



HAL
open science

Modélisation des gradients d'oxydation des réseaux époxy-diamine de part et d'autre de la température de transition vitreuse

Juan Pablo Marquez Costa, Xavier Colin

► **To cite this version:**

Juan Pablo Marquez Costa, Xavier Colin. Modélisation des gradients d'oxydation des réseaux époxy-diamine de part et d'autre de la température de transition vitreuse. JNC23: Journées Nationales sur les Composites 2023, AMAC, UFC, Supmicrotech-ENSMM, CNRS, Jul 2023, Besançon, France. hal-04606804

HAL Id: hal-04606804

<https://hal.science/hal-04606804v1>

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.

Modélisation des gradients d'oxydation des réseaux époxy-diamine de part et d'autre de la température de transition vitreuse

Modelling of oxidation gradients of epoxy-diamine networks on both sides of the glass transition temperature

Juan Pablo Marquez Costa¹ et Xavier Colin¹

Laboratoire PIMM, Arts et Métiers Sciences et Technologies, CNRS, CNAM, HESAM Université
151 boulevard de l'Hôpital, F- 75013 Paris, France
e-mails : juan-pablo.marquez_costa@ensam.eu et xavier.colin@ensam.eu

Résumé

Cet article présente les grandes lignes d'un code de calcul numérique développé sous éléments finis pour simuler le vieillissement thermique des réseaux époxy-diamine de part et d'autre de la température de transition vitreuse (T_g). Le modèle couple, dans une équation bilan en oxygène (O_2), la diffusion d' O_2 et sa consommation par la réaction chimique avec la matrice époxy. La fiabilité de l'expression de la vitesse d'oxydation a été préalablement vérifiée pour plusieurs réseaux époxy-diamine. Le code donne accès aux gradients d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon, desquels sont déduits les gradients des propriétés d'intérêt pour le domaine aéronautique, *i.e.* la T_g et les propriétés élastiques. La validité des gradients d'oxydation est vérifiée en calculant les valeurs correspondantes de l'épaisseur de la couche oxydée (ECO). Les estimations de ECO sont en bon accord avec les mesures expérimentales à l'état vitreux. En revanche, les calculs sous-estiment largement les mesures expérimentales à l'état caoutchoutique en raison de l'augmentation brutale du coefficient de diffusion d' O_2 au-dessus de T_g .

Abstract

This article outlines a numerical calculation code developed under finite elements to simulate the thermal aging of epoxy-diamine networks on both sides of the glass transition temperature (T_g). This model couples, in an oxygen (O_2) balance equation, the diffusion of O_2 and its consumption by the chemical reaction with the epoxy matrix. The reliability of the oxidation rate expression has previously been checked for several epoxy-diamine networks. The code gives access to the oxidation gradients within the sample thickness, from which the gradients of properties of interest for the aeronautical field are deduced, *i.e.* T_g and elastic properties. The validity of the oxidation gradients is checked by calculating the corresponding values of the thickness of oxidized layer (TOL). The estimates of TOL are in good agreement with experimental measurements in the glassy state. In contrast, the calculations largely underestimate the experimental measurements in the rubbery state due to the sharp increase of the diffusion coefficient of O_2 above T_g .

Mots Clés : Réseaux époxy-diamine, Thermo-oxydation, Gradients d'oxydation, Modélisation cinétique, Propriétés thermomécaniques

Keywords: Epoxy-diamine networks, Thermal oxidation, Oxidation gradients, Kinetic modelling, Thermomechanical properties

1. Introduction

Les composites carbone/époxy sont largement utilisés pour le design de pièces structurales en aéronautique en raison de leurs propriétés spécifiques élevées. Néanmoins, il existe des risques potentiels lorsque ces matériaux sont exposés à des températures proches de leur température de transition vitreuse (T_g), à considérer lors des étapes de conception et de certification des structures. Parmi ces risques, ceux liés au phénomène de vieillissement thermo-oxydant de la matrice époxy s'avèrent particulièrement critiques [1]. En effet, l'apparition d'une couche mince oxydée en surface des pièces induit une fragilisation locale et le développement de gradients de contraintes qui peuvent être à l'origine de leur fissuration. Au final, l'oxydation peut atteindre le cœur des pièces suivant un scénario d'endommagement progressif et ainsi, conduire à leur ruine prématurée [2].

Dans ce contexte, il est crucial d'établir un lien entre la cinétique d'oxydation des matrices époxy et l'évolution des propriétés thermomécaniques des composites. Une compilation des épaisseurs de couche oxydée (ECO) mesurées par microscopie optique, cartographie IR ou (nano ou micro)-indentation sur des réseaux époxy-diamine après vieillissement thermique dans l'air, montre clairement une rupture dans le graphe d'Arrhenius au voisinage de T_g , avec un saut de ECO d'un facteur 60 environ lorsque ces matériaux atteignent leur état caoutchoutique (Fig. 1).

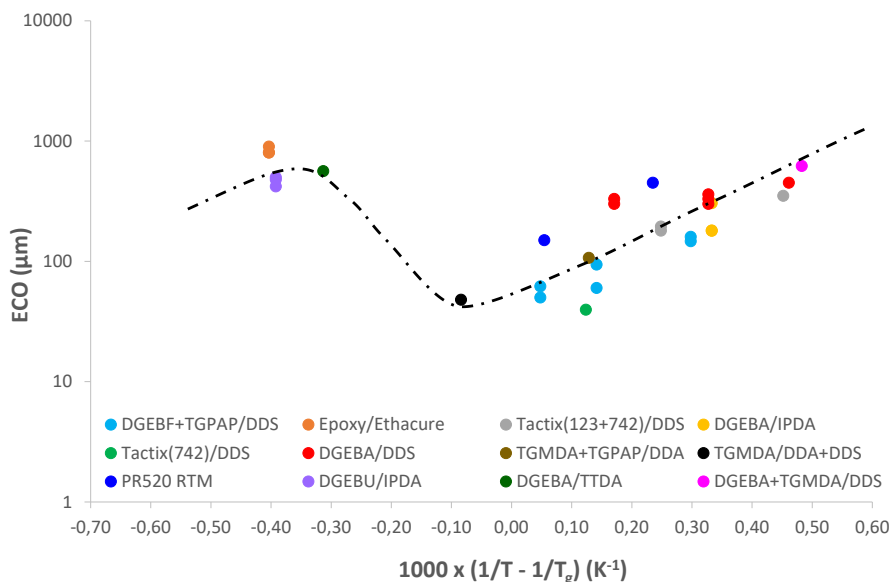


Fig. 1. Variation de l'épaisseur de la couche oxydée avec la température d'exposition dans l'air pour les réseaux époxy-diamine. Données issues de 15 références bibliographiques.

Ce saut de ECO, qui est manifestement lié à l'augmentation de la mobilité moléculaire au-dessus de T_g , peut avoir différentes origines. A notre avis, tout changement de mécanisme d'oxydation avec l'élévation de la température est à exclure car certains réseaux époxy-diamine, qui font partie de la compilation des mesures de ECO sur la Fig. 1, ont des T_g très basses. A titre d'exemple, la T_g du système DGEBU/IPDA est de l'ordre de 60°C. De même, un ralentissement de la vitesse d'oxydation avec l'élévation de la température est inconcevable d'un point de vue cinétique. Ainsi, la seule cause réaliste envisageable serait une accélération brutale de la diffusion d'oxygène (O_2) au-dessus de T_g . Afin de vérifier cette hypothèse, des simulations numériques s'avèrent nécessaires. Ces simulations permettront non seulement de mieux comprendre la cinétique de thermo-oxydation des réseaux époxy-diamine de part et d'autre de T_g , mais aussi de prédire les conséquences de l'oxydation sur les propriétés thermomécaniques des composites.

Ainsi, l'objectif de cet article est double. Il s'agit d'abord de : (i) proposer un modèle cinétique de thermo-oxydation des réseaux époxy-diamine décrivant fidèlement les gradients d'oxydation de part et d'autre de T_g , et ensuite de : (ii) relier l'évolution de ces gradients à celle des propriétés thermomécaniques d'intérêt pour le domaine aéronautique, *i.e.* la T_g et les propriétés élastiques. Pour atteindre ces deux objectifs, l'article est divisé en deux grandes parties. Tout d'abord, la Section 2 porte sur la modélisation de la thermo-oxydation avec un code de calcul numérique développé sous éléments finis (EF) au laboratoire. Ensuite, la Section 3 vise à comparer les prévisions de ce code aux données expérimentales, en particulier aux mesures de ECO. Enfin, des conclusions et des perspectives, visant à prédire la durée de vie des composites époxy/carbone, seront dressées.

2. Modélisation du gradient d'oxydation

Cette première section présente les grandes lignes du code de calcul numérique développé sous EF sur la base des mécanismes physico-chimiques impliqués dans le processus de thermo-oxydation des

réseaux époxy-diamine. Quelques résultats de ce code sont exposés pour vérifier la capacité prédictive du modèle cinétique.

2.1 Description du code de calcul

Rappelons que la propagation du front d'oxydation est directement liée à la concentration locale d'O₂, qui est régie par une équation bilan en O₂ couplant deux principaux mécanismes : (i) la diffusion d'O₂ et (ii) sa consommation par la réaction chimique avec la matrice époxy. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle (suivant l'épaisseur de la pièce), cette équation bilan s'écrit :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - r(C(x,t)) \quad (\text{Eq. 1})$$

$C(x,t)$ étant la concentration locale d'O₂, $r(C)$ la vitesse d'oxydation, D le coefficient de diffusion d'O₂, x la coordonnée suivant l'épaisseur, et t le temps.

Une analyse cinétique récente de la réaction d'oxydation dite « en boucle fermée » a permis d'établir une expression analytique générale pour $r(C)$ et de vérifier sa fiabilité de part et d'autre de T_g pour plusieurs réseaux époxy-diamine [3,4]. Contrairement aux versions précédentes de $r(C)$, qui étaient beaucoup plus simples car basées sur de nombreuses hypothèses simplificatrices, l'Eq. 2 permet maintenant de décrire l'intégralité des trois premières étapes de la cinétique d'oxydation, à savoir : la période d'induction, l'auto-accélération brutale de l'oxydation au terme de cette période d'induction, et le régime établi (*i.e.* l'état stationnaire).

$$r(C) = 2r_0 \frac{\beta C}{1+\beta C} \left(1 - \frac{\beta C}{2(1+\beta C)}\right) \left(\frac{1}{1+be^{-Kt}}\right)^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

où K est une constante de vitesse, β l'inverse de la concentration d'O₂ critique délimitant les régimes en défaut et en excès d'oxygène, et r_0 la vitesse maximale d'oxydation en excès d'oxygène.

Pour prendre en compte le couplage fort entre la diffusion d'O₂ et sa consommation chimique dans l'épaisseur de la pièce et ainsi, déterminer les gradients de $C(x,t)$, nous proposons une approche 1D semi-numérique sous EF pour résoudre l'Eq. 1. La Fig. 2 montre le schéma de discrétisation classique sous EF appliqué à $C(x,t)$. Dans la direction x , la pièce est discrétisée (*i.e.* découpé en fines tranches élémentaires) entre $x_i \in [0, x_n = L]$ avec $i \in [0, n]$, L et n étant respectivement l'épaisseur de la pièce et le nombre d'éléments. Dans cette direction, une discrétisation temporelle est aussi réalisée entre $t_j \in [0, t_m = t_f]$ avec $j \in [0, m]$, t_f et m étant le temps final et le nombre d'incrément.

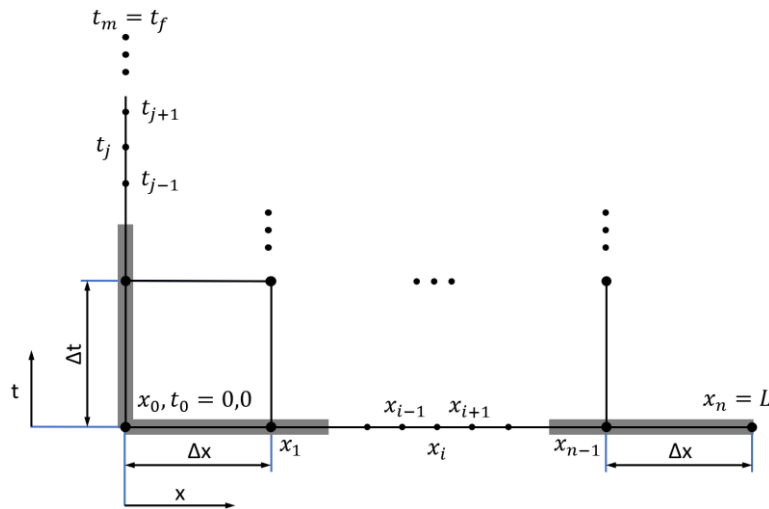


Fig. 2. Schéma de discrétisation du problème spatio-temporel.

L'Eq. 1 peut s'écrire comme un problème variationnel avec des conditions aux limites, dont la formulation intégrale approximée est donnée par :

$$0 = \int_0^L \psi \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - f(C(x,t)) \right) dx \quad (\text{Eq. 3})$$

où ψ est une fonction de pondération, et $f(C(x,t))$ représente les forces extérieures du problème à résoudre. Typiquement, ψ est choisie comme une petite variation de $C(x,t)$ telle que : $\psi = \delta C$.

Le problème est formulé comme une minimisation du résidu basé sur une approche de Garlekin, dont la concentration $C(x_i, t) = C_i(t)$ en chaque élément e est donnée par la fonction de forme φ_i telle que : $C(x, t) = \sum_i^n \varphi_i(x) C_i(t)$. Ainsi, le problème peut s'écrire comme suit :

$$\sum_{i,j} \int_{0|x_i}^{L|x_{i+1}} \left(\delta C_i(t) \varphi_i(x) \frac{\partial C_j(t)}{\partial t} \varphi_j(x) + D \delta C_i(t) \frac{\partial \varphi_i(x)}{\partial x} C_j(t) \frac{\partial \varphi_j(x)}{\partial x} - \delta C_i(t) \varphi_i(x) f(C(x,t)) \right) dx \left[-D \left[\delta C_n \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_n - \delta C_0 \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_0 \right] \right] = 0 \quad (\text{Eq. 4})$$

Le terme encadré correspond aux conditions aux limites en $i = 0$ et $i = n$. L'Eq. 4 peut être réécrite sous une forme matricielle comme suit :

$$M\dot{\mathbf{C}} + K\mathbf{C} = \mathbf{F} \quad (\text{Eq. 5})$$

avec $\mathbf{C} = [C_0(t) \dots C_n(t)]$ le vecteur des concentrations d'O₂ et $\mathbf{F} = [f_0(t) \dots f_n(t)]$ le vecteur des forces externes exercées aux nœuds. M et K sont les matrices de masse et de rigidité globales du problème à résoudre. Les fonctions de forme ont été supposées linéaires pour le calcul des matrices élémentaires, donnant lieu aux expressions suivantes en chaque élément e :

$$m_{ij}^e = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \varphi_i(x) \varphi_j(x) dx \quad k_{ij}^e = D \int_{x_i}^{x_{i+1}} D \frac{\partial \varphi_i(x)}{\partial x} \frac{\partial \varphi_j(x)}{\partial x} dx$$

Et $f_i^e = \int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x) \varphi_i(x) dx \quad (\text{Eq. 6})$

Les matrices globales ont été obtenues par assemblage des matrices élémentaires de l'ensemble des éléments du domaine comme suit :

$$M = \sum_{e=1}^n m_{ij}^e \quad K = \sum_{e=1}^n K_{ij}^e \quad \text{et} \quad F = \sum_{e=1}^n f_{ij}^e \quad (\text{Eq. 7})$$

Concernant les conditions aux limites, des conditions initiales de Dirichlet et des conditions aux frontières spatiales de Neumann ont été utilisées. En effet, $C(x, 0)$ et $f(x, 0)$ sont connues à l'instant initial dans toute l'épaisseur de l'échantillon, tandis que $C(0, t)$ et $C(L, t)$ sont également connues à tout instant aux bords de l'échantillon grâce à l'Eq. 8. A noter que la résolution de l'Eq. 5 à l'instant initial donne directement accès au terme $\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right|_0$.

$$C(x, 0) = S_0 p_0 \quad C(0, t) = S_0 p_0 \quad C(L, t) = S_0 p_0$$

Et $f(x, 0) = 2r_0 \frac{\beta C_0}{1 + \beta C_0} \left(1 - \frac{\beta C_0}{2(1 + \beta C_0)} \right) \left(\frac{1}{1 + b e^{-K_0 t_0}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 8})$

L'Eq. 5 peut être résolue de manière itérative avec une approche de Crank-Nicolson pour l'obtention de $C(x, t)$ et de ses dérivées spatiale et temporelle, comme indiqué sur le schéma de la Fig. 3.

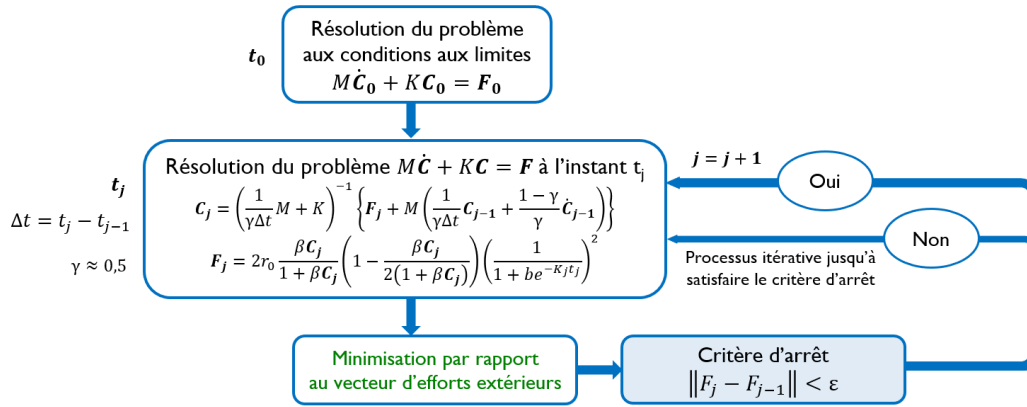


Fig. 3. Schéma itératif de résolution temporelle (à chaque pas de temps) du problème de thermo-oxydation.

2.2 Estimation numérique du gradient d'oxydation et déduction de ECO

La résolution du problème 1D exposé au Paragraphe 2.1 donne accès à l'évolution du gradient de concentration d'O₂ $C(x, t)$ dans l'épaisseur de l'échantillon. Des simulations réalisées dans l'air à 200°C pour un réseau époxy-diamine de type TACTIX(123+742)-DDS sont montrées sur la Fig. 4. Rappelons que l'allure du gradient initial (à $t = 0$) est fixée par les conditions aux limites de l'Eq. 8, alors que l'allure du gradient final (à $t = t_f$) dépend de la cinétique de thermo-oxydation, *i.e.* du couplage réaction/diffusion décrit dans l'Eq. 1. On constate que $C(x, t)$ est bien symétrique dans l'épaisseur et, si l'on regarde la variation de ce gradient entre des valeurs maximale et minimale, comme montré dans l'insert en haut à droite de la Fig. 4, on voit clairement que $C(x, t)$ atteint une courbe limite au moment où l'état stationnaire s'établit. L'allure de cette courbe limite est fortement dépendante des valeurs des paramètres d'entrée, notamment de β , r_0 et D .

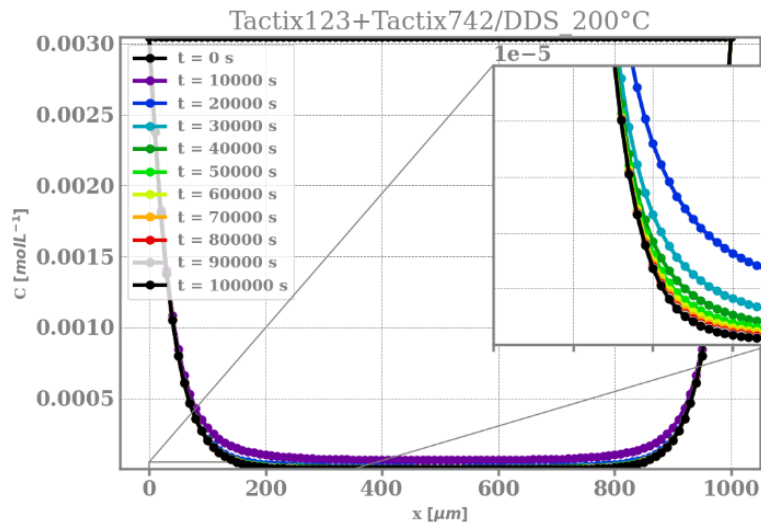


Fig. 4. Calcul du gradient $C(x,t)$ pour différents temps d'exposition dans l'air à 200°C pour le réseau TACTIX(123+742)-DDS.

Une fois $r(C)$ calculée avec l'Eq. 2, son intégration temporelle donne accès à la concentration totale d'oxygène consommé par la réaction chimique, *i.e.* aux gradients d'oxydation $Q(x, t)$:

$$Q(C) = \int_0^t r(C(x, t))dt = Q(x, t) \quad (\text{Eq. 9})$$

La Fig. 5 à gauche montre l'évolution du gradient d'oxydation $Q(x, t)$ dans l'air à 200°C toujours pour le réseau TACTIX(123+742)-DDS. Une oxydation plus rapide est observée aux bords, par

rapport au cœur de l'échantillon, car la réaction d'oxydation est contrôlée par la diffusion d'oxygène. Ainsi, $Q(x, t)$ est maximal aux bords et minimal au cœur. De plus, $Q(x, t)$ est une fonction croissante du temps d'exposition car sa fonction dérivée $r(C(x, t))$ est positive. La Fig. 5 à droite montre l'augmentation au cours du temps de $Q(x, t)$ à différentes profondeurs dans l'échantillon. Afin de mettre en évidence l'oxydation résultant de l'apport d' O_2 par diffusion, par rapport à l'oxydation très rapide mais brève résultant de l' O_2 initialement présent dans l'échantillon, la différence $Q(x, t) - Q(L/2, t)$ a été calculée et tracée. Les courbes ainsi obtenues permettent de bien mettre en évidence les trois premières étapes de la cinétique d'oxydation, à savoir : la période d'induction, l'auto-accélération brutale de l'oxydation et l'état stationnaire. L'insert à haut à droite de la Fig. 5 montre que l'oxydation pénètre jusqu'à une profondeur d'au moins 200 μm dans l'échantillon.

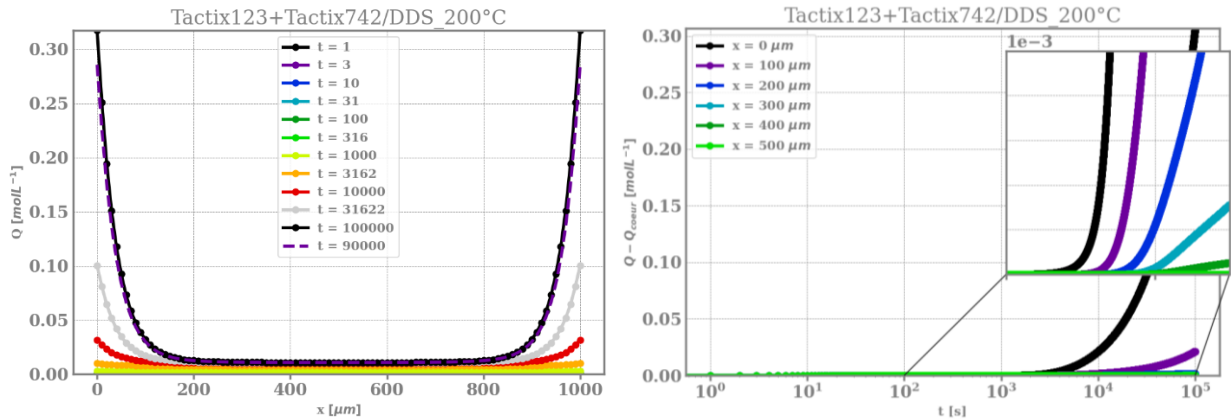


Fig. 5. A gauche : Calcul du gradient $Q(x, t)$ dans l'air à 200°C pour différents d'exposition pour un réseau TACTIX(123+742)-DDS. A droite : Evolution de $Q(x, t) - Q(L/2, t)$ à différentes profondeurs dans l'échantillon.

Un critère a été défini pour le calcul de ECO avec l'objectif que ce critère soit robuste et applicable à tous les systèmes époxy-diamine. C'est pourquoi il a été déterminé à partir du gradient d'oxydation $Q(x, t)$. Rappelons que ce gradient est mesurable avec des techniques physico-chimiques courantes de laboratoire, *e.g.* la spectrométrie IRTF. Il peut donc servir non seulement à valider le modèle cinétique, mais aussi à vérifier la pertinence du critère proposé pour estimer ECO. Pour le choix du critère, la différence $Q(x, t) - Q(L/2, t)$ a été normalisée entre ses valeurs maximale et minimale à l'état stationnaire. La Fig. 6 montre l'évolution de ce gradient d'oxydation normalisé.

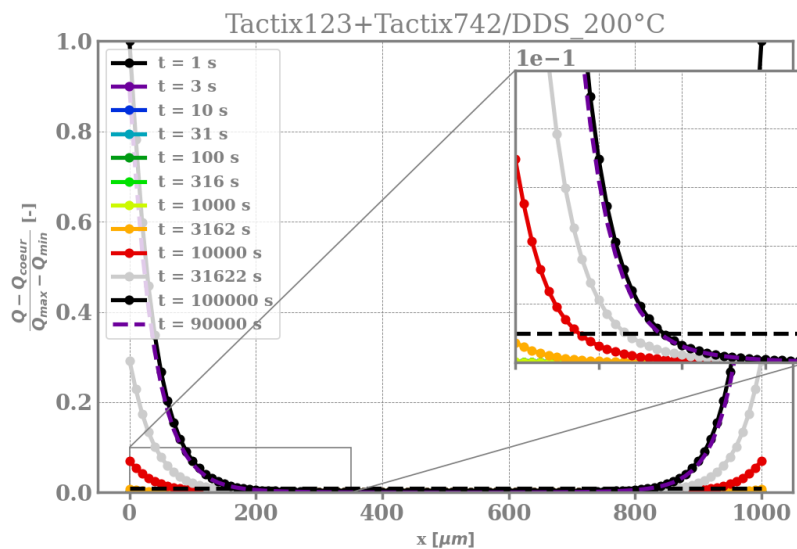


Fig. 6. Calcul du gradient d'oxydation normalisé $[Q(x, t) - Q(L/2, t)] / [Q_{\max}(t_f) - Q_{\min}(t_f)]$ et application du critère de 1% pour l'estimation de ECO dans l'air à 200°C pour le réseau TACTIX(123+742)-DDS.

La frontière entre la couche oxydée et le cœur de l'échantillon apparaît de manière nette pour un taux d'oxydation de l'ordre de 1%. Cette valeur arbitraire est cohérente avec les seuils de détection des techniques physico-chimiques courantes de laboratoire et semble être ici un bon indicateur pour caractériser la profondeur de l'oxydation.

3. Confrontation des simulations aux résultats expérimentaux

Cette seconde section confronte les simulations numériques effectuées dans la partie précédente aux données expérimentales, en particulier aux mesures de ECO. Ensuite, le modèle cinétique est complété par quelques relations structure/propriété pour prédire les gradients des propriétés thermomécaniques.

3.1 Confrontation théorie/expérience

La confrontation des simulations numériques aux valeurs expérimentales de ECO cherche à expliquer : (i) la variation en température de ECO et (ii) le saut de ECO au voisinage de T_g , pour l'ensemble des réseaux époxy-diamine (Fig. 1). La Fig. 7 montre les valeurs maximales de ECO déterminées avec le code de calcul pour l'ensemble des réseaux époxy-diamine dont les paramètres K , β , r_0 et D étaient déjà connus [3,6]. Ces valeurs de ECO ont été déterminées en appliquant à l'état stationnaire le critère décrit au Paragraphe 2.2. Pour rappel, le coefficient de diffusion D suit une loi classique d'Arrhenius à l'état vitreux, typiquement :

$$D(T) = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{Exp} \left(-\frac{44600}{8.31 \times T} \right) \text{ pour les diamines aliphatiques}$$

$$D(T) = 4.7 \cdot 10^{-10} \text{Exp} \left(-\frac{20000}{8.31 \times T} \right) \text{ pour les diamines aromatiques} \quad (\text{Eq. 10})$$

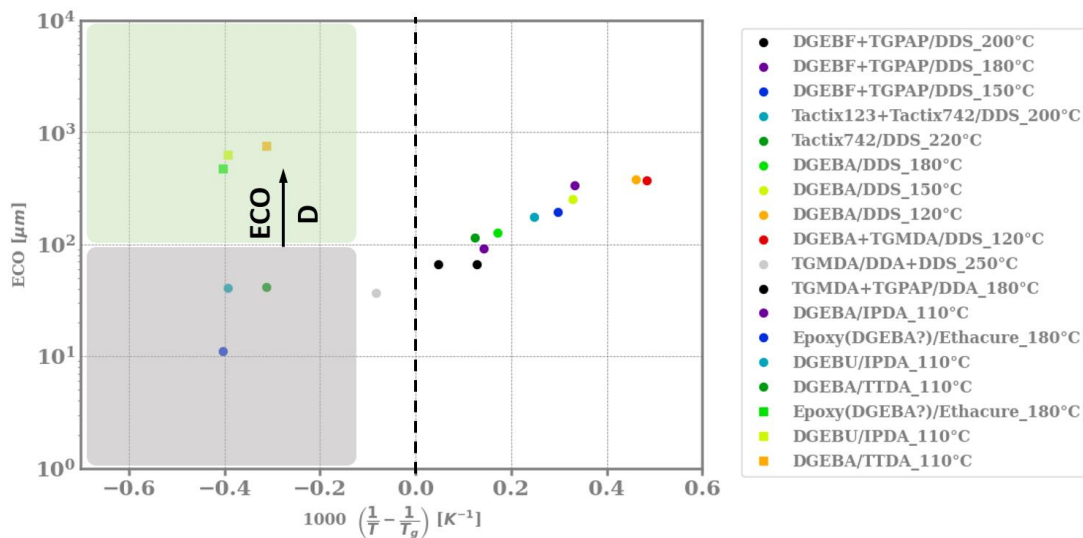


Fig. 7. Variation de ECO avec la température d'exposition dans l'air pour les réseaux époxy-diamine. Valeurs calculées en considérant que D obéit à une loi d'Arrhenius (zone grise) et augmente brutalement d'un facteur 10^3 au-dessus de T_g (zone verte). La flèche vers le haut montre l'effet de la seconde hypothèse sur le calcul de ECO.

A l'état vitreux (*i.e.* pour $T < T_g$), les simulations numériques donnent accès à des valeurs de ECO du même ordre de grandeur que les mesures expérimentales. On peut montrer que, comme les paramètres β , r_0 et D suivent une loi d'Arrhenius, alors il en est de même pour ECO [3] :

$$ECO = ECO_0 \text{Exp} \left(\frac{E_{ECO}}{8.31 \times T} \right) \quad (\text{Eq. 11})$$

où ECO_0 et E_{ECO} sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation.

Ainsi, ECO est une fonction décroissante de la température. Pour les réseaux époxy-diamine exposés dans l'air, on trouve que $E_{ECO} \approx 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Par contre, les simulations numériques n'arrivent pas à rendre compte du saut de ECO au voisinage de T_g . Comme expliqué en introduction, il semblerait que ce saut soit lié à une augmentation brutale de D lorsque le matériau passe de l'état vitreux ($T < T_g$) à caoutchoutique ($T > T_g$). Les mesures de perméation d' O_2 rapportées dans la littérature pour l'ensemble des polymères confirment cette hypothèse. En effet, il existe un écart d'un facteur 10^3 environ entre les mesures réalisées sur les polymères vitreux et les caoutchoucs [5]. C'est la raison pour laquelle les simulations numériques à l'état caoutchoutique ont été refaites en augmentant D d'un facteur 10^3 . Les nouvelles estimations de ECO sont aussi montrées sur la Fig. 7. L'accord entre la théorie et l'expérience est bien meilleur car le couplage entre consommation chimique et diffusion d' O_2 dans l'épaisseur de l'échantillon est mieux respecté.

3.2 Prédiction des gradients des propriétés thermomécaniques

Certains auteurs ont montré que la thermo-oxydation impacte les propriétés thermomécaniques telles que la T_g et le module de Young [6,7,8]. En fait, T_g diminue si les coupures de chaîne prédominent sur la réticulation [6] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g0}} + \frac{2K_{DM}F}{3T_{gl}K} (3r_{S\infty} - 2r_{X\infty}) \left\{ Kt + \text{Ln} \left[\frac{1+be^{-Kt}}{1+b} \right] - \frac{1}{1+be^{-Kt}} + \frac{1}{1+b} \right\} \quad (\text{Eq. 12})$$

où $r_{S\infty}$ et $r_{X\infty}$ sont respectivement les vitesses maximales de coupures de chaîne et de réticulation, K_{DM} une constante universelle ($K_{DM} \approx 3$), et F et T_{gl} deux paramètres liés à la rigidité des chaînes du réseau macromoléculaire.

La Fig. 8 à gauche l'évolution du gradient de $T_g(x, t)$ dans l'air à 200°C pour le réseau TACTIX(123+742)-DDS, dont la cinétique de thermo-oxydation a déjà été présentée au Paragraphe 2.2 (Fig. 4 et Fig. 5). Comme attendu, on observe une chute catastrophique de T_g aux bords de l'échantillon qui s'atténue progressivement dans les couches plus profondes. En revanche, au centre de l'échantillon, la valeur de T_g n'a presque pas changé. La Fig. 8 à droite montre la diminution au cours du temps de la T_g moyenne de l'échantillon, qui est en bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature [8].

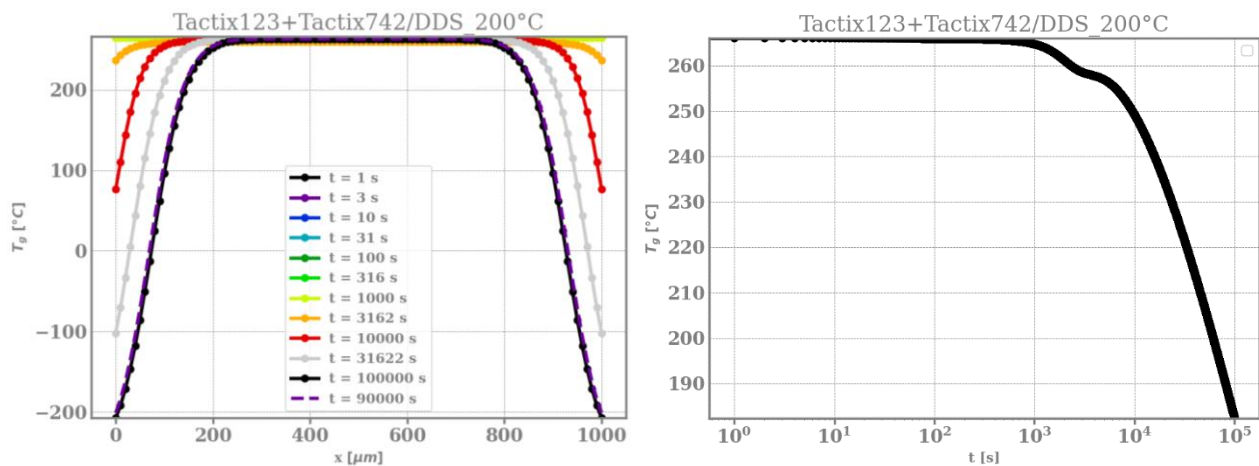


Fig. 8. A gauche : Calcul du gradient $T_g(x, t)$ dans l'air à 200°C pour le réseau TACTIX(123+742)-DDS. A droite : Evolution de la T_g moyenne de l'échantillon.

En revanche, le module d'Young augmente en raison d'un processus d'antiplastification. En effet, bien que T_g diminue, la disparition progressive de la transition sous-vitreuse β (située vers -70°C)

conduit finalement à une augmentation du module d'Young entre T_β et T_g . L'équation de Gilbert est généralement utilisée pour rendre compte de cette évolution [8] :

$$E(T) = E(0 K) \left(1 - \alpha \frac{T}{T_g}\right) - \Delta E_\beta \quad (\text{Eq. 13})$$

où $E(0 K)$ et $E(T)$ sont respectivement les valeurs du module d'Young à -273°C et à la température d'étude, et ΔE_β est la chute du module d'Young au passage de la transition β .

Malheureusement, il n'existe pas, encore à ce jour, de loi cinétique pour décrire l'évolution au cours du temps de ΔE_β .

4. Conclusions & perspectives

Un code de calcul numérique sous éléments finis a été développé pour résoudre un problème de diffusion/réaction et simuler les gradients d'oxydation des réseaux époxy-diamine de part et d'autre de T_g . Un taux d'oxydation de 1% a été choisi pour calculer la profondeur de pénétration de l'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon. La robustesse de ce critère a été prouvée en confrontant les estimations de l'épaisseur de la couche oxydée (ECO) avec les mesures expérimentales sur une large gamme de réseaux époxy-diamine. Le rôle clé de la diffusion d' O_2 a été mis en évidence, en particulier à l'état caoutchoutique. Il a été montré que, au-dessus de T_g , la diffusion d' O_2 augmente brutalement d'un facteur 10^3 environ par rapport à l'état vitreux, déplaçant ainsi le front d'oxydation vers des couches beaucoup plus profondes dans l'échantillon. Les conséquences de l'oxydation sur les propriétés thermomécaniques, en particulier sur T_g , ont ensuite été calculées. Il a ainsi été montré une diminution importante de T_g aux bords, alors qu'au cœur de l'échantillon, sa valeur n'a pratiquement pas changé. En revanche, les conséquences de l'oxydation sur les propriétés élastiques, en particulier sur le module d'Young, n'ont pas pu être simulées car il n'existe pas, encore à ce jour, de loi cinétique pour décrire les effets de l'antiplastification. Une fois cette loi identifiée, des approches de type loi des mélanges pourront être utilisées pour déterminer l'évolution du module d'Young moyen de l'échantillon à partir des gradients de module d'Young calculés au préalable dans l'épaisseur de l'échantillon, mais aussi pour prédire les états de contrainte/déformation au sein du matériau. Il s'agit, en effet, d'une étape importante dans l'approche de prédiction de la durée de vie.

Références

- [1] T.K. Tsotsis, S.M. Lee, « Long-term thermo-oxidative aging in composite materials: Experimental methods », *Compos. Sci. Technol.* Vol. 32 n° 11, pp. 1115–1135, 1998.
- [2] X. Colin, A. Mavel, C. Marais, J. Verdu, « Interaction between cracking and oxidation in organic matrix composites », *J. Compos. Mater.* Vol. 39 n° 15, pp. 1371–1389, 2005.
- [3] X. Colin, F. Essatbi, J. Delozanne, G. Moreau, « A new analytical model for predicting the thermal oxidation kinetics of composite organic matrices. Application to diamine cross-linked epoxy », *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 186, pp. 109513, 2021.
- [4] X. Colin, F. Essatbi, J. Delozanne, G. Moreau. « 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.* 181, 109314, 2020.
- [5] D.W. Van Krevelen, K.Te Nijenhuis, « Properties of Polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contribution », 4th Edition, Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [6] X. Colin, J. Delozanne, G. Moreau, « New advances in the kinetic modelling of thermal oxidation of epoxy-diamine networks », *Front. Mater.* Vol. 8, pp. 720455, 2021.
- [7] M.C. Lafarie, J.-C. Grandidier, M. Gigliotti, L. Olivier, X. Colin, J. Verdu, J. Cinquin. « Thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures: A review of research activities carried out within the COMEDI program », *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 95(6), pp. 965-974, 2010.
- [8] S. Terekhina, M. Mille, B. Fayolle, X. Colin. Oxidation induced changes in viscoelastic properties of a thermostable epoxy matrix. *Polym. Sci. Ser. A* Vol. 55, 614–624, 2013.