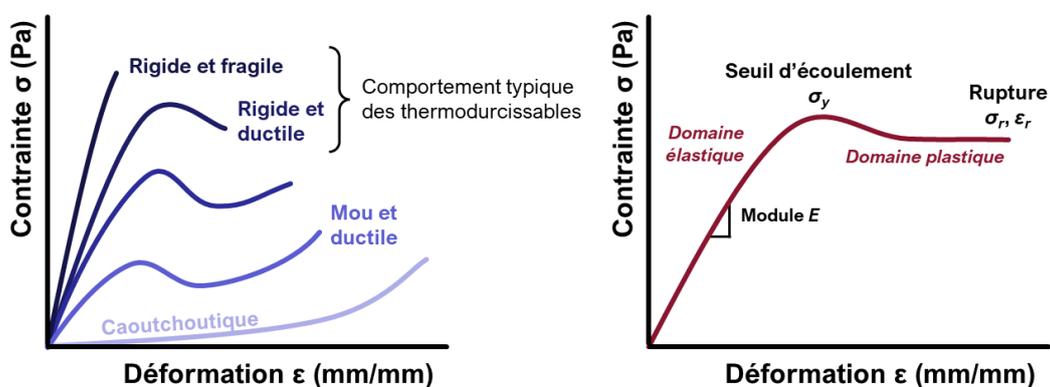
Identifier l'origine de ces mobilités pourrait nous permettre de mieux comprendre comment s'opère le vieillissement dans le réseau. Réciproquement, comprendre indépendamment les mécanismes qui conduisent à l'oxydation peut aider à identifier l'origine de ces mobilités.

1.3.4. Réponse mécanique des réseaux époxy-amines

Lors d'une sollicitation mécanique, un polymère présentera à la fois un comportement associé à un solide élastique (réponse en déformation directe lors de l'application d'une contrainte et recouvrance totale de l'énergie emmagasinée lorsque cette contrainte est désappliquée) et à un liquide visqueux (réponse en déformation dépendante du temps d'application et énergie dissipée au cours de la sollicitation). On parlera alors de viscoélasticité pour décrire le comportement général des polymères, qui est fortement dépendant de la température et de l'échelle de temps (vitesse, fréquence, etc.) de la sollicitation.

De ce fait, en conditions standards d'utilisation, on trouve dans la grande famille des polymères non seulement une grande diversité des structures moléculaires et macromoléculaires, mais également des comportements mécaniques. La **Figure 11 à gauche** présente assez synthétiquement quelques types de comportement mécanique qu'il est possible d'observer sur une courbe contrainte-déformation.

La **Figure 11 à droite** introduit quelques grandeurs que nous utiliserons par la suite. Le module  $E$  se définit ici comme la pente maximale (généralement à l'origine) de la courbe dans le domaine élastique quasi-linéaire (tel qu'il est décrit en tant que module de Young par la loi de Hooke :  $\sigma = E\varepsilon$ ). On définit la limite d'élasticité comme la fin du domaine élastique linéaire, qui est décrite par le seuil d'écoulement, à savoir la contrainte maximale  $\sigma_y$ . On s'intéressera plus particulièrement à la rupture comme critère du vieillissement, décrite par l'allongement à rupture  $\varepsilon_r$  (et la contrainte à rupture correspondante  $\sigma_r$ ).



**Figure 11 – (à gauche)** Schématisation de la réponse mécanique en traction pour différents types de polymères – **(à droite)** Grandeurs utiles pour la description des essais mécaniques.

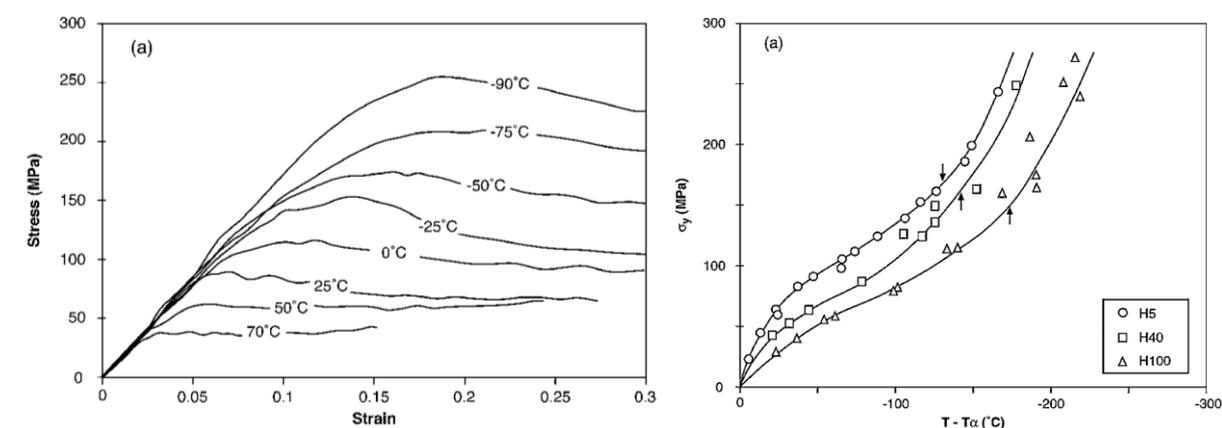
Selon les ordres de grandeur des modules, en conditions standards, on parlera ainsi d'une polymère plutôt mou pour des modules entre 100 et 1000 MPa et plutôt rigide pour des modules entre 1000 et 5000 MPa<sup>38</sup>. Le terme ici de « module » est finalement très général puisqu'il est en

réalité fortement dépendant des conditions d'essai réalisé (traction, compression, torsion, flexion, etc.), et même de la température. Un module de Young intrinsèque au polymère n'existe en réalité pas vraiment, et nous nous concentrerons dans notre étude sur l'évolution d'un type de module en particulier plutôt que de comparer celui-ci avec des tablatures standardisées.

On définira également un polymère comme étant fragile lors qu'il rompt dans son domaine élastique, alors qu'un polymère ductile pourra se déformer sans rompre. Les polymères se distinguent aussi par leur résistance

Du fait de leur haute rigidité, les thermodurcissables présentent généralement une faible ductilité et déformabilité. Contrairement aux chaînes thermoplastiques enchevêtrées susceptibles de glisser les unes contre les autres lorsqu'une contrainte est appliquée, la structure hautement réticulée se déforme jusqu'à la rupture des chaînes élastiquement actives constituées des liaisons covalentes entre les nœuds.

On observe en compression un comportement similaire à la traction, avec une ductilité exacerbée. La **Figure 12 à gauche** met en évidence le comportement en compression d'un époxy-amine à plusieurs températures de  $-90\text{ °C}$  à  $70\text{ °C}$ . On observe que bien que le module reste constant sur toute la plage de température (signifiant que l'on se trouve certainement à l'état vitreux mais au-dessus de la relaxation  $\beta$ ), le seuil d'écoulement augmente fortement avec la diminution de la température. La **Figure 12 à droite** met en particulier en évidence une corrélation linéaire entre ce seuil d'écoulement et la distance à la température de transition vitreuse, avec un changement drastique de pente observé au niveau de la transition  $\beta$ <sup>39</sup>.

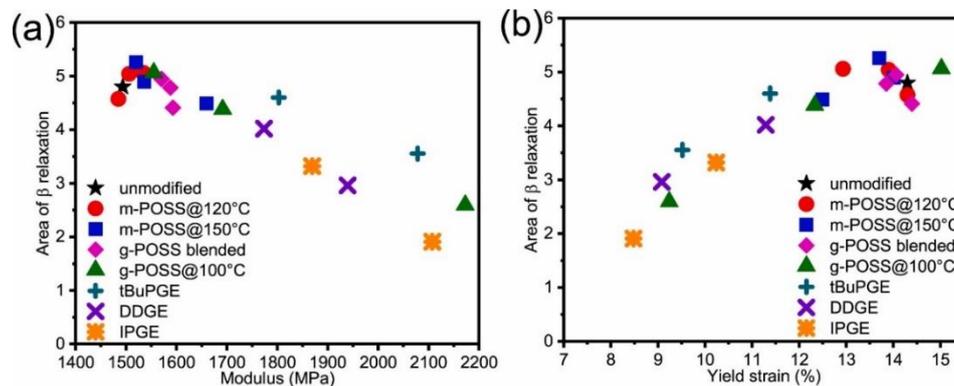


**Figure 12** – Dépendance en température du comportement mécanique en compression – (**à gauche**) Courbes contrainte-déformation en compression d'un réseau DGEBA-DDM plastifié ( $T_\alpha = 90\text{ °C}$ ) – (**à droite**) Seuil d'écoulement sous la transition vitreuse de réseaux à partir de DGEBA-HMDA (H100,  $T_\alpha = 119\text{ °C}$ ). Les flèches sur le graphe indiquent la position de  $T_\beta$ <sup>39</sup>.

Le comportement mécanique d'un polymère thermodurcissable à l'état vitreux, donc sous sa  $T_g$ , dépend de plusieurs paramètres : la cohésion moléculaire et la densité de réticulation, qui

décrivent le volume libre des chaînes du réseau<sup>40</sup>, et l'amplitude des mouvements moléculaires à courte portée que permettent de rendre compte la relaxation  $\beta$ . Une étude récente par Reyes *et al.*<sup>31</sup> a par ailleurs permis de montrer une corrélation linéaire évidente entre module élastique et déformation au seuil d'écoulement, avec l'aire de la relaxation  $\beta$  telle qu'elle est mesurée dans l'étude par DMA. Ces observations indiquant ainsi que plus ces mobilités moléculaires locales sont importantes, plus le module élastique diminue mais plus le domaine élastique s'étend.

Il pourra être pertinent pour notre étude de vérifier si l'on observe des corrélations similaires, non seulement sur les propriétés élastiques de notre matériau telles qu'elles évoluent avec le vieillissement, mais également sur leurs propriétés en rupture.



**Figure 13** – Corrélation linéaire observée entre les propriétés mécaniques élastiques – (a) module et (b) déformation au seuil élastique – et l'aire de la mobilité  $\beta$  de plusieurs réseaux époxy-amine issus du mélange de DGEBA-DETDA (durcisseur aromatique quadri-fonctionnel) et d'additifs mono- ou octa-fonctionnels<sup>31</sup>.

### 2. Durabilité des matériaux polymères

#### 2.1. Différents types de vieillissement : chimique, physique, humide, etc.

On décrit ici par « vieillissement » tout phénomène induisant un changement réversible ou irréversible de la structure, de la morphologie et donc des propriétés d'un matériau au cours du temps. De ce fait, le terme de vieillissement ici utilisé n'implique pas que les propriétés initiales du matériau ne peuvent pas être recouvrées, mais permet de classer et de dissocier l'évolution des propriétés d'un polymère sous des conditions connues. Ce vieillissement peut alors être provoqué par l'interaction directe de celui-ci avec son environnement, tout comme il peut simplement résulter d'une évolution de la structure du polymère vers un état plus stable.

Parmi les vieillissements irréversibles les plus couramment étudiés, on peut notamment traiter de différents phénomènes d'oxydation qui peuvent affecter la structure organique d'un polymère – l'oxydation désignant la réaction chimique de cette structure avec le dioxygène, notamment présent dans l'air – laquelle peut être simultanément couplée et/ou provoquée par d'autres conditions aggravantes. La radio-oxydation traite par exemple de l'étude de matériaux soumis à des radiations lesquels peuvent altérer directement la structure moléculaire du matériau ou initier des réactions chimiques conduisant à l'oxydation<sup>41</sup>. La photo-oxydation quant à elle s'intéresse à l'influence de la lumière qui, par excitation de la structure moléculaire, peut induire la photodissociation de liaisons du réseau, créant ainsi des radicaux susceptibles de réagir et d'initier l'oxydation<sup>42,43</sup>.

Contrairement à ce que son usage dans le langage courant laisserait à penser, on parlera également de « vieillissement » lorsque l'on traite de l'évolution des propriétés du matériau provoquée par des phénomènes physiques complètement réversibles. Le vieillissement physique désigne ainsi très largement les processus et effets altérant les propriétés du polymère sans en modifier la structure chimique, avec ou sans transfert de masse : perte d'adjuvants, absorption ou désorption d'espèces, post-cristallisation par réorganisation des chaînes, etc.

Le terme « vieillissement physique » est cependant bien plus régulièrement utilisé pour désigner le vieillissement par relaxation structurale (VRS). Celui-ci se caractérise par l'évolution lente de la structure amorphe du polymère à l'état vitreux vers un état thermodynamiquement plus stable (plus rapide à proximité de la  $T_g$ ), induisant une légère variation de la mobilité des chaînes du polymère, et par conséquent des propriétés – notamment mécaniques – associées<sup>44-46</sup> (on dit d'ailleurs couramment et de manière informelle qu'il faut « effacer l'histoire thermique du matériau » pour pouvoir caractériser ses propriétés intrinsèques, ce qui revient finalement à devoir annuler l'effet de la relaxation structurale). La relaxation structurale peut se quantifier par des techniques calorimétriques, par la présence d'un pic de relaxation endothermique superposé au saut sigmoïdal du flux de chaleur caractéristique de la transition vitreuse<sup>47</sup>.

On peut également s'intéresser à un vieillissement que l'on pourrait qualifier de vieillissement humide, hydrique ou hygrothermique. Ce vieillissement provient de l'absorption d'eau au sein de la matrice polymère, et pouvant conduire à des dégradations réversibles (plastification) ou irréversibles (hydrolyse<sup>48</sup>) des propriétés du matériau.

Enfin, loin d'être négligeable, il peut être intéressant de prendre en considération le couplage de ces vieillissements, non seulement parce que ce sont des conditions que peuvent observer les matériaux industriels, mais également parce que l'effet de ces couplages est encore mal connu à ce jour. Un effet remarquable de la thermo-oxydation est par exemple la formation de groupements C=O modérément polaires comme les esters qui augmentent l'affinité entre l'eau et le matériau et qui vont ainsi exacerber sa solubilité (mais diminuer sa diffusion). Ces groupements peuvent ensuite s'hydrolyser lorsque la concentration en eau est suffisante dans la matrice, pour former des groupements C=O encore plus polaires comme des acides carboxyliques ou des alcools<sup>49</sup>. De la même façon, l'étude accélérée de l'absorption en eau (par montée modérée en température pour éviter l'oxydation) et de ses conséquences sur les propriétés mécaniques du matériau ne saurait s'affranchir d'une certaine considération du VRS de la structure en s'approchant de la  $T_g$ <sup>46</sup>.

Pour la suite de cette étude, nous nous affranchirons de l'influence de tels phénomènes pour traiter uniquement de **thermo-oxydation**, à savoir une oxydation facilitée au cours de vieillissements accélérés pour lesquels la montée en température permet d'exacerber l'évolution des propriétés attendues à température ambiante.

Le vieillissement par thermo-oxydation se caractérise par la superposition d'une multitude de processus chimiques et physiques issus de l'interaction de la structure organique avec le dioxygène présent dans l'air (**Figure 14**). Sa diffusion à la surface de la matrice thermodurcissable va initier le mécanisme d'oxydation radicalaire du réseau. La succession des réactions de ce mécanisme va entraîner la formation de groupements oxydés et sélectivement induire des coupures ou des réticulations dans le réseau. On observera ainsi une variation de la mobilité des chaînes du réseau qui affectera la réponse thermomécanique du matériau. Enfin on observera une fragilisation, à savoir la perte des propriétés d'usage, et la formation d'une couche oxydée à la surface du matériau qui se propagera dans la matrice avec sa fissuration.



**Figure 14** – Schéma simplifié des différents processus physico-chimiques de thermo-oxydation.

Au cours de cette étude, nous chercherons donc, par une approche multi-échelle, à comprendre quel est le lien entre la modification de la structure du matériau et l'évolution de ses propriétés au cours de la thermo-oxydation. Pour cela, une multitude de techniques de caractérisation sera employée pour définir des traceurs du vieillissement à toutes les échelles étudiées et suivre l'évolution de ces traceurs en fonction de trois paramètres de vieillissement : temps de vieillissement, température à laquelle est opérée le vieillissement et pression partielle en O<sub>2</sub> (autrement dit, la concentration  $[O_2]$ ). Les parties suivantes ont pour objectif d'introduire quelques grandeurs expérimentales que nous suivrons tout au long de cette thèse.

On désignera par la suite un matériau comme étant **neuf** lorsqu'il n'a pas été soumis à des conditions qui pourraient altérer la structure que l'on souhaite étudier, ou que celles-ci sont négligeables ou réversibles par rapport au vieillissement que l'on souhaite étudier. Au cours de notre étude, nous considérerons en particulier comme étant négligeable – parce que très lente en comparaison des vieillissements accélérés réalisés – la thermo-oxydation à température ambiante, et on tâchera de formuler un protocole de mise en œuvre des matériaux neufs de telle sorte qu'ils n'observent pas des conditions élevées en température qui pourraient remettre cette hypothèse en question. Cette approche ne vise donc pas à complètement représenter les conditions industrielles dans lesquelles les matériaux étudiés sont effectivement utilisés.

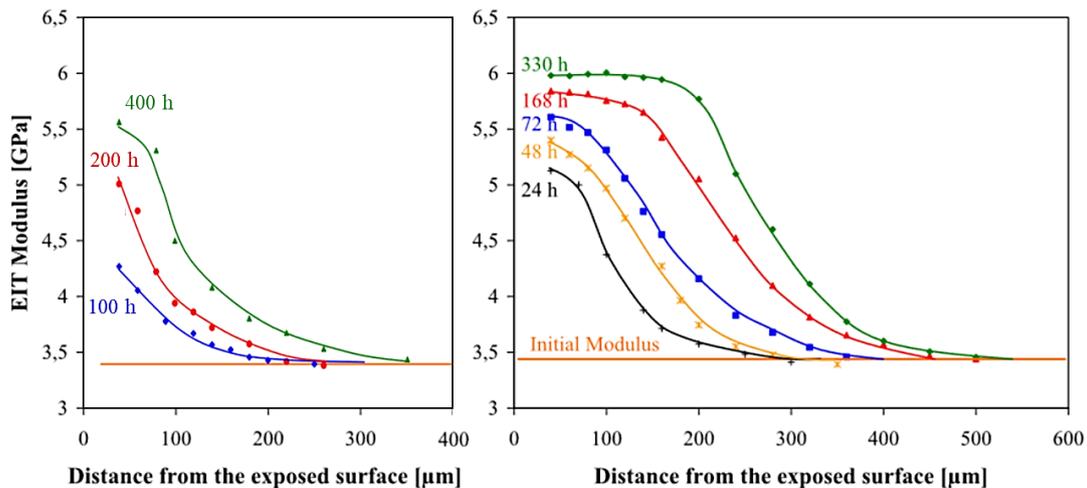
Enfin on conviendra de définir la **durée de vie** d'un matériau polymère le temps nécessaire pour conduire à la défaillance de ce matériau en conditions d'usage. Il conviendra donc pour cela de définir un **critère de fin de vie** (plus ou moins arbitrairement), qui correspondra à la perte des propriétés du matériau associées à cet usage.

### 2.2. Fragilisation et perte de propriétés mécaniques

La rigidité atteinte pour leur facilité de mise en œuvre fait des matrices thermodurcissables époxy-amines des matériaux de choix pour l'industrie. Mais la tenue mécanique de ces matériaux est compromise par la thermo-oxydation de la structure organique du matériau. La création de

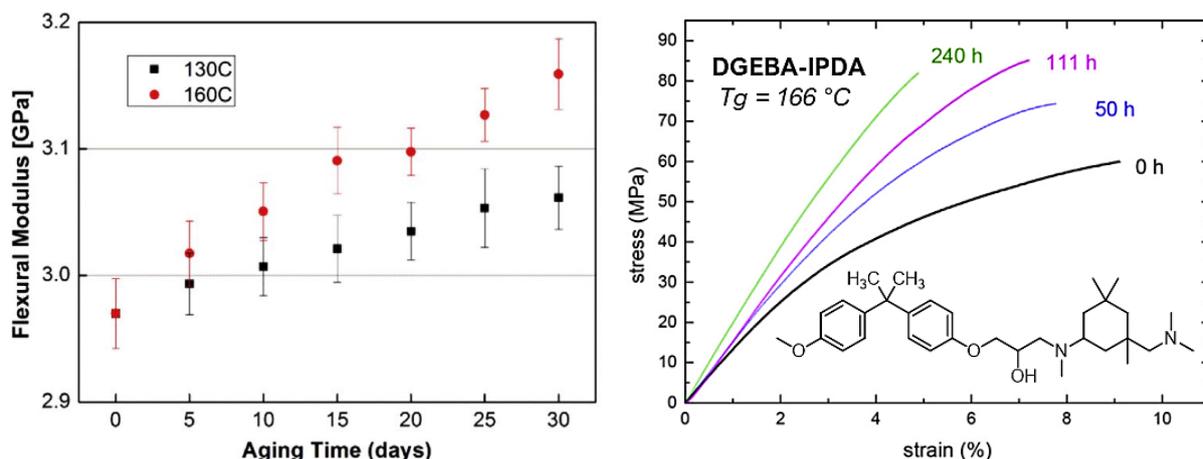
défauts dans la structure et la subséquente répartition non uniforme des contraintes dans le réseau<sup>50</sup> peut entraîner une chute des propriétés mécaniques. On s'intéressera ici à l'évolution de ces propriétés, élastiques et de rupture, à travers la caractérisation par essais mécaniques standardisés.

Parmi les essais mécaniques envisageables, la mesure de la dureté par ultra-microindentation peut conduire à la détermination d'un module d'indentation représentatif du comportement élastique du matériau<sup>51</sup>. Gigliotti *et al.*<sup>52</sup> présentent une méthode pour la détermination de la couche oxydée à la surface d'une résine époxy-amine commerciale par indentation localisée (le terme de couche oxydée sera abordé plus en profondeur dans la partie 2.5). Outre la mise en évidence d'un très net gradient de module en surface, ces essais ont permis de montrer l'influence de l'oxydation sur l'augmentation du module d'indentation (**Figure 15**), lequel croît avec le temps de vieillissement et la pression en dioxygène.



**Figure 15** – Profils de module d'indentation (*EIT*) mesuré à la surface d'une résine époxy-amine commerciale ( $T_a = 250\text{ °C}$ ) vieillie à  $150\text{ °C}$  – (**à gauche**) sous air et (**à droite**) sous 2 bars de pression partielle en dioxygène<sup>52</sup>.

Plus classiquement, on retrouve les mêmes observations sur des essais de flexion trois points (**Figure 16 à gauche**) ou de traction uniaxiale (**Figure 16 à droite**). Les courbes de déformation-contrainte obtenues permettent de constater au cours du temps de vieillissement une hausse significative de la pente, qui caractérise le module en traction du matériau dans son domaine élastique.



**Figure 16** – (à gauche) Module de flexion d'un réseau DGEBA-anhydride vieilli à 130 °C et 160 °C<sup>53</sup> – (à droite) Réponse mécanique de DGEBA-TTDA vieillie à 110 °C par traction uniaxiale à 1 mm/min<sup>54</sup>.

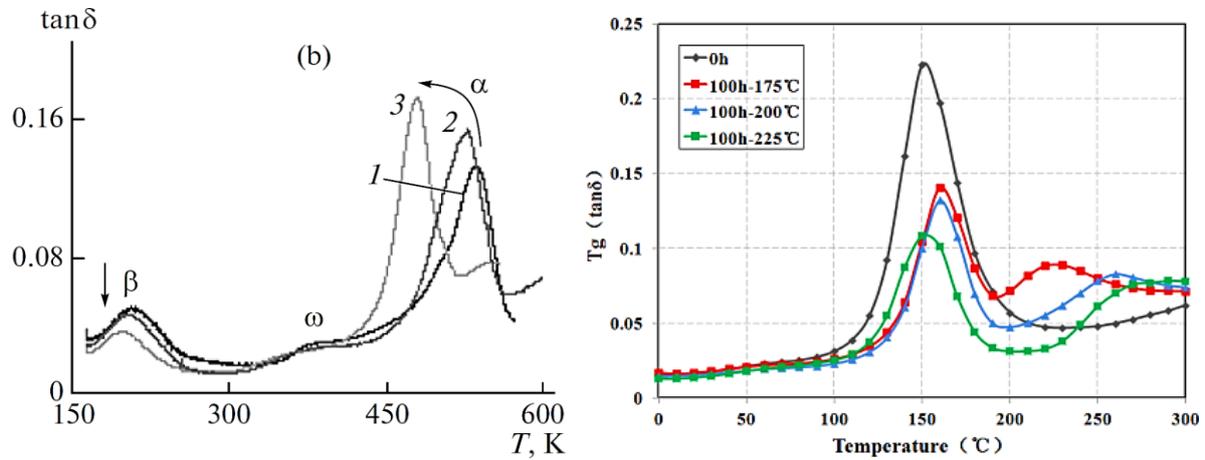
Même s'il induit une augmentation avérée du module élastique qui pourrait sembler bénéfique, le vieillissement thermique affecte surtout le comportement en rupture et une perte de ténacité qui rend le matériau inutilisable. Le retrait volumique qui accompagne la perte de composés organiques volatiles (COV) de faibles masses produites par l'oxydation peut par ailleurs constituer en soi une source de fragilisation.

### 2.3. Changements de mobilités observés au cours du vieillissement

Le réseau réticulé subit au cours de l'oxydation des réarrangements au niveau de sa structure moléculaire, à la suite des nombreuses réactions radicalaires du mécanisme d'oxydation qui seront abordées en **3** et qui conduisent majoritairement à des coupures ou des soudures des chaînes du réseau. Ces changements moléculaires mènent à l'échelle macromoléculaire à des changements de la mobilité des chaînes du réseau par l'augmentation ou la diminution du volume libre alloué à ces chaînes. Cela se traduit par une variation de l'énergie nécessaire pour solliciter ces mobilités : plus d'énergie sera nécessaire en cas de soudures majoritaires qui renforcent la réticulation du réseau, et moins d'énergie en cas de coupures majoritaires. Expérimentalement, on détectera ces phénomènes par une variation de la température de transition vitreuse selon la proportions en coupures (qui tendra à diminuer la  $T_g$ ) et en soudures (qui tendra à augmenter la  $T_g$ ).

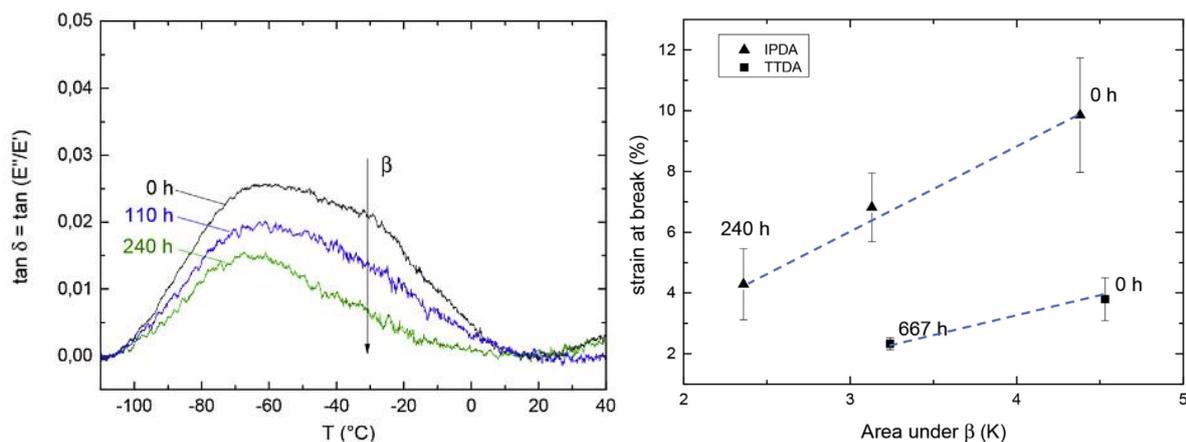
Comme précédemment abordé dans la partie **1.3.2**, la transition vitreuse est usuellement évaluée par essai thermique par DSC, qui permettra la mesure d'une  $T_g$ , ou par essai thermomécanique par DMA, avec lequel sera mesurée une  $T_\alpha$ . La **Figure 17** présente les résultats de mesures d'angle de perte par DMA pour deux systèmes thermodurcissables, pour lesquels on observe une évolution de la position de relaxation  $\alpha$  au cours du vieillissement. Alors que Terekhina *et al.*<sup>55</sup> notent une diminution de la  $T_\alpha$  après oxydation à la suite d'un phénomène prédominant de scissions de chaînes, Li *et al.*<sup>56</sup> observent quant à elle une significative augmentation de cette  $T_\alpha$ , qui est favorisée par

l'augmentation de la température de vieillissement. Les auteurs mettent par ailleurs en évidence la dissociation du pic de relaxation initial, montrant que la diffusion limitée du dioxygène (qui sera abordée ultérieurement dans la partie 2.5) entraîne bien la formation de deux zones : le cœur non affecté par l'oxydation et la couche oxydée.



**Figure 17** – Suivi au cours du vieillissement de l'angle de perte (**à gauche**) d'une résine à base de DGEBA-DDS à 200 °C (1 = 0 h, 2 = 1010 h, 3 = 3402 h) par traction-compression, à 1 Hz et 2 °C/min<sup>55</sup> et (**à droite**) d'une résine commerciale EMC à 1 Hz<sup>56</sup>.

L'étude par DMA permet par ailleurs de mettre en évidence l'évolution des transitions sous-vitreuses au cours du vieillissement, dont l'origine moléculaire peut permettre de mieux comprendre les processus d'oxydation. La **Figure 18 à gauche** montre que la relaxation  $\beta$  semble diminuer avec le temps ce qui pourrait indiquer que la mobilité associée est soit perdue par la disparition du segment associé, soit parce que la mobilité de ce segment est altérée par la formation de nouvelles fonctions chimiques. Ernault *et al.*<sup>54</sup> ont plus récemment montré que le pic de la relaxation  $\beta$  des réseaux époxy-amines modèles étudiés diminue asymétriquement, ce qui pourrait indiquer qu'il y a en réalité plusieurs mobilités associées à ce pic.



**Figure 18** – (à gauche) Disparition asymétrique de la relaxation  $\beta$  au cours du vieillissement de DGEBA-IPDA à 110 °C – (à droite) Corrélation entre aire de relaxation  $\beta$  et allongement à rupture de DGEBA-IPDA et DGEBA-TTDA.

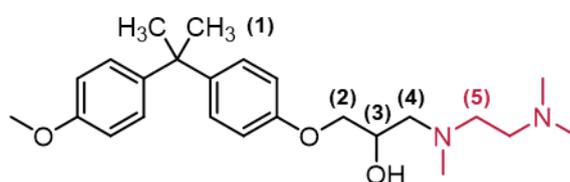
## 2.4. Modifications de la structure moléculaire au cours du vieillissement

Lors du vieillissement thermo-oxydant, le dioxygène présent dans l'air réagit avec le réseau polymère au cours du mécanisme radicalaire d'oxydation ci-après expliqué dans la **partie 3**. Il est alors courant d'observer la formation de produits oxydés stables dans le réseau vieilli. Parmi les techniques de caractérisation très largement utilisées pour décrire les polymères au cours de leur vieillissement, la spectroscopie IRTF (InfraRouge à Transformée de Fourier) permet de mettre en évidence l'apparition et la disparition de liaisons chimiques caractéristiques au sein du réseau. L'analyse de spectres IRTF représentant un signal en transmittance en fonction du nombre d'onde du faisceau incident permet ainsi d'identifier la nature de fonctions chimiques consommées ou formées, et de quantifier la présence de celles-ci au sein du matériau caractérisé (par l'utilisation extensive de la loi de Beer-Lambert-Bouguer qui sera décrite ultérieurement dans le fichier Supp. Info. du **Chapitre 3**). À noter que l'on décrit cette technique comme semi-quantitative, puisque l'environnement chimique au sein du réseau peut fortement influencer la position et l'aire des pics observés sur les spectres, ainsi que le coefficient de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration en produits caractérisés nécessaire pour la quantification<sup>57,58</sup>.

2.4.1. Consommation des groupements  $>CH-$ ,  $-CH_2-$  et  $-CH_3$

Les trois réseaux DGEBA-EDA, DGEBA-DETA et DGEBA-TETA sur lesquels nous nous concentrons dans cette étude présentent une structure moléculaire similaire présentant cinq types de groupements comportant des liaisons C-H susceptibles de réagir (**Figure 19**) :

- (1) Un groupement méthyle  $CH_3$  localisé entre les cycles aromatiques de la portion « époxy » ;
- (2) Un groupement méthylène  $Ph-O-CH_2-$  localisé en position  $\alpha$  d'une fonction phénoxy ;
- (3) Un groupement  $-CH(OH)-$  portant une fonction alcool ;
- (4) Un groupement méthylène  $-N-CH_2-$  en position  $\alpha$  d'une amine tertiaire, localisé dans la portion « époxy » et ultérieurement désigné comme « site époxy » ;
- (5) Un groupement méthylène en  $\alpha$ -position d'une amine tertiaire, localisé dans la portion issue du durcisseur, et ultérieurement désigné comme « site durcisseur ».



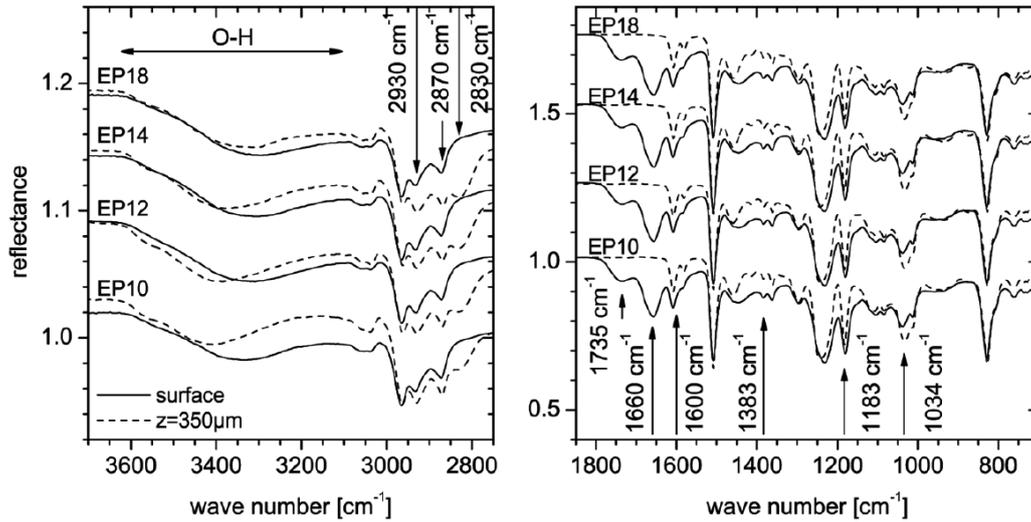
**Figure 19** – Unité schématique représentant les fonctions chimiques d'intérêt des réseaux étudiés.

Une proposition d'attribution des signaux caractéristiques de différents modes de vibrations des liaisons C-H est présentée en **Tableau 5**. Ces attributions ne font pas état de la présence d'hétéroatomes en  $\alpha$ -position des fonctions chimiques, et ne peuvent donc pas complètement refléter le comportement observé en IRTF des réseaux.

Tableau 5 – Attribution des groupements portant des liaisons C–H<sup>59</sup>.

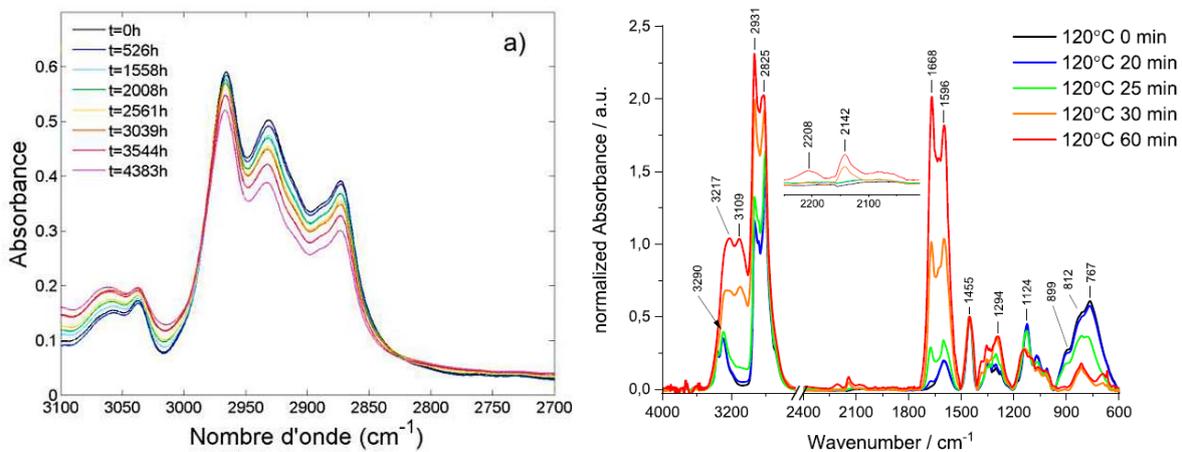
| Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Attribution                                                |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 3100-3000                         | élongation C–H aromatique                                  |
| 2960                              | élongation symétrique méthyle –CH <sub>3</sub>             |
| 2930                              | élongation asymétrique méthylène –CH <sub>2</sub> –        |
| 2880                              | élongation carbone tertiaire >C–H–                         |
| 2870                              | élongation asymétrique méthyle –CH <sub>3</sub>            |
| 2850                              | élongation symétrique méthylène –CH <sub>2</sub> –         |
| 1470                              | déformation angulaire asymétrique méthyle –CH <sub>3</sub> |
| 1465                              | cisaillement méthylène –CH <sub>2</sub> –                  |
| 1380                              | déformation angulaire symétrique méthyle –CH <sub>3</sub>  |
| 1305                              | balancement méthylène –CH <sub>2</sub> –                   |
| 1300                              | torsion méthylène –CH <sub>2</sub> –                       |
| 900-690                           | déformation hors-plan C–H aromatique                       |
| 720                               | bascule méthylène –CH <sub>2</sub> –                       |

Après vieillissement oxydant, on peut noter la disparition de signaux dans la zone 2800–3000 cm<sup>-1</sup>, que l'on attribue à la présence de fonctions méthylène –CH<sub>2</sub>– ou méthyle –CH<sub>3</sub>. Meiser *et al.*<sup>60</sup> ont montré en particulier pour DGEBA-DETA la disparition des pics à 2870 cm<sup>-1</sup> et 2930 cm<sup>-1</sup> qu'ils attribuent à l'élongation des liaisons C–H du groupement méthylène Ph–O–CH<sub>2</sub>– (**Figure 20**), à corrélérer avec la diminution du pic à 1034 cm<sup>-1</sup> attribuée à l'élongation de la liaison éther C–O. Un pic disparaît en particulier au cours du vieillissement dont le signal à 2830 cm<sup>-1</sup> peut être attribué à un des modes d'élongation des liaisons C–H des groupements méthylène N–CH<sub>2</sub>– en α-position d'une amine tertiaire.



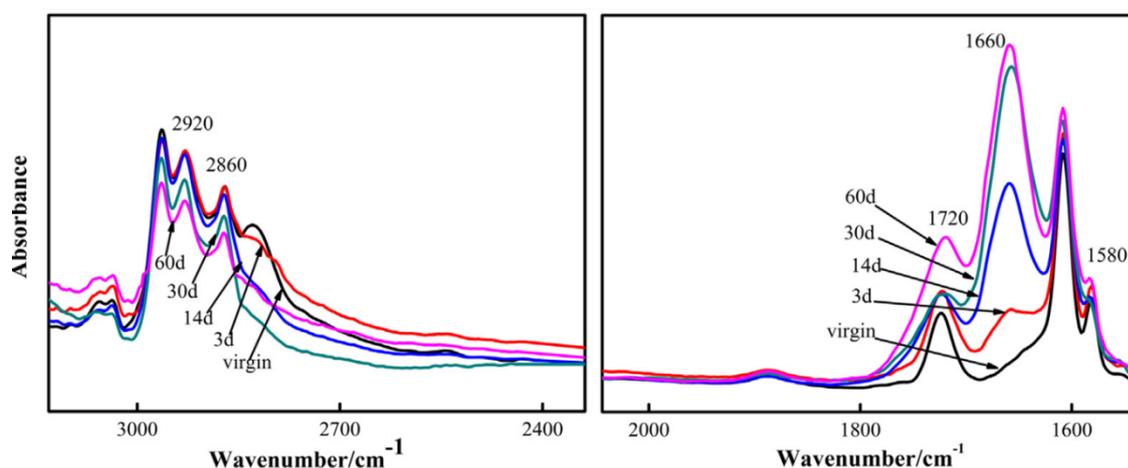
**Figure 20** – Comparaison des spectres obtenus par  $\mu$ -ATR-IRTF au cœur (traits pointillés) et à la surface (traits pleins) d'un échantillon de DGEBA-DETA après 25 jours (600h) à 120 °C. À noter que seul l'échantillon « EP12 » est ici stœchiométrique<sup>60</sup>.

Similairement, les travaux de J. Delozanne<sup>61</sup> permettent d'observer, au cours de la thermo-oxydation de réseaux DGEBA-DDS (se référer à la **Figure 3** pour la structure de DDS), la diminution de pics d'absorbance vers 2870  $\text{cm}^{-1}$  et 2930  $\text{cm}^{-1}$  alors que le pic présent à 2966  $\text{cm}^{-1}$  – attribué aux groupements méthyle  $\text{CH}_3$  présents entre les cycles aromatiques – semble peu varier (**Figure 21**). On remarquera cependant l'absence d'un quelconque pic d'absorbance à 2830  $\text{cm}^{-1}$  qui semble indiquer que ce dernier est propre à la structure du durcisseur, et plus particulièrement au groupement méthylène  $\text{N-CH}_2-$  du durcisseur dont DGEBA-DDS est dénué. Une étude plus récente faisant état du vieillissement de durcisseur TETA seule permet par ailleurs de confirmer la présence de pics non seulement à 2825  $\text{cm}^{-1}$  mais aussi à 2931  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à la présence du groupement  $\text{N-CH}_2-$ <sup>62</sup>.



**Figure 21** – Évolution des groupements CH au cours du vieillissement de (**à gauche**) DGEBA-DDS à 120 °C<sup>61</sup> et de (**à droite**) TETA seule à 120 °C<sup>62</sup>.

L'attribution des signaux caractéristiques des liaisons C-H se révèle particulièrement difficile, non seulement par la multitude de contradictions présente dans la littérature pour l'attribution des pics d'absorbance que par la variété et la variation au cours d'un vieillissement de l'environnement chimique des liaisons considérées (notamment les hétéroatomes qui induisent une altération de la position des pics). Nous tenterons de proposer des attributions pour approfondir la compréhension de la structure moléculaire, qu'il conviendra de considérer avec beaucoup de précaution. On remarquera notamment que le nombre de pics d'absorbance visibles – et fortement convolués – en IRTF ne correspond pas nécessairement au nombre attendu pour la variété des fonctions chimiques du réseau moléculaire.



**Figure 22** – Analyse IRTF en absorption du vieillissement à 110 °C de DGEBA-TEPA (la TEPA, décrite en **Figure 3**, faisant partie des éthylamines tout comme les durcisseurs de cette étude)<sup>63</sup>.

De ce fait, l'analyse de ces signaux au cours du vieillissement – qui sera ultérieurement abordée – se concentrera sur l'évolution du signal à 2830  $\text{cm}^{-1}$  alors plus simple à isoler. Si ce signal est effectivement caractéristique des fonctions méthylène N-CH<sub>2</sub>- du durcisseur, alors son évolution au cours du vieillissement peut permettre de mieux appréhender la sélectivité de l'oxydation. En particulier la complète disparition de ce signal au cours du vieillissement, comme semble l'indiquer les travaux de Meiser *et al.* (**Figure 20**) ou ceux de Li *et al.* (**Figure 22**), pourrait indiquer que cette fonction chimique est majoritairement consommée, et constitue donc un site sensible de la structure moléculaire<sup>60,63</sup>.

### 2.4.2. Identification et quantification des produits oxydés formés

L'accumulation de produits oxydés peut aisément être mise en évidence par spectroscopie IRTF entre 1650 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ . La nature des produits formés entraîne une variation de la position des pics d'absorbance formés au cours du vieillissement, et permet ainsi d'indiquer où se forment ces produits dans la structure moléculaire du réseau. L'apparition de plusieurs pics d'absorbance

convolués indique qu'une multitude de produits sont formés, et qu'une analyse plus approfondie est nécessaire pour dissocier et identifier chacun des pics.

Considérant les sites oxydables en **Figure 19** (indiqués par des numéros), on peut alors pour chacun d'eux imaginer la formation des groupements présentant des groupements C=O suivants :

- (1) CH=O aldéhyde ;
- (2) O-C=O ester ou formiate selon si l'oxydation conduit à une coupure ou non ;
- (3) C=O cétone ou CH=O aldéhyde par oxydation de la fonction -OH ;
- (3) C(OH)=O acide carboxylique par oxydation avec coupure ;
- (4)(5) N-C=O amide avec ou sans coupure.

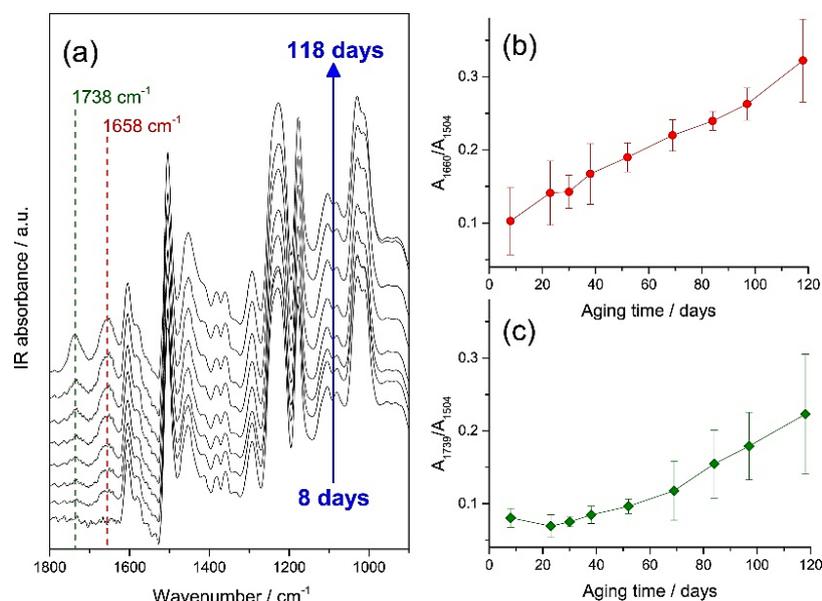
Le **Tableau 6** propose l'attribution des signaux IRTF d'élongation de la liaison C=O pour une multitude de produits oxydés. Les attributions proposées n'ont pour intérêt que de pouvoir identifier quels produits sont formés dans un réseau dont la structure initiale est connue, et ne permettent pas de formaliser une structure complètement inconnue. Il est par ailleurs à noter que la conjugaison des liaisons C=O au sein de la structure peut conduire à une altération de la position des pics d'absorbance vers les plus bas nombres d'onde<sup>59</sup>.

**Tableau 6** – Attribution de signaux d'élongation de liaisons C=O usuelles<sup>59</sup>.

| Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Attribution                         |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 1820 ; 1750                       | C(=O)-O-C(=O) anhydride             |
| 1815-1785                         | X-C=O halogénure d'acyle            |
| 1780-1770                         | Ph-O-C=O ester phénylique/vinylique |
| 1760                              | C(OH)=O acide carboxylique          |
| 1740-1720                         | CH=O aldéhyde aliphatique           |
| 1730-1715                         | O-C=O ester insaturé et formiate    |
| 1725-1705                         | C=O cétone aliphatique              |
| 1720-1680                         | CH=O aldéhyde aromatique            |
| 1700-1680                         | C=O cétone aromatique               |
| 1680-1650                         | N-C=O amide                         |

Dans les études précédemment réalisées sur le vieillissement de réseaux thermodurcissables similaires, l'accumulation des C=O est un phénomène qui est régulièrement observé par IRTF. Par exemple, les récents travaux de Morsch *et al.*<sup>62</sup> sur DGEBA-TETA (vieillie à 70 °C jusqu'à 118 jours et suivie par ATR-IRTF) permettent d'observer l'augmentation asynchrone de deux pics

d'absorbances à  $1658\text{ cm}^{-1}$  et  $1738\text{ cm}^{-1}$ , respectivement attribués à la formation d'amides et de formiates. Ces attributions s'appuient par ailleurs sur les travaux de Meiser *et al.*<sup>60</sup> dont les signaux obtenus sur DGEBA-DETA ont précédemment été présentées en **Figure 20**.



**Figure 23** – Accumulation de fonctions oxydées au cours du vieillissement thermo-oxydant de DGEBA-TETA à  $70\text{ °C}$ <sup>62</sup>. Les graphes (b) et (c) présentent l'absorbance des pics obtenus par ATR-IRTF à  $1658\text{ cm}^{-1}$  et  $1738\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques de fonctions C=O normalisée par rapport au pic aromatique à  $1504\text{ cm}^{-1}$ .

La formation de groupements amides à proximité des atomes d'azote du réseau peut par ailleurs conduire progressivement à la formation de groupements imides  $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-$  qui présentent une réponse IRTF différente des groupements amides. Nous nous intéresserons à ces questionnements par la suite.

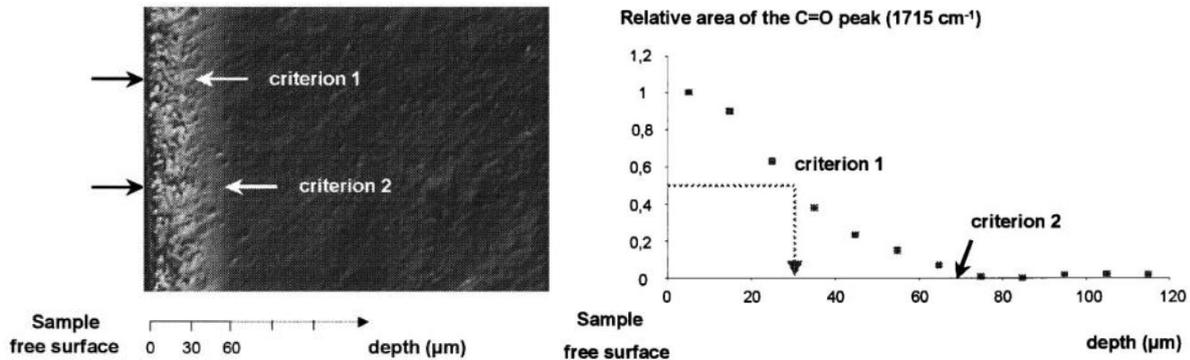
### 2.5. Développement d'une couche oxydée

L'un des phénomènes les plus évidents de l'oxydation est le jaunissement progressif du matériau<sup>64,65</sup>, visible à l'œil nu, et plus particulièrement en surface, puisque l'oxydation de la matrice thermodurcissable est un processus hétérogène qui conduit à la formation d'une couche oxydée<sup>66</sup>. En effet, cette oxydation est limitée par la diffusion du dioxygène dans la matrice (on parle alors de DLO : *Diffusion Limited Oxidation*), laquelle dépend de plusieurs paramètres : la géométrie de la pièce, la perméabilité à l'oxygène – qui dépend donc de la nature du polymère étudié mais aussi possiblement de son état d'oxydation<sup>67</sup> ou encore du vieillissement physique<sup>68</sup> – et la vitesse de l'oxydation – qui dépend des conditions en température et en pression à laquelle elle est opérée. La diffusion du dioxygène entre par ailleurs en compétition avec sa réaction avec la structure moléculaire du polymère, et a été établie, à partir de la deuxième loi de Fick, une relation (**Équation**

6) pour la détermination du gradient (linéaire selon un axe  $x$ ) de concentration en  $O_2$  qui permet la modélisation de la couche oxydée :

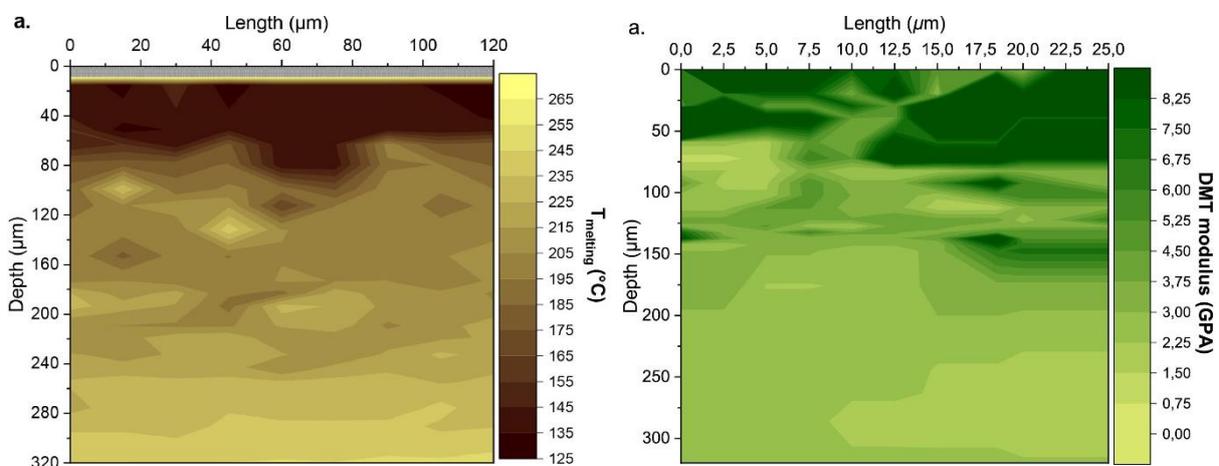
$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2} - r_{O_2} \quad (\text{Équation 6})$$

$[O_2]$  : concentration en  $O_2$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ )  
 $D_{O_2}$  : coefficient de diffusion de  $O_2$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )  
 $r_{O_2}$  : vitesse de consommation de  $O_2$  ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )



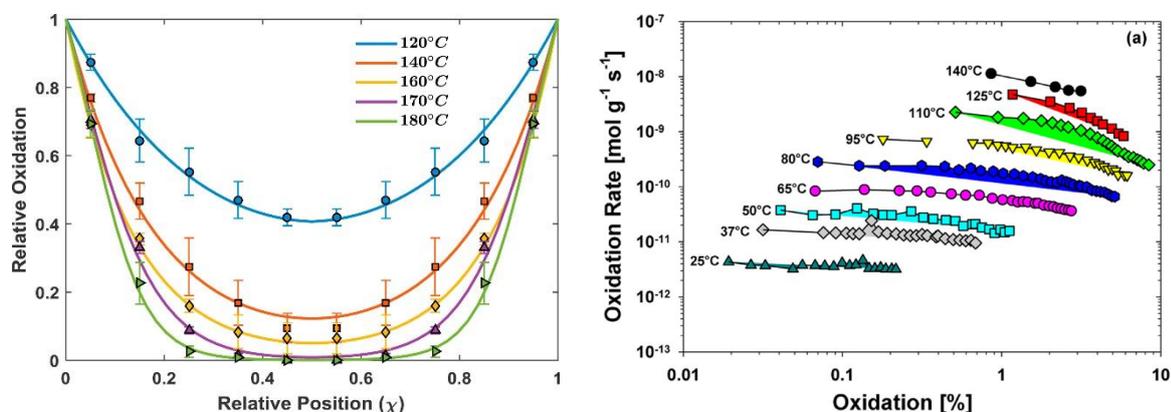
**Figure 24** – Caractérisation de critères pour la détermination de la couche oxydée d'un échantillon de TGAP/DGEBF-DDS vieilli 200 h à 200 °C (à gauche) par microscopie optique à contraste interférentiel et (à droite) par spectroscopie IRTF<sup>69</sup>.

L'oxydation affecte non seulement la couleur du matériau, mais également ses propriétés, et la caractérisation de cette couche oxydée peut par exemple se faire visuellement par microscopie optique (Figure 24 à gauche), par l'accumulation de fonctions oxydées par IRTF (Figure 24 à droite), par mesure de la dureté – et donc du module – par indentation (Figure 15), par mesure de la température de transition vitreuse ou de fusion, ou du module par microscopie à force atomique AFM (Figure 25), ou par toute autre technique de caractérisation locale.



**Figure 25** – Mesure locale par AFM (à gauche) de la température de fusion et (à droite) du module local d'un polyamide 6,6 vieilli 2000 h à 140 °C<sup>70</sup>.

On observe par ailleurs que l'épaisseur maximale de la couche oxydée décroît avec la température à laquelle est effectué le vieillissement (**Figure 26 à gauche**), comme celle-ci influence bien plus fortement la vitesse de consommation du dioxygène que sa diffusion dans la matrice<sup>71</sup>. La vitesse d'oxydation est par ailleurs dépendante du taux d'oxydation du polymère avec lequel elle diminue<sup>72</sup>, et par conséquent dépendante du temps.



**Figure 26** – (à gauche) Profils d'oxydation relative à plusieurs températures d'essai<sup>73</sup> – (à droite) Influence du taux d'oxydation d'une matrice époxy-amine industrielle DGEBA-anhydride sur sa vitesse d'oxydation<sup>72</sup>.

Modéliser la *DLO* constitue un sujet d'étude à part entière et nécessite la prise en compte d'une multitude de processus interdépendants, et sa par ailleurs forte dépendance à la température doit être prise en compte lors de vieillissements accélérés.

### 2.6. Stratégie pour l'étude multi-échelles de l'oxydation

Macroscopiquement, avec l'augmentation drastique du module pendant l'oxydation, la couche oxydée devient bien plus rigide que le cœur de l'échantillon, et elle subit par ailleurs un retrait volumique qui peut conduire à la fissuration, pouvant se propager au sein du matériau. La *DLO* induit un gradient de propriétés à la surface, et dissocier les effets intrinsèques au vieillissement de l'architecture moléculaire et de la structure macroscopique peut se révéler complexe. Dans le cadre de notre étude, nous tâcherons de nous affranchir de ce phénomène – par la mise en forme d'échantillons suffisamment fins – afin de nous concentrer sur les processus adimensionnels qui affectent la structure du réseau époxy-amine.

La chute des propriétés mécaniques provient d'un changement de la mobilité et de la nature des chaînes élastiques actives du réseau sur lesquelles sont appliquées les contraintes lors de la sollicitation du matériau. Les réactions chimiques successives du mécanisme d'oxydation peuvent conduire à des coupures ou des réticulations des chaînes du réseau, ce que l'on observe plus particulièrement par la variation des relaxations thermomécaniques au cours du vieillissement.

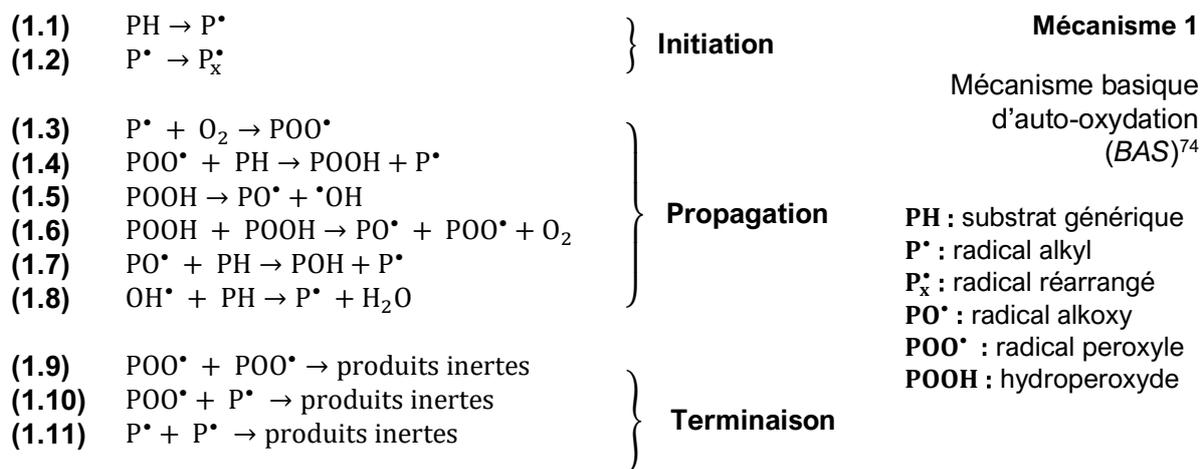
Comprendre la sélectivité de ces changements macromoléculaires pourrait permettre d'identifier la sélectivité de l'oxydation.

L'architecture moléculaire du réseau présente de nombreux sites oxydables, c'est-à-dire des sites présentant des liaisons C-H susceptibles de réagir avec le dioxygène, lesquels peuvent former des groupements C=O ou non, et induire des scissions ou des réticulations. Selon la nature des sites considérés, une réaction peut se trouver plus favorisée sur un site qu'un autre, notamment par la formation de radicaux plus stables, et mettre en évidence une disparition sélective d'un type de site oxydable peut permettre de mieux comprendre les processus d'oxydation prédominants dans le réseau étudié.

Avec les techniques expérimentales disponibles, on ne pourra observer que la formation d'espèces stables. Ces traceurs chimiques permettront de modéliser les différentes réactions, et par méthode inverse, de déterminer lesquelles sont prédominantes dans le processus d'oxydation. La compréhension de l'oxydation commence par la connaissance des différentes réactions qu'il est nécessaire de considérer pour la formulation d'un mécanisme généralisé, ce que présente la partie suivante.

### 3. Approche mécanistique de l'oxydation par voie radicalaire

Le schéma mécanistique d'auto-oxydation (**Mécanisme 1**), proposé originellement en 1946 pour les caoutchoucs et lipides par Bolland et Gee<sup>74</sup>, a très largement été utilisé comme base par la communauté scientifique pour décrire la dégradation de polymères en tous genres. Il se compose d'étapes d'initiation, de propagation, et de terminaison formant des produits stables quantifiables par caractérisation expérimentale du polymère. Ce mécanisme a fait l'objet de nombreuses études pour comprendre la prépondérance de certaines réactions par rapport à d'autres, et a depuis été adapté pour l'implémentation de modèles cinétiques par la considération de produits stables oxydés, traceurs de cette dégradation thermo-oxydante.



On notera que ce mécanisme propose une méthodologie générale pour la compréhension de la dégradation des polymères, mais ne prend pas en compte la structure moléculaire intrinsèque des polymères considérés, et ne différencie pas les multiples types de sites réactifs et leur environnement chimique spécifique. La notation **P** est ici utilisée comme simplification pour désigner un site générique du polymère (et on ne distinguera pas le radical réarrangé **P<sub>x</sub><sup>•</sup>** des autres types de radicaux **P<sup>•</sup>** génériques par la suite).

### 3.1. Initiation du mécanisme d'oxydation

#### 3.1.1. Amorçage du mécanisme : formations des premiers radicaux

La présence d'hydroperoxydes permet au mécanisme d'oxydation de s'auto-entretenir et de continuellement former des espèces radicalaires très réactives. Mais pour former ces hydroperoxydes avec le dioxygène, il est avant tout nécessaire de réaliser l'amorçage notamment par la formation de radicaux alkyl **P<sup>•</sup>** (**réaction 1.1**).

De manière générale, l'homolyse des liaisons C–C pour la formation de radicaux est possible (énergie de dissociation de la liaison C–C dans un polyéthylène  $\sim 365 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), mais fortement défavorisée (en l'absence d'irradiation) en dessous de 300 °C pour des polymères ne présentant pas d'insaturations stabilisant les espèces radicalaires formées<sup>75</sup>. De la même façon, l'amorçage par le dioxygène, pour notamment former un radical **HOO<sup>•</sup>** lui-même susceptible de réaliser une abstraction d'hydrogène, est fortement défavorisée en dessous de 500 °C<sup>75</sup>. L'élaboration ou le vieillissement du polymère étant réalisées à des températures largement inférieures, ces réactions sont peu envisageables.

Plusieurs études théoriques ont également proposé que l'initiation puisse être réalisée par réaction avec l'ozone atmosphérique (en très faible quantité) en plusieurs étapes<sup>76-78</sup>. Plusieurs chemins réactionnels sont possibles pour la formation d'espèces hydrotrioxydes **PO<sub>3</sub>H** : insertion 1,3-dipolaire, transfert radicalaire d'hydrogène ou transfert ionique hybride par étapes. La formation de **PO<sub>3</sub>H** peut ensuite conduire à la formation de radicaux alkoxy **PO<sup>•</sup>** (**Figure 27**) et de radicaux **HOO<sup>•</sup>**

susceptibles d'abstraire un hydrogène du substrat. Lee *et al.*<sup>78</sup> ont par ailleurs montré par calculs théoriques que l'eau atmosphérique catalyse ce mécanisme en améliorant l'électrophilie de l'ozone. Les radicaux alkoxy formés permettent ensuite la continuation du mécanisme d'oxydation, ce qui sera abordé ultérieurement dans la partie 0.

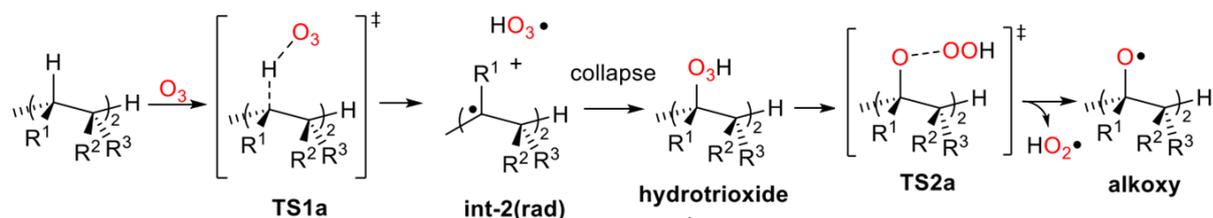
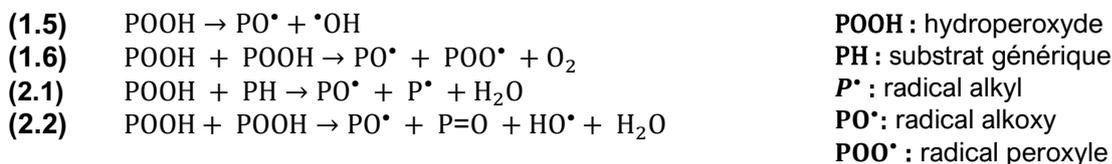


Figure 27 – Mécanisme d'initiation par l'ozone formant des radicaux alkoxy<sup>78</sup>.

Les réactions présentées ici permettent la formation en très faibles quantités de radicaux qui permettront ensuite la formation d'intermédiaires plus stables comme les hydroperoxydes **POOH**. Cinétiquement les réactions d'amorçage ici présentées ne sont pas représentatives du mécanisme d'oxydation, et de nombreuses études de modélisation considèrent que des espèces **POOH** sont déjà formées pendant l'élaboration du polymère (dont la décomposition exothermique est mesurable expérimentalement par DSC<sup>79</sup>), et que la décomposition des hydroperoxydes constitue l'étape d'initiation de l'oxydation.

### 3.1.2. Décomposition des hydroperoxydes

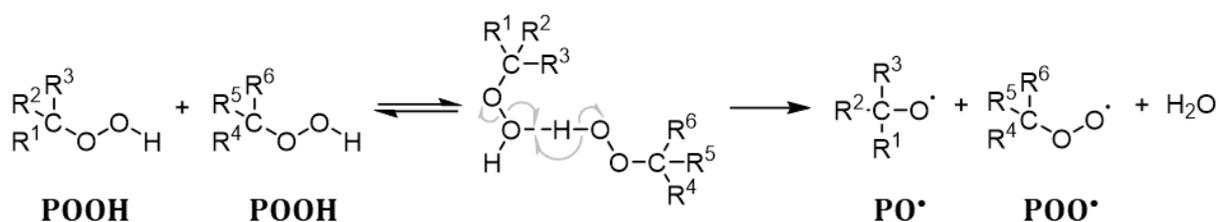
Ainsi, la principale source de radicaux est issue de la décomposition des hydroperoxydes **POOH** par la dissociation de la liaison O–O dont l'énergie de dissociation (~140 kJ.mol<sup>-1</sup>) est bien plus faible que la plupart des autres types de liaisons (~350-500 kJ.mol<sup>-1</sup>)<sup>69,80</sup>. La vitesse de réaction de la décomposition des hydroperoxydes (**réactions 1.5 et 1.6**) étant bien plus élevée que celles formant des radicaux à partir du polymère neuf ou de défauts (**réaction 1.1**), ces dernières pourront être négligées pour la construction d'un modèle cinétique prédictif.



Les hydroperoxydes **POOH** peuvent se décomposer selon une réaction unimoléculaire (**réaction 1.5**) ou bimoléculaire (**réactions 1.6 et 2.2**). Selon la nature du polymère considéré et des conditions en pression et température d'étude, on peut observer la prédominance de réactions par rapport aux autres.

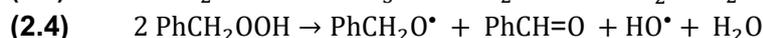
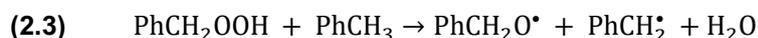
La décomposition unimoléculaire (**réaction 1.5**) est majoritairement caractérisée par la dissociation de la liaison O–O et forme non seulement un radical alkoxy **PO•** mais aussi un radical hydroxyle **OH•**. Chacun peut alors réagir : ensemble par dismutation, séparément par abstraction ou par  $\beta$ -scission interne (ces réactions seront abordées dans la partie **3.3.20**).

La décomposition bimoléculaire intervient lorsque la concentration en hydroperoxydes POOH est importante ou que leur mobilité est favorisée. De ce fait elle intervient majoritairement à des faibles temps d'expositions, à des températures ou des pressions élevées, ou lorsque la structure physico-chimique du polymère la favorise. Elle implique la dissociation d'une liaison O–O et d'une liaison O–H, avec une stabilisation par liaisons hydrogène de l'intermédiaire réactionnel (**Schéma 4**), et présente généralement une énergie d'activation moins élevée que pour la décomposition unimoléculaire (80-130 kJ.mol<sup>-1</sup> pour les processus bimoléculaires contre 180 kJ.mol<sup>-1</sup> pour la décomposition unimoléculaire du *tert*-butyl hydroperoxyde<sup>81</sup>).



**Schéma 4** – Décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes.

L'étude par calculs théoriques des enthalpies de réaction<sup>82</sup> et des barrières d'activation<sup>83</sup> de l'autoxydation du toluène Ph–CH<sub>3</sub> (par conséquent sur son carbone primaire) a permis une meilleure compréhension de ces réactions de décomposition. En particulier, les auteur-riche-s ont montré que la décomposition unimoléculaire est généralement très défavorisée à l'égard des autres réactions bimoléculaires, dont ils proposent par ailleurs quelques alternatives.



Par exemple, la réaction entre un hydroperoxyde et un substrat neuf (**2.3**), bien qu'impliquant deux molécules, se comporte cinétiquement comme une réaction unimoléculaire car la concentration en hydroperoxydes **POOH** peut usuellement être considérée comme bien moins importante qu'en substrat **PH** (on dit alors qu'il s'agit d'une réaction de premier ordre apparent). Cette réaction entraîne la formation de deux radicaux, alkoxy **PO•** et alkyl **P•**, à partir d'un seul hydroperoxyde **POOH**. Leurs travaux ont également permis de mettre en évidence un autre chemin réactionnel (**réaction 2.4**) impliquant la réaction de deux benzylhydroperoxydes **PhCHOOH** (**Schéma 5**), qui par formation intermédiaire d'un radical **PhC•OOH** puis clivage homolytique de sa liaison O–O,

permet l'obtention de radicaux alkoxy et hydroxyle, d'un benzaldéhyde et d'eau. D'après les calculs par DFT réalisés par les auteurs<sup>82,83</sup>, ces deux réactions sont thermodynamiquement et cinétiquement plus favorables que la décomposition unimoléculaire.

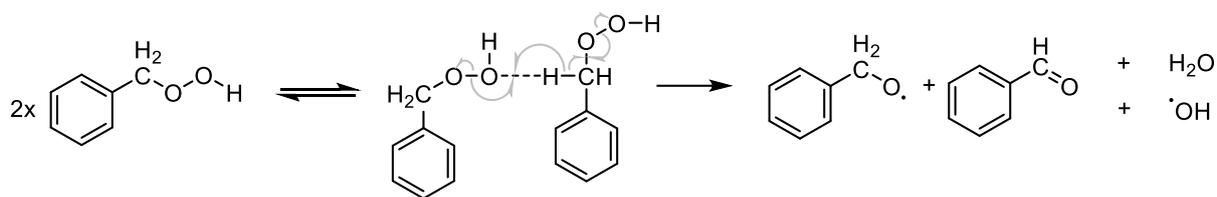


Schéma 5 – Décomposition bimoléculaire alternative d'hydroperoxydes de toluène.

De nombreux modèles cinétiques ont été formulés prenant en considération un ou plusieurs types de réactions de décompositions simultanées. Dans le cas des thermodurcissables époxy par exemple, la décomposition est généralement considérée comme unimoléculaire, du fait de la faible mobilité et de la faible réactivité des chaînes du réseau, dans des conditions standards d'usage<sup>69,84</sup>.

## 3.2. Étapes de propagation

### 3.2.1. Addition du dioxygène

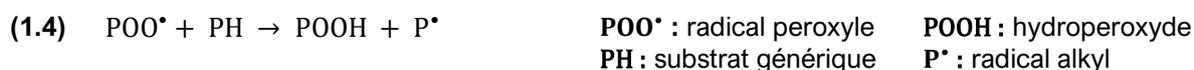
Les radicaux formés pendant l'initiation peuvent réagir avec le dioxygène pour former des radicaux peroxydes **POO•**. Cette étape d'addition radicalaire exothermique implique l'addition du dioxygène biradical sur le radical alkyl (**réaction 1.3**), et se révèle thermodynamiquement très favorable<sup>85</sup>. Le caractère biradical du dioxygène fait que cette réaction ne présente pas de barrière d'activation, et est contrôlée uniquement par la diffusion de celui-ci. Celle-ci est donc très rapide, et on peut trouver dans la littérature<sup>86,87</sup> des constantes de vitesse de l'ordre de  $10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .



Expérimentalement, la variation de la concentration en espèces hydroperoxydes est dépendante au premier ordre de la concentration en dioxygène, prouvant ainsi la prédominance de cette réaction dans le mécanisme d'oxydation pour l'attaque des radicaux alkyl **P•**<sup>88,89</sup>.

### 3.2.2. Propagation par abstraction des hydrogènes

Pendant la propagation radicalaire du mécanisme d'auto-oxydation, la réaction d'abstraction d'hydrogène par un radical peroxyde (**réaction 1.7**) entraîne l'autocatalyse du processus de dégradation, non seulement par la restitution d'un radical alkyl **P•**, mais également par la formation d'hydroperoxydes **POOH**, eux-mêmes potentielles sources de radicaux.



Korcek *et al.* ont proposé en 1972 deux relations semi-empiriques permettant de relier respectivement l'énergie d'activation et la constante de vitesse de la réaction de propagation à 30°C pour l'autoxydation de nombreux hydrocarbures<sup>90</sup>, avec l'énergie de dissociation – ou *BDE* (*Bond Dissociation Energy*) – de la liaison C–H du réactif **PH**. Selon si le radical **POO•** réalisant l'abstraction de l'hydrogène est secondaire ou tertiaire, les auteurs ont montré qu'une simple relation empirique linéaire pouvait relier ces grandeurs :

**Abstraction par les POO• secondaires :**

$$\log_{10} k_p^{s-POO^{\bullet}} = 16,4 - 0,2 \cdot BDE \quad k_p : \text{constante de vitesse (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}) \quad \text{(Équation 7)}$$

$$E_{act} = 0,55 \cdot (BDE - 62,5) \quad E_{act} : \text{énergie d'activation (kcal.mol}^{-1}) \\ BDE : \text{énergie de dissociation (kcal.mol}^{-1}) \quad \text{(Équation 8)}$$

**Abstraction par les POO• tertiaires :**

$$\log k_p^{t-POO^{\bullet}} = 15,4 - 0,2 \cdot BDE \quad k_p : \text{constante de vitesse (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}) \quad \text{(Équation 9)}$$

$$E_{act} = 0,55 \cdot (BDE - 65,0) \quad E_{act} : \text{énergie d'activation (kcal.mol}^{-1}) \\ BDE : \text{énergie de dissociation (kcal.mol}^{-1}) \quad \text{(Équation 10)}$$

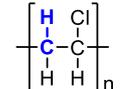
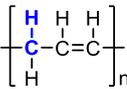
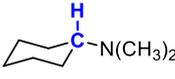
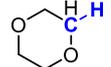
Une discussion ultérieure sur l'analyse comparative des BDE de différents sites oxydables sera abordée dans le **Chapitre 3**.

La réaction de Korcek *et al.*<sup>90</sup> a très largement été utilisée par la communauté scientifique s'intéressant au vieillissement des polymères, notamment parce qu'il suffit alors uniquement d'identifier quelles liaisons C–H sont plus susceptibles de réagir, en estimant les BDE des sites considérés pour l'oxydation.

Le **Tableau 7** présente très succinctement quelques BDE ou constantes de vitesse utilisées dans la littérature pour la modélisation de la réaction de propagation. On y trouve ainsi plusieurs méthodologies proposées par les auteur·rice·s pour définir une valeur associée à la réaction de propagation. La BDE (ou la constante de vitesse associée) utilisée peut ainsi être estimée par étude bibliographique antérieure<sup>91</sup>, par paramétrisation d'un modèle cinétique<sup>92</sup>, par utilisation de valeurs tabulées de la dissociation des liaisons C–H de molécules réduites représentatives de la structure du polymère<sup>84</sup>, ou encore par calculs de ces énergies par calculs de chimie quantique (notamment par *DFT*)<sup>81</sup>.

Malgré sa très large utilisation, la validité de la réaction de propagation **1.4** dans le mécanisme a cependant été remise en question et semble être thermodynamiquement défavorisée pour la plupart des polymères<sup>85</sup>, en particulier pour ceux ne présentant pas d'insaturations susceptibles de stabiliser le radical **P•** formé.

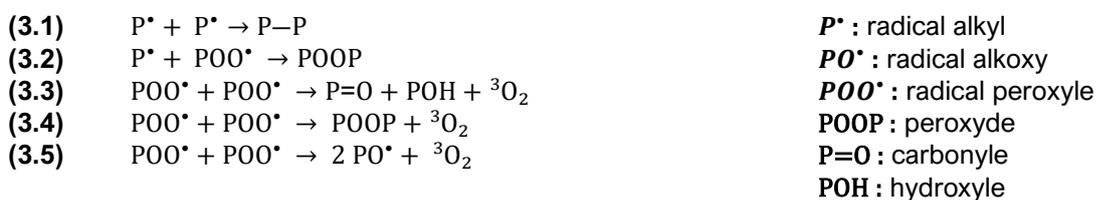
**Tableau 7** – Énergies de dissociation et constantes de vitesse issues de la littérature pour la considération de la propagation de quelques polymères.

| Formule chimique                                                                     | BDE (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | E <sub>act</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | k <sub>p</sub> <sup>s-POO*</sup> (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |               |               |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|
|                                                                                      |                             |                                          | 30 °C                                                                    | 120 °C        | 160°C         |
|     | 320                         | 32,2                                     | 12,6<br>0,13                                                             | 234,8<br>23,5 | 583,1<br>58,3 |
|     | 387,3                       | 68                                       | 7,7·10 <sup>-3</sup><br>7,7·10 <sup>-4</sup>                             | 4,1<br>0,41   | 28,9<br>0,29  |
|     | 380                         | 65,2                                     | 1,7·10 <sup>-2</sup><br>1,7·10 <sup>-3</sup>                             | 6,3<br>0,63   | 40,0<br>0,40  |
|     | 400                         | 76,2                                     | 1,9·10 <sup>-3</sup><br>1,9·10 <sup>-4</sup>                             | 1,9<br>0,19   | 16,4<br>0,16  |
| H <sub>3</sub> COH <sub>2</sub> C-H                                                  | 403,3                       | 78,0                                     | 1,3·10 <sup>-3</sup><br>1,3·10 <sup>-4</sup>                             | 1,6<br>0,16   | 14,1<br>0,14  |
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> C(H)OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> | 400,4                       | 76,4                                     | 1,8·10 <sup>-3</sup><br>1,8·10 <sup>-4</sup>                             | 1,9<br>0,19   | 16,1<br>0,16  |

### 3.3. Formation de produits oxydés stables

#### 3.3.1. Terminaison des radicaux par combinaison

Les différents radicaux formés par les réactions du mécanisme d'oxydation peuvent réagir entre eux par combinaison, formant ainsi des ponts entre les différentes chaînes du polymère et donc des réticulations diminuant la mobilité du réseau. Quelques réactions radicalaires (non élémentaires) par combinaison entre des radicaux alkyl et peroxyde sont présentées ci-dessous. Le cas particulier des radicaux alkoxy sera abordé dans la partie suivante.



On a longtemps présumé que la terminaison par combinaison des radicaux  $POO^*$  suivait le mécanisme proposé par Russell *et al.* en 1957<sup>93,94</sup>, impliquant la formation rapide et réversible d'un intermédiaire cyclique, qui se décompose lentement de manière irréversible (**Schéma 6**), pour former les produits observés expérimentalement : cétone, alcool et dioxygène.

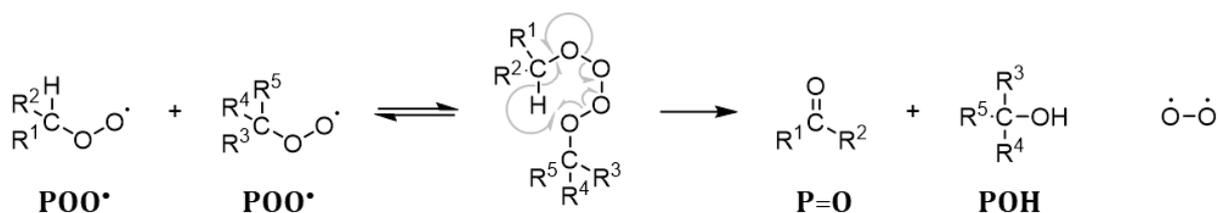


Schéma 6 – Combinaison des radicaux alkoxy par mécanisme de Russell<sup>93</sup>.

Ce mécanisme implique cependant que l'un des radicaux réagissant soit nécessairement primaire ou secondaire, pour qu'un hydrogène puisse être abstrait et qu'un carbonyle soit ainsi formé. Dans le cas où les deux radicaux impliqués sont tertiaires, d'autres chemins réactionnels devaient alors nécessairement être envisagés. Par ailleurs, depuis quelques décennies, une multitude d'études par calculs théoriques<sup>95-97</sup> ont montré que la barrière d'activation de cette réaction – à savoir la formation de l'intermédiaire cyclique – est trop haute pour être acceptable.

Lee *et al.*<sup>97</sup> ont récemment présenté un mécanisme conduisant à la formation des produits d'oxydation jusqu'alors expérimentalement observés (les mêmes produits que ceux proposés par le mécanisme de Russell), tout en proposant des chemins réactionnels alternatifs (Schéma 7). La combinaison réversible (et fortement défavorisée au profit de la réaction inverse de clivage symétrique) des radicaux peroxydes peut conduire également à la formation d'un tétrouxyde, non cyclique, susceptible de se réarranger par clivage asymétrique en une cage singulet contenant un dioxygène triplet (*spin up*) et deux radicaux  $\text{PO}\cdot$  de même spin (*spin down*). Les radicaux formés peuvent alors directement conduire à la formation d'une cétone, d'un alcool et d'un dioxygène triplet par transfert d'hydrogène, réaction qu'il est impossible de réaliser si ces radicaux sont tertiaires. Dans ce cas-là, les deux radicaux alkoxy  $\text{PO}\cdot$  seront plus enclins à sortir de la cage et à continuer à réagir dans le mécanisme d'oxydation, ou à former **POOP** en passant par une étape intermédiaire de retournement de spin.

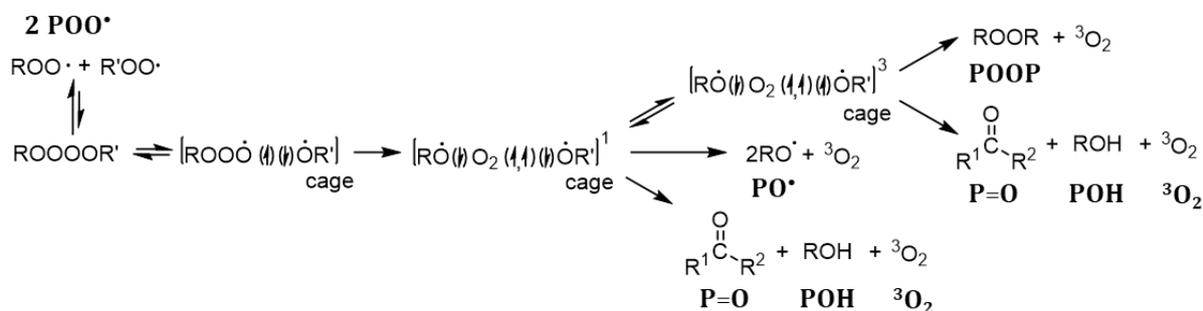
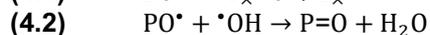


Schéma 7 – Chemins réactionnels possibles pour la combinaison de radicaux peroxydes<sup>97</sup>.

3.3.2. Terminaison des radicaux alkoxy ? Compétition entre  $\beta$ -scission unimoléculaire et combinaison radicalaire bimoléculaire

Les radicaux alkoxy  $PO^*$  sont formés par plusieurs chemins réactionnels différents au cours du mécanisme d'oxydation : par décomposition des hydroperoxydes, par sortie de cage des radicaux peroxy ou encore par initiation par l'ozone. Ces radicaux alkoxy sont cruciaux pour le mécanisme puisqu'ils peuvent permettre à celui-ci de s'auto-entretenir.



$P^*$  : radical alkyl

$P_x^*$  : radical alkyl avec coupure

$PO^*$  : radical alkoxy

$P=O$  : carbonyle

$P_x=O$  : carbonyle avec coupure

Une  $\beta$ -scission des radicaux alkoxy par homolyse de la liaison C-C en position  $\beta$  de l'atome d'oxygène radical (**réaction 4.1**), conduit à la formation de deux produits : un aldéhyde ou une cétone (selon si le caractère secondaire ou tertiaire respectivement du site originel) et un nouveau radical alkyl, et crée par ailleurs une scission de la chaîne du polymère (**Schéma 8 à gauche**). Même dans le cas où les soudures sont majoritaires au cours du vieillissement, cette réaction doit pouvoir se produire pour que le mécanisme d'oxydation restitue de nouveaux radicaux.



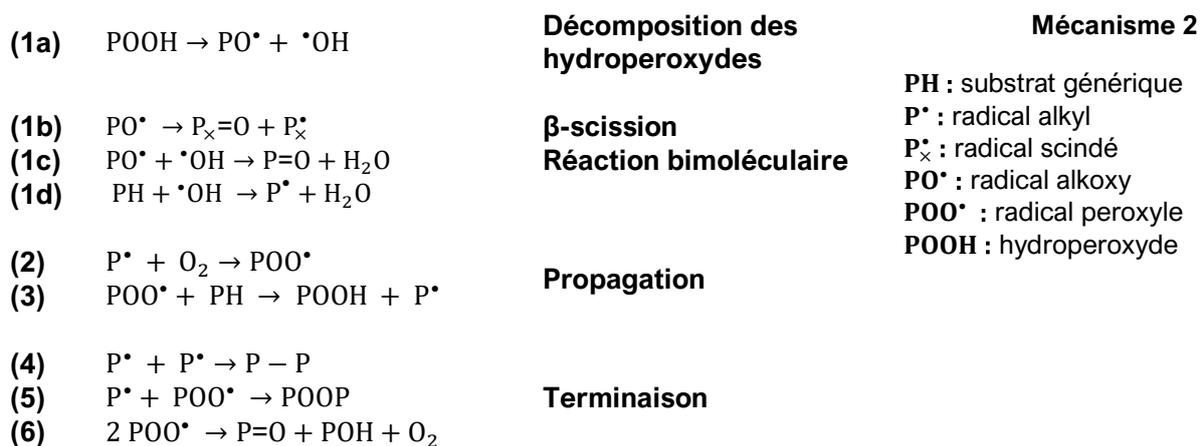
**Schéma 8** – Réactions impliquant des radicaux alkoxy entrant en compétition dans le mécanisme d'oxydation – (**à gauche**) réaction de  $\beta$ -scission – (**à droite**) réaction radicalaire bimoléculaire.

La réaction radicalaire bimoléculaire implique quant à elle la réaction du radical alkoxy avec n'importe quel autre radical (**réactions 4.2 et 4.3**) susceptible d'abstraire un atome d'hydrogène (et par conséquent elle n'est pas possible si le carbone ne présente pas d'hydrogène). En particulier, comme la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes (**réaction 1.5**) conduit à la formation d'un radical hydroxyle  $HO^*$  (dont la mobilité et la réactivité sont très importantes) et d'un radical alkoxy  $PO^*$ , ceux-ci peuvent réagir et former des produits stables à une vitesse bien supérieure à celle de la décomposition (**Schéma 8 à droite**). Tout autre type de radical peut réaliser cette dismutation :  $P^*$ ,  $PO^*$ ,  $POO^*$ , etc., mais la réaction est alors possiblement inhibée par la mobilité des chaînes du réseau qui devront se rapprocher entre elles avant de pouvoir réagir.

La compréhension de la compétition entre la réaction de dismutation radicalaire et de  $\beta$ -scission des radicaux alkoxy est cruciale pour l'appréhension de la cinétique du mécanisme d'oxydation et de l'influence de la température sur la formation de produits oxydés.

### 3.4. Mécanisme réactionnel choisi pour ces travaux

Avec les moyens actuels de compréhension des réactions intrinsèques à l'oxydation des réseaux époxy-amines et par souci de ne pas sur-paramétriser, un mécanisme réactionnel simple a été choisi dans le cadre de ces travaux (**Mécanisme 2**). Il présente une succession de réactions radicalaires mettant en particulier en évidence la compétition entre des réactions créant des coupures (**réaction 1b**) et des soudures de chaîne (**réactions 4 et 5**). On prendra soin de décorrélérer les réactions élémentaires (en particulier issues de la décomposition des hydroperoxydes) de telle sorte à pouvoir les modéliser séparément sans introduire de paramètres de rendement comparant des réactions unimoléculaires à des réactions bimoléculaires et de mettre en évidence la formation des produits oxydés **P=O** qui seront mesurés expérimentalement et avec laquelle l'ajustement des paramètres du modèle sera réalisé.



Le mécanisme est initié par la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes (**réaction 1a**) en considérant que ces produits sont formés pendant la mise en forme du réseau et sont donc déjà présents lors du lancement des vieillissements accélérés.

Cette décomposition entraîne la formation de radicaux alkoxy **PO<sup>•</sup>** eux-mêmes susceptibles de réagir (**réaction 1c**) avec un radical **HO<sup>•</sup>** (à forte mobilité et réactivité), ou seuls par β-scission (**réaction 1b**). On considérera alors arbitrairement que le radical **HO<sup>•</sup>** libéré par la décomposition a réalisé l'abstraction d'un hydrogène sur un site générique **PH** dont la concentration est bien supérieure aux autres réactifs du mécanisme (**réaction 1d**). Les réactions séparées de β-scission et de propagation par **HO<sup>•</sup>** permettant chacune de former un radical, il s'agit du seul chemin réactionnel du mécanisme ici considéré permettant d'entraîner son auto-entretien. Comme la concentration en hydroperoxydes initiale est *a priori* très faible, ce chemin est nécessaire pour qu'il y ait effectivement oxydation. En revanche, celle-ci crée également des coupures dans la chaîne du polymère, dont nous évaluerons l'importance et la dépendance en température au cours de cette thèse.

Les radicaux alkyl  $P^{\bullet}$  ainsi formés vont ensuite réagir avec le dioxygène biradical (**réaction 2**) présent dans l'air pour former des radicaux peroxy  $POO^{\bullet}$  qui permettront la régénération des hydroperoxydes par abstraction d'un atome d'hydrogène d'un site générique du réseau (**réaction 3**). On remarquera par ailleurs que l'absence de dioxygène (qui implique l'absence de **réaction 2**) permet tout de même la formation de produits oxydés avec les premiers hydroperoxydes présents dans le réseau.

Ces deux réactions dites de propagation entrent en compétition avec les réactions dites de terminaison par combinaison des radicaux alkyl et peroxy. On parle de terminaison en particulier parce que ces réactions forment des produits supposés inertes (même s'il est difficile de véritablement estimer la stabilité de produits tels que  $POOP$ ) telle que la **réaction 6** qui forme des produits oxydés visibles par spectroscopie IRTF. Alors que les **réactions 4** et **5** créent une soudure des chaînes du polymère, on considérera la combinaison des radicaux peroxy comme une sortie de cage formant une cétone et un alcool (dont la réactivité ne sera pas abordée) puisque nous nous intéresserons essentiellement aux sites oxydables secondaires du réseau (ce choix est motivé par l'étude des réactions de combinaison possibles pour les radicaux peroxy).

La formation de coupures ou de soudures dans le matériau nous permettront non seulement de mieux appréhender quelles réactions sont favorisées au cours de l'oxydation et leur dépendance au temps, puis de formuler des hypothèses quant à l'interaction entre les réactions bimoléculaires qui impliquent deux sites du réseau et la mobilité des chaînes de la structure moléculaire.

### 3.5. Stratégie d'étude et verrous scientifiques

L'objectif principal de cette thèse est d'approfondir, par l'approche multi-échelle employée, la compréhension des phénomènes chimiques et physiques observés au cours de la thermo-oxydation de réseaux époxy-amines et d'identifier leurs différentes interactions.

La thermo-oxydation des « résines époxy » industrielles n'est pas inconnue de la communauté scientifique qui s'intéresse au vieillissement des polymères. De nombreuses études, notamment internes au laboratoire PIMM, ont permis de rendre compte des cinétiques de l'oxydation, des phénomènes prédominants au cours du vieillissement pour chaque système étudié (plus particulièrement scissions ou réticulations) et de la difficulté d'identifier proprement les produits d'oxydation, leur localisation et leur impact sur la structure moléculaire macromoléculaire des réseaux.

Par l'usage de trois réseaux à la structure très similaire, à savoir la même résine époxyde DGEBA associée à trois durcisseurs éthylamines (EDA, DETA, TETA) répétant le même motif éthylène, on se concentrera sur la structure moléculaire locale du polymère pour en identifier les sites les plus

sensibles. Cette approche nous permettra de comprendre exactement l'origine des changements chimiques observés, et leur impact sur le comportement macromoléculaire et mécanique des matériaux formés.

Une structure moléculaire similaire devrait donc impliquer une sensibilité à l'oxydation similaire et donc des réactions similaires, mais dont la prédominance pourra varier selon le durcisseur utilisé. Confirmer ou infirmer cette théorie nous permettra de rendre compte quelles réactions chimiques et donc quels phénomènes dirigent l'oxydation. Réactivité ou mobilité ?

Dans un premier lieu, nous tâcherons de caractériser et d'approfondir la compréhension de la sélectivité de l'oxydation dans les réseaux époxy-amines. La littérature a permis de montrer que l'on est capable de déterminer grossièrement quels produits sont formés au cours du vieillissement : amides, cétones, esters, etc. mais il est parfois difficile de comprendre plus exactement où sont formés ces produits quand plusieurs sites d'oxydation sont envisagés. Pour cela, par l'usage de nos trois réseaux aux proportions de motifs chimiques issus de la résine équivalentes mais de proportions de motifs issus des durcisseurs différentes (DGEBA-EDA, DGEBA-DETA et DGEBA-TETA), nous identifierons les sites oxydables du réseau et déterminerons si une oxydation préférentielle est observée. Cette étude expérimentale quelque peu qualitative sera appuyée par des calculs théoriques d'énergie de dissociation des liaisons C-H pour comprendre lesquelles sont plus fragiles et donc plus enclines à l'abstraction.

Cette première étape permettra de comprendre si la mise en place d'un modèle cinétique de co-oxydation, à savoir d'oxydation de plusieurs types différents de sites oxydables, est nécessaire. Jusqu'à présent, les travaux réalisés de modélisation cinétique prennent en compte la formation ou la disparition d'un seul type de site oxydable générique qui ne reflète pas la possible sélectivité des réactions d'oxydation. Le modèle ainsi construit, à savoir le système d'équations différentielles issu des réactions du mécanisme, sera résolu numériquement et, par l'ajustement des paramètres, permettra d'identifier des gammes de constantes de vitesse pour chaque réaction. On choisira d'utiliser un mécanisme réactionnel mettant en exergue la compétition entre la  $\beta$ -scission (qui permet la continuation de l'oxydation) et la réaction bimoléculaire.

Comprendre comment les produits d'oxydation sont formés peut nous aider à mieux comprendre comment les coupures et les soudures, qui sont nécessairement d'origine chimique, s'opèrent au sein du réseau. À l'échelle macromoléculaire dans un réseau thermodurcissable amorphe, on observe majoritairement la relaxation du réseau sous la forme d'une transition vitreuse de vitreux à caoutchoutique lorsque l'on monte la température. Le déplacement de la température (ou plus exactement de la gamme de températures) à laquelle cette transition s'opère indique plus particulièrement si la mobilité des chaînes du réseau augmente lorsque cette température diminue,

à la suite des coupures des chaînes, ou si la mobilité diminue lorsque cette température augmente, à la suite des soudures cette fois. Comprendre les phénomènes prédominants au cours du vieillissement, ainsi que les cinétiques associées apportera un élément complémentaire à la résolution du mécanisme d'oxydation.

Sous la transition vitreuse, aussi appelée relaxation  $\alpha$ , on observe d'autres transitions significatives qui permettent de rendre compte de mouvements locaux au sein du réseau. En particulier, des études antérieures ont permis de montrer que la relaxation dite  $\beta$  est caractéristique des mouvements associés aux segments hydroxypropyl du réseau (et également à des mouvements des cycles aromatiques). L'évolution de la relaxation au cours du vieillissement pourra nous permettre de comprendre, par la disparition ou non de ces mobilités, si des scissions ou des réticulations s'opèrent au niveau des segments associés. Grâce au couplage entre analyse chimique de la structure et caractérisation macromoléculaire (et ce au cours du vieillissement), nous chercherons à confirmer voire à identifier l'origine des mobilités. On cherchera également à approfondir la compréhension d'une relaxation intermédiaire entre  $\alpha$  et  $\beta$  qui semble propre aux réseaux époxy-amines « rigides » tels que ceux ici étudiés.

Les réseaux thermodurcissables présentant des chaînes polymères indéniablement mobiles à température ambiante, la réactivité des réactions chimiques bimoléculaires impliquant plusieurs chaînes dépend nécessairement de leur capacité à s'approcher l'une de l'autre, donc de leur mobilité. Nous chercherons à approfondir ces questionnements à travers ces travaux.

Enfin, d'un point de vue plus applicatif, l'évolution des propriétés mécaniques des réseaux au cours du vieillissement sera abordée. Des études récentes ont su montrer une corrélation entre relaxations sous-vitreuses et propriétés élastiques de réseaux thermodurcissables et nous proposerons de les compléter avec la thermo-oxydation. Grâce à la perte couplée des propriétés mécaniques et des propriétés barrière (dont l'étude est réalisée au laboratoire LamCube à Lille, partenaire au sein de l'ANR DUREVE) au cours du temps de réseaux industriels proches des réseaux modèles étudiés, des critères de fin de vie seront déterminés. Une corrélation entre propriétés mécaniques élastiques et de rupture et oxydation sera alors investiguée.



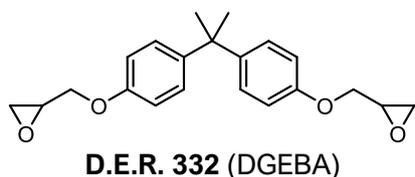
## Chapitre 2 : Élaboration des matériaux

Ce chapitre présente succinctement les réseaux époxy-amines choisis pour cette étude et le protocole expérimental mis en place pour s'assurer d'une bonne réticulation.

## 1. Présentation des monomères

Dans le cadre de cette étude a été choisie la résine époxyde DGEBA (*diglycidyléther de bisphénol-A*), présentant deux cycles époxydes réactifs (**Tableau 8**) formant des portions isopropyl  $-CH_2-CHOH-CH_2-$ . La résine époxyde D.E.R. 332 a ainsi été choisie pour sa pureté (faible nombre de répétitions du motif de l'homopolymère DGEBA) pour former des réseaux époxy-amines idéaux.

**Tableau 8** – Formule chimique du précurseur époxyde et propriétés usuelles



**CAS 1675-54-3**

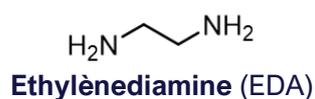
$n = 0,03$

$M = 340,4 \text{ g/mol}$

$T_{\text{fusion}} = -16 \text{ °C}$

Trois durcisseurs aliphatiques aminés de la famille des éthylène amines ont été choisis pour cette étude parce qu'ils présentent une structure moléculaire très similaire. Ce choix est nourri de l'idée de pouvoir discriminer trois réseaux époxy-amines par leur oxydation tout en comparant trois structures chimiques répliquant les mêmes fonctions en proportions variables, et d'en déduire ainsi l'origine de cette oxydation différenciée : moléculaire et/ou macromoléculaire. Les formules chimiques des trois durcisseurs considérés sont décrites dans le **Tableau 9**.

**Tableau 9** – Formules chimiques des durcisseurs aminés aliphatiques et propriétés usuelles.

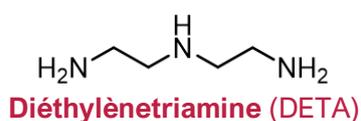


**CAS 107-15-3**

$M = 60,10 \text{ g/mol}$

$T_{\text{fusion}} = 8 \text{ °C}$

$T_{\text{ébullition}} = 116 \text{ °C}$

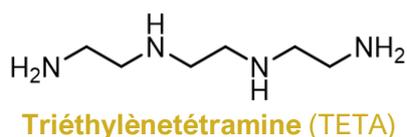


**CAS 111-40-0**

$M = 103,17 \text{ g/mol}$

$T_{\text{fusion}} = -39 \text{ °C}$

$T_{\text{ébullition}} = 207 \text{ °C}$



**CAS 112-24-3**

$M = 146,23 \text{ g/mol}$

$T_{\text{fusion}} = 12 \text{ °C}$

$T_{\text{ébullition}} = 278 \text{ °C}$

Les trois durcisseurs – que l'on dénommera par la suite **EDA**, **DETA** et **TETA** pour simplifier – présentent des amines primaires et secondaires susceptibles de réagir avec les cycles époxydes de la résine DGEBA, et des groupements éthyls  $-C_2H_4-$  susceptibles de réagir au cours de l'oxydation.

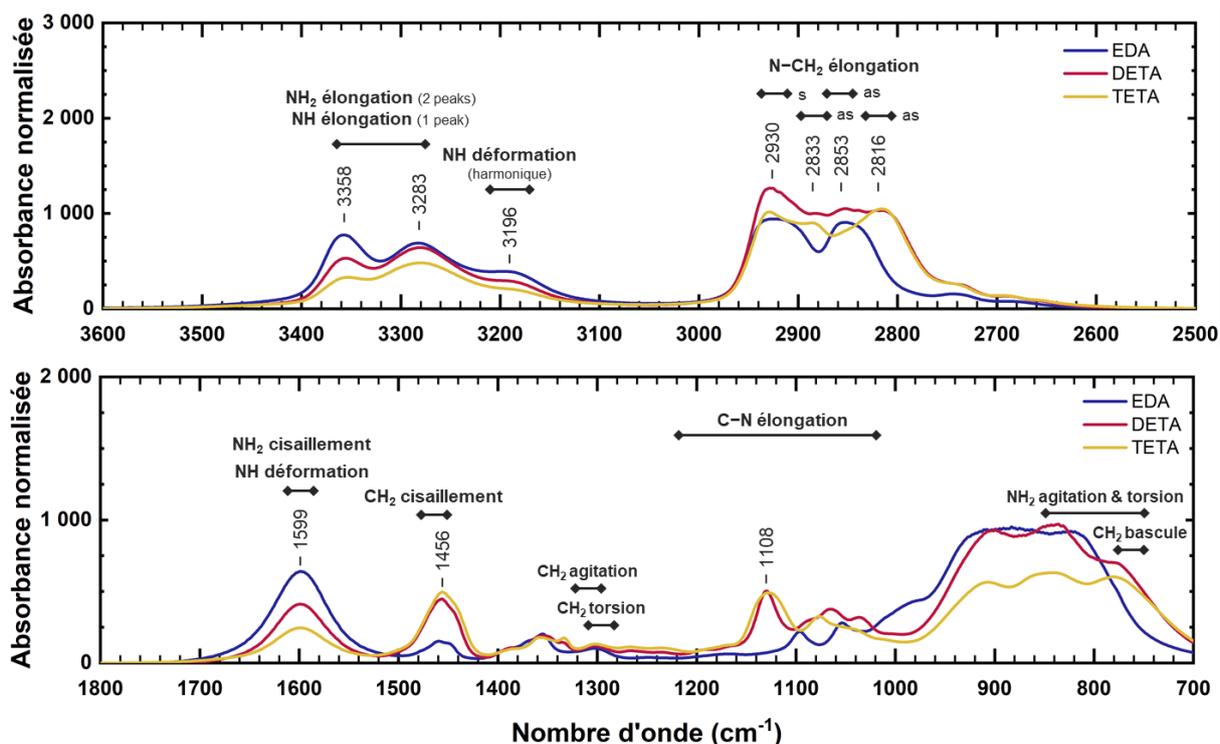


Figure 28 - Spectres IRTF des durcisseurs aminés aliphatiques.

L'analyse par spectroscopie IRTF (**Figure 28**) des durcisseurs aminés confirme la présence de fonctions chimiques caractéristiques des éthylamines. Les amines primaires présentent en particulier deux pics d'élongations des liaisons N–H autour de  $3335\text{ cm}^{-1}$  tandis que les amines secondaires n'en présentent qu'un seul<sup>59</sup>, lequel est présumé convolué avec ces premiers. Un large pic autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$  caractérise le cisaillement de la fonction  $\text{NH}_2$  des amines primaires, et la déformation de la fonction N–H des amines secondaires. On notera que l'épaulement observé à  $3190\text{ cm}^{-1}$  est une harmonique de rang 2 de ce dernier mode de vibration. Les amines aliphatiques présentent également des signaux dans la gamme  $1220\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$  correspondants à l'élongation des liaisons C–N.

La zone  $3000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$  caractérise les différents signaux d'élongation des liaisons C–H. Bien que relativement claire pour l'éthylène amine qui ne présente que des amines primaires, la présence d'amines secondaires pour DETA et TETA semble impliquer une convolution des signaux des fonctions  $-\text{CH}_2-$  proches d'une amine primaire et secondaire.

## 2. Formation des systèmes époxy-amines

### 2.1. Composition des mélanges stœchiométriques

Pour former un réseau tridimensionnel en proportions stœchiométriques, il est nécessaire que chaque fonctionnalité des précurseurs du réseau réagisse. De ce fait, dans le cas de nos systèmes

époxy-amines, la fonctionnalité considérée pour le prépolymère époxy est le cycle époxyde, et pour les durcisseurs aminés les liaisons N-H. On peut ainsi compter les fonctionnalités de chaque molécule indiquées dans le Tableau 10. On détermine ainsi la proportion massique à ajouter dans chaque mélange binaire  $X_i$ - $X_j$  grâce à la formule suivante :

$$\omega_i = \frac{1}{1 + \left(\frac{f_i}{M_i} \cdot \frac{M_j}{f_j}\right)} \quad \begin{array}{l} \omega_i : \text{proportion massique en composé } X_i (-) \\ f_i : \text{fonctionnalité du composé } X_i (-) \\ M_i : \text{masse molaire du composé } X_i (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{array} \quad \text{(Équation 11)}$$

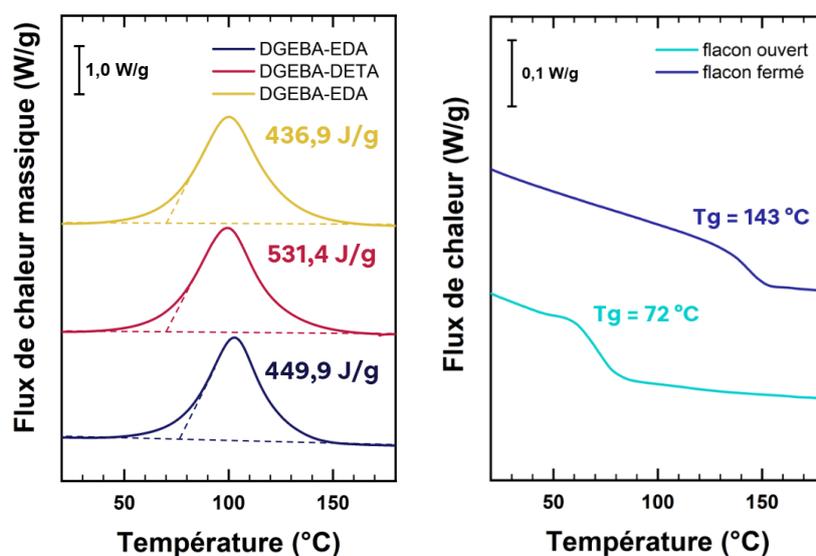
**Tableau 10** – Proportions massiques des mélanges stœchiométriques époxy-durcisseur.

|       | $M_{\text{époxy}}$ | $f_{\text{époxy}}$ |      | $M_{\text{durcisseur}}$ | $f_{\text{durcisseur}}$ | $\omega_{\text{époxy}}$ | $\omega_{\text{durcisseur}}$ |
|-------|--------------------|--------------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
| DGEBA | 340,42             | 2                  | EDA  | 60,1                    | 4                       | 91,9 %                  | 8,1 %                        |
|       |                    |                    | DETA | 103,2                   | 5                       | 89,1 %                  | 10,8 %                       |
|       |                    |                    | TETA | 146,2                   | 6                       | 87,5 %                  | 12,5 %                       |

$M_{\text{époxy}}$  et  $M_{\text{durcisseur}}$  sont exprimées en  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 2.2. Optimisation du cycle de cuisson

Choisir un cycle de cuisson adapté pour la cuisson des systèmes époxy-amines est crucial pour correctement analyser et caractériser l'évolution des propriétés du matériau au cours du vieillissement. De ce fait, il ne se révèle pas trivial de déterminer un protocole expérimental pour obtenir un réseau parfaitement stœchiométrique dont la température de transition vitreuse est maximale, tout en s'assurant que la dégradation n'ait pas commencée. Une erreur de calcul des proportions de composés lors du mélange peut par exemple entraîner des conséquences dramatiques sur la mesure de la température de transition vitreuse (**Figure 29**).



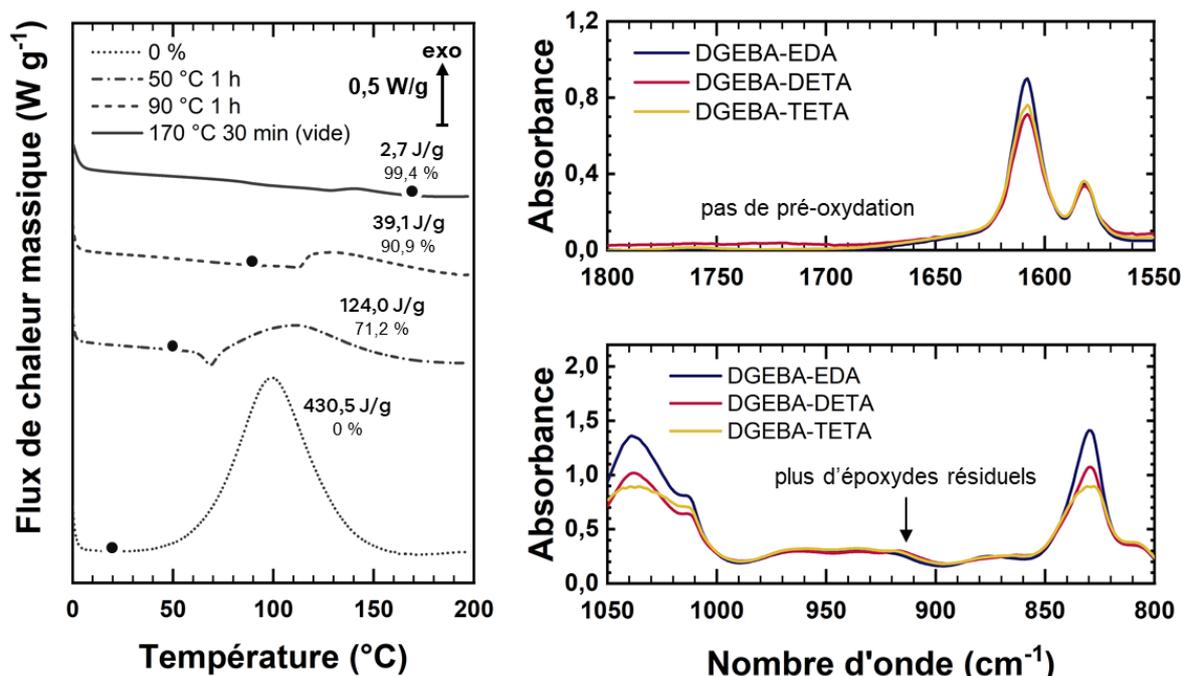
**Figure 29** – Suivi de cuisson des systèmes therm durcissables époxy-amines – (à gauche) Exothermes de réticulation des trois systèmes – (à droite) Influence des conditions de cuisson suivi par mesure de la  $T_g$  en DSC (ici avec DGEBA-EDA).

La réaction de réticulation étant exothermique (**Figure 29 – à gauche**), il est également très important de ne pas se placer à des températures de consigne trop élevées : plus celle-ci est élevée, plus la réaction s'accélère, et par conséquent plus la température à l'échelle locale du matériau augmente drastiquement. Cela entraîne finalement un emballement dangereux de la réaction, en particulier avec des volumes de mélange importants. Il est donc crucial, pour le début de la réaction, de s'assurer que la température de cuisson ne dépasse pas la température à laquelle est observée le début de l'exotherme.

Il a d'ailleurs été empiriquement observé que laisser le mélange réagir et s'opacifier dans un flacon fermé est bien plus efficace qu'avec un flacon ouvert (**Figure 29 – à droite**). Ce phénomène bien qu'assez peu conséquent pour le système DGEBA-TETA est particulièrement important pour le mélange DGEBA-EDA. Bien qu'aucun phénomène n'ait été effectivement mesuré, on pourrait imaginer que l'exothermicité de la réticulation entraîne une hausse de la température du mélange, et ainsi l'évaporation de composés de faible taille, comme les durcisseurs. C'est par ailleurs pour cette raison qu'il a finalement été choisi de ne pas dégazer le mélange dans une cloche à vide pour éviter une quelconque évaporation.

Le protocole de cuisson (**Figure 30**) qui a alors été adopté et qui donne les températures de transition vitreuses les plus élevées est le suivant :

- Mélange des deux précurseurs époxyde et durcisseur en proportions stœchiométriques (**Tableau 10**) ;
- Épaississement en flacon fermé jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (jusqu'à 3 h pour DGEBA-EDA). Le contrôle est purement empirique puisque très variable avec le volume de mélange et les récipients utilisés ;
- Mise en forme selon le type d'échantillon voulu (se référer à la partie **2.3**), et pré-cuisson à température ambiante pendant une nuit. Une fois le point de gel atteint, il n'est plus alors possible de déformer l'échantillon et si la mise en forme n'est pas commencée, il sera alors nécessaire de recommencer le processus ;
- Cuisson pendant 1 h à 50 °C, puis 1 h à 90 °C ;
- Post-cuisson sous vide à 170 °C.



**Figure 30** – (à gauche) Contrôle du cycle de cuisson de DGEBA-TETA par DSC (1<sup>ère</sup> rampe en température à 10  $^{\circ}C/min$ ). Les ronds sur chaque courbe indiquent la température à laquelle a été réalisée l'étape de cuisson caractérisée, et sont précisées les exothermes avec lesquels est estimée l'avancée de la cuisson. – (à droite) Spectres IRTF contrôlant l'absence de cycles époxydes résiduels et l'absence de pré-oxydation. L'épaisseur des échantillons a été normalisée à 20  $\mu m$  pour permettre la comparaison des différents systèmes époxy-amines.

La température de transition vitreuse augmente progressivement au cours des étapes de cuisson, puis on observe une vitrification lorsque la température de transition vitreuse s'approche de la température à laquelle la cuisson est réalisée (comme en témoignent les températures  $T_g$  mesurées après chaque étape de la réaction indiquées en **Figure 30**). Le matériau passant à l'état vitreux, la mobilité des chaînes est alors fortement réduite voire figée. En effet, une fois le point de gel passé, on observe déjà la formation d'un réseau même s'il n'est pas complet, et les fonctionnalités qu'il reste à réagir pour former le réseau complet devraient alors déjà être rattachées à la structure macromoléculaire. La mobilité de ces fonctionnalités est ainsi dépendante de celle des chaînes du polymère.

De ce fait, il est important pour obtenir une température de transition vitreuse maximale, de la dépasser pour s'assurer que le polymère est toujours à l'état caoutchoutique et donc suffisamment mobile pour continuer à réticuler. Une fois la température de transition vitreuse du réseau mesurée inférieure à celle à laquelle est opérée la dernière étape de cuisson, on peut considérer la réaction comme complète, ce pourquoi la post-cuisson est réalisée à 170  $^{\circ}C$  pour une  $T_g$  autour des 145  $^{\circ}C$ . Il est également important de réaliser cette post-cuisson sous vide, afin d'empêcher tout début

d'oxydation qui nuit à son étude. Ceci est contrôlé par spectroscopie IRTF en s'assurant qu'aucun signal de composés oxydés C=O n'apparaît dans la zone  $1650-1750\text{ cm}^{-1}$ .

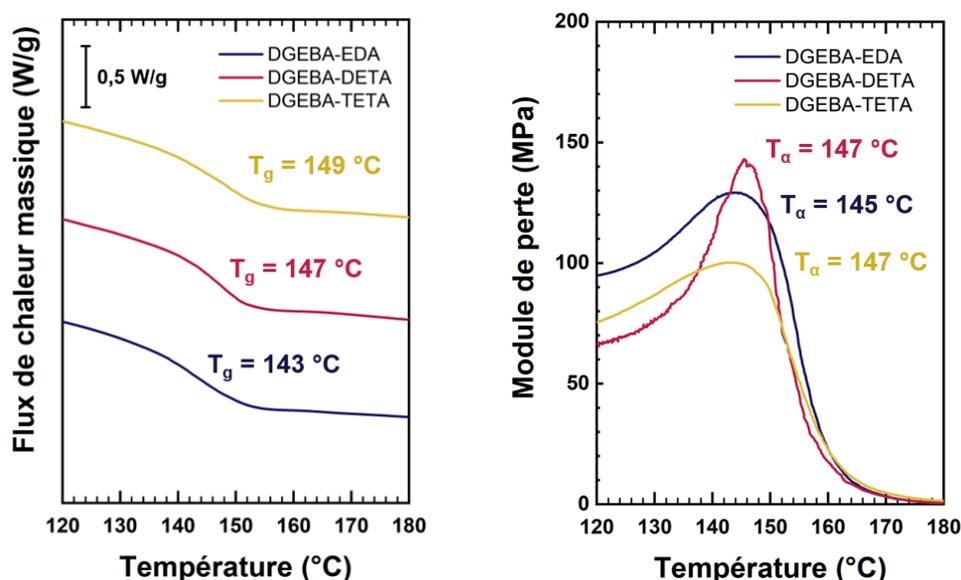


Figure 31 – Caractérisation à l'état initial de la température de transition vitreuse – (à gauche) par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à  $10\text{ °C/min}$  – (à droite) par analyse mécanique dynamique (DMA) à  $3\text{ °C/min}$  et  $1\text{ Hz}$ .

Les températures de transition vitreuse des systèmes époxy-amine neufs sont contrôlées par DSC à  $10\text{ °C/min}$  et par DMA grâce au module de perte à  $3\text{ °C/min}$  et  $1\text{ Hz}$  (**Figure 31**), et reportée dans le **Tableau 11**. On remarquera que les températures obtenues sont particulièrement proches.

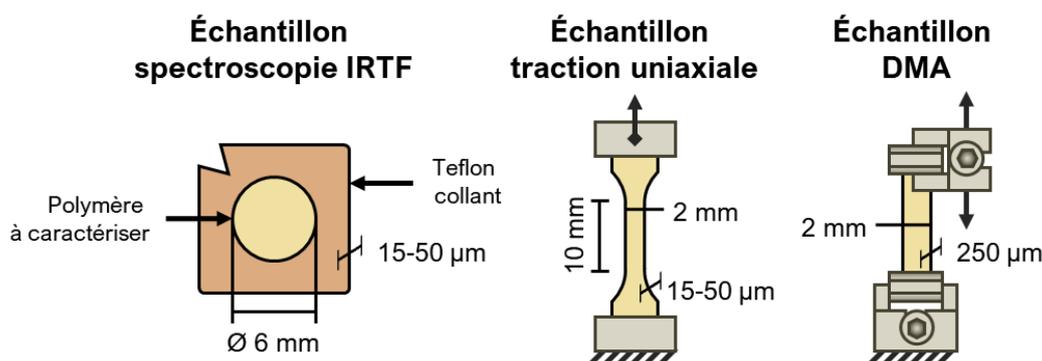
**Tableau 11** – Caractérisation de la cuisson des systèmes époxy-amine choisis.

| Système    | Enthalpie de cuisson             | Température de transition        | Température de la                                |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|
|            | ( $\text{J.g}^{-1}$ )            | vitreuse ( $^{\circ}\text{C}$ )  | transition alpha ( $^{\circ}\text{C}$ )          |
|            | [DSC à $10\text{ °C.min}^{-1}$ ] | [DSC à $10\text{ °C.min}^{-1}$ ] | [DMA à $3\text{ °C.min}^{-1}$ et $1\text{ Hz}$ ] |
| DGEBA-EDA  | 449,9                            | 143                              | 145                                              |
| DGEBA-DETA | 531,4                            | 147                              | 147                                              |
| DGEBA-TETA | 436,9                            | 149                              | 147                                              |

### 2.3. Géométries réalisées

La cuisson des systèmes époxy-amine étant irréversible, il est judicieux de choisir un protocole de mise en œuvre approprié pour chaque technique de caractérisation expérimentale. Dans le cadre de cette étude, plusieurs échelles de la matière ont été caractérisées, et par conséquent des échantillons de tailles très différentes ont été manufacturés. Pour la plupart de ceux-ci, on cherche par ailleurs à s'affranchir du phénomène de DLO pour étudier une thermo-oxydation homogène, et par conséquent, à former des échantillons d'épaisseur ne dépassant pas

les 300  $\mu\text{m}$ . La **Figure 32** récapitule les différents types d'échantillons qui ont été fabriqués dans le cadre de cette thèse.



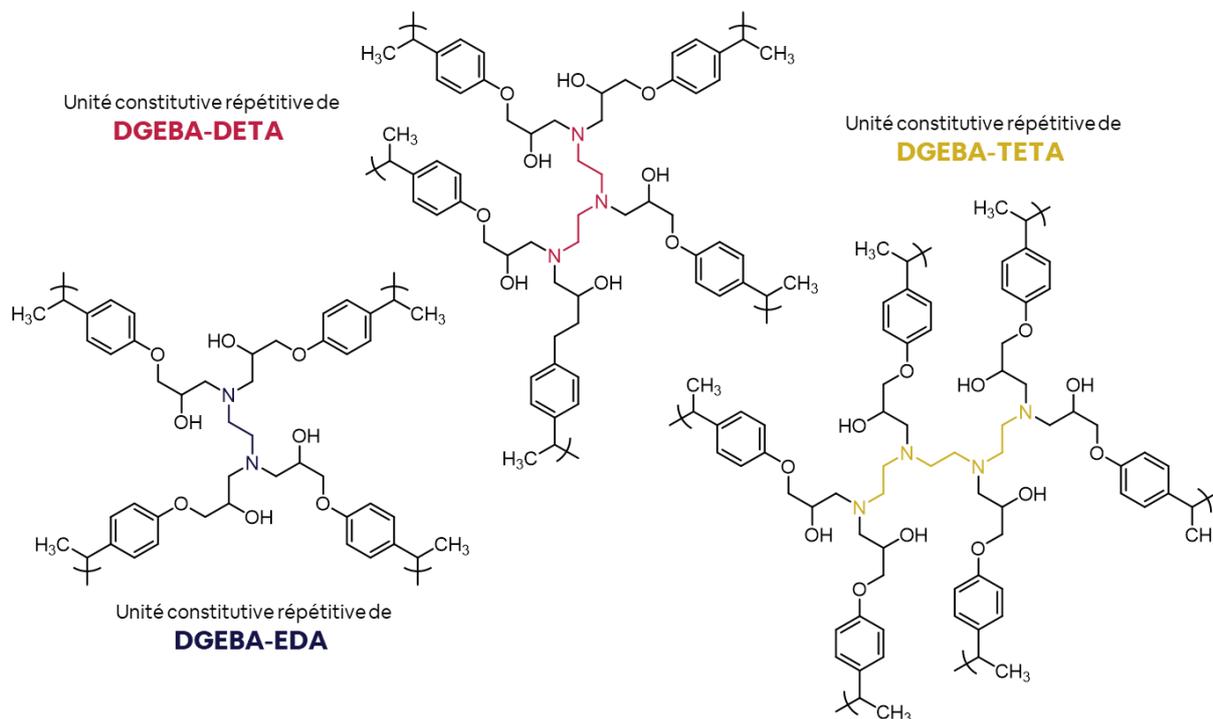
**Figure 32** – Dimensions des différents types d'échantillons à caractériser.

Pour la caractérisation par spectroscopie IRTF en transmission, il est nécessaire de pouvoir caractériser des films très fins ne dépassant pas les 50  $\mu\text{m}$  environ. On observe en effet au-delà une saturation des signaux en absorbance ne permettant plus une quantification effective de ceux-ci. Pour réaliser des échantillons aussi fins, le mélange époxy-amine gélifié est étalé entre deux plaques de Teflon, et pressé jusqu'à ce qu'il y ait contact. Le film obtenu, d'une épaisseur observée variant entre 15  $\mu\text{m}$  et 60  $\mu\text{m}$ , est ensuite soumis au cycle de cuisson précédemment indiqué, et des petits morceaux de faibles épaisseurs sont sélectionnés pour la mesure d'IRTF. Pour éviter de les endommager en les manipulant, ces échantillons sont ensuite insérés entre deux morceaux de Teflon collants percés d'un trou de 6 mm de diamètre.

Pour la traction et la DMA, deux méthodes de mise en œuvre différentes ont été utilisées. Du fait de la fragilité du thermodurcissable formé, utiliser un emporte-pièce directement sur des films dont l'épaisseur est supérieure à 100  $\mu\text{m}$  n'est pas envisageable au risque d'abîmer les pièces. Le protocole de cuisson étant particulièrement laborieux, il est donc nécessaire de s'assurer de fabriquer le plus de pièces utilisables du premier coup. De ce constat, ont d'abord été manufacturés des moules à partir de couches de films de PTFE adhésifs percés à l'emporte-pièce dans lesquels le mélange visqueux a été déposé puis pressé. Ces échantillons d'une épaisseur satisfaisante (plus de 300  $\mu\text{m}$ ) présentaient néanmoins de nombreux défauts de fabrication (bulles d'air, défauts de forme, etc.), qui bien que considérés comme négligeables pour la DMA, se révélaient ne pas l'être pour les études de traction. Il a été bien plus tard observé que les éprouvettes à partir de films de faible épaisseur (notamment utilisés pour la spectroscopie IRTF et inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ ) pouvaient être mis en forme par emporte-pièce, et ce protocole a conséquemment été utilisé pour former des éprouvettes de traction. Les éprouvettes de DMA et de traction en forme d'haltères présentent une section efficace de 10 mm de longueur par 2 mm de largeur.

### 3. Unités constitutives répétitives du réseau

La réaction de polyaddition des amines primaires ou secondaires sur les cycles époxydes conduit à la construction d'un réseau polymère tridimensionnel. Les unités constitutives répétitives, ou UCR, des réseaux formés sont représentés dans la **Figure 33**.



**Figure 33** – Unités constitutives répétitives des réseaux époxy-amines.

Il est rapidement observable que les trois motifs présentent exactement les mêmes fonctions chimiques, mais en proportions variées. Le **Tableau 12** liste les concentrations théoriques des différentes liaisons C-H, que l'on pourra par la suite utiliser pour comprendre l'origine de l'oxydation et initialiser un éventuel modèle cinétique de prédiction de la durée de vie. La concentration initiale est évaluée en comptant le nombre de sites oxydables suivant la formule suivante, avec une densité du matériau choisie arbitrairement à 1,2 kg/L :

$$[C-H] = \rho \cdot \frac{n_{UCR}^{ox} \cdot n_{ox}^{C-H}}{M_{UCR}} \quad \text{[C-H] : concentration en liaisons C-H (mol.L}^{-1}\text{)} \quad \text{(Équation 12)}$$

$\rho$  : densité (kg.L<sup>-1</sup>)  
 $n_{UCR}^{ox}$  : nombre de sites oxydables par UCR (-)  
 $n_{ox}^{C-H}$  : nombre de liaisons C-H par site oxydable (-)  
 $M_{UCR}$  : masse molaire de l'UCR (kg.mol<sup>-1</sup>)

**Tableau 12** – Concentrations théoriques initiales en sites oxydables dans les réseaux époxy-amines modèles

| Système    | Masse molaire UCR | -N-CH <sub>2</sub> - durcisseur |                   | -N-CH <sub>2</sub> - époxy |                   |                 |                   | -O-CH <sub>2</sub> - |                   | -CH-OH          |                   |   |       |
|------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|----------------------|-------------------|-----------------|-------------------|---|-------|
|            |                   | <i>primaire</i>                 | <i>secondaire</i> | <i>primaire</i>            | <i>secondaire</i> | <i>primaire</i> | <i>secondaire</i> | <i>primaire</i>      | <i>secondaire</i> | <i>primaire</i> | <i>secondaire</i> |   |       |
|            |                   | n                               | [C-H]             | n                          | [C-H]             | n               | [C-H]             | n                    | [C-H]             | n               | [C-H]             | n | [C-H] |
| DGEBA-EDA  | 740,9             | 2                               | 6,5               | -                          | -                 | 4               | 13,0              | -                    | -                 | 4               | 13,0              | 4 | 6,5   |
| DGEBA-DETA | 954,2             | 2                               | 5,1               | 2                          | 5,1               | 4               | 10,1              | 1                    | 2,5               | 5               | 12,6              | 5 | 6,3   |
| DGEBA-TETA | 1167,4            | 2                               | 4,1               | 4                          | 8,2               | 4               | 8,2               | 2                    | 4,1               | 6               | 12,3              | 6 | 6,2   |

La masse molaire est exprimée en g.mol<sup>-1</sup>, et les concentrations [C-H] sont exprimées en mol.L<sup>-1</sup>.

Il est aussi à noter que l'environnement chimique des nœuds de réticulations que constituent les atomes d'azote est altéré selon le réseau considéré, et on trouve par exemple des nœuds pour lesquels sont liés deux ponts -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- et un seul pont « époxy » dans les réseaux DGEBA-DETA et DGEBA-TETA. L'importance de cette distinction aux échelles moléculaire et macromoléculaire sera abordée par la suite.





## Chapitre 3 : Oxydation de la structure moléculaire

Ce chapitre se compose de deux parties : l'article scientifique « *Experimental and theoretical insights on the thermal oxidation of epoxy-amine networks* » en cours de soumission dans le journal *Polymer Degradation and Stability*, et le fichier *Supplementary Information* associé composé d'annexes à l'article.



# Article : “Experimental and theoretical insights on the thermal oxidation of epoxy-amine networks”

Romain Delannoy<sup>a,b</sup>, Vincent Tognetti<sup>b</sup>, Emmanuel Richaud<sup>a\*</sup>

a : Laboratoire PIMM, Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS Cnam, HESAM Université, 151 boulevard de l'Hopital, 75013 Paris, France

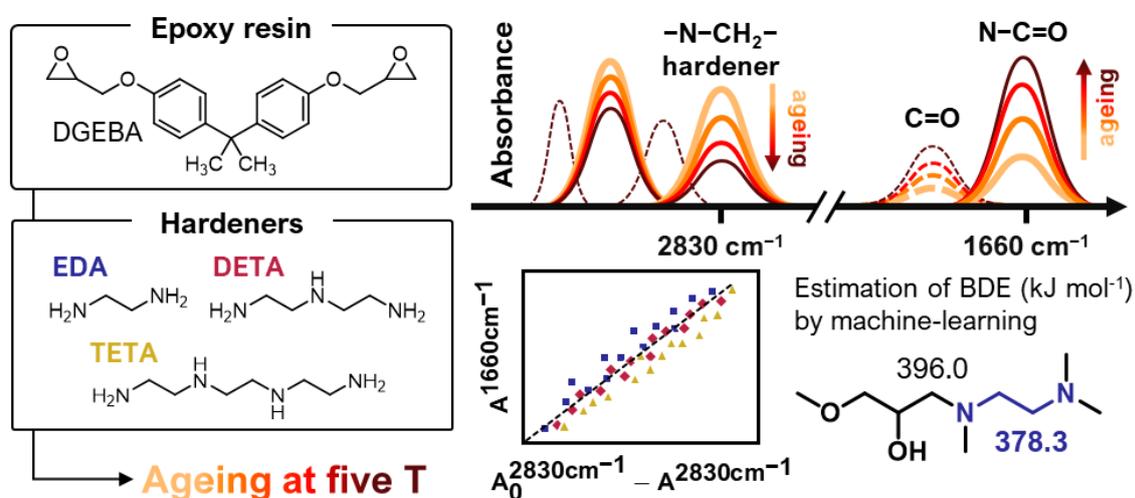
b : Normandy Univ., COBRA UMR 6014 & FR 3038, Université de Rouen, INSA Rouen, CNRS, 1 rue Tesniere 76821 Mont St Aignan Cedex, France

\* Corresponding author : emmanuel.richaud@ensam.eu

## Abstract

This paper reports an investigation of the oxidation of three epoxy networks obtained from DGEBA cured with three sorts of aliphatic hardeners ethylene diamine (EDA), diethylene triamine (DETA), and triethylene tetramine (TETA). Oxidation was monitored by FTIR with an innovative discussion of CH<sub>2</sub> consumption. Methylene groups held by hardeners groups were shown to be more sensitive to oxidation, which was confirmed by a discussion of Bond Dissociation Energies (BDE) computed by a machine-learning approach.

## Graphical abstract



## Keywords

Epoxy-amine, thermal oxidation, machine learning, bond dissociation energy, propagation step

### 1. Introduction

Epoxies are increasingly used in industrial applications with strong requirements in terms of durability such as the design of lightened composite parts for engines in aeronautic field or waterproofing of concrete substrates in civil engineering<sup>8</sup>. The lack of feedback on such materials together with the complexity of ageing conditions (and the difficulty to correlate them) with an accelerated ageing test makes necessary to predict their lifetime by a non-empirical approach based on the determination of ageing rates.

Epoxy ageing is already well documented in literature. It is known they can undergo a (reversible) physical ageing by water permeation<sup>18,98,99</sup> and/or structural relaxation<sup>100</sup>, or (irreversible) chemical ageing by radio-oxidation, photo-oxidation, or thermal oxidation<sup>41,101–103</sup>. In any case, but more generally for oxidative ageing, the prediction of lifetime is based on the use of a kinetic model. Such models are easily implemented with a thorough knowledge of the chemical reactions involved in degradation. For example, complete modelling describing the reactivity of tertiary C–H groups has been proposed to study the degradation of polypropylene<sup>104</sup>, and more complex kinetic models describing the reactivity of allylic C–H groups were proposed for polyisoprene<sup>105</sup> and polychloroprene<sup>91</sup>.

The level of difficulty increases when it comes to understanding the ageing of epoxy-amine networks. The wide variety of epoxide prepolymers and hardeners that they are made of allows for an almost infinite number of mixtures differing by their viscosity, reactivity, and final properties, to suit and meet industrial requirements. Even in the simplest epoxy-diamine binary mixtures, the complex molecular structure presents many possible reactive groups, making the implementation of a representative kinetic model more intricate.

Previous works have already discussed on the nature of stable carbonyl products formed during oxidation to distinguish the nature of reactive sites involved in their formation<sup>61</sup>. However, several difficulties arise mainly due to the complex overlap of FTIR signals attributed to stable products in a relatively narrow wavenumber range, combined with the speculative aspect of radical mechanism in solid structures<sup>58</sup>.

The aim of the present study is to illustrate a possible solution to identify reactive sites in epoxy-amine networks by using the combination of two complementary tools:

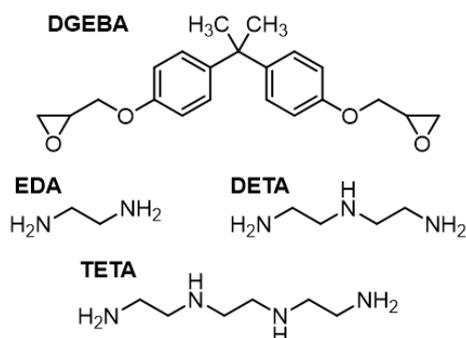
- An identification of reactive groups based on a thorough analysis of C–H stretching wavenumber range in FTIR.
- A discussion on the Bond Dissociation Energies of reactive groups (as bonds weaknesses may be the “driving force” of radical oxidation) with a theoretical approach based on a

convenient machine-learning tool, which will first be validated by computational QC (quantum chemistry) calculations.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Epoxy-amine thermoset materials

Epoxy-amine systems were prepared by blending DGEBA (D.E.R. 332, CAS 1675-54-35 supplied by Sigma Aldrich, epoxide equivalent weight EEW 171-175 g/eq) with one of three aliphatic amine hardeners: ethylene diamine EDA (CAS 107-15-3, Sigma Aldrich, amine hardener equivalent weight AHEW 15.0 g/eq), diethylene triamine DETA (CAS 11-40-0, Sigma Aldrich, AHEW 20.6 g/eq), or triethylene tetraamine TETA (CAS 112-24-3, Sigma Aldrich, AHEW 24.4 g/eq) (**Figure 34**). The two components were mixed in stoichiometric proportions to obtain ideal networks with a well-defined chemical structure. The three networks will further be called DGEBA-EDA, DGEBA-DETA, and DGEBA-TETA.

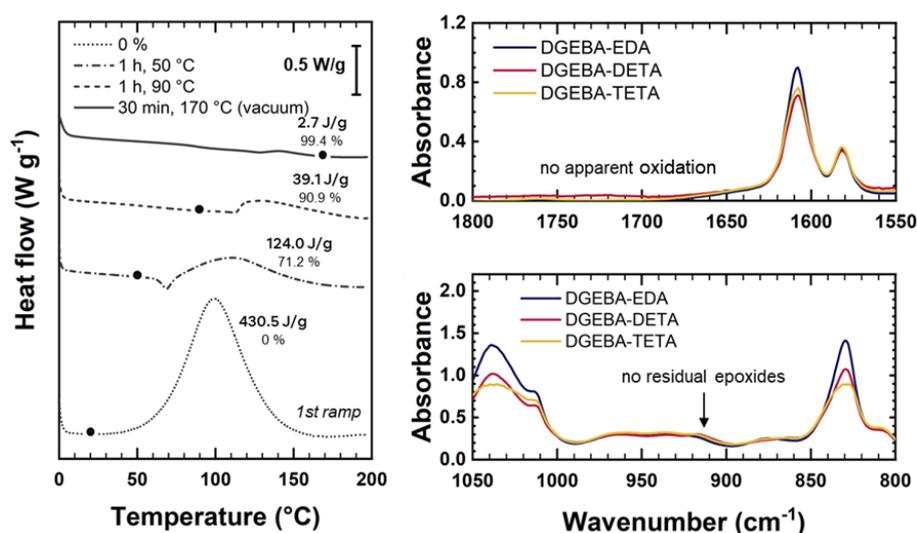


**Figure 34** - Chemical formulas of prepolymer molecules used for the formation of epoxy-amine networks.

After mixing, the blends were set to thicken for up to 3 h in closed vials to avoid hardener evaporation. Thermoset films – of thickness 20-60  $\mu\text{m}$  (measured with a manual micrometre) with an experimental uncertainty of 5  $\mu\text{m}$  – were then manufactured using a heating hydropress (Gibitre), and cured for 1 h at 50  $^{\circ}\text{C}$ , followed by 1 h at 90  $^{\circ}\text{C}$ . Post-curing for 30 min at 170  $^{\circ}\text{C}$  under vacuum was finally carried out to ensure complete curing of the networks (by heating over the expected glass transition of the polymer). This protocol was followed very rigorously to acquire near-ideal molecular structure of the networks.

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed at 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  – using a DSC Q10 provided by TA Instruments – to confirm the absence of any residual exothermic curing peak and to characterize the glass transition of unaged samples (**Figure 35**). Glass transition temperatures of

unaged samples were identified on the second heating ramp at 143 °C, 147 °C, and 149 °C for DGEBA-EDA, DGEBA-DETA, and DGEBA-TETA respectively. FTIR measurements were also carried out to confirm the disappearance of epoxides – with characteristic peak<sup>106</sup> at 915 cm<sup>-1</sup> – and the absence of oxidation of the virgin samples – with characteristic peaks between 1650 and 1800 cm<sup>-1</sup>. According to **Fig. 2**, FTIR spectroscopy shows the absence of carbonyl groups between 1650 and 1750 cm<sup>-1</sup>, and the disappearance of epoxide groups around 910 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 35** – Curing process analysis. **(left)** DSC ramps at 10 °C min<sup>-1</sup> after each step show the disappearance of an exothermic curing peak – **(right)** FTIR spectra of unaged samples.

### 2.2. Thermal ageing protocol

To understand their influence on oxidizability, several temperature conditions were studied. As such, networks were aged at 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C under air in ventilated ovens. Samples were then periodically removed for FTIR measurements.

### 2.3. Experimental measurements

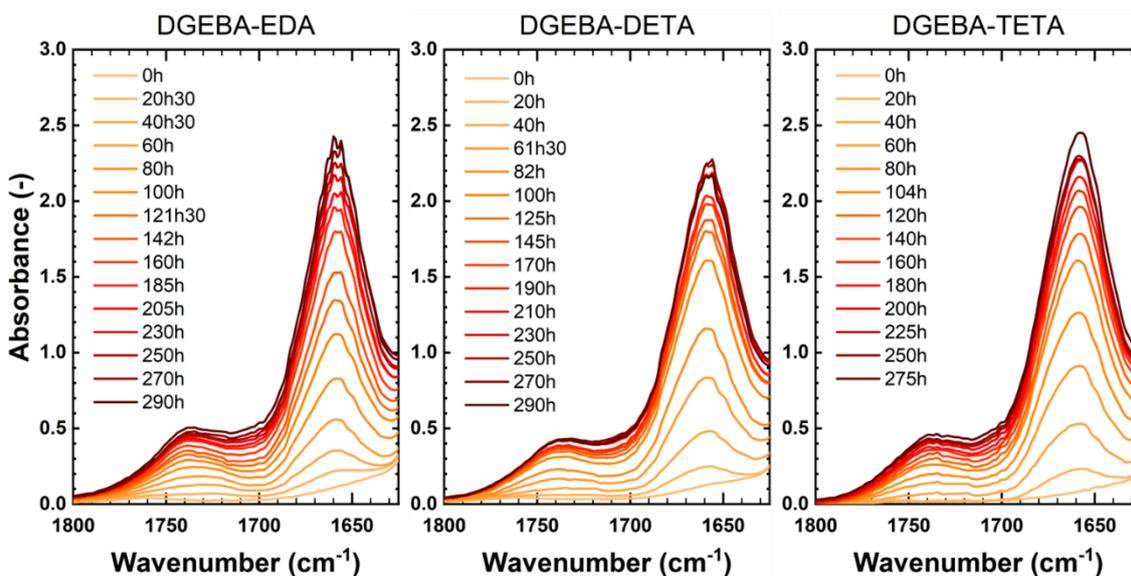
FTIR spectroscopy in transmission mode was carried out using a Frontier spectrophotometer (PerkinElmer) by averaging 8 scans at resolution 4 cm<sup>-1</sup> between 400 cm<sup>-1</sup> and 4000 cm<sup>-1</sup>. Absorbances were measured by subtracting baseline and defined as the maximum height of characteristic peaks, on up to 3 samples to check for repeatability of measurements. Beer-Lambert law was used to calculate concentrations of amide groups, with molar attenuation coefficient<sup>58</sup> for its characteristic peak at 1660 cm<sup>-1</sup> of 400 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. As determining an accurate coefficient is rather challenging, this approximate value was chosen to maximize the calculated concentrations

for an estimation of the oxidation process advancement. As a common coefficient is used for the three epoxy-amine networks, a different value does not change the observations drawn in this paper.

### 3. Results

#### 3.1. Evolution of oxidized products

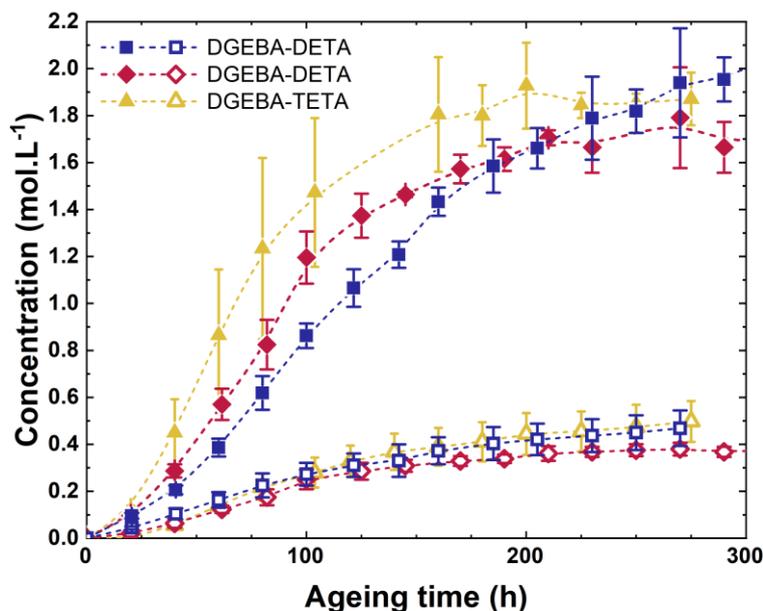
Formation of oxidized groups were followed by FTIR, and spectra of the three epoxy-amine systems aged at 120 °C in the 1625–1800  $\text{cm}^{-1}$  wavenumber range are stacked in **Figure 36**. Significant increases in absorbance can be identified during the ageing with maxima around 1660  $\text{cm}^{-1}$  and 1740  $\text{cm}^{-1}$ , respectively attributed to the formation of amide and other carbonyl groups<sup>58</sup>. The latter is assumed to stem from one of various C=O bonds species such as imides, carboxylic acids and esters<sup>61,107</sup>, but will not be further discussed here as it is not the main product of this particular oxidation.



**Figure 36** – FTIR spectra of the carbonyl region during the thermal oxidation of epoxy-amine samples at 120°C. Thicknesses were normalized at 30  $\mu\text{m}$ .

As the molecular structure of the oxidized polymer is expected to present a blend of oxidized functions with different chemical environments, it is rather difficult to assess an accurate molar attenuation coefficient for each function<sup>58</sup>. Nonetheless, assuming the chosen coefficient values are acceptable to estimate the concentrations, it appears that amide groups are the main products of the thermal oxidation. Amide concentrations for the three systems at 120 °C under air are plotted over ageing time in **Figure 37**. The Gaussian deconvolutions of the spectral region ranging from

1600 to 1800  $\text{cm}^{-1}$  for these spectra show no apparent overlapping of the two peaks (at 1660 and 1740  $\text{cm}^{-1}$ ) that may alter the maxima values (see **Supp. Info.**).



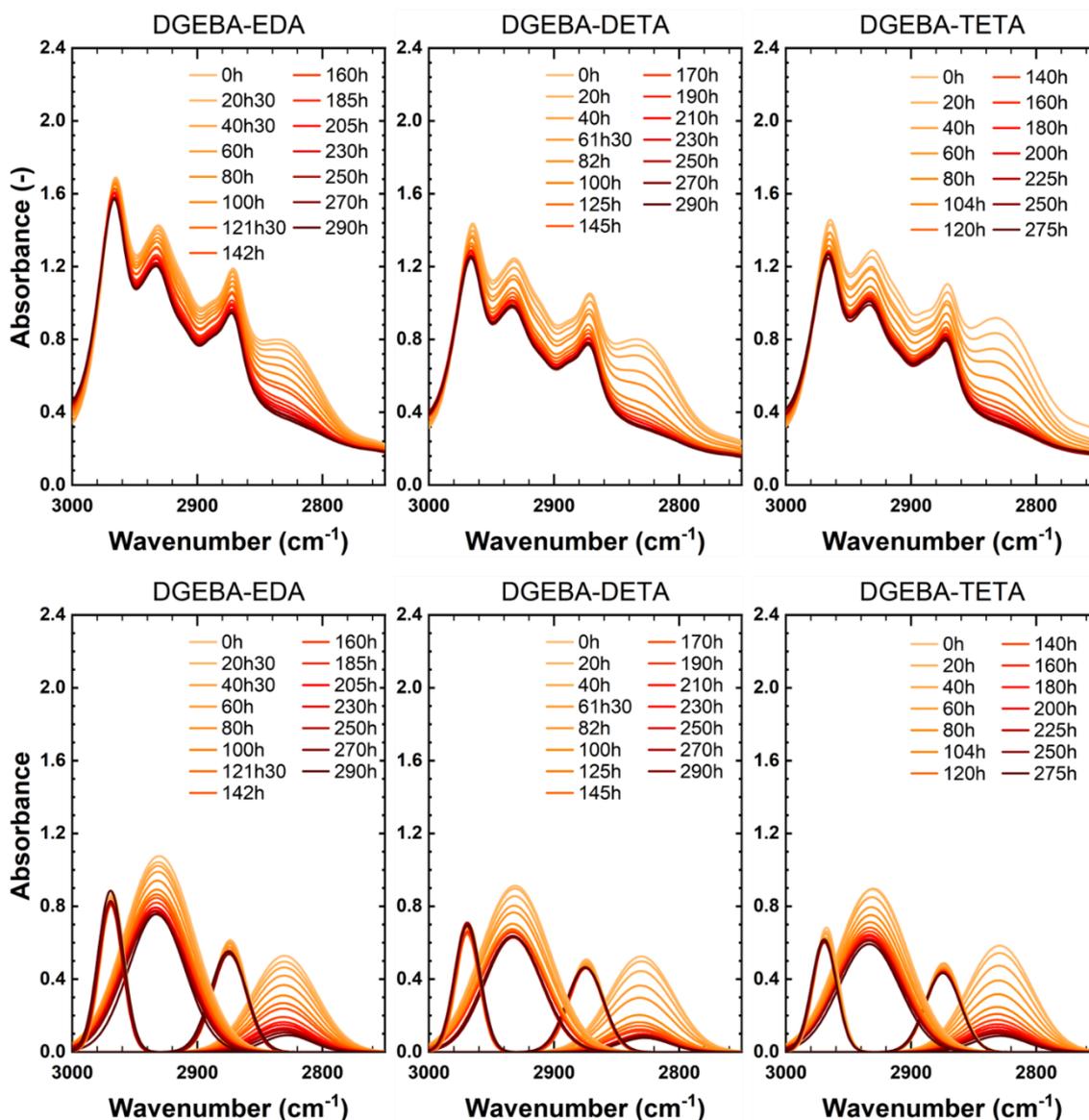
**Figure 37** – Changes in amide groups concentrations at 120°C under air. Open symbols represent carbonyls with FTIR signal around 1730  $\text{cm}^{-1}$  and closed symbols amides at 1660  $\text{cm}^{-1}$ .

Curves at all temperatures exhibit a sigmoidal shape (less obvious at higher temperatures). First there is a slight induction period, then the auto-accelerated oxidation occurs. Lastly a noticeable plateau can be observed during which the amide groups production – or to be more exact, the appearance of its characteristic FTIR peak – appears to be slowed down.

The exact origin of this plateau remains unknown and open to interpretations as the oxidation mechanism in polymers is complex and implies many competing phenomena that may affect measurements. The formation of this plateau may be induced not only by the formation of low-mass volatile compounds<sup>108</sup>, but also as imide groups are accumulated within the network, as its bands overlap with those of amide groups<sup>61</sup>.

Although they present slight differences in molecular structure (with the presence of secondary N–H bonds in DETA and TETA hardeners), one can observe that DGEBA TETA oxidizes slightly faster than DGEBA-DETA, itself slightly faster than DGEBA-EDA (see also **Supp. Info.**). This will be discussed in the following in terms of concentration in reactive sites.

## 3.2. C-H bonds disappearance during oxidation



**Figure 38 - (top)** C-H bonds depletion during the thermal oxidation of DGEBA-TETA at 120°C under air. Thicknesses were normalized at 30  $\mu\text{m}$  for ease of comparison – **(bottom)** Deconvoluted peaks of the corresponding graphs. Baseline was subtracted and the deconvolution method is described in the **Supp. Info.**

The wavenumber range between 2750  $\text{cm}^{-1}$  and 3000  $\text{cm}^{-1}$  was also studied to follow the changes in C-H bonds during the thermal ageing. FTIR spectra for aged networks at 120 °C are stacked in **Figure 38**. Several maxima at 2830  $\text{cm}^{-1}$ , 2872  $\text{cm}^{-1}$ , 2933  $\text{cm}^{-1}$  and 2966  $\text{cm}^{-1}$ , and two small shoulders around 2890  $\text{cm}^{-1}$  and 2910  $\text{cm}^{-1}$  are observed. As it is rather difficult to properly allocate each peak in such a small wavenumber range, a proposition for their general assignment<sup>59</sup> is given in **Tableau 1**. A discussion on peak allocation by comparison with other DGEBA-amine networks

presenting various hardener molecular structures (linear, aromatic, aliphatic cyclic, etc.) be found in **Supp. Info.**

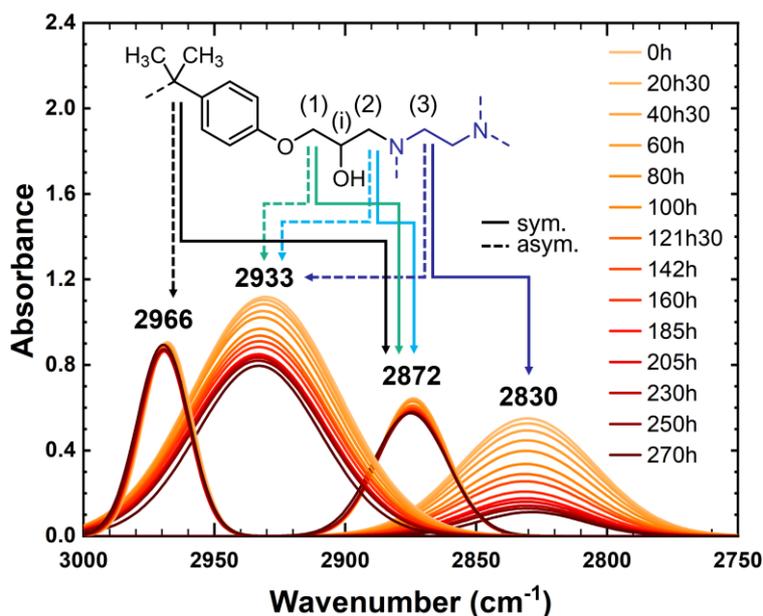
**Tableau 13.** Assignment of FTIR peaks in the 2750-3000  $\text{cm}^{-1}$  region<sup>59</sup>.

| Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Allocation                                                                                      |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3000-3100                       | C–H stretching                                                                                  |
| 2966 (peak)                     | Isopropyl –CH <sub>3</sub> methyl symmetric stretching                                          |
| 2933 (peak)                     | N–C–H <sub>2</sub> asymmetric stretching (DGEBA)                                                |
| 2910 (shoulder)                 | N–C–H <sub>2</sub> asymmetric stretching (hardener)<br>O–C–H <sub>2</sub> asymmetric stretching |
| 2890 (shoulder)                 | Isopropyl –CH <sub>3</sub> methyl asymmetric stretching                                         |
| 2872 (peak)                     | N–C–H <sub>2</sub> symmetric stretching (DGEBA)<br>O–C–H <sub>2</sub> symmetric stretching      |
| 2830 (peak)                     | N–C–H <sub>2</sub> symmetric stretching (hardener)                                              |

A global decrease of convoluted peaks can be seen during the thermal oxidation, with one peak at 2830  $\text{cm}^{-1}$  that appears to drastically reduce, suggesting the disappearance of one specific C–H function. Peaks were deconvoluted, using a 4-peak deconvolution method (two tentative 6-peak deconvolution methods are given in **Supp. Info.**), for a better understanding of the changes in C–H bonds throughout the thermal oxidation. Deconvoluted curves are presented in **Figure 38** and were obtained in two steps: linear baseline correction followed by data fitting of the gaussian peaks sum with a Python script (mainly using SciPy library for the fit optimization) (see **Supp. Info.**). Following tentative assignment of the peaks<sup>59</sup>, several conclusions can be drawn:

- Isopropyl CH<sub>3</sub> groups located between aromatic rings of DGEBA appear to be stable to the thermal oxidation of the network as peaks at 2966  $\text{cm}^{-1}$  and 2872  $\text{cm}^{-1}$  barely decrease with ageing.
- The three types of CH<sub>2</sub> groups next to a heteroatom (N or O) can hardly be differentiated within the peak at 2933  $\text{cm}^{-1}$ , which appears to decrease but not to the same degree as the peak at 2830  $\text{cm}^{-1}$ .

N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub> groups located on the hardener side, with characteristic peak at 2830  $\text{cm}^{-1}$ , mostly disappear with the oxidation of the network, suggesting they are responsible for the formation of oxidized products.



**Figure 39** –Tentative assignment of the CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups within the molecular structure of DGEBA-EDA aged at 120 °C after deconvolution.

Although the peak at 2830 cm<sup>-1</sup> clearly disappears with ageing, and according to the spectra presented in **Figure 39**, it is unclear if both amine-yielding methylene groups located either within the “epoxy” or “hardener” moiety really take part to the oxidation process.

#### 4. Discussion

The main goal of this section is to understand the differences in reactivity of all the oxidizable sites within the molecular structure of systems under study. As such, we will:

- validate a method to easily assess the bond dissociation energies (BDE) of epoxy-amine networks under study by comparing results from composite QC method and easy-to-use machine-learning model for small representative molecules.
- apply this machine-learning approach for the description of all C–H bonds of interest in molecules representative of the constitutive repetitive units.
- discuss on the fate of those C–H bonds in terms of degradation mechanisms and more particularly on stable products, to assess the representativeness of accelerated ageing and later the possibility to extrapolate data to low temperature ageing. As systems under study have almost the same glass transition temperature, that possible difference only comes from an intrinsic difference in reactivity and are not due to a “mobility-reactivity” coupling.

#### 4.1. On the use of machine learning approach for BDE calculations

A recent computational tool will be validated and used to tackle this crucial physicochemical feature. To this aim, St John *et al*'s machine learning (ML) model<sup>109,110</sup>, which only requires the SMILES code of the molecule, was assessed specifically for the prediction of C-H standard dissociation enthalpies on secondary and tertiary carbon atoms using the accurate CBS-QB3<sup>111</sup> composite method (considered here as reference) that includes a full density functional theory (DFT) 3D-optimization of the molecular geometry followed by subsequent post-Hartree-Fock energy calculations (up to the CCSD(T) level with complete basis set extrapolation), which provides the so-called “chemical accuracy” (absolute error lower than 1 kcal mol<sup>-1</sup> in average) for atomization enthalpies. All QC calculations were performed with the Gaussian 09 package<sup>112</sup>.

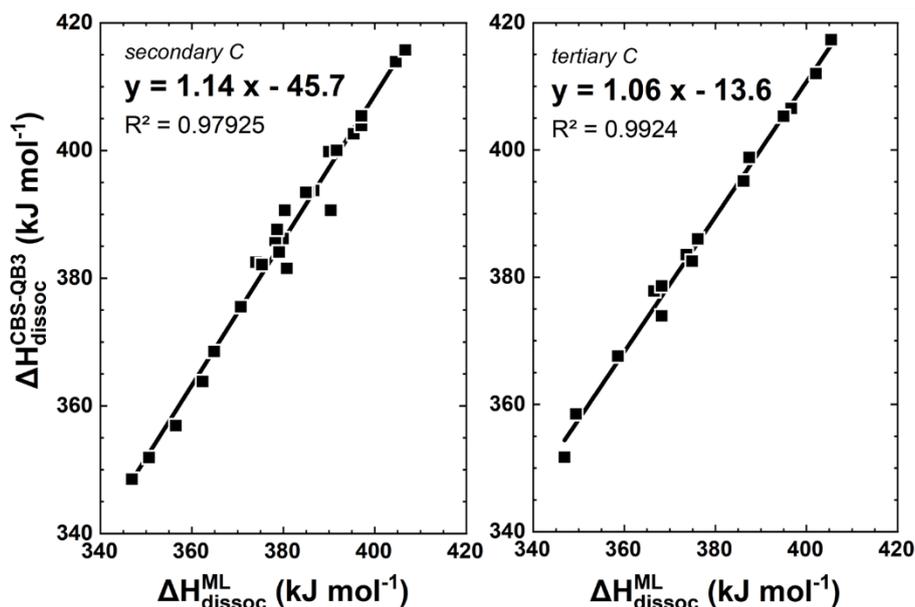
For this purpose, a representative dataset of 25 molecules with secondary carbon atoms was first considered, gathering the main chemical functions involving carbon, nitrogen, and oxygen atoms. The datasets are further described in **Supp. Info**. It collects, in a balanced way, alkanes, alkenes, ethers, alcohols, aldehydes and ketones, carboxylic acids, esters, amines, amides, nitriles and imines, which were also chosen so that they do not exhibit conformational complexity. The  $\Delta H_{dissoc}^{CBS-QB3}$  values span a large range (about 60 kJ mol<sup>-1</sup>, 16% of the average value), between 346.9 and 407.5 kJ mol<sup>-1</sup> with a mean value equal to 379.6 kJ mol<sup>-1</sup>, proving evidence that the C-H bond strength in CH<sub>2</sub> group can be considerably influenced by its substituents.

Similarly, a set of 15 molecules featuring a tertiary carbon atom was considered. The range for  $\Delta H_{dissoc}^{CBS-QB3}$  values is close to that for secondary cases (from 351.7 to 417.3 kJ mol<sup>-1</sup>, with an average value equal to 383.5 kJ mol<sup>-1</sup>). This suggests that secondary and tertiary C-H can be both prone to dissociation, and that one cannot determine the preferential oxidation site only based on the intrinsic carbon class.

These results also give evidence that the ML model systematically underestimates  $\Delta H_{dissoc}^{\circ}$ , the mean signed deviation (MSD) with respect to CBS-QB3 being equal to -6.1 kJ mol<sup>-1</sup> for secondary carbons and -9.4 kJ mol<sup>-1</sup> for tertiary ones. This hints that the ML model, which was not specifically trained for such bonds, can be however considered a suitable departure point for the studied issue. Noteworthy, the ML and CBS-QB3 enthalpy series are strongly linearly correlated ( $R^2 = 0.98$  for secondary group and 0.99 for tertiary subset, see **Figure 40**), according to:

$$\Delta H_{dissoc}^{o\text{model}} = -45.7 + 1.14 \Delta H_{dissoc}^{o\text{ML}} |_{kJ\ mol^{-1}} \quad (\text{secondary}) \quad (\text{Équation 13})$$

$$\Delta H_{dissoc}^{o\text{model}} = -13.6 + 1.06 \Delta H_{dissoc}^{o\text{ML}} |_{kJ\ mol^{-1}} \quad (\text{tertiary}) \quad (\text{Équation 14})$$



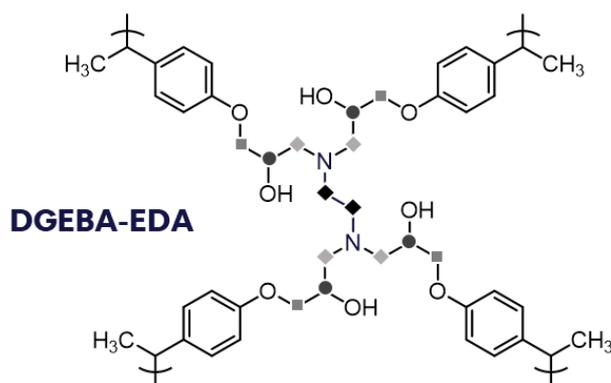
**Figure 40** – C-H standard dissociation enthalpies (in kJ mol<sup>-1</sup>) for C-H bonds in 40 molecules (see **Supp. Info.**), predicted by machine learning (x-axis) and CBS-QB3 theory (y-axis).

These models afford a significant improvement since the corresponding MAD value is equal to 1.7 (secondary) and 1.3 kJ mol<sup>-1</sup> (tertiary). In conclusion, these corrected ML models provide a reliable and very fast prediction of  $\Delta H_{\text{dissoc}}^{\circ}$ , equivalent to CBS-QB3, but at negligible computational cost.

## 4.2. On the oxidizability of networks under study

The models were then applied to the molecules of interest, as depicted later in **Figure 42**. These molecules were chosen as they replicate the constitutive repetitive units of the network except for methyl groups on the outer branching to the next unit. It should be noted that these molecules can also be obtained following the reaction between 1,2-epoxy-3-phenoxypropane EPP and the studied hardeners, and will be further called EPP-EDA, EPP-DETA, and EPP-TETA.

Their molecular structure present all types of chemical reactive groups that may go through oxidation. For conciseness, only the CRU of the DGEBA-EDA network is presented in **Figure 41** but all three systems share similar structure. Each CRU is constituted of diethylene amine hardener moieties branched with epoxy moieties, in different proportions for each network depending on the number of reactive N-H bonds of the initial aliphatic amine hardeners. The concentration of each oxidizable site is reported in **Tableau 14**.



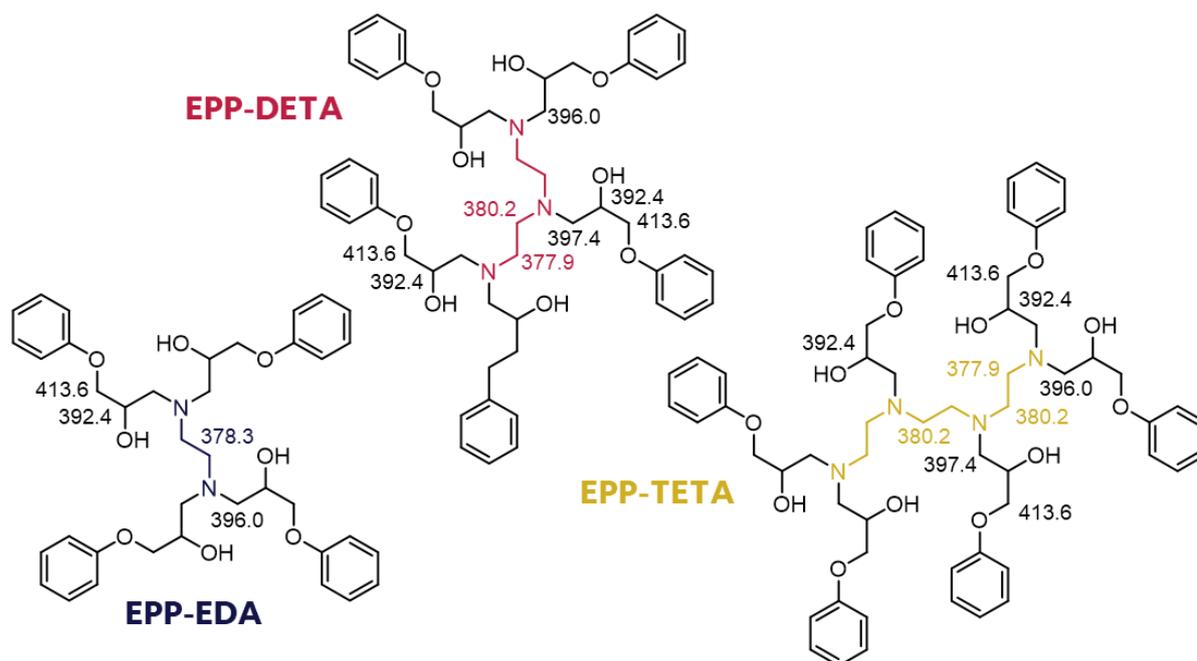
**Figure 41** – Molecular structure of the constitutive repetitive unit (CRU) of DGEBA-EDA. Symbols here are further used for a better understanding of **Tableau 14**.

One can observe that the three networks present a rising total concentration of amide-yielding sites ( $19.5 \text{ mol L}^{-1}$  for DGEBA-EDA,  $22.8$  for DGEBA-DETA, and  $24.6 \text{ mol L}^{-1}$  for DGEBA-TETA), with similar concentrations of amide-yielding sites on the epoxy moiety, but very different concentrations for the hardener moiety (almost twice as much for DGEBA-TETA than for DGEBA-EDA for instance). Finally, the rate of degradation depends in first approach of the concentration in the utmost reactive sites (“-N-CH<sub>2</sub>- hardener”). Oxidation is more selective at low temperature whereas oxidation kinetics appear similar when increasing the ageing temperature (see **Supp. Info.**). A better understanding of the reactivity of those sites (expressed by the rate constant of kinetic model and their activation) remain to be determined and discussed in a forthcoming work.

**Tableau 14.** Estimated [C-H] concentrations in ideal structures of the three epoxy-amine networks.

|            | CRU<br>molar<br>mass | -N-CH <sub>2</sub> -<br>hardener<br>◆ |       | -N-CH <sub>2</sub> -<br>epoxy<br>◇ |       | -O-CH <sub>2</sub> -<br>■ |       | -CH-OH<br>● |       |
|------------|----------------------|---------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|---------------------------|-------|-------------|-------|
|            |                      | n                                     | [C-H] | n                                  | [C-H] | n                         | [C-H] | n           | [C-H] |
| DGEBA-EDA  | 740.9                | 2                                     | 6.5   | 4                                  | 13.0  | 4                         | 13.0  | 4           | 6.5   |
| DGEBA-DETA | 954.2                | 4                                     | 10.2  | 5                                  | 12.6  | 5                         | 12.6  | 5           | 6.3   |
| DGEBA-TETA | 1167.4               | 6                                     | 12.3  | 6                                  | 12.3  | 6                         | 12.3  | 6           | 6.2   |

Molar mass is expressed in  $\text{g mol}^{-1}$ , and [C-H] concentrations are expressed in  $\text{mol L}^{-1}$ .



**Figure 42** – BDE estimations for C–H bonds under study. BDE are expressed here in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Given that BDEs for the EPP-hardener molecules are representative of the polymer molecular structure, one can observe that for all three networks,  $\text{O-CH}_2\text{-}$  sites present the highest value of BDE at  $413.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  making it the least likely to be abstracted, whether it be on a side or mid epoxy branch.  $\text{-CH-OH-}$  sites present values of  $392.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , making them more likely to be abstracted than  $\text{O-CH}_2\text{-}$  sites.

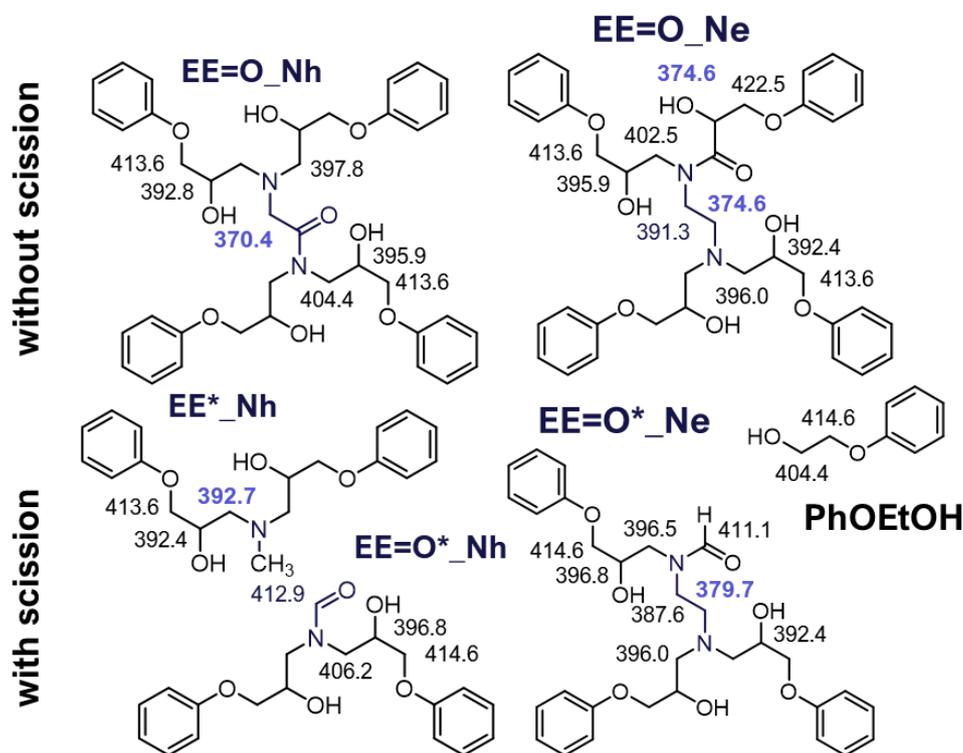
As for the amide-yielding groups within the structure, one can observe that “hardener” sites present BDE values between  $377.9$  and  $380.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , while “epoxy” sites present higher BDE values close between  $396.0$  and  $397.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . This significant difference of BDEs – close to  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  – indicates that “hardener” sites are more prone to abstraction by peroxy radical.

Those data are in accordance with previously presented data showing that “hardener” C-H groups are consumed faster than any other sites in epoxy amine networks. Korcek *et al.*<sup>90</sup> have shown that the reaction rate,  $k_p$ , for the abstraction reaction of hydrogen atoms from unreacted sites by previously formed peroxy radicals ( $\text{POO}^\circ + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \text{P}^\circ$ ) is directly related to the BDE of the P-H bond, according to:

$$\log k_p = \alpha - \beta \text{ BDE}, \quad (\text{Équation 15})$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  are positive constants depending only on the nature (secondary or tertiary) of the abstracting peroxide radical.

Calculations were replicated on partially oxidized molecules of EPP-EDA to investigate the direct effect of oxidation on the previously estimated BDE (**Figure 43**).



**Figure 43** – Structure of oligomers representative of partially oxidized EPP-EDA and effect on selected Bond Dissociation Energies (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

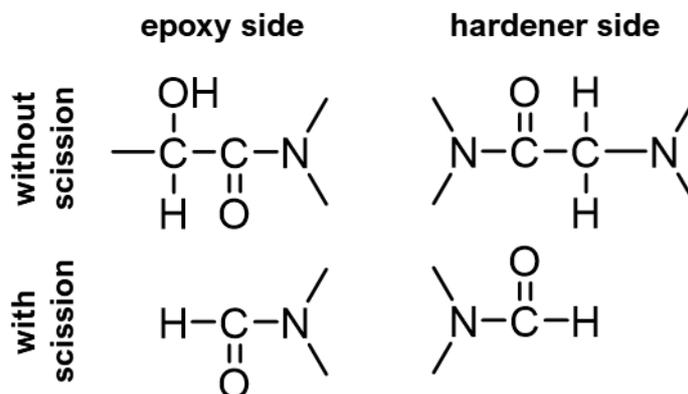
By comparison with **Figure 42**, it can mainly be seen that:

- the oxidation of a hardener methylene with no chain scission (EE=O\_Nh) significantly weakens ( $- 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) the vicinal hardener methylene.
- the oxidation of an epoxy methylene with no chain scission (EE=O\_Ne) weakens (to a less extent) the closest hardener methylene ( $- 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), while it has almost no effect ( $+ 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) if there is a chain scission (EE=O\*\_Ne).

As hardener methylene feature the smallest BDE, they are more likely to generate amides, and in turn, the vicinal hardener methylene becomes weaker and more susceptible to hydrogen abstraction by a peroxy radical. These results suggest that any kinetic model built at low conversion rate (when only a small part of hardener methylene has been consumed) should be completed by including the self-sensibilisation induced by the first oxidation reactions.

### 4.3. On the link between CH<sub>2</sub> consumption and carbonyl build up

Let us now look back at the amide build-up. Several sorts of amides (**Figure 44**) can be considered:

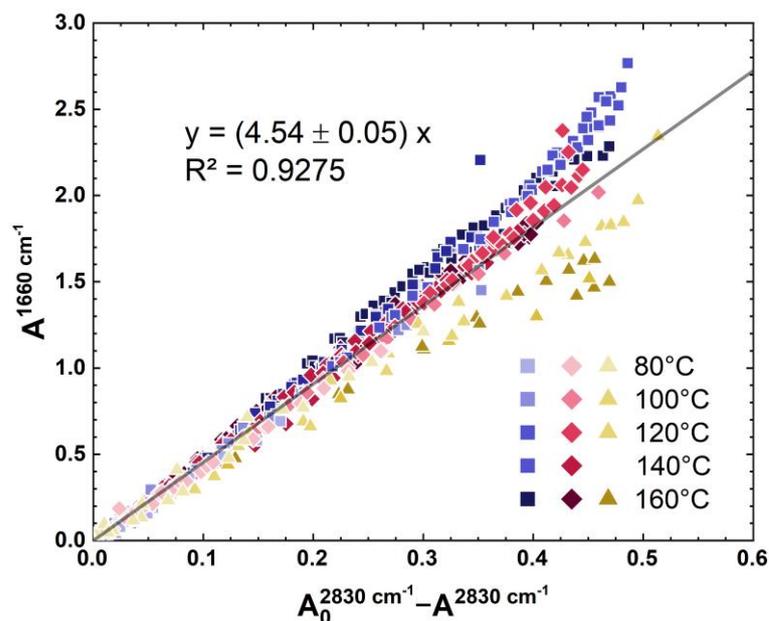


**Figure 44** – Possible structures of oxidation products.

Their population depend on the relative reactivity of CH<sub>2</sub> on the hardener and epoxy sides, and on the relative proportion of amide over chain scission produced, which are expected to impact the macromolecular architecture and later macroscopic properties.

To discuss on the temperature effect on the relative ratio between mechanisms leading to species depicted in **Figure 44**, the depletion of hardener CH<sub>2</sub> was plotted against amide build-up (**Figure 45**). As the molar attenuation coefficient for the FTIR signals at 2830 cm<sup>-1</sup> and 1660 cm<sup>-1</sup> are unknown for the systems under study, and as there is no reason that amides depicted in **Figure 45** even have the same, maxima of absorbances were plotted.

A strong correlation between the rising absorbance of amide products at 1660 cm<sup>-1</sup> and the decreasing absorbance of hardener CH<sub>2</sub> sites is depicted. Such observations may imply that the three networks present similar selectivity to oxidation, and that it is not strongly influenced by either temperature.



**Figure 45** – Absorbance correlation between build-up of amide C=O groups and disappearance of C–H bonds. Absorbances were normalised at 30  $\mu\text{m}$  thickness to better compare results. Blue squares represent DGEBA-EDA, red rhombi represent DGEBA-DETA, and yellow triangles represent DGEBA-TETA.

## 5. Conclusion

Experimental and theoretical approaches were used in this paper to study the thermal oxidation of epoxy-amine networks and its selectivity. Ageing was monitored by FTIR with an innovative discussion of the consumption of each possible oxidizable groups. It was supported by theoretical calculations with a QC corrected machine-learning approach to determine the BDE of oxidizable groups of interest in the structure. The higher sensitivity to oxidation of methylene groups located on hardener moieties was thus explained from their lower BDE. To describe the co-oxidation of several methylene groups in  $\alpha$ -position of nitrogen atoms simultaneously, a more complex kinetic model would have to be implemented. However, the existence of a clear correlation between methylene groups of hardener moieties consumption and amide groups formation suggests that the mechanism is representative in the experimental conditions under investigations, and that it can therefore be extrapolated towards lower temperatures for predicting the structural changes occurring during epoxies oxidation.

## Acknowledgements

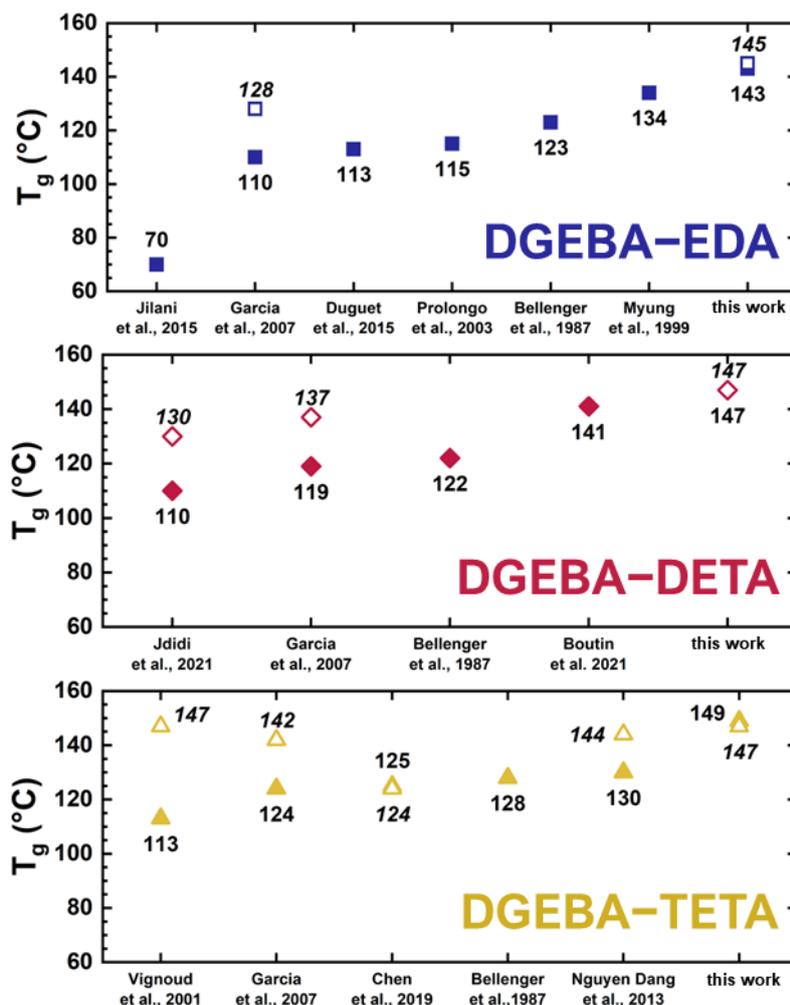
The Agence Nationale de la Recherche is gratefully acknowledged for funding the project ANR ECLIPS (18-CE-0028, 2019-2022).

## Supplementary Information

### 1. Analysis of initial glass transition

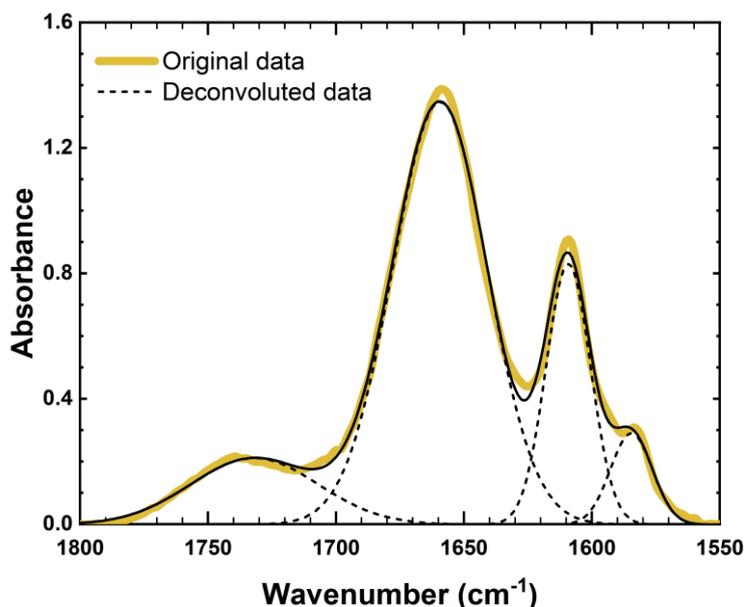
To analyse the reliability of the initial glass transition temperatures obtained by DSC were compared with Dynamic Mechanical Analysis and literature. DMA tests were carried out using a TA Instruments® Q800 machine in tension mode at 0.15% strain with temperature ramps of  $3\text{ °C min}^{-1}$  at 1 Hz between  $-110\text{ °C}$  and  $200\text{ °C}$  under nitrogen flow. Maxima of loss modulus plots were used to determine temperature of the  $\alpha$  relaxation, the mechanical response of the glass transition.

The values were found close for the three systems under study and in good agreement with some values found in literature (**Figure 46**). Considering that the glass transition values for the polymers synthesized in the present work are maximized in comparison to the literature, we conclude that networks under investigation are close to the “optimal” expected structure.



**Figure 46** – Comparison of values obtained from the literature and from this study. Open symbols were obtained by DMA, and closed symbols by DSC. <sup>9,18-25,27,113</sup>

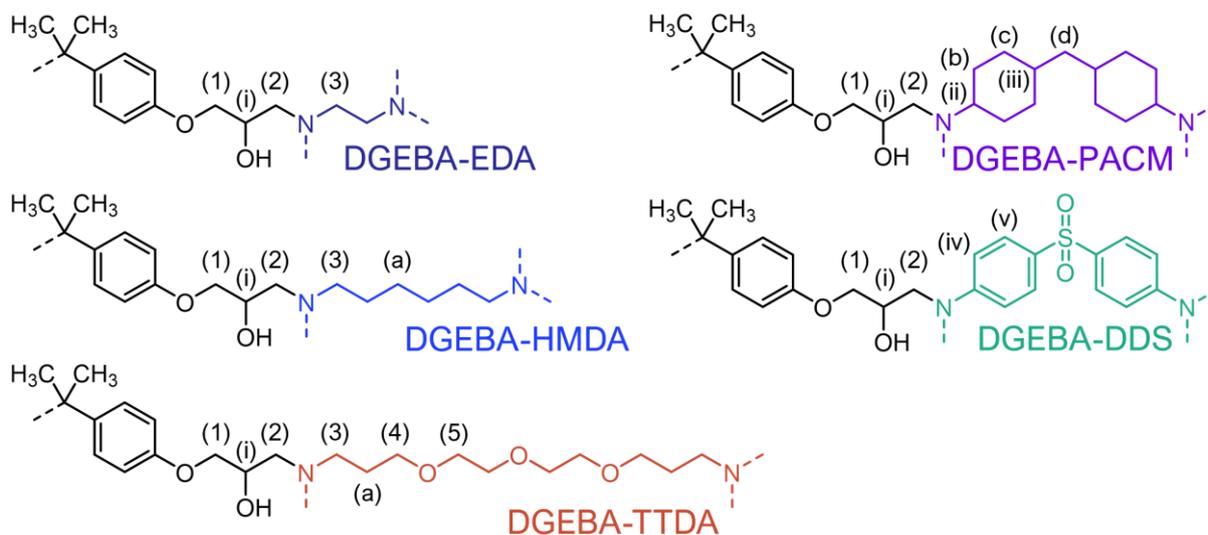
## 2. Overlapping of C=O products



**Figure 47** – Gaussian deconvolution of FTIR signals of DGEBA-TETA aged at 120 °C for 250 h in the carbonyl range to show no overlapping of curves at absorbance maxima.

## 3. Identification of CH groups

To better understand and identify FTIR signals of CH groups, the three systems under study were compared to other epoxy-amine systems cured with a wide range of amine hardeners from different groups : ethylamine aliphatic (EDA, DETA, TETA, HMDA), linear aliphatic TTDA, cyclic aliphatic PACM, aromatic DDS (**Figure 48**).

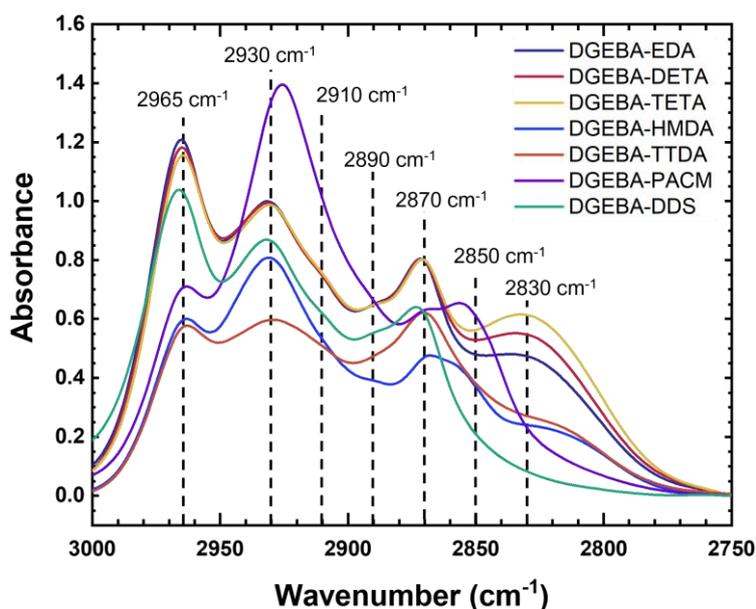


**Figure 48** – General comparison of chemical groups within the molecular structure of thermosets cured with DGEBA and amine hardeners (aliphatic alkylamine EDA, DETA, TETA, HMDA ; linear TTDA ; aliphatic cyclic PACM ; aromatic DDS) and thermoplastic polyethylene PE. Different types of sites are

numbered, with letters for  $-\text{CH}_2-$  groups, numbers for  $-\text{CH}_2-$  groups next to a heteroatom (N or O), and roman numerals for  $-\text{CH}-$  groups. The numbering is meant to assimilate similar groups together to ease further signal allocation but does not reflect the complex chemical environment of each specific group.

The three systems under study (represented by DGEBA-EDA in **Figure 48**) present five general types of “CH” groups:  $-\text{CH}_3$ , (i)  $-\text{CH}(\text{OH})-$ , (1)  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$ , (2)  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-$  and (3)  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . In the  $3000\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$  wavenumber range, two modes of vibrations of  $-\text{CH}_2-$  and  $-\text{CH}_3$  groups are solicited: symmetric and asymmetric stretching vibrations ( $-\text{CH}-$  groups vibrations appear over  $3000\text{ cm}^{-1}$ ). However, the complex environment of each group (within the three-dimensional close-knitted thermoset structures) and the presence of heteroatoms makes it particularly difficult to properly allocate each FTIR signal to a single contribution from each specific group vibration. As networks under study also present different types of nitrogen crosslinks, the determination of an accurate molar attenuation coefficient for the contribution of neighboring sites is not feasible.

FTIR curves of unaged amorphous samples of DGEBA-EDA, DGEBA-DETA and DGEBA-TETA in the studied range is given in **Figure 49**, along with other thermosets, for comparison and tentative allocation. It shows four apparent maxima around  $2965\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$ ,  $2870\text{ cm}^{-1}$  and  $2830\text{ cm}^{-1}$ , and two shoulders around  $2915\text{ cm}^{-1}$  and  $2890\text{ cm}^{-1}$ . From this observation, it can be assumed that six peaks with centers close to these values are heavily convoluted.



**Figure 49** – Comparison of FTIR signals (in transmission mode) in the  $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  for thermoset systems cured with DGEBA and amine hardeners (aliphatic ethylamine EDA, DETA, TETA, HMDA ; linear TTDA ; aliphatic cyclic PACM ; aromatic DDS<sup>61</sup>). It should be noted that absorbance curves given here are not normalized – partially because thicknesses are not necessarily given – but corrected to be of comparative scale.

According to Stuart<sup>59</sup>, alkanes display signals at  $2960\text{ cm}^{-1}$  (symmetric stretching) and  $2870\text{ cm}^{-1}$  (asymmetric stretching) for  $-\text{CH}_3$  methyl groups vibrations, and at  $2930\text{ cm}^{-1}$  (asym. str.) and  $2850\text{ cm}^{-1}$  (sym. str.) for  $-\text{CH}_2-$  groups vibrations. The  $-\text{CH}_3$  peaks can easily be identified for all epoxy-amine systems here under study as only one type is present in the molecular structure and is located between two aromatic rings (**Figure 48**). Therefore, we can expect it not to be too affected by the difference in chemical environments between the systems. We can expect symmetric stretching vibrations of  $-\text{CH}_3$  to contribute to the peaks located around  $2965\text{ cm}^{-1}$ , and asymmetric stretching to either the  $2890\text{ cm}^{-1}$  or  $2870\text{ cm}^{-1}$  peak.

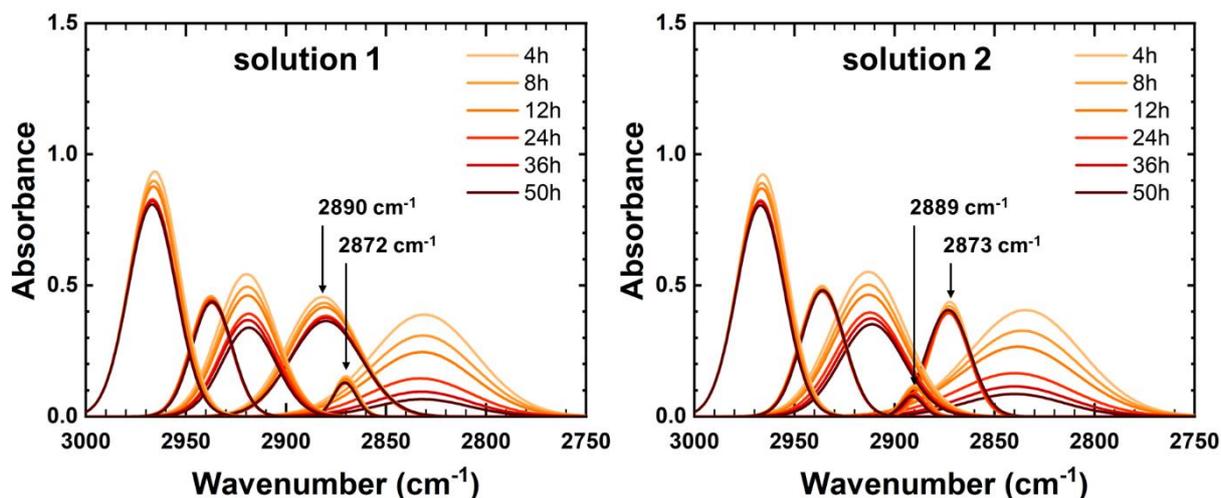
As for the  $-\text{CH}_2-$  signals, although a peak can be identified at  $2930\text{ cm}^{-1}$  for the asymmetric vibration, it appears that only aliphatic amines presenting  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  (HMDA and PACM) display a signal at  $2850\text{ cm}^{-1}$  for the symmetric vibration, inferring that the presence of nearby heteroatoms must affect this signal in other systems. One peak appears to be of particular interest for our study as it is not only isolated from the other neighboring peaks, but also severely depletes with ageing: the peak at  $2830\text{ cm}^{-1}$ . It seems reasonable to assume it is a shift of the  $2850\text{ cm}^{-1}$  peak due to the presence of heteroatoms. It should also be noted that this peak is absent from DGEBA-DDS and DGEBA-PACM spectra, just as is (3)  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  site from their molecular structure.

Interestingly, all networks present (2)  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-$  sites as it stems from the prepolymer DGEBA structure they are all cured with. Although this chemical group appears to be similar to (3), its vibrations signals must not appear in the exact same regions. Therefore, the aliphatic  $\text{CH}_2$   $2850\text{ cm}^{-1}$  that shifted towards lower wavenumbers ( $-20\text{ cm}^{-1}$ ) for (3), may have shifted towards higher wavenumbers for (2), either in the  $2870\text{ cm}^{-1}$  ( $+20\text{ cm}^{-1}$ ) or  $2890\text{ cm}^{-1}$  ( $+40\text{ cm}^{-1}$ ) region.

Deconvoluting FTIR regions with a high concentration of vibration signals for the allocation of various contributing chemical groups is particularly challenging and not the main purpose of this study, which is why we chose to develop a 4-peak Gaussian deconvolution method **only** to isolate the  $2830\text{ cm}^{-1}$  peak.

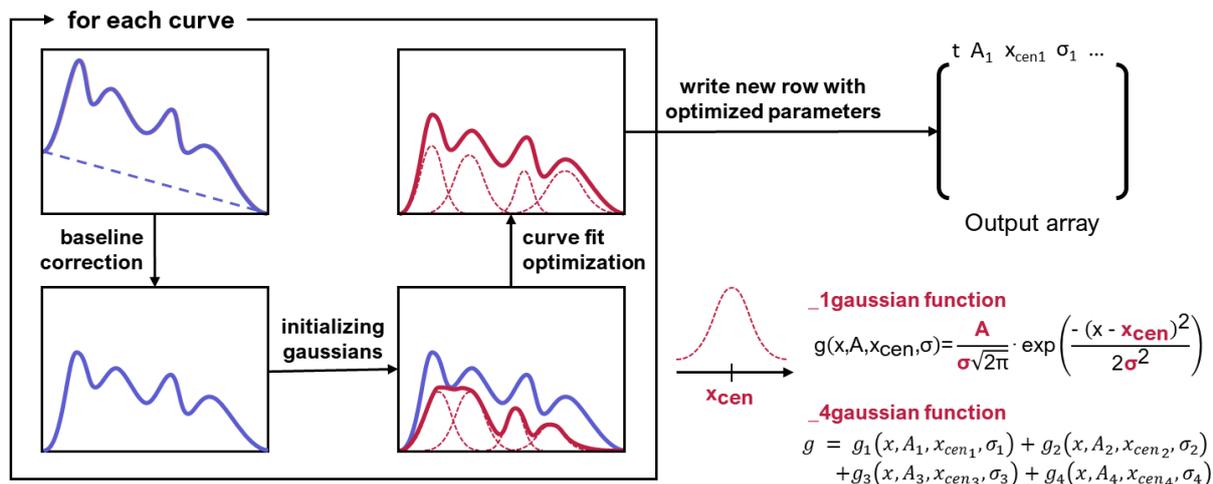
#### 4. Deconvolution strategy of CH FTIR range and Python script

To better understand and describe the FTIR signals for CH chemical groups in the range  $2750-3000\text{ cm}^{-1}$ , peaks were deconvoluted. Although six regions can be identified (4 peaks and 2 shoulders), a 6-peak deconvolution is too difficult to implement and find a common mathematical solution for all ageing temperatures and times. Two 6-peak deconvolutions are given in **Figure 50** to highlight this issue.



**Figure 50** – Comparison of two mathematical solutions obtained with a 6-peak deconvolution for spectra of DGEBA-DETA aged at 160 °C (only sparse ageing times are given for graph clarity) .

As such, 4-peaks Gaussian deconvolution method was used mostly to isolate the peak at 2830  $\text{cm}^{-1}$  of particular interest for this study as presented in the previous section. For conciseness, only the main sections of the script are given here under without loops. A graphical summary can be found in **Figure 51**.



**Figure 51** – Graphical summary of Python script strategy for the Gaussian deconvolution of FTIR signals.

**\_1gaussian** function is defined with x-axis and the three parameters necessary to represent a Gaussian distribution curve: amplitude  $A$ , center  $x_{cen}$  and standard deviation  $\sigma$ . The **\_4gaussian** function is defined as the sum of four Gaussian curves, each with its own parameters.

## Chapitre 3 : Oxydation de la structure moléculaire

---

```
import numpy as np

def _1gaussian(x,amp,cen,sigma):
    return amp*(1/(sigma*(np.sqrt(2*np.pi))))*(np.exp((-1.0/2.0)*(((x-cen)/sigma)**2)))

def _4gaussian(x,amp1,cen1,sigma1,amp2,cen2,sigma2,amp3,cen3,sigma3,amp4,cen4,sigma4):
    return _1gaussian(x,amp1,cen1,sigma1) + _1gaussian(x,amp2,cen2,sigma2) + \
        _1gaussian(x,amp3,cen3,sigma3) + _1gaussian(x,amp4,cen4,sigma4)
```

Data is imported from text file using the `genfromtxt` function available in the numpy library. First three rows of the file are : name, units, ageing time, and are skipped here. Data is then sorted from 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$ , with points at each 1  $\text{cm}^{-1}$ .

```
range_max = 3000
range_min = 2750
```

```
data = np.genfromtxt(list_txt[nfile],skip_header=(4000 - range_max + 3),\
                    max_rows=(range_max - range_min +1), unpack=True)
```

Linear baseline  $A*x + B$  is subtracted to each point by using bounds of the chosen range. The choice of this baseline is therefore quite subjective, and the obtained results are up for interpretation.

```
baseline_a = []
baseline_b = []
```

```
for i in ncurves:
```

```
    correct = (data [i+1,0]-data [i+1,-1])/(data [0,0]-data[0,-1])
    baseline_a.append(correct)
```

```
    correct = (data[i+1,-1]*data[0,0]-data[i+1,0]*data[0,-1])/(data[0,0]-data[0,-1])
    baseline_b.append(correct)
```

```
for i in ncurves:
```

```
    for j in range(len(data_CH[0])):
        data[i+1,j] = data[i+1,j] - (baseline_a[i]*data[0,j] + baseline_b[i])
```

Gaussian parameters are initialized not too far from optimized values.

```
# Gaussian peaks initial parameters
amp0 = 30      #peak 0 at 2830 cm-1
cen0 = 2830
sigma0 = 27
amp1 = 20      #peak 1 at 2872 cm-1
cen1 = 2872
sigma1 = 14
amp2 = 30      #peak 2 at 2933 cm-1
cen2 = 2933
sigma2 = 24
amp3 = 20      #peak 3 at 2966 cm-1
cen3 = 2966
sigma3 = 12
106
```

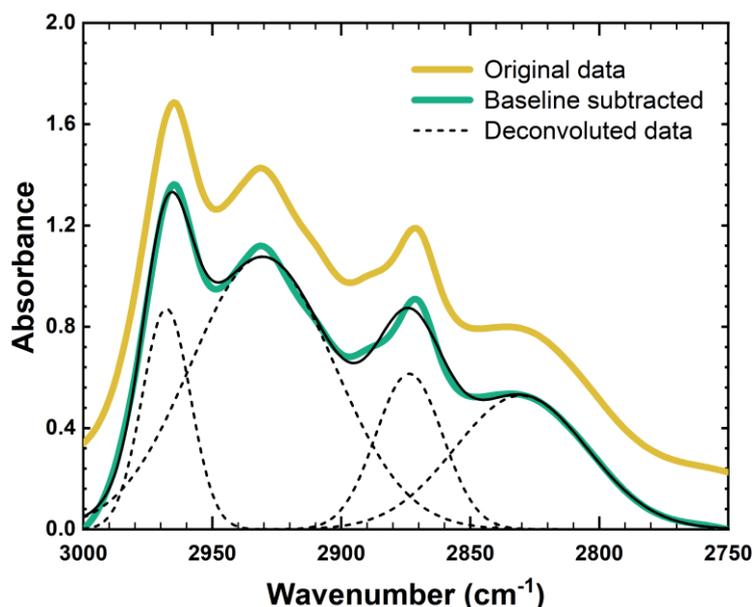
To find optimized Gaussian curves is used the `curve_fit` function from the `optimize` package in the `scipy` library. It calls for : the function to fit, x-axis data (always corresponding to the first parameter of the defined function), y-axis data to fit to, `p0` list with initializing parameters (must correspond to the number of parameters of the function minus one), and here bounds tuple with two arrays for inferior and superior bounds of each parameter.

```
from scipy import optimize
```

```
popt_4gauss, pcv_4gauss =optimize.curve_fit(_4gaussian,data[0],data[i+1],\
p0=[amp0,cen0,sigma0,amp1,cen1,sigma1,amp2,cen2,sigma2,amp3,cen3,sigma3],\
bounds=([0,cen0-5,0,0,cen1-5,0,0,cen2-5,0,0,cen3-5,0],\
[np.inf,cen0+5, np.inf,np.inf,cen1+5,np.inf,np.inf,cen2+5,np.inf,np.inf,cen3+5,np.inf]))
```

If a solution is found to minimize the squared residuals of `_4gaussian(x, parameters) - ydata`, it returns two lists, `popt_4gauss` and `pcv_4gauss`, respectively of optimized parameters values and estimated covariance.

**Figure 52** underneath shows a comparison between raw data and processed data (following baseline subtraction and 4-peak deconvolution method).



**Figure 52** – Comparison between raw and processed data after the 4-peak deconvolution method.

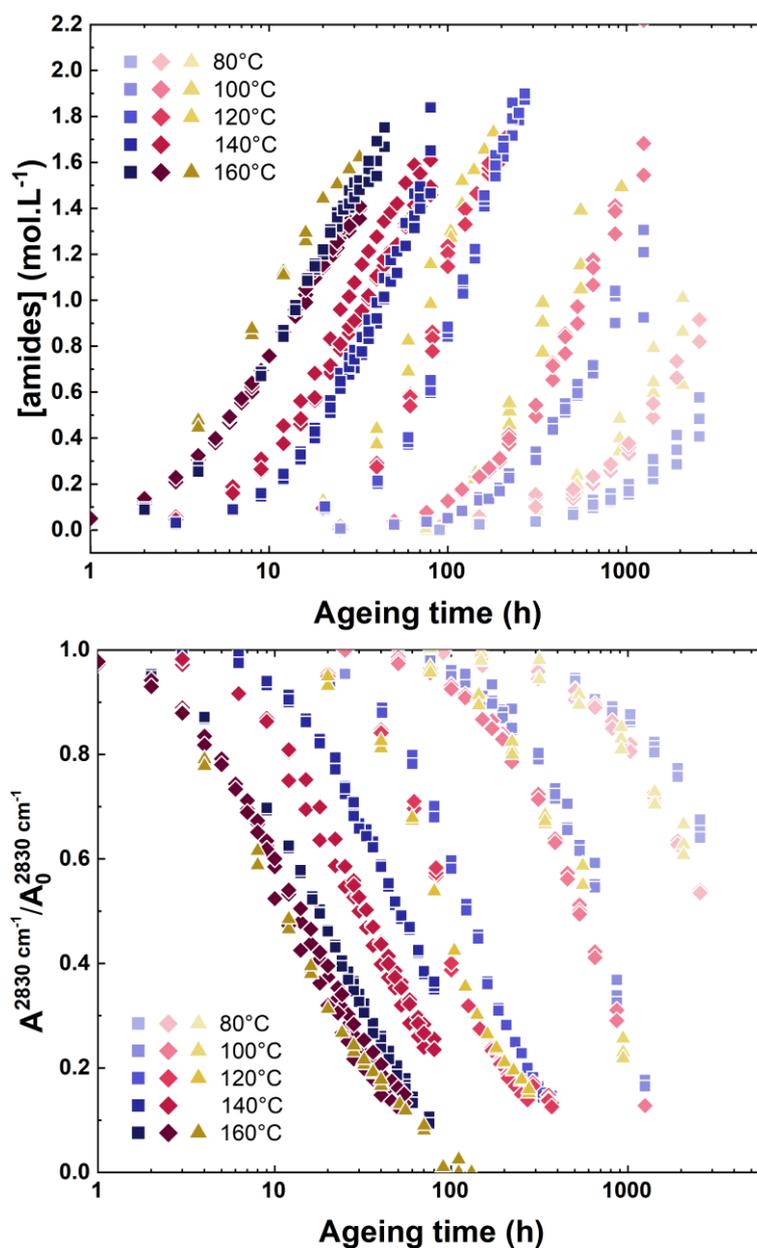
## 5. Beer-Lambert law and comparison of C=O production and CH consumption

Beer-Lambert law was used to calculate concentrations of amide groups, with molar attenuation coefficient<sup>58</sup> for its characteristic peak at  $1660\text{ cm}^{-1}$  of  $400\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ :

$$A^{1660\text{ cm}^{-1}} = \varepsilon^{1660\text{ cm}^{-1}} l c \quad (Équation 16)$$

$A^{1660\text{ cm}^{-1}}$  : absorbance of the peak at  $1660\text{ cm}^{-1}$  (-)  
 $\varepsilon^{1660\text{ cm}^{-1}}$  : molar attenuation coeff. ( $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ )  
 $l$  : sample thickness (cm)  
 $c$  : amide groups concentration ( $\text{mol L}^{-1}$ )

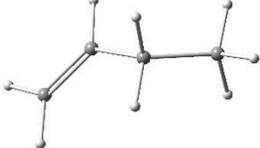
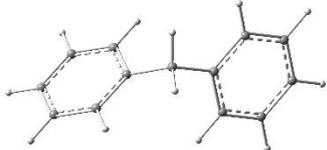
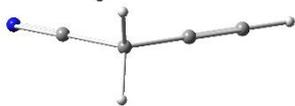
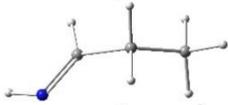
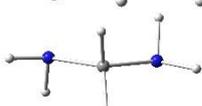
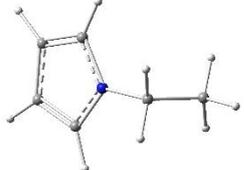
Concentrations of amide groups identified at  $1660\text{ cm}^{-1}$  for all five temperatures are reported in , and the corresponding CH consumption curves are also given.

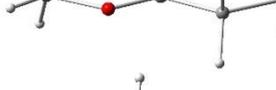


**Figure 53 – (top)** Formation of amide groups followed by the increase of the maximum absorbance at  $1660\text{ cm}^{-1}$  – **(bottom)** Consumption of hardener methylene  $\text{CH}_2$  followed by the decrease of the absorbance at  $2830\text{ cm}^{-1}$  (■: DGEBA-EDA, ◆: DGEBA-DETA, ▲: DGEBA-TETA).

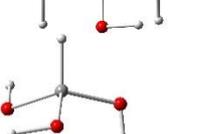
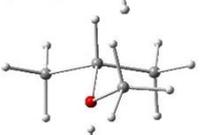
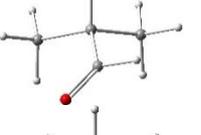
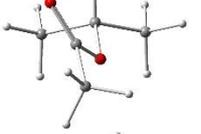
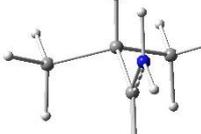
## 6. Simple molecules database for the machine-learning BDE estimations

**Tableau 15.** Predicted standard dissociation enthalpies (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) for C-H bonds on secondary carbons by machine learning and CBS-QB3 methods.

| SMILES code         | Optimized geometry                                                                  | $\Delta H_{dissoc}^{oML}$<br>( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) | $\Delta H_{dissoc}^{oCBS-QB3}$<br>( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| CCC                 |    | 404.6                                                 | 413.9                                                      |
| CCCC                |    | 406.7                                                 | 415.7                                                      |
| C=CCC               |    | 350.6                                                 | 351.9                                                      |
| c1ccc(Cc2ccccc2)cc1 |   | 356.5                                                 | 356.9                                                      |
| CCC#N               |  | 379.9                                                 | 386.2                                                      |
| C#CCC#N             |  | 346.9                                                 | 348.5                                                      |
| CCC=N               |  | 362.3                                                 | 363.8                                                      |
| CCN                 |  | 378.2                                                 | 385.9                                                      |
| NCN                 |  | 374.0                                                 | 382.5                                                      |
| NCCN                |  | 380.3                                                 | 390.6                                                      |
| CN(C)CN(C)C         |  | 379.1                                                 | 384.1                                                      |
| CCn1cccc1           |  | 378.7                                                 | 387.6                                                      |

|                            |                                                                                     |       |       |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| <chem>CCC(N)=O</chem>      |    | 386.6 | 393.7 |
| <chem>NC(=O)CC(N)=O</chem> |    | 390.4 | 390.6 |
| <chem>CCC=O</chem>         |    | 370.7 | 375.5 |
| <chem>O=CCC=O</chem>       |    | 364.8 | 368.5 |
| <chem>CCC(C)=O</chem>      |    | 375.3 | 382.1 |
| <chem>CC(=O)CC(C)=O</chem> |    | 380.7 | 381.5 |
| <chem>CCC(=O)O</chem>      |    | 385.3 | 393.5 |
| <chem>CCC(=O)OC</chem>     |   | 384.9 | 393.4 |
| <chem>CCO</chem>           |  | 389.9 | 399.8 |
| <chem>CC(C)(C)CO</chem>    |  | 395.4 | 402.6 |
| <chem>CCOC</chem>          |  | 391.6 | 400.0 |
| <chem>CCOc1ccccc1</chem>   |  | 397.1 | 403.9 |
| <chem>COCCOC</chem>        |  | 397.1 | 405.4 |

**Tableau 16.** Predicted standard dissociation enthalpies (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) for C-H bonds on tertiary carbons by machine learning and CBS-QB3 methods.

| SMILES code                | Optimized geometry                                                                  | $\Delta H_{dissoc}^{oML}$<br>( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) | $\Delta H_{dissoc}^{oCBS-QB3}$<br>( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| <chem>CC(C)C</chem>        |    | 396.6                                                 | 406.5                                                      |
| <chem>CCC(CC)CC</chem>     |    | 395.0                                                 | 405.3                                                      |
| <chem>CC(C)c1ccccc1</chem> |    | 358.6                                                 | 367.6                                                      |
| <chem>CC(C)O</chem>        |    | 386.2                                                 | 395.1                                                      |
| <chem>OC(O)O</chem>        |   | 402.1                                                 | 412.0                                                      |
| <chem>COC(C)C</chem>       |  | 387.4                                                 | 398.8                                                      |
| <chem>CC(C)C=O</chem>      |  | 349.4                                                 | 358.5                                                      |
| <chem>CC(C)C(=O)O</chem>   |  | 366.5                                                 | 377.8                                                      |
| <chem>COC(=O)C(C)C</chem>  |  | 368.2                                                 | 378.6                                                      |
| <chem>CC(=O)OC(C)C</chem>  |  | 405.4                                                 | 417.3                                                      |
| <chem>CC(C)C(N)=O</chem>   |  | 373.6                                                 | 383.5                                                      |

|                       |                                                                                   |       |       |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| <chem>CC(C)N</chem>   |  | 374.9 | 382.5 |
| <chem>NC(N)N</chem>   |  | 376.1 | 386.0 |
| <chem>CC(C)C=N</chem> |  | 346.9 | 351.7 |
| <chem>CC(C)C#N</chem> |  | 368.2 | 373.9 |

---





## **Chapitre 4 : Relaxations vitreuse et sous-vitreuses du réseau et évolution avec l'oxydation**

Ce chapitre est constitué d'un article scientifique dénommé « *Glass and sub-glass relaxation changes induced by thermal ageing of epoxy-amine polymer networks* » en cours de soumission.



## **Article : “Glass and sub-glass relaxation changes induced by thermal ageing of epoxy-amine polymer networks”**

Romain Delannoy<sup>1,2</sup>, Vincent Tognetti<sup>2</sup>, Blandine Quélenec<sup>3</sup>, Laurent Delbreilh<sup>3</sup>, Nicolas Delpouve<sup>3</sup>, Emmanuel Richaud<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire PIMM, Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS Cnam, HESAM Université, 151 boulevard de l'Hopital, 75013 Paris, France.

<sup>2</sup> Normandy Univ., COBRA UMR 6014 & FR 3038, Université de Rouen, INSA Rouen, CNRS, 1 rue Tesniere 76821 Mont St Aignan Cedex, France.

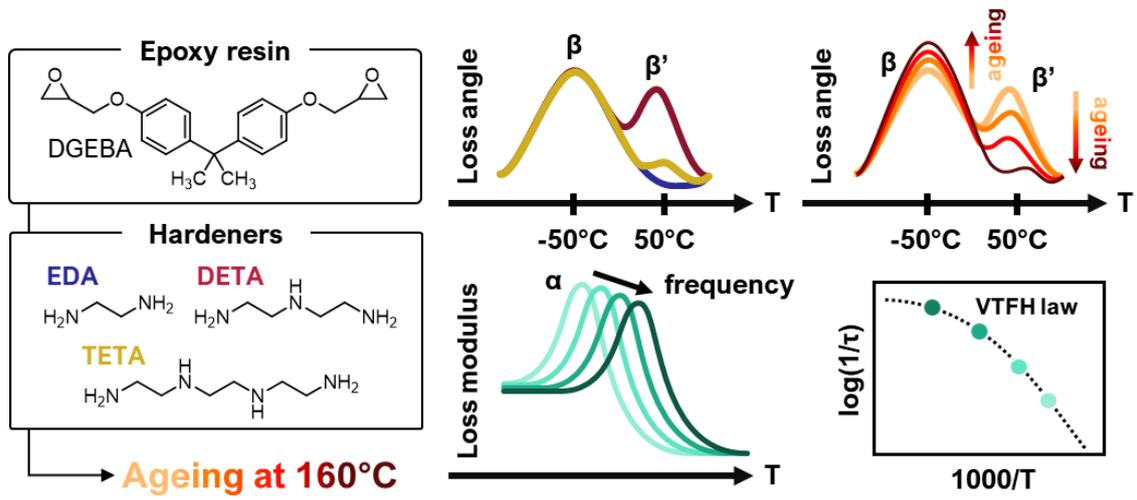
<sup>3</sup> Normandy University, UNIROUEN Normandie, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, Av. Université, 76801 St Etienne du Rouvray CEDEX, France

\* corresponding author: emmanuel.richaud@ensam.eu

### **Abstract**

Four epoxy-amine networks were characterized by Dynamical Mechanical Analysis (DMA) and by Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS). By performing frequency sweeps by DMA, the network macromolecular behaviour was acquired in the 0.1 Hz – 40 Hz frequency range as can usually be obtained with DRS. The epoxy-amine networks were cured with DGEBA and four aliphatic amine hardeners: three ethylamine hardeners of increasing complexity (ethylene diamine EDA, diethylene triamine DETA and triethylene tetramine TETA), and 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecanediamine TTDA. DGEBA-DETA and DGEBA-TETA were shown to display a sub-glassy relaxation made of two components: one around -50 °C associated to the local motions of hydroxypropyl ether segments, and the other around 30 °C probably from motions in more densely crosslinked areas within the network. The latter was shown to disappear with ageing at 160 °C.

Graphical abstract



Keywords

Epoxy-diamine networks; thermal oxidation; glass transition; sub glassy relaxation; DMA

### 1. Introduction

Controlling and improving the lifetime of epoxy-amine based composite parts is necessary to respond to social and environmental needs to reduce industrial costs and time-consuming maintenances.

Oxidative ageing of epoxy-amine networks is well documented in literature. Chemical trackers (oxygenated stable groups, volatile compounds...) are well identified (**Chapitre 3**), and robust kinetic models allow for the description of their appearance with ageing<sup>114</sup>. The consequences on macromolecular architecture can be predicted from glass transition temperature  $T_g$  changes<sup>6,55</sup>. Changes in mechanical properties were also described: samples become more and more brittle, elongation at break decreases while elastic modulus increases. It was also proposed that both phenomena are associated to the disappearance of sub-glassy relaxations<sup>54,115</sup>.

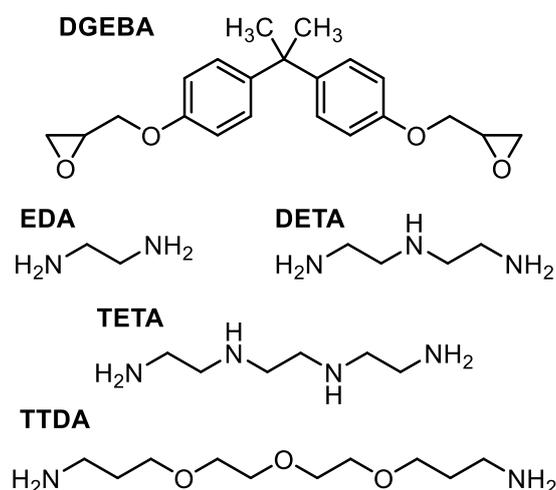
The study of the macromolecular behaviour of epoxy-amine networks is usually performed with Differential Scanning Calorimetry (DSC) or Dynamical Mechanical Analysis (DMA) – more commonly with temperature ramps at one given frequency – to follow glass transition temperatures and moduli with ageing<sup>54,115</sup>. For a better understanding of the network's mobility, multi-frequency dielectric characterization can be performed. In particular, the Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) technique can be employed to investigate the amorphous material dynamics in a wide range of frequencies ( $10^5$ - $10^{11}$  Hz) over which polymers respond to an applied electric field. At lower frequencies however, a complex conductivity phenomenon overlap with the alpha relaxation making it difficult to measure. The formation of polar groups in oxidized products after ageing also accentuate signals not necessarily representative of the polymer behaviour.

To characterize aged epoxy-amine thermoset samples, a multifrequency DMA method was therefore used. The behaviour of DGEBA-DETA network will be studied at different thermal oxidation levels. For a better understanding of the data corresponding to the unaged state, three other networks differing by their initial crosslinking density and molecular structure will be characterized :DGEBA-EDA, DGEBA-TETA and DGEBA-TTDA. Complementary work acquired by DRS on some of these networks will be used to assess the reliability of the DMA results.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Curing and ageing procedure

Multiple epoxy-amine thermoset systems made from the same epoxide prepolymer DGEBA were used for this study of their macromolecular properties. D.E.R. 332 (CAS 1675-54-3, with EEW 171-175 g/eq) – was chosen for this purpose as it is made of almost only mono-units of DGEBA, making the length of chains between crosslink more predictable. Networks were cured with four different amine hardeners: three similar ethylamine hardeners – ethylenediamine EDA (CAS 107-15-3, with AHEW 15.0 g/eq), diethylenetriamine DETA (CAS 11-40-0, with AHEW 20.6 g/eq), and triethylenetetramine TETA (CAS 112-24-3, with AHEW 24.4 g/eq) – and 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine TTDA (CAS 4246-51-9, with AHEW 55.1 g/eq). All these chemical products (with formulas developed in Figure 54) were provided by Sigma-Aldrich.



**Figure 54** – Chemical formulas of prepolymer epoxide and hardeners used for the networks.

After mixing the prepolymers in stoichiometric proportions (according to the equivalent weights previously listed), the blends were set to thicken for up to 3 h in closed vials at ambient room temperature (actual time heavily dependent of the nature and volume of the mixture, and atmospheric conditions). Once they were thick enough, the blends were pressed using a hydropress for 1 h at 50 °C and 1 h at 90 °C. They were then post-cured for 30 min at 170 °C under vacuum.

No exothermic peak was detected under DSC for unaged samples and the curing process was therefore assumed to be complete. It was carried out using a TA Instruments© DSC Q10 at 10 °C min<sup>-1</sup> with samples of about 15 mg. The same machine was later used to follow glass transition temperatures of aged samples.

FTIR samples were made with thin films of thickness under 50  $\mu\text{m}$  for acquisition in transmission mode. DMA dumbbell-shaped samples with effective rectangular sections of approximately  $2 \times 0.3 \text{ mm}^2$  were obtained by cutting films with a cut-die (each one was properly measured before characterization). Samples were subsequently aged at 160  $^{\circ}\text{C}$  in ventilated ovens and periodically removed for study.

### **2.2. Characterization methods**

FTIR spectroscopy was carried out in transmission mode using a Frontier spectrophotometer (PerkinElmer) on films with thickness of up to 50  $\mu\text{m}$  by averaging 8 scans at resolution 4  $\text{cm}^{-1}$  between 400  $\text{cm}^{-1}$  and 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

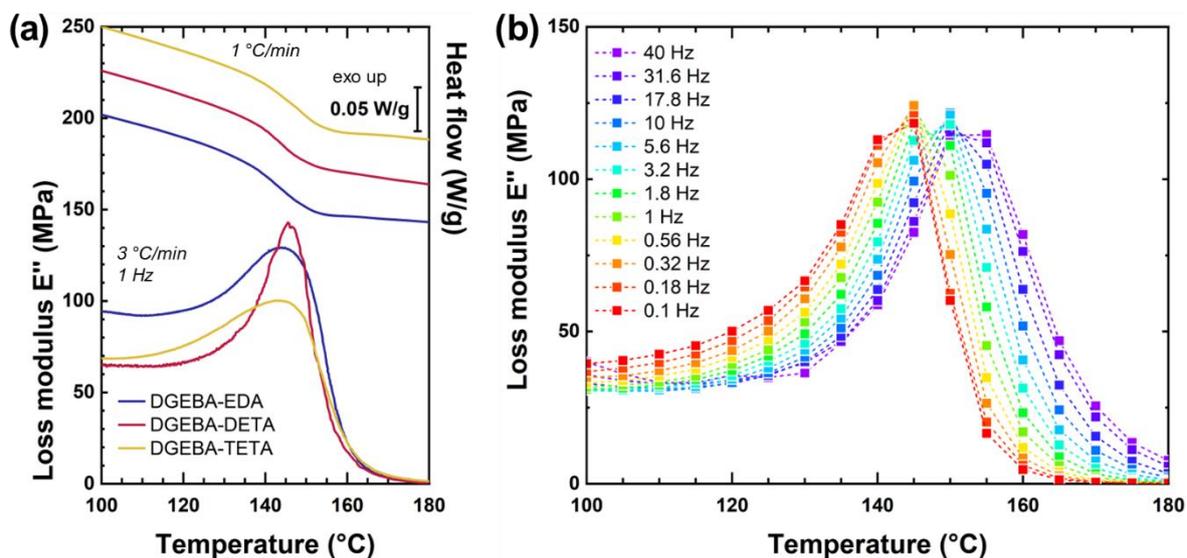
DMA tests were carried out using a TA Instruments© Q800 machine in tension mode at 0.15% strain between -110  $^{\circ}\text{C}$  and 200  $^{\circ}\text{C}$  under nitrogen flow. Both temperature ramps of 3  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  at 1 Hz and frequency sweeps between 0.1 and 40 Hz with steps of 1-5  $^{\circ}\text{C}$  were used and results were compared. It was observed that the use of samples thinner than 200  $\mu\text{m}$  in thickness would tend to break during characterization at very low temperature – especially when aged, and the use of lower strains would yield noisy results. Unfortunately, it appears however that the use of thicker samples would make the characterization of ageing at 160  $^{\circ}\text{C}$  more difficult because of a DLO effect. This will later be discussed in 3.2.

## **3. Results**

### **3.1. Unaged samples characterization**

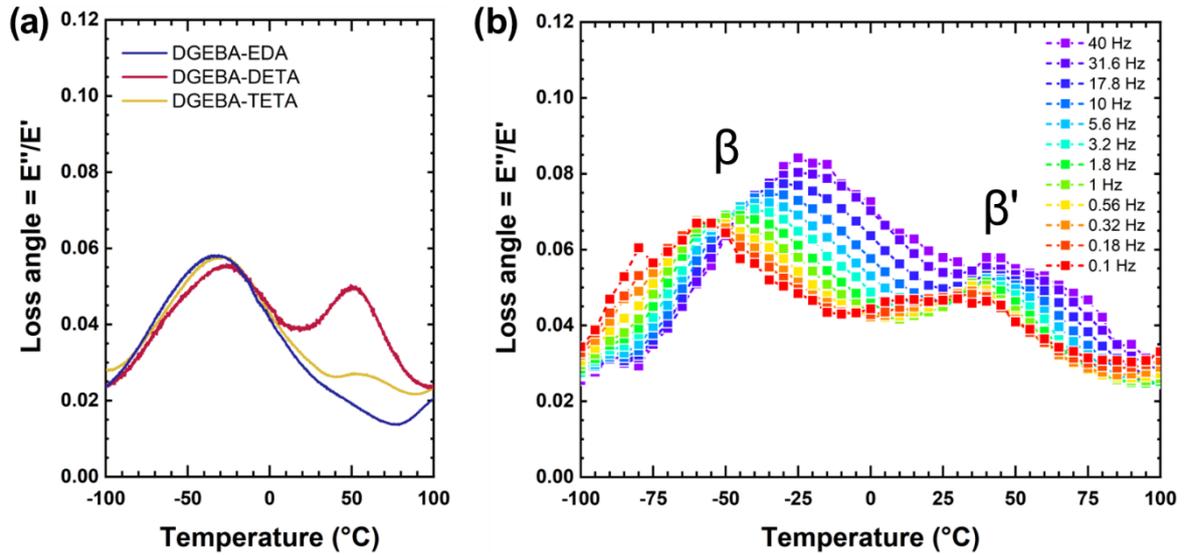
Macromolecular mobility of unaged epoxy-amine systems was thoroughly studied before ageing by performing temperature sweeps (**Figure 55a** and **Figure 56a**) and isothermal frequency sweeps at controlled temperature steps (**Figure 55b** and **Figure 56b**).

Glass transitions were identified at 143  $^{\circ}\text{C}$ , 147  $^{\circ}\text{C}$  and 149  $^{\circ}\text{C}$  by DSC at 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , and at 145  $^{\circ}\text{C}$ , 147  $^{\circ}\text{C}$ , and 147  $^{\circ}\text{C}$  by DMA on loss modulus maxima at 3  $^{\circ}\text{C/min}$  and 1 Hz for the three systems cured with aliphatic amine hardeners: DGEBA-EDA, DGEBA-DETA and DGEBA-TETA respectively (**Figure 55**). Frequency sweeps also display prominent but less defined peaks with temperature maxima between 140  $^{\circ}\text{C}$  and 155  $^{\circ}\text{C}$  for DGEBA-DETA. Multiplying the solicitation frequency by 400 (from 0.1 Hz to 40 Hz) induces an increase of glass transition by about 15 $^{\circ}\text{C}$ . Loss modulus plots will later be processed, by interpolation and smoothing, to acquire a more accurate value of the position of the maxima. Corresponding temperature will be used to define the relaxation temperature at given frequency.



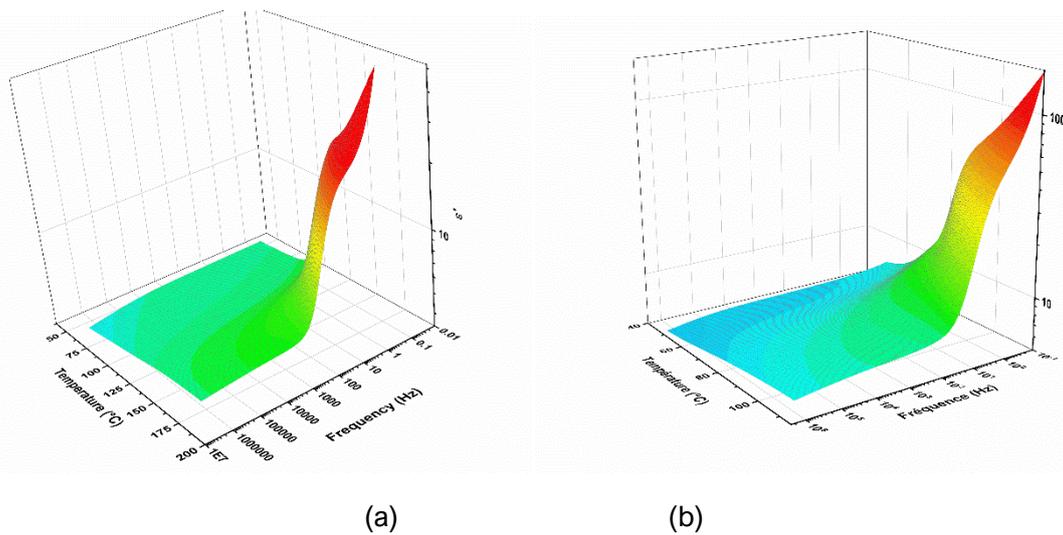
**Figure 55** – (a) Identification of the glass transition for the three DGEBA-ethylamine systems by DSC at  $1\text{ °C min}^{-1}$  and its associated mechanical response by DMA at 1 Hz and  $3\text{ °C min}^{-1}$  – (b) Identification of the  $\alpha$  relaxation of DGEBA-DETA by frequency sweeps between 0.1 Hz and 40 Hz.

As for sub-glass behavior, it is observed that DGEBA-EDA displays a pseudo-symmetrical relaxation peak centered at  $-40\text{ °C}$  (Figure 56). This has previously been associated to the local motions of the hydroxypropyl ether groups  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$  responsible for internal plasticization, and will further be referred as the  $\beta$  relaxation in this article [ref]. DGEBA-DETA and TETA display a secondary relaxation around  $50\text{ °C}$  (less obvious for DGEBA-TETA) that we will call  $\beta'$  relaxation. Frequency sweeps confirm that two sub-glass relaxation are observed for DGEBA-DETA (Figure 56). Here, the consequence of multiplying solicitation by 400 is an increase of those sub glassy relaxation by about  $40\text{ °C}$ .



**Figure 56** – (a) Characterization of sub-glass relaxations in the DGEBA-ethylamine networks by DMA temperature ramps at 1 Hz and  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  – (b) and for DGEBA-DETA only by frequency sweeps between 0.1 Hz and 40 Hz.

To this endeavour, the comparison with dielectric spectroscopy (DRS) measurements was thought out to be valuable as it covers a wider range of frequencies than the available DMA. In the domain of high frequencies, transition get progressively merged meanwhile at low frequency, the conductivity induced by dipoles may hides some transitions, even for unaged samples.



**Figure 57** – DRS spectra for unaged (a) DGEBA-TETA and (b) DGEBA-TTDA .

### 3.2. Characterization of aged epoxy-amine systems

DGEBA-DETA samples were thermally oxidized at 160 °C under air. Build-up of oxidized products was previously shown with FTIR spectra. Amide N-C=O functions – with characteristic peak at 1660  $\text{cm}^{-1}$  – were shown to be the main products of the oxidation (Figure 58) and thus the focus of a previous paper (Chapitre 3).

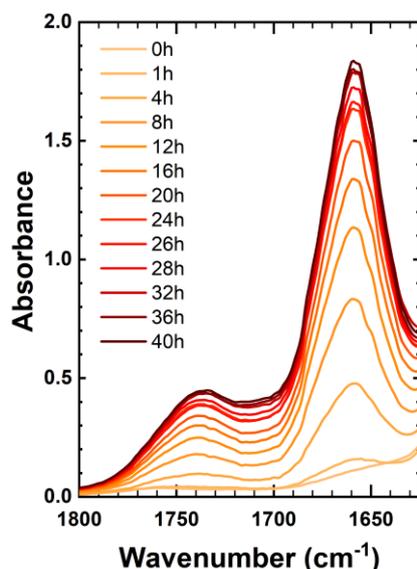


Figure 58 – FTIR spectra of DGEBA-DETA before and after thermal oxidation at 160°C under air.

The exhaustive discussion of oxidation mechanisms is out the scope of the present paper. To summarize, amides can be formed by oxidizing the  $-\text{CH}_2-\text{N}-$  groups located on the DGEBA prepolymer side (oxidable site '3' on Figure 59) or by oxidizing the  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$  groups on the hardener side (oxidable site '4' on Figure 59). According to a previous study based on analysis of  $\text{CH}_2$  depletion by FTIR monitoring and discussion supported by theoretical chemistry calculations (Chapitre 3), the “hardener”  $\text{CH}_2$  seems to be more sensitive to radical oxidation.

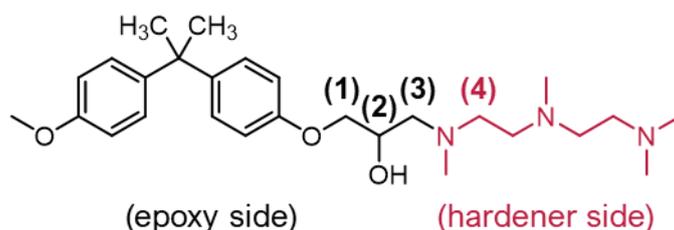


Figure 59 – Representative scheme of oxidable sites in the DGEBA-DETA network structure.

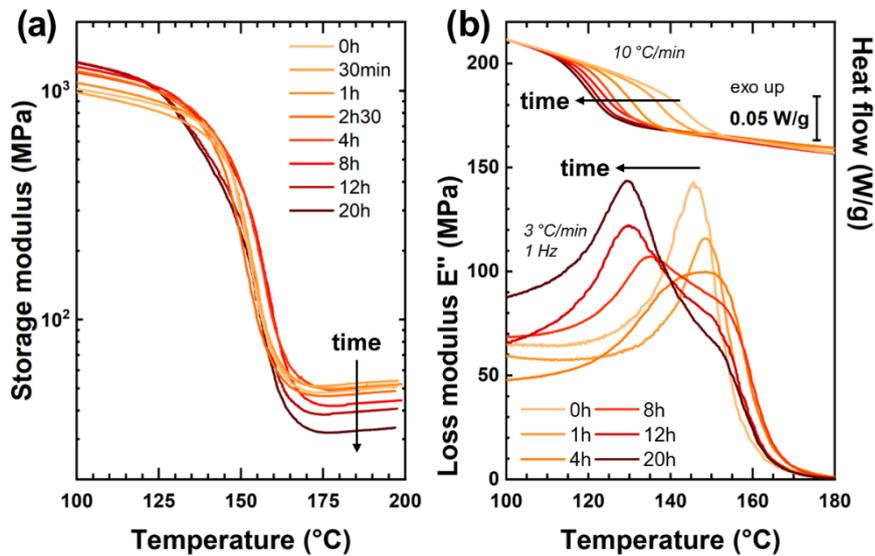
The effect of thermal oxidation on the macromolecular behaviour was first investigated by measuring glass transition temperatures and storage moduli of the rubbery plateau (Figure 60). Prior studies have proposed that the storage modulus of the rubbery plateau (30°C above  $T_g$ ) is

inversely proportional to the (average) molar mass between crosslink by the following empirical formula[Nielsen1969][Xing2021]:

$$\log G'(T_g + 30K) \sim 7 + \frac{293\rho}{M_c} \quad \text{(Équation 17)}$$

$G'$ : flexural storage modulus (MPa)  
 $\rho$ : density (kg L<sup>-1</sup>)  
 $M_c$ : molar mass between crosslinks (mol L<sup>-1</sup>)

As is shown on Figure 60a, oxidation causes a decrease of the rubber storage modulus with time, thus implying an increase of the average size of the chains between crosslinks. As there is no valid explanation to believe that oxidation would significantly increase the molar mass of polymer chains, it is more likely meaning that we observe a decrease of the number of crosslink nodes, and thus chain scissions must occur with oxidation at 160 °C.



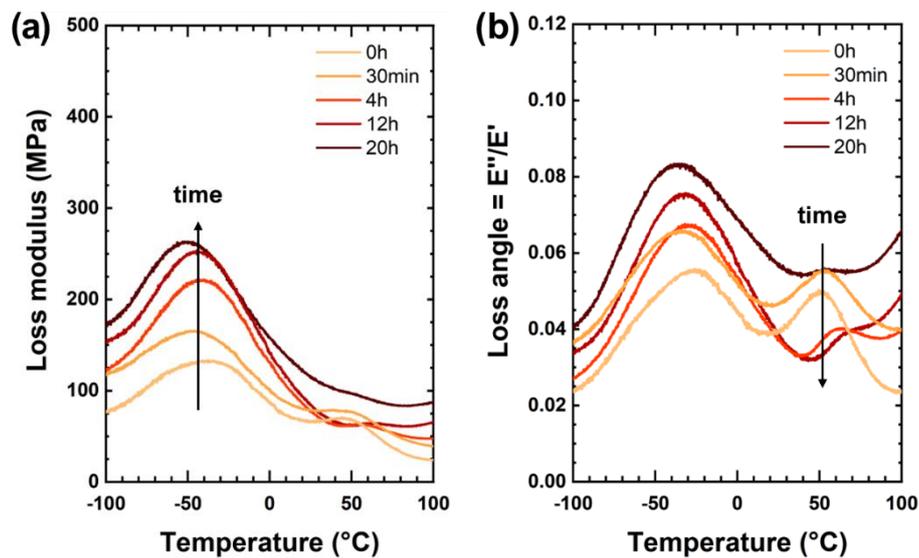
**Figure 60** – (a) Storage modulus characterization of DGEBA-DETA aged at 160 °C up to 20 h – (b) Evolution of glass transition with ageing characterized by DSC at 10 °C min<sup>-1</sup> and by temperature ramps in DMA at 1 Hz and 3 °C min<sup>-1</sup>.

As for glass transition temperatures, they were measured with temperature ramps both by DSC at 10 °C min<sup>-1</sup> and by DMA at 3 °C min<sup>-1</sup> and 1 Hz (Figure 60b). It clearly shows a decrease of the glass transition temperature with oxidation, as its corresponding characteristic property is shifted towards lower temperatures.

One should note that thin samples – with thickness under 100 μm – were used for DSC while thicker samples – with thicknesses of about 250 μm – were used for DMA. As such, while a homogeneous step characteristic of the glass transition is observed in DSC, the shape of the loss modulus peak appears to be split in two components with time. As only one of the two shifts towards lower temperatures (while gaining amplitude with oxidation), we surmise that oxidation at 160 °C does

not allow for a uniform oxidation in the “thick” samples. A DLO (Diffusion-Limited Oxidation) effect must therefore be observed and considered for the results obtained by DMA in the following.

The effect of oxidation on the macromolecular behaviour of DGEBA-DETA in the sub-glassy domain is given in Figure 61. Loss modulus plots show an increase of the  $\beta$  relaxation intensity with time, which is way less apparent on loss angle plots. On the other hand, loss angle plots show a strong decrease of the  $\beta'$  relaxation intensity with time.



**Figure 61** – Characterization of sub-glass relaxations of DGEBA-DETA aged at 160 °C by following (a) loss modulus or (b) loss angle.

The analysis of frequency sweeps (Figure 62) shows that the  $\beta'$  relaxation still can be observed at low frequencies but quickly merges with the  $\beta$  relaxation at higher frequencies. One can observe that its amplitude also appears to greatly decrease in the first hours of oxidation making it difficult to measure.

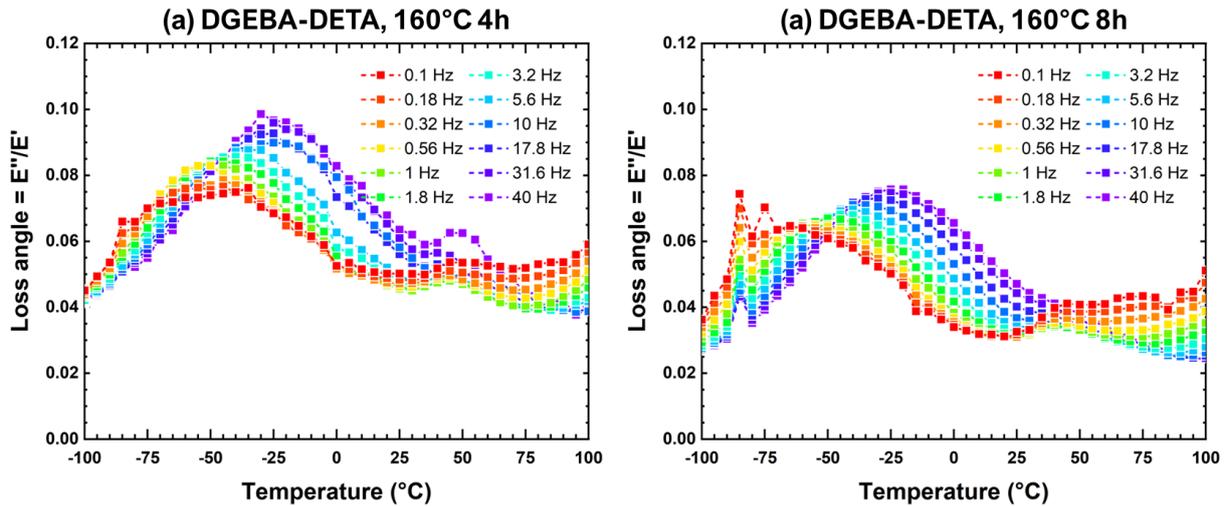


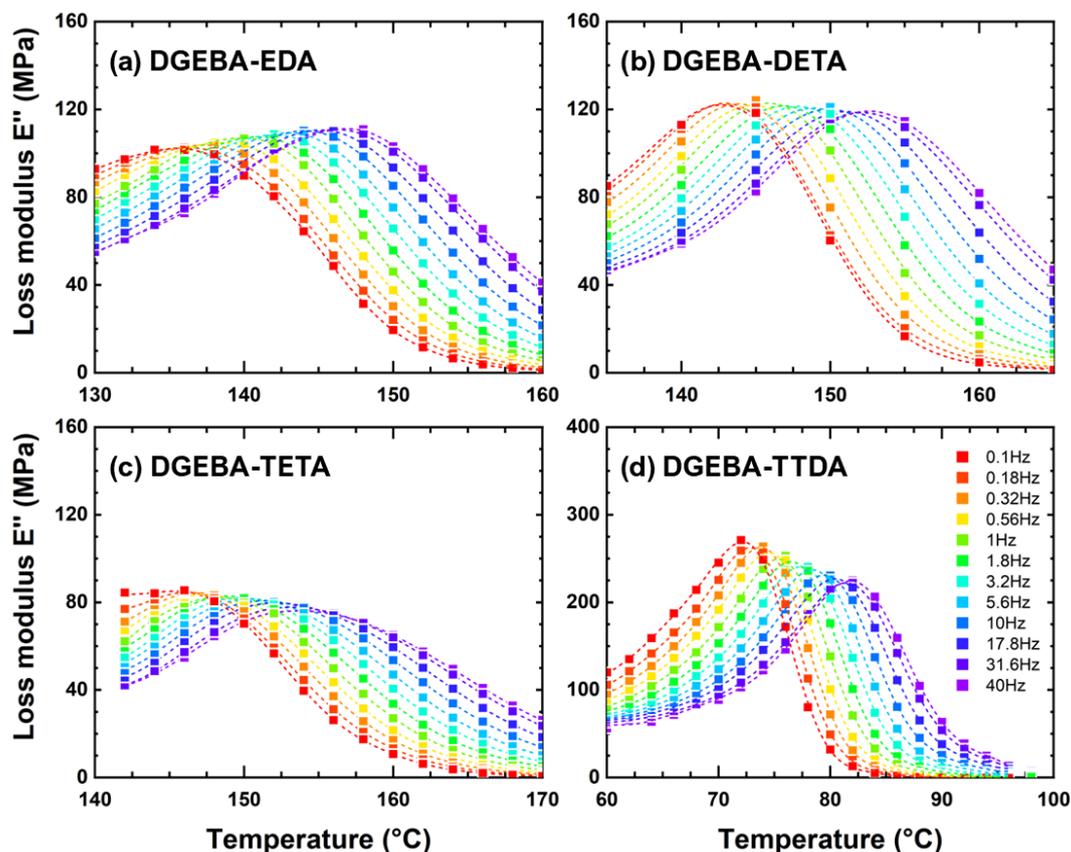
Figure 62 – Sub-glass relaxations characterization by DMA with frequency sweeps between 0.1 and 40 Hz of DGEBA-DETA aged at 160 °C for (a) 4 h and (b) 8 h.

## 4. Discussion

This section aims to comment on the origin of the transitions observed in this work and discuss the reliability of DMA to investigate such transitions by temperatures-frequency sweeps, and then to interpret the effect of ageing on the relaxations of the DGEBA-DETA thermoset network.

### 4.1. On the nature of relaxations in unaged systems

The glass transition temperature of the unaged DGEBA-DETA network is close to 145 °C. As previously commented, they correspond reasonably well to the expected values for perfectly stoichiometric cured networks made from those monomers. The analyses performed at different frequencies offer the opportunity to go further in the understanding of the polymer chains dynamics. As such, DGEBA-DETA was compared with two other DGEBA-amine networks with hardeners from the same ethylamine family, DGEBA-EDA and DGEBA-TETA.



**Figure 63** – Characterization of the  $\alpha$  relaxation of three unaged DGEBA-amine systems between 0.1 and 40 Hz. Symbols indicate measured loss modulus with DMA and dotted lines are the result of interpolating and smoothing data.

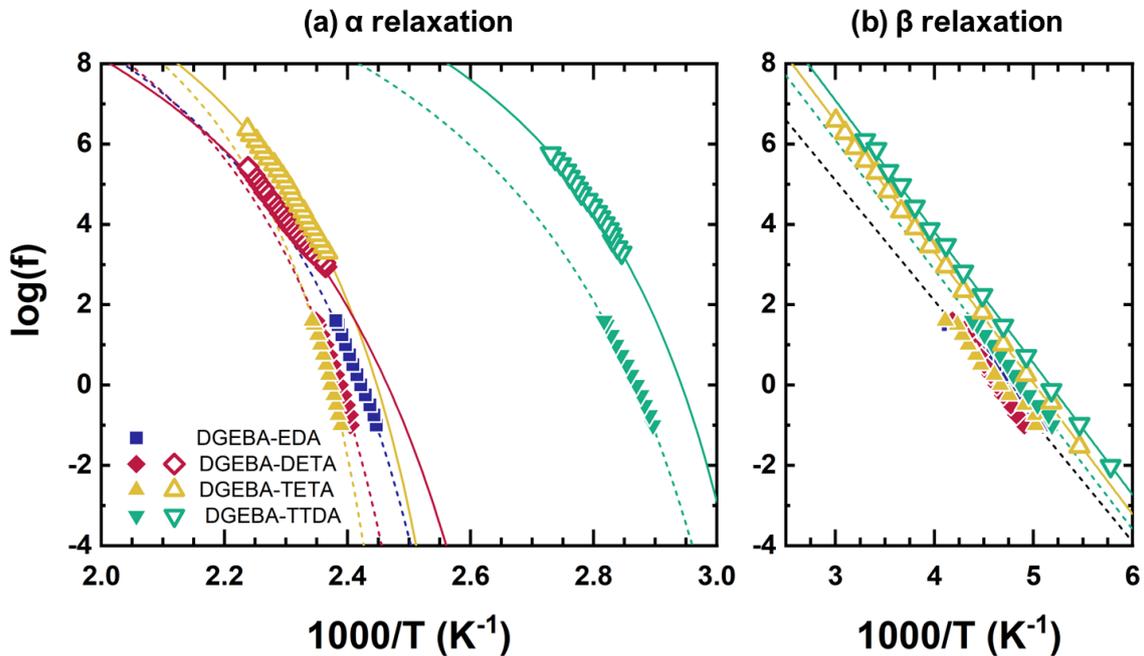
To acquire a more precise value of the peak maximum for each frequency – thus corresponding to the actual  $\alpha$  relaxation temperature – DMA loss modulus plots were processed by using a quadratic interpolation followed by a polynomial smoothing of 5<sup>th</sup> order. Results for the three systems are shown in the Figure 63.

To first discuss on the reliability of DMA for understanding the time-temperature dependency of polymer mobility, DMA (loss modulus  $E''$ ) and DRS (loss permittivity  $\epsilon''$ ) data are given in Figure 64.

Relaxation times can be described using the Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (abbreviated VTFH) equation, with empirical adjustable parameters  $\tau_0$ ,  $D$  and  $T_0$ , to observe the characteristic deviation of the alpha relaxation with temperature:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (\text{Équation 18})$$

$\tau_0$  parameter was arbitrarily fixed at  $10^{-14}$  s in line with literature data <sup>116</sup>. Parameters D and  $T_0$  were then fitted from acquired data given in Figure 64 by using *optimize\_curve.fit* function in a Python script. Calculated parameters are given in Tableau 17.



**Figure 64** – Relaxation map for the three DGEBA-amine systems **(a)** for the  $\alpha$  relaxation and **(b)** for the  $\beta$  relaxation. Closed symbols indicate  $\alpha$  relaxation values obtained from DMA tests, and open symbols obtained from DRS tests. DGEBA-DETA DRS points were extracted from P. Szymoniak et al. work<sup>117</sup>. Dotted line indicate the optimized curve for the **(a)** VTFH law or **(b)** Arrhenius law.

**Tableau 17.** Estimated VTFH and Arrhenius parameters from data acquired by DMA or DRS.

|            |     | $\alpha$ relaxation |                |           | $\beta$ relaxation    |                         |
|------------|-----|---------------------|----------------|-----------|-----------------------|-------------------------|
|            |     | $\log \tau_0$       | D ( $K^{-1}$ ) | $T_0$ (K) | $\log \tau_{\beta 0}$ | $E_a$ ( $kJ mol^{-1}$ ) |
| DGEBA-EDA  | DMA | -14                 | 5.4            | 354       | -                     | -                       |
| DGEBA-DETA |     | -14                 | 4.6            | 366       |                       |                         |
| DGEBA-TETA |     | -14                 | 3.5            | 380       |                       |                         |
| DGEBA TTDA |     | -14                 | 5.2            | 300       |                       |                         |
| DGEBA-DETA | DRS | -14                 | 6.5            | 338       | -                     | -                       |
| DGEBA TETA |     | -14                 | 4.2            | 362       | -16.3                 | 62.4                    |
| DGEBA TTDA |     | -14                 | 4.0            | 302       | -16.9                 | 62.9                    |

It was observed that:

-  $T_0$  is lower than  $T_g$  estimated from DSC measurements. Typically,  $T_g/T_0 \sim 1.2-1.3$  <sup>116,118</sup>.

-  $B = D \cdot T_0$  can be used for probing the free volume fraction since one has :

$$f_g = \frac{B}{\ln(10) \cdot c_1^g} \quad (\text{Équation 19})$$

The order of magnitude commonly found in literature is  $10^3$ , which is respected here. As the set of data measured by DMA only covers a small range of frequencies, one should note that multiple solutions of the VTFH law can fit reasonably well.

Two sub-glass relaxations can be identified for DGEBA-DETA: a large one, the  $\beta$  relaxation, with maxima between  $-60$  °C and  $-20$  °C in the studied frequency range, and a smaller one, the  $\beta'$  relaxation, with maxima between  $20$  °C and  $40$  °C. Same measurements were replicated for DGEBA-EDA, DGEBA-DETA and DGEBA-TTDA, and results are reported in Figure 65.

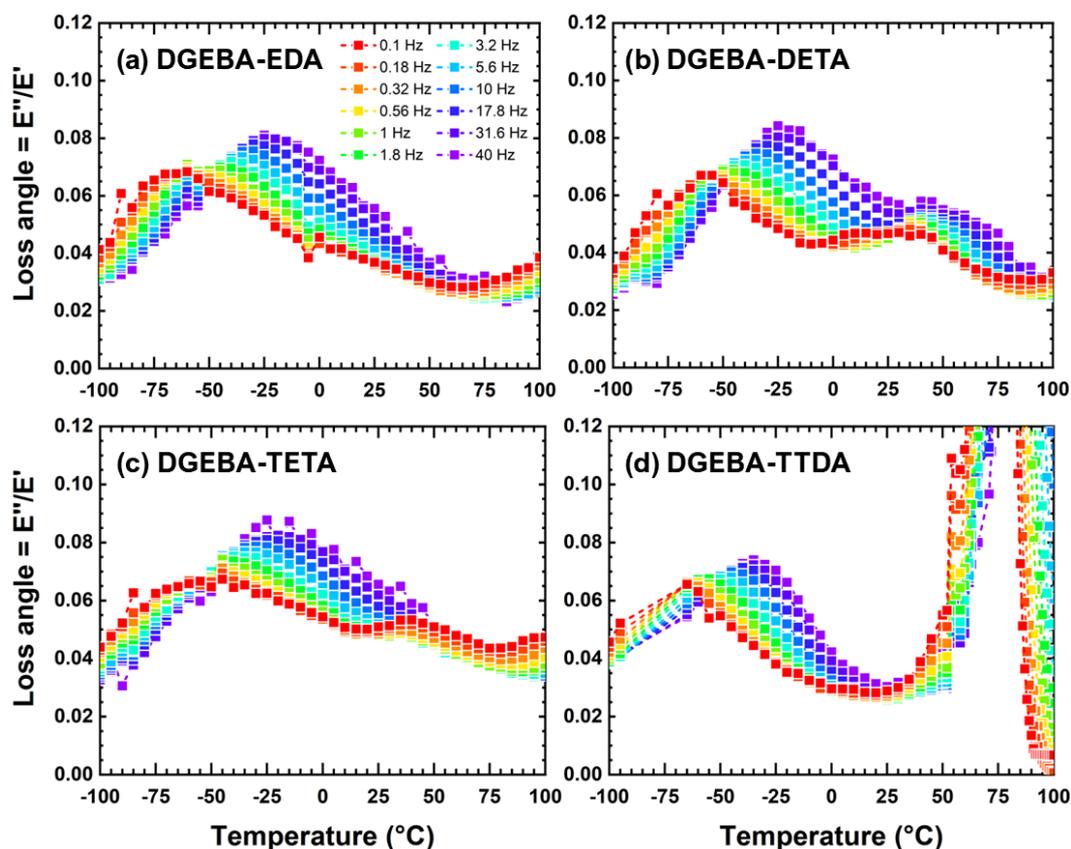


Figure 65 – Sub-glass relaxations characterization of the four DGEBA-amine systems studied in this work.

The sub-glass  $\beta$  relaxation is often associated in literature to the local crankshaft motions of hydroxypropyl ether segments  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$  in the epoxy-amine network but also to aromatic ring flips<sup>31-33</sup>. This relaxation is known to have a local molecular origin and following its evolution with ageing should help us identify oxidation mechanisms.

A less common sub-glass  $\beta'$  relaxation can be observed in some of the DGEBA-amine networks. It is especially more obvious for DGEBA-DETA which was chosen as the focus of this study for this reason. As it is typically found at higher temperatures than for the  $\beta$  relaxation, it would be reasonable to assume that the mechanical response is attributed to more cooperative motions within the network or at least molecular segments of greater length or lesser mobility.

In terms of temperature dependency, it is generally accepted that the characteristic time for sub-glass relaxations follows an Arrhenius law:

$$\tau = \tau_{\beta_0} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Équation 20})$$

It is of several order of magnitudes lower than the value for  $\alpha$  relaxation, consistently with the fact that motions associated with  $\beta$  relaxation are much faster than for  $\alpha$  relaxation.

As a conclusion, it seems that multifrequency DMA can be used as a simple tool for probing mobility of unaged epoxy-amine systems. However, its limits lie in the rather small range of frequencies it can cover. For this study, the use of rectangular samples with effective section of about 2 mm x 250  $\mu\text{m}$  has shown that the equipment could only go so far as to impose frequencies of up to 40 Hz, and higher values would cause great discrepancies in measured moduli or even breakage of the brittle samples (especially with severely aged samples). We will now turn on the case of aged systems in the following.

### 4.2. On the effect of ageing

Two noticeable effects of ageing on the network mobility can be discussed for DGEBA-DETA. As we observe a clear shift of the glass transition towards lower temperatures, a predominant chain scission process, in competition with a crosslinking process, must occur during the oxidation.  $T_g$  changes are given by the following semi-empirical formula, adapted from the DiMarzio's equation<sup>16,36</sup>:

$$\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{g_0}} = \frac{2 K_{DM} F}{3 T_{gl} (3S - 2X)} \quad \text{(Équation 21)}$$

$T_g$ : glass transition temperature of polymer (K)  
 $T_{g_0}$ : glass transition temperature of unaged polymer (K)  
 $T_{gl}$ : glass transition temperature of corresponding virtual linear polymer (K)  
 $K_{DM}$ : DiMarzio's constant, assumed to be equal to 2.91 for epoxy/amine networks<sup>9</sup>.  
 $F$ : Flex parameter, or molar mass per flexible bond ( $\text{kg mol}^{-1}$ ), assumed to be constant through oxidation.  
 $S$ : concentration of scissions ( $\text{mol L}^{-1}$ )  
 $X$ : concentration of crosslinks ( $\text{mol L}^{-1}$ )

Following this formula, a  $T_g$  decrease can be observed as soon as  $S > \frac{2}{3} X$ , meaning that scissions have more impact on glass transition temperature than crosslinking. During ageing, chain scissions induce a decrease in the crosslink density of the network and thus an increase in free volume around chains.

As we observe that the  $\beta$  relaxation intensity increases with time (as seen in loss modulus plots in Figure 61), it must mean that the motions of hydroxypropylether  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$  segments associated with it are amplified by ageing. As such, one can imagine that scissions do not occur within these molecular segments, in which case the relaxation associated with it would disappear, but rather in neighboring chains. In DGEBA-DETA, two oxidizable sites can yield amide products, with one located within the hydroxypropylether segment. Its oxidation – that may or not create a scission – would hinder the mobility of the segment and the associated relaxation. On the other hand, oxidizing the other site yielding amides – and potentially create a chain scission in ethylene segments located between nitrogen crosslinks in which it is located – would facilitate these motions and increase the relaxation associated with it.

A last result is worth being commented. The  $\beta'$  relaxation of DGEBA-DETA seems to quickly disappear with ageing. It is unclear if it is associated to the local motions of molecular segments or cooperative motions of neighboring chains. In DGEBA-DETA and DGEBA-TETA networks can be found nitrogen atoms crosslinked with more than one ethylene segment. We would imagine that the proximity of these aliphatic segments with atoms and chemical functions of small size would allow for a cooperative mobility around nitrogens. As hardener  $\text{CH}_2$  sites are more prone to oxidation, the scissions created within these segments would locally rearrange the environment of the nitrogen atoms and the segments it is crosslinked with. The intensity of the relaxation associated with its motions would therefore decrease on average.

### 5. Conclusion

Thermal ageing of an epoxy-amine network made from DGEBA cured with DETA has here been studied mainly by means of Dynamical Mechanical Analysis, by using single frequency temperature ramps and combined temperature-frequency sweeps.

For some perspective on our results, other (unaged) epoxy-amine networks with similar molecular structure were studied by DMA. The comparison with DRS tests performed on DGEBA-TETA and DGEBA-TTDA proved to be challenging, but highlighted the complementarity of both mechanical and dielectric techniques.

Multi-frequency DMA was shown to be a rather simple and accessible tool for probing the mobility of epoxy-amine networks. Its limits lie in the rather small range of frequencies it can cover with brittle samples ( $10^{-1}$ – $10^2$  Hz in our case). On the other hand, the use of DRS allows for the characterization of a wider range of frequencies ( $10^{-1}$  –  $10^7$  Hz), but the presence of conduction effects can make it challenging to analyse for the lower frequencies where the dissociation of two sub-glass relaxations becomes more evident, especially here with DGEBA-DETA. As ageing is one of the focuses of this study, the question of representativeness of higher frequencies to describe slow motions allowing for the chains to chemically react through oxidation at ambient temperature remains.

The DGEBA-DETA network was shown to mainly undergo chain scissions with ageing at 160 °C, as its glass transition progressively move towards lower temperatures. We paid extra attention to the sub-glass relaxations, as they are presumed to be related to mechanical resistance<sup>31,54</sup>. DGEBA-DETA was shown to display two relaxations: one associated to the hydroxypropyl ether group motions, and the other (only observed in DGEBA-DETA and DGEBA-TETA) was tentatively associated to mobility involving the diethylene sequence hold by those hardeners. This latter disappears during thermal ageing, in good agreement with the greater sensitivity of methylene belonging to hardener to thermal oxidation.

### Acknowledgements

The Agence Nationale de la Recherche is gratefully acknowledged for funding the project ANR DUREVE (18-CE-0028, 2019-2022).



## Chapitre 5 : Évolution des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation

Ce chapitre se constitue d'un article scientifique dénommé « *Structural properties involved in the embrittlement of epoxies* » en cours de soumission dans le journal *Open Access Polymers*.

## Article : “Structural properties involved in the embrittlement of epoxies”

Romain Delannoy<sup>1,2</sup>, Vincent Tognetti<sup>2</sup>, Emmanuel Richaud<sup>1\*</sup>

1 Laboratoire PIMM, Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS Cnam, HESAM Université, 151 boulevard de l'Hopital, 75013 Paris, France

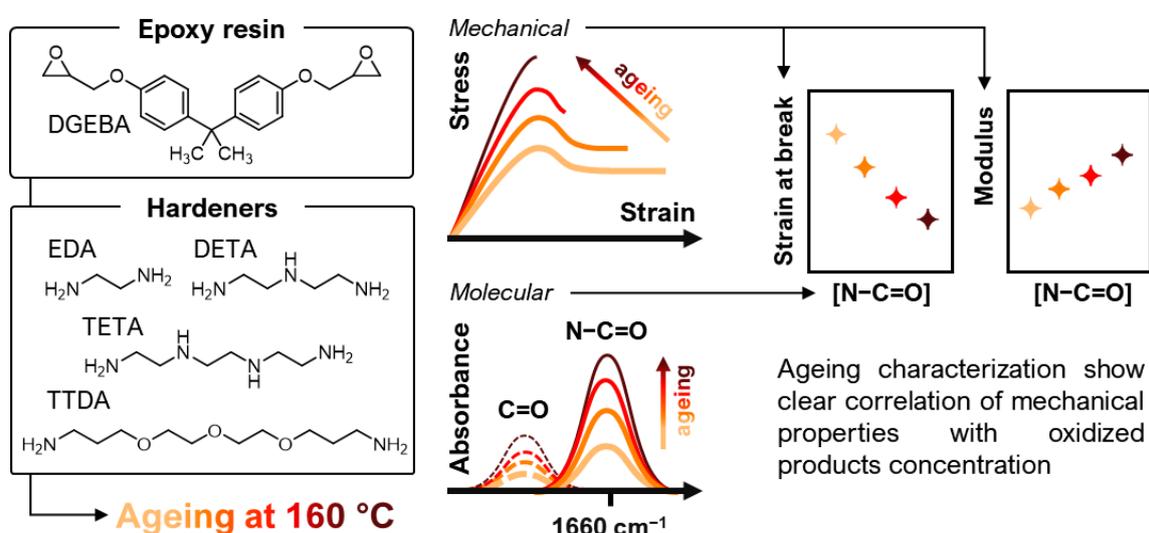
2 Normandy Univ., COBRA UMR 6014 & FR 3038, Université de Rouen, INSA Rouen, CNRS, 1 rue Tesniere 76821 Mont St Aignan Cedex, France.

\* corresponding author: emmanuel.richaud@ensam.eu

### Abstract

This paper illustrates a study of the thermal oxidation of several epoxy amine networks. Oxidation was followed at molecular scale by Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR) and at macromolecular scale by tensile tests. FTIR showed the major formation of amides, while tensile tests showed the progressive increase of elastic modulus, and decrease of ultimate stress and strain, and volumic energy for failure (here assessed from the integral of stress-strain curves). A simple link between chemical tracker and mechanical failure is proposed.

### Graphical abstract



### Keywords

Epoxy-diamine networks; thermal oxidation; embrittlement  
136

### 1. Introduction

Epoxy-amine networks are easily obtained from the condensation reaction between polyglycidyl molecules and amines. The reaction epoxide/amine stoichiometric mixture is easy to perform and gives ideal networks whose properties vary with the flexibility of monomers and their crosslink densities. Epoxy amide networks are thus undoubtedly the most investigated family of thermoset polymers in terms of structure properties relationships<sup>9,10,119</sup>.

From an industrial point of view, they are used in demanding applications where they are submitted to enhanced temperatures and presence of chemicals (oxygen, water...) likely to induce their degradation. Ageing in presence of water is in principle reversible, contrarily to chemical ageing by thermal oxidation where changes of chemical and macromolecular structure are irreversible and lead to the definitive failure of material.

There is already an exhaustive literature about the nature of the chemical trackers of the oxidation of epoxies<sup>61,120-122</sup>. Mechanisms responsible for their formation are in greater part understood and already derived in sophisticated kinetics models predicting the changes of chemical structure<sup>114</sup>.

This fulfills in part the need for predicting lifetime, but there is however still a scientific gap to convert those structural modification into mechanical changes to evaluate the time at which mechanical properties get below a critical level out of the end-user specifications.

The causal chain has already been investigated. Oxidation induces chain scissions and/or crosslinking (depending on the flexibility of segments between crosslinks) and mass loss. It results in glass transition temperature ( $T_g$ ) changes and « anti-plasticization » induced by the destruction of small groups ( $\alpha$ -hydroxypropyl ether) and the loss of sub-glassy mobility<sup>54,115</sup>. This last phenomenon was proposed to be the main cause of embrittlement in epoxies since sub glassy mobility plays a key role in the plasticity of glassy polymers<sup>123</sup>. It is unfortunately tricky to predict the residual sub glassy mobility (expressed by the area under peak of  $\beta$  relaxation) using a kinetic model. In the case of the prediction of mechanical properties of bulky samples using a simulation approach, the input is the « local » mechanical behaviour, which must be easily linked with the oxidation level<sup>84</sup>.

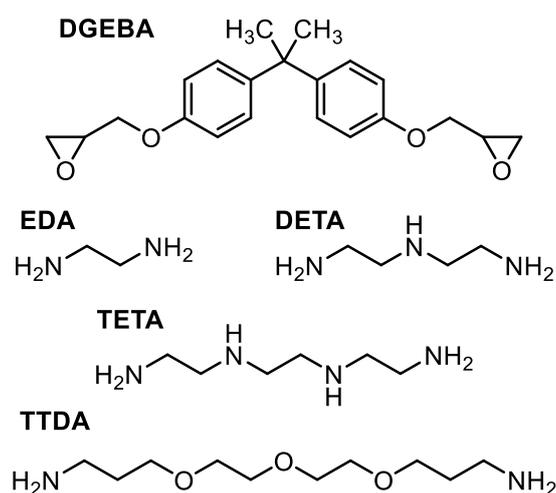
The present paper is therefore aimed at identifying simple structure properties relationships involved in embrittlement, to « link » the output data of kinetics models (oxygen absorption, concentration in oxidation products), with mechanical properties (ultimate stress and strain, toughness and elastic modulus) of several oxidized epoxy amine networks.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Several epoxy-amine thermoset systems made from the same epoxide prepolymer DGEBA were used for this study of their macromolecular properties. D.E.R. 332 (CAS 1675-54-3, with EEW 171-175 g/eq) – was chosen for this purpose as it is made of almost only mono-units of DGEBA, making the length of chains between crosslink more predictable. Networks were cured with three different amine hardeners: diethylenetriamine EDA (CAS 107-15-3), DETA (CAS 11-40-0, with AHEW 20.6 g/eq) and 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine TTDA (CAS 4246-51-9, with AHEW 55.1 g/eq). All these chemical products (with formulas developed in **Figure 66**) were provided by Sigma-Aldrich.

A commercial epoxy resin was also studied. It was obtained by mixing a prepolymer of DGEBA type together with a hardener mixture containing triethylene tetramine mixed with a cycloaliphatic diamine hardener. This industrial epoxy system contains also contains benzylic alcohol used as a plasticizer to improve the processing and the curing<sup>124</sup> in practical conditions typically encountered in Public Works.



**Figure 66** – Chemical formulas of epoxide prepolymer and hardeners used to synthesize the networks.

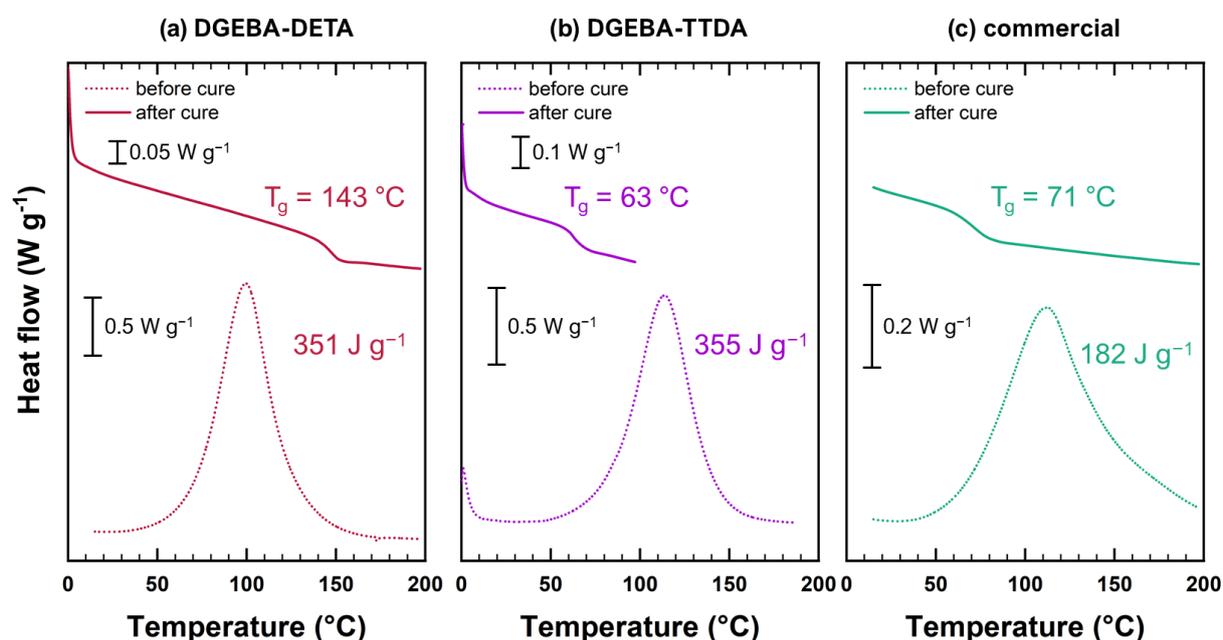
Systems were cured according to the following procedures:

- DGEBA-TTDA was cured for 1 h at 60 °C in heating press and post cured for 3 h in vacuum at 80°C.
- DGEBA-EDA and DGEBA-DETA were cured according to the following experimental procedure. After mixing the prepolymers in stoichiometric proportions (according to the equivalent weights previously listed), the blends were set to thicken for up to 3 h in closed

vials at ambient room temperature (actual time heavily being dependent of the nature and volume of the mixture, and atmospheric conditions). Once they were thick enough, the blends were pressed using a hydropress for 1 h at 50 °C and 1 h at 90 °C. They were then post-cured for 30 min at 170 °C under vacuum.

- commercial epoxy was cured at room temperature (48 h).

Thermograms for uncured and fully cured networks are given in **Figure 67**. Curing parameters are recalled in **Tableau 18**.



**Figure 67** – DSC thermograms before and after cure for epoxy-amine systems under investigation.

No exothermic peak was detected under *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* for unaged samples and the curing process was therefore assumed to be complete. It was carried out using a TA Instruments© DSC Q10 at 10 °C min<sup>-1</sup> with samples of about 15 mg. The same machine was later used to follow glass transition temperatures of aged samples.

**Tableau 18** – Curing parameters of epoxy systems.

|                  | $T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})$ | $T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$ | $\Delta H (\text{J g}^{-1})$ | $T_{\text{g}}^{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$ |
|------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|
| DGEBA-TTDA       | 82                                    | 114                                 | 355                          | 63                                               |
| DGEBA-EDA        | 76                                    | 103                                 | 440                          | 145                                              |
| DGEBA-DETA       | 70                                    | 100                                 | 501                          | 147                                              |
| Commercial epoxy | 66                                    | 112                                 | 182                          | 71                                               |

## 2.2. Exposure conditions

Samples were aged at 80, 120, 160 and 200 °C under air in ventilated ovens (AP60, System Climatic Service).

### 3. Characterization

#### 3.1. Fourier Transform InfraRed spectroscopy

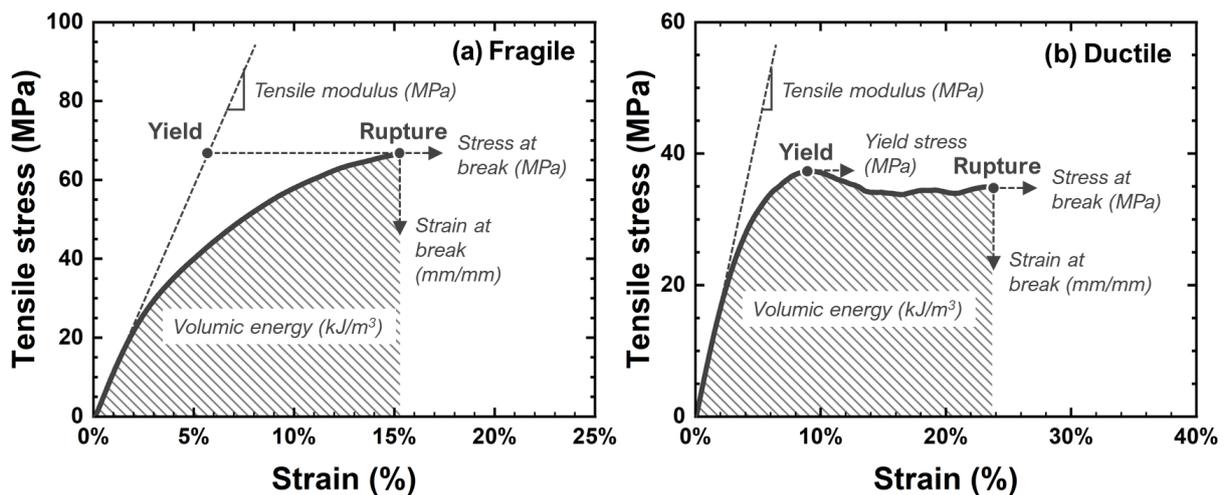
FTIR spectroscopy in transmission mode was carried out using a Frontier spectrophotometer (PerkinElmer) by averaging 8 scans at resolution  $4\text{ cm}^{-1}$  between  $400\text{ cm}^{-1}$  and  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.2. Differential scanning calorimetry

To measure the glass transition of unaged and aged samples, those latter were submitted to the following thermal cycle. After equilibrating at  $100\text{ °C}$  to clear structural ageing relaxation, they were quickly equilibrated at  $0\text{ °C}$  and then heated to  $150\text{ °C}$  at  $10\text{ °C min}^{-1}$  heating ramp. Analyses were done using a DSC Q10 apparatus (TA Instruments) with Aluminium pans and lids under  $50\text{ ml min}^{-1}$  nitrogen flow. Results were analysed using TA Analysis software.

#### 3.3. Mechanical testing

H4-type samples were cut using a cutting die before ageing and tested using an Instron 4301 apparatus in tensile mode equipped with a 100 N force sensor. Tests were carried out at a  $1\text{ mm min}^{-1}$  rate. Properties data were extracted as illustrated in **Figure 3** depending on the observed mechanical behaviour is of fragile or ductile

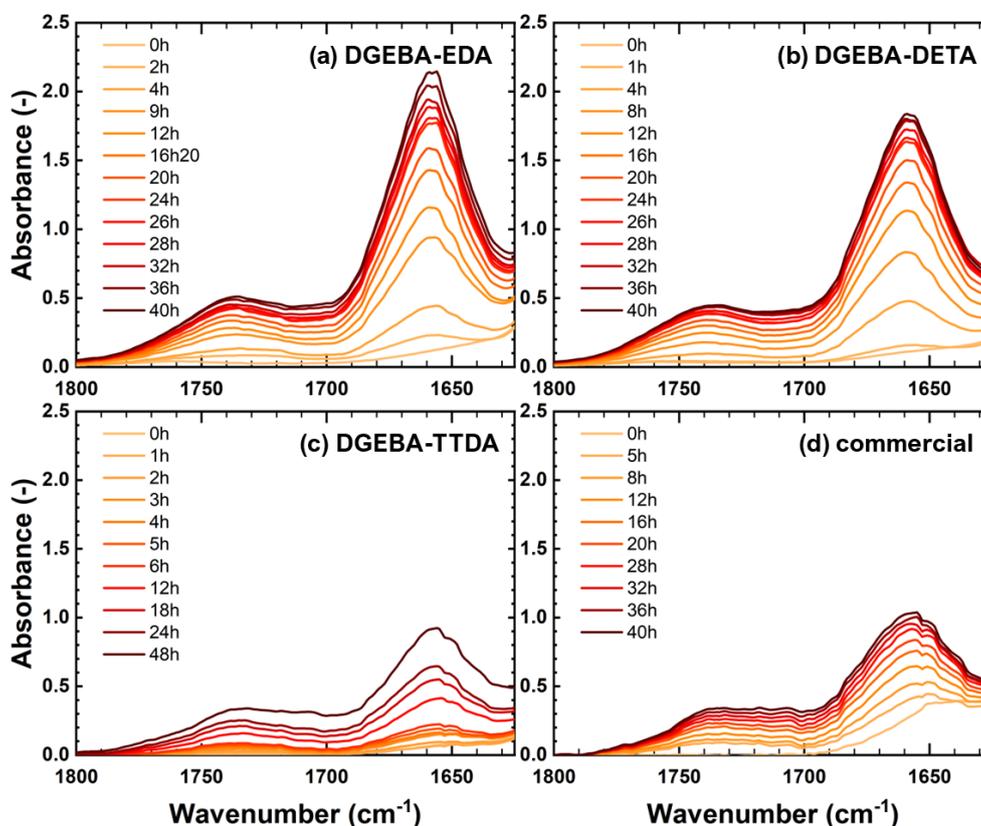


**Figure 68** – Exploitation of stress-strain curves depending on whether observe a **(a)** fragile or **(b)** ductile behaviour.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Accumulation of stable oxidation products

Thermal oxidation results in the appearance of stable products presented in **Figure 4**. They depict the major appearance of amides (characterized by a peak centred around  $1660\text{ cm}^{-1}$ )<sup>61,120</sup>.

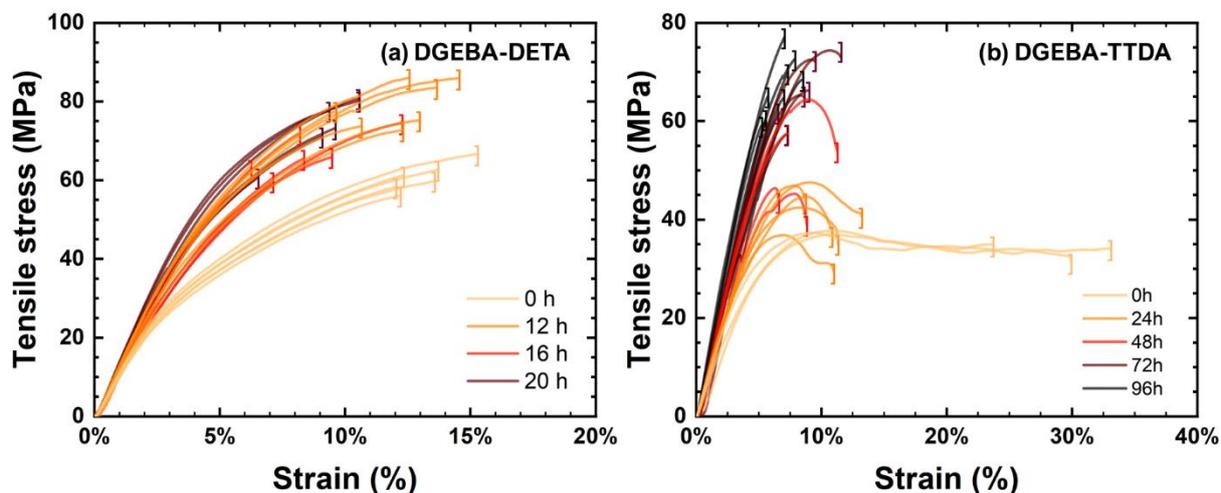


**Figure 69** – FTIR spectra in the carbonyl region for (a) DGEBA-EDA, (b) DGEBA-DETA, (c) DGEBA-TTDA and (d) commercial epoxy aged at  $160^{\circ}\text{C}$  under air.

The band centred at  $1730\text{ cm}^{-1}$  stems from several species, resulting from the oxidation of several groups located either on DGEBA groups or on hardener. In the case of DGEBA-TTDA, it was proposed that the oxidation of ethylene glycol moieties located on hardener side results in esters<sup>125</sup>. In each case, the product absorbing at  $1660\text{ cm}^{-1}$  predominated. It is ascribed to the amide formation formed by the oxidation of methylene at the vicinity of nitrogen atoms (being the crosslink nodes). In the case of DGEBA-EDA and DGEBA-DETA, the methylene hold by hardeners groups would be more sensitive to oxidation than those hold by DGEBA groups, as discussed in **Chapitre 3**.

## 4.2. Changes in mechanical properties

A typical comparison of stress-strain curves for unaged and aged systems is illustrated in **Figure 70**.



**Figure 70** - Typical stress strain curves before and after ageing for **(a)** DGEBA-DETA (fragile behaviour) and for **(b)** DGEBA-TTDA (ductile behaviour).

During oxidation, mechanical properties change as depicted in **Figure 71**:

- Elastic modulus continuously increases.
- Ultimate strain continuously decreases.
- Stress at break first increases with the elastic modulus and then decreases with the strain.
- Energy (“area under the stress-strain curve”) decreases with the ultimate strain.

There are no significant differences between DGEBA-EDA and DGEBA-DETA, presumably because both samples display very close  $T_g$  molecular structure and reactivity (**Chapitre 3**). Despite a much lower  $T_g$ , the industrial epoxy and DGEBA-TTDA also follow the same tendency.

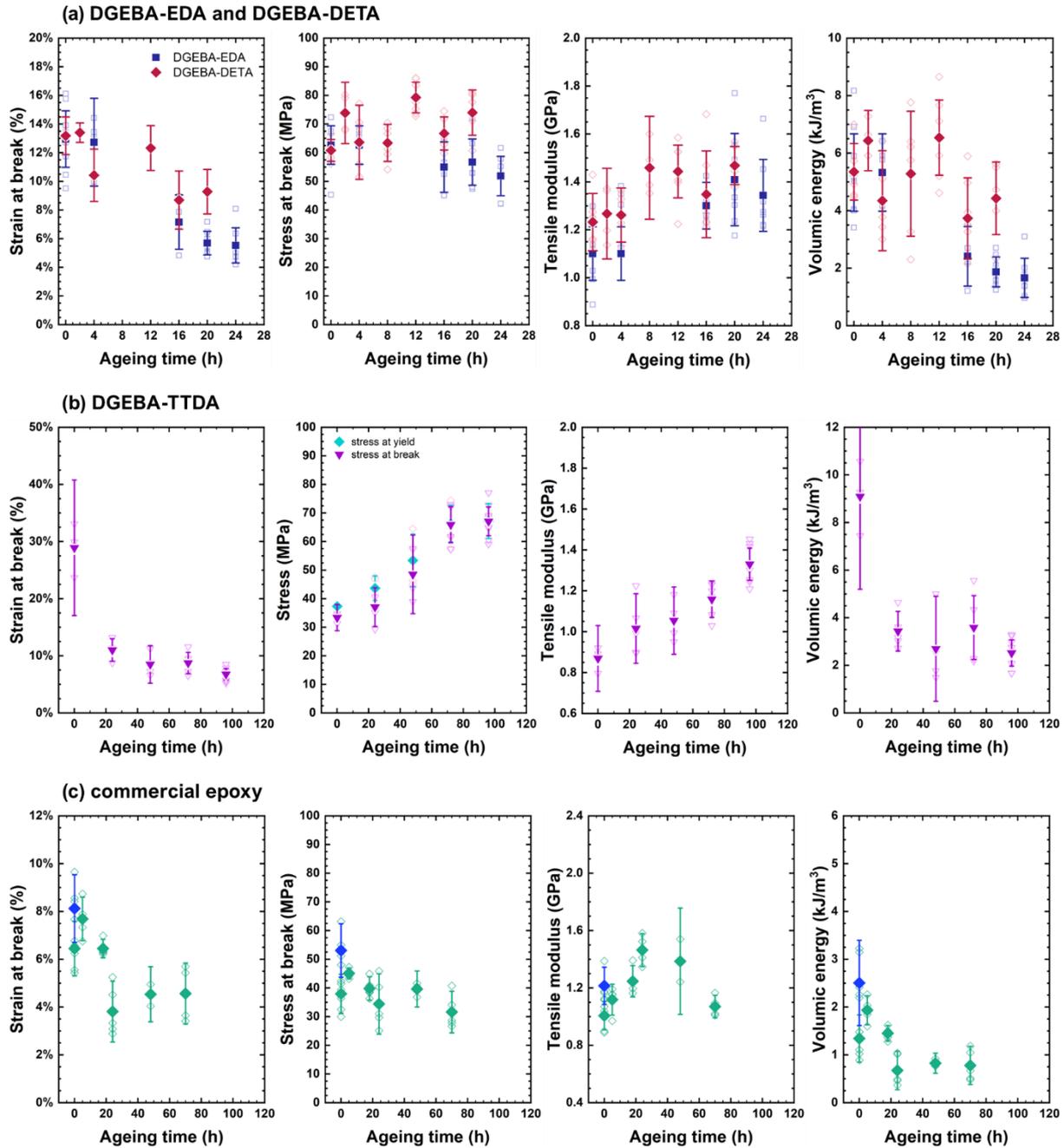
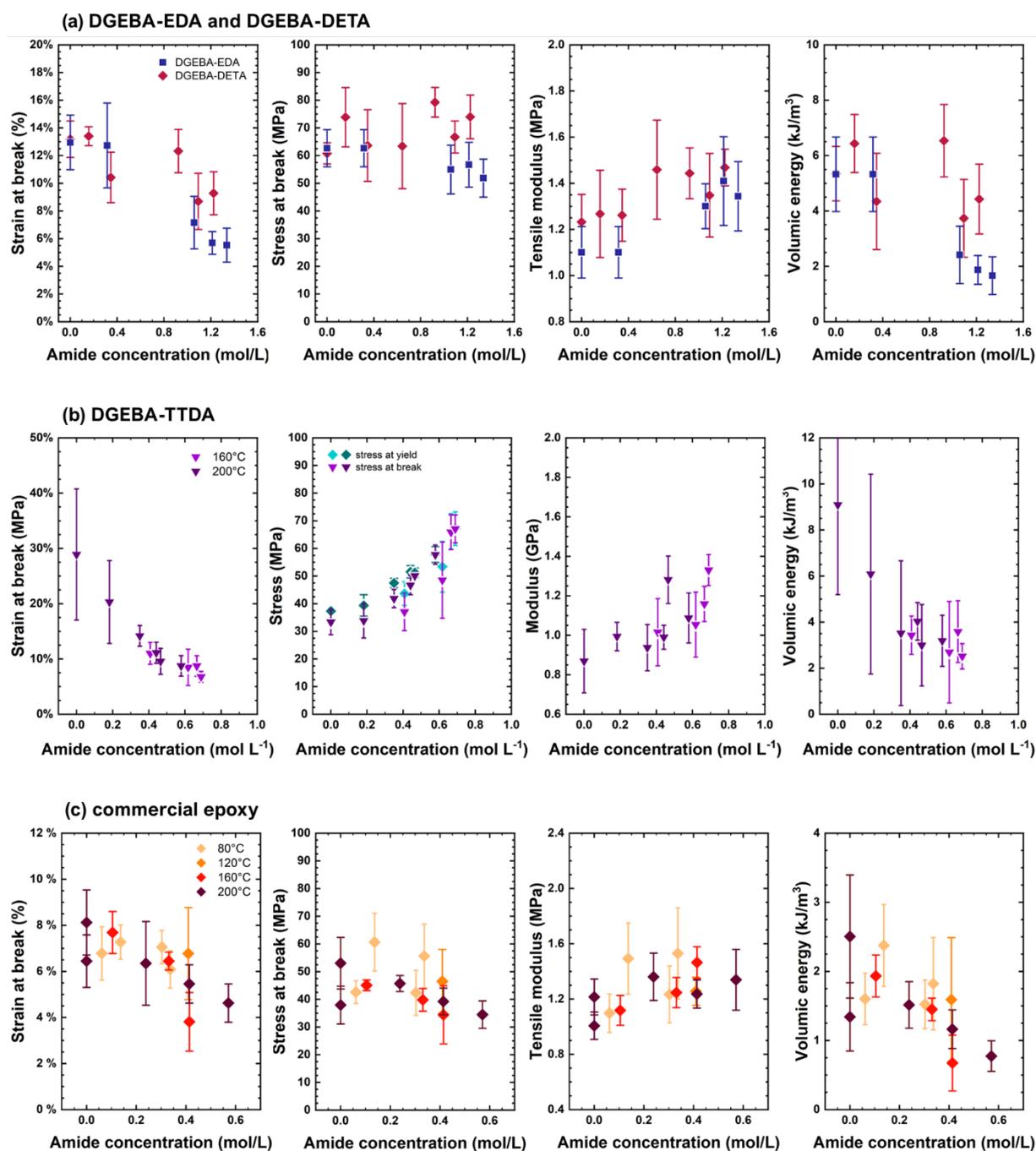


Figure 71 – Changes of mechanical properties versus time for (a) DGEBA-EDA and DGEBA-DETA, (b) DGEBA-TTDA and (c) commercial epoxy.

### 4.3. Correlation between chemical and mechanical changes

The last step is to establish a relationship between the trackers for chemical (here the formation of stable amide groups) and mechanical changes. Results for polypropylene in literature have shown the FTIR band for methyl groups ( $1456\text{ cm}^{-1}$ ) to be correlated with changes in crystallinity, molar mass and micro hardness<sup>126</sup>.

As such, absorbances of amide vibration signals were first converted into concentrations using Beer-Lambert Law, with a molar attenuation coefficient<sup>66</sup> of  $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Those concentration values were then compared to the same four mechanical properties as depicted in **Figure 72**, showing several trends.



**Figure 72** – Structure properties involved in the degradation-induced embrittlement of **(a)** DGEBA-EDA and DGEBA-DETA **(b)** DGEBA-TTDA, and **(c)** commercial epoxy at 4 different temperatures.

Notably, elastic modulus increases with the concentration of amides. The ratio is about  $0.2\text{--}0.3 \text{ GPa L mol}^{-1}$  for model systems and higher in commercial epoxy. This result is

counterintuitive at first as DGEBA-DETA and DGEBA-EDA mainly undergo chain scission<sup>127</sup> (**Chapitre 4**) while DGEBA-TTDA<sup>6</sup> and the commercial epoxy resin mainly undergo crosslinking<sup>128</sup>. The elastic modulus of thermosets (in glassy state) is given by<sup>115,123</sup>:

$$E(T) = E_0 \cdot \left(1 - \alpha \frac{T}{T_g}\right) - \sum_i \Delta E_i, \quad (\text{Équation 22})$$

where  $E_0$  depends on the cohesive energy<sup>129</sup>,  $\alpha$  expresses the thermal expansion effect and  $\Delta E_i$  correspond to the drop corresponding to the activation of a sub-glassy mobility. In the case of epoxies the main relaxation is the  $\beta$  relaxation, so that, between  $T_g$  and  $T_\beta$ :

$$E(T) = E_0 \cdot \left(1 - \alpha \frac{T}{T_g}\right) - \Delta E_\beta \quad (\text{Équation 23})$$

$T_g$  changes (induced either by chain scission or crosslinking) have a minor effect on elastic modulus compared to the effect of mobility on  $\Delta E_\beta$  (about 1 GPa). The consumption of small groups responsible for sub-glass mobility therefore induces an increase of the modulus.

To go further, let us assume that the amplitude of the  $\beta$  relaxation is directly proportional to the (residual) concentration of hydroxypropyl ether groups (denoted [HPE] in the following) which can easily be estimated by the constitutive repetitive unit structure:

$$\begin{aligned} \Delta E_\beta &= \Delta E_{\beta 0} \cdot \frac{[HPE]}{[HPE]_0} \\ &= \Delta E_{\beta 0} \cdot \frac{[HPE]_0 - [amide]}{[HPE]_0} \end{aligned} \quad (\text{Équation 24})$$

**Tableau 19** – Description of repetitive units in model epoxy-amine systems.

|                   | $M_{UCR}$ (g mol <sup>-1</sup> ) | HPE groups / UCR | $[HPE]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|
| <b>DGEBA TTDA</b> | 904                              | 4                | ~ 5.3                            |
| <b>DGEBA EDA</b>  | 744                              | 4                | ~ 6.8                            |
| <b>DGEBA DETA</b> | 904                              | 5                | ~ 6.6                            |

According to **Tableau 19**, one see that  $\Delta E_{\beta 0} / [HPE]_0$  is of about 1 GPa, which is a reasonable order of magnitude.

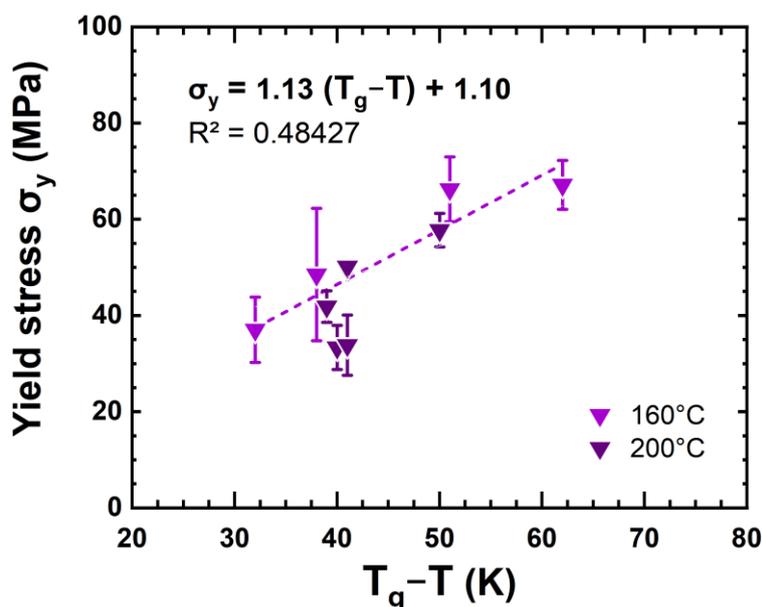
In the specific case of DGEBA-TTDA, a yield stress is observed. It increases regularly during ageing. This trend is straightforward to discuss since yield stress is linked to glass transition according to Kambour's law<sup>130</sup>:

$$\sigma_y = C(T_g - T) + \sigma_{y_0} \quad (\text{Équation 25})$$

Comparison between yield stress and  $T_g$  for aged DGEBA-TTDA is given in **Figure 73**. Very approximate linear correlation can be established, in line with comparable equations found in literature (especially with a slope C close to 1)<sup>131,132</sup>. It is however difficult, at this stage to establish a direct link with amide concentration since ageing can lead to chain scission or crosslinking<sup>6</sup>.

A trend is observed for the ultimate strain and energy as they decrease almost linearly with amide content. It is worth highlighting that a drop of 50 % of initial elongation at break is observed only at high concentration of amides (typically more than 0.25 mol L<sup>-1</sup> for DGEBA-TTDA and up to 1 mol L<sup>-1</sup> for DGEBA-EDA and DGEBA-DETA) unlike polyolefins where it is obtained at lower degrees of oxidation (typically [carbonyls] < 0.1 mol L<sup>-1</sup>)<sup>133,134</sup>.

Studies in the literature have shown similar behaviour (DGEBA-IPDA loses 50% of elongation at break<sup>125</sup> for [amides] ~ 0.6 mol L<sup>-1</sup> with [HEP]<sub>0</sub> ~ 4.7 mol L<sup>-1</sup>). A perfect understanding of chemistry up to high conversion levels is needed to establish a reliable kinetic model for predicting embrittlement. From an applied point of view, the value of this “critical” amide concentration can be commented regarding the initial hydroxypropyl ether groups concentration: it corresponds to about 10 % of its initial concentration.



**Figure 73** – Stress at yield vs glass transition and carbonyl concentration for DGEBA-TTDA.

Data obtained for the commercial epoxy at several temperatures from 80 to 200°C (**Figure 72b**) overlap reasonably. It suggests that oxidation embrittlement can be measured through accelerated ageing at higher temperatures and extrapolated to service temperature. It also means that the development of a kinetic model predicting chemical changes in accelerated conditions can be used for predicting lifetime of epoxy parts.

### 5. Conclusions

Model epoxy-amine networks made of DGEBA cured with either trioxa-tridecanediamine, ethylene diamine or diethylene triamine, and commercial systems made of DGEBA, triethylene tetramine and a cycloaliphatic polyamine hardener have been synthesized. They were submitted to thermal ageing at various temperatures (160°C for model systems and from 80 to 200 °C for the commercial one).

At the molecular scale, despite differences in chemical structure, all networks were shown to undergo oxidation with the predominant formation of amides as stable chemical trackers.

At the macroscopic scale, mechanical properties were followed by classical stress-strain curves in tensile mode. Elastic modulus increases mainly to the previously documented effect of anti-plasticization associated to the destruction of small groups responsible for sub-glass mobility. Elongation at break and energy (area under stress-strain curves) progressively decrease.

A correlation between chemical trackers and mechanical parameters was established, and a common trend was observed for all systems under investigation. Building a kinetic model for the prediction of the degradation at service temperature becomes possible by extrapolating data obtained with accelerated ageing at high temperatures.

### Acknowledgements

The Agence Nationale de la Recherche is gratefully acknowledged for funding the project ANR DUREVE (18-CE-0028, 2019-2022).





## Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était la caractérisation de la durabilité de réseaux époxy-amines soumis à la thermo-oxydation par approches théoriques et expérimentales. Au cours de cette étude, une vaste campagne de vieillissements accélérés à différentes températures a été mise en place, suivie de caractérisations multi-échelles de l'évolution de la structure et des propriétés des matériaux étudiés. Dans ce cadre, ont été choisis des polymères thermodurcissables quasiment identiques par leur construction moléculaire, pour pouvoir se concentrer sur la sélectivité des réactions d'oxydation non pas sur le matériau dans son ensemble, mais sur les sites oxydables eux-mêmes.

Pour identifier précisément les sites sensibles de la structure moléculaire du réseau et comprendre leur évolution au cours du vieillissement, trois systèmes binaires à base de DGEBA et de durcisseurs de la famille des éthylamines (comprendre ici des segments éthyles  $-C_2H_4-$  séparés par des atomes d'azote) ont été choisis. Les structures moléculaires de ces trois durcisseurs (avec un nombre de segments éthyles croissant) sont quasiment identiques, avec une très légère variation des proportions en sites  $-CH_2-$  oxydables : éthylamine (EDA)  $H_2N-C_2H_4-NH_2$ , diéthyltriamine (DETA)  $H_2N-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$  et triéthyltétramine (TETA)  $H_2N-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$ . L'observation d'un vieillissement différencié de ces trois réseaux, désignés DGEBA-EDA, DGEBA-DETA et DGEBA-TETA, devrait alors nécessairement venir de ces différences en proportions.

**Un protocole pointilleux a été optimisé pour permettre la mise en forme complexe des époxy-amines à partir de précurseurs simples et obtenir des réseaux thermodurcissables modèles idéaux à l'état neuf.**

Industriellement, la formulation du mélange résine-durcisseur permet généralement une bonne cuisson des réseaux thermodurcissables par un choix de durcisseurs adéquat et l'introduction d'additifs (notamment plastifiants). La mise en forme des systèmes binaires modèles choisis pour cette étude a quant à lui été particulièrement exigeante. Ce protocole a été décrit plus en détail dans le **Chapitre 2**. Pour pouvoir caractériser le vieillissement en s'affranchissant des phénomènes de post-cuisson et autres réactions secondaires, il est d'abord nécessaire de réaliser des réseaux thermodurcissables parfaits, à savoir que toutes les fonctions chimiques des précurseurs doivent avoir réagi, ne laissant aucune place à une éventuelle post-cuisson lors des montées en température. Un protocole expérimental particulièrement méticuleux a ainsi été développé, à la suite d'études préliminaires de la cuisson des réseaux, ou ultérieurement en observant les effets d'une « sous-cuisson » sur les résultats de vieillissements obtenus.

Pour réaliser la mise en forme des éprouvettes thermodurcissables, il faut s'assurer que la « pré-réticulation » est correctement réalisée. Une des observations majeures fut l'instabilité remarquable du mélange initial. Mélanger en proportions stœchiométriques n'est pas suffisant, il faut également prendre en considération les conditions dans lesquelles le mélange réagit : volume utilisé (réaction exothermique qui a tendance à s'emballer), conditions atmosphériques (10 °C en hiver, 35 °C en été) ainsi que le contenant utilisé (flacon fermé pour empêcher l'évaporation éventuelle des précurseurs).

L'attention toute particulière donnée à la mise en œuvre de systèmes modèles ne constitue pas le cœur de cette étude, mais a néanmoins permis de s'assurer de la fiabilité des résultats de vieillissements obtenus. On pourra typiquement citer comme exemple la mesure de la  $T_g$ . Conformément aux protocoles et données que l'on peut trouver dans la littérature, la transition vitreuse du système DGEBA-EDA avait initialement été identifiée vers 70 °C ce qui paraissait convenable, avant d'être mesurée vers 140 °C (s'alignant ainsi sur les  $T_g$  des deux autres réseaux), après l'utilisation d'un protocole plus strict.

**On a observé l'accumulation de groupements chimiques oxydés au cours du vieillissement, et plus particulièrement d'amides  $-N-C=O$  qui sont le produit (très) majoritaire de l'oxydation. Les cinétiques d'oxydation sont similaires pour les trois réseaux et se différencient plus la température de vieillissement est basse.**

Les matériaux parfaitement mis en forme ont ainsi permis de se concentrer sur l'étude de la thermo-oxydation et de ses effets sur la structure et les propriétés des matériaux. Ces derniers étant thermodurcissables, donc infusibles et insolubles, la seule technique de caractérisation qui a pu être mise efficacement en place pour l'étude des changements moléculaires est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les principaux résultats obtenus ont été décrits dans le **Chapitre 3**. L'étude a ainsi permis de montrer, pour les trois systèmes modèles et à toutes les températures de vieillissement choisies (de 80 °C à 160 °C), la formation majoritaire de groupements amides  $N-C=O$  par l'augmentation graduelle d'un signal caractéristique à  $1660\text{ cm}^{-1}$ .

Ces résultats déjà présents dans la littérature ont néanmoins permis de confirmer la pertinence de cette étude : on observe des résultats similaires pour les trois réseaux avec une légère variation au niveau cinétique. Aux cinq températures d'essai (pour lesquelles on observe par ailleurs un mécanisme de thermo-oxydation pur, à savoir sans thermolyse), les courbes de concentrations calculées mettent en évidence un processus exponentiel sans période d'induction significative. On observe par ailleurs une différence de vitesses d'oxydation entre les trois systèmes, bien plus importante à basse température, indiquant une certaine sélectivité d'une partie du mécanisme d'oxydation.

**On a observé la disparition d'un signal IRTF caractéristique d'un groupement chimique de type  $\text{N-CH}_2\text{-}$  qui semble correspondre plus particulièrement aux groupements  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$  du côté « durcisseur ».**

Parallèlement, la caractérisation par IRTF a permis de montrer la diminution drastique avec le temps d'un signal convolué dans la gamme en nombres d'onde des groupements  $\text{-CH}_2\text{-}$  et  $\text{-CH}_3$ , centrés autour de  $2830\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse croisée avec les spectres IRTF d'autres réseaux époxy-amines neufs semble indiquer que cette contribution est caractéristique d'un des modes de vibration (élongation de la liaison C-H) des groupements  $\text{-N-CH}_2\text{-}$  du côté « durcisseur » du réseau. En conséquence, la disparition évidente du signal associé semble pointer une oxydabilité préférentielle de ce site.

Les changements significatifs de l'environnement chimique au cours du vieillissement ne permettent cependant pas de complètement confirmer ces hypothèses. On suppose en effet que la formation d'un groupement amide  $\text{-N-C=O-CH}_2\text{-N-}$  implique une modification suffisamment significative de l'environnement du  $\text{-CH}_2\text{-}$  voisin pour que la contribution de ce dernier n'apparaisse plus dans le signal à  $2830\text{ cm}^{-1}$ . De la même façon, il semble que la formation d'un groupement amide  $\text{-CHOH-C=O-N-CH}_2\text{-}$ , du côté « époxy » cette fois-ci, altère également ce signal. Ainsi, on observerait non seulement la consommation directe mais aussi la modification des fonctions voisines aux groupements  $\text{-N-CH}_2\text{-}$  par la disparition de ce pic.

Cette étude a permis de mettre en évidence une corrélation linéaire significative entre l'absorbance de ce pic caractéristique (à  $2830\text{ cm}^{-1}$ ) et celui des amides (à  $1660\text{ cm}^{-1}$ ). Comme ceci est observé pour les trois systèmes binaires étudiés et à toutes les températures d'essai (et ce même si on observe une sélectivité exacerbée à basse température), il semblerait qu'un seul chemin réactionnel soit véritablement prédominant au cours de l'oxydation, ce qui ouvrirait la voie au développement d'un modèle cinétique simplifié.

Plus spécifiquement, la modélisation cinétique du mécanisme d'oxydation, telle qu'elle est abordée par la communauté des polyméristes, est souvent nourrie de calculs et d'observations semi-empiriques obtenus par des mesures expérimentales indirectes. L'une des réactions de propagation du mécanisme, permettant notamment la restitution des hydroperoxydes « initiateurs » de l'oxydation ( $\text{POO}^* + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \text{P}^*$ ), est souvent estimée grâce à une loi semi-empirique reliant la constante de vitesse et l'enthalpie d'activation de la réaction à l'enthalpie de dissociation (BDE) de la liaison C-H de l'hydrogène alors arraché.

**Les enthalpies de dissociation des liaisons C-H des sites oxydables d'intérêt pour l'étude ont été estimées grâce à un outil de *machine-learning*, corrigé par des calculs quantiques CBS-QB3. Les liaisons C-H du groupement  $\text{N-CH}_2\text{-}$  du**

côté « durcisseur » présentent une enthalpie de dissociation (BDE) bien plus faible que celles du côté « époxy », et donc devraient être plus susceptibles de réagir pendant l'une des étapes de propagation du mécanisme d'oxydation.

Le problème revient maintenant à choisir une valeur pour cette BDE qui est, dans la littérature, régulièrement estimée à partir des valeurs tabulées obtenues sur de très petites molécules répliquant plus ou moins bien la structure chimique du polymère étudié. Pour répondre à ces problématiques, nous avons choisi d'adopter une approche plus théorique de la réactivité des époxy-amines (**Chapitre 3**). Pour cela, des molécules représentatives ont été construites à partir de l'unité constitutive répétitive du réseau (UCR), présentant assez basiquement les segments originaires des précurseurs « résine époxyde » et « durcisseur ».

Pour simplifier cette approche, nous avons alors choisi d'utiliser un outil de prédiction dénommé ALFABET<sup>109,110</sup> (accessible sur <https://bde.ml.nrel.gov/>) permettant l'estimation de la BDE de n'importe quelle liaison non-cyclique de molécules organiques à base de C, H, O ou N, basé sur une méthodologie de type *machine-learning*. Après correction des résultats obtenus pour les liaisons C–H de carbones secondaires ou tertiaires de molécules très simples (en calculant les mêmes BDE avec la méthode composite CBS-QB3), on obtient pour les UCR des trois réseaux, les BDE des liaisons C–H des sites oxydables, et plus particulièrement sur les sites oxydables susceptibles de former des amides. Ainsi on observe une BDE d'environ 395 kJ.mol<sup>-1</sup> pour les sites du côté « époxy » –CHOH–CH<sub>2</sub>–N– et d'environ 380 kJ.mol<sup>-1</sup> pour les sites du côté « durcisseur ». En utilisant la loi semi-empirique développée par Korcek et al., on obtient ainsi des constantes de vitesse (à 30 °C) de 3,3 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour le N–CH<sub>2</sub>– « époxy » et 1,7 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour le N–CH<sub>2</sub>– « durcisseur ».

Une telle différence plaide en faveur d'une oxydation favorisée du côté durcisseur plutôt qu'une co-oxydation des deux sites formant des groupements amides. Nous mentionnons enfin un dernier point suffisamment intéressant peut être soulevé : l'oxydation de n'importe lequel des deux types de sites entraîne la diminution de la BDE de 5–10 kJ.mol<sup>-1</sup> du site N–CH<sub>2</sub>– voisin quand il s'agit de l'oxydation d'un N–CH<sub>2</sub>– « durcisseur » ou d'un des sites N–CH<sub>2</sub>– du segment durcisseur voisin quand il s'agit de l'oxydation d'un N–CH<sub>2</sub>– « époxy », ce qui permet d'amplifier le processus : les liaisons restantes s'affaiblissent à mesure que les précédentes sont oxydées, augmentant donc la vitesse de dégradation.

En complément de l'étude de la réactivité du réseau par rapport à l'oxydation a été entreprise une analyse de sa mobilité, ou plutôt de ses mobilités, et de leur évolution avec le vieillissement thermo-oxydant. Cette idée est originellement née de la combinaison de deux considérations qualitatives participant à la conception d'une étude multi-échelle du vieillissement :

- la réactivité des radicaux lors de réactions de terminaison « en cage » doit dépendre de la mobilité des chaînes les portant ;
- et la mobilité de groupements chimiques locaux exacerbée au cours du vieillissement doit avoir une influence sur les propriétés en rupture du matériau (une étude précédente<sup>54</sup> présentait en particulier une corrélation entre l'intensité de la relaxation sous-vitreuse et l'allongement à rupture).

Au cours du vieillissement, on a ainsi observé une diminution de la  $T_g$  des réseaux étudiés, indiquant la prévalence d'un mécanisme de coupures de chaînes pendant l'oxydation (plutôt que de réticulations). Ces observations constatées par DSC ont pu être corroborées par la diminution du module caoutchoutique du matériau au cours du vieillissement, tel qu'il est mesuré par analyse dynamique mécanique (DMA). Alors que les soudures du réseau sont issues de réactions de terminaison biradicalaires au cours de l'oxydation ( $P^\bullet + P^\bullet \rightarrow PP$  et  $POO^\bullet + P^\bullet \rightarrow POOP$ ), les coupures sont quant à elles issues d'une seule réaction dans le mécanisme choisi : la  $\beta$ -scission ( $PO^\bullet \rightarrow P=O + P^\bullet + H_2O$ ). Cette réaction permet, à partir d'un radical  $PO^\bullet$ , de former non seulement un groupement oxydé stable (et donc mesurable par IRTF) mais également de continuer l'oxydation par la formation d'un radical  $P^\bullet$ .

L'étude par DMA a également permis de mieux appréhender les différentes relaxations des réseaux et leur évolution avec le vieillissement. Les résultats obtenus ont permis la rédaction d'un article scientifique, décrit dans le **Chapitre 4**. L'étude a ainsi permis d'identifier pour nos réseaux la relaxation  $\alpha$ , manifestation mécanique de la transition vitreuse, mais également deux relaxations sous-vitreuses  $\beta$  et  $\beta'$ .

**Les relaxations mécaniques des réseaux époxy-amines ont été caractérisées par DMA. L'intensité de la relaxation sous-vitreuse  $\beta$  augmente avec le vieillissement indiquant une augmentation des mouvements moléculaires associés. Une deuxième relaxation sous-vitreuse  $\beta'$ , dont l'origine est toujours inconnue, diminue rapidement avec le vieillissement.**

La relaxation  $\beta$ , s'étalant de  $-100$  °C à  $50$  °C, est caractéristique des mouvements locaux de segments moléculaires hydroxypropyléthers  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ , que l'on retrouve dans les réseaux au sein des portions « époxy ». On semble observer au cours du vieillissement l'intensification de cette mobilité, plus évidemment en suivant la mesure du module de perte. La « libération » de ces mouvements pourrait alors signifier que les scissions de chaînes sont localisées dans le réseau et permettent la formation de chaînes plus longues, et une augmentation du volume libre local autour de ces segments moléculaires.

On observe par ailleurs une deuxième relaxation sous-vitreuse, que l'on désigne par  $\beta'$ , entre 0 °C et 100 °C. Cette relaxation n'est cependant véritablement présente que dans les réseaux DGEBA-DETA et DGEBA-TETA, ce qui pourrait indiquer qu'elle n'est pas caractéristique d'un seul segment moléculaire isolé mais issue de la coopération de segments proches, comme les segments éthyles  $-C_2H_4-$  localisés autour des atomes d'azotes centraux des portions « durcisseur ». La caractérisation du réseau DGEBA-TETA neuf par spectroscopie diélectrique (DRS) réalisée lors de la thèse de Blandine Quélénnec<sup>135</sup> au sein du laboratoire GPM n'ont par ailleurs pas permis de mettre en évidence une telle relaxation, semblant confirmer qu'il s'agirait de mobilités de segments aliphatiques non polaires (même si on soulignera que les deux relaxations sous-vitreuses « fusionnent » rapidement avec l'augmentation de la fréquence de sollicitation). La relaxation  $\beta'$  disparaît aussi très rapidement avec le vieillissement.

Enfin la relaxation  $\alpha$  a pu être caractérisée sur les différents réseaux, mais la température de vieillissement choisie (160 °C) et les contraintes expérimentales de la technique choisie n'ont pas permis de correctement quantifier l'évolution de sa température caractéristique au cours du temps. L'étendue des résultats expérimentaux obtenus ne permet pas ainsi de complètement confirmer nos hypothèses et nécessiterait l'appui d'autres techniques expérimentales (la RMN du solide par exemple) mettant plus clairement en évidence la localisation préférentielle des scissions des chaînes.

D'un point de vue plus « pratique », la caractérisation des polymères par vieillissements accélérés permet de déterminer les effets de l'oxydation sur les propriétés d'usage du matériau, et de corrélérer l'évolution de ses propriétés avec celle de la structure moléculaire. La prédiction des propriétés du matériau vieilli passe alors par une « simple » prédiction de l'avancement de l'oxydation (par la mesure de l'absorbance du signal correspondant aux groupements oxydés par exemple).

**Le suivi des propriétés mécaniques des matériaux vieillis a été réalisé par traction uniaxiale. On observe un comportement prévisible : diminution de l'allongement à rupture accompagné d'une augmentation du module. Une corrélation entre oxydation de la structure moléculaire et propriétés mécaniques a été mise en évidence.**

Pour comprendre et suivre l'évolution de la tenue mécanique des matériaux avec l'oxydation, des essais de traction quasi-statique uniaxiale ont été mis en place pour caractériser les propriétés élastiques (module) et de rupture (allongement à rupture) des époxy-amines étudiés.

À l'état neuf, les réseaux thermodurcissables DGEBA-EDA, DGEBA-DETA et DGEBA-TETA sont rigides et fragiles. Aucun seuil d'écoulement n'est véritablement détecté et on mesure des modules apparents de l'ordre de 1-2 GPa. Au cours du vieillissement oxydant, l'allongement à rupture

diminue alors que le module et donc la contrainte à rupture augmentent. Les éprouvettes de traction demandant une reproductibilité de mise en forme irréprochable, les essais mécaniques ont difficilement abouti pour les réseaux étudiés. De ce fait, la comparaison avec des matériaux industriels fournis par les partenaires de l'ANR qui présentent un comportement mécanique similaire a été réalisée. De 80 °C à 200 °C, les observations sont similaires : diminution de l'allongement à rupture accompagné d'une augmentation du module.

La superposition des résultats obtenus à différentes températures a permis de montrer une forte corrélation entre concentration en amides mesurés par IRTF à  $1660\text{ cm}^{-1}$  et propriétés mécaniques (allongement et contrainte à rupture, module, énergie volumique). La mise en place d'un modèle mécanique du comportement des matériaux présentant un gradient d'oxydation en surface est alors envisageable pour avoir accès au comportement mécanique local, qui pourra ensuite être homogénéisé par des approches en éléments finis.

Pour finir, cette thèse a permis de mettre en évidence la grande ambition (mais aussi la nécessité) de la mise en place d'une étude multi-échelle de l'oxydation, avec quelques réserves sur la profondeur des résultats obtenus. L'abondance de phénomènes chimiques et physiques différents, et leur interdépendance, que subissent des matériaux parfaitement amorphes (sans morphologie donc), souligne déjà la complexité d'une telle démarche pour la compréhension de chacun des phénomènes séparément. La réactivité des époxy-amines à l'oxydation est complètement différente d'un réseau à l'autre dès lors que la structure moléculaire des précurseurs choisis est différente. Considérer la cinétique de l'oxydation des polymères famille par famille est illusoire et nécessite un véritable approfondissement au cas-par-cas des réactions uniques et simultanées qu'observe la structure moléculaire du réseau.

Pour cela, l'utilisation d'une approche plus théorique permet d'isoler chaque réaction et d'acquérir une meilleure estimation de leur cinétique et donc de leur prépondérance dans le mécanisme global. Pour comprendre exhaustivement l'oxydation des polymères, la confrontation des méthodologies utilisées par les plusieurs communautés scientifiques traitant le sujet est nécessaire, et la collaboration entre polyméristes et chimistes théoriciens n'est qu'encouragée.

Cette thèse n'a finalement permis que d'aborder les prémices d'une approche théorique par le calcul des BDE. La méthodologie déployée a alors nécessité l'utilisation d'un outil à l'efficacité remarquable par sa simplicité, et les calculs quantiques ont permis de réaliser un modèle représentatif pour l'estimation de ces énergies. Pour poursuivre ces travaux, la simulation des réactions (et plus particulièrement la détermination des états de transition) par des approches de type DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) ou multi-échelles (de type QM/MM) avec des molécules représentatives est à sérieusement envisager. La méthodologie employée pourra par

ailleurs permettre de confronter les lois semi-empiriques jusqu'alors utilisées (en répliquant les mêmes réactions) aux calculs et potentiellement redéfinir des lois équivalentes purement théoriques.

L'un des questionnements les plus importants soulevés pendant cette thèse a par ailleurs été la compétition entre les réactions radicalaires avec  $PO^*$  suivant la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes  $POOH$  : est-ce que  $PO^*$  va alors réagir avec le radical  $HO^*$  également libéré par réaction bimoléculaire et terminer l'oxydation, ou former un nouveau radical pour continuer l'oxydation par  $\beta$ -scission unimoléculaire ? Les deux chemins réactionnels permettant la formation de  $P=O$ , il est difficile de déterminer expérimentalement un chemin préférentiel. Les calculs théoriques permettraient ainsi de comprendre et de juger la validité de ces réactions pour leur prise en compte dans un modèle cinétique.

L'utilisation de matériaux thermodurcissables infusibles et insolubles a également limité les moyens expérimentaux déployables pour la caractérisation de la structure moléculaire au sein du laboratoire, et quelques alternatives peuvent alors être imaginées. Par la synthèse de molécules solubles à partir de 1,2-époxy-3-phénoxypropane (comprendre ici une « demi-DGEBA » ne présentant qu'un seul cycle époxyde réactif) et des mêmes durcisseurs aminés, puis la caractérisation de son oxydation, la sélectivité de la réaction d'oxydation par rapport à la structure molécule pourrait alors être plus simple à caractériser. Plusieurs techniques expérimentales deviennent alors envisageables : ATG-MS (pour l'analyse des produits de dégradation volatils), spectroscopie RMN (permettant une meilleure compréhension de l'environnement chimique des groupements modifiés par le vieillissement). Cette dernière peut s'utiliser aussi bien en phase liquide pour étudier les oligomères modèles et en phase solide pour les polymères réels. Une collaboration avec le laboratoire COBRA (équipe du Pr. H. Oulyadi) a d'ailleurs été initiée sur cette thématique.

Enfin, la caractérisation de l'évolution des propriétés du réseau nécessite un véritable approfondissement au niveau macromoléculaire. En particulier, la mise en évidence de plusieurs relaxations sous-vitreuses dans les réseaux souligne que cette étude mériterait d'être approfondie sur d'autres systèmes époxy-amines variant par leur structure et leur densité de réticulation.





## Bibliographie

- (1) Matějka, L. Amine Cured Epoxide Networks: Formation, Structure, and Properties. *Macromolecules* **2000**, *33* (10), 3611–3619. <https://doi.org/10.1021/ma991831w>.
- (2) Miller, D. R.; Macosko, C. W. Substitution Effects in Property Relations for Stepwise Polyfunctional Polymerization. **1980**, 1063–1069.
- (3) Matějka, L.; Dušek, K. Mechanism and Kinetics of Curing of Epoxides Based on Diglycidylamine with Aromatic Amines. 1. The Reaction of Diglycidylaniline with Secondary Amines. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2902–2910. <https://doi.org/10.1021/ma00197a005>.
- (4) Schmid, E. D. Mechanical and Thermal Properties of Microchannel Insulating Foams Comprising a Multifunctional Epoxy / Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposite. **2020**, *5* (July), 5030–5042. <https://doi.org/10.1002/pc.25772>.
- (5) Sýkora, V. ; Špaček, V. ; Dobáš, I. Epoxy Resin Based on 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfone. I. Synthesis and Reaction Kinetics with 4,4'-Diaminodiphenylmethane and 4,4'-Diaminodiphenylsulfone. *Appl. Polym.* **1994**, *54* (10), 1463–1467. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070541010>.
- (6) Ernault, E.; Richaud, E.; Fayolle, B. Thermal-Oxidation of Epoxy/Amine Followed by Glass Transition Temperature Changes. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *138*, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.013>.
- (7) Ramsdale-capper, R.; Foreman, J. P. Internal Antiplasticisation in Highly Crosslinked Amine Cured Multifunctional Epoxy Resins. *Polymer (Guildf)*. **2018**, *146*, 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.048>.
- (8) May, C. A.; Tanaka, Y. *Epoxy Resins. Chemistry and Technology*; May, C., Tanaka, T., Eds.; Marcel Dekker, Inc., 1973.
- (9) Bellenger, V.; Verdu, J.; Morel, E. Effect of Structure on Glass Transition Temperature of Amine Crosslinked Epoxies. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1987**, *25* (6), 1219–1234. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250604>.
- (10) Grillet, A. C.; Galy, J.; Gérard, J.-F.; Pascault, J.-P. Mechanical and Viscoelastic Properties of Epoxy Networks Cured with Aromatic Diamines. *Polymer (Guildf)*. **1991**, *32* (10), 1885–1891. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90380-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90380-2).
- (11) Amariutei, O. A.; Ramsdale-capper, R.; Álvarez, M. C.; Chan, L. K. Y.; Foreman, J. P. Modelling the Properties of a Difunctional Epoxy Resin Cured with Aromatic Diamine Isomers. *Polymer*

- (*Guildf*). **2018**, 156 (July), 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.016>.
- (12) Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. Relationships between Glass Transition Temperature and Conversion. *Polym. Bull.* **1990**, 24 (1), 115–121. <https://doi.org/10.1007/BF00298330>.
- (13) Gillham, J. K. Formation and Properties of Thermosetting and High t g Polymeric Materials. *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* **1987**, 7 (1), 67–74. <https://doi.org/10.1002/masy.19870070108>.
- (14) Causse, N.; Benchimol, S.; Martineau, L.; Carponcin, D.; Lacabanne, C. Polymerization Study and Rheological Behavior of a RTM6 Epoxy Resin System during Preprocessing Step. **2015**, 329–336. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4147-y>.
- (15) Sbirrazzuoli, N.; Mititelu-Mija, A.; Vincent, L.; Alzina, C. Isoconversional Kinetic Analysis of Stoichiometric and Off-Stoichiometric Epoxy-Amine Cures. *Thermochim. Acta* **2006**, 447 (2), 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.06.005>.
- (16) DiMarzio, E. A. On the Second-Order Transition of a Rubber. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* **1964**, 68A (6), 611. <https://doi.org/10.6028/jres.068A.059>.
- (17) Bellenger, V.; Verdu, J.; Bd, E. Effect of Structure on Glass Transition Temperature of Amine Crosslinked Epoxies. **1987**, 25.
- (18) Dang, D. N.; Cohendoz, S.; Mallarino, S.; Feaugas, X.; Touzain, S. Effects of Curing Program on Mechanical Behavior and Water Absorption of DGEBA/TETA Epoxy Network. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129 (5), 2451–2463. <https://doi.org/10.1002/app.38843>.
- (19) Chen, K.; Zhao, X.; Zhang, F.; Wu, X.; Huang, W.; Liu, W.; Wang, X. Influence of Gamma Irradiation on the Molecular Dynamics and Mechanical Properties of Epoxy Resin. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 168, 108940. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108940>.
- (20) 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.* **2007**, 106 (3), 2047–2055. <https://doi.org/10.1002/app.24895>.
- (21) 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 (Guildf)*. **2001**, 42 (10), 4657–4665. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00791-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00791-6).
- (22) Boutin, M.; Rogeon, A.; Aufray, M.; Piquet, R.; Rouilly, A. Influence of Flax Fibers on Network Formation of DGEBA/DETA Matrix. *Compos. Interfaces* **2021**, 28 (1), 17–34. <https://doi.org/10.1080/09276440.2020.1736454>.
- (23) Jdidi, H.; Fourati, N.; Zerrouki, C.; Ibos, L.; Fois, M.; Guinault, A.; Jilani, W.; Guermazi, S.; Guermazi,

- H. Exploring the Optical and Dielectric Properties of Bifunctional and Trifunctional Epoxy Polymers. *Polymer (Guildf)*. **2021**, 228 (April), 123882. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123882>.
- (24) Myung, I.-H.; Chung, I.-J.; Lee, J.-R. Chemo-Mechanical Analysis of Bifunctional Linear DGEBA/Linear Amine (EDA, HMDA) Resin Casting Systems. *Appl. Chem. Eng.* **1999**, 10 (7), 990–999.
- (25) Prolongo, S. Diffusion Control on the Cure Kinetics of DGEBA with Ethylenediamines. *J. Mater. Process. Technol.* **2003**, 143–144, 546–550. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00349-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00349-2).
- (26) Gavrielides, A.; Duguet, T.; Aufray, M.; Lacaze-Dufaure, C. Model of the DGEBA-EDA Epoxy Polymer: Experiments and Simulation Using Classical Molecular Dynamics. *Int. J. Polym. Sci.* **2019**, 2019 (Md), 1–9. <https://doi.org/10.1155/2019/9604714>.
- (27) Jilani, W.; Mzabi, N.; Fourati, N.; Zerrouki, C.; Gallot-Lavallée, O.; Zerrouki, R.; Guermazi, H. Effects of Curing Agent on Conductivity, Structural and Dielectric Properties of an Epoxy Polymer. *Polymer (Guildf)*. **2015**, 79, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.078>.
- (28) Sperling, L. H. Sound and Vibration Damping with Polymers. Basic Viscoelastic Definitions and Concepts. In *Sound and Vibration Damping with Polymers*; Corsaro, R. D., Sperling, L. H., Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1990; Vol. 424. <https://doi.org/10.1021/bk-1990-0424>.
- (29) Menard, K. P.; Menard, N. R. Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Wiley, 2015; pp 1–33. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst102.pub2>.
- (30) Stark, W. Investigation of the Curing Behaviour of Carbon Fi Bre Epoxy Prepreg by Dynamic Mechanical Analysis DMA. *Polym. Test.* **2013**, 32 (2), 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.11.004>.
- (31) Reyes, L. Q.; Swan, S. R.; Gan, H.; Seraji, S. M.; Zhang, J.; Varley, R. J. The Role of  $\beta$  Relaxations in Determining the Compressive Properties of an Epoxy Amine Network Modified with POSS and Mono-Functional Epoxy Resins. **2021**, 93 (July 2020).
- (32) Heux, L.; Halary, J. L.; Lauprêtre, F.; Monnerie, L. Dynamic Mechanical and  $^{13}\text{C}$  n.m.r. Investigations of Molecular Motions Involved in the  $\beta$  Relaxation of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines. *Polymer (Guildf)*. **1997**, 38 (8), 1767–1778. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00694-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00694-5).
- (33) Heux, L.; Halary, J. L.; Monnerie, L. Dynamic Mechanical and  $^{13}\text{C}$  n.m.r, Analyses of the Effects of Antiplasticization on the  $\beta$  Secondary Relaxation of Aryl-Aliphatic Epoxy Resins. **1998**, 39 (97),

- 1269–1278.
- (34) Tu, J.; Tucker, S. J.; Christensen, S.; Sayed, A. R.; Jarrett, W. L.; Wiggins, S. Phenylene Ring Motions in Isomeric Glassy Epoxy Networks and Their Contributions to Thermal and Mechanical Properties. **2015**. <https://doi.org/10.1021/ma5022506>.
- (35) Sasuga, T.; Udagawa, A. Molecular Motion of Several Epoxy Resins and Influence of Electron Irradiation. *Polymer (Guildf)*. **1991**, *32* (3), 402–408. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90442-L](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90442-L).
- (36) Ernault, E.; De, T. Thermo-Oxydation de Résines Époxy / Amine Estève Ernault To Cite This Version : HAL Id : Tel-01563168 L ' École Nationale Supérieure d ' Arts et Métiers, 2017.
- (37) White, S. R.; Mather, P. T.; Smith, M. J. Characterization of the Cure-State of DGEBA-DDS Epoxy Using Ultrasonic, Dynamic Mechanical, and Thermal Probes. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42* (1), 51–67. <https://doi.org/10.1002/pen.10927>.
- (38) Halary, J. L.; Laupretre, F.; Monnerie, L. *Polymer Materials: Macroscopic Properties and Molecular Interpretations*; 2011.
- (39) Rana, D.; Sauvant, V.; Halary, J. L. Molecular Analysis of Yielding in Pure and Antiplasticized Epoxy-Amine Thermosets. *J. Mater. Sci.* **2002**, *7*, 5267–5274. <https://doi.org/10.1023/A:1021012721619>.
- (40) Scherzer, T. Characterization of the Molecular Deformation Behavior of Glassy Epoxy Resins by Rheo-Optical FTIR Spectroscopy. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1996**, *34* (3), 459–470. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199602\)34:3<459::AID-POLB6>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199602)34:3<459::AID-POLB6>3.0.CO;2-O).
- (41) Djouani, F.; Zahra, Y.; Fayolle, B.; Kuntz, M.; Verdu, J. Degradation of Epoxy Coatings under Gamma Irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* **2013**, *82*, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.09.008>.
- (42) 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* **2008**, *41* (15), 5729–5743. <https://doi.org/10.1021/ma8005334>.
- (43) Larché, J.; Bussière, P.; Thérias, S.; Gardette, J. Photooxidation of Polymers : Relating Material Properties to Chemical Changes. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (1), 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.020>.
- (44) Struik, L. C. E. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*; Elsevier: Amsterdam, 1978.

- (45) G.'Sell, C.; McKenna, G. B. Influence of Physical Ageing on the Yield Response of Model DGEBA/Poly(Propylene Oxide) Epoxy Glasses. *Polymer (Guildf)*. **1992**, 33 (10), 2103–2113. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90876-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90876-X).
- (46) Le Guen-Geffroy, A.; Le Gac, P.-Y.; Habert, B.; Davies, P. Physical Ageing of Epoxy in a Wet Environment: Coupling between Plasticization and Physical Ageing. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 168, 108947. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108947>.
- (47) Causse, N.; Dantras, E.; Tonon, C.; Chevalier, M.; Guigue, P.; Lacabanne, C.; Causse, N.; Dantras, E.; Tonon, C.; Chevalier, M.; Combes, H. Enthalpy Relaxation Phenomena of Epoxy Adhesive in Operational Configuration : Thermal , Mechanical and Dielectric Analyses To Cite This Version : HAL Id : Hal-00950219. **2014**.
- (48) Loyer, C.; Régnier, G.; Duval, V.; Ould, Y.; Richaud, E. PBT Plasticity Loss Induced by Oxidative and Hydrolysis Ageing. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, 181, 109368. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109368>.
- (49) Lacuve, M. Etude de La Diffusion de l'eau Dans Une Jonction HTA, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2019.
- (50) Gupta, S. P. *Measures of Dispersion, Statistical Methods*; Sultan Chand and Sons: New Delhi, 1985.
- (51) Passilly, B.; Delannoy, R. Characterization of the Ageing of an Epoxy Resin Using High Temperature Nanoindentation. *Matériaux Tech.* **2019**, 107 (2), 206. <https://doi.org/10.1051/mattech/2019004>.
- (52) Gigliotti, M.; Minervino, M.; Grandidier, J. C. Mechanics of Materials Effect of Thermo-Oxidation on the Local Mechanical Behaviour of Epoxy Polymer Materials for High Temperature Applications. *Mech. Mater.* **2016**, 101, 118–135. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2016.07.003>.
- (53) Yang, Y.; Xian, G.; Li, H.; Sui, L. Thermal Aging of an Anhydride-Cured Epoxy Resin. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, 118 (August), 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.017>.
- (54) Ernault, E.; Richaud, E.; Fayolle, B. Origin of Epoxies Embrittlement during Oxidative Ageing. *Polym. Test.* **2017**, 63, 448–454. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.09.004>.
- (55) Terekhina, S.; Mille, M.; Fayolle, B.; Colin, X. Oxidation Induced Changes in Viscoelastic Properties of a Thermostable Epoxy Matrix 1. **2013**, 55 (10), 614–624. <https://doi.org/10.1134/S0965545X13090058>.
- (56) Li, R.; Yang, D.; Zhang, P.; Niu, F.; Cai, M.; Zhang, G. Q. Effects of High-Temperature Storage on the Glass Transition Temperature of Epoxy Molding Compound. **2021**, 143 (10), 1–6.

- <https://doi.org/10.1115/1.4047475>.
- (57) Xu, A.; Roland, S.; Colin, X. Physico-Chemical Characterization of the Blooming of Irganox 1076® Antioxidant onto the Surface of a Silane-Crosslinked Polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *171*, 109046. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109046>.
- (58) Celina, M. C.; Linde, E.; Martinez, E. Carbonyl Identification and Quantification Uncertainties for Oxidative Polymer Degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, *188*, 109550. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109550>.
- (59) Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; 2005. <https://doi.org/10.1002/0470011149>.
- (60) Meiser, A.; Willstrand, K.; Possart, W. Influence of Composition, Humidity, and Temperature on Chemical Aging in Epoxies: A Local Study of the Interphase with Air. *J. Adhes.* **2010**, *86* (2), 222–243. <https://doi.org/10.1080/00218460903418352>.
- (61) Delozanne, J.; Desgardin, N.; Cuvillier, N.; Richaud, E. Thermal Oxidation of Aromatic Epoxy-Diamine Networks. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.030>.
- (62) Morsch, S.; Liu, Y.; Lyon, S. B.; Gibbon, S. R.; Gabriele, B.; Malanin, M.; Eichhorn, K. Examining the Early Stages of Thermal Oxidative Degradation in Epoxy- Amine Resins. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *176*, 109147. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109147>.
- (63) 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.* **2013**, *98* (11), 2340–2346. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.014>.
- (64) Down, J. L. The Yellowing of Epoxy Resin Adhesives: Report on High-Intensity Light Aging. *Stud. Conserv.* **1986**, *31* (4), 159. <https://doi.org/10.2307/1506247>.
- (65) Krauklis, A.; Echtermeyer, A. Mechanism of Yellowing: Carbonyl Formation during Hygrothermal Aging in a Common Amine Epoxy. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10* (9), 1017. <https://doi.org/10.3390/polym10091017>.
- (66) Quintana, A.; Celina, M. C. Overview of DLO Modeling and Approaches to Predict Heterogeneous Oxidative Polymer Degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *149* (November 2017), 173–191. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.014>.
- (67) Gardette, J.-L.; Colin, A.; Trivis, S.; German, S.; Therias, S. Impact of Photooxidative Degradation on the Oxygen Permeability of Poly(Ethyleneterephthalate). *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *103*, 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.021>.

## Bibliographie

---

- (68) Boersma, A.; Cangialosi, D.; Picken, S. J. Mobility and Solubility of Antioxidants and Oxygen in Glassy Polymers II. Influence of Physical Ageing on Antioxidant and Oxygen Mobility. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *79* (3), 427–438. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00359-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00359-2).
- (69) Colin, X.; Marais, C.; Verdu, J. A New Method for Predicting the Thermal Oxidation of Thermoset Matrices. *Polym. Test.* **2001**, *20* (7), 795–803. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00021-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00021-6).
- (70) Pliquet, M.; Rapeaux, M.; Delange, F.; Bourgogne, D.; Gardette, J. L.; Therias, S. Multiscale Analysis of Thermal Degradation of Polyamide 6, 6 - Influence of Temperature on Oxygen Diffusion-Limited Oxidation Profiles. *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, *192*, 109695. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109695>.
- (71) Audouin, L.; Langlois, V.; Verdu, J.; de Bruijn, J. C. M. Role of Oxygen Diffusion in Polymer Ageing: Kinetic and Mechanical Aspects. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29* (3), 569–583. <https://doi.org/10.1007/BF00445968>.
- (72) Linde, E.; Nilsson, F.; Barrett, M.; Hedenqvist, M. S.; Celina, M. C. Time- and Feedback-Dependent DLO Phenomena in Oxidative Polymer Aging. *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, *189*, 109598. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109598>.
- (73) Gijnsman, P.; Dong, W.; Quintana, A.; Celina, M. Influence of Temperature and Stabilization on Oxygen Diffusion Limited Oxidation Profiles of Polyamide 6. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *130*, 83–96. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.024>.
- (74) Bolland, J. L.; Gee, G. Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. III. Thermochemistry and Mechanisms of Olefin Oxidation. *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42*, 244. <https://doi.org/10.1039/tf9464200244>.
- (75) Scott, G. Initiation Processes in Polymer Degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *48* (3), 315–324. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00090-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00090-9).
- (76) Giamalva, D. H.; Church, D. F.; Pryor, W. A. Kinetics of Ozonation. 5. Reactions of Ozone with Carbon-Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (24), 7678–7681. <https://doi.org/10.1021/ja00284a035>.
- (77) Nangia, P. S.; Benson, S. W. The Kinetics of the Interaction of Peroxy Radicals. II. Primary and Secondary Alkyl Peroxy. *Int. J. Chem. Kinet.* **1980**, *12* (1), 43–53. <https://doi.org/10.1002/kin.550120105>.
- (78) Lee, R.; Coote, M. L. Mechanistic Insights into Ozone-Initiated Oxidative Degradation of Saturated Hydrocarbons and Polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (35), 24663–24671. <https://doi.org/10.1039/C6CP05064F>.
- (79) Huang, J. Thermal Ageing of Polydicyclopentadiene, École Nationale Supérieure d'Arts et  
166

- Métiers, 2020.
- (80) Audouin, L.; Gueguen, V.; Tcharkhtchi, A.; Verdu, J. "Close Loop" Mechanistic Schemes for Hydrocarbon Polymer Oxidation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1995**, *33* (6), 921–927. <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330605>.
- (81) de Sainte Claire, P. Degradation of PEO in the Solid State: A Theoretical Kinetic Model. *Macromolecules* **2009**, *42* (10), 3469–3482. <https://doi.org/10.1021/ma802469u>.
- (82) Sandhiya, L.; Zipse, H. Initiation Chemistries in Hydrocarbon (Aut)Oxidation. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (40), 14060–14067. <https://doi.org/10.1002/chem.201502384>.
- (83) Sandhiya, L.; Zipse, H. Radical-Pair Formation in Hydrocarbon (Aut)Oxidation. *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25* (36), 8604–8611. <https://doi.org/10.1002/chem.201901415>.
- (84) Ernault, E.; Dirrenberger, J.; Richaud, E.; Fayolle, B. Prediction of Stress Induced by Heterogeneous Oxidation: Case of Epoxy/Amine Networks. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *162*, 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.02.019>.
- (85) Gryn'ova, G.; Hodgson, J. L.; Coote, M. L. Revising the Mechanism of Polymer Autooxidation. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9* (2), 480–490. <https://doi.org/10.1039/C0OB00596G>.
- (86) Ingold, K. U. Peroxy Radicals. *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1021/ar50013a001>.
- (87) Bozzelli, J. W.; Sheng, C. Thermochemistry, Reaction Paths, and Kinetics on the Hydroperoxy-Ethyl Radical Reaction with O<sub>2</sub>: New Chain Branching Reactions in Hydrocarbon Oxidation. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (7), 1113–1121. <https://doi.org/10.1021/jp013604d>.
- (88) Smith, L. M.; Aitken, H. M.; Coote, M. L. The Fate of the Peroxyl Radical in Autoxidation: How Does Polymer Degradation Really Occur? *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (9), 2006–2013. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00250>.
- (89) 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.* **1950**, *72* (5), 1942–1952. <https://doi.org/10.1021/ja01161a023>.
- (90) 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.* **1972**, *50* (14), 2285–2297. <https://doi.org/10.1139/v72-365>.
- (91) Le Gac, P. Y.; Roux, G.; Verdu, J.; Davies, P.; Fayolle, B. Oxidation of Unvulcanized, Unstabilized Polychloroprene: A Kinetic Study. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *109*, 175–183.

- <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.019>.
- (92) Coquillat, M. Vieillissement Des Propergols à Matrice Polybutadiène : Modélisation Cinétique de l'oxydation, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2007.
- (93) Russell, G. A. Deuterium-Isotope Effects in the Autoxidation of Alkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (14), 3871–3877. <https://doi.org/10.1021/ja01571a068>.
- (94) Howard, J. A.; Ingold, K. U. The Self-Reaction of Sec-Butylperoxy Radicals. Confirmation of the Russell Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (4), 1056–1058. <https://doi.org/10.1021/ja01006a037>.
- (95) Ghigo, G.; Maranzana, A.; Tonachini, G. Combustion and Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons: Theoretical Study of the Methyl Peroxyl Self-Reaction. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (23), 10575–10583. <https://doi.org/10.1063/1.1574316>.
- (96) Zhang, P.; Wang, W.; Zhang, T.; Chen, L.; Du, Y.; Li, C.; Lü, J. Theoretical Study on the Mechanism and Kinetics for the Self-Reaction of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> Radicals. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (18), 4610–4620. <https://doi.org/10.1021/jp301308u>.
- (97) Lee, R.; Gryn'ova, G.; Ingold, K. U.; Coote, M. L. Why Are Sec-Alkylperoxyl Bimolecular Self-Reactions Orders of Magnitude Faster than the Analogous Reactions of Tert-Alkylperoxyls? The Unanticipated Role of CH Hydrogen Bond Donation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (34), 23673–23679. <https://doi.org/10.1039/C6CP04670C>.
- (98) Morel, E.; Bellenger, V.; Verdu, J. Structure-Water Absorption Relationships for Amine-Cured Epoxy Resins. *Polymer (Guildf)*. **1985**, *26* (11), 1719–1724. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90292-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90292-7).
- (99) Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R. Water Absorption and Desorption in an Epoxy Resin with Degradation. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1997**, *35* (16), 2659–2670. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19971130\)35:16<2659::AID-POLB9>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19971130)35:16<2659::AID-POLB9>3.0.CO;2-K).
- (100) Montserrat, S.; Cortés, P.; Pappin, A. ; Quah, K. ; Hutchinson, J. . Structural Relaxation in Fully Cured Epoxy Resins. *J. Non. Cryst. Solids* **1994**, *172–174*, 1017–1022. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90615-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90615-7).
- (101) Zahra, Y.; Djouani, F.; Fayolle, B.; Kuntz, M.; Verdu, J. Thermo-Oxidative Aging of Epoxy Coating Systems. *Prog. Org. Coatings* **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.011>.
- (102) 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.* **2007**, *92* (12), 2190–2197. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.035>.

- (103) Celina, M. C.; Dayile, A. R.; Quintana, A. A Perspective on the Inherent Oxidation Sensitivity of Epoxy Materials. *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54* (13), 3290–3296. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.042>.
- (104) Bertin, D.; Leblanc, M.; Marque, S. R. A.; Siri, D. Polypropylene Degradation: Theoretical and Experimental Investigations. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (5), 782–791. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.006>.
- (105) Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J. Kinetic Modelling of the Thermal Oxidation of Polyisoprene Elastomers. Part 1: Unvulcanized Unstabilized Polyisoprene. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92* (5), 886–897. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.017>.
- (106) González, M. G.; Cabanelas, J. C.; Baselga, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. In *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*; InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/36323>.
- (107) Mailhot, B.; Morlat-Thérias, S.; Bussière, P. O.; Gardette, J. L. Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 2 Kinetics and Depth-Profiles. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206* (5), 585–591. <https://doi.org/10.1002/macp.200400394>.
- (108) Giron, N. H.; Celina, M. C. High Temperature Polymer Degradation: Rapid IR Flow-through Method for Volatile Quantification. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *145*, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.013>.
- (109) St. John, P. C.; Guan, Y.; Kim, Y.; Kim, S.; Paton, R. S. Prediction of Organic Homolytic Bond Dissociation Enthalpies at near Chemical Accuracy with Sub-Second Computational Cost. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 2328. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16201-z>.
- (110) St. John, P. C.; Guan, Y.; Kim, Y.; Etz, B. D.; Kim, S.; Paton, R. S. Quantum Chemical Calculations for over 200,000 Organic Radical Species and 40,000 Associated Closed-Shell Molecules. *Sci. Data* **2020**, *7* (1), 244. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-00588-x>.
- (111) Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. A Complete Basis Set Model Chemistry. VI. Use of Density Functional Geometries and Frequencies. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (6), 2822–2827. <https://doi.org/10.1063/1.477924>.
- (112) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J.

- E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2013.
- (113) Gavrielides, A.; Duguet, T.; Aufray, M.; Lacaze-Dufaure, C. Model of the DGEBA-EDA Epoxy Polymer: Experiments and Simulation Using Classical Molecular Dynamics. *Int. J. Polym. Sci.* **2019**, *2019* (Md), 1–9. <https://doi.org/10.1155/2019/9604714>.
- (114) Colin, X.; Essatbi, F.; Delozanne, J.; Moreau, G. Towards a General Kinetic Model for the Thermal Oxidation of Epoxy-Diamine Networks. Effect of the Molecular Mobility around the Glass Transition Temperature. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *181*. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109314>.
- (115) Rasoldier, N.; Colin, X.; Verdu, J.; Bocquet, M.; Olivier, L.; Chocinski-Arnault, L.; Lafarie-Frenot, M. C. Model Systems for Thermo-Oxidised Epoxy Composite Matrices. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2008**, *39* (9), 1522–1529. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.05.016>.
- (116) Jilani, W.; Mzabi, N.; Gallot-Lavallée, O.; Fourati, N.; Zerrouki, C.; Zerrouki, R.; Guermazi, H. Dielectric Relaxations Investigation of a Synthesized Epoxy Resin Polymer. *Eur. Phys. J. Plus* **2015**, *130* (4), 1–10. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2015-15076-6>.
- (117) Szymoniak, P.; Qu, X.; Abbasi, M.; Pauw, B. R.; Henning, S.; Li, Z.; Wang, D.-Y.; Schick, C.; Saalwächter, K.; Schönhals, A. Spatial Inhomogeneity, Interfaces and Complex Vitrification Kinetics in a Network Forming Nanocomposite. *Soft Matter* **2021**, *17* (10), 2775–2790. <https://doi.org/10.1039/D0SM01992E>.
- (118) Pistor, V.; Barbosa, L. G.; Soares, B. G.; Mauler, R. S. Relaxation Phenomena in the Glass Transition of Epoxy/N-Phenylaminopropyl - POSS Nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **2012**, *53* (25), 5798–5805. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.10.018>.
- (119) Sindt, O.; Perez, J.; Gerard, J. F. Molecular Architecture-Mechanical Behaviour Relationships in Epoxy Networks. *Polymer (Guildf)*. **1996**, *37* (14), 2989–2997. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)89396-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)89396-7).
- (120) Delor-Jestin, F.; Drouin, D.; Cheval, P.-Y.; Lacoste, J. Thermal and Photochemical Ageing of Epoxy Resin – Influence of Curing Agents. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (6), 1247–1255. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.009>.
- (121) Zahra, Y.; Djouani, F.; Fayolle, B.; Kuntz, M.; Verdu, J. Thermo-Oxidative Aging of Epoxy Coating Systems. *Prog. Org. Coatings* **2014**, *77* (2), 380–387. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.011>.

- (122) Musto, P.; Abbate, M.; Pannico, M.; Scarinzi, G.; Ragosta, G. Improving the Photo-Oxidative Stability of Epoxy Resins by Use of Functional POSS Additives: A Spectroscopic, Mechanical and Morphological Study. *Polymer (Guildf)*. **2012**. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.08.063>.
- (123) Gilbert, D. G.; Ashby, M. F.; Beaumont, P. W. R. Modulus-Maps for Amorphous Polymers. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21* (9), 3194–3210. <https://doi.org/10.1007/BF00553357>.
- (124) Le Cruz, S.; Pethrick, R. A. Solvent Effects on Cure 1-Benzyl Alcohol on Epoxy Cure. *Int. J. Polym. Mater.* **2011**, *60* (7), 441–455. <https://doi.org/10.1080/00914037.2010.531813>.
- (125) Ernault, E.; Richaud, E.; Fayolle, B. Thermal Oxidation of Epoxies: Influence of Diamine Hardener. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *134*, 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.030>.
- (126) Rouillon, C.; Bussiere, P. O.; Desnoux, E.; Collin, S.; Vial, C.; Therias, S.; Gardette, J. L. Is Carbonyl Index a Quantitative Probe to Monitor Polypropylene Photodegradation? *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *128*, 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.011>.
- (127) Delannoy, R.; Richaud, E.; Tognetti, V.; Quélenec, B.; Delbreilh, L.; Delpouve, N. Macromolecular Mobility Changes Induced by Thermal Ageing of Epoxy-Amine Polymer Networks. *Macromol. Symp.* **2022**, No. Times of Polymer 2021. <https://doi.org/10.1002/masy.202100228>.
- (128) Quélenec, B.; Duan, Z.; Delannoy, R.; Gay, N.; Agostini, F.; Skoczylas, F.; Briffaut, M.; Tognetti, V.; Delpouve, N.; Delbreilh, L.; Richaud, E. Effect of Physical and Chemical Ageing on Barrier Properties of Epoxy Coatings. *Construction Build. Mater.* **2022**.
- (129) Pascault, J.-P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc.: New York Basell, 2002.
- (130) Kambour, R. P. Correlations of the Dry Craze Resistance of Glassy Polymers with Other Physical Properties. *Polym. Commun.* **1983**, *24* (10), 292–296.
- (131) Cook, W. D.; Mayr, A. E.; Edward, G. H. Yielding Behaviour in Model Epoxy Thermosets — II. Temperature Dependence. *Polymer (Guildf)*. **1998**, *39* (16), 3725–3733. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10335-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10335-4).
- (132) Urbaniak, M. Modele Plastycznosci Eyringa i Robertsona Dotyczy<sup>1</sup>ce Tworzywa Epoksydowego „EPY®”. *Polimery* **2008**, *53* (1), 40–46.
- (133) Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. Oxidation Induced Embrittlement in Polypropylene — a Tensile Testing Study. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *70* (3), 333–340. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00108-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00108-7).
- (134) Fayolle, B.; Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J. Mechanism of Degradation Induced Embrittlement in Polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92* (2), 231–238.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.012>.

- (135) Quélenec, B. Investigation Des Dynamiques Relaxationnelles Dans Des Systèmes Époxy Pour Apporter Une Meilleure Compréhension Des Effets de Vieillessement Physiques et Chimiques Dans Le Cadre d'applications Structurales., Université de Rouen, 2022.



Études expérimentales et théoriques de la  
thermo-oxydation des réseaux époxy-amines

## Résumé

Utilisées couramment pour protéger des ouvrages en béton des contraintes environnementales extérieures, les matrices thermodurcissables époxy-amines subissent un vieillissement dégradant leurs propriétés d'usage. L'objectif principal de cette thèse est de comprendre les mécanismes à l'origine de la fragilisation. Pour comprendre la sélectivité intrinsèque de la structure moléculaire du réseau et identifier les sites sensibles au vieillissement thermo-oxydant, trois systèmes époxy-amines à base de DGEBA et de durcisseurs de la famille des éthylamines à la complexité croissante ont été choisis : DGEBA-EDA, DGEBA-DETA et DGEBA-TETA. Après vieillissement accéléré à différentes températures, les échantillons ont été caractérisés expérimentalement à différentes échelles. L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré la formation majoritaire d'amides N-C=O et la disparition d'un signal attribué aux groupements N-CH<sub>2</sub> portés par les segments « durcisseur » à toutes les températures et pour les trois réseaux. Une étude théorique complémentaire sur des molécules représentatives des motifs du réseau a permis de montrer que les liaisons C-H portées par ce site oxydable présente des enthalpies de dissociation (BDE) plus faibles que les autres sites et sont donc plus susceptibles de réagir pendant l'oxydation. On observe à l'échelle macromoléculaire, par des analyses calorimétriques et mécaniques multi-fréquentielles, un mécanisme prédominant de scissions de chaînes. Deux relaxations sous-vitreuses ont pu être identifiées pour DGEBA-DETA : l'une associée aux mouvements des hydroxypropyléthers -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- dont l'intensité augmente au cours du vieillissement et l'autre, qui semble associé aux séquences « durcisseur », dont l'intensité diminue au cours du vieillissement. La corrélation entre oxydation de la structure moléculaire et évolution des propriétés mécaniques (élastiques et de rupture) des réseaux thermodurcissables a été établie.

**Mots-clés :** époxy-amine, éthylamine, thermo-oxydation, réactivité, mobilité macromoléculaire, fragilisation

## Abstract

Epoxy-amine thermosets are often used in civil engineering to protect concrete structures, but they are themselves sensitive to chemical and physical ageing. This thesis is part of the ANR ECLIPS project aiming to characterize ageing and its effects on the mechanical and barrier properties of the materials. Three epoxy-amine networks made from DGEBA and ethylamine hardeners of increasing complexity – DGEBA-EDA, DGEBA-DETA, DGEBA-TETA – were chosen to accurately identify weak spots of the molecular structure. Different techniques were used to characterize multi-scale changes of the network after thermal ageing at different temperatures. At the molecular scale, the predominant formation of amide groups N-C=O was observed while an FTIR signal attributed to N-CH<sub>2</sub> groups held by hardener segments was found to disappear with ageing. A complementary theoretical study on the Bond Dissociation Energies (BDE) was carried out using molecules representative of the repetitive pattern of the network. The C-H bond held by the same hardener N-CH<sub>2</sub> group was found to be the most sensitive to oxidation as its BDE is the lowest. At the macromolecular scale, a predominant chain scission process was identified with ageing. Two sub-glass relaxations were observed for the DGEBA-DETA network. One associated to the hydroxypropyl ether group -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- motions whose intensity increases with time. The other one of unknown origin quickly disappearing with ageing. Mechanical properties were characterized and a correlation with oxidation of the structure was established.

**Keywords:** epoxy-amine network, ethylamine, thermal oxidation, reactivity, macromolecular mobility, embrittlement