



HAL
open science

Influence de la présence de fibres naturelles sur la cinétique de réticulation d'une résine biosourcée : approche en dynamique moléculaire

Jean-Baptiste Jouenne, Alexandre Vivet, Laurent Cauret, Viwanou Hounkpati, Delphine Barbier

► To cite this version:

Jean-Baptiste Jouenne, Alexandre Vivet, Laurent Cauret, Viwanou Hounkpati, Delphine Barbier. Influence de la présence de fibres naturelles sur la cinétique de réticulation d'une résine biosourcée : approche en dynamique moléculaire. JNC23 : Journées Nationales sur les Composites 2023, AMAC, UFC, Supmicrotech-ENSMM, CNRS, Jul 2023, Besançon, France. hal-04606795

HAL Id: hal-04606795

<https://hal.science/hal-04606795>

Submitted on 10 Jun 2024

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

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

Influence des fibres de lin sur la cinétique de réticulation d'une résine époxy bio-sourcée : approche en dynamique moléculaire

Influence of flax fibers on curing kinetics of biobased epoxy resin : molecular dynamics approach

Jean-Baptiste Jouenne^{1,2}, Delphine Barbier², Viwanou Hounkpati¹, Laurent Cauret^{2,3} et Alexandre Vivet¹

1 : PM2E, CIMAP

Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, Université de Caen
Site universitaire de Montfouillon, 61250 Damigny

e-mail : jean-baptiste.jouenne@unicaen.fr ; viwanou.hounkpati@unicaen.fr et alexandre.vivet@unicaen.fr

2 : Polyvia Formation

Polyvia Formation

Site universitaire de Montfouillon, 61250 Damigny

e-mail : d.barbier@polyvia-formation.fr et l.cauret@polyvia-formation.fr

3 : IMMM

IMMM, Le Mans Université, Bd Charles Nicolle, 72000 Le Mans

l.cauret@polyvia-formation.fr

Résumé

La réticulation d'un système époxy-amine biosourcé a été étudiée en simulation de dynamique moléculaire réactive. L'utilisation du champ de force ReaxFF et du concept de *Bondboost* a permis d'obtenir un réseau tridimensionnel chimiquement cohérent. L'estimation de la T_g ainsi que l'évolution du taux de réticulation du réseau formé sont en accord avec les valeurs obtenues expérimentalement en DMA et spectroscopie infrarouge validant ainsi le modèle de simulation utilisé. La réticulation de ces systèmes peut être perturbée par la présence d'eau apportée par les fibres naturelles. Des molécules d'eau ont été ajoutées au mélange époxy-amine au début de la simulation. Les résultats montrent que la présence d'eau accélère la formation du réseau tridimensionnel. Cet effet catalytique est attribué à un effet surfactant des molécules d'eau qui augmentent la mobilité des chaînes polymères leur permettant d'atteindre plus rapidement des sites réactifs. Cette étude permet d'apporter de nouvelles clés de compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la réticulation de système époxy-amine en présence de fibre naturelles.

Abstract

Epoxy-amine crosslinking reaction has been studied using reactive molecular dynamics simulations. The use of ReaxFF force field and *Bondboost* concept allow us to obtain a consistent tridimensional network. T_g estimation and crosslinking ratio evaluation of numerically crosslinked polymer are in good agreement with experimental values obtained using DMA measurement and FTIR kinetic study. The crosslinking of these system can be disturbed by the presence of water brought by natural fibers. Water molecules were added to simulations and results showed that they accelerate the network growth. This catalyst effect is attributed to a surfactant effect of water molecule as they can increase the chain mobility allowing them to reach reactive sites quicker. This study brings new insights to physical phenomenons implied in the curing mechanism of epoxy-amine systems.

Mots Clés : dynamique moléculaire, époxy-amine, réticulation, ReaxFF

Keywords : molecular dynamics, epoxy-amine, crosslinking, ReaxFF

1. Introduction

Depuis plusieurs années le monde de l'industrie se tourne vers des matériaux plus respectueux de l'environnement tels que les composites biosourcés. En effet les composites à matrices polymères biosourcées renforcées par des fibres naturelles constituent une alternative intéressante aux matériaux classiques et suscitent l'intérêt de nombreux secteurs d'activités (automobile, construction naval, aéronautique, ...) [1][2][3]. Parmi les fibres naturelles commercialisées, la fibre de lin occupe une place prédominante sur ce marché notamment grâce à ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques [4][5]. Ces fibres permettent de renforcer des résines polymères dites partiellement biosourcées dont les plus émergentes sont les résines de type polyépoxydes. En effet ces nouvelles résines montrent toujours de bonnes propriétés en termes de résistance mécanique et chimique et contiennent de moins en moins de motif de bisphénol A ce qui réduit grandement leur écotoxicité. Toutefois, les interactions entre matrice et fibres restent peu connues et mal maîtrisées et cela peut amener à des dégradations fragilisant le matériaux final.

La réaction de réticulation entre un précurseur époxyde et un durcisseur amine réside dans l'ouverture de cycle epoxy par un groupement amine par substitution nucléophile de type SN_2 type II (réaction 1 figure 1). La création de groupements nucléophiles, due à la formation d'alcools secondaires, à la suite de cette première réaction accélère considérablement la cinétique de réticulation du système en permettant de nouvelles substitutions nucléophiles (réaction 2 Figure 1). Plusieurs études ont démontré que les groupements donneurs de protons tels que H_2O , ROH accélèrent la réaction de réticulation d'un système époxy-amine quand ils sont présents en faible quantité dans le mélange [6][7][8]. Dans la présente étude, on propose d'étudier la réticulation d'une résine de type époxy-amine en dynamique moléculaire. La dynamique moléculaire est un outil puissant de simulation atomistique qui permet comprendre et prédire certains phénomènes physico-chimiques à l'échelle moléculaire voire atomique ce qui est difficilement observable en laboratoire [9]. D'un point de vue numérique, l'utilisation du champ de force réactif *ReaxFF* permet la formation et la rupture de liaisons permettant en

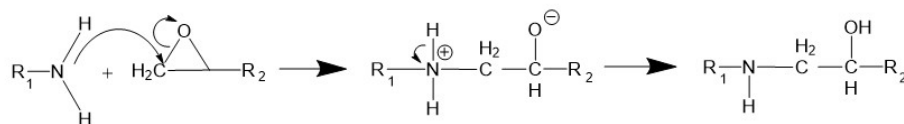
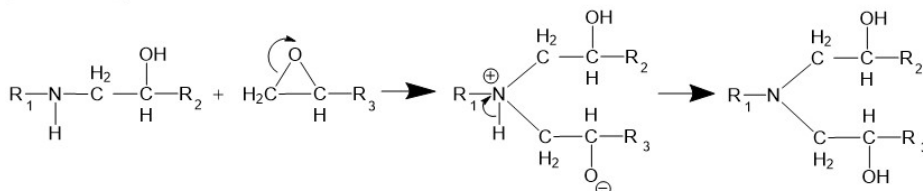
Réaction 1**Réaction 2**

FIG. 1. – Réactions chimiques impliquées dans le phénomène de réticulation d'un système époxy-amine

théorie la création d'un réseau tridimensionnel entre les molécules de précurseurs époxydes et les molécules de durcisseurs amines. En revanche, la simulation de telles réactions chimiques à une échelle de temps réaliste est coûteuse en ressource de calcul. La réticulation de polymère therm durcissable peut aller de quelques minutes à plusieurs heures. Inspirés du concept *BondBoost* développé par Miron et Fithchorn en 2003 [10], Vashitsh et al. ont développé une méthode de simulation pour un système époxy-amine qui permet de simuler de façon réaliste la réticulation dans des temps de calculs acceptables [11]. Nommée *Accelerated ReaxFF Method*, cette méthode consiste à rechercher une configuration atomique formant un complexe entre un groupement amine et un cycle époxy et à ajouter à la simulation un potentiel d'énergie supplémentaire permettant de former et rompre des liaisons en surmontant leurs barrières d'énergies.

Afin d'obtenir une première approche de l'influence des fibres de lin sur la cinétique de réticulation, des molécules d'eau ont été ajoutées à la boîte de simulation. Leur influence sur la formation du réseau tridimensionnel a été étudiée à travers l'évolution du taux de réticulation du système époxy-amine simulé.

2. Méthode de simulation par dynamique moléculaire

2.1. Molécules utilisées

Les molécules de précurseurs époxydes et de durcisseurs amines introduites dans la simulation sont extraites de la composition de la résine partiellement biosourcée Greenpoxy 56 et le durcisseur SD7561 commercialisés par SICOMIN®. Le précurseur époxyde est constitué de différents pourcentages de diglycidyl ether de bisphénol A (DGEBA) et de glycerol triglycidyl ether (GTE) (figure 2a et 2b). La partie durcisseur est constituée de deux types de molécules, l'isophorone diamine (IPDA) et le triméthylol propane tris-[poly(propylène glycol)] (amine terminée) (appelée ici par son nom commercial Jeffamine®) (figure 2c et 2d). Les molécules ont été introduites dans les simulations dans des proportions stoechiométriques avec un rapport résine/durcisseur de 2 : 1.

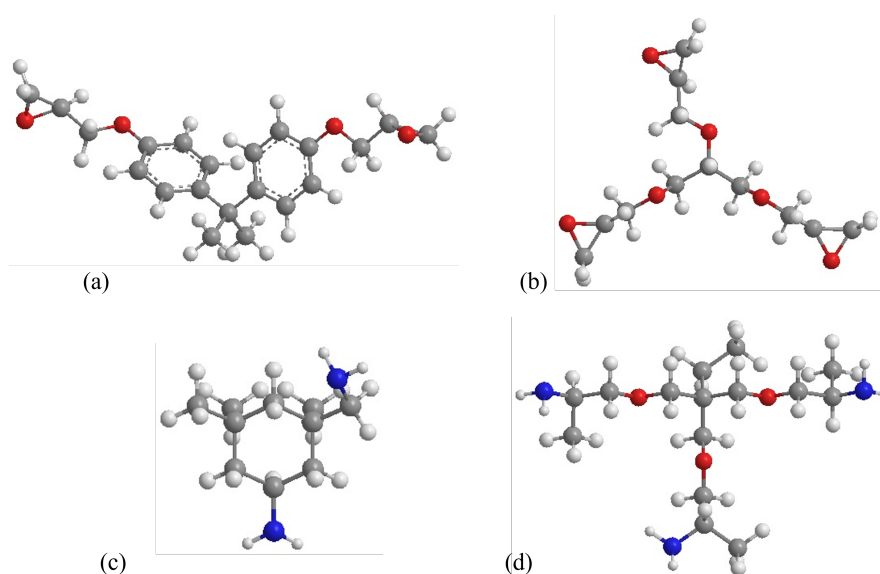


FIG. 2. – Représentation 3D des molécules de DGEBA (a), GTE (b), IPDA (c), Jeffamine®(d), avec en gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène

2.2. Champ de force ReaxFF

ReaxFF est un champ de force réactif qui permet la formation et la rupture de liaisons pendant des simulations en dynamique moléculaire. Ces changements de configuration sont basés sur l'ordre de liaison d'une paire d'atome. Additionnellement aux champs de force classiques qui utilisent des liaisons covalentes fixes (*fix-bond*), *ReaxFF* permet aux liaisons de s'étirer et de se compresser. Il consiste en plusieurs termes de potentiels d'énergies sur les interactions liantes et non-liantes entre atomes. Son expression générale est donnée par E_{syst} dans l'équation Eq. 1 :

$$E_{ReaxFF} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{angle} + E_{val} + E_{tors} + E_{lp} + E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec E_{bond} une fonction continue de distance interatomique et qui décrit l'énergie associée à la formation de liaison entre atomes, E_{angle} et E_{tors} qui correspondent au termes d'énergies liés aux contraintes d'angles de valence et à la torsion des dièdres, $E_{vdWaals}$ qui correspond au terme d'énergie des liaisons de Van der Waals (interactions électriques faibles), et $E_{Coulomb}$ relatif aux charges électrostatiques. E_{over} et E_{under} sont des pénalités d'énergie appliquées si la règle de valence des atomes n'est pas respectée, par exemple si un atome de carbone possède plus que 4 liaisons. Cette équation est générale et constitue une base qui a été modifiée par la suite pour de nombreux travaux [12][13]. Parmi les modifications apportées à l'équation de base, Liu et al. rendent possible l'étude de composés tel que des époxy et des amines avec un champ de force nommé *dispersion/CHONSSi-Ig.ff* [14]. Dans ce champ de force les termes d'énergies suivants sont ajoutés à l'équation de *ReaxFF* :

$$E_{syst} = E_{ReaxFF} + E_{lg} \quad (\text{Eq. 2})$$

E_{lg} représente les forces de dispersion de London. L'ajout de ce terme d'énergie à E_{ReaxFF} par Liu et al. en 2011 permet d'obtenir des simulations réactives dont les propriétés physico-chimiques sont plus proches des mesures expérimentales [14].

2.3. Méthode Bondboost

La méthode *Bondboost* est utilisée pour faciliter la formation et la rupture de liaison par l'ajout d'un potentiel d'énergie E_{rest} pendant une durée définie. Cette méthode réside dans l'ajout d'un terme d'énergie supplémentaire au champ de force pour permettre atomes de surmonter les barrières d'énergies de réaction pour former et/ou rompre des liaisons. La procédure de calcul est montrée Figure 3. Le potentiel supplémentaire est ajouté quand les atomes participant à la réaction se trouvent dans la configuration atomique spécifiée. Une *restrain* s'applique à une paire d'atome et contient une constante de force F_1 , une distance optimale R_0 , et une constante de force

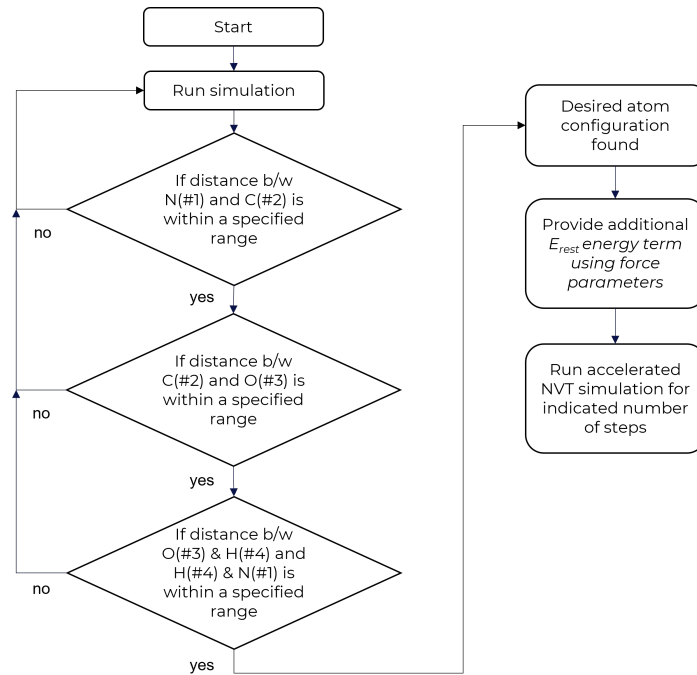


FIG. 3. – Procédure de simulation de la méthode *Bondboost* adapté de Vashishth et al. [11]

F_2 représentant l'asymptote de la fonction de type *Erf* appliquée au terme d'énergie potentiel. Ce potentiel E_{rest} vient s'ajouter à l'expression précédemment vue (eq. Eq. 4) pour donner :

$$E_{syst} = E_{ReaxFF} + E_{lg} + E_{rest} \quad (\text{Eq. 3})$$

avec :

$$E_{rest} = F_1 \left(1 - \exp^{-F_2(R_{ij} - R_{12})} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Où E_{rest} est l'énergie supplémentaire ajoutée au système (en kcal mol⁻¹), avec F_1 une constante de force en m, F_2 l'asymptote de la fonction de type *Erf* en (Å), R_{ij} est la distance entre deux atomes au moment du *boost* (kJ mol⁻¹), R_{12} la distance ciblée entre

deux atomes désignés par 1 et 2 selon la *restrain* concernée. Le choix des valeurs pour ces paramètres de *restrain* est crucial, un set de paramètres trop faible ne permettra pas d'amener assez d'énergie pour permettre la formation et rupture de liaison, un ensemble de paramètres trop élevé amenera un surplus d'énergie pouvant créer des rupture et des formation de liaison non voulues dégradant la cohérence chimique de la simulation. Tandis qu'un ensemble de paramètres au valeurs trop faibles ne permet pas au calcul de converger. L'ensemble de paramètres ayant permis d'obtenir les résultats présentés dans cette étude figure dans le tableau 1. Chaque simulation de réticulation a effectué 600 000 itérations avec un pas de 0,25 fs.

Paire d'atome	F_1	F_2	R_{12}
C–N	0,025	0,20	1,5
C–O	0,03	0,15	2,5
O–H	0,02	0,15	1,5

TAB. 1. – Valeurs des paramamètres F_1 , F_2 et R_{12} pour la rupture et formation de liaison en unité atomique (a.u)

3. Méthode d'analyse du polymère simulé

3.1. Densification

Afin de ne pas surcontraindre le système de molécules dans la boîte de simulation, une faible densité a volontairement été appliquée ($\rho = 0.3 \text{ g cm}^{-3}$). A la fin de la simulation de réticulation on retrouve cette faible densité qui est éloignée de la densité réelle d'une matrice therm durcissable époxy-amine. Sa faible valeur est aussi due au figeage des molécules du à la réticulation elle même laissant des vides dans la boîte. Pour atteindre une densité proche de valeurs expérimentales, des simulations de recuit ont été appliquées au réseau final. En augmentant la température de 298 K à 598 K K par palier 25 K toute les 30 000 itérations, le volume augmente par agitation moléculaire puis en refroidissant de 598 K à 298 K le volume de la boîte diminue et la densité augmente de nouveau. Ce processus est répété jusqu'à obtenir la même valeur de densité au début du chauffage et à la fin du refroidissement. Pour ces simulations de recuit le champ de force *CHON-2017-weak.ff* a été utilisé. Ce champ de force est conseillé par les travaux de Vashisth et al. sur l'estimation de propriétés mécaniques et de T_g qui leur permet de fournir une bonne approximation de ces paramètres macroscopiques [11]. Il s'agit d'une modification des paramètres liés aux liaison C–O, C–N et N–H. Le détail de ces champs de force est disponible dans la documentation de LAMMPS.

3.2. Estimation de la T_g

A partir de simulations de la densification, la température de transition vitreuse T_g du matériau peut être estimée. L'évolution de la densité en fonction de la température décroît pendant le chauffage et croît pendant le refroidissement. Le tracé de cette évolution montre deux parties linéaires avec un point d'inflexion considéré comme le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux (fiure 4). L'intersection de ces deux domaines linéaires permet d'estimer la température de transition vitreuse [9]. Afin d'augmenter la précision de cette estimation, une méthode dérivative a été utilisée pour estimer la T_g . Pour un graphique tel que celui figure 4, une fonction passant au mieux par tous les points est déterminée grâce à un algorithme numérique puis cette fonction est dérivée trois fois. L'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses donne la température de transition vitreuse (figure . Par comparaison expérimentale, la température de transition vitreuse a été mesurée par des essais de type DMA avec un Kinetech®.

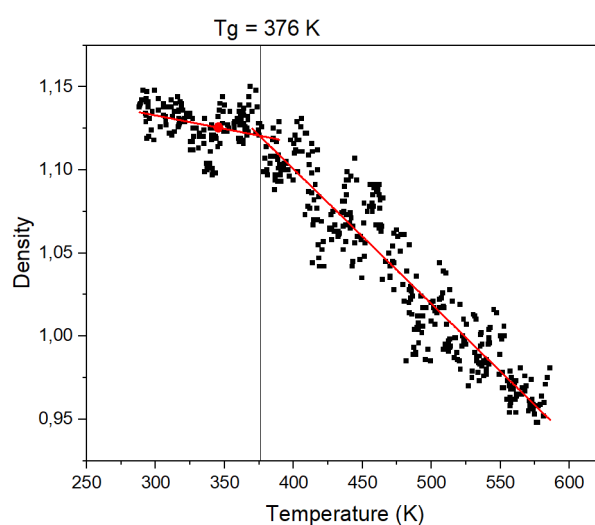


FIG. 4. – Méthode d'estimation de la T_g à partir de l'évolution de la densité en fonction de la température, graphique d'illustration

3.3. Taux de réticulation

Le taux de réticulation a été estimé à partir des simulations de réticulation. Expérimentalement, ce taux représente l'avancement de la réticulation de la résine. La réticulation réside dans la création d'une liaison C–N entre un cycle époxy et une amine primaire ou secondaire. Numériquement, le taux de réticulation a été mesuré comme un ratio du nombre de liaisons C–N formées sur le nombre de liaisons C–N possibles (deux nouvelles par groupement amine). Expérimentalement, l'évolution du taux de réticulation a été mesuré par suivi cinétique en spectroscopie infrarouge avec un spectromètre Nicolet IS50 de ThermoFisher®.

4. Résultats et discussion

4.1. Simulation de la réticulation

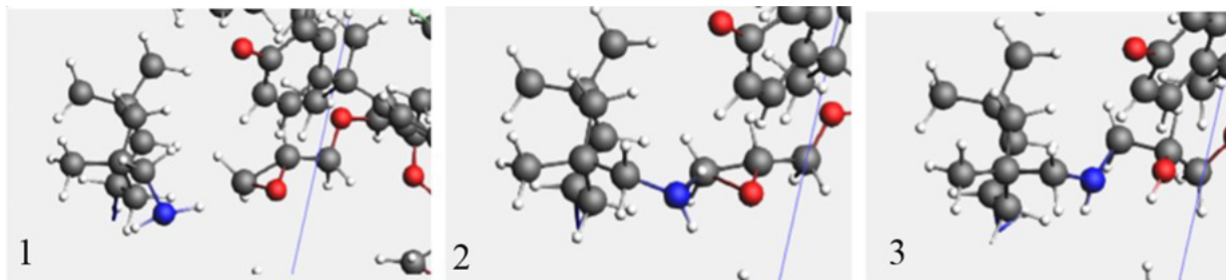


FIG. 5. – Simulation de substitution nucléophile SN_2 type II, avec en gris les atomes de carbones, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en blanc les atomes d'hydrogène

La figure 5 montre à travers l'étape 1 le rapprochement entre le cycle époxy et le groupement amine primaire puis dans l'étape 2 que la configuration nécessaire au déclenchement du boost est atteinte et le potentiel d'énergie est ajouté menant à la formation d'une liaison C–N et à l'ouverture du cycle époxy (étape 3). Le nombre de molécules simulé a ensuite été augmenté afin d'obtenir un réseau tridimensionnel proche de la réalité. Une étude de convergence basée sur l'estimation de la T_g a été réalisée pour déterminer le nombre de molécules à mettre dans la boîte pour parvenir à un compromis entre précision sur l'estimation de T_g et temps de calcul. Cette étude a révélé qu'une boîte contenant 24 molécules (8 DGEBA, 8 GTE, 4 IPDA, 4 Jeffamine®) permet d'obtenir un réseau tridimensionnel avec une T_g proche de celle obtenue en expérimental (Table 2).

	Simulation 1	Simulation 2	Simulation 3	Expérimental
T_g (K)	356	373	380	365

TAB. 2. – Estimations de la valeur de T_g pour un système de 24 molécules

L'évolution du taux de réticulation du système époxy-amine a été mesuré expérimentalement et numériquement. Les résultats sont présentés figure 6. Une normalisation de l'échelle de temps a été effectuée afin de transposer les résultats numériques sur les résultats expérimentaux. Les deux courbes présentent un profil similaire avec une augmentation rapide du taux de réticulation durant les premières minutes pour atteindre 0,6. Au delà de 0,7, le taux de réticulation stagne indiquant une augmentation de la viscosité dû aux liaisons formées ce qui réduit la mobilité des chaînes et rend de plus en plus difficile la rencontre entre un cycle époxy et un groupement amine possédant encore un hydrogène réactif. Le taux maximum atteint en expérimental est de 0,9 contre 0,82 pour la simulation. Cet écart peut s'expliquer par l'utilisation de techniques de mesure et de calcul différentes du taux de réticulation. Il convient de noter qu'en expérimental des incertitudes de mesures entrent en compte. Un autre suivi de réticulation a été réalisé avec les mêmes échantillons mais dans un autre laboratoire et a donné un taux de réticulation maximum est de 0,78 (courbe *Expérimental 2* figure 6). Les tendances similaires obtenues entre la courbe expérimental et l'estimation numérique permettent de valider le modèle de simulation utilisée pour la réticulation.

4.2. Influence des molécules eau sur la réticulation

Les fibres naturelles telles que les fibres de lin peuvent contenir jusqu'à 10 % d'eau en masse si elles sont stockées dans un environnement à taux d'humidité relative de 75% [15]. Dans cette approche numérique de l'influence des fibres de lin sur la réticulation d'une résine biosourcée, des molécules d'eau ont été ajoutées à la boîte de simulation. Les résultats présentés figure 7 montre que la taille du réseau, qui est constitué de longues chaîne carbonnée, augmente plus rapidement en présence de molécule d'eau. La présence d'eau a permis également d'atteindre le réseau maximum $C_{364}H_{580}N_{20}O_{92}$. En effet grâce à la procédure appliquée, des liaisons covalentes se sont formées reliant ainsi toutes les molécules de précurseur et de durcisseur initialement isolées. Ce résultat est en accord avec la réalité expérimentale puisque plusieurs études ont démontré l'aspect catalytique de l'eau sur la réticulation de système époxy-amine [6][7][8]. En revanche ces études se basent sur des mécanismes chimiques dans lesquels l'eau participe à la réaction 1 (figure 1) et joue le rôle de relais dans le transfert du proton de l'amine au radical O^- . Numériquement cette interaction n'a pas été définie. On observe alors l'effet physique de la présence de molécules d'eau sur la réticulation. Le champ de force réactif ReaxFF utilisé ici tient compte des interactions non liantes comme présenté dans la partie 2.2. Ces résultats suggèrent que l'ajout de molécules d'eau accélérerait le déplacement des chaînes par interactions non liantes avec les molécules du réseau. Sharp et al. observent un phénomène similaire dans des simulations de réticulation de système époxy-amine en présence d'eau [16]. Ils attribuent cette accélération à un effet surfactant

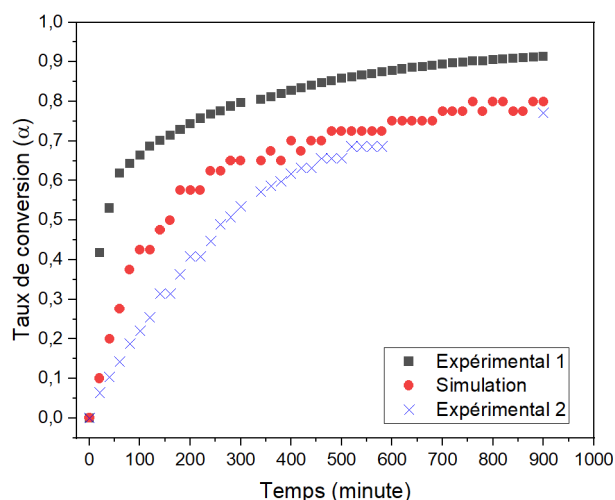


FIG. 6. – Comparaison expérimentale / numérique de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps pour un échantillon d'époxy amine

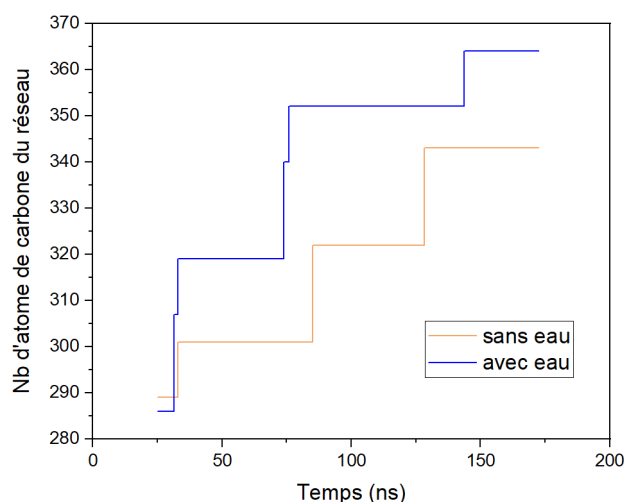


FIG. 7. – Evolution de la formation du réseau tridimensionnel pour des simulations de mélanges époxy-amine avec et sans eau

des molécules d'eau sur les molécules du polyépoxyde. Cet effet augmenterait la mobilité des chaînes de polymères facilitant ainsi les rencontres entre les cycles époxydes et les groupements amines.

5. Conclusion

Dans cette étude la réticulation d'un système époxy-amine a été simulée en dynamique moléculaire. Les estimations de températures de transitions vitreuses ont montré que le réseau formé est cohérent chimiquement avec des valeurs de T_g en accords avec les résultats expérimentaux. Le taux de réticulation du réseau simulé a été étudié et comparé à un suivi cinétique en spectroscopie infrarouge. Les similitudes observées entre l'estimation et le suivi expérimental permettent de valider le modèle de cinétique induit par la simulation. Afin d'avoir une première approche de l'influence de fibres naturelles sur la réticulation, des molécules d'eau ont été ajoutées à la simulation. Les résultats ont montré que celles-ci permettent de former plus rapidement le réseau final grâce aux interactions physiques avec les chaînes polymères. Les molécules d'eau permettraient d'augmenter la mobilité des chaînes permettant ainsi d'augmenter la probabilité que les réactions chimiques se produisent. Les résultats de cette étude apportent une compréhension plus physique de l'accélération de la réticulation par ajout de groupements donneur de protons. Des travaux restent à mener pour introduire des fibres de cellulose dans la boîte et ainsi observer l'influence du renfort naturel sur la cinétique de réticulation de la résine polymère.

Références

- [1] K. Pickering, M. A. Efendy, T. Le « A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance », *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* Vol. 83, pp. 98–112, 2016, ISSN 1359835X.

- [2] M. John, S. Thomas « Biofibres and biocomposites », *Carbohydrate Polymers* Vol. 71 n° 3, pp. 343–364, 2008, ISSN 01448617.
- [3] M. Fogorasi, I. Barbu « The potential of natural fibres for automotive sector - review », *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* Vol. 252, pp. 012044, 2017, ISSN 1757-8981, 1757-899X.
- [4] A. Bourmaud, J. Beaugrand, D. U. Shah, V. Placet, C. Baley « Towards the design of high-performance plant fibre composites », *Progress in Materials Science* Vol. 97, pp. 347–408, 2018, ISSN 00796425.
- [5] D. Mathijsen « The renaissance of flax fibers », *Reinforced Plastics* Vol. 62 n° 3, pp. 138–147, 2018, ISSN 0034-3617, 1873-1694.
- [6] J. Chen, T. Nakamura, K. Aoki, Y. Aoki, T. Utsunomiya « Curing of epoxy resin contaminated with water », *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 79 n° 2, pp. 214–220, 2001, _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/1097-4628%2820010110%2979%3A2%3C214%3A%3AAID-APP30%3E3.0.CO%3B2-S>.
- [7] L. Wu, S. V. Hoa, M.-T. Ton-That « Effects of water on the curing and properties of epoxy adhesive used for bonding FRP composite sheet to concrete », *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 92 n° 4, pp. 2261–2268, 2004, ISSN 0021-8995, 1097-4628.
- [8] S. Choi, A. P. Janisse, C. Liu, E. P. Douglas « Effect of water addition on the cure kinetics of an epoxy-amine thermoset », *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry* Vol. 49 n° 21, pp. 4650–4659, 2011, ISSN 0887624X.
- [9] A. Soldera « Modélisation et simulation moléculaires de polymères Modélisation et simulation moléculaires de polymères », Vol. 33 n° 0.
- [10] K. A. Fichthorn, S. Mubin « Hyperdynamics made simple : Accelerated molecular dynamics with the Bond-Boost method », *Computational Materials Science* Vol. 100, pp. 104–110, 2015, ISSN 09270256.
- [11] A. Vashisth, C. Ashraf, W. Zhang, C. E. Bakis, A. C. Van Duin « Accelerated ReaxFF Simulations for Describing the Reactive Cross-Linking of Polymers », *Journal of Physical Chemistry A* Vol. 122 n° 32, pp. 6633–6642, 2018, ISSN 15205215.
- [12] C. Li, A. Strachan « Molecular dynamics predictions of thermal and mechanical properties of thermoset polymer EPON862/DETDA », *Polymer* Vol. 52 n° 13, pp. 2920–2928, 2011, ISSN 00323861, publisher : Elsevier Ltd.
- [13] T. P. Senftle, S. Hong, M. M. Islam, S. B. Kylasa, Y. Zheng, Y. K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M. J. Janik, H. M. Aktulga, T. Verstraelen, A. Grama, A. C. T. van Duin « The ReaxFF reactive force-field : development, applications and future directions », *npj Computational Materials* Vol. 2 n° 1, pp. 15011, 2016, ISSN 2057-3960.
- [14] L. Liu, Y. Liu, S. V. Zybin, H. Sun, W. A. Goddard « ReaxFF-*lg* : Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials », *The Journal of Physical Chemistry A* Vol. 115 n° 40, pp. 11016–11022, 2011, ISSN 1089-5639, 1520-5215.
- [15] M. Abida, F. Gehring, J. Mars, A. Vivet, F. Dammak, M. Haddar « Effect of hygroscopy on non-impregnated quasi-unidirectional flax reinforcement behaviour », *Industrial Crops and Products* Vol. 128, pp. 315–322, 2019, ISSN 09266690.
- [16] N. Sharp, C. Li, A. Strachan, D. Adams, R. B. Pipes « Effects of water on epoxy cure kinetics and glass transition temperature utilizing molecular dynamics simulations », *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* Vol. 55 n° 15, pp. 1150–1159, 2017, ISSN 08876266.