

Sommaire général

Introduction générale	1
CHAPITRE 1 : Une matrice vitrimère pour des matériaux composites ?	3
1. Vitrimères : une classe à part de polymères	7
2. Matériaux composites : l'union fait la force mais pas tout	25
3. Ouverture sur les travaux de thèse	46
Références	48
CHAPITRE 2 : Introduction aux outils de chimiométrie	63
1. La méthode d'expérimentation	65
2. Méthodes classiques et limitations	65
3. La méthode des plans d'expérience	67
4. Conclusions et examen critique	78
Appendice	80
Références	81
CHAPITRE 3 : Une matrice vitrimère pour des composites nouveau genre	83
1. Introduction	86
2. Composite plates manufacturing : many challenges to overcome	88
3. Autogenous welding of composite samples	97
4. Conclusions	111
Appendix 1 : Adhesion of rough vitrimer surfaces	113
Appendix 2 : Experimental section	118
References	121

CHAPITRE 4 : Les vitrimères ont plus d'un tour dans leurs échanges : bilames et actuateurs vitrimères	127
1. Composite vitrimère : assemblage vitrimère dur/mou	129
2. Actuateurs thermiques	130
3. Vers des actuateurs vitrimères	133
4. Conclusions	149
Partie Experimentale	151
Références	153
CHAPITRE 5 : Recyclage complet de matériaux composites à matrice polyamide supramoléculaire	155
1. Thermoplastic composites : a well deserved reputation ?	157
2. Supramolecular super low viscosity polyamides	159
3. Composite recycling: from A to Z	165
4. Conclusions	181
Experimental section	183
References	186

Avant propos général

Ces travaux de thèse sont consacrés à des matériaux composites réalisés à partir de matériaux développés au laboratoire Matière Molle et Chimie du Pr. Leibler:

- les vitrimères [1-4] décrits dans le chapitre 1 sont des polymères réticulés à liens échangeables qui constituent une nouvelle classe entre les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- les polyamides semi-cristallins supramoléculaires [5, 6] décrits dans le chapitre 5 sont des oligomères intégrant des entités supramoléculaires et cristallisables.

Dans le chapitre 1, nous proposons d'introduire et décrire les problématiques scientifiques, réglementaires, environnementales et technologiques dans lesquelles s'inscrit cette thèse.

Au cours des chapitres 3 à 5, nous étudions et examinons des propriétés inhabituelles dans des matériaux composites classiques mais qui apparaissent ici grâce à ces matrices de performances spécifiques.

Dans le chapitre 3, nous montrons le soudage sans apport de matière de deux plaques composites à matrice vitrimère renforcées d'un tissage de fibres de verre, opération réputée impossible avec les matrices polymères réticulées.

Au chapitre 4, nous réalisons un composite entièrement organique vitrimère-vitrimère et nous explorons l'actuation de l'assemblage sous l'effet de la chaleur ou de vapeur de solvant.

Au chapitre 5, nous examinons le recyclage d'un matériau composite à matrice polyamide supramoléculaire renforcée d'un tissage de fibres de verre avec recouvrance des plis tissés de fibres intactes et, ce qui est particulièrement notable, récupération de la matrice.

Les chapitres 3 et 5, écrits en anglais constituent le contenu de deux articles en préparation.

Au chapitre 2, nous introduisons des outils statistiques qui se sont avérés indispensables pour obtenir les résultats exploités au chapitre 3.

1. Capelot, M., *Chimie de Polycondensation, Polymères supramoléculaires et Vitrimères*, in *Physique et Chimie des Matériaux*. 2013, Université Pierre et Marie Curie: Paris. p. 287.
2. Capelot, M., Montarnal D., Tournilhac F., and Leibler L., *Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(18): p. 7664-7667.
3. Capelot, M., Unterlass M.M., Tournilhac F., and Leibler L., *Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition*. *Acs Macro Letters*, 2012. **1**(7): p. 789-792.
4. Montarnal, D., Capelot M., Tournilhac F., and Leibler L., *Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks*. *Science*, 2011. **334**(6058): p. 965-968.
5. Agnaou, R., *Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de polyamides et PMMA*, in *Physique et Chimie des matériaux*. 2014, Pierre et Marie Curie: Paris. p. 250.
6. Agnaou, R., Capelot M., Tence-Girault S., Tournilhac F., and Leibler L., *Supramolecular Thermoplastic with 0.5 Pa center dot s Melt Viscosity*. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. **136**(32): p. 11268-11271.

CHAPITRE 1 : Une matrice vitrimère pour des matériaux composites ?

Avant Propos

Des matériaux peu chers, malléables et toutefois résistants aux attaques extérieures, simples de confection, synthétisés à partir de produits largement disponibles et biosourcés, recyclables, aux propriétés mécaniques contrôlées et exceptionnelles... Voici l'idéal recherché pour tous les matériaux que ce soit ceux que nous utilisons au quotidien ou ceux de technologie de pointe. Malheureusement, ces propriétés sont souvent contradictoires les unes avec les autres : comment obtenir un matériau à haut module d'Young sans qu'il soit fragile ? Malléable mais résistant ? Fluide mais pas trop à haute température ?... On doit toujours se résoudre à faire un compromis.

Les matériaux composites sont une des façons de résoudre ce dilemme. En effet, un composite est un matériau formé d'au moins deux constituants A et B. En le synthétisant on espère obtenir un matériau qui combine le meilleur des propriétés de A et de B. Dans cette thèse, A est une matrice polymère et B un renfort macroscopique (fibres de verre, notées GF pour « Glass fibers »).

Ce premier chapitre du manuscrit a pour objectif d'introduire les concepts physico-chimiques utilisés au cours des travaux présentés dans les chapitres suivants ainsi que de contextualiser le projet de recherche. La première partie du chapitre explique en quoi les vitrimères découverts au sein du laboratoire Matière molle et chimie entre 2010 et 2012 constituent une classe à part de polymères, distincts des thermodurcissables et des thermoplastiques. Les vitrimères sont les seuls matériaux organiques à montrer des propriétés viscoélastiques semblables à celles du verre. Les vitrimères s'inscrivent dans la recherche très active de réseaux dynamiques dont on décrit les grandes orientations (réseaux non covalents, réseaux covalents réversibles, covalents avec échange) afin d'introduire aussi les polyamides

supramoléculaires qui ont été utilisés dans le dernier chapitre de ce manuscrit. La seconde partie de ce chapitre traite des matériaux composites et des challenges qu'ils présentent. Leur nature, leur manufacture, leur recyclage, leur assemblage sont autant d'aspects abordés afin d'approcher les enjeux propres aux matériaux composites.

Sommaire

Avant Propos	3
1. Vitrimères : une classe à part de polymères	7
1.1 Polymères classiques	7
1.1.1 Thermoplastiques	7
1.1.2 Les polymères chimiquement réticulés, thermodurcissables	8
1.2 Réseaux dynamiques et/ou réversibles	9
1.2.1 Réseaux dynamiques non covalents (supramoléculaires)	11
1.2.2 Réseaux dynamiques covalents	12
1.2.2.1 Réseaux à réaction réversible	13
1.2.2.2 Réseaux à réactions d'échange	14
1.3 Concept des vitrimères	14
1.4 Premiers vitrimères : chimie et propriétés	15
1.4.1 Réaction d'échange : la transestérification	15
1.4.2 Contrôle cinétique et dynamique : la catalyse	16
1.4.3 Réseau « mou »/Réseau « dur »	16
1.4.3.1 Epoxy/acide : Vitrimère « mou »	16
1.4.3.2 Epoxy/anhydride : Vitrimère « dur »	18
1.4.4 Insoluble mais « coulant » comme du verre	19
1.4.5 Recyclage, Réparation, Refaçonnage et Adhésion	22
1.5 Être vitrimère : c'est la « classe »	24
2. Matériaux composites : l'union fait la force mais pas tout	25
2.1 Bref historique et Applications	25
2.1.1 Historique	25
2.1.2 Applications	26
2.2 Composites à renfort de fibres: Généralités	29
2.2.1 Les fibres	29
2.2.2 Les matrices	30
2.3 Propriétés et usage	31
2.4 Trois techniques de synthèse pour renforts longs : Poudrage, RTM et Infusion	32
2.4.1 Resin Transfer Molding: RTM	33
2.4.2 Infusion	33

2.5 Vie et retraite des composites.....	34
2.5.1 Joindre des composites.....	34
2.5.1.1 Jointure des thermoplastiques	34
2.5.1.2 Jointure des thermodurcissables.....	35
2.5.1.3 Jointure collée	35
2.5.1.4 Jointure mécanique.....	36
2.5.2 Recyclage, Post formage et Réparation.....	37
2.6 Des matrices nouvelles générations comme solution ?	39
2.6.1 Liquid Resin Delivery System (LRDS)	40
2.6.2 Matrices améliorées.....	44
2.6.2.1 Matrice à chimie dynamique	44
2.6.2.2 Matrice contenant des particules	44
2.6.2.3 Mélange de matrices.....	45
3. Ouverture sur les travaux de thèse	46
Références	48

1. Vitrimères : une classe à part de polymères

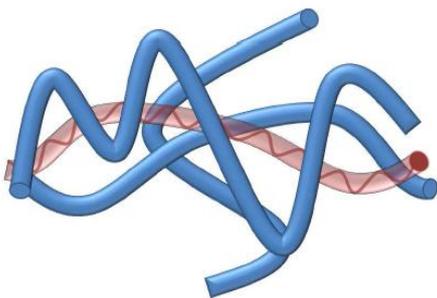
1.1 Polymères classiques

Il est usuel de distinguer deux grandes classes de polymères : les thermoplastiques et les thermodurcissables (ou thermodurs). Les propriétés intrinsèques spécifiques à l'une et l'autre classe sont reliées à leur structure.

1.1.1 Thermoplastiques

Nous ne parlons ici que des thermoplastiques amorphes. Les thermoplastiques schématisés dans la Figure 1a) sont constitués de chaînes non liées entre elles de très grande masse molaire et le plus souvent enchevêtrées. Les enchevêtrements sont la pierre angulaire des propriétés mécaniques exceptionnelles de cette classe de polymères [1]. La Figure 1b) présente l'évolution classique du module élastique des polymères thermoplastiques. En pratique, on observe que la température de transition vitreuse T_g [2] plafonne généralement à 130°C. En deçà de T_g , le matériau est un solide vitreux d'un module élastique de l'ordre du GPa et fragile. Au-delà de T_g , les chaînes polymères diffusent les unes par rapport aux autres selon un phénomène de reptation [3, 4]. Cet écoulement rendu possible par la structure même du polymère est un des très grand avantages des thermoplastiques qui explique que ce sont 90% en masse des plastiques utilisés dans l'industrie [5]. En effet, leur malléabilité permet le moulage, l'injection, l'extrusion...

a)



b)

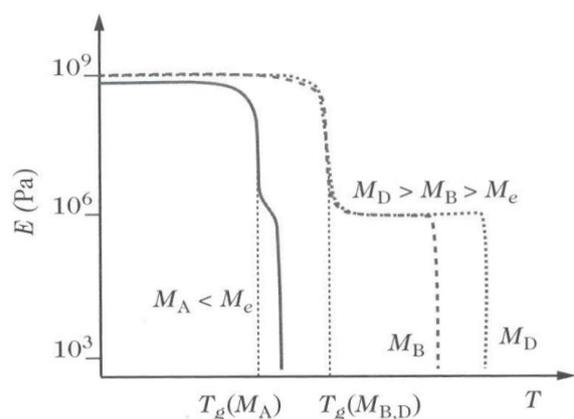


Figure 1. a) Représentation schématique de chaînes polymères enchevêtrées (thermoplastique) ; b) Evolution schématique du module élastique en fonction de la température. Sous la T_g , le polymère est vitreux. Au dessus, le matériau est un liquide viscoélastique. Un plateau caoutchoutique est observé si la fréquence de sollicitation est inférieure au temps caractéristique de désenchevêtrement des chaînes. D'après [2].

Ces propriétés sont d'ailleurs contrôlables avec la masse molaire du polymère comparée à une masse molaire critique M_c [6] à partir de laquelle les enchevêtrements commencent à jouer un rôle. On observe alors la présence d'un plateau caoutchoutique d'autant plus long que la masse molaire du polymère est grande, puis le matériau finit par couler comme on peut le constater sur la Figure 1b).

Enfin, les thermoplastiques sont solubles dans de bons solvants ce qui les rend inutilisables pour de nombreuses applications.

1.1.2 Les polymères chimiquement réticulés, thermodurcissables

Afin de compenser les faiblesses liées aux désenchevêtrements, une solution consiste à empêcher la diffusion des chaînes les unes par rapport aux autres et à les réticuler, i.e. à les lier entre elles de manière covalente. La Figure 2 représente schématiquement des chaînes polymères avec des nœuds qui les unissent. On crée alors un réseau chimique polymère dont les propriétés mécaniques sont supérieures à celles des thermoplastiques : pour $T < T_g$, le matériau affiche un module élastique de l'ordre du GPa et une grande dureté ; pour $T > T_g$, le plateau caoutchoutique couvre une gamme de température infinie jusqu'à la température de dégradation du polymère [7]. On distingue dans cette catégorie de polymères les élastomères dont la T_g est inférieure à l'ambiante (ex: gommes vulcanisées) et les thermodurcissables dont la T_g est supérieure à l'ambiante (ex: résine époxy).

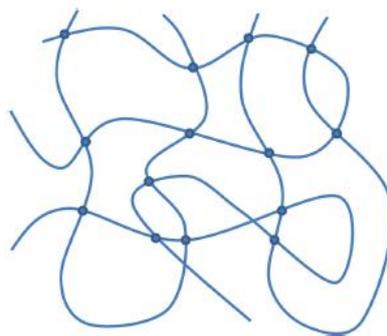


Figure 2. Représentation schématique de chaînes polymères réticulées formant un réseau chimique irréversible (thermodurcissable).

Les réseaux chimiques, outre leurs propriétés élastiques remarquables sont insolubles quel que soit le solvant. Contrairement aux thermoplastiques, ils sont infusibles et gardent une certaine tenue mécanique même au dessus de leur Tg. Mais ces avantages ne sont pas sans désagréments. En effet, la formation du réseau est irréversible. Le matériau ne présente aucune malléabilité. Cela impose donc une mise en œuvre dans la forme finale sans possibilité de modification ni de recyclage et la réaction de réticulation rallonge les cycles de manufacture par rapport aux thermoplastiques.

C'est la présence d'un réseau basé sur la réticulation chimique qui permet d'obtenir des propriétés mécaniques et chimiques remarquables mais elle implique l'irréversibilité. Afin de pallier cet inconvénient majeur et de conserver ces avantages, il suffit d'imaginer un réseau dont les points de réticulation sont réversibles.

1.2 Réseaux dynamiques et/ou réversibles

Dans les réseaux dynamiques et/ou réversibles, les liaisons ne sont pas figées mais pourront se dissocier et se réassocier. Le réseau n'est plus chimique mais physique [8] ce qui apportera la malléabilité. La Figure 3 confronte ces deux types de réseaux.

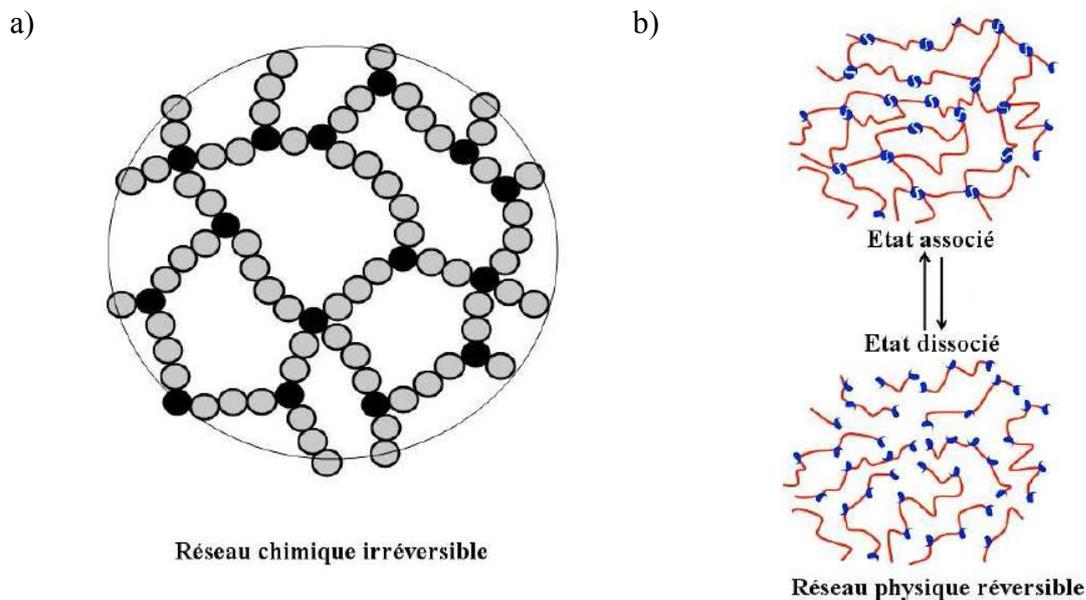


Figure 3. Représentation schématique a) d'un réseau chimique dont les points de réticulation sont irréversibles et b) d'un réseau physique réticulé par des liaisons faibles réversibles.

Les thermoplastiques semi-cristallins présentés dans la Figure 4a) sont naturellement des réseaux physiques réversibles. En effet, les zones cristallines (cristallites) agissent comme des nœuds de réticulations et permettent d'obtenir des modules plus élevés. On distingue alors deux transitions visibles sur la Figure 4b). Au passage de la transition vitreuse, le module élastique décroît comme dans le cas d'un polymère amorphe mais à une valeur plus élevée (vers 10^8 Pa). Ce plateau est maintenu jusqu'à la fusion de tous les cristallites à la température de fusion. Le module élastique chute comme pour un polymère amorphe mais plus dramatiquement encore en raison de leur nature non enchevêtrée. Le polyéthylène est un exemple de thermoplastique semi-cristallin couramment utilisé au quotidien. De T_g inférieur à l'ambiante, il conserve ses propriétés élastiques jusqu'à 120°C . Mais les polymères semi-cristallins restent toutefois fondamentalement solubles...

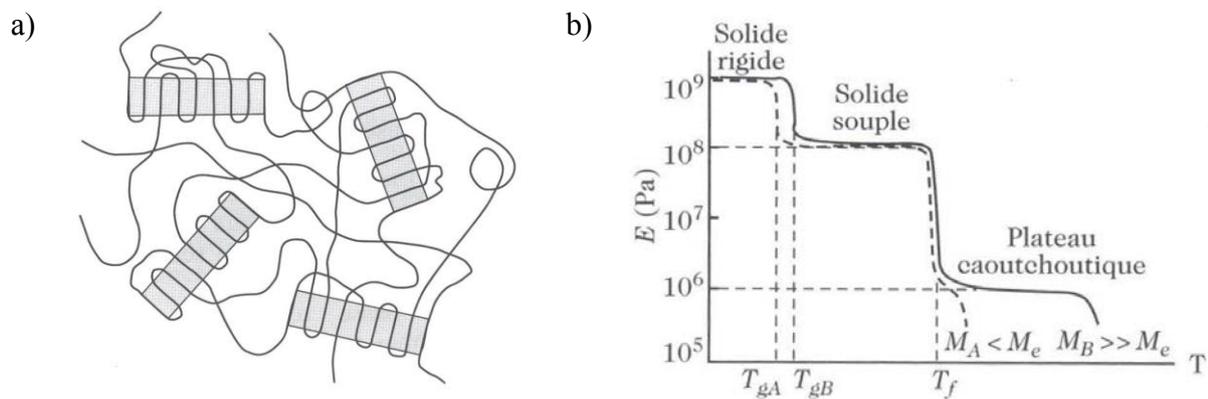


Figure 4. a) Structure d'un polymère semi-cristallin. b) Evolution du module élastique en fonction de la température. Un plateau intermédiaire au dessus de la T_g est visible tant que tous les domaines cristallins n'ont pas fondu. D'après [2].

La chimie offre de nombreux outils pour offrir la réversibilité des liens d'un réseau : réaction d'échange, interactions faibles... Le réseau devient donc dynamique. Pour s'assurer d'un écoulement facile, les temps de dissociation ou d'échange doivent être très rapides par rapport au temps d'observation. Une autre approche envisageable est de faire un réseau avec des chaînes polymères de petite taille (inférieur à la masse critique d'enchevêtrements). Ces oligomères ont cependant des propriétés mécaniques médiocres. Utiliser la cristallinité des chaînes pour pallier à cette perte en propriétés macroscopiques est une solution.

Dans cette thèse, nous utilisons des matériaux découverts et synthétisés au laboratoire utilisant ces deux approches : les vitrimères (chapitres 2 à 4) et les polyamides supramoléculaires respectivement (chapitre 5).

1.2.1 Réseaux dynamiques non covalents (supramoléculaires)

« Supramolecular chemistry may be defined as « chemistry beyond the molecule », bearing on the organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces ». Voilà comment Pr. Lehn, prix Nobel en 1987 avec les professeurs Cram et Pedersen, a défini la chimie supramoléculaire. La base de la chimie supramoléculaire est l'utilisation d'interactions spécifiques, directionnelles, dynamiques et non covalentes qui permettent d'auto-assembler des composés de faible masse molaire en macromolécules [9]. Un exemple d'une telle interaction est la liaison hydrogène, largement utilisées dans la synthèse de polymère supramoléculaire [10-13]. Elles présentent l'avantage d'être réversibles par l'application de stimulus thermique. L'échantillon peut alors être remis en forme et réparé [14].

D'autres interactions supramoléculaires peuvent être mis à profit pour la mise en forme de polymères comme les interactions π - π [15], de Van der Waals, les liaisons ioniques [16]... Un réseau tridimensionnel peut se former si ces liaisons peuvent organiser des monomères multifonctionnels ou si les groupements supramoléculaires sont portés par les chaînes polymères (Figure 5). La chimie supramoléculaire a connu un très grand succès dans le développement de matériaux, particulièrement dans la recherche de matériaux auto-réparants. De nombreux laboratoires, dont le laboratoire Matière Molle et Chimie du Pr. Leibler, ont développé de tels matériaux. Les caoutchoucs synthétisés par Cordier et al. [14] en sont une bonne illustration. Ils présentent le long de leurs chaînes des groupements auto associatifs par liaison hydrogène. Les réseaux tridimensionnels qu'ils forment sont thermoréversibles. La température n'est pas le seul stimulus envisageable. L'irradiation [17], le pH [18], la présence d'un compétiteur [19]... sont aussi utilisés.

Dr. Agnaou a développé durant sa thèse au laboratoire des polyamides supramoléculaires dont la faible longueur des chaînes (oligomères) garantit une très faible viscosité alors que les liaisons supramoléculaires (liaisons H) permettent un arrangement des oligomères permettant une bonne cristallinité ce qui confère au matériau de bonnes propriétés mécaniques. Ils seront présentés et utilisés au chapitre 5.

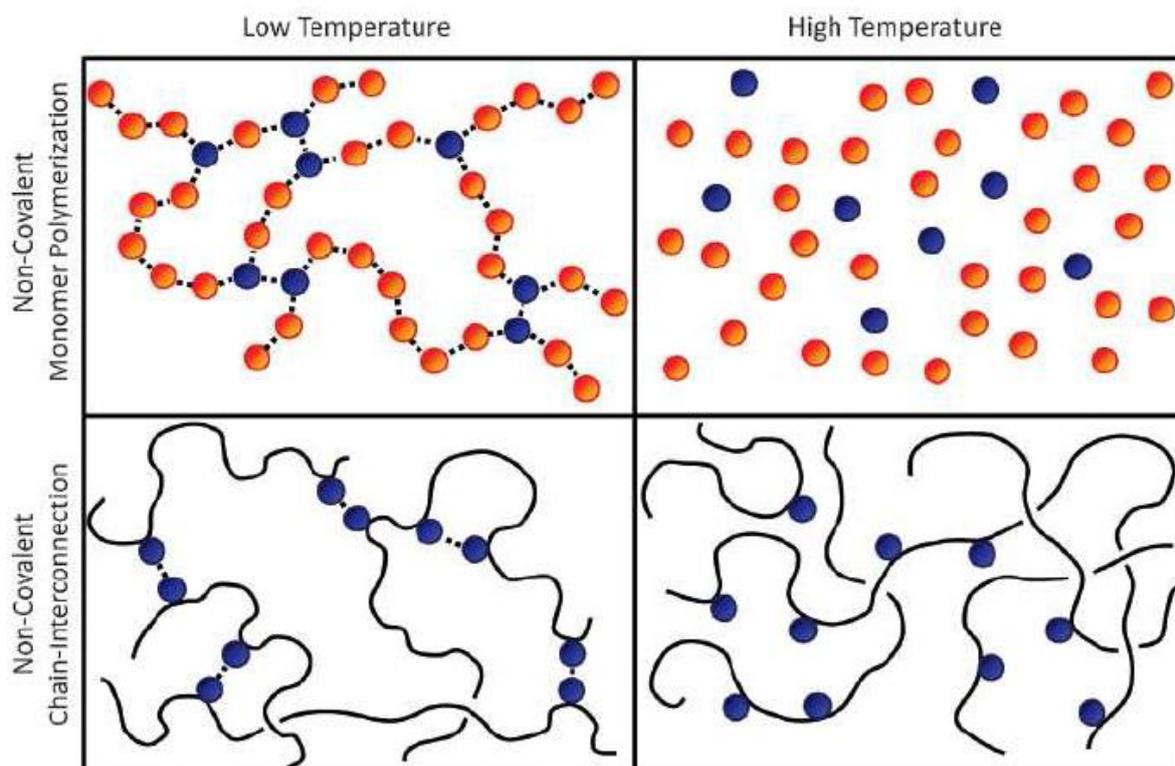


Figure 5. Schéma de réseaux polymères supramoléculaires à l'état gel à basse température où l'association supramoléculaire est forte et à l'état sol à haute température qui casse les liaisons supramoléculaire. Haut : la chaîne polymère est constituée de monomères associés ; Bas : les groupements supramoléculaires sont portés par la chaîne.

L'amélioration des propriétés mécaniques n'est pas le seul usage de la chimie supramoléculaire. La recherche pharmaceutique et biologique place de grands espoirs dans des systèmes supramoléculaires répondant à un stimulus extérieur pour la détection de maladie ou la délivrance de molécules médicamenteuses par exemple [20, 21].

1.2.2 Réseaux dynamiques covalents

On peut noter 2 conceptions de réseau chimique dynamique à liens covalents.

- Un réseau à liens covalents réversibles représenté dans la Figure 6a) qui repose sur un équilibre chimique conditionné (par la lumière, la température ou le pH...) entre une forme associée et une forme dissociée donc sur la formation ou la rupture de liens chimiques [22].
- Un réseau à liens échangeables représenté dans la Figure 6b) où le nombre de liens ne change pas en moyenne et qui conserve les fonctionnalités chimiques [23].

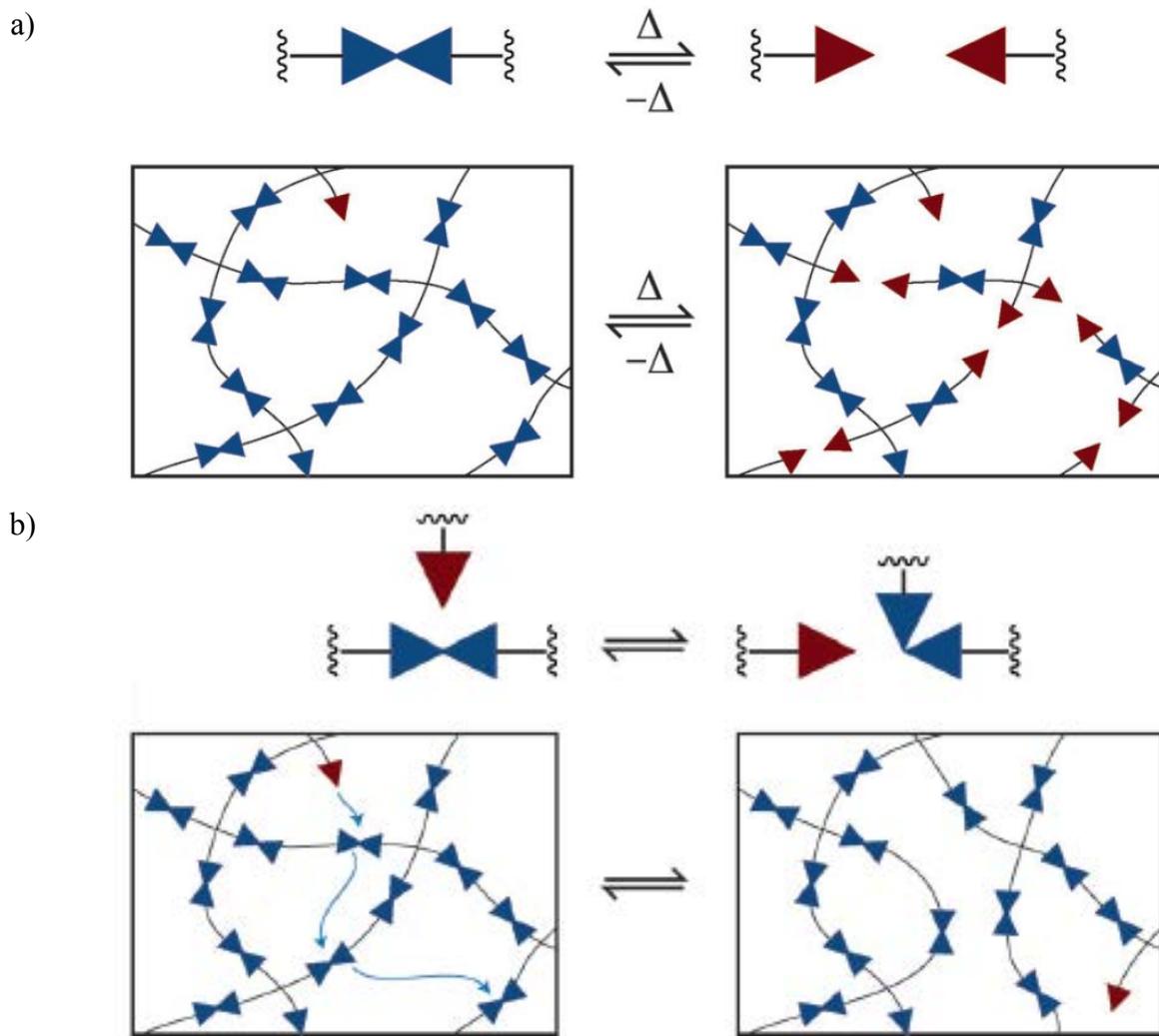


Figure 6. a) Polymérisation réversible; b) Liens échangeables au sein du réseau polymère. Il y a une réaction d'échange entre une espèce active et le réseau. Le lien est échangé et une nouvelle réaction d'échange peut avoir lieu. Dans le réseau polymère, la connectivité totale et la densité de réticulation sont inchangées. D'après [24].

1.2.2.1 Réseaux à réaction réversible

Un exemple très connu qui a permis d'obtenir des réseaux chimiques réversibles est le système de Wudl [25] reposant sur la réversibilité thermique de la réaction de Diels-Alder. A basse température, une polymérisation a lieu entre l'alcène et le diène comme présenté dans la Figure 7a). On obtient alors un matériau aux propriétés comparables aux thermodurcissables usuels (module d'Young 3-4 GPa). Cette réaction est réversible à température élevée car la dépolymérisation intervient alors, permettant la mise en forme ou la réparation du matériau. Après 2h à 150°C sous atmosphère inerte, le fracture a presque totalement disparu à l'œil nu (Figure 7b)) et l'échantillon réparé présente 50% de la force à la rupture du matériau initial.

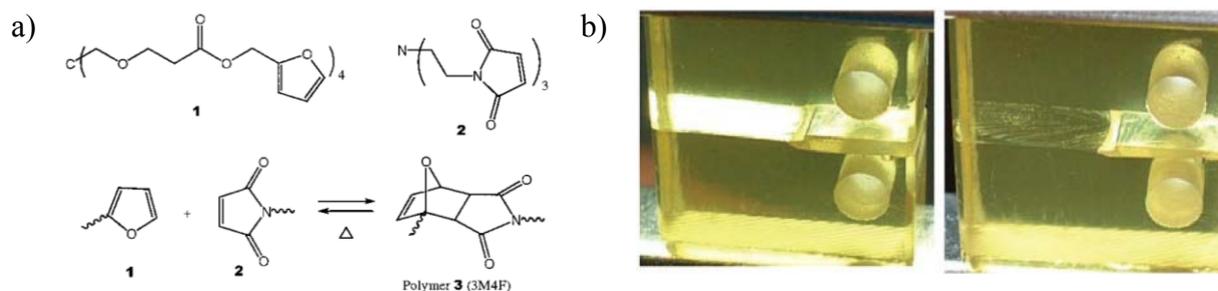


Figure 7. a) Le groupe de Wudl rapporte la cycloaddition d'un multidiène (monomère 1 aux 4 fonctions furane) et d'un multi-dienophile (monomère 2 aux 3 fonctions maléimide) pour forme un polymère réticulé ; b) image d'un spécimen cassé avant et après réparation. D'après [25].

Les réactions réversibles à liaisons covalentes sont nombreuses et versatiles. Outre la réaction de Diels-Alder, on peut mentionner les réactions radicalaires [26], la condensation entre un hydrazide et un aldehyde [27, 28], les formations d'ester boroniques [29, 30]...

1.2.2.2 Réseaux à réactions d'échange

Les réactions d'échanges sont aussi nombreuses et plusieurs groupes ont tiré parti de leur équilibre d'échange pour synthétiser des matériaux aux propriétés innovantes.

Le réarrangement par des liens disulfures a été utilisé par Canadell et al. dans un réseau thiol-époxy [31]. Le matériau est un élastomère réticulé de $T_g \sim -35^\circ\text{C}$. Les propriétés mécaniques sont intégralement recouvrées après 1h de réparation à 60°C . Il est insoluble dans la plupart des solvants mais présente à haute température une certaine instabilité chimique due à la nature radicalaire de la réaction.

Les réactions radicalaires ont également été largement employées pour réaliser des matériaux auto-réparant sans stimulus extérieur [32] ou grâce à un stimulus thermique [33] ou lumineux [34, 35]. Le nombre de liaisons rompues reste à chaque instant très faible [24] donc le nombre de liens reste globalement constant mais ces systèmes sont soumis à des réactions de terminaisons qui peuvent limiter la réversibilité du réseau.

1.3 Concept des vitrimères

Les vitrimères sont des polymères à réseaux dynamiques qui se distinguent des catégories de polymères présentées jusqu'à présent : thermoplastiques, thermodurcissables ou réseaux dynamiques covalents et non covalents.

Nous avons abordé le fait que les polymères réticulés chimiquement présentent d'excellentes propriétés mécaniques et sont insolubles mais ne peuvent pas être remis en forme. Ceux qui ne sont pas réticulés ou avec un réseau chimique réversible sont malléables mais solubles. Les vitrimères proposent une alternative qui ne fait pas de compromis entre insolubilité et malléabilité. Ils ont un réseau chimique permanent mais dont la topologie peut se réarranger grâce à des réactions d'échange qui maintient le nombre de liaisons constant.

1.4 Premiers vitrimères : chimie et propriétés

1.4.1 Réaction d'échange : la transestérification

Les réactions de condensation (estérification, amidification, imidification...) sont très utilisées industriellement et peuvent subir des réactions d'échanges [23] (transestérification, transamidification...). Les premiers vitrimères ont été basés sur l'équilibre chimique très classique de transestérification [36] entre un alcool et un ester où l'échange du groupe alkyl forme un nouvel alcool et un nouvel ester. Le mécanisme réactionnel est bien connu [37, 38] et est schématisé dans la Figure 8. Il est caractérisé par le maintien constant du nombre de liaisons et de la connectivité moyenne.

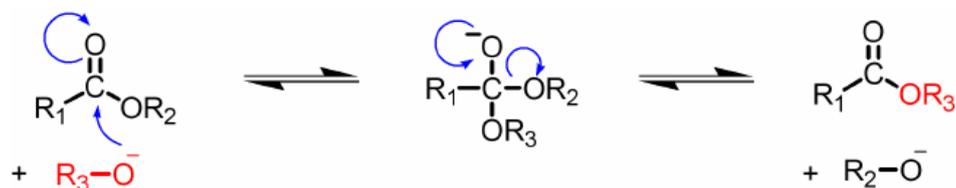


Figure 8. Mécanisme de l'équilibre de transestérification par échange de groupes alcoolates.

Cette réaction a été appliquée aux réseaux époxy [39, 40], thermodurcissables très largement utilisés industriellement, qui fait réagir une molécule aux fonctions époxy et un durcisseur qui permet la réticulation du réseau. Dans les travaux de thèse de Dr. Capelot réalisés au laboratoire, les durcisseurs choisis sont des acides et des anhydrides d'acides. La réaction de réticulation entre une fonction époxy et une fonction acide est schématisée dans la Figure 9.

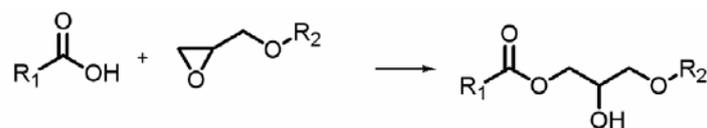


Figure 9 Réaction principale de réticulation des réseaux époxy. D'après [41].

1.4.2 Contrôle cinétique et dynamique : la catalyse

Il existe des réactions secondaires [42] qui peuvent être évitées grâce à l'emploi d'un catalyseur [39, 40] qui parfois promeut à la fois l'estérification et la transestérification. La nature des catalyseurs est très variable [43-47] (sels métalliques [48], bases amines [49]...). Plusieurs ont été testés au sein des vitrimères et l'effet de leur nature et de leur concentration a été investigué [50]. Dans la suite de ce travail, seulement des catalyseurs métalliques issus du Zinc sont utilisés.

Grâce à la réaction de transestérification, il est possible d'envisager un matériau qui relaxe les contraintes, qui soit malléable et qui soit en tout point comparable avec un solide à froid puisque ses échanges seraient fortement ralentis à température ambiante.

1.4.3 Réseau « mou »/Réseau « dur »

1.4.3.1 Epoxy/acide : Vitrimère « mou »

Le premier vitrimère qui a été synthétisé est basé sur une chimie époxy classique entre le diglycidyl ether de bisphenol A (DGEBA) et un mélange de biacides et triacides gras (Pripol 1040). Les fonctions époxy et acides suivent un ratio 1:1. Ainsi, le réseau présente à la fois des groupes hydroxy -OH et des fonctions esters afin que les réactions d'échange présentées dans la Figure 8 et la Figure 10 puissent avoir lieu.

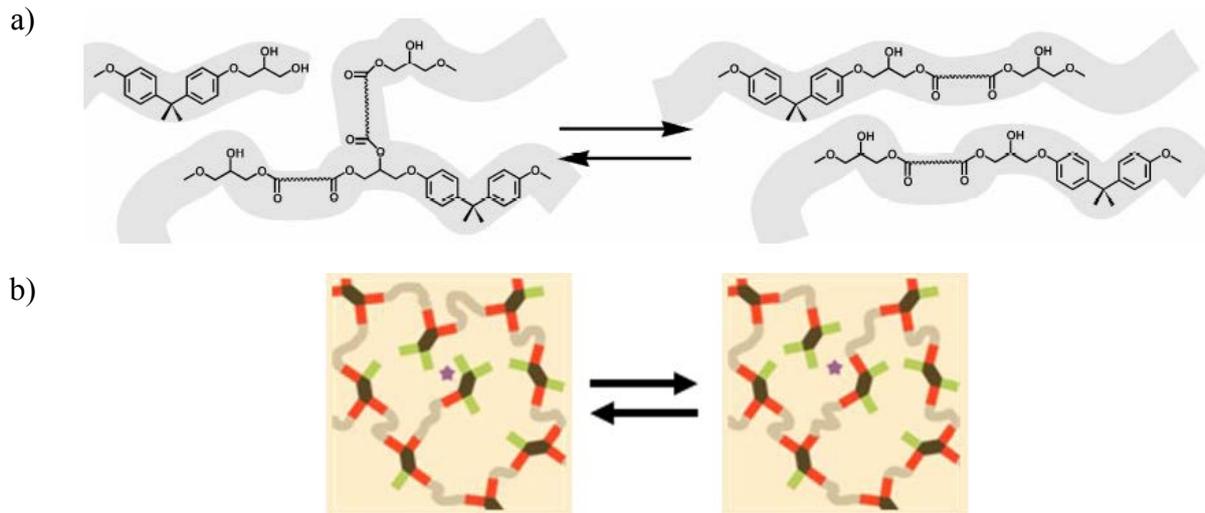


Figure 10. a) Réaction d'échange de transestérification dans un réseau de β -hydroxyester ; b) Schéma de réarrangement topologique via la réaction d'échange entre un groupement hydroxy (en vert) et un groupement ester (en rouge) catalysée par zinc acetate $Zn(Oac)_2$ (en violet).

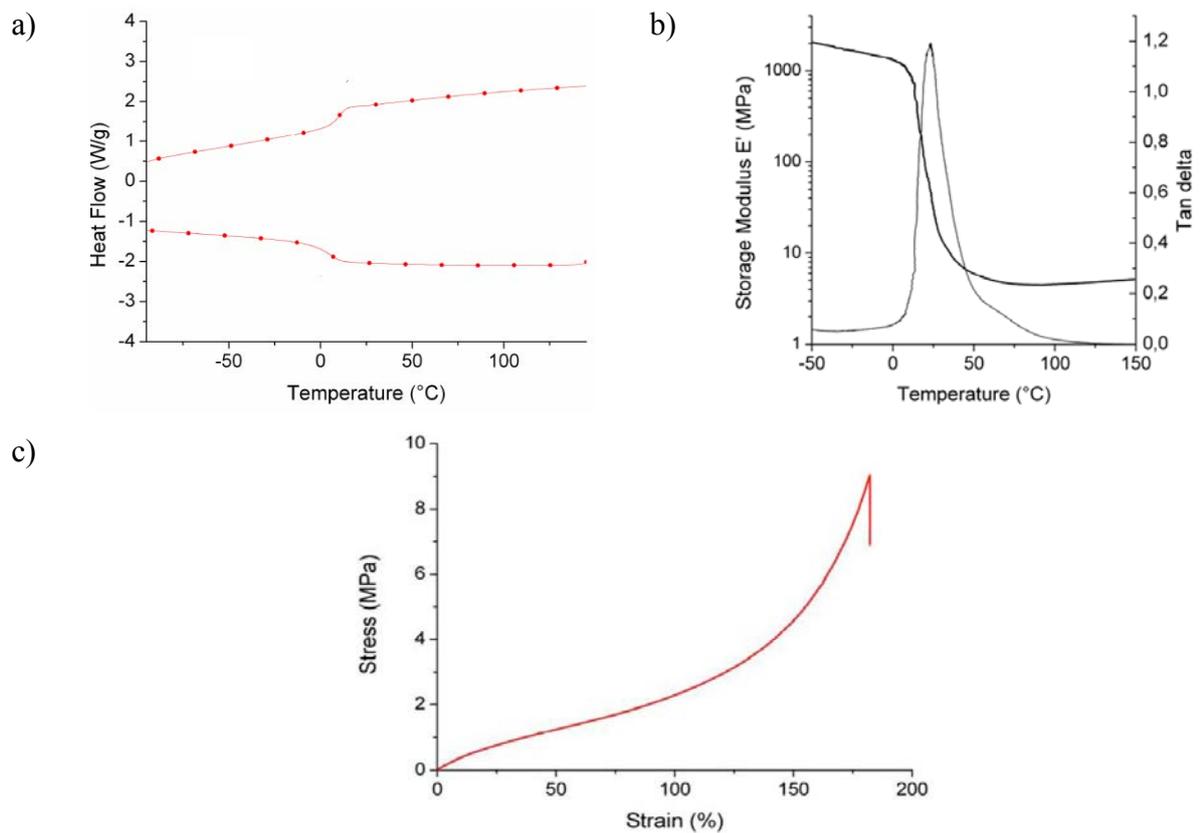


Figure 11. Pour un réseau époxy/acide avec 5% de $Zn(Oac)_2$: a) Thermogramme DSC (2ème chauffage et 1er refroidissement à $10^\circ C/min$) ; b) Courbes DMA (1Hz, $3^\circ C/min$) c) Courbe de traction (contrainte vs élancement), testé à $10mm/min$ à température ambiante.

Le catalyseur de transestérification utilisé est le Zinc acetate : $Zn(Oac)_2$. La synthèse et la cuisson du matériau vitrimère est décrite par Capelot et al. [51]. Les propriétés physiques du matériau ainsi synthétisé sont représentées dans la Figure 11. Il a une T_g sous la température ambiante ($\sim 9^\circ C$), une élongation à la rupture de 180%, une contrainte à la rupture de 9MPa et un plateau élastique à 4MPa.

1.4.3.2 Epoxy/anhydride : Vitrimère « dur »

En remplaçant les molécules aux multiples fonctions acide par des molécules d'anhydride d'acide, il est possible d'atteindre des matériaux réticulés et plus « serrés » à la température de transition vitreuse plus élevée selon la réaction décrite dans la Figure 12. Le sel de Zinc utilisé dans ce réseau plus dur est du Zinc acetylacetonate $Zn(Acac)_2$. La stœchiométrie suit le même ratio de fonctions époxy : carbonyle, soit, deux fonctions époxy (DGEBA) pour une fonction anhydride (anhydride glutarique)

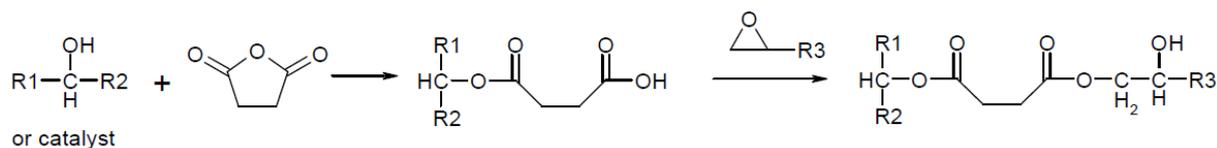


Figure 12. Réaction principale entre un anhydride d'acide et un époxy. Le produit formé est un diester. Le groupement hydroxy dans le produit final peut ouvrir un nouvel anhydride et propager la réaction.

La Figure 13 présente les propriétés du réseau vitrimère époxy/anhydride synthétisé selon l'article de Montarnal et al. [52] qui était également doctorant au sein du laboratoire du Pr. Leibler. La T_g atteinte est de $80^\circ C$ et le matériau présente un module et une contrainte à la rupture de 1.8GPa et 55MPa respectivement.

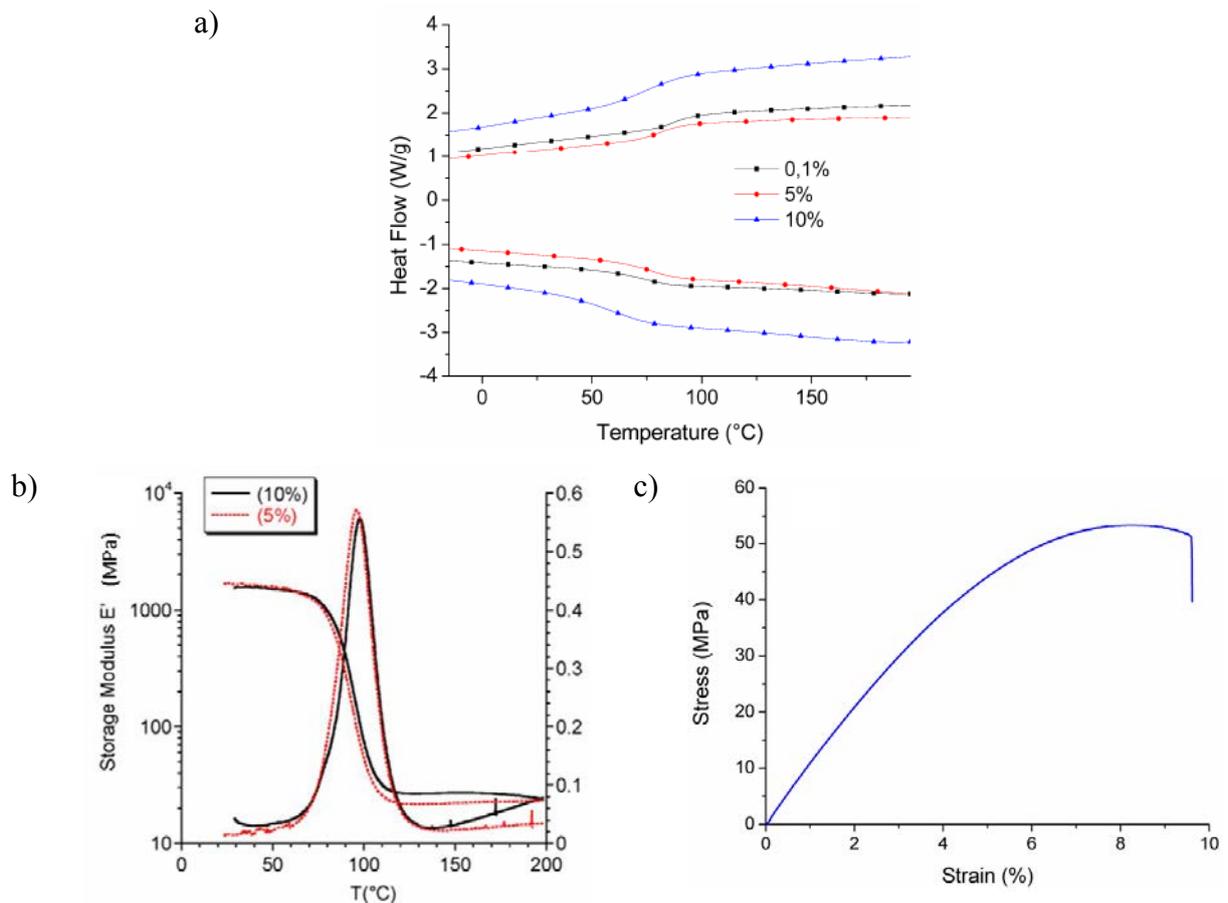


Figure 13. Pour un réseau époxy/anhydride : a) Thermogramme DSC (2ème chauffage et 1er refroidissement à 10°C/min) pour 1, 5 et 10mol% de Zn(Acac)₂ ; Courbes DMA (1Hz, 3°C/min) pour 5 et 10mol% de Zn(Acac)₂ c) Courbe de traction (contrainte vs élancement), testé à 2mm/min à température ambiante pour 10mol% de Zn(Acac)₂.

1.4.4 Insoluble mais « coulant » comme du verre

Des analyses infrarouges (Figure 14a)) ont montré que la hauteur du pic correspondant aux fonctions ester reste inchangée quelque soit la température, indépendamment du temps. De plus, le matériau gonfle mais ne se dissout pas dans des solvants (non réactifs) comme le trichlorobenzène (TCB) même à 180°C après 16h (Figure 14b)). Cela indique que le nombre de fonctions ester reste constant au cours des échanges et que le réseau est bien réticulé.

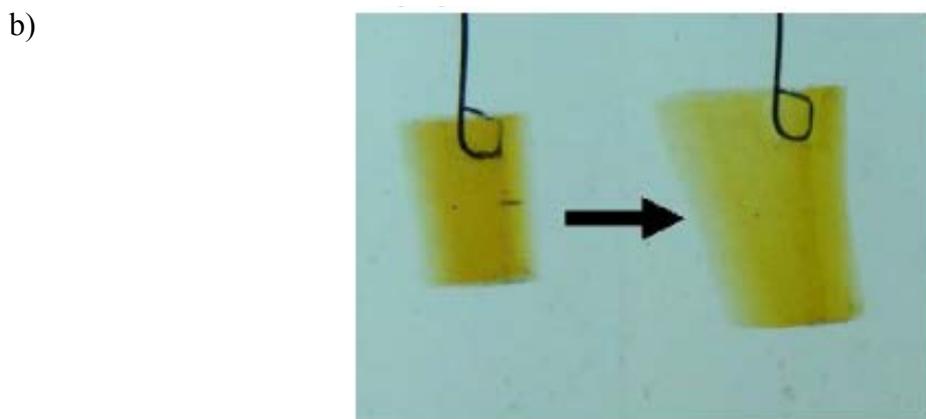
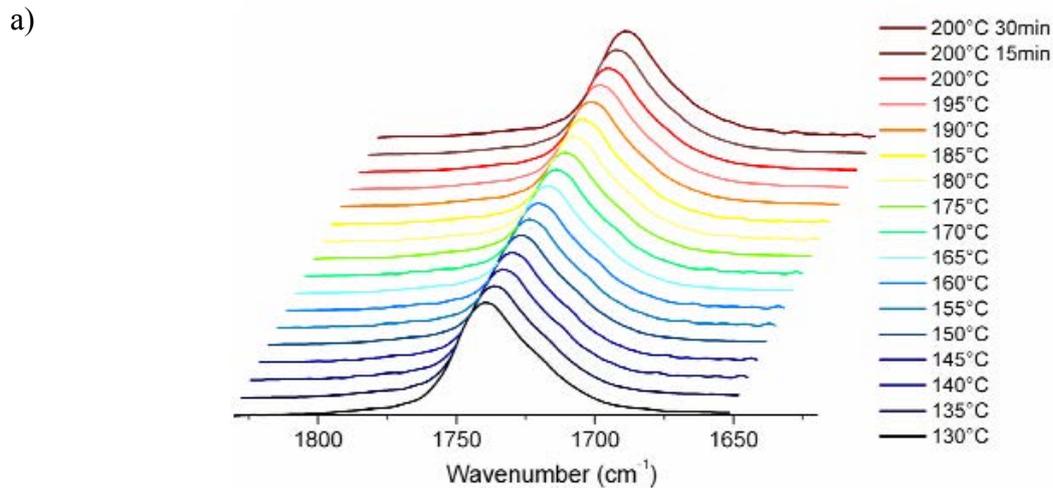


Figure 14. a) Signal à 1735cm^{-1} correspondant aux fonctions ester d'un réseau époxy/acide vitrimère enregistré en spectrométrie infrarouge à différentes températures ; b) Photographies d'un échantillon vitrimère époxy/acide immergé dans du trichlorobenzène avant et après gonflement.

La Figure 15a) présente les expériences de relaxation de contraintes de 100°C à 280°C dans un rhéomètre pour un réseau vitrimère « mou ». Le réseau parvient à rapidement relaxer les contraintes suivant un régime de Maxwell, et même jusqu'à 0 à haute température. A haute température, les réseaux vitrimères se comportent donc comme des liquides viscoélastiques dont on peut mesurer la viscosité finie bien qu'ils soient réticulés.

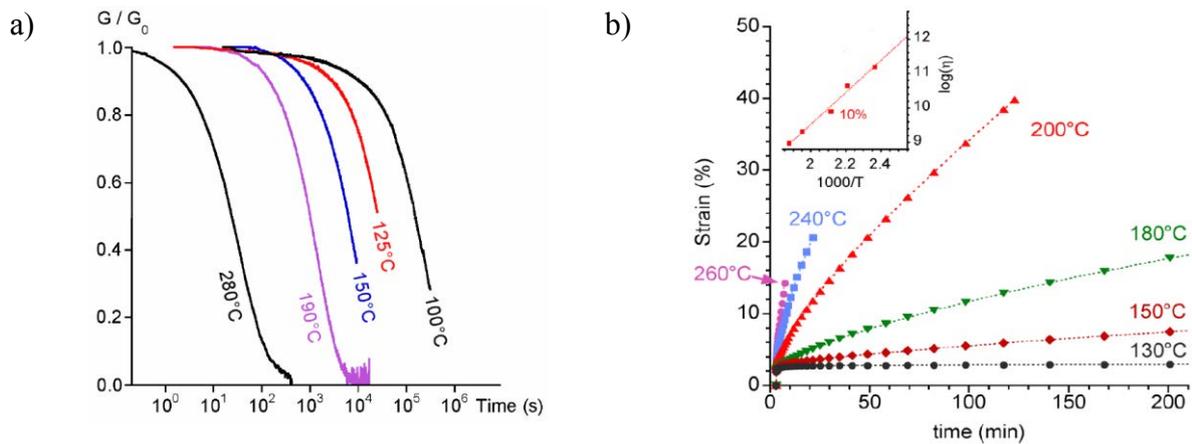


Figure 15. a) Expériences de relaxation de stress (normalisé) à différentes températures pour un réseau époxy-acide à 5mol% de $Zn(OAc)_2$; b) Expériences de fluage à différentes températures pour un réseau époxy-anhydride à 10mol% de $Zn(acac)_2$. L'insert montre l'évolution de la viscosité en fonction de l'inverse de la température.

Figure 16 et l'insert dans la Figure 15b) présentent la viscosité η en fonction de la température des vitrimères époxy/acide et époxy/anhydride respectivement. La relation entre $1/T$ et $\log(\eta)$ est linéaire indiquant une relation d'Arrhénius. Alors que tous les solides vitreux (organiques ou minéraux) ont une viscosité qui varie abruptement au voisinage de la transition vitreuse, les vitrimères suivent un comportement identique à la silice dont la viscosité diminue très progressivement avec la température et suit une loi d'Arrhénius. C'est cette propriété singulière que possède le verre qui permet le travail du verrier au dessus de la flamme, donc sans contrôle précis de la température comme on peut le voir dans la Figure 18a). Ce comportement unique pour un polymère a inspiré le nom « vitrimère » pour cette nouvelle classe de polymères.

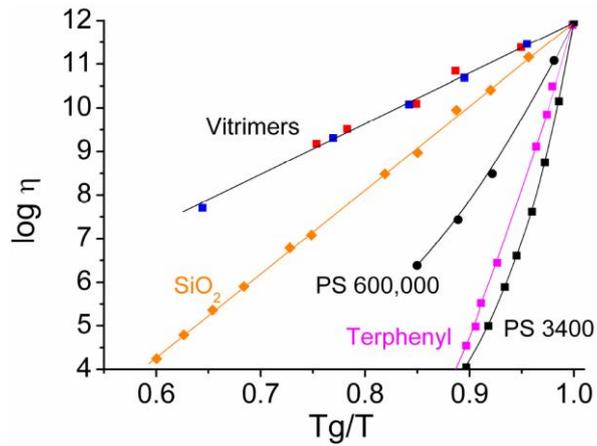


Figure 16. Diagramme d'Angell montrant la viscosité en fonction de l'inverse de la température normalisé par rapport à la Tg de chaque matériau (silice, polystyrène, terphenyl) ou par rapport à la température de gel topologique pour un vitrimère epoxy-anhydride avec 10mol% (carrés rouges) et 5mol% (carrés bleus) de Zn(Oac)₂. D'après [52].

1.4.5 Recyclage, Réparation, Refaçonnage et Adhésion

Les caractéristiques des vitrimères procurent des propriétés exceptionnelles au matériau à haute et basse Tg. Des échantillons cassés et concassés peuvent être fondus et remoulés par injection (Figure 17a)). La Figure 17b) compare les propriétés mécaniques en traction des échantillons bruts et remoulés par injection. Les propriétés sont globalement inchangées.

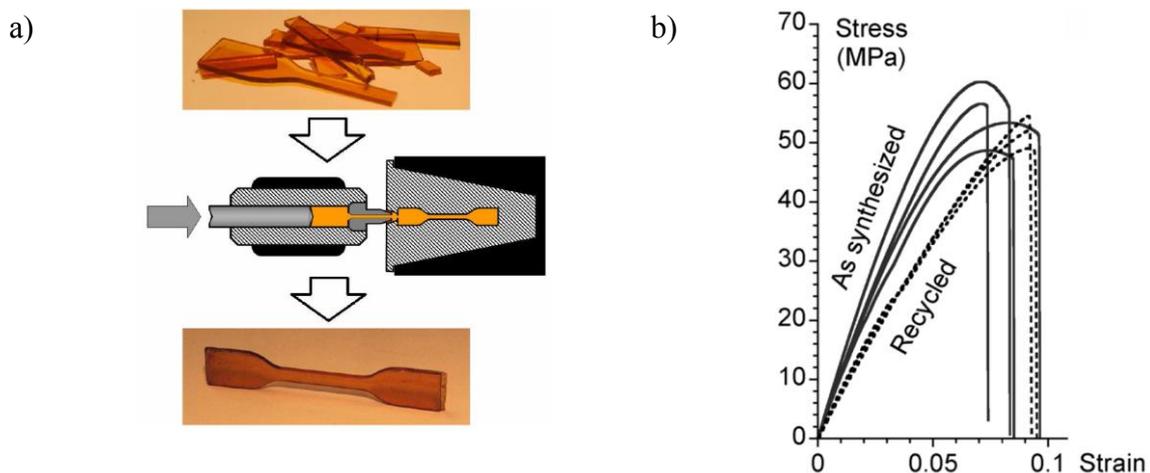


Figure 17. a) Des échantillons cassés de vitrimères peuvent être recyclés pour mouler de nouveaux échantillons à l'aspect et aux propriétés identiques ; b) Courbes de traction d'échantillons époxy-anhydride catalysé à 10mol% de Zn(acac)₂ avant (traits pleins) et après recyclage (traits pointillés). D'après [52].

Le matériau peut être moulé et le façonnage du matériau peut être envisagé comme le verre au dessus d'une flamme (Figure 18b)). Des objets aux formes complexes peuvent ainsi être réalisés. Dans la Figure 18, on applique à un ruban plat plusieurs tours de torsions pour lui donner une forme de fusilli. En relaxant par un maintien à haute température toutes les contraintes internes indiquées par la présence de couleurs vives observées par biréfringence, le matériau peut adopter une forme qui devient sa nouvelle forme d'équilibre. Les contraintes ont finalement totalement disparu comme en témoigne la disparition des couleurs vives. Ces propriétés sont s'ailleurs valables pour le réseau époxy-acide aussi bien que pour le réseau époxy-anhydride.

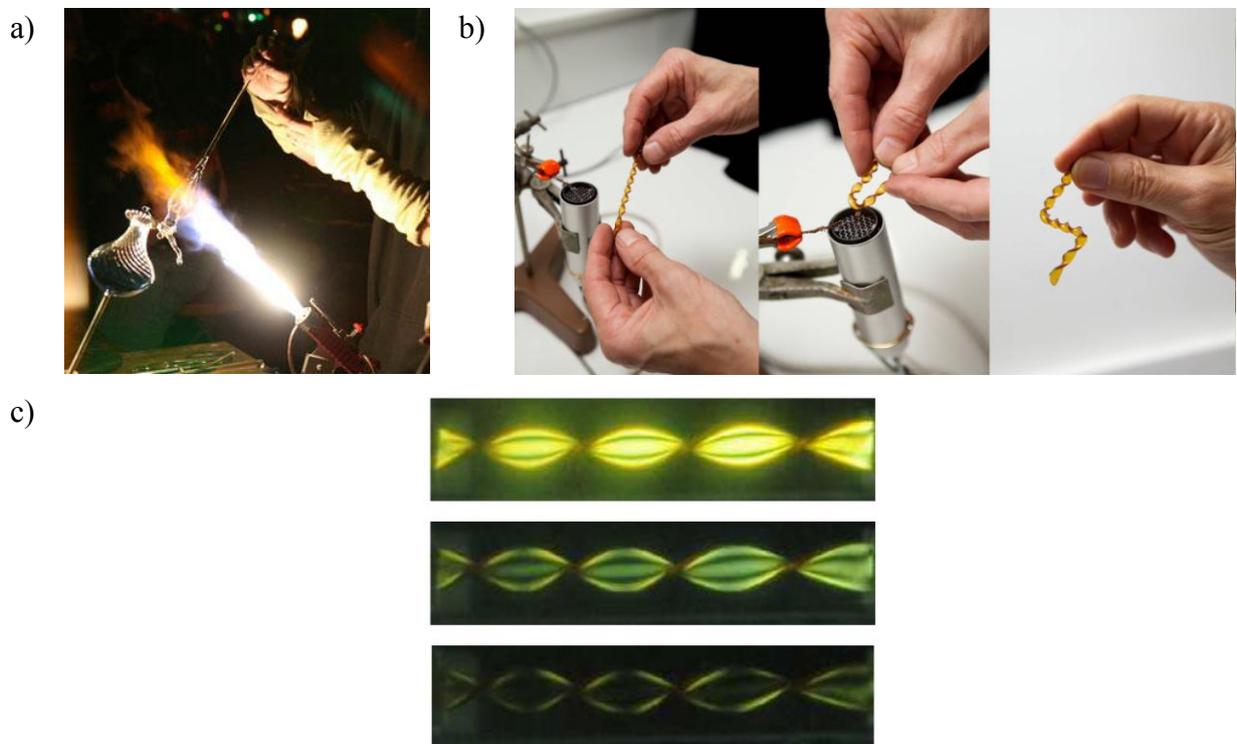


Figure 18. a) Travail du verrier au dessus d'une flamme ; b) Travail de façonnage d'un ruban vitrimère torsadé au dessus d'une flamme sous azote pour lui faire adopter une nouvelle forme d'équilibre ; c) Ruban de matériau vitrimère façonné à 180°C dans une forme « fusilli ». Les couleurs vives observées par biréfringence et caractéristiques des contraintes accumulées dans le ruban disparaissent au bout de 20min.

La viscoélasticité à haute température des vitrimères permet également d'envisager une soudure autogène entre adhérents. Des tests de soudure par recouvrement simple, ou lapshear schématisé dans la Figure 19a) ont été réalisés sur des échantillons vitrimères mous et durs. L'influence de la concentration en catalyseur, de la température, du temps de contact et de la stœchiométrie a été étudiée. La force à rupture du joint est deux fois plus grande pour

une concentration en catalyseur de 5% que de 1% [53]. En effet, le catalyseur facilite les réactions de transestérifications et donc le réarrangement du réseau. De plus, plus la température est haute et plus les échantillons sont laissés en contact, plus le collage est efficace car plus les liaisons covalentes sont plus susceptibles d'être formées à l'interface (Figure 19b)). Enfin des essais de lapshear ont été réalisés en variant la stœchiométrie de la formulation du vitrimère dur (i.e. le ratio des fonctions époxy : anhydride). Les résultats sont présentés sur la Figure 19c). Plus le ratio époxy : anhydride est grand, meilleur est le collage ce qui confirme l'importance des groupes hydroxy –OH dans les réarrangements du réseau.

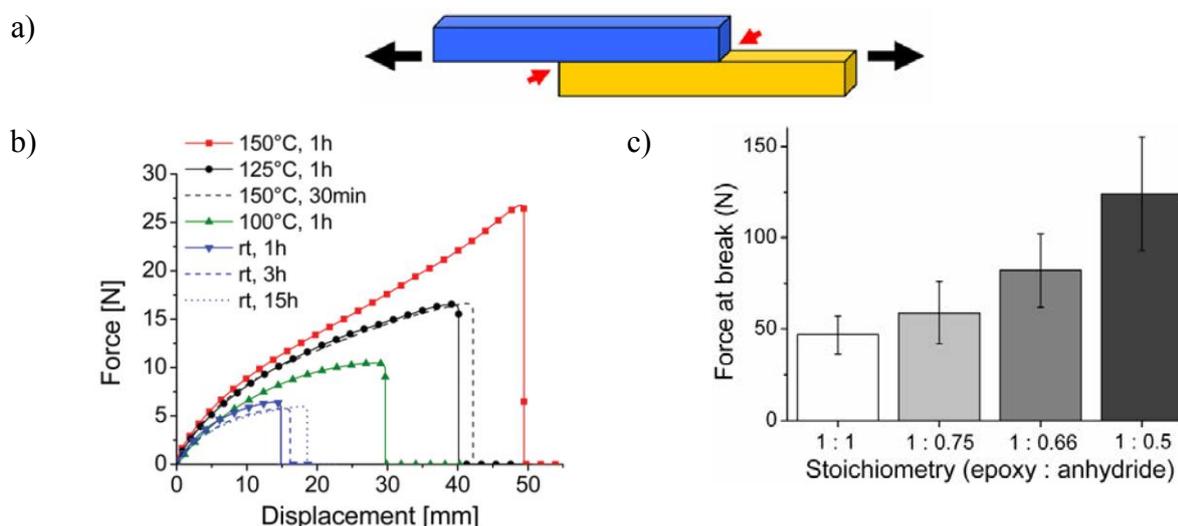


Figure 19. a) Schéma d'un test de lapshear testé en traction ; b) Courbes de traction d'échantillons de vitrimères époxy-acide à 5mol% de Zn(OAc)₂ soudés de manière autogène sous différentes conditions de température et de temps ; c) Influence de la stoechiometrie sur la soudure autogène (1h, 150°C) de vitrimère époxy-anhydride. D'après [53].

1.5 Être vitrimère : c'est la « classe »

La découverte des vitrimères a bousculé la vision classique de la dualité des types de polymères : thermoplastiques vs thermodurs. C'est une classe particulière, intermédiaire. La recherche de nouveaux vitrimères basé sur d'autres réactions chimiques que la réaction de transestérification est très active. Denissen et al. ont utilisé la transamination d'urethanes [54], Lu et al. ont utilisé la métathèse d'oléfines [55, 56], Brutman et al. ont réalisé des vitrimères polyactide [57] et Yang et al. ont fait des cristaux liquides vitrimères [58]. Très récemment, Obadia et al. (avec Dr. Montarnal) ont réalisé des vitrimères conducteur d'ions [59].

Par ailleurs, une étude sur le mécanisme de catalyse a été faite au laboratoire et devrait être publiée sous peu.

2. Matériaux composites : l'union fait la force mais pas tout

Fondamentalement, un composite est un matériau hétérogène qui cumule au moins deux constituants dans des phases différentes. On obtient alors un matériau qui respecte le principe suivant : « le tout est meilleur que ses parties » car les matériaux composites permettent d'atteindre des niveaux de performance supérieurs à ceux des constituants pris séparément.

La majorité des composites sont constitués de renforts, éléments discontinus dont des exemples d'organisations géométriques variables sont donnés dans la Figure 20 au sein d'une phase continue, la matrice.

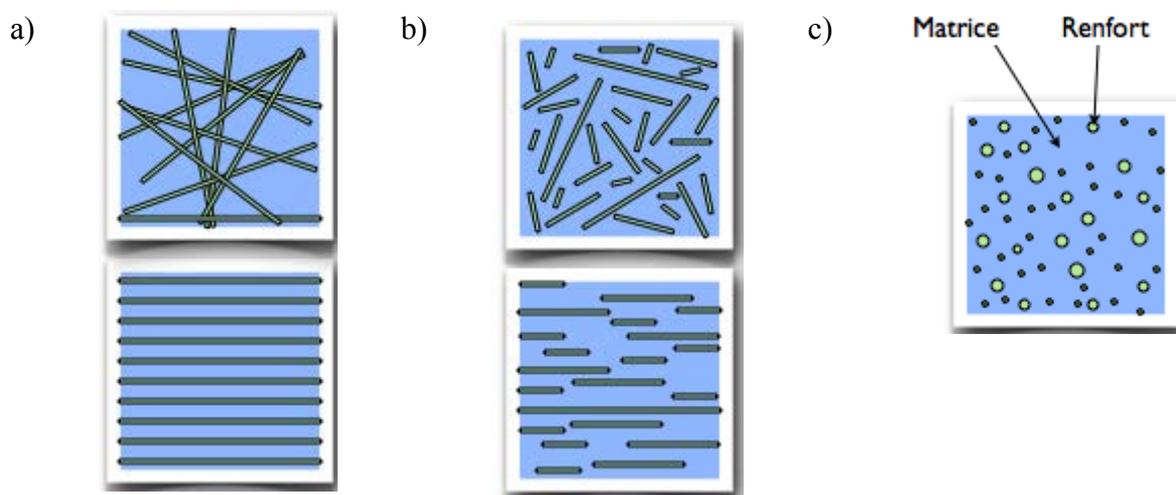


Figure 20. Les structures géométriques des renforts au sein de la matrice continue : (a) fibres longues, (b) fibres courtes, (c) particules.

2.1 Bref historique et Applications

2.1.1 Historique

On retrouve les premiers composites de l'histoire avec le bois, composite naturel puis dans la poterie avec l'utilisation d'herbe ou de cheveux pour améliorer la résistance et diminuer le retrait à la cuisson de l'ouvrage [60] ainsi que dans les armures et les épées [61]. Macintosh crée l'imperméable en couvrant des tissus comme le coton de caoutchouc en 1823 et Hennebique brevète le béton armé (béton –la matrice– à structure interne en acier –renfort) en 1892. A la suite du premier choc pétrolier en 1973, les avionneurs ont dû trouver des solutions afin d'alléger les appareils pour diminuer leur consommation de carburant [62, 63].

C'est à partir de cette prise de conscience que les matériaux composites ont véritablement vu leur essor comme le montre la Figure 21a) qui décrit l'évolution depuis 1960 du pourcentage massique des composites dans le poids total des appareils. Aujourd'hui des appareils tels que l'Airbus A350 ou le Boeing 787 (en photographie dans la Figure 21b) et la Figure 21c)) sont une toute nouvelle génération d'appareils pour lesquels les matériaux composites représentent plus de 50% de la masse de l'appareil. Même les structures primaires comme la voilure et le fuselage sont réalisés en composites.

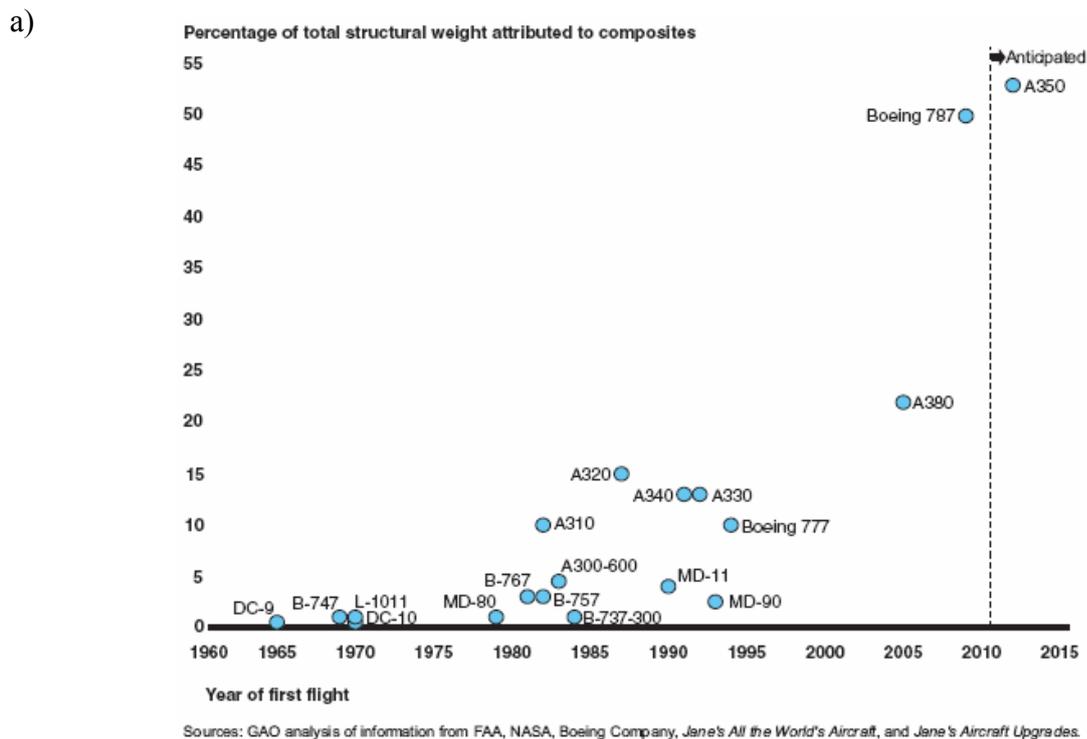


Figure 21. a) Evolution de la part (en masse) des matériaux composites dans les avions civils entre 1960 et 2015 ; b) Un Airbus A350 ; c) un Boeing 787.

2.1.2 Applications

Les applications des matériaux composites sont nombreuses et variées. Il serait impossible de les lister toutes. Les principales se situent dans le domaine du sport, de l'aéronautique, de l'automobile, des bateaux, de l'électronique (plaque de circuit électronique), des infrastructures, de l'industrie médicale (prothèses, implants...), pétrolière

(canaux, tubes...) et même aujourd'hui dans les meubles et l'art. On en donne ici quelques exemples marquants. La Figure 22 présente l'œuvre imposante d'Axel Rogier Waeselynck, appelée Soficar.



Figure 22. Soficar (1,85 x 1,85 x 3,15 m), Axel Rogier Waeselynck, 2012. Œuvre réalisée avec un seul fil de carbone et résine déposé à la main lors de sa résidence chez Toray CFE.

Solar Impulse 2, photographié dans la Figure 23, est le premier avion propulsé par l'énergie solaire. Il est parti le 9 mars 2015 pour faire le tour du monde. Sa structure est entièrement faite de matériaux composites à fibres de carbone de 25g/m² [64].



Figure 23. L'avion Solar Impulse 2 qui devrait être le premier avion à faire le tour du monde sans une seule goutte de carburant.

Dans les voitures, on trouve les composites dans le châssis, autour du moteur (pour leurs qualités anti-vibrationnelles) ou même dans les amortisseurs. Ces pièces sont souvent

réalisées en fibres de verre courtes, très peu chères, dispersées de manière chaotique dans la matrice ou bien en fibres de carbone pour les pièces très « exigeantes » seulement car leur coût reste très élevé.

Dans le sport, on retrouve les composites en remplacement du bois ou du métal dans les raquettes de tennis, les cadres de vélo, les manches de clubs de golf, dans les chaussures d'athlétisme, les casques, les archers, les skis... [65] grâce à leur légèreté, leur résistance et la facilité dans le design des pièces (Figure 24).

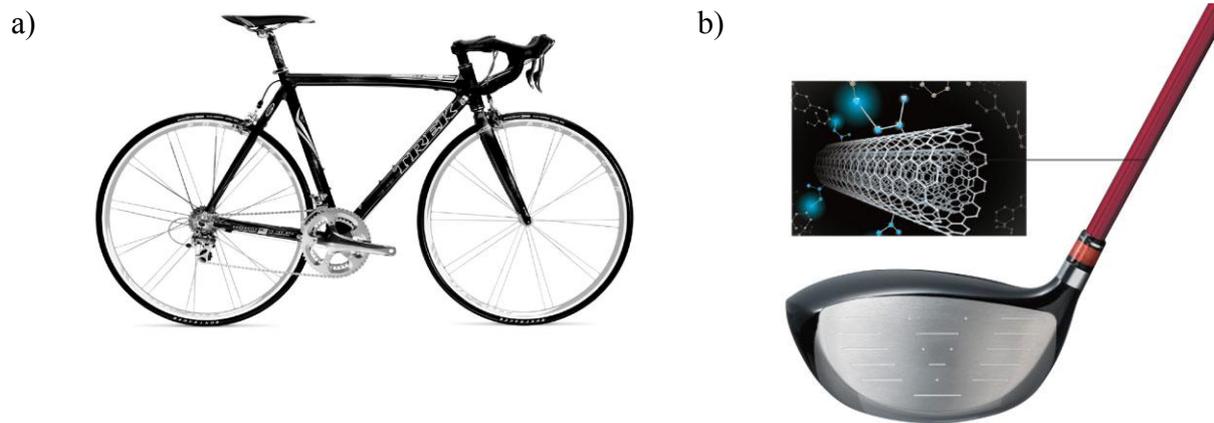


Figure 24. Exemples d'utilisation des matériaux composites dans l'industrie du sport. a) Le cadre du vélo Trek est réalisé en fibre de carbone ; b) Le manche du club de golf Yonex est réalisé en fibres de carbone.

Le potentiel des matériaux composites à matrice polymère et à renfort de fibre est énorme dans le domaine des infrastructures (ouvrages d'art, habitation...) car ils présentent un grand avantage comparé aux pièces métalliques: leur résistance à la corrosion [66, 67]. On peut citer en France la passerelle de Laroin, photographié dans la Figure 25. Construite en 2002 par les sociétés Freyssinet et Soficar, c'est le premier ouvrage en France réalisé à l'aide de haubans en carbone-époxy.



Figure 25. Photographie de la passerelle de Laroie dont les haubans ont été réalisés en fibres de carbone et matrice époxy. (Photo : Romain Mounetou)

2.2 Composites à renfort de fibres: Généralités

Dans tout ce manuscrit nous ne parlerons que de la famille des matériaux composites à matrice polymère et à renfort macroscopiques sous forme de fibres (Figure 26).

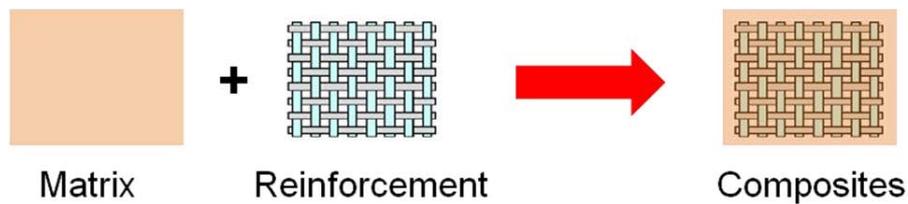


Figure 26. Les composites étudiés dans ce manuscrit sont composés d'une matrice continue et de plis fibres macroscopiques (taffetas).

Les fibres ont une densité inférieure à la plupart des métaux et sont extrêmement résistantes mais ont une forme qui en limite les applications. La matrice a comparativement des propriétés bien moindres mais est bien plus modulable. Ensemble, elles ouvrent un champ très vaste d'utilisations pas seulement mécanique mais aussi thermiques, acoustiques, électromagnétique [68].

2.2.1 Les fibres

C'est avec Griffith dans les années 20 qui a publié sur les propriétés mécaniques de fibres de verre d'une contrainte à la rupture de 6GPa que les composites entrent dans la modernité [69]. Puis c'est le développement des fibres de carbone qui marque le domaine des matériaux composites. On découvre qu'elles ont des propriétés mécaniques remarquables :

module d'Young jusqu'à 800GPa et contrainte à la rupture jusqu'à 6.5GPa pour une densité bien moindre que celle du verre [70]. Les fibres aramide développées dans les années 60-70 par Kwoleck chez Dupont de Nemours et appelées aussi fibres 'Kevlar', ont aussi eu un grand impact dans le domaine composite [71] notamment pour leur résistance à l'impact. Les très hautes propriétés mécaniques des fibres sont inhérentes à leur forme où il y a statistiquement moins de défauts de surface que dans le volume (bulk). La Figure 27 présente les propriétés mécaniques de quelques fibres couramment utilisées.

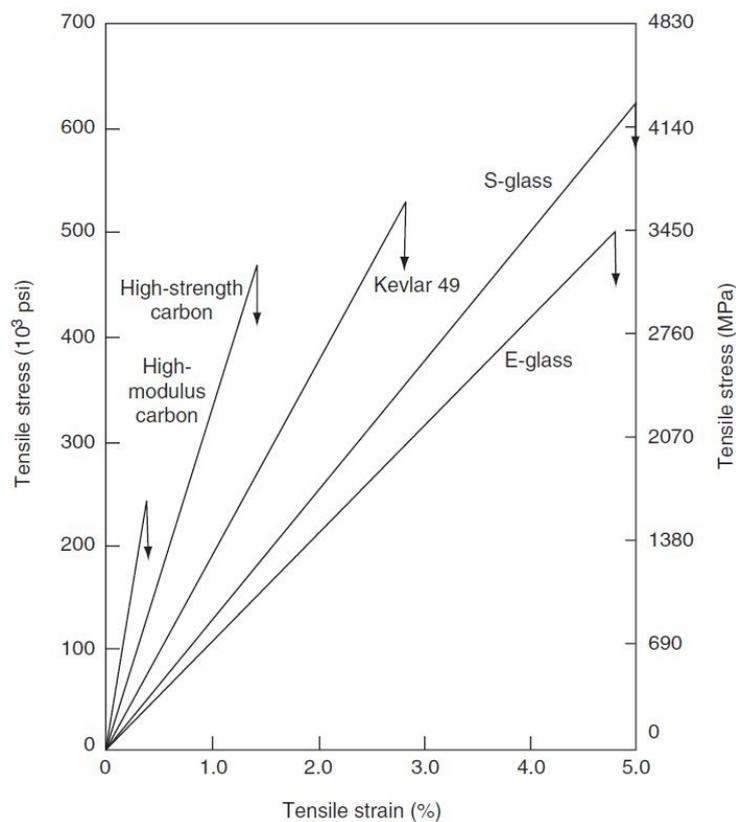


Figure 27. Courbe de traction (contrainte vs élongation) de différents types de fibres (Carbone ; Kevlar ; Verre). D'après [72].

Si le développement des fibres a été un facteur très important dans l'adoption des matériaux composites pour des applications très variées (voir plus haut), c'est allé de pair avec le développement des matrices polymères et des techniques de manufacture.

2.2.2 Les matrices

La matrice dans un matériau composite a quatre rôles : la mise en place des fibres ensemble, le transfert de charge entre les fibres, la protection des fibres et la protection contre les attaques de l'environnement. Les propriétés en compression des fibres étant extrêmement

mauvaises, la matrice a un rôle très important en empêchant le flambement. Les matrices peuvent être céramiques, métalliques ou encore polymères. Dans cette thèse, il ne s'agira que de matrices polymères. Il existe des matrices thermodurcissables comme les résines époxy (dans le domaine aéronautique principalement), les polyesters et polyvinyl-esters (très utilisés dans l'automobile, les bateaux, les applications électriques), les polyimides (pour des matériaux à haute résistance thermique). Il y a aussi des matrices thermoplastiques comme le polycarbonate, le polyéthylène ou les polyéthercétone. Le choix de la matrice sera fait en fonction des conditions d'utilisation du matériau (résistance chimique, température d'utilisation, résistance aux chocs...) et de la tolérance sur la pièce (dilatation, effet de surface...).

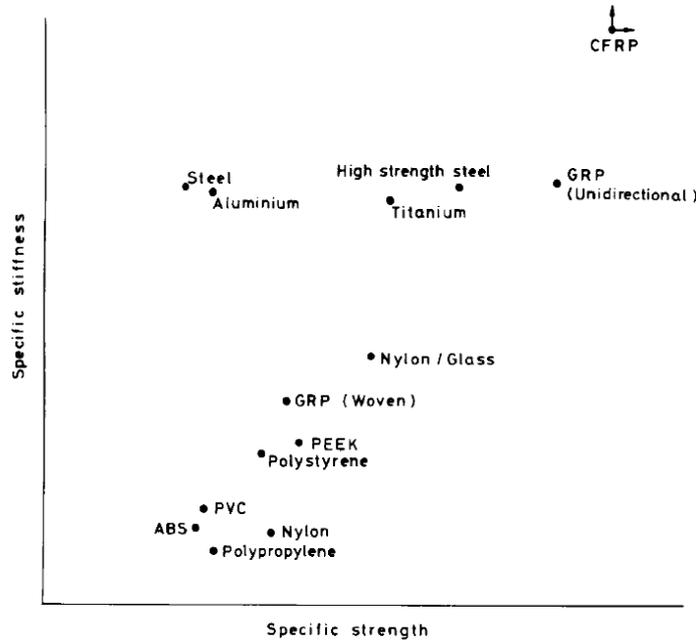
2.3 Propriétés et usage

Les principaux avantages des matériaux composites sont leurs propriétés mécaniques et leur résistance à la corrosion en prenant en compte leur faible masse. Ils présentent des qualités de durée dans le temps. Ils sont plus résistants à la fatigue. La Figure 28 compare les propriétés en traction de plastiques, de matériaux composites (dans la direction du renfort) et de métaux. Les composites aux renforts de fibres de verre ont des propriétés comparables voire supérieures à celles de l'acier. Ceux aux renforts de fibres de carbone seraient en dehors de cette figure puisque les fibres de carbone dans une matrice époxy font des matériaux composites aux qualités supérieures à celles du titane.

Cependant ce n'est vrai que pour une sollicitation dans l'axe de la fibre. Et on entrevoit ici une particularité des matériaux composites renforcés de fibres : l'anisotropie de leurs propriétés, qui n'existe pas chez les métaux. C'est une complication qui est soulagée en arrangeant les renforts de manière concertée suivant leur sollicitation ou, si ces sollicitations sont multidirectionnelles, plusieurs plis de fibres chacun avec une direction donnée sont empilés. Classiquement on place les plis à 0° , 45° et 90° .

Si les matériaux composites à matrice polymère ne sont pas sujets à la corrosion métallique, il faut néanmoins prendre en compte le risque qu'ils absorbent l'humidité ou un solvant environnant. Ces matériaux présentent encore un inconvénient majeur dans une industrie très exigeante comme l'aéronautique: leur confection nécessite un outillage spécifique, parfois lourd et coûteux.

a)



b)

Material ^a	Density, g/cm ³	Modulus, GPa (Msi)	Tensile Strength, MPa (ksi)	Yield Strength, MPa (ksi)	Ratio of Modulus to Weight, ^b 10 ⁶ m	Ratio of Tensile Strength to Weight, ^b 10 ³ m
SAE 1010 steel (cold-worked)	7.87	207 (30)	365 (53)	303 (44)	2.68	4.72
AISI 4340 steel (quenched and tempered)	7.87	207 (30)	1722 (250)	1515 (220)	2.68	22.3
6061-T6 aluminum alloy	2.70	68.9 (10)	310 (45)	275 (40)	2.60	11.7
7178-T6 aluminum alloy	2.70	68.9 (10)	606 (88)	537 (78)	2.60	22.9
Ti-6Al-4V titanium alloy (aged)	4.43	110 (16)	1171 (170)	1068 (155)	2.53	26.9
17-7 PH stainless steel (aged)	7.87	196 (28.5)	1619 (235)	1515 (220)	2.54	21.0
INCO 718 nickel alloy (aged)	8.2	207 (30)	1399 (203)	1247 (181)	2.57	17.4
High-strength carbon fiber-epoxy matrix (unidirectional) ^a	1.55	137.8 (20)	1550 (225)	—	9.06	101.9
High-modulus carbon fiber-epoxy matrix (unidirectional)	1.63	215 (31.2)	1240 (180)	—	13.44	77.5
E-glass fiber-epoxy matrix (unidirectional)	1.85	39.3 (5.7)	965 (140)	—	2.16	53.2
Kevlar 49 fiber-epoxy matrix (unidirectional)	1.38	75.8 (11)	1378 (200)	—	5.60	101.8
Boron fiber-6061 Al alloy matrix (annealed)	2.35	220 (32)	1109 (161)	—	9.54	48.1
Carbon fiber-epoxy matrix (quasi-isotropic)	1.55	45.5 (6.6)	579 (84)	—	2.99	38
Sheet-molding compound (SMC) composite (isotropic)	1.87	15.8 (2.3)	164 (23.8)	—	0.86	8.9

^a For unidirectional composites, the fibers are unidirectional and the reported modulus and tensile strength values are measured in the direction of fibers, that is, the longitudinal direction of the composite.

^b The modulus-weight ratio and the strength-weight ratios are obtained by dividing the absolute values with the specific weight of the respective material. Specific weight is defined as weight per unit volume. It is obtained by multiplying density with the acceleration due to gravity.

Figure 28. Propriétés physiques comparant quelques matériaux métalliques et composites a) d'après [68] ; b) d'après [72].

2.4 Trois techniques de synthèse pour renforts longs : Poudrage, RTM et Infusion

Des techniques spécifiques de manufactures des matériaux composites ont vu le jour car ils ne peuvent être mis en œuvre comme les métaux par la forge ou la fonte. Elles diffèrent selon la nature de la matrice : thermoplastique ou thermodurcissable. On peut mentionner comme exemple de méthode de manufacture de composite à matrice thermoplastique, les pré-impregnés [73] ou le poudrage. Cette dernière consiste à répartir de la poudre de matrice

thermoplastique sur les plis de fibres puis à faire fondre ces particules sous pression. Pour les thermodurs, deux techniques en particulier sont discutées brièvement ici car elles ont été utilisées lors des travaux présentés au cours des chapitres suivants.

2.4.1 Resin Transfer Molding: RTM

La technique RTM, schématisée dans la Figure 29, est classiquement réservée aux matrices thermodurcissables. En effet, le mélange doit être liquide et peu visqueux ($<1-5\text{Pa}\cdot\text{s}$) [72] afin d'être injecté dans un moule rigide scellé qui contient les plis de fibres secs. La résine est injectée dans le moule à la fois poussée à l'injection ($<7\text{bar}$) et parfois aussi aspirée à la sortie par une pompe à vide [74] qui permet d'éviter la formation de bulles d'air. Une fois la résine ayant rempli la totalité du moule, le moule est fermé et placé dans une étuve afin de cuire. Une fois la cuisson terminée, on ouvre le moule et la pièce est à la forme du moule [75]. Il est donc possible de faire des pièces aux formes et dimensions variées qui peuvent être très compliquées. De part la réticulation du polymère thermodurcissable après cuisson, la pièce a acquis sa forme définitive.

Cette technique est très versatile et peu coûteuse. Elle permet de faire un gros volume de pièces avec un très bon état de surface et un excellent contrôle des dimensions sans longue préparation des opérateurs.

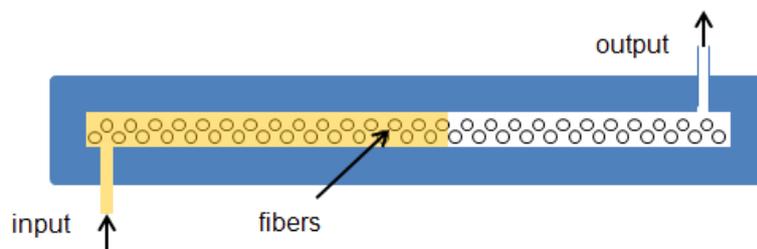


Figure 29. Schématisation du processus de manufacture d'un matériau composite par Resin Transfer Molding (RTM).

2.4.2 Infusion

L'infusion fait aussi partie des techniques de « Liquid Composite Moulding » (LCM). Contrairement à la RTM où il y a un moule mâle et moule femelle, l'infusion n'a de moule que d'un côté. Les plis de fibres sont contenus entre ce moule et un sac à vide scellé sur le moule. Le processus décrit à la Figure 30 ressemble à celui de la RTM et est décrit par Govignon et al. [76]. Le mélange réactif est injecté dans le moule. Le front de résine avance

jusqu'à imbiber l'ensemble des plis de fibres. Cette méthode, peu coûteuse, est bien adaptée à une fabrication artisanale. Elle ne permet cependant pas d'appliquer une surpression au dessus de la pression atmosphérique. Deux difficultés de cette méthode sont le contrôle très empirique de l'épaisseur de la pièce et la difficulté pour empêcher la formation de vides dans la pièce. Par ailleurs, l'aspect surfacique est bon du côté du moule mais totalement aléatoire du côté opposé.

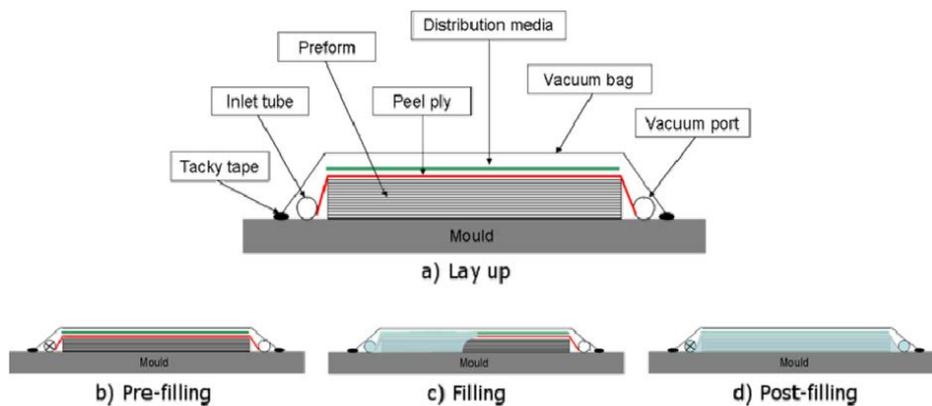


Figure 30. Schématisation du processus de manufacture d'un matériau composite par infusion. D'après [76].

2.5 Vie et retraite des composites

2.5.1 Joindre des composites

Idéalement une structure est dessinée en une pièce unique sans joint ou lien car ils sont sources de complexité, de faiblesse structurelle et de poids supplémentaire. Mais la taille de certaines pièces, les risques de présence de défauts, le besoin d'assemblage/désassemblage sont des facteurs limitants qui forcent les ingénieurs à concevoir des structures en plusieurs parties et donc à joindre ces parties entre elles. Les joints servent à transférer la charge d'une pièce à une autre mais des concentrations de contraintes sont à prévoir dans les zones de jointure.

2.5.1.1 Jointure des thermoplastiques

La soudure n'est généralement pas associée aux composites et n'est l'apanage que des matrices thermoplastiques. La soudure présente l'avantage d'être plus rapide et plus facilement automatisable que la pose de joints adhésifs. De plus elle est réalisable en continu ce qui n'est pas le cas des rivetages, boulonnages... qui caractérisent les joints mécaniques. Il

Il y a différentes techniques de soudure des thermoplastiques que détaille notamment Ageorges [77]: soudure ultrasonique [78]; soudure résistive [79]; soudure par pression chauffante... Par ailleurs, le processus peut être délicat puisqu'un thermoplastique retrouve sa fluidité avec la température. Des écoulements et des pertes de matière peuvent parfois être à craindre comme lors du thermoformage.

2.5.1.2 Jointure des thermodurcissables

Contrairement aux thermoplastiques faits de chaînes polymères entrelacées et pour lesquels une élévation de la température augmente les mouvements des chaînes et permet le collage, les matrices thermodures ne présentent pas cette propriété structurelle. Palmese et al. [80] ont observé une réparation jusqu'à 60% d'une fracture dans une résine époxy-amine thermoset lorsqu'elle est chauffée au dessus de sa température de caisson. Ces auteurs excluent l'intervention de réaction chimique (ce qui peut être débattu) et supposent que ce soudage apparent est dominé par des phénomènes de crochitage mécanique.

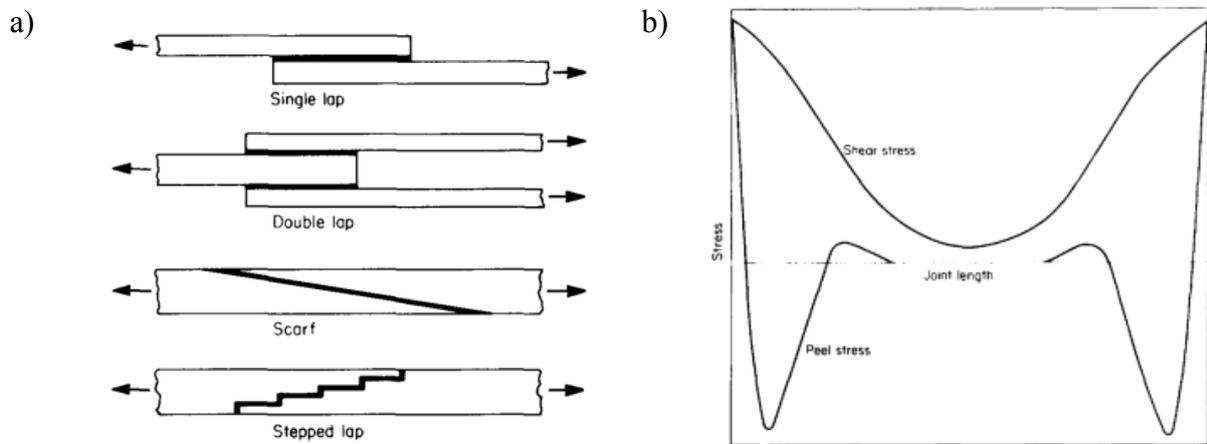
D'autres méthodes d'assemblage ont été considérées [81-85] La cuisson de deux pièces à joindre est aussi parfois volontairement laissée incomplète pour joindre les adhérents et poursuivre la réaction une fois le contact établi [86]. Mais les forces de rupture atteintes sont insuffisantes.

Les jointures des matrices thermodures sont donc généralement soit adhésives soit mécaniques pour atteindre de haute force de rupture.

2.5.1.3 Jointure collée

Un adhésif assemble deux pièces (qui peuvent être de nature différente) par des liens physiques et chimiques. La littérature expérimentale et théorique sur les joints adhésifs est très riche [87-95]. Les adhésifs modernes sont souvent un mélange de polymères qui doit être choisi et adapté suivant les pièces à assembler. Les polymères utilisés dans les adhésifs incluent entre autres les époxy, les acryliques, les polyurethanes... La Figure 31a) présente différentes configurations de joints. Avant son durcissement, l'adhésif doit pouvoir s'étaler facilement pour mouiller toute la surface assemblée qui doit préalablement être préparée [96]. La distribution des contraintes dans un joint collé est inégale sous une sollicitation de traction ou de cisaillement (Figure 31b)). Les contraintes se concentrent aux extrémités. Changer la

forme du joint aux extrémités (chanfrein) [93] ou l'ajout d'un joint mécanique (rivet, vis) peut empêcher la propagation d'une fracture et améliorer l'efficacité du joint.



2.5.1.4 Jointure mécanique

Les joints mécaniques [97] présentent le grand avantage de pouvoir être assemblés et désassemblés et ne nécessite pas de préparation de surface qui est chronophage [98] mais ils augmentent la charge de l'assemblage et sont inadaptés aux matériaux de faible épaisseur. De plus, les trous de jointure, qui coupent les fibres, sont des endroits de haute concentration de contraintes [99] qui seront certes d'autant mieux réparties que l'adhérant est épais [100, 101] mais qui réduisent beaucoup l'intégrité de la structure ce qui constitue donc un grand inconvénient (Figure 32).

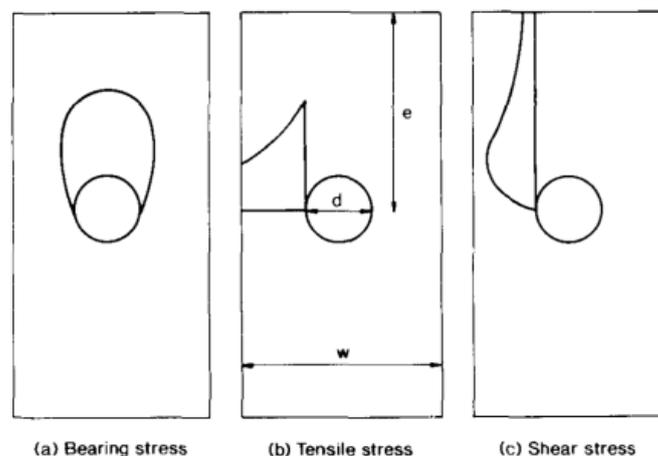


Figure 32. Distributions des contraintes autour d'un trou lors d'un chargement. D'après [68].

2.5.2 Recyclage, Post formage et Réparation

Il est prédit que la production mondiale de déchets liés aux matériaux composites va atteindre 10 millions de tonnes cette année, soit 60 millions de m³ [102]. Ce niveau record fait du recyclage et de la réparation des composites une question brûlante et pressante. La communauté européenne a légiféré (99/31/EC, 2000/53/EC, 2002/96/EC et 2008/98/EC) pour faire face à ce problème qui devient pour les fabricants un critère d'étude et de design aussi important que le coût ou la performance [103].

Les matrices thermoplastiques semblent être la panacée en termes de recyclage. En effet, au dessus de leur T_g, les chaînes polymères peuvent couler. Cela devrait permettre un refaçonnage du matériau sans dégradation des fibres ou de la matrice [104, 105]. Cependant en pratique, ceci ne peut être appliqué qu'à des composites dont les renforts sont à fibres courtes. Refaçonner un composite thermoplastique renforcé par des fibres longues reste un défi car la viscosité des résines thermoplastiques est trop grande, de l'ordre de 10²-10⁴ Pa.s [105]. Cette viscosité est d'ailleurs également incompatible avec les techniques de mise en œuvre telles que la RTM.

Il y a d'excellentes reviews sur les différentes techniques existantes et parfois commerciales de recyclage et de traitement des déchets composites. Ces techniques s'articulent aujourd'hui autour de trois routes [106-117]: chimique, thermique et concassage. Elles sont détaillées dans le Tableau 1. Mais toutes ces techniques sont loin d'être idéales. En effet, aucune d'entre elles ne permet de réellement séparer la matrice du renfort tout en permettant la réutilisation de l'une et de l'autre.

Ainsi pour les composites aux matrices thermoplastiques, la technique consiste généralement à concasser le matériau composite, coupant ainsi les fibres longues en fibres courtes, à refondre et réutiliser cette pâte composite ainsi formée. Un nouveau matériau composite peut certes être réalisé mais avec des propriétés bien moindres qu'originellement. Pour les matrices thermodurcissables, réticulées de manière définitive, les traitements sont drastiques (utilisation comme combustible, pyrolyse, traitements thermiques et/ou chimiques) La solvolysse est aussi considérée mais la matrice est alors dépolymérisée [118-123]. On récupère au mieux des fibres coupées aux propriétés amoindries comme cela est montré dans la Figure 33.

Type of composites	Recycling methods	Technology features	Status of the technology
Thermoplastic–matrix composites	Remelting and remoulding	•No separation of matrix from the fibre	More studied for the manufacturing or process scrap.
		•Regrinding – compression or injection moulding/extrusion – compression moulding	Commercial operation? unknown
		•Product as pellets or flakes for moulding	
Thermoset–matrix composites	Chemical recycling	•Fibre breakage – property degradation	Not much studied
		•Dissolution of matrix	
	Thermal processing	•Fibre breakage – property degradation	Not much studied or published
		•Combustion or incineration for energy recovery (option for old scrap)	
		Mechanical recycling	
Thermal recycling	•Products: fibres and fillers	ERCOM (Germany)	
	•Degradation of fibre properties	Phoenix Fibreglass (Canada)	
Chemical recycling	Thermal recycling	•Combustion/incineration with energy recovery	Promising technology
		•Fluidised-bed thermal process for fibre recovery	Hindered by the market for recycled fibres
	Chemical recycling	•Pyrolysis for fibre and matrix recovery	
		•Chemical dissolution of matrix	Promising
		•Solvolysis (supercritical organic solvent)/hydrolysis (supercritical water)	
		•Product of high quality fibres, potential recovery of resin	
		•Inflexibility of solvent and potential pollution	

Tableau 1. Vue d'ensemble des techniques actuelles de recyclage des composites à matrice polymère. D'après [124].

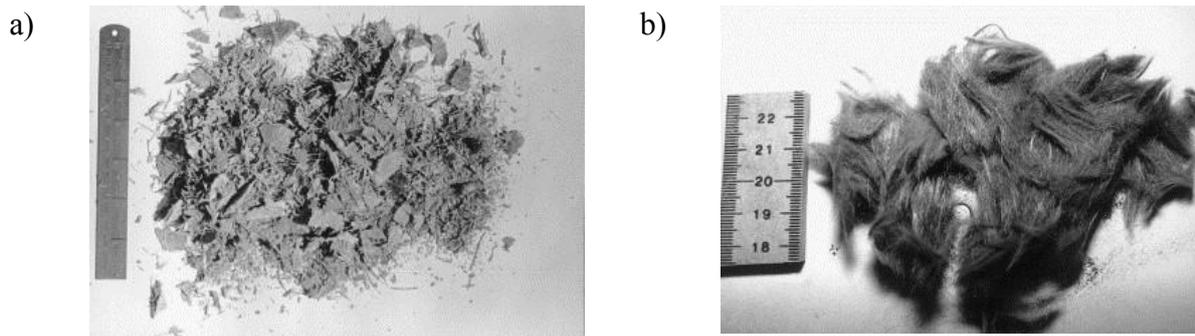


Figure 33 a) Matériau composite découpé avant traitement thermique par « fluidized bed process » b) Après traitement, les fibres courtes sont récupérées. D'après [117].

2.6 Des matrices nouvelles générations comme solution ?

Ces enjeux de réparation, de jointure, de post formage des matériaux polymères et a fortiori des matériaux composites à matrice polymères sont de tout premier ordre, particulièrement pour les matrice thermodurcissables qui sont largement utilisées dans des applications de structures et de loisir car ils présentent d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques. Il est intéressant, pour mesurer l'importance de ces enjeux technologiques, de mentionner que des pièces aéronautiques, par exemple du fuselage d'un avion, réalisées en composite et pouvant mesurer plusieurs mètres de diamètre, n'acceptent aucun défaut. Un outil tombant de la poche d'un technicien sur la pièce peut provoquer des dommages irréparables et parfois nécessiter la confection complète d'une nouvelle pièce. Il est donc facile d'entrevoir les enjeux économiques sous jacents.

Il existe néanmoins des techniques de réparations de composites thermodurcissables par intervention extérieure. En cas de délaminage, il est possible d'injecter de la résine liquide dans la zone endommagée après avoir préalablement réalisé des trous d'injection dans la structure [125]. Des pièces composites (patch) peuvent être fixées au dessus ou à la place de la partie endommagée [126] (Figure 34). Mais ces réparations sont complexes et il est difficile d'obtenir avec ces méthodes un matériau réparé qui présente les propriétés d'origine [127].

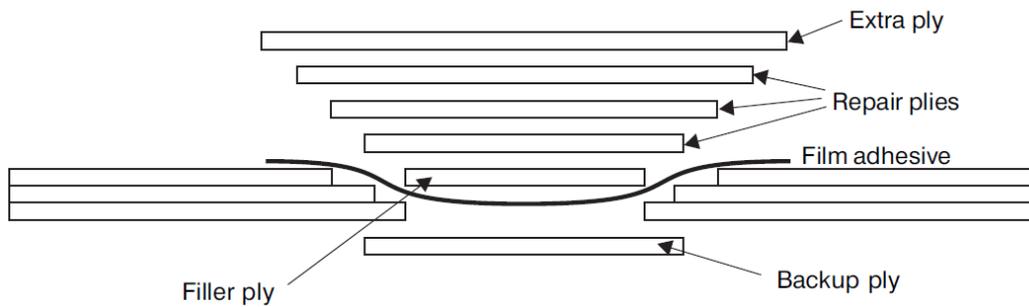


Figure 34. Exemple de technique de réparation d'un dommage sur un matériau composite.
D'après [126].

On comprend facilement l'intérêt pour des matrices auto-réparantes pour éviter ce genre d'intervention invasive et d'une efficacité relative. On peut distinguer deux approches principales: 1) « Liquid resin delivery systems » (LRDS) et 2) matrices modifiées. On pourra se reporter à la review de Wool [128] qui détaille la première méthode et ouvre sur les espoirs que laissent la deuxième ainsi qu'à celles de Zhong particulièrement orientée vers les matériaux composites et de Kessler entre autres [129-133].

Avant de mentionner ces deux méthodes, on peut répéter les efforts pour comprendre les mécanismes d'interpénétration des chaînes polymères à l'interface des fractures [80, 83, 84, 134]. Mais la réparation permise par ces processus physiques est insuffisante d'où le développement de méthodes chimiques.

2.6.1 Liquid Resin Delivery System (LRDS)

La première méthode consiste à incruster dans le matériau une résine liquide réactive (monomères dicyclopentadiène, poly(diméthylsiloxane) et résine époxy [129, 135-148]) contenue dans des microcapsules ou des fibres creuses. La fracture cassera le contenant libérant ainsi la résine. La résine réagit alors avec un durcisseur contenu dans un contenant voisin ou bien la réaction sera catalysée par un catalyseur dispersé dans le matériau. La résine sert donc à reformer des liens entre les surfaces de la fracture. En la comblant ainsi, le matériau pourra mieux supporter de futures sollicitations mécaniques.

Dry [149] est la première qui a proposé un système présentant la technique des fibres creuses, en incorporant des fibres creuses en polypropylène contenant de la résine méthyl méthacrylate dans le béton [150]. Dry [151] puis Motuku [152] l'ont étendue à des matériaux polymères en incorporant des capillaires de verre de diamètre de l'ordre du millimètre

contenant une résine ‘réparante’ dans la matrice. Figure 35 schématise ce concept. Bleay et al. [153] ont utilisé la même technique mais en diminuant le diamètre des fibres creuses, pour qu’elle participe au renfort au même titre que les plis de fibres dans le composite. Par ailleurs, la résine peut, en plus de la résine réparatrice, contenir aussi un marqueur ultraviolet qui permet de localiser le défaut [148, 154] dans le matériau composite.

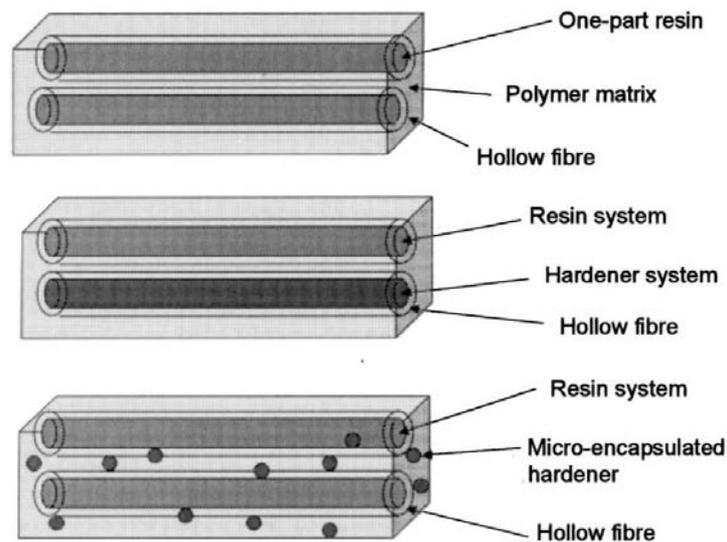


Figure 35. Schématisation du concept « smart-repair » LRDS pour des matrices composites. D’après [153].

White, Sottos et al. de l’Université de l’Illinois (comme Dry d’ailleurs) ont de leur côté élaboré un système incrustant des microcapsules. Ce système et le processus de réparation sont représentés dans la Figure 36. Les microcapsules contenant du dicyclopentadiène (DCPD) sont dispersées dans une résine époxy-amine dans laquelle du catalyseur métallique de Grubb’s a été dispersé afin qu’une polymérisation de métathèse par ouverture de cycle (ROPM) [155] s’effectue lors d’une fracture. [147]. Ils montrent qu’ils retrouvent 60 à 80% de la dureté initiale [146, 156-160]. Mais l’ajout de ces microcapsules (concentration, taille...) a un effet sur la dureté du matériau. Zako et al. [161] ont montré que les vides laissés par les capsules percées par la fracture ne sont pas non plus sans conséquence. Yin et al. [162] ont réussi à appliquer cette méthode à des matériaux composites renforcés constitués de fibres de verre et d’une résine époxy dans laquelle sont dispersés le complexe $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ comme réticulant latent et des microcapsules dont la paroi est en poly(urea-formaldéhyde) encapsulant une résine époxy bisphénol-A.

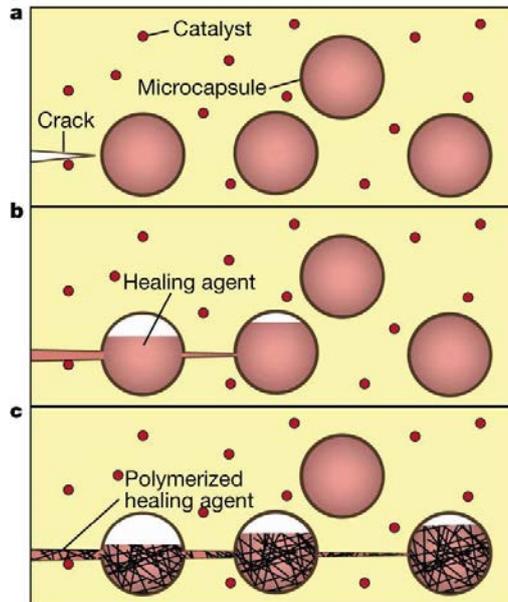


Figure 36. Auto-réparation par incrustation de microcapsules contenant de l'agent réparant dans une matrice. Une fracture casse une microcapsule. Une polymérisation de l'agent réparant catalysé par le catalyseur disperse permet de réparer la fracture. D'après [147].

Le groupe de White a prolongé ce système jusqu'à mimer la réparation biologique en intégrant un système tridimensionnel de micro-vaisseaux (Figure 37) contenant la même chimie citée plus haut (DCPD et catalyseur de Grubb) dans une résine epoxy [163, 164].

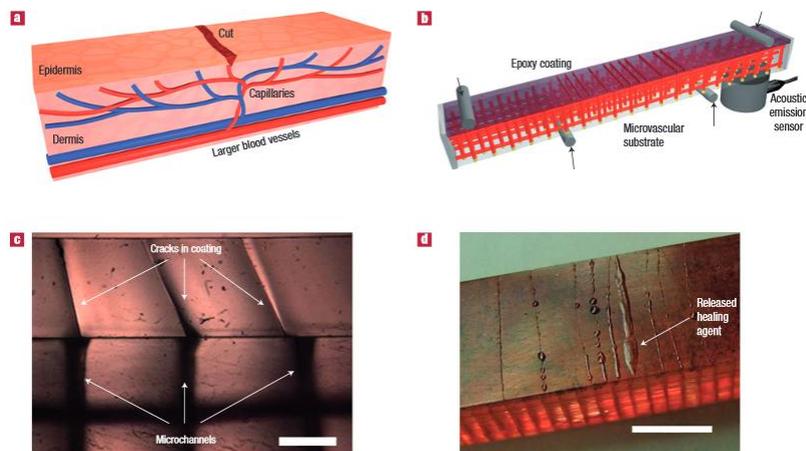


Figure 37. Auto-réparation par incrustation d'un réseau 3D de microvaisseaux contenant de l'agent réparant dans une matrice (échelles c) 0.5mm ; d) 5mm). D'après [163].

Au lieu d'incorporer une résine réactive dans un contenant, d'autres ont incorporé des solvants comme le chlorobenzène [157], phenylacétate [165-167] mais le principe reste identique [168]. Lors de la fracture, le solvant est libéré. Ainsi diffusé, il plastifierait la matrice polymère et permet la poursuite de la réaction de réticulation.

Mais incorporer ces éléments fragiles sans les casser et bien les répartir au sein du matériau (cas des microcapsules) est délicat, d'autant plus en présence de renforts. Et les réparations n'auront lieu que si la fracture casse effectivement la microcapsule ou la fibre creuse. De plus, le nombre de réparations possibles est limité puisque chacune consomme des réactifs et il n'est pas possible de savoir quand la résine a été complètement consommée.

On peut remarquer que ces méthodes s'appuient seulement sur le « remplissage » de la fracture pour souder les deux côtés de la fracture et n'offre pas de solution quant à l'éloignement des deux surfaces lors de la fracture. Ingéieusement, Kirkby et al. [169] ont intégré des éléments à mémoires de formes dans le matériau en ajoutant des micro-fils (environ 150µm de diamètre) d'alliage martensite NiTiCu dans l'axe de sollicitation, soit perpendiculairement à la fracture formée. Ainsi, en activant la contraction de ces fils électriquement, les surfaces de la fracture peuvent se rapprocher significativement. Combiner cette approche aux précédentes en ajoutant dans la matrice des capsules contenant du solvant [165, 166] ou des monomères de DCPD comme mentionné plus haut [170] permettent d'améliorer grandement le rendement de la réparation. Le système est schématisé dans la Figure 38. En plus de permettre la diminution du volume de la fracture, l'excitation électrique des microfils les chauffent ce qui aide localement à la réaction de l'agent réparant. Cette même approche a été adoptée par Nji et Li mais dans ce cas, le matériau à mémoire de forme est aussi polymère [171, 172].

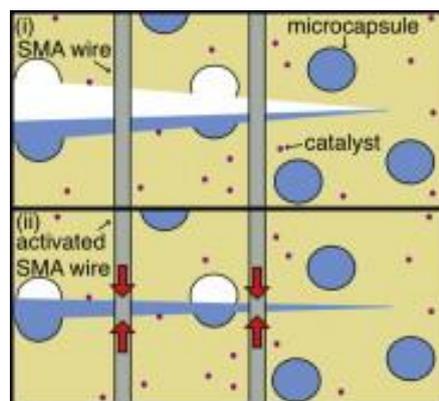


Figure 38. Matrice auto-réparante comme dans la Figure 36 avec des micro-fils à mémoire de forme afin de pouvoir rapprocher les bords de fracture. D'après [170].

2.6.2 Matrices améliorées

Plutôt que d'ajouter un système supplémentaire au sein de la matrice, si la matrice elle-même possède des propriétés d'auto-réparation, non seulement la réparation du matériau composite est possible facilement mais l'adhésion autogène et le post formage des pièces peuvent être envisagés.

2.6.2.1 Matrice à chimie dynamique

Pour une matrice semi cristalline, la réparation est tout à fait évidente puisqu'en soumettant un tel matériau à une température au dessus de son point de fusion, la diffusion des chaînes est à nouveau possible [131].

Une deuxième méthode qui consiste à utiliser des matrices de chimie dynamique avec des liens réversibles covalents ou non comme ceux mentionnés en première partie a trouvé un grand intérêt dans la communauté scientifique [128, 173]. On rappelle ici quelques exemples de chimie covalente qui ont été étudiés : la réaction de Diels Alder, les réactions de condensation amino/carbonyl, les formations d'ester boronate, les réactions de transesterification... et non covalente : ionomères [174-179] ; liaisons hydrogènes [180]. Les matrices vitrimères, bien qu'elles soient thermodurcissables par nature (cf. polymère réticulé), peuvent être réparée sous le stimulus température comme cela a été montré dans la Figure 17. Park et al. [181] ont utilisé une matrice basée sur la chimie Diels-Alder dans un matériau composite pour montrer la multi-réparabilité au-delà de 85% de l'énergie d'élongation de l'échantillon initial.

2.6.2.2 Matrice contenant des particules

Zako et Takano [161] ont dispersé des particules de résine dans la matrice époxy d'un composite renforcé de fibres de verre. Même lors de la réaction de réticulation, ces particules restent à l'état solide grâce à une température de fusion relativement haute et ne modifient pas les propriétés du matériau. Il suffit alors de chauffer localement pour faire fondre les particules et réparer les dommages des délaminations ou de micro-fractures. En intégrant jusqu'à 40 vol. % de particules d'époxy de 50 μ m, Zako et Takano atteignent une réparation de 90% en charge à la rupture mais les propriétés de la matrice sont amoindries. Il s'agit finalement du même principe développé plus tard par White sans besoin d'encapsulation.

Meure et al. ont utilisé des particules de polyéthylène-co-méthacrylique acide (EMAA) de 250 à 425 μ m à 15vol.% dans une résine époxy-amine (DGEBA et triéthyltétramine TETA) [182, 183]. Comme attendu suivant la littérature, les particules ont pour effet de renforcer la résine époxy puisque la charge à la rupture augmente et le module élastique diminue [184, 185]. L'agent réparant EMAA permet 1) de combler la fracture puisque à 150°C, le thermoplastique coule et les chaînes polymères vont s'enchevêtrer ; 2) de former une couche adhésive qui colle les 2 surfaces de la fracture (Figure 39). Un processus de réparation induit par la pression est par ailleurs décrit avec la formation de bulles à l'intérieur des particules d'EMAA. Après refroidissement, Meure annonce une réparation à 100% de la charge à la rupture. Varley et al. ont généralisé cette approche à d'autres agents réparants thermoplastiques [186].

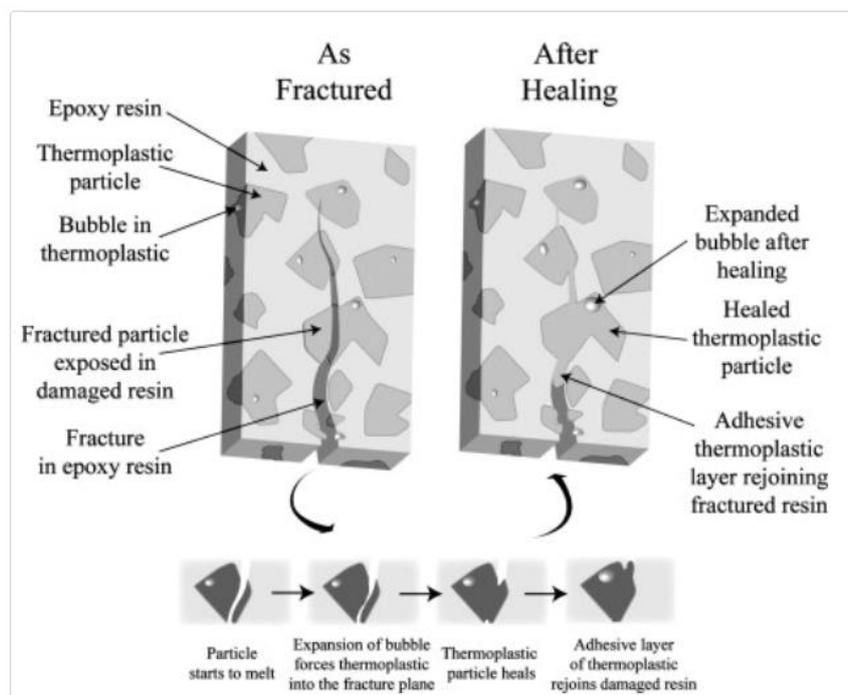


Figure 39 Schéma du mécanisme d'auto-réparation via les particules EMAA. D'après [182].

2.6.2.3 Mélange de matrices

Une alternative à ces matrices à la chimie spécialement conçue et utilisée pour leur caractère réversible a été proposée par Hayes et al. [81, 187]. Il s'agit d'une matrice thermodurcissable époxy/anhydride dans laquelle un polymère thermoplastique poly(bisphenol-A-co-epichlorohydrin) est dissous et non pas seulement utilisé comme renfort. Si l'ajout d'un thermoplastique modifie les propriétés mécaniques (-25% de force à la

rupture ; +20% d'élongation à la rupture ; -20% en ténacité), la réparation et le recouvrement des propriétés sont nettement améliorés. Un échantillon chargé à 20 wt. % en thermoplastique retrouve de 40 à 66% de la force à la rupture contre à peine 10% pour l'échantillon témoin suivant la température de réparation. Même réduite à 5 wt.%, une meilleure réparation a été observée pour la matrice au mélange de polymère. Hayes a poursuivi son étude à l'utilisation de cette matrice pour un matériau composite renforcé de fibres de verres à 50wt.% En observant en transmission les images (Figure 40) de l'endommagement du matériau chargé à 10wt.% en thermoplastique par un impact (Gardner test comme au chapitre 4) avant et après réparation pendant 1h à 130°C, il constate une diminution de plus de 30% de la zone d'endommagement.

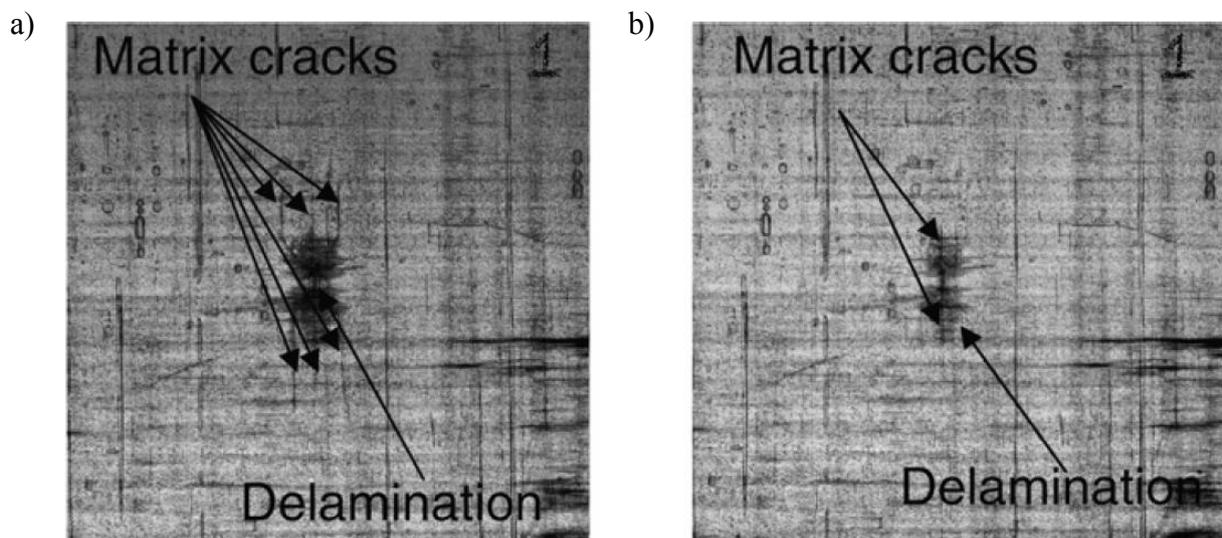


Figure 40 Photographies d'un matériau composite endommagé par un impact de 2.7J a) avant réparation ; b) après réparation à 130°C pendant 1h. D'après [81].

Luo et al. ont, quant à eux, utilisé un mélange biphasique entre époxy et poly(ϵ -caprolactone) (PCL) et ont réussi à réparer sous un stimulus de température et même a dépassé les propriétés mécaniques du matériau originel [82].

3. Ouverture sur les travaux de thèse

Dans cette thèse, nous utilisons une matrice vitrimère modifiée et inspirée des premiers travaux présentés en première partie de ce chapitre afin de pouvoir synthétiser les premiers matériaux composite à matrice vitrimère. Les propriétés uniques et inhabituelles que nous avons décrites vont être mises à profit dans le chapitre 3 pour tenter de répondre aux

problématiques de réparation, de jointure et de thermoformage des composites abordées dans la seconde partie de ce chapitre. A cette fin, nous introduisons dans le chapitre 2 des outils de traitement statistiques des résultats qui aideront à conclure sur les avantages que procurent les vitrimères devant les matrices thermodurcissables habituelles.

Dans le chapitre 5 du manuscrit, est abordée la question d'un matériau composite entièrement recyclable, c'est-à-dire dont on sépare la matrice et les fibres. Les deux phases peuvent être réutilisées afin de confectionner un nouveau matériau. Ce matériau composite a une matrice polyamide avec des stickers supramoléculaires qui a été synthétisée au laboratoire. Sa structure moléculaire lui confère notamment une fluidité remarquable. Il sera d'ailleurs décrit dans ce dernier chapitre.

Références

1. Rubinstein, M. and Colby R., *Polymer Physics*. 2003, New York: Oxford University Press.
2. Halary, J.-L., Lauprêtre F., and Monnerie L., *Mécanique des matériaux polymères*. 2008: Belin.
3. Doi, M. and Edwards S.F., *The theory of polymer dynamics*. Vol. 222. 1986: Clarendon Press Oxford.
4. De Gennes, P.-G., *Scaling concepts in polymer physics*. 1979: Cornell university press.
5. Biron, M., *Thermoplastics and thermoplastic composites*. 2012: William Andrew.
6. Garin, M., Tighzert L., Vroman I., Marinkovic S., and Estrine B., *The influence of molar mass on rheological and dilute solution properties of poly (butylene succinate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014. **131**(20).
7. Nijenhuis, K.T. and Mijs W.J., *Chemical and physical networks: formation and control of properties*. Vol. 1. 1998: Chichester [etc.]: Wiley.
8. Seiffert, S. and Sprakel J., *Physical chemistry of supramolecular polymer networks*. *Chemical Society Reviews*, 2012. **41**(2): p. 909-930.
9. Lehn, J., *Supramolecular Chemistry-Concepts and Chemistry*. VCH: Wiley: Weinheim, 1995.
10. Sijbesma, R.P. and Meijer E.W., *Self-assembly of well-defined structures by hydrogen bonding*. *Current opinion in colloid & interface science*, 1999. **4**(1): p. 24-32.
11. Minch, M.J., *An Introduction to Hydrogen Bonding (Jeffrey, George A.)*. *Journal of Chemical Education*, 1999. **6**(76).
12. Grzybowski, B.A., Wilmer C.E., Kim J., Browne K.P., and Bishop K.J., *Self-assembly: from crystals to cells*. *Soft Matter*, 2009. **5**(6): p. 1110-1128.
13. Brunsveld, L., Folmer B., Meijer E., and Sijbesma R., *Supramolecular polymers*. *Chemical Reviews*, 2001. **101**(12): p. 4071-4098.
14. Cordier, P., Tournilhac F., Soulie-Ziakovic C., and Leibler L., *Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly*. *Nature*, 2008. **451**(7181): p. 977-980.
15. Burattini, S., Greenland B.W., Merino D.H., Weng W., Seppala J., Colquhoun H.M., Hayes W., Mackay M.E., Hamley I.W., and Rowan S.J., *A healable supramolecular polymer blend based on aromatic π - π stacking and hydrogen-bonding interactions*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **132**(34): p. 12051-12058.

16. Potier, F., Guinault A., Delalande S., Sanchez C., Ribot F., and Rozes L., *Nano-building block based-hybrid organic–inorganic copolymers with self-healing properties*. *Polymer Chemistry*, 2014. **5**(15): p. 4474-4479.
17. Schmidt, B.V., Hetzer M., Ritter H., and Barner-Kowollik C., *UV Light and Temperature Responsive Supramolecular ABA Triblock Copolymers via Reversible Cyclodextrin Complexation*. *Macromolecules*, 2013. **46**(3): p. 1054-1065.
18. Chen, Y. and Dong C.-M., *pH-Sensitive Supramolecular Polypeptide-Based Micelles and Reverse Micelles Mediated by Hydrogen-Bonding Interactions or Host– Guest Chemistry: Characterization and In Vitro Controlled Drug Release*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010. **114**(22): p. 7461-7468.
19. Sijbesma, R.P., Beijer F.H., Brunsveld L., Folmer B.J., Ky Hirschberg J.H.K., Lange R.F., Lowe J.K., and Meijer E.W., *Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding*. *Science*, 1997. **278**(5343): p. 1601-1604.
20. Uhlenheuer, D.A., Petkau K., and Brunsveld L., *Combining supramolecular chemistry with biology*. *Chemical Society Reviews*, 2010. **39**(8): p. 2817-2826.
21. Esfand, R. and Tomalia D.A., *Poly (amidoamine)(PAMAM) dendrimers: from biomimicry to drug delivery and biomedical applications*. *Drug discovery today*, 2001. **6**(8): p. 427-436.
22. Wojtecki, R.J., Meador M.A., and Rowan S.J., *Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers*. *Nature Materials*, 2011. **10**(1): p. 14-27.
23. Rowan, S.J., Cantrill S.J., Cousins G.R.L., Sanders J.K.M., and Stoddart J.F., *Dynamic Covalent Chemistry*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. **41**(6): p. 898-952.
24. Bowman, C.N. and Kloxin C.J., *Covalent adaptable networks: reversible bond structures incorporated in polymer networks*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012. **51**(18): p. 4272-4274.
25. Chen, X., Dam M.A., Ono K., Mal A., Shen H., Nutt S.R., Sheran K., and Wudl F., *A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material*. *Science*, 2002. **295**(5560): p. 1698-1702.
26. Higaki, Y., Otsuka H., and Takahara A., *A thermodynamic polymer cross-linking system based on radically exchangeable covalent bonds*. *Macromolecules*, 2006. **39**(6): p. 2121-2125.
27. Skene, W.G. and Lehn J.-M.P., *Dynamers: Polyacylhydrazone reversible covalent polymers, component exchange, and constitutional diversity*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004. **101**(22): p. 8270-8275.

28. Lehn, J.-M., *Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers*. Progress in Polymer Science, 2005. **30**(8): p. 814-831.
29. Xu, J., Yang D., Li W., Gao Y., Chen H., and Li H., *Phenylboronate-diol crosslinked polymer gels with reversible sol-gel transition*. Polymer, 2011. **52**(19): p. 4268-4276.
30. Springsteen, G. and Wang B., *A detailed examination of boronic acid-diol complexation*. Tetrahedron, 2002. **58**(26): p. 5291-5300.
31. Canadell, J., Goossens H., and Klumperman B., *Self-Healing Materials Based on Disulfide Links*. Macromolecules, 2011. **44**(8): p. 2536-2541.
32. Imato, K., Ohishi T., Nishihara M., Takahara A., and Otsuka H., *Network Reorganization of Dynamic Covalent Polymer Gels with Exchangeable Diarylbibenzofuranone at Ambient Temperature*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(33): p. 11839-11845.
33. Nicolaÿ, R., Kamada J., Van Wassen A., and Matyjaszewski K., *Responsive Gels Based on a Dynamic Covalent Trithiocarbonate Cross-Linker*. Macromolecules, 2010. **43**(9): p. 4355-4361.
34. Amamoto, Y., Kamada J., Otsuka H., Takahara A., and Matyjaszewski K., *Repeatable Photoinduced Self-Healing of Covalently Cross-Linked Polymers through Reshuffling of Trithiocarbonate Units*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(7): p. 1660-1663.
35. Regalado, E.J., Selb J., and Candau F., *Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains*. Macromolecules, 1999. **32**(25): p. 8580-8588.
36. Smith, M.B. and March J., *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. 2007: John Wiley & Sons.
37. Kudryavtsev, R. and Kursanov D., *Primenenie tyazhelogo izotopa kisloroda dlya izucheniya mekhanizma shchelochnoi pereeterifikatsii slozhnykh efirov*. Zhurnal Obshchei Khimii, 1957. **27**(6): p. 1686-1687.
38. Koskikallio, J., *Alcoholysis, acidolysis and redistribution of esters*. Carboxylic Acids and Esters (1969), 1969: p. 103-136.
39. Pascault, J.-P. and Williams R.J., *Epoxy polymers*. 2009: John Wiley & Sons.
40. May, C., *Epoxy resins: chemistry and technology*. 1987: CRC press.
41. Klee, J., Claussen F., and Hörhold H.-H., *High-molecular weight diepoxide-dicarboxylic acid addition polymers*. Polymer Bulletin, 1995. **35**(1-2): p. 79-85.
42. Hoppe, C.E., Galante M.J., Oyanguren P.A., and Williams R.J., *Epoxyes Modified by Palmitic Acid: From Hot-Melt Adhesives to Plasticized Networks*. Macromolecular Materials and Engineering, 2005. **290**(5): p. 456-462.

43. Stanton, M.G. and Gagne M.R., *The remarkable catalytic activity of alkali-metal alkoxide clusters in the ester interchange reaction*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(21): p. 5075-5076.
44. Schuchardt, U., Sercheli R., and Vargas R.M., *Transesterification of vegetable oils: a review*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 1998. **9**(3): p. 199-210.
45. Grasa, G.A., Kissling R.M., and Nolan S.P., *N-heterocyclic carbenes as versatile nucleophilic catalysts for transesterification/acylation reactions*. Organic Letters, 2002. **4**(21): p. 3583-3586.
46. Craun, G.P., Kuo C.Y., and Neag C.M., *Transesterification cure for coatings: Catalysis by epoxy and nucleophiles*. Progress in organic coatings, 1996. **29**(1-4): p. 55-60.
47. Otera, J., *Transesterification*. Chemical Reviews, 1993. **93**(4): p. 1449-1470.
48. Tomita, K. and Ida H., *Studies on formation of poly(ethylene terephthalate)- 3. Catalytic activity of metal-compounds in transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene-glycol*. Polymer, 1975. **16**(3): p. 185-190.
49. Li, M.S., Ma C.C.M., Chen J.L., Lin M.L., and Chang F.C., *Epoxy-polycarbonate blends catalyzed by a tertiary amine .I. Mechanism of transesterification and cyclization*. Macromolecules, 1996. **29**(2): p. 499-506.
50. Capelot, M., Unterlass M.M., Tournilhac F., and Leibler L., *Catalytic Control of the Vitrimers Glass Transition*. ACS Macro Letters, 2012. **1**(7): p. 789-792.
51. Capelot, M., *Chimie de Polycondensation, Polymères supramoléculaires et Vitrimères*, in *Physique et Chimie des Matériaux*. 2013, Université Pierre et Marie Curie: Paris. p. 287.
52. Montarnal, D., Capelot M., Tournilhac F., and Leibler L., *Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks*. Science, 2011. **334**(6058): p. 965-968.
53. Capelot, M., Montarnal D., Tournilhac F., and Leibler L., *Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(18): p. 7664-7667.
54. Denissen, W., Rivero G., Nicolaÿ R., Leibler L., Winne J.M., and Du Prez F.E., *Vinylogous Urethane Vitrimers*. Advanced Functional Materials, 2015.
55. Lu, Y.-X. and Guan Z., *Olefin Metathesis for Effective Polymer Healing via Dynamic Exchange of Strong Carbon–Carbon Double Bonds*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(34): p. 14226-14231.
56. Lu, Y.-X., Tournilhac F., Leibler L., and Guan Z., *Making Insoluble Polymer Networks Malleable via Olefin Metathesis*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(20): p. 8424-8427.

57. Brutman, J.P., Delgado P.A., and Hillmyer M.A., *Poly lactide Vitrimers*. *Acs Macro Letters*, 2014. **3**(7): p. 607-610.
58. Yang, Y., Pei Z., Zhang X., Tao L., Wei Y., and Ji Y., *Carbon nanotube-vitrimer composite for facile and efficient photo-welding of epoxy*. *Chemical Science*, 2014. **5**(9): p. 3486-3492.
59. Obadia, M.M., Mudraboyina B.P., Serghei A., Montarnal D., and Drockenmuller E., *Reprocessing and recycling of highly cross-linked ion-conducting networks through transalkylation exchanges of CN bonds*. *Journal of the American Chemical Society*, 2015.
60. Kelly, A. and MILEIKO S.T., *Fabrication of composites*. Amsterdam, North Holland(Handbook of Composites., 1983. **4**.
61. Dietz, A.G., *Composite engineering laminates*. 1969.
62. *Les composites chassent les métaux*, in *Industrie & Technologies*. 2011.
63. Nicolais, L., Meo M., and Milella E., *Composite materials: a vision for the future*. 2011: Springer.
64. Solar Impulse, S. <http://www.solarimpulse.com/>. 2015.
65. Mcconnell, V.P., *Application of composites in sporting goods*. *Comprehensive composite materials*, 2000. **6**: p. 787-809.
66. Hollaway, L., *The evolution of and the way forward for advanced polymer composites in the civil infrastructure*. *Construction and Building Materials*, 2003. **17**(6): p. 365-378.
67. Potyrala, P.B., *Use of Fibre Reinforced Polymers in Bridge Construction. State of the Art in Hybrid and All Composite Structures*. , in *Construction Engineering*. 2011, Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelone.
68. Eckold, G., *Design and manufacture of composite structures*. 1994: Elsevier.
69. Griffith, A.A., *The phenomena of rupture and flow in solids*. *Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character*, 1921: p. 163-198.
70. William, J. and William W., *Production of carbon fibres and compositions containing said fibres*. 1968, Google Patents.
71. Stephanie, L.K., Wayne R.S., and Paul W.M., *Process of making wholly aromatic polyamides*. 1962, Google Patents.
72. Mallick, P.K., *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. 1993: CRC press.

73. Chang, I. and Lees J., *Recent development in thermoplastic composites: a review of matrix systems and processing methods*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1988. **1**(3): p. 277-296.
74. Hayward, J. and Harris B., *The effect of vacuum assistance in resin transfer moulding*. Composites Manufacturing, 1990. **1**(3): p. 161-166.
75. Kendall, K., Rudd C., Owen M., and Middleton V., *Characterization of the resin transfer moulding process*. Composites Manufacturing, 1992. **3**(4): p. 235-249.
76. Govignon, Q., Bickerton S., and Kelly P., *Simulation of the reinforcement compaction and resin flow during the complete resin infusion process*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(1): p. 45-57.
77. Ageorges, C., Ye L., and Hou M., *Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites: a review*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(6): p. 839-857.
78. Grimm, R.A., *Welding processes for plastics*. Advanced materials and processes, 1995. **147**(3).
79. Stavrov, D. and Bersee H., *Resistance welding of thermoplastic composites-an overview*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**(1): p. 39-54.
80. Rahmathullah, M.A.M. and Palmese G.R., *Crack-Healing Behavior of Epoxy-Amine Thermosets*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **113**(4): p. 2191-2201.
81. Hayes, S.A., Jones F.R., Marshiya K., and Zhang W., *A self-healing thermosetting composite material*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(4): p. 1116-1120.
82. Luo, X., Ou R., Eberly D.E., Singhal A., Viratyaporn W., and Mather P.T., *A Thermoplastic/Thermoset Blend Exhibiting Thermal Mending and Reversible Adhesion*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(3): p. 612-620.
83. Outwater, J.O. and Gerry D.J., *On fracture energy, rehealing velocity and refracture energy of cast epoxy resin*. Journal of Adhesion, 1969. **1**(OCT): p. 290-&.
84. Peterson, A.M., Kotthapalli H., Rahmathullah M.A.M., and Palmese G.R., *Investigation of interpenetrating polymer networks for self-healing applications*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(2): p. 330-336.
85. Yamaguchi, M., Ono S., and Terano M., *Self-repairing property of polymer network with dangling chains*. Materials Letters, 2007. **61**(6): p. 1396-1399.
86. Troughton, M.J., *Handbook of Plastics Joining: A Practical Guide*. 2nd ed, ed. M.J. Troughton. 2008, Norwich, NY.

87. Matthews, F.L., Kilty P.F., and Godwin E.W., *A review of the strength of joints in fiber-reinforced plastics. 2. Adhesively bonded joints*. Composites, 1982. **13**(1): p. 29-37.
88. Karachalios, E.F., Adams R.D., and da Silva L.F.M., *Single lap joints loaded in tension with ductile steel adherends*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013. **43**: p. 96-108.
89. Gent, A.N., *Adhesion and strength of viscoelastic solids. Is there a relationship between adhesion and bulk properties?* Langmuir, 1996. **12**(19): p. 4492-4496.
90. Goland, M. and Reissner E., *Stresses in cemented joints*. Journal of Applied Mechanics, 1944. **11**(March): p. 17.
91. Volkersen, O., *Die Nietkraftverteilung in Zubeanspruchten Nietverbindungen mit konstanten Loschonquerschnitten*. Luftfahrtforschung, 1938. **15**: p. 41.
92. de Bruyne, N.A., *The strength of glued joints*. Aircraft Engineering, 1944. **16**: p. 115.
93. Banea, M.D. and da Silva L.F.M., *Adhesively bonded joints in composite materials: an overview*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L-Journal of Materials-Design and Applications, 2009. **223**(L1): p. 1-18.
94. da Costa Mattos, H.S., Monteiro A.H., and Palazzetti R., *Failure analysis of adhesively bonded joints in composite materials*. Materials & Design, 2012. **33**: p. 242-247.
95. da Costa Mattos, H.S., Sampaio E.M., and Monteiro A.H., *Static failure analysis of adhesive single lap joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2011. **31**(6): p. 446-454.
96. Wingfield, J., *Treatment of composite surfaces for adhesive bonding*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1993. **13**(3): p. 151-156.
97. Matthews, F.L., Kilty P.F., and Godwin E.W., *A review of the strength of joints in fiber-reinforced plastics.1. Mechanically fastened joints*. Composites, 1982. **13**(1): p. 29-37.
98. SILVERMAN, E. and GRIESE R., *Joining methods for graphite/PEEK thermoplastic composites*. Sampe Journal, 1989. **25**: p. 34-38.
99. Vinson, J.R., *MECHANICAL FASTENING OF POLYMER COMPOSITES*. Polymer Engineering and Science, 1989. **29**(19): p. 1332-1339.
100. Hart-Smith, L., *Design and analysis of bolted and riveted joints in fibrous composite structures*. 2003: Springer.
101. Collings, T., *Experimentally determined strength of mechanically fastened joints*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Joining Fibre-Reinforced Plastics, 1987: p. 9-63.

102. Feih, S., Boiocchi E., Mathys G., Mathys Z., Gibson A.G., and Mouritz A.P., *Mechanical properties of thermally-treated and recycled glass fibres*. Composites Part B-Engineering, 2011. **42**(3): p. 350-358.
103. Yongxiang Y, B.R., Irion B, van Heerden DJ, Kuiper P, de Wit H., *Recycling of composite materials*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012. **51**: p. 53-68.
104. Schinner, G., Brandt J., and Richter H., *Recycling carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1996. **9**(3): p. 239-245.
105. Steenkamer, D.A. and Sullivan J.L., *On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material*. Composites Part B-Engineering, 1998. **29**(6): p. 745-752.
106. Baillie, C., *Green composites: polymer composites and the environment*. 2004: Elsevier.
107. Cunliffe, A., Jones N., and Williams P., *Pyrolysis of composite plastic waste*. Environmental technology, 2003. **24**(5): p. 653-663.
108. Cunliffe, A.M., Jones N., and Williams P.T., *Recycling of fibre-reinforced polymeric waste by pyrolysis: thermo-gravimetric and bench-scale investigations*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2003. **70**(2): p. 315-338.
109. Giulvezan, G., *Composite Recycling and Disposal - An Environmental R&D Issue*, C. W., Editor. 2003, Technotes, Boeing Environmental. p. 1-4.
110. Henshaw, J.M., *Recycling and disposal of polymer–matrix composites*. ASM handbook, 2001. **21**: p. 1006-1012.
111. Henshaw, J.M., Han W.J., and Owens A.D., *An overview of recycling issues for composite materials*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1996. **9**(1): p. 4-20.
112. Mayes, J.S., *Recycling of fibre-reinforced plastics*. JEC Composites, 2005(17): p. 24-26.
113. Pickering, S.J., *Recycling technologies for thermoset composite materials - current status*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2006. **37**(8): p. 1206-1215.
114. Williams, P.T., *Recycling of automotive composites - the pyrolysis process and its advantages*. Mater World, 2003. **11**(24): p. 6.
115. Cunliffe, A.M., *Characterization of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis*. Fuel, 2003. **82**: p. 2223-30.

116. Palmer, J., Ghita O.R., Savage L., and Evans K.E., *Successful closed-loop recycling of thermoset composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(4): p. 490-498.
117. Pickering, S.J., Kelly R.M., Kennerley J.R., Rudd C.D., and Fenwick N.J., *A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites*. Composites Science and Technology, 2000. **60**(4): p. 509-523.
118. Iwaya, T., Tokuno S., Sasaki M., Goto M., and Shibata K., *Recycling of fiber reinforced plastics using depolymerization by solvothermal reaction with catalyst*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(7): p. 2452-2456.
119. Kamimura, A., Yamada K., Kuratani T., Taguchi Y., and Tomonaga F., *Effective depolymerization waste FRPs by treatment with DMAP and supercritical alcohol*. Chemistry Letters, 2006. **35**(6): p. 586-587.
120. NAKAGAWA, T., *FRP recycling technology using sub-critical water hydrolysis*. JEC Composites, 2008(40): p. 56-59.
121. Oliveux, G., Bailleul J.-L., and La Salle E.L.G., *Chemical recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical water*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(11): p. 1809-1818.
122. Piñero-Hernanz, R., Dodds C., Hyde J., García-Serna J., Poliakoff M., Lester E., Cocero M.J., Kingman S., Pickering S., and Wong K.H., *Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008. **39**(3): p. 454-461.
123. Piñero-Hernanz, R., García-Serna J., Dodds C., Hyde J., Poliakoff M., Cocero M.J., Kingman S., Pickering S., and Lester E., *Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions*. The Journal of Supercritical Fluids, 2008. **46**(1): p. 83-92.
124. Yang, Y., Boom R., Irion B., van Heerden D.-J., Kuiper P., and de Wit H., *Recycling of composite materials*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012. **51**: p. 53-68.
125. Astrom, B.T., *Manufacturing of polymer composites*. 1997: CRC Press.
126. Hexcel, *Hexcel Composite repair manual*.
127. Charalambides, M.N., Hardouin R., Kinloch A.J., and Matthews F.L., *Adhesively-bonded repairs to fibre-composite materials I: Experimental*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 1998. **29**(11): p. 1371-1381.
128. Wool, R.P., *Self-healing materials: a review*. Soft Matter, 2008. **4**(3): p. 400-418.
129. Yuan, Y.C., Yin T., Rong M.Z., and Zhang M.Q., *Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review*. Express Polymer Letters, 2008. **2**(4): p. 238-250.

130. Kessler, M.R., *Self-healing: a new paradigm in materials design*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part G-Journal of Aerospace Engineering, 2007. **221**(G4): p. 479-495.
131. Wu, D.Y., Meure S., and Solomon D., *Self-healing polymeric materials: A review of recent developments*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(5): p. 479-522.
132. Bergman, S.D. and Wudl F., *Mendable polymers*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(1): p. 41-62.
133. Zhong, N. and Post W., *Self-repair of structural and functional composites with intrinsically self-healing polymer matrices: A review*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014.
134. Peterson, A.M., Jensen R.E., and Palmese G.R., *Reversibly Cross-Linked Polymer Gels as Healing Agents for Epoxy-Amine Thermosets*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(5): p. 992-995.
135. Yao, L., Yuan Y.C., Rong M.Z., and Zhang M.Q., *Self-healing linear polymers based on RAFT polymerization*. Polymer, 2011. **52**(14): p. 3137-3145.
136. Yao, L., Rong M.Z., Zhang M.Q., and Yuan Y.C., *Self-healing of thermoplastics via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(25): p. 9060-9065.
137. Wilson, G.O., Moore J.S., White S.R., Sottos N.R., and Andersson H.M., *Autonomic healing of epoxy vinyl esters via ring opening metathesis polymerization*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**(1): p. 44-52.
138. Mangun, C.L., Mader A.C., Sottos N.R., and White S.R., *Self-healing of a high temperature cured epoxy using poly(dimethylsiloxane) chemistry*. Polymer, 2010. **51**(18): p. 4063-4068.
139. Rule, J.D., Brown E.N., Sottos N.R., White S.R., and Moore J.S., *Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials*. Advanced Materials, 2005. **17**(2): p. 205-+.
140. Yuan, Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q., Chen J., Yang G.C., and Li X.M., *Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant*. Macromolecules, 2008. **41**(14): p. 5197-5202.
141. Yin, T., Rong M.Z., Zhang M.Q., and Yang G.C., *Self-healing epoxy composites - Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(2): p. 201-212.
142. Williams, H.R., Trask R.S., and Bond I.P., *Self-healing composite sandwich structures*. Smart Materials & Structures, 2007. **16**(4): p. 1198-1207.

143. Williams, G., Trask R., and Bond I., *A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(6): p. 1525-1532.
144. Keller, M.W., White S.R., and Sottos N.R., *A self-healing poly(dimethyl siloxane) elastomer*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(14): p. 2399-2404.
145. Cho, S.H., Andersson H.M., White S.R., Sottos N.R., and Braun P.V., *Polydimethylsiloxane-based self-healing materials*. Advanced Materials, 2006. **18**(8): p. 997-+.
146. Kessler, M.R., Sottos N.R., and White S.R., *Self-healing structural composite materials*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2003. **34**(8): p. 743-753.
147. White, S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., and Viswanathan S., *Autonomic healing of polymer composites*. Nature, 2001. **409**(6822): p. 794-797.
148. Pang, J.W.C. and Bond I.P., *A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(11-12): p. 1791-1799.
149. Dry, C., *Passive tunable fibers and matrices*. International Journal of Modern Physics B, 1992. **6**(15-16): p. 2763-2771.
150. Dry, C. and McMillan W., *Three-part methylmethacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete*. Smart Materials & Structures, 1996. **5**(3): p. 297-300.
151. Dry, C., *Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials*. Composite Structures, 1996. **35**(3): p. 263-269.
152. Motuku, M., Vaidya U.K., and Janowski G.M., *Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact*. Smart Materials & Structures, 1999. **8**(5): p. 623-638.
153. Bleay, S.M., Loader C.B., Hawyres V.J., Humberstone L., and Curtis P.T., *A smart repair system for polymer matrix composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(12): p. 1767-1776.
154. Pang, J.W.C. and Bond I.P., *'Bleeding composites' - damage detection and self-repair using a biomimetic approach*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**(2): p. 183-188.
155. Li, H., Wang Z., and He B., *Ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene by tungsten catalysts supported on polystyrene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999. **147**(1): p. 83-88.

156. Kessler, M.R. and White S.R., *Self-activated healing of delamination damage in woven composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(5): p. 683-699.
157. Caruso, M.M., Delafuente D.A., Ho V., Sottos N.R., Moore J.S., and White S.R., *Solvent-promoted self-healing epoxy materials*. Macromolecules, 2007. **40**(25): p. 8830-8832.
158. McIlroy, D.A., Blaiszik B.J., Caruso M.M., White S.R., Moore J.S., and Sottos N.R., *Microencapsulation of a reactive liquid-phase amine for self-healing epoxy composites*. Macromolecules, 2010. **43**(4): p. 1855-1859.
159. Kessler, M.R. and White S.R., *Cure kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002. **40**(14): p. 2373-2383.
160. Brown, E.N., Sottos N.R., and White S.R., *Fracture testing of a self-healing polymer composite*. Experimental Mechanics, 2002. **42**(4): p. 372-379.
161. Zako, M. and Takano N., *Intelligent material systems using epoxy particles to repair microcracks and delamination damage in GFRP*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1999. **10**(10): p. 836-841.
162. Yin, T., Rong M.Z., Wu J., Chen H., and Zhang M.Q., *Healing of impact damage in woven glass fabric reinforced epoxy composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2008. **39**(9): p. 1479-1487.
163. Toohey, K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., and White S.R., *Self-healing materials with microvascular networks*. Nature Materials, 2007. **6**(8): p. 581-585.
164. Esser-Kahn, A.P., Thakre P.R., Dong H., Patrick J.F., Vlasko-Vlasov V.K., Sottos N.R., Moore J.S., and White S.R., *Three-Dimensional Microvascular Fiber-Reinforced Composites*. Advanced Materials, 2011. **23**(32): p. 3654-3658.
165. Neuser, S. and Michaud V., *Fatigue Response of Solvent-Based Self-Healing Smart Materials*. Experimental Mechanics, 2014. **54**(2): p. 293-304.
166. Neuser, S., Michaud V., and White S.R., *Improving solvent-based self-healing materials through shape memory alloys*. Polymer, 2012. **53**(2): p. 370-378.
167. Caruso, M.M., Blaiszik B.J., White S.R., Sottos N.R., and Moore J.S., *Full Recovery of Fracture Toughness Using a Nontoxic Solvent-Based Self-Healing System*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**(13): p. 1898-1904.
168. Dutheillet, Y., Mantle M., Vesely D., and Gladden L., *Diffusion of water-acetic acid mixtures in epoxy*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999. **37**(23): p. 3328-3336.

169. Kirkby, E.L., Rule J.D., Michaud V.J., Sottos N.R., White S.R., and Manson J.-A.E., *Embedded shape-memory alloy wires for improved performance of self-healing polymers*. *Advanced Functional Materials*, 2008. **18**(15): p. 2253-2260.
170. Kirkby, E.L., Michaud V.J., Manson J.A.E., Sottos N.R., and White S.R., *Performance of self-healing epoxy with microencapsulated healing agent and shape memory alloy wires*. *Polymer*, 2009. **50**(23): p. 5533-5538.
171. Nji, J. and Li G., *A biomimic shape memory polymer based self-healing particulate composite*. *Polymer*, 2010. **51**(25): p. 6021-6029.
172. Nji, J. and Li G., *Damage healing ability of a shape-memory-polymer-based particulate composite with small thermoplastic contents*. *Smart Materials & Structures*, 2012. **21**(2).
173. Maeda, T., Otsuka H., and Takahara A., *Dynamic covalent polymers: reorganizable polymers with dynamic covalent bonds*. *Progress in Polymer Science*, 2009. **34**(7): p. 581-604.
174. Varley, R.J. and van der Zwaag S., *Autonomous damage initiated healing in a thermo-responsive ionomer*. *Polymer International*, 2010. **59**(8): p. 1031-1038.
175. Varley, R.J. and van der Zwaag S., *Towards an understanding of thermally activated self-healing of an ionomer system during ballistic penetration*. *Acta Materialia*, 2008. **56**(19): p. 5737-5750.
176. Varley, R.J. and van der Zwaag S., *Development of a quasi-static test method to investigate the origin of self-healing in ionomers under ballistic conditions*. *Polymer Testing*, 2008. **27**(1): p. 11-19.
177. Varley, R.J., Shen S., and van der Zwaag S., *The effect of cluster plasticisation on the self healing behaviour of ionomers*. *Polymer*, 2010. **51**(3): p. 679-686.
178. Kalista, S.J. and Ward T.C., *Thermal characteristics of the self-healing response in poly (ethylene-co-methacrylic acid) copolymers*. *Journal of the Royal Society Interface*, 2007. **4**(13): p. 405-411.
179. Kalista Jr, S.J., Ward T.C., and Oyetunji Z., *Self-healing of poly (ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture*. *Mechanics of advanced materials and structures*, 2007. **14**(5): p. 391-397.
180. Berl, V., Schmutz M., Krische M.J., Khoury R.G., and Lehn J.M., *Supramolecular Polymers Generated from Heterocomplementary Monomers Linked through Multiple Hydrogen-Bonding Arrays—Formation, Characterization, and Properties*. *Chemistry-A European Journal*, 2002. **8**(5): p. 1227-1244.
181. Park, J.S., Darlington T., Starr A.F., Takahashi K., Riendeau J., and Hahn H.T., *Multiple healing effect of thermally activated self-healing composites based on Diels-Alder reaction*. *Composites Science and Technology*, 2010. **70**(15): p. 2154-2159.

182. Meure, S., Wu D.Y., and Furman S., *Polyethylene-co-methacrylic acid healing agents for mendable epoxy resins*. Acta Materialia, 2009. **57**(14): p. 4312-4320.
183. Meure, S., Wu D.-Y., and Furman S.A., *FTIR study of bonding between a thermoplastic healing agent and a mendable epoxy resin*. Vibrational Spectroscopy, 2010. **52**(1): p. 10-15.
184. Hayes, B.S. and Seferis J.C., *Modification of thermosetting resins and composites through preformed polymer particles: A review*. Polymer Composites, 2001. **22**(4): p. 451-467.
185. Garg, A.C. and Mai Y.W., *Failure mechanisms in toughened epoxy-resins - A review*. Composites Science and Technology, 1988. **31**(3): p. 179-223.
186. Varley, R.J., Craze D.A., Mouritz A.P., and Wang C.H., *Thermoplastic Healing in Epoxy Networks: Exploring Performance and Mechanism of Alternative Healing Agents*. Macromolecular Materials and Engineering, 2013. **298**(11): p. 1232-1242.
187. Hayes, S., Zhang W., Branthwaite M., and Jones F., *Self-healing of damage in fibre-reinforced polymer-matrix composites*. Journal of the Royal Society Interface, 2007. **4**(13): p. 381-387.

CHAPITRE 2 : Introduction aux outils de chimiométrie

Avant propos

Ce chapitre a pour but d'introduire une méthodologie et des outils statistiques qui se sont avérés indispensables pour l'exploitation des résultats qui est développée au chapitre 3: la méthode des plans d'expérience.

On ne fera pas ici une liste exhaustive des méthodes et stratégies de l'« Expérimentique ». Il existe de nombreux ouvrages spécialisés [1-6] qui détaillent diverses techniques de cette méthodologie qui a pour ambition de répondre à la question suivante : « Est ce que j'utilise la meilleure stratégie pour conduire mes recherches ? ». Cependant, ces outils connus et maîtrisés depuis la première moitié du XXème siècle avec Sir R.A. Fisher (1935) [7] et perfectionnés depuis ces trente dernières années restent souvent méconnus. Nous avons souhaité dédier un chapitre à l'introduction de la méthode des plans d'expérience à la fois pour la bonne compréhension de cette thèse et comme legs pour le laboratoire, convaincus qu'elle peut être utile pour chaque doctorant. Elle sera abordée au travers d'un exemple simple utilisant seulement quelques points issus de la centaine de mesures effectuées et exploitées dans le chapitre suivant.

Il ne s'agit pas ici non plus de détailler les outils mathématiques utilisés pour conclure mais plutôt d'en connaître le sens afin d'interpréter leurs valeurs et d'être capable de conclure sur les résultats.

Sommaire

Avant propos	63
1. La méthode d'expérimentation.....	65
2. Méthode classiques et limitations	65
3. La méthode des plans d'expérience	67
3.1 Généralités.....	67
3.2 Le plan factoriel à deux niveaux : 2^n	67
3.2.1 Plan complet à deux facteurs : 2^2	68
3.2.1.1 Réponses et effets.....	68
3.2.1.2 Notion et calcul des effets : facteurs influents	69
3.2.1.3 Notion et calcul d'interactions	70
3.2.2 Plan complet à 3 facteurs : 2^3	71
3.2.3 Généralisation et notation matricielle	72
3.3 Le plan factoriel fractionnaire	73
3.4 Outils statistiques supplémentaires	74
3.4.1 Le test de Student	74
3.4.2 Exemple de test de student.....	75
3.4.3 Application aux plans d'expérience	77
3.4.4 Modélisation expérimentale	77
4. Conclusions et examen critique.....	78
Appendice.....	80
Références	81

1. La méthode d'expérimentation

Après avoir délimité le problème à résoudre (i.e. toutes les questions auxquelles on veut apporter une réponse) et vérifié que la réponse n'existe pas déjà ailleurs dans la littérature, le scientifique doit envisager de réaliser des expériences pour en connaître les solutions. Les questions qui se posent à lui sont alors : comment sélectionner les expériences à réaliser ou non ? Existe-t-il une stratégie rapide, efficace (sans expérience inutile), précise et qui peut conduire à une modélisation des phénomènes étudiés ?

La méthode du plan d'expérience s'adapte parfaitement à ces exigences, contrairement à la méthode classique.

L'étude d'un phénomène peut s'écrire mathématiquement comme $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ avec y la grandeur d'intérêt ou réponse et x_i , variables ou facteurs.

2. Méthode classiques et limitations

La méthode classique pour étudier la fonction f est de fixer toutes les variables à un niveau donné sauf une et d'étudier la réponse y en fonction de la variable non fixée. Cette approche traditionnelle est parfois appelée ironiquement COST : « Change One Separate factor at a Time » car elle est en fait coûteuse et peu productive.

Ainsi, par exemple, si on étudie le rendement d'une réaction chimique (réponse y) en fonction des deux facteurs température (variable x_1) et pH (variable x_2), on fixera un pH et on fera varier le facteur température (Figure 1a)). On trouvera une température optimale que l'on fixera avant de faire varier le facteur pH à son tour (Figure 1b)).

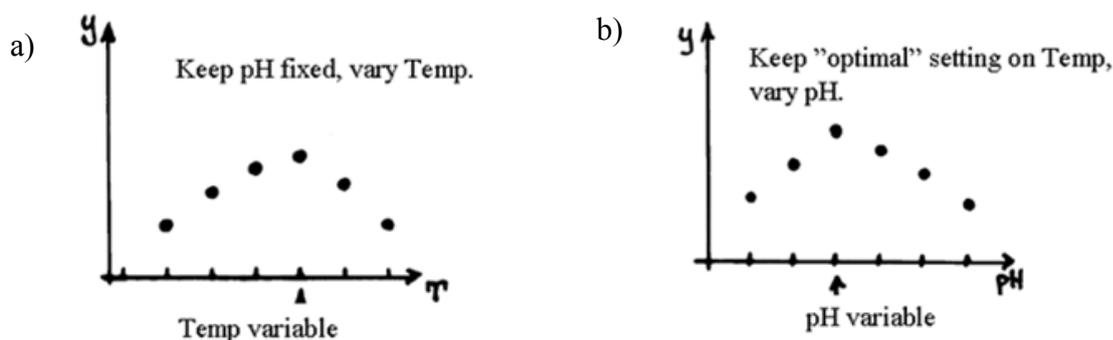


Figure 1. Afin d'étudier l'influence des deux paramètres pH et Température sur la réponse y , l'approche COST est de faire varier a) T et fixer le pH ; b) le pH à T optimale. D'après [8].

Comme le montre la Figure 2, en se plaçant à l'intersection de deux optimums trouvés, on pourra avoir trouvé un maximum local mais pas forcément le maximum global. Le but de l'étude n'est pas atteint. De plus, dans cette procédure, ni l'interaction éventuelle entre les deux facteurs, ni la variabilité des réponses n'est prise en compte. Pour être sûr de ne pas avoir raté le véritable optimum, il faudrait balayer le domaine de pH pour chaque température afin de cartographier tout l'espace expérimental. Cela conduit inévitablement à un grand nombre d'essais et s'avère donc inefficace.

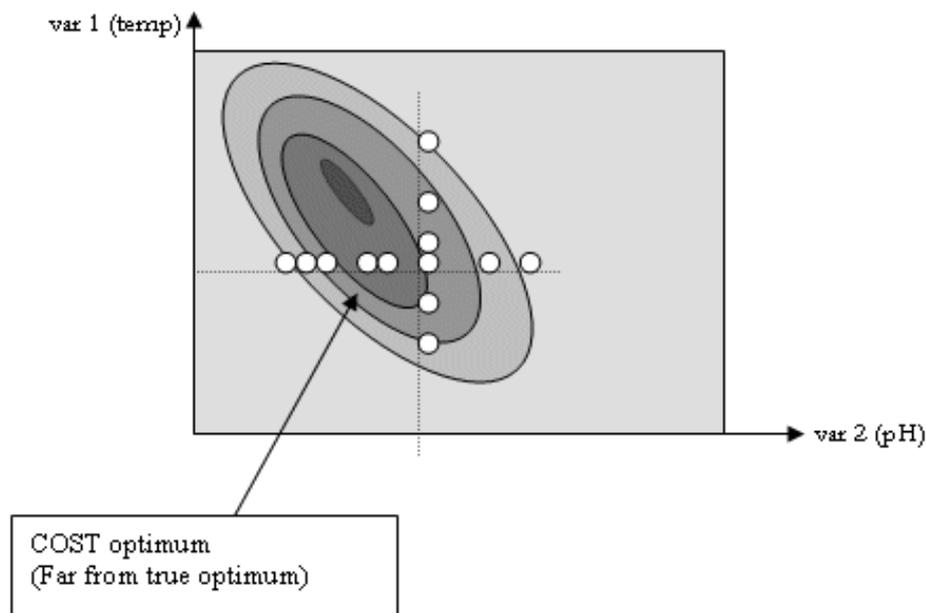


Figure 2. L'approche COST permet de trouver un optimal local mais pas global (tache la plus sombre). D'après [8].

Ici seuls deux facteurs sont supposés influencer le rendement de la réaction. Mais les facteurs peuvent être bien plus nombreux : Nature du réactif, Pression, Humidité... pour l'exemple considéré. Si on désire étudier sept facteurs en décidant de couvrir le domaine de chaque variable par cinq points expérimentaux, il faut donc exécuter $5^7=78125$ expériences. C'est inenvisageable et c'est sans compter la répétition de chaque expérience pour moyenner en chaque point et espérer une meilleure précision. On peut décider de prendre seulement trois points par variable, il y a encore $3^7=2187$ expériences à réaliser ; ou bien de diminuer le nombre de variables étudiées. Pour cinq variables : $3^5=243$ essais à faire. Mais abandonner l'étude de certains facteurs ou augmenter la maille de la cartographie est frustrant et n'enlève pas le doute sur la véracité des résultats obtenus.

3. La méthode des plans d'expérience

3.1 Généralités

Le plan d'expérience est une méthodologie qui remédie aux inconvénients de l'approche traditionnelle car on y fait varier tous les facteurs à la fois à chaque expérience. Cela peut surprendre et même rebuter mais cette méthodologie offre de nombreux avantages car elle est programmée et raisonnée: la diminution du nombre d'essais, la détection des optima, la précision des résultats... et surtout (ce qui a été très utile dans le cadre de cette thèse) l'étude de très nombreux facteurs qui permet la recherche des facteurs influents et l'identification de l'interaction entre facteurs.

3.2 Le plan factoriel à deux niveaux : 2^n

Le plan factoriel à deux niveaux est le plan d'expérience le plus simple à utiliser. D'autres plans d'expérience plus complexes existent (plan composite, en étoile, à plus de deux niveaux) [9] mais ne sont pas abordés ici.

n représente le nombre de facteurs. Pour chaque facteur x_i , quantitatif (ex : la pression) ou qualitatif (ex : présence ou absence de catalyseur dans la formulation), deux niveaux sont associés et codés +1 ou -1. En tout, 2^n essais sont à réaliser au minimum pour parvenir à conclure avec un plan complet.

Dans cette discussion, nous nous limiterons dans un premier temps à des plans 2^2 and 2^3 . Un plan à deux niveaux peut se représenter comme dans la Figure 3a) pour deux facteurs ou comme dans la Figure 3b) pour trois facteurs. Il s'agit d'effectuer les expériences correspondant aux coins de la figure. Au travers d'un exemple simplifié à l'extrême utilisant les données de cette thèse, nous pouvons faire ressortir les principes de base de cette méthodologie.

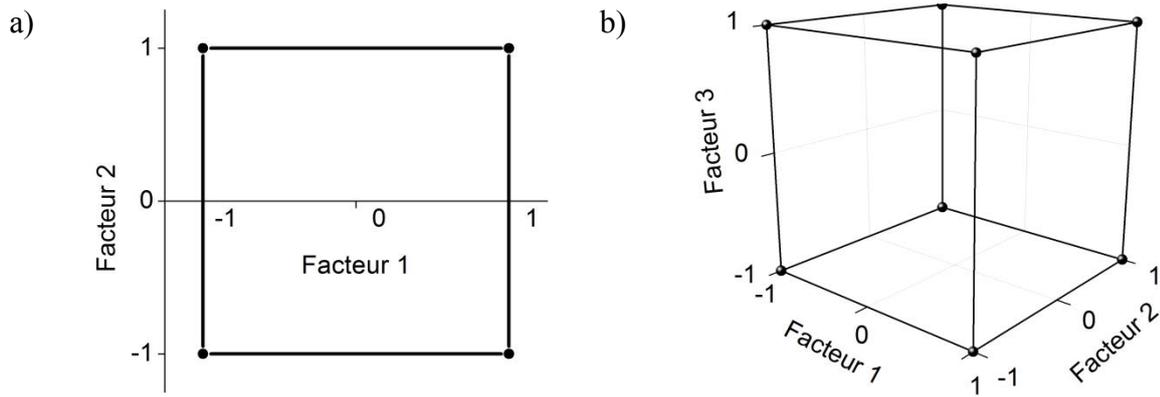


Figure 3. Schématisation graphique d'un plan factoriel à deux niveaux -1 et +1 avec a) 2 facteurs ; b) 3 facteurs.

3.2.1 Plan complet à deux facteurs : 2^2

3.2.1.1 Réponses et effets

Comme nous le verrons en détails dans le chapitre 3, nous souhaitons étudier la force à la rupture F d'un joint collé. C'est la réponse étudiée du système. Nous nous intéressons aux deux facteurs suivants : la pression appliquée sur le joint lors de l'adhésion et la présence ou non de catalyseur dans la composition chimique de la matrice. Pour représenter les essais, on convient de noter dans le Tableau 1 le niveau bas de chaque facteur -1 et le niveau haut +1. On peut alors écrire une « matrice » des essais comme dans le Tableau 2.

Tableau 1. Nature et niveaux des facteurs dont l'influence sur la réponse F est étudiée dans le plan d'expérience 2^2 .

	Pression (bar)	Catalyseur
Niveau -	1,7	Sans
Niveau +	4,8	Avec

Tableau 2. Matrice des essais avec deux facteurs.

Numéro de l'essai	Pression	Catalyseur	F (Réponse)
1	-1	-1	98 N
2	+1	-1	264 N
3	-1	+1	217 N
4	+1	+1	385 N

3.2.1.2 Notion et calcul des effets : facteurs influents

On introduit maintenant la notion d'effet. La moyenne des réponses est :

$$\overline{y_{p+}} = \frac{y_2 + y_4}{2} = 324.5\text{N au niveau haut de la pression, et}$$

$$\overline{y_{p-}} = \frac{y_1 + y_3}{2} = 157.5\text{N au niveau bas.}$$

De même, on peut écrire :

$$\overline{y_{c+}} = 181\text{N et } \overline{y_{c-}} = 301\text{N}$$

La moyenne de toutes les réponses $I = 241\text{N}$.

On peut ainsi réaliser les deux graphes de la Figure 4 qui illustrent les résultats précédents et permet de conclure sur la meilleure combinaison de niveaux des deux facteurs étudiés. Pour obtenir la plus grande force à la rupture F , les deux facteurs doivent être au niveau +1.

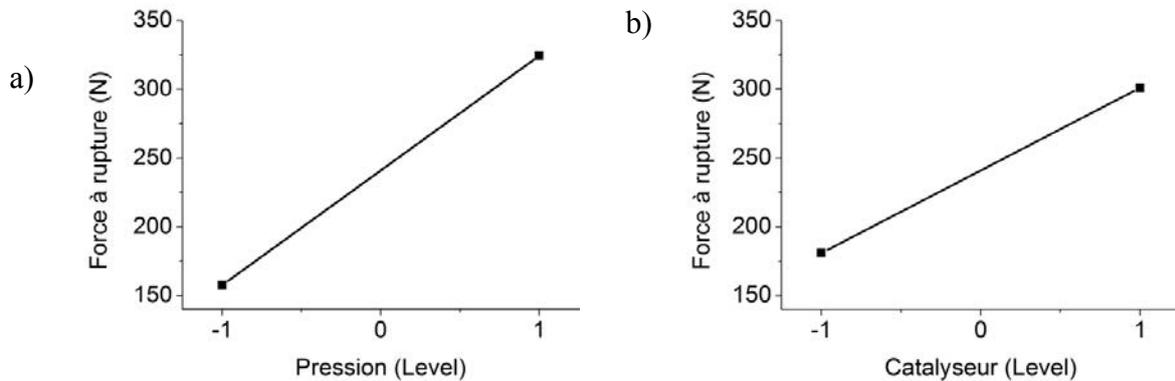


Figure 4. Moyenne des réponses en fonction du niveau du facteur a) pression ; b) catalyseur.

On définit l'effet moyen de la pression E_p tel que :

$$E_p = \frac{1}{2} (\overline{y_{p+}} - \overline{y_{p-}}) = \frac{1}{4} (-y_1 + y_2 - y_3 + y_4) \quad (1)$$

On montre de même que l'effet moyen du catalyseur est :

$$E_c = \frac{1}{4}(-y_1 - y_2 + y_3 + y_4) \quad (2)$$

Les équations (1) et (2) sont écrites avec l'hypothèse de linéarité du phénomène étudié entre les points expérimentaux. On trouve ici $E_p = 83,5N$ et $E_c = 60N$. Le niveau de la pression a une importance plus importante sur la réponse que le niveau du catalyseur.

On peut noter que les coefficients de chaque colonne de la matrice des essais écrite dans le Tableau 2 correspondent aux coefficients respectifs des équations (1) et (2).

Ainsi, quatre essais ont suffi pour conclure qu'on obtient la plus grande force à rupture en incorporant un catalyseur dans la chimie du matériau et en utilisant une pression de 4.8bar pour l'adhésion des adhérends (Figure 4). De plus, dans la gamme considérée, l'effet de la pression sur la force à rupture est plus grand que l'effet du catalyseur.

3.2.1.3 Notion et calcul d'interactions

Il est intéressant de constater qu'au niveau haut de la pression, l'effet du catalyseur vaut : $\overline{E_{c,p+}} = \frac{1}{2}(y_4 - y_2) = 60,5 N$ et au niveau bas de la pression, l'effet du catalyseur vaut $\overline{E_{c,p-}} = \frac{1}{2}(y_3 - y_1) = 59,5 N$.

$\overline{E_{c,p-}}$ et $\overline{E_{c,p+}}$ sont presque égaux. Autrement dit, l'effet du facteur 2 (présence du catalyseur) ne dépend presque pas du niveau de l'autre facteur (pression). Il n'existe donc pas d'interaction entre les deux facteurs. Cette interaction s'évalue selon :

$$E_{pc} = \frac{1}{2}(\overline{E_{c,p+}} - \overline{E_{c,p-}}) = \frac{1}{4}(y_1 - y_2 - y_3 + y_4) \quad (3)$$

On calcule que $E_{pc} = 0.5$. Cette valeur proche de 0, confirme quantitativement la faiblesse de l'interaction.

On peut écrire une nouvelle « matrice » (Tableau 3) pour retrouver rapidement l'effet de l'interaction. En effet, les coefficients de la colonne 'Interaction' correspondent aux coefficients du calcul de E_{pc} .

Tableau 3. Matrice des essais avec deux facteurs et leur interaction.

Numéro de l'essai	Moyenne	Pression	Catalyseur	Interaction	F (Réponse)
1	+1	-1	-1	+1	98 N
2	+1	+1	-1	-1	264 N
3	+1	-1	+1	-1	217 N
4	+1	+1	+1	+1	385 N

Par ailleurs, on peut modéliser la réponse par l'expression (4) suivante :

$$F(x_1, x_2) = I + (x_1 E_p + x_2 E_c) + x_1 x_2 E_{cp} \quad (4)$$

On vérifie facilement que l'application de la formule (4) en prenant les éléments calculés plus haut ($I=241\text{N}$, $E_p=83.5\text{N}$, $E_c=60\text{N}$ et $E_{cp}=0.5\text{N}$) redonne les valeurs des réponses Tableau 2 (voir Tableau 2bis).

Tableau 2bis. Matrice des essais avec deux facteurs et leur interaction suivant la formule (4).

Numéro de l'essai	Moyenne	Pression	Catalyseur	Interaction	F (Réponse)
1	+1 (241)	-1 (83.5)	-1 (60)	+1 (0.5)	= 98 N
2	+1 (241)	+1 (83.5)	-1 (60)	-1 (0.5)	= 264 N
3	+1 (241)	-1 (83.5)	+1 (60)	-1 (0.5)	= 217 N
4	+1 (241)	+1 (83.5)	+1 (60)	+1 (0.5)	= 385 N

Dans le cas présent, on ne trouve rigoureusement les valeurs car il n'y a pas d'erreur de troncature ni de perte d'information (pas d'interaction aliée cf. 3.3). Le résultat de la modélisation deviendra un résultat « approché » dès qu'on commencera à négliger certaines interactions.

3.2.2 Plan complet à 3 facteurs : 2^3

On peut ajouter aux deux précédents un facteur supplémentaire, le facteur « stœchiométrie » qui pourra prendre lui aussi deux valeurs : 2 :1 et 2 :2 (la justification sera donnée au chapitre 3). Le Tableau 4 liste les trois facteurs. Il apparaît alors quatre interactions : trois interactions à deux paramètres : l'interaction entre A et B, notée AB ; entre A et C, notée AC ... et une à trois paramètres notée ABC. On peut écrire la matrice des effets et des interactions comme dans le Tableau 5. Il est nécessaire de réaliser huit essais pour satisfaire le plan d'expérience et pouvoir conclure (cf. représentation cubique dans la Figure

3). Réaliser plus d'essais (i.e. en répéter certains) permettra de prendre en compte la variabilité éventuelle des réponses en affinant son estimation. Cela sera envisagé plus loin.

Tableau 4. Nature et niveaux des facteurs dont l'influence sur la réponse F est étudiée dans le plan d'expérience 2^3 .

Facteur	A	B	C
	Pression (MPa)	Catalyseur	Stoechiometrie
Niveau -	1,7	Sans	2 :2
Niveau +	4,8	Avec	2 :1

Tableau 5. Matrice des essais avec trois facteurs et leurs interactions.

N° de l'essai	Moyenne	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
5	+1	-1	-1	1	-1	+1	-1	+1
6	+1	+1	-1	1	-1	-1	-1	-1
7	+1	-1	+1	1	-1	-1	+1	-1
8	+1	+1	+1	1	+1	+1	+1	+1

Il est ensuite possible, comme précédemment, de calculer les effets de chaque facteur et de leurs interactions afin de conclure sur leur influence sur la réponse et on peut retrouver l'ensemble des réponses grâce à l'expression (5).

$$F(x_{i,1 \leq i \leq 3}) = I + \sum_{i=1}^3 E_i x_i + \sum_{i \neq j} E_{ij} x_i x_j + E_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (5)$$

3.2.3 Généralisation et notation matricielle

On peut généraliser les équations pour un plan factoriel complet à deux niveaux (2^n), quel que soit le nombre d'essais et de facteurs sous la forme matricielle (6). La matrice X est l'élément mathématique qui représente la répartition et l'emplacement des points expérimentaux. Elle traduit les niveaux associés à chaque facteur pour chaque essai. Les points sont choisis aux limites du domaine expérimental. X s'écrit donc comme dans le Tableau 3 pour un plan 2^2 et comme dans le Tableau 5 pour un plan 2^3 .

$$\mathbf{E} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} (\mathbf{X}^t \mathbf{Y}) \quad (6)$$

Avec n , le nombre d'essais ; \mathbf{E} , le vecteur colonne composé de la moyenne I, des effets E_i , des interactions $E_{ij}, E_{ijk} \dots$; \mathbf{X} , la matrice d'expérience dont les éléments sont les niveaux des facteurs et dont la transposée s'écrit \mathbf{X}^t et \mathbf{Y} , le vecteur colonne des résultats d'expérience.

On remarquera que la matrice d'expérience \mathbf{X} d'un plan 2^2 est une matrice carrée d'Hadamard dont les propriétés sont remarquables. Notamment, l'inverse de \mathbf{X} vaut sa transposée divisée par son nombre n de colonnes (ou de lignes). Cette relation s'écrit :

$$\mathbf{X}^{-1} = \frac{1}{n} \mathbf{X}^t$$

D'où (6) qui peut s'écrire aussi $\mathbf{E} = \frac{1}{n} (\mathbf{X}^t \mathbf{Y})$.

Ainsi, pour le plan 2^2 ($n=4$), les éléments de l'expression (6) s'écrivent comme dans le Tableau 6 suivant.

Tableau 6. Eléments matriciels du plan factoriel 2^2 . I est la réponse moyenne. E_i l'effet du facteur i et E_{12} l'effet de l'interaction des 2 facteurs.

Vecteur \mathbf{E}	Matrice \mathbf{X}^t	Vecteur \mathbf{Y}
$\begin{vmatrix} \text{I} \\ E_1 \\ E_2 \\ E_{12} \end{vmatrix} = \frac{1}{4}$	$\begin{vmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{vmatrix}$

L'expression (4) peut donc s'écrire aussi sous la forme matricielle (7) suivante :

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{E} \quad (7)$$

3.3 Le plan factoriel fractionnaire

Avec la multiplication des facteurs, le coût (financier, temps, matériel...) pour réaliser tous les essais nécessaires à l'étude des différents effets peut s'avérer trop grand. Par ailleurs, l'expérimentateur peut avoir des informations (théories, critères, intuitions, ...) lui indiquant que certains facteurs ou interactions peuvent être écartées de l'étude car il les suppose négligeables. Certains points expérimentaux peuvent donc s'avérer inutiles et il est possible de diminuer le nombre d'essais en en aliasant certains. Aliaser est le fait de confondre, c'est-à-dire de fusionner, certains facteurs et interactions. Il s'agit alors de réaliser un plan

fractionnaire, noté 2^{n-p} avec 2^{n-p} essais. n est le nombre de facteurs total et p la dimension du fractionnement. Il faut être prudent quant aux conclusions tirées car le résultat n'est satisfaisant que si l'effet de l'interaction aliasée est négligeable devant l'effet principal ce qui nécessite de faire des hypothèses sur la nullité de certaines interactions afin de pouvoir interpréter. Pour plus d'information, se référer à l'ouvrage de Goupy [3] qui guide bien dans la compréhension d'un tel processus. L'exploitation peut être facilitée par des logiciels tels JMP¹.

3.4 Outils statistiques supplémentaires

3.4.1 Le test de Student

Mais donner la valeur d'un effet est insuffisant. Il faut déterminer si cet effet est significatif. On utilise un test de Student pour évaluer la probabilité qu'un effet soit significatif ou non [4, 10]. Ce n'est pas le propos dans cette thèse de détailler ces outils statistiques. Nous en expliquons néanmoins les grandes lignes ci-dessous et nous illustrons également le principe d'un exemple qui illustre une conclusion apportée dans l'appendice du chapitre 3.

Pour déterminer si un effet E mesuré est significatif ou s'il est dû à une fluctuation d'échantillonnage ou aux erreurs expérimentales, on formule l'hypothèse nulle H_0 selon laquelle l'effet est nul, soit $E=0$. On fixe le « risque α de première espèce » qui est, par définition, le risque de rejeter l'hypothèse nulle alors qu'elle est vraie. Généralement, on fixe a priori α à 5%. On utilise un test d'hypothèse qui compare l'effet E à zéro (i.e. un effet nul) relativement à l'écart type σ de la distribution qui est supposée suivre une loi de distribution normale centrée sur 0 et qui peut s'écrire selon (8).

$$T = \frac{E - 0}{\sigma_E} \quad (8)$$

Etant donné que nous sommes dans une situation d'un échantillonnage fini où σ_E est inconnu mais calculé grâce à σ qui est l'écart type expérimental pour n essais expérimentaux, nous nous raccordons à une distribution de type Student : sous H_0 , la variable aléatoire T suit la loi de Student à $n-1$ degrés de liberté (n est l'effectif des mesures). σ est estimé par l'écart type s à partir des observations expérimentales. Ainsi on obtient la relation (9) :

¹ JMP 11.0 (S.A.S Institute Inc., Cary, NC, USA)

$$\sigma_E = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

La valeur calculée t de T sera positionnée sur cette distribution à $n-1$ degrés de liberté. Le risque de première espèce α étant fixé, on lit dans la table de loi de Student en appendice le nombre $t_n(0,05)$ puis on conclue que:

- si t appartient à l'intervalle $[-t_n(0,05) ; t_n(0,05)]$, l'hypothèse nulle ne peut pas être rejetée. L'effet n'est pas significatif puisqu'équivalent à 0.
- si t n'appartient pas à l'intervalle $[-t_n(0,05) ; t_n(0,05)]$, l'hypothèse nulle est rejetée avec un risque α de se tromper. L'effet est significatif puisque différent de 0.

Dans le cas d'un nombre de répétitions expérimentales suffisant, autrement dit que le nombre de degrés de liberté tend vers l'infini, la valeur seuil $t(0,05)$ tend vers 2. Dès que $n > 25$, on considèrera que $t(0,05) = 2$ (cf. Appendice)

3.4.2 Exemple de test de student

Le test de Student peut également être appliqué à la comparaison de moyennes de séries de résultats expérimentaux comme illustré dans l'exemple suivant afin de fixer les idées.

Considérons deux séries de mesures ($n^{\circ}2$ et $n^{\circ}3$ par cohérence avec les notations du chapitre 3) d'échantillons indépendants de tailles n_2 et n_3 , de moyennes μ_2 et μ_3 , de variances s_2 et s_3 . La grandeur d'intérêt est ici la force à la rupture d'un joint F2 au deuxième collage et F3 au troisième collage. Le relevé de ces mesures ainsi que le calcul des moyennes et des écarts type est donné dans le Tableau 7.

Tableau 7. Relevé des mesures de F2 et F3. Sont indiqués aussi leur moyenne et leur écart type respectif.

	F2	F3
	496	510
	353	470
	556	427
	532	493
	605	570
	477	396
Moyenne μ	503,2	477,7
Ecart type s	78,8	56,4

Ici on se pose la question, similaire à la précédente : « La différence entre les moyennes μ_2 et μ_3 est elle statistiquement significative ? » La réponse à cette question est aussi la réponse à la question suivante : la qualité du joint est elle meilleure au deuxième collage ou au troisième collage ?

Pour déterminer si la différence entre les moyennes est significative ou si elle est due à des fluctuations d'échantillonnages ou à des erreurs expérimentales, on utilise un test d'hypothèse afin de comparer les moyennes entre elles. On formule alors l'hypothèse H_0 (appelée hypothèse nulle) suivante :

$$H_0 : \mu_2 = \mu_3$$

On suppose que les mesures sont gaussiennes et de même variance σ . Etant donné que nous sommes dans une situation où l'écart type σ de la distribution est inconnu et que les considérations expérimentales nous amènent à considérer que la variance σ^2 est la même pour les deux séries, il est estimé à partir des observations expérimentales par s_{intra} l'écart type intraclasse selon la relation (10). s_{intra} dans le cas du Tableau 7 est évalué à $s_{intra}=75,1$

$$s_{intra} = \frac{(n_2 - 1)s_2^2 + (n_3 - 1)s_3^2}{n_2 + n_3 - 2} \quad (10)$$

Comme la taille de l'échantillonnage est fini, nous utilisons la loi de Student qui a été spécifiquement développé pour les échantillonnages de petit effectif. La valeur calculée T pour le t-ratio déterminé par l'équation (11) (équivalente à (9) pour le test sur les effets) sera positionné sur cette distribution qui suit la loi de Student à $(n_2 + n_3 - 2)$ degrés de liberté.

$$T = \frac{\mu_2 - \mu_3}{\sqrt{S_{intra}^2 \left(\frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_3} \right)}} \quad (11)$$

On se fixe a priori un risque $\alpha=0.05$ de rejeter H_0 alors qu'elle est vraie. On rejette donc H_0 si

$$|T| > t_{n_2+n_3-2} \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) \quad (12)$$

Ainsi avec les valeurs du Tableau 7, on calcule $T=0.59$. Or selon la table de loi de Student (disponible dans l'appendice), $t_{10} \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) = 2.228$. Comme T appartient à l'intervalle $[-2.228 ; 2.228]$, H_0 est vraie et nous pouvons l'affirmer avec un risque de 5% de se tromper. Les deux moyennes ne sont donc pas significativement différentes. Sur cette série de mesures, la force de rupture apparaît essentiellement la même au deuxième et troisième collage.

3.4.3 Application aux plans d'expérience

Pour pouvoir conclure sur la significativité des facteurs, ces outils se révèlent indispensables avec la multiplication des facteurs et des points expérimentaux. Le logiciel de traitement statistique JMP a permis de calculer ces résultats et de conclure à partir des 80 essais expérimentaux répétés trois fois (cf. chapitre 3).

Ces outils sont très puissants. En effet, malgré une grande variabilité (i.e. une grande variance intraclasse) des résultats, ils permettent de mettre en évidence des effets qui sont pourtant plus petits que la variabilité expérimentale. Cet avantage a été très largement exploité dans le chapitre 3 et a justifié l'usage d'un plan d'expérience pour l'exploitation des résultats.

3.4.4 Modélisation expérimentale

L'expression matricielle (6) peut être inversée et permet d'aboutir, dans le cas d'un plan factoriel 2^3 , à l'équation (5). Il est ainsi possible de modéliser empiriquement la réponse pour un niveau intermédiaire des facteurs en changeant les valeurs extrêmes codées arbitrairement à +1 ou -1 qui sont les limites du domaine. Notons que ce calcul ne sera valable que dans le domaine expérimental délimité. La modélisation ne s'étend pas en dehors et insistons sur le fait qu'elle s'appuie sur une modélisation simple linéaire du premier ordre avec interaction.

Cette modélisation est d'ailleurs utilisée dans le chapitre 3 avec l'ajout d'un point central au milieu du domaine (le point (0,0)).

4. Conclusions et examen critique

Certaines études comme celle développée dans cette thèse, du fait de la variabilité de la réponse, nécessitent la répétition des points expérimentaux (cf. équation (9)) afin de pouvoir conclure avec plus de certitude. En effet, plus n est grand, plus l'écart-type σ_E sera petit et plus il sera possible de mettre en évidence des effets de faible intensité. Mais remarquons la racine carrée qui, plus n est grand, atténue l'effet d'ajouter une mesure supplémentaire. Nous avons décidé de nous limiter à six répétitions en moyenne soit 51 essais expérimentaux au total. On pourrait donc revenir sur les bénéfices de l'approche expliquée ci-dessus par rapport à l'approche COST en termes de nombre d'expériences. En effet, le gain en nombre de points expérimentaux à réaliser est faible pour des plans complets à faibles nombre de facteurs. En revanche, pour quatre ou plus facteurs, on commencera à éliminer les interactions d'ordre 4 et plus, qui sont souvent négligeables et difficilement interprétables. Ces interactions seront « aliasées », incluses dans d'autres interactions, ce qui diminuera grandement le nombre d'expériences à réaliser. C'est ce qu'on appelle les plans factoriels fractionnaires.

Si l'approche factorielle, à des nombres de facteurs faibles, n'est peut être pas particulièrement avantageuse en coût de manipulations, elle est la seule des deux qui permette la mise en évidence d'interactions. Les plans d'expériences permettent de rationaliser l'approche expérimentale et l'interprétation des résultats en déterminant quel facteur a un effet et quelle amplitude à cet effet quand on passe du niveau haut au niveau bas. Les plans d'expérience se prêtent naturellement à une exploitation statistique avec des outils tels que le test de Student qui permettent d'accélérer et de valider les conclusions.

Enfin, cette approche nécessite de faire certaines hypothèses qui doivent être gardées à l'esprit. Goupy [3] (p259) et Hinkelman [11] (p449) les listent. Nous attirons l'attention sur les suivantes :

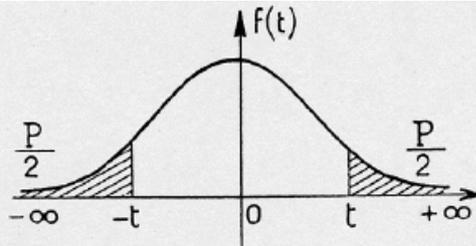
- Hypothèse de linéarité : Dans un domaine restreint en 1^{re} approximation, on approxime toute fonction par sa tangente

- Aliaser signifie perdre de l'information et est une hypothèse forte qui doit être si possible étayée par des principes physiques et des théories concrètes.
- Hypothèse de continuité et de non singularité du domaine expérimental
- Indépendance des variables entre elles
- Distribution normale des erreurs

En ayant conscience de cette limitation, la technique des plans d'expériences est puissante et permet de conclure rapidement et de manière non équivoque.

Appendice

Table de la loi de Student (Valeur de t ayant la probabilité P d'être dépassée en module)



$\frac{P}{v}$	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	0,137	0,277	0,424	0,584	0,785	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,929
4	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,128	0,259	0,395	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,126	0,255	0,388	0,529	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
80	0,126	0,254	0,387	0,527	0,679	0,848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

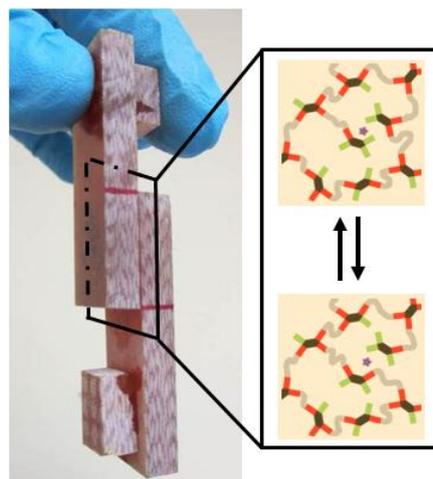
Références

1. Box, G.E.P., W.G. Hunter, and J.S. Hunter, *Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*. 1978: New York.
2. Daniel, C., *Applications of Statistics to Industrial Experimentation*. 1976, New York: Wiley.
3. Goupy, J., *La méthode des plans d'expérience*. 1988, Paris: Dunod.
4. Lindman, H.R., *Analysis of Variance in Experimental Design*, ed. Springer-Verlag. 1992, New York.
5. Massart, D.L., et al., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, in *Data Handling in Science and Technology*. 1998, Elsevier.
6. Morgan, E., *Chemometrics: Experimental Design*. 1991, Chichester: Wiley.
7. Fisher, R.A., *The design of experiments*. 1935.
8. Vial, J., *Cours de Chimie-métrie*. 2015, ESPCI ParisTech.
9. Tinsson, W., *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*. Vol. 67. 2010: Springer Science & Business Media.
10. Cataldi, T.C., C; De Benedetto, GE, *Carbohydrate analysis by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection: The potential is still growing*. *Fresenius journal of analytical chemistry*, 2000. **368**(8): p. 739-758.
11. Hinkelman, K., O. Kempthorne, and A. Kshivsagar, *Design and analysis of experiments. Volume I: Introduction to experimental design*. *Statistical Methods in Medical Research*, 1996. **5**(1): p. 101-101.

CHAPITRE 3 : Une matrice vitrimer pour des composites d'un nouveau genre

Abstract

Vitrimers appear as a new class of polymers as they can exhibit high mechanical strength and are insoluble even at high temperatures like thermosets and yet, like thermoplastics, they are heat processable, recyclable and weldable. The question arises whether this welding property is maintained in composite materials made of more than 50vol% of reinforcing fibers. In this paper, we analyze quantitatively the bond strength of vitrimer based composite plates made by resin transfer molding and compare them to their non-vitrimer counterparts made of a standard thermoset epoxy. It is demonstrated that only vitrimer samples show substantial bond strength and the ability to be repeatedly welded by optimizing and analyzing the set of data obtained from lap shear joint measurements with the help of a 2ⁿ two levels factorial experiment. Besides, it is shown that the adhesion energy strongly depends on the joint geometrical factors.



Thermo-activated transesterification exchange reactions across the interface of two vitrimer composite adherend enable autogenous welding.

Table of contents

Abstract	83
1. Introduction	86
2. Composite plates manufacturing: many challenges to overcome	88
2.1 Need for a manufacturing expertise	88
2.2 Resin viscosity: a major issue	88
2.3 Vitrimer system based on a commercial formulation	89
2.4 Solid catalyst incorporation.....	92
2.5 Study of the matrix properties	92
2.5.1 Chemical stability.....	92
2.5.1.1 Need for a postcuring step.....	92
2.5.1.2 Matrix thermostability.....	93
2.5.2 Rheological properties.....	94
2.5.3 Swelling tests.....	95
2.6 Plates manufacture	95
2.7 Mechanical properties of the composite plates	96
3. Autogenous welding of composite samples	97
3.1 The « wedding veil ».....	97
3.2 Lap shear test.....	98
3.3 Need for a proper statistical analysis.....	99
3.4 Use of experimental design approach	101
3.4.1 Factors and Factor levels.....	101
3.4.2 The experimental design model	102
3.4.3 Influence of vitrimer chemistry in welding efficiency	103

3.4.4 Influence of geometrical factors on joint strength and adhesion energy expression.....	106
3.4.4.1 Kendall’s structural joint.....	106
3.4.4.2 From experimental design to adhesion energy model.....	107
3.4.4.3 Influence of joint length	110
4. Conclusions	111
Appendix 1: Adhesion of rough vitrimer surfaces	113
Appendix 2: Experimental section	118
References	121

1. Introduction

Thermoset and particularly epoxy resins have been widely used in composites mostly in structural applications ranging from civil infrastructure to high performances vehicles because they achieve both substantial weight reduction and high mechanical performances [1]. Thermosets offer an advantage compared to thermoplastics because the system is very fluid (typically less than 1Pa.s) before the curing step. It is then compatible with the resin transfer molding (RTM) technique that permits great control over the dimensions of the composite piece.

Ideally a composite structure would be designed and made in one piece but size and risks of default are limiting factors and often force the engineers to design it in more than one piece. Thus there will inevitably be joints to combine the pieces together. In contrast to thermoplastics made of entangled linear polymer chains [2], thermoset matrices exhibit better mechanical properties and insolubility but they are not as easily welded because reprocessing is impossible after the cure's completion, due to the permanent crosslinks. Although Palmese and colleagues [3] observed 60% healing of the fracture of a cured epoxy-amine thermoset when heated above the postcuring temperature and hypothesized it to be dominated by mechanical interlocking, joints of thermoset composites are either mechanically fastened or adhesively bonded [4]. Adhesives are often preferred because conventional mechanical joints usually entail cutting fibers which reduces the structural integrity because of the stress concentration that it creates [5]. Both theoretical and applied literature is very profuse about adhesive bonding [6-14]. Other methods of assembly have been considered but lower bonding strength is achieved [15-19]. Cure of the two parts is sometimes deliberately left incomplete to bond them by restarting the reaction once they are in contact [20].

As presented in chapter 1, vitrimers are crosslinked and insoluble organic networks yet able to flow [21-24] thanks to a unique feature: a chemical structure that allows bonds to exchange [24-30] while keeping the number of links constant. They are therefore neither thermosets nor thermoplastics and are also distinguishable from systems with reversible bonds (dynamic covalent or dynamic non covalent systems) [31-40]. Thus, vitrimers represent a new class of polymers. Vitrimers have first been illustrated by Leibler's group through the catalyzed transesterification reaction [41] on epoxy chemistry thanks to the hydroxyl groups

on the polymer chains' backbone [21, 23, 25, 27]. Temperature and both the concentration and the nature of catalyst control the rate of exchange and not the reversible opening of the bonds like in dynamic covalent systems [21, 30].

The unusual combination of properties of vitrimers is very appealing both fundamentally and practically, in particular for composite materials. As opposed to the infinite viscosity of thermosets, vitrimers exhibit a high but finite ($<10^{12}$ Pa.s) viscosity. Thus, whereas the shape of a composite piece made of a standard thermoset matrix cannot be changed anymore once the reactive mixture has passed the gel point, the situation is completely different with vitrimers. The finite viscosity permits to envision new shaping, reparation and welding.

We propose to explore one of these perspectives in this chapter. We investigate the concept of autogenous welding already mentioned in a previous work [23] for long fiber composite pieces by strongly bonding two fully cured vitrimer composite pieces without fasteners or adhesive in order to form a new, more complex structure. We analyze the contribution of the underlying physical and chemical mechanism by a comparison with non vitrimer epoxy-anhydride formulations.

Moreover, while writing this chapter we have worked on another aspect of the study which is discussed in the appendix. As roughness has been found critical in adhesion efficiency [42, 43], the ability of vitrimer networks to flow thanks to the exchange reactions may decrease surface roughness, thus increasing the contact area between the adherands under pressure. Since the area of contact between two rough surfaces has been proved to be proportional to pressure [44, 45], we anticipate the bonding of vitrimer composites to be very efficient compared to their non vitrimer counterparts thanks to bond exchanges at the interface as schematized in Figure 19. Plus, we seek to further show that multiple weldings are possible solely for vitrimers.

2. Composite plates manufacturing: many challenges to overcome

2.1 Need for a manufacturing expertise

As mentioned in chapter 1, manufacturing composite plates requires specific techniques such as infusion or Resin Transfer Molding (RTM). These tools were not available in the laboratory. A partnership with Pôle Plasturgie de l'Est (PPE), specialized in composite manufacturing for major companies, was established in order to benefit from their expertise.

The RTM technique schematized in Figure I.28 has been selected in order to obtain identical surface aspects between plates and precisely control their thickness. To be compatible with the RTM technique and bring vitrimers towards an industrial use, the resin system must be very fluid (typically less than 1Pa.s) [46] before the curing reaction of the monomers.

2.2 Resin viscosity: a major issue

The reported procedures by the former PhD students Montarnal and Capelot at the Soft Matter and Chemistry laboratory [21-23, 47] were based on crystallizable model epoxy resin diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and a solid hardener, glutaric anhydride. This formulation is then not suitable to RTM. The basic formulas are given in Figure 1.

Most of the epoxy-resin formulations involve epoxy-amine reactions to which the vitrimer system is not adaptable. With the help of PPE, we thought of using existing resins and formulations with Araldite and Aradur products as they have been optimized in terms of both viscosity and curing time with respect to the RTM procedure. The system was adjusted to the vitrimer technology.

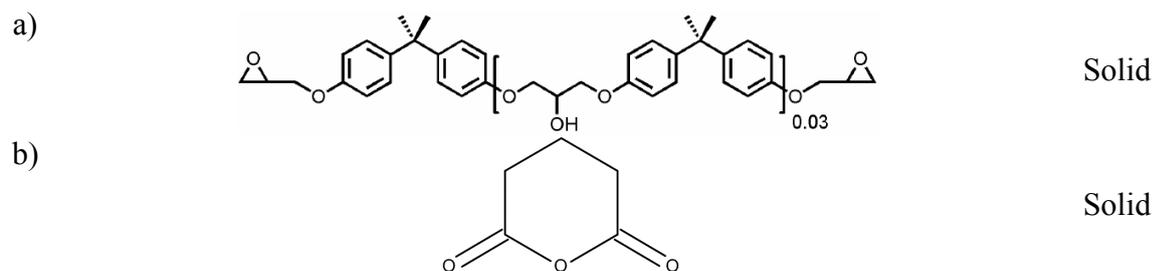
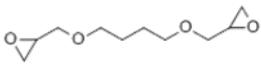
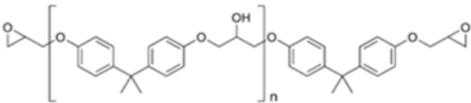
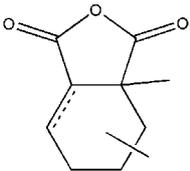
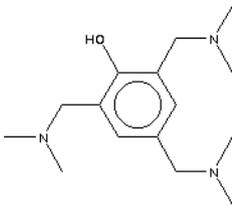
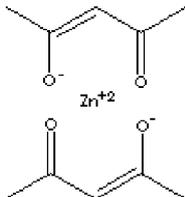


Figure 1. Chemical formulas and state of: a) DER 332 which is the purest product made of DGEBA ; b) Glutaric Anhydride.

2.3 Vitrimer system based on a commercial formulation

The basis of our reactive mixture is an epoxy-anhydride formulation of widely used commercial products [48]. In this study, the epoxy (Araldite LY564) and the anhydride (Aradur 917CH) reagents are in the liquid state instead. A liquid tri-amine accelerator (Accelerator 960-1) that accelerates the curing reaction is added. Zinc acetyl acetonate ($\text{Zn}(\text{Acac})_2$) is grinded and mixed with the mixture. The resin preparation procedure is described in the experimental section at the end of the chapter. Table 1 shows the chemical structure of the reagents.

Table 1. List and chemical formulas of the reagents used in the matrix formulations. Araldite, Aradur and Accelerator are provided by Huntsman. Exact composition is not supplied by the manufacturer. The catalyst is provided by Sigma Aldrich.

Reagents	Composition	Typical Formula	State
Resin Araldite LY564	Reactive diluents		14-22%
	Epoxy DGEBA		78-86%
Hardener Aradur 917CH	Anhydride mixture		100% Liquid
Accelerator Acc 960-1	Ternary amine		100% Liquid
Catalyst	Zn(Acac) ₂		98% Solid

As featured in Table 2, the new formulated resin exhibits a viscosity of less than 0.5Pa.s at 50°C. The hereby designed vitrimer system is therefore adapted to injection molding techniques like resin transfer molding. That is essential for an easy and efficient mixing and injection into the RTM mold through closely packed reinforcing fibers. The cure cycle depicted in Figure 2 at 120°C during four hours was selected. This curing induces a gel time of 20 minutes which is enough to fully inject the resin into the mold (500x500 mm²) and is very typical of a classic epoxy process.

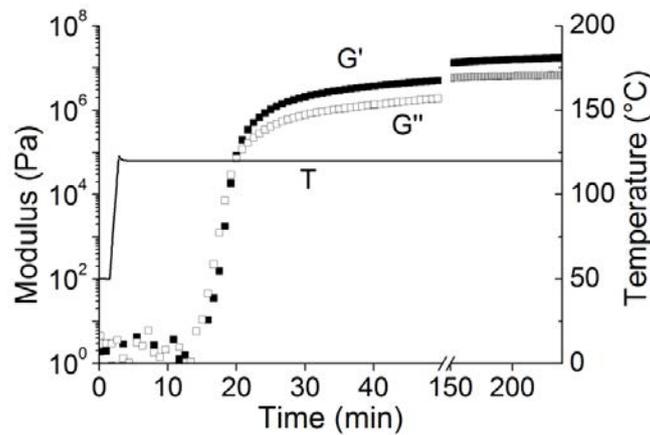


Figure 2. Storage (G') and Loss (G'') modulus, and temperature profile for the cure reaction of a 2:1-Zn system at 120°C during 4h. The gel time is about 20 min.

What makes our system vitrimer is:

- the use of Zinc Acetylacetonate ($\text{Zn}(\text{Acac})_2$) as a transesterification catalyst
- the epoxy functions used in half-stoichiometric with respect to acyl functions.

Our study also includes three control non-vitrimer systems for which, one of these two conditions is not satisfied. Table 2 lists the characteristic features of the four studied plates. Their designation is according to the following code: the first two digits indicate the epoxy:anhydride function ratio; '-Zn' indicates whether or not it contains zinc; all the plates have a 3mm thickness unless otherwise noted by a digit next to an underscore sign ('_6' indicates a 6mm thick plate). For instance, 2:2 is a reference sample, its monomer feed ratio is 1 epoxy for 1 anhydride function according to the guidelines of the LY564/917CH user's guide [48]. 2:2-Zn is identical to 2:2 but includes zinc catalyst in its formulation. The other ratios were adapted to prior vitrimers developed by our group in order to reproduce the monomer feed ratio of 2:1 [22, 23].

Table 2. Formulation of the studied composite matrix and their viscosity at 50°C.

ID	Epoxy [mol]	Anh. [mol]	Acc. [wt %]	Zn cat. [mol]	Viscosity [Pa.s]
2:2	2	2	3	0	0.11
2:1	2	1	3	0	0.32
2:2-Zn	2	2	3	0.2	0.12
2:1-Zn	2	1	3	0.2	0.37

2.4 Solid catalyst incorporation

A special care was brought to the good distribution of the solid catalyst (when present in the formulation) throughout the composite plate. Table 3 presents the results of zinc titrations at the input and the output of the RTM mold. Both values were found identical using two different techniques (TGA and Elemental Analysis) despite the tight network formed by the 6 reinforcing glass fiber plies that could have filtered the Zinc acetylacetonate powder. Grinding the catalyst solid powder appears to be an essential step. The catalyst is then well spread inside throughout the plate.

Table 3. Zinc weight percentage analysis by TGA analysis (from 30°C to 900°C at 10°C/min) and by Elemental Analysis at the input (resin injection hose) and the output (pipe for excess of resin) of the mold.

Zn wt. %	TGA	Elemental Analysis
Input	1.9	1.91
Output	1.9	1.94

2.5 Study of the matrix properties

2.5.1 Chemical stability

2.5.1.1 Need for a postcuring step

Table 4 presents the measured glass transition temperature T_g by Differential Scanning Calorimetry (DSC) on the second heating cycle of each studied matrix after cure (i.e. 4h at 120°C) and after 3, 6 or 12 hours of postcure at 160°C. 2:1, 2:2-Zn and 2:1-Zn samples reached their final T_g between 100 and 115°C after a 3 hours postcure whereas the

2:2 sample did not need any postcure step to reach its final T_g at 120°C. This evidences that the reaction was incomplete for three out the four samples. Therefore 2:1, 2:2-Zn and 2:1-Zn samples have been postcured 3h at 160°C to stabilize their T_g .

A further investigation on postcuring is discussed in the appendix and shows that with or without enduring a postcuring step, the joint strength results for the 2:2 samples are the same. Therefore, this difference does not impact the interpretation nor the results of this study.

Table 4. Measured glass transition temperature of each sample by DSC (from 0 to 230°C with a 10°C/min heating rate) as a function of the post-cure time, t .

Postcuring + t (h) at 160°C	Glass transition temperature [°C]			
	2:2	2:1	2:1-Zn	2:2-Zn
0	121	91	90	102
3	124	99	100	113
6	124	103	103	115
12	121	100	95	116

2.5.1.2 Matrix thermostability

Thermogravimetric analysis (TGA) results are presented in Figure 3 and Table 5. After 1h30, the weight loss at 160°C is less than 1% for every sample but increases at 210°C and reaches almost 4% for 2:2-Zn. Thus a higher temperature than 160°C might deteriorate the matrix or favor more than just exchange reactions and mask the benefits in stress relaxation (Figure 4a)) of the vitrimer chemistry in comparison to the other. Welding temperature for this study has then been chosen to be 160°C at which all samples exhibit great thermostability. We are fully aware that these conditions are very restrictive and it will be shown that better results can be obtained out of this processing window.

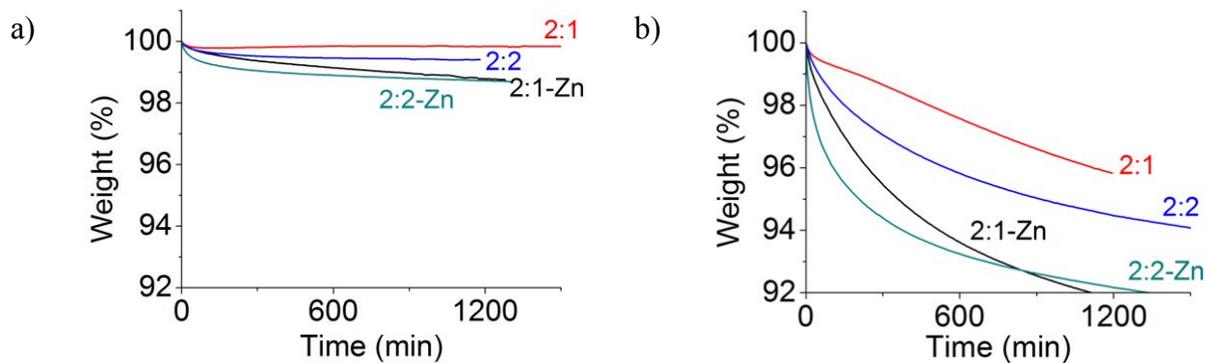


Figure 3. Isothermal TGA results (vitriimer: 2:1-Zn; non vitriimer: 2:1, 2:2, 2:2-Zn) under 80% N₂ and 20% O: a) at 160°C; b) at 210°C.

Table 5. Mass loss results over time by TGA for the different studied compositions (non vitriimer references 2:1, 2:2 and 2:2-Zn; vitriimer 2:1-Zn) at 160°C and 210°C.

Weight loss [%]	2:2	2:1	2:2-Zn	2:1-Zn
after 25 min				
160°C	0.2	0.1	0.4	0.2
210°C	0.6	0.4	2.2	1.0
after 90 min				
160°C	0.3	0.2	0.7	0.4
210°C	1.5	0.7	3.8	2.2

2.5.2 Rheological properties

Stress relaxation experiments are shown in Figure 4a) and Figure 4b) at 160°C and 210°C respectively. At 160°C, after 90min, the 2:1-Zn sample relaxes 19% more stress than the 2:1 sample, 28% more than the 2:2-Zn sample and 35% more than the 2:2 sample. At 210°C, the vitriimer matrix 2:1-Zn fully relaxes the stress with a relaxation time $\tau = 11$ min whereas the 2:2 and the 2:1 samples do not. These results confirm the vitriimer nature of the 2:1-Zn sample.

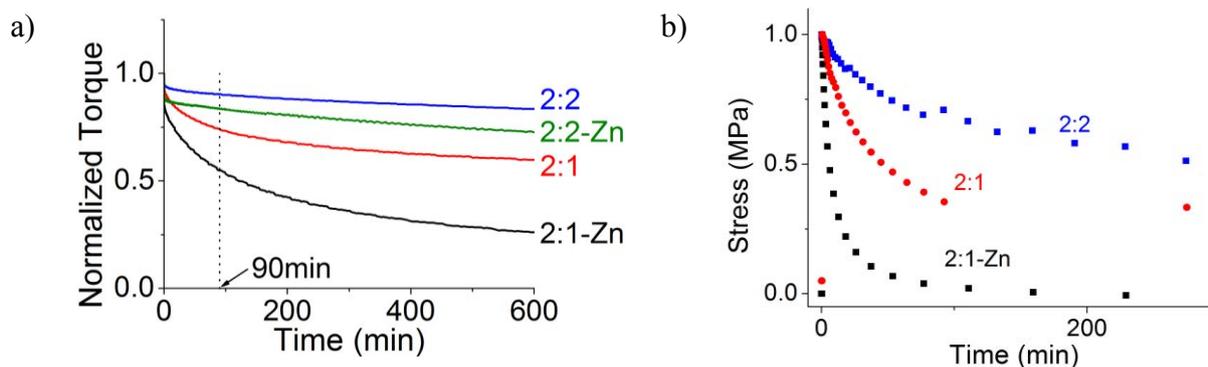


Figure 4. a) Normalized stress relaxation (0.5% strain) at 160°C in a torsion fixture for 2:1, 2:2, 2:2-Zn and vitrimer 2:1-Zn samples; b) DMA stress relaxation (1%, 210°C) in the three point bending geometry (TA Instruments Q800) on a vitrimer sample 2:1-Zn and control samples 2:1 and 2:2.

2.5.3 Swelling tests

After cure, swelling experiments on 2:1-Zn and 2:2 samples have been performed separately. Small pieces were immersed in trichlorobenzene (TCB) at 180°C overnight in an autoclave. It was checked that the material swelled and did not dissolve. This shows that the system is chemically crosslinked.

2.6 Plates manufacture

Figure 5 schematically shows the preparation of composite plates from glass fiber plies and a vitrimer network with possible exchange processes and from a control network without catalyst in which no exchange reactions are possible.

A special care was brought to incorporate a constant volume fraction of fibers (53vol.%) in all the plates investigated throughout this study. This ensured that they exhibit same mechanical properties (see 2.7). Furthermore, the reinforcing fabric pattern forms a corrugated surface alternating areas full of resin and areas where the glass fibers (GF) are almost bare. To alleviate this strong variability factor, we laid on top of the GF fabric plies a light cloth (30g/m²) of poly(ethylene terephthalate) (PET) (see 3.1 later in the chapter).

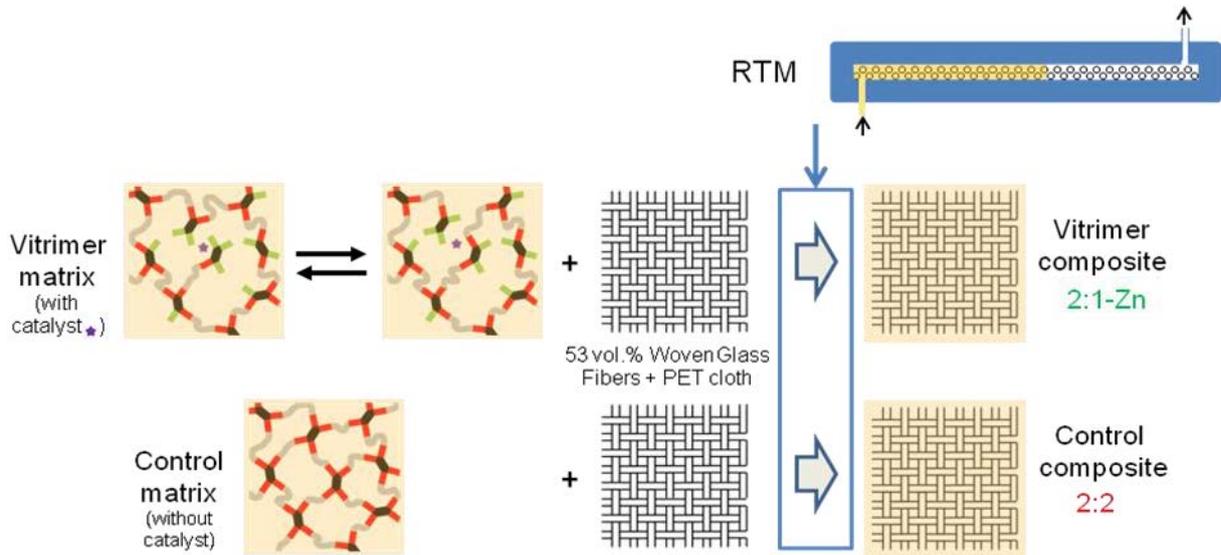


Figure 5. Schematic view of the vitrimer 2:1-Zn network and the control 2:2 network as a composite matrix injected in the RTM mold to make a composite plate of 53vol.% glass fibers. A polyethylene terephthalate cloth is laid on top of the GF plies. Hydroxy and ester groups are shown in green and red respectively. Exchanges in the vitrimer matrix are enabled thanks to the Zinc catalyst (purple star).

2.7 Mechanical properties of the composite plates

Stress-strain plot of each manufactured plate is shown in Figure 6. All samples essentially show similar tensile properties, consistent with their identical fiber volume fraction (53vol.%) and their identical thickness, well controlled thanks to the choice of the RTM technique, as shown in Table 6. The measured Young modulus is about 30GPa by tensile tests; the stress at break is 522MPa and deformation at break is 2.5%.

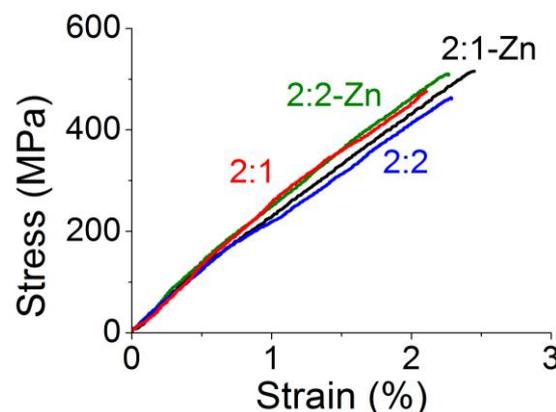


Figure 6. Stress strain curves of all the studied 53 vol.% glass fiber composite sample (3mm thickness) by tensile test according to ISO527-1 (1 mm/min) at room temperature.

Table 6. GF volume percentage, thickness and Young modulus of the studied composite materials.

ID	GF [vol.%]	Thickness h [mm]	E [GPa]
2:2	53	3	30
2:1	53	3	29
2:2-Zn	53	3	30
2:1-Zn	53	3	30

3. Autogenous welding of composite samples

3.1 The « wedding veil »

Figure 7 displays sketches of a composite plate with and without a PET cloth laid on top of the GF plies. The light PET cloth ensures the presence of a uniform upper layer of matrix which surely and securely allows reactions to occur between the upper and the lower adherands despite the corrugated surface. Tests with or without the cloth have been run and led to the conclusion that the cloth guarantees test reproducibility and it eliminates the need of a very careful alignment that would be critical to get the interstices in-between the weaving, full of matrix, of the lower and the upper adherand to match.

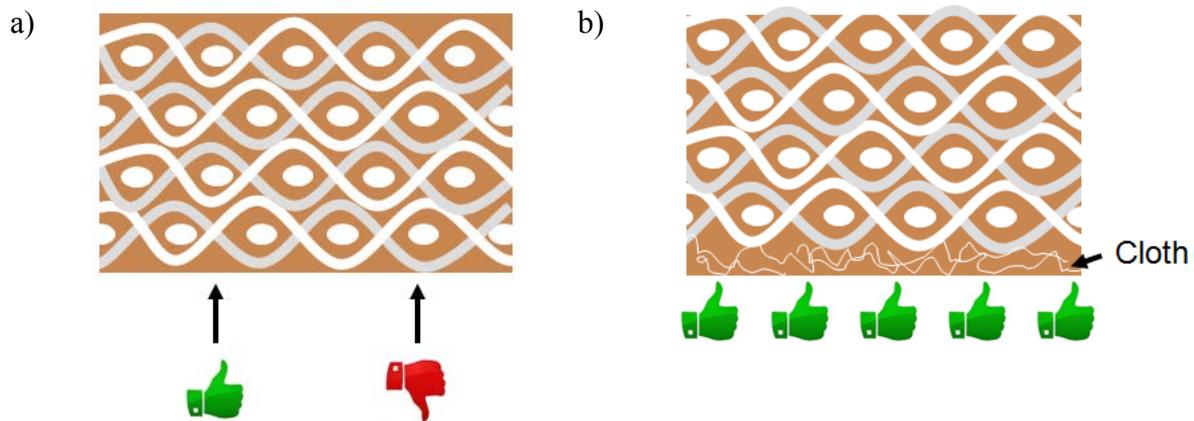


Figure 7. Schematic view of a plate without (a) and with (b) a cloth laid on top of the glass fiber plies. The cloth ensures the presence of a uniform matrix layer over the plies.

Furthermore, PET melt temperature (260°C) was found to be a lot higher than the chosen adhesion temperature (160°C). The vermicelli-like lines observed by microscopy in Figure 8, characteristic features of the cloth are preserved despite the adhesion process (1h30 at 160°C). Therefore, the cloth itself is not responsible for the adhesion and does not need to

be a factor in the following discussed statistical analysis. All the next presented experiments have been made using the cloth side.

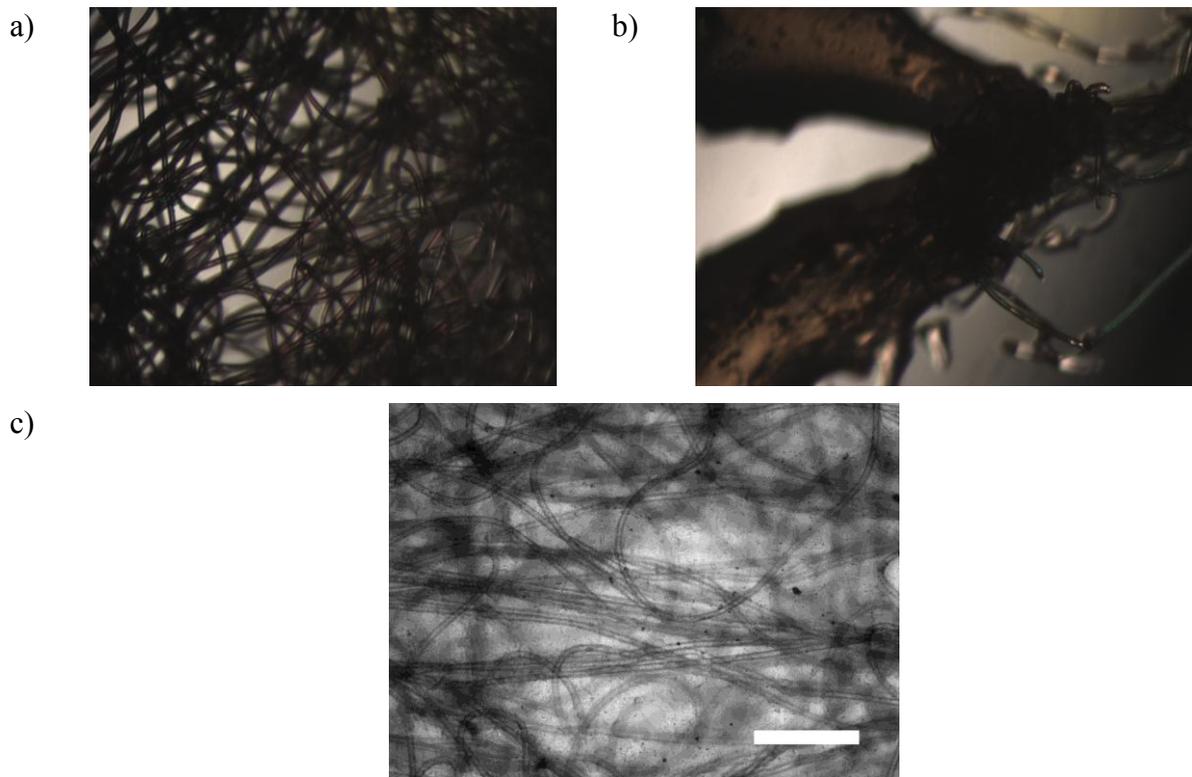


Figure 8. a) Microscopic view of the PET cloth at 260°C; b) Microscopic view of the PET cloth at 265°C; c) Microscopic observations (bar size 200μm) by transmission of the surface of reference 2:2 lapjoint specimen after rupture (sticking has been made at 160°C during 1h30, 135kg over 20x25mm²).

3.2 Lap shear test

Bond strength was determined through a lapshear test [12, 49] inspired by ISO4587 [50]. Welding was performed at 160°C during 1h30 and the joint surface and the thickness were set at 15x20mm² and 3mm respectively. The procedure is described in the experimental section and is depicted in Figure 9.

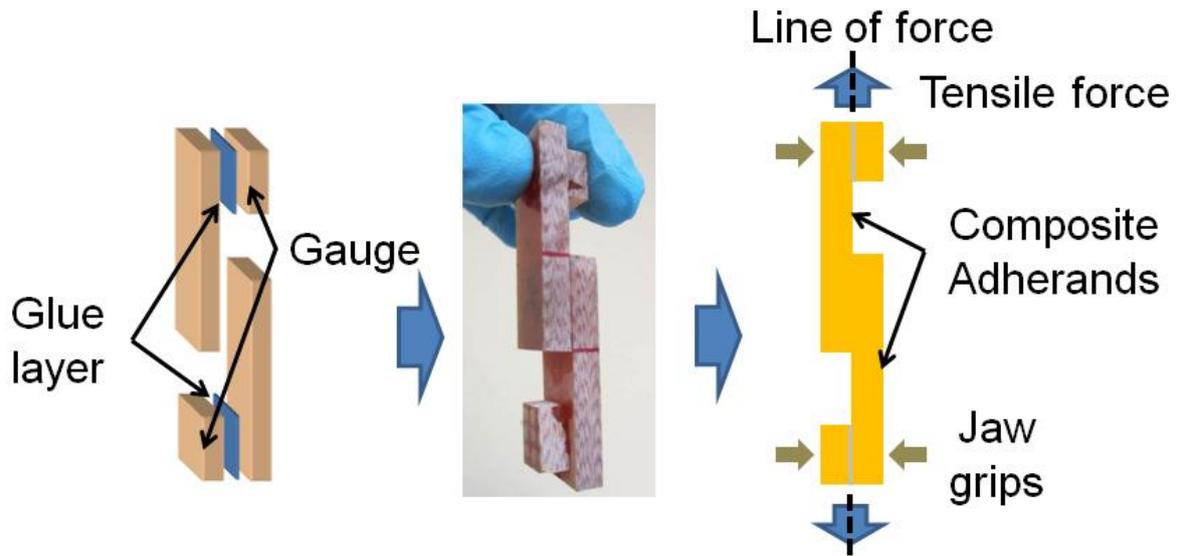


Figure 9. Principle of the lapjoint test. The picture shows two 2:1-Zn welded adherands.

3.3 Need for a proper statistical analysis

Preliminary experiments under selected experimental conditions revealed a pooled relative standard deviation (i.e. standard deviation to mean ratio. This quantity characterizes the repeatability of the measurement) as high as 50% of the overall mean. This was expected because rupture tests are known to exhibit dispersion as high as 50% of the mean response in terms of relative standard deviation [51]. The raw results of the joint tensile tests are listed in Table 7.

Table 7. Raw data results used in the 2³ full factorial design for the identification of the significant factors influencing the force at break at first and second sticking, F1 and F2 respectively. The welding was performed at 160°C during 1h30 on a 15mm wide and 20mm long joint surface [/: not measured].

# sample	Catalyst	Stoichiometry	Pressure [MPa]	F1 [N]	F2 [N]	# sample	Cata.	Stoich.	P [MPa]	F1 [N]	F2 [N]
1	0	2:2	1.7	0	0	27	0	2:1	4.5	40	0
2	0	2:2	1.7	0	0	28	0	2:1	4.5	311	0
3	0	2:2	1.7	0	/	29	Z	2:1	1.7	440	516
4	0	2:2	1.7	0	/	30	Z	2:1	1.7	/	366
5	0	2:2	1.7	0	0	31	Z	2:1	1.7	441	556
6	0	2:2	1.7	0	0	32	Z	2:1	1.7	78	0
7	0	2:2	1.7	0	0	33	Z	2:1	1.7	363	478
8	0	2:2	4.5	154	0	34	Z	2:1	1.7	821	581
9	0	2:2	4.5	/	0	35	Z	2:1	1.7	248	391
10	0	2:2	4.5	/	0	36	Z	2:1	4.5	763	496
11	0	2:2	4.5	365	/	37	Z	2:1	4.5	861	353
12	0	2:2	4.5	402	387	38	Z	2:1	4.5	517	556
13	0	2:2	4.5	123	0	39	Z	2:1	4.5	620	532
14	0	2:2	4.5	151	194	40	Z	2:1	4.5	667	605
15	0	2:2	4.5	0	0	41	Z	2:1	4.5	572	477
16	0	2:2	4.5	294	243	42	Z	2:2	4.5	0	0
17	0	2:2	4.5	207	95	43	Z	2:2	4.5	0	0
18	0	2:2	4.5	31	0	44	Z	2:2	4.5	0	0
19	0	2:1	1.7	374	257	45	Z	2:2	4.5	0	0
20	0	2:1	1.7	157	0	46	Z	2:2	4.5	231	0
21	0	2:1	1.7	297	0	47	Z	2:2	1.7	0	0
22	0	2:1	1.7	257	0	48	Z	2:2	1.7	0	0
23	0	2:1	1.7	97	0	49	Z	2:2	1.7	0	0
24	0	2:1	4.5	731	259	50	Z	2:2	1.7	0	0
25	0	2:1	4.5	588	278	51	Z	2:2	1.7	0	0
26	0	2:1	4.5	298	0						

Several parameters (chemical and physical) are expected to strongly influence the welding efficiency. The effects of these parameters are suspected to be not purely additive but also coupled. A simply ordered presentation of experimental results obtained in different conditions looks more like a data cloud and prevents clear conclusions (Figure 10).

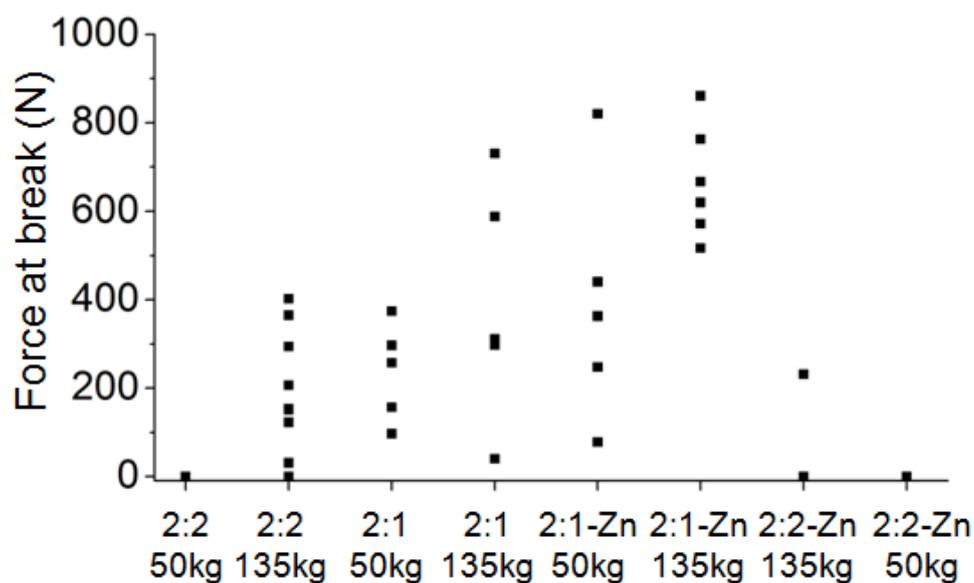


Figure 10. Non organized result data of the force at break at first sticking.

3.4 Use of experimental design approach

The experimental design approach was found to be the ideal methodological approach to reliably identify and quantify, despite the large relative standard error, the influence of significant factors and their interactions (*i.e.* a given factor's effect can depend on the level of another one) on the force at break of the joints. The experimental design approach is commonly used in analytical chemistry and chemometrics [52-54] but to our knowledge, is not widespread in material science. We devised dedicated experiments and data analysis with the help of the well known “two levels 2^n factorial experimental design” methodology for n -factors phenomena study [55-61] which has been introduced in chapter 2.

3.4.1 Factors and Factor levels

A full 2^3 factorial design with 3 factors denoted A, B and C and listed in Figure 11a) of two levels each (low and high levels) has been chosen. It consists in a lattice whose nodes are the different test conditions which refer to the choice of the factors' levels (Figure 11b)). We managed to realize in average a set of six independent runs for each node.

Factors A and B are of chemical nature. Factor A designates the presence of Zinc catalyst in the mixture defined as the upper level ‘Z’ or its absence as the lower level ‘0’. The stoichiometry (B) levels are as the original vitrimer chemistry states in literature [21-23] for

the upper level ‘2:1’ and as the classical formulation advises [48] for the lower level ‘2:2’. The third factor is of physical nature: the pressure (C) applied to the joint during welding.

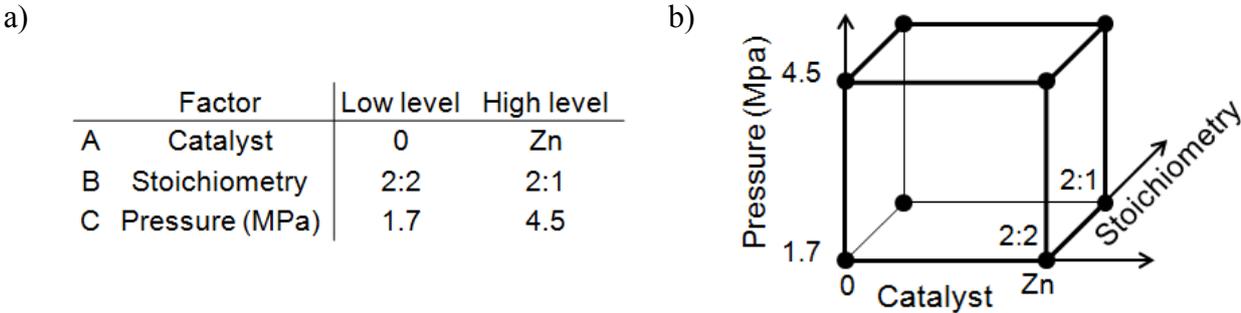


Figure 11. a) Factors and levels of the 2^3 factorial design for the identification of the significant factors influencing adhesion efficiency; b) Schematic view of the 2^3 factorial design in the space of experiments. Each node of the lattice corresponds to a set of six (in average) identical and independent measurements.

The influence of each of these factors and their interactions were evaluated thanks to the calculation of their effect on two responses: the force at break at the first sticking (F1) and at the second sticking (F2) (NB: the force at break at the third sticking (F3) has been measured for the 2:2 and 2:1-Zn samples for the sake of the study presented in the appendix). In total, about 100 tests have been run for this factorial experiment.

3.4.2 The experimental design model

We here repeat notions that have been mentioned in chapter 2. In fact, they are the key points of how the results and conclusions were obtained. The full factorial experimental design approach coupled with a student t-test (see chapter 2) was selected to bring out effects that are smaller than the experimental variability.

We used a least square model based on linear regression equation written as (1) for the full 2^3 factorial design (for a 2^2 design, an equivalent expression can be written by removing X_3 from the equation). With this design, main factor effects (β_i) and first and second order interactions (β_{ij} and β_{123} respectively) were evaluated.

$$\eta(X_{i,1 \leq i \leq 3}) = \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i \neq j} \beta_{ij} X_i X_j + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (1)$$

$\eta(X_{i,1 \leq i \leq 3})$ is the predicted response. It is a function of the three controlled factors X_i . β_i , β_{ij} and β_{123} are the model's coefficients (i.e. effects). The experimental response $Y(X_{i,1 \leq i \leq 3})$ is then $Y(X_{i,1 \leq i \leq 3}) = \eta(X_{i,1 \leq i \leq 3}) + K$, with K : Gaussian variable centered on zero and of standard deviation σ , which corresponds to the random measurement errors.

The effect (or estimated value) of a factor is half of how much the response value varies when the lower level is changed into the upper level. Significance of factors or interaction was evaluated by mean of a test of hypothesis which consisted in comparing the estimated effect or interaction to zero with respect to its standard deviation. The conclusion of the test is taken from the t-ratio as described for instance by Massart et al. [59]. The t-ratio can be written as (2) which essentially is a ratio of the estimate β with respect to its standard deviation. A factor or an interaction was judged significant if its t-ratio is more than the limit tabulated value for a given risk of first kind α . For α equal to 5% and in the case of the standard deviations that are estimated from a large number of repeated measurements, the limit tabulated value is close to 2.

$$t = \frac{\beta - 0}{\widehat{\sigma}_\beta} \quad (2)$$

with $\widehat{\sigma}_\beta$ the mean standard deviation of the effect whose coefficient is β .

3.4.3 Influence of vitrimer chemistry in welding efficiency

The outcomes of running the results through the experimental design are depicted in Figure 12 for each experimental factor and interaction for both responses. Only the significant factors are displayed under the form of their estimated value. The other ones are marked 'NS' (non significant). For instance, for both sticking, the stoichiometry factor (B) is significant. At first sticking, the force at break for a 2:1 stoichiometry is, in average, 364N greater than for a 2:2 stoichiometry (lower level).

Effect (in Newton) of each factor and their interactions [NS: non significant]

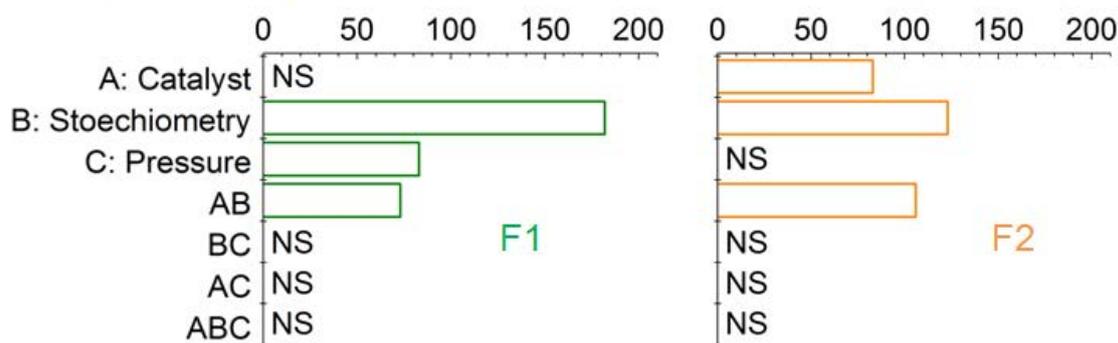


Figure 12. Histograms of the effects of factors and interactions for each response (F1: force at break at first sticking; F2: at second sticking) [NS: non significant].

From Figure 12, it is obvious that the stoichiometry factor (B) must be at its high level (2:1) in order to maximize joint strength. This conclusion was expected and is confirming the importance of the hydroxyl groups (in green in Figure 5) for welding efficiency in agreement with Capelot et al. [23] One could be surprised by the non significance of the catalyst effect (A) alone for F1. Yet, it should be noted that the catalyst effect do come up with a dependence on the level of the stoichiometry (B) since the AB interaction is significant. We further address the interaction effect later in the discussion. Besides, the raw data presented in Table 7 clearly indicates that using the catalyst (high level: Zn) leads to higher forces at break. Forces at break greater than 800N have been observed. The sample #30 for which F1 has not been measured and the sample #32 that clearly shows an aberrantly low value must impact the significance of the catalyst effect (A).

The highest forces are witnessed when using catalyst along with the 2:1 stoichiometry (high level of factor B) which essentially is the vitrimer composition configuration. It is illustrated on Figure 13 that displays the AB interaction plots regarding the force at break responses. In this representation, the existence of a slope indicates an interaction, i.e. a coupled effect of the two factors. Each value is the mean result of the force at break of all the tests fulfilling the conditions at this point. It also shows that the catalyst effect is observed mainly for the 2:1 stoichiometry. Moreover, whether or not catalyst is used has no effect on the second sticking for 2:2 stoichiometry samples and so demonstrates that multiple adhesions are possible only with the vitrimer chemistry 2:1-Zn (convincing results are also presented in the appendix as the third sticking is as efficient as the second for vitrimers and totally

inefficient for the 2:2 reference). Matrix chemistry (A: catalyst and B: stoichiometry) is then the dominant effect on adhesion efficiency.

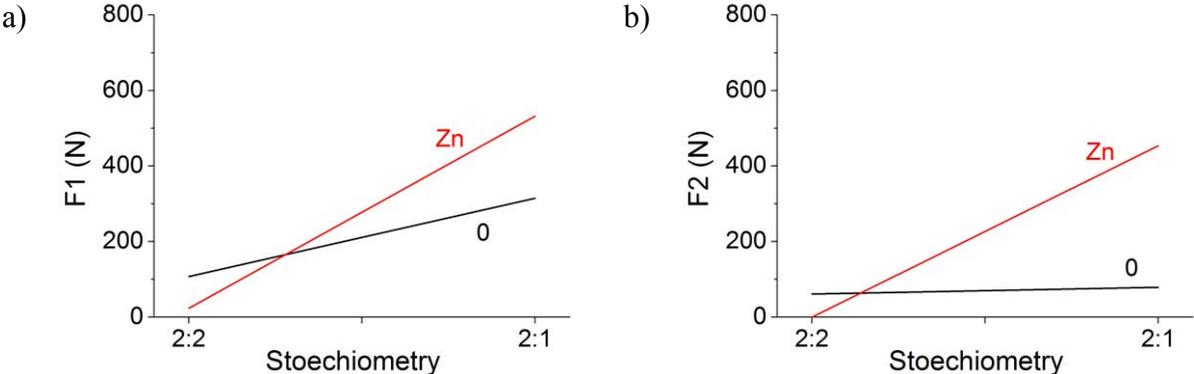


Figure 13. Plot of the catalyst-stoichiometry (AB) interaction for the two responses: the force at break a) at first sticking (F1); b) at second sticking (F2).

The effect of the applied pressure (factor C) reaches 83N at the first sticking. Palmese and coworkers [3] explained surface healing of fully cured thermosets with mechanical interlocking of the polymer chains. Pressure fosters the interpenetration of the matrix layers and thus mechanical interlocking. But it has been found that the pressure effect (Figure 12) is non significant at the second healing, hence confirming the dominance of the chemistry effect (as the estimates show) over mechanical interlocking that would have led to identical adhesion no matter the chemistry.

Furthermore, other welding experiments under very low pressure 20kPa over 25x20mm² were also run on 2:1-Zn, 2:1 and 2:2 samples. Interestingly, the mean result of these tests featured in Table 8 indicates that only 2:1-Zn exhibit a substantial force at break. This further points out the benefits of the vitrimer chemistry which can be hold responsible for the improvement of the adhesion efficiency.

Table 8. Means of the force at break for each matrix chemistry over 2 welding experiments at 160°C, during 1h30, for a joint surface of 20x25mm² under 1kg (20kPa).

160°C, 1h30, 20kPa	2:1	2:2	2:1-Zn
Force at Break [N]	25	0	251

Macro and microscopic observations featured in Figure 14 confirmed these conclusions. In fact, as featured in Figure 14a) and c), the cloth layer, soaked with matrix, has

cracked for many of the vitrimer samples as encircled and pointed by the arrows. Plus, cracks of the top adherand mirror the ones of the bottom one indicating that bonds were formed at the interface. This behavior has never been witnessed for the 2:2 and 2:2-Zn samples (Figure 14b) and d)).

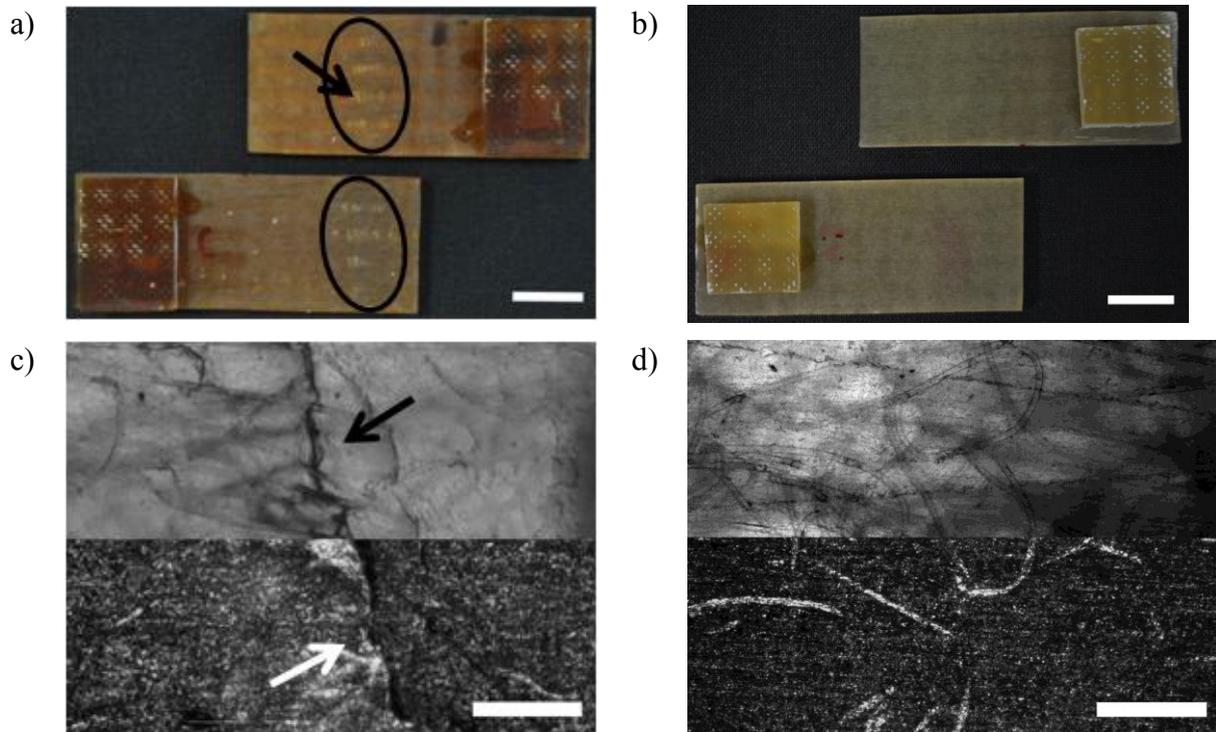


Figure 14. Sample aspect (bar size 10mm) of a vitrimer 2:1-Zn (a) and a reference 2:2 (b) lapjoint specimen (1st sticking, 160°C, 1h30, 10kg over 20x25mm²) after rupture by tensile test; Microscopic observations (bar size 200µm) by transmission (top) and reflection (bottom) of the surface of these same samples (vitrimer c) and reference d)).

3.4.4 Influence of geometrical factors on joint strength and adhesion energy expression

3.4.4.1 Kendall's structural joint

Kendall distinguishes two extreme kinds of lap joint that are depicted in Figure 15. The first kind, called the flexible adhesive lap joint, uses an adhesive layer that bears all the deformation when the joint is stretched. The joint strength will largely be dependent on the joint surface and the adhesive thickness. In the absence of adhesive layer like in the present work, the deformation takes place in the adherands.

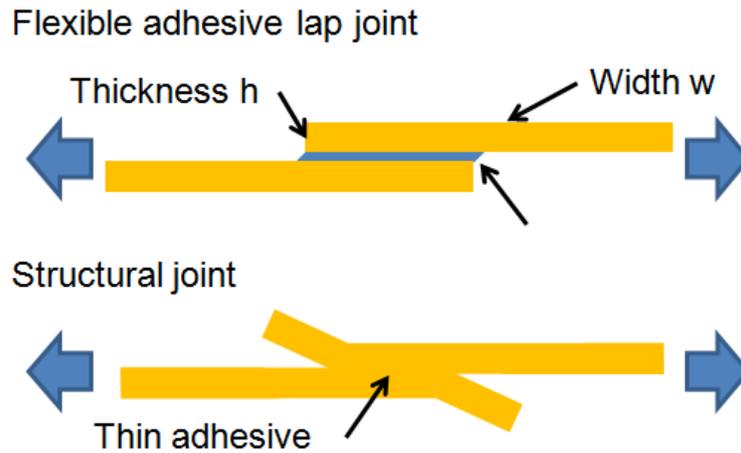


Figure 15. Schematic view of the two kinds of lapjoint according to Kendall [62-64].

This second kind of joint is called a structural joint for which Kendall derived equation (3) for the adhesion energy G of a long elastic lap shear joint [62-64]. It relates the energy to the joint geometry parameters w and h and to the failure force of the joint F .

$$G = \frac{F^2}{4E'hw^2} \quad (3)$$

with h , adherand's thickness and w , adherand's width; E' , the adherand's Young modulus; F , the force at break

3.4.4.2 From experimental design to adhesion energy model

As opposed to the previously discussed 2^3 experimental design whose goal was neither to predict nor to model the responses but to exhibit significant effects or interactions which allowed us to conclude on the benefits of the vitrimer system over the state of the art formulation, we devised a 2^2 full factorial design with a midpoint to study the dependence of the force at break with respect to the joint's width (w , noted factor D) and the adherand's thickness (h , noted factor E). Table 9 presents the raw results of the tests run at 160°C under 1,7MPa during 1h30. 6mm and 4.5mm thick vitrimer composite plates, called 2:1-Zn_6 and 2:1-Zn_4.5 respectively, with 53vol.% glass fibers have been manufactured for this specific design. Figure 16a) lists their levels and Figure 16b) depicts the schematic of the design conditions.

Table 9. Raw data results used in the 2² full factorial design for the study of the expression of the adhesion energy and of the influence of geometrical joint dimensions on adhesion efficiency. The welding was performed at 160°C under 1.7MPa during 1h30.

# sample	Joint surface [mm ²]	h [mm]	F1 [N]	(F1) ² /(4E) at first sticking 10 ⁻⁷ [N.m ²]
29	15x20	3	440	16.1
31	15x20	3	441	16.2
32	15x20	3	78	0.5
33	15x20	3	363	11.0
34	15x20	3	821	56.2
35	15x20	3	248	5.1
52	15x20	6	717	42.8
53	15x20	6	801	53.5
54	15x20	6	984	80.7
55	15x20	6	865	62.4
56	15x20	6	986	81.0
57	25x20	6	1380	158.7
58	25x20	6	1175	115.1
59	25x20	6	926	71.5
60	25x20	6	1332	148.0
61	25x20	6	1480	182.5
62	25x20	3	681	38.7
63	25x20	3	804	53.9
64	25x20	3	925	71.3
65	25x20	3	792	52.3
66	20x20	4.5	577	41.6
67	20x20	4.5	757	71.6
68	20x20	4.5	855	91.4
69	20x20	4.5	865	93.5
70	20x20	4.5	707	62.5

a)

Factor	Low level	Intermediate Level	High level
D Joint Width (mm)	15	20	25
E Thickness (mm)	3	4.5	6

b)

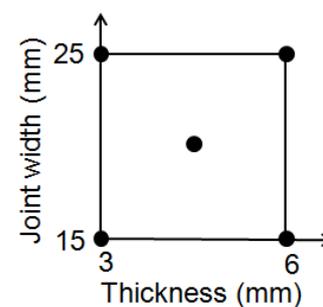


Figure 16. a) Factors and levels of the 2² factorial design for the study of the expression of the adhesion energy and of the influence of geometrical joint dimensions on adhesion efficiency; b) Schematic view of the 2² factorial design with a center point in the space of experiments.

Each node corresponds to a set of 5 (in average) identical and independent tests.

The ratio F over four times the Young modulus E' was used as the response for this second experimental design and results are given in Figure 17. The two geometry factors

come out as significant ($\alpha = 5\%$) which is in agreement with Kendall's formula. In fact, the influence of the joint thickness contradicts the commonly used formula to evaluate the adhesion energy that consists in dividing the force at break with the joint surface because it does not include any geometrical factor of the adherands. Kendall points this insufficiency in his book [64] and asserts that structural joints are far better than adhesive joints. In fact, the thicker the adherand, the less shear stresses responsible of failure they suffer because the adherands themselves are deformable even though they exhibit high Young modulus making the joint as stiff as possible. Vitrimers are ideally applying these principles as the adhesive layer is lowered to zero.

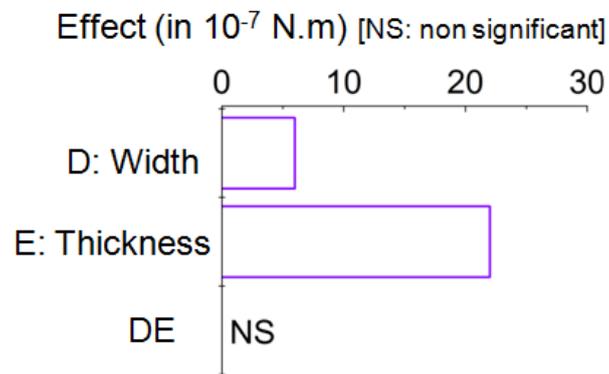


Figure 17. Histogram of the effects of factors and interactions for the studied response ($F^2/(4E')$) [NS: non significant].

The adhesion energy equation (3) derived by Kendall was linearized around the midpoint ($h_o=4.5\text{mm}$; $w_o=20\text{mm}$) of the domain (Figure 16b)) using a Taylor expansion giving rise to equation (4):

$$\frac{F^2}{4E'}(h, w) = \frac{F^2}{4E'}(h_o, w_o) - 3w_o^2 h_o G + Gw_o^2 h + 2w_o h_o Gw \quad (4)$$

with h , adherand's thickness and w , adherand's width; E' , the adherand's Young modulus; F , the force at break

We are able to write a quantitative linear expression of the force at break with respect to the two studied factors as in equation (5) and compare it to the linearized expression around the midpoint (equation (4)). By identifying each factor in (5) to its counterpart in (4), we estimated the adhesion energy G in J/m^2 to about 4J/m^2 , which is in the range of the surface

energy of glass [65]. To our knowledge, Equation (3) is the only equation that takes into account the strong dependence of the joint's thickness and width. Our results confirm these predictions. In particular, doubling the thickness increases by 33% the force at break of the first adhesion which is very close to the expected value $\sqrt{2}$.

$$\frac{F}{4E} = 10^{-8}(150 - 6w + 22h) \quad (5)$$

But quantitatively, the value of the calculated adhesion energy close to the value of the glass surface energy is much lower than expected. Kendall suggests that the lap joint rupture takes place predominantly by crack propagation however in this case, it may rather be governed by crack initiation thus lowering the real adhesion energy value.

3.4.4.3 Influence of joint length

Kendall also predicts that the joint length should not influence the joint strength since the joint length does not appear in equation (3). Results for a 15x40mm² joint surface are given in Table 10. There are two sets of data because the adherand's length was varied from 70mm (i.e the same adherand's length as the previous tests) to 100mm (i.e the same ratio joint length over adherand's length as the previous tests).

Table 10. Raw data results for the study of the influence of joint length on adhesion strength. The welding was performed on 2:1-Zn at 160°C under 1.7MPa during 1h30 on 15mm wide 3mm thick joints.

# sample	Joint length	Adherand's length	F1 [N]
29	20	50	440
31	20	50	441
33	20	50	363
34	20	50	821
35	20	50	248
76	40	70	607
77	40	70	572
78	40	70	563
79	40	70	776
80	40	100	667
81	40	100	814
82	40	100	495

From Table 10, it appears that longer joint length lead to stronger joints as opposed to what Kendall predicted. Unfortunately, our setup did not allow us to try longer joints nor to investigate whether this tendency is truly significant.

4. Conclusions

We have generalized the vitrimer chemistry to a liquid formulation with commercially available products. We have first successfully synthesized a material that presents vitrimer properties and that is useful as a composite matrix thanks to its low viscosity, its acceptable gel time and its thermostability. We have manufactured the first vitrimer glass fiber composite by resin transfer molding technique and we took advantage of the vitrimer properties to weld composites together without adhesive or mechanical fasteners. Thanks to a design of experiments approach and despite a great variability of the experimental measurements, we have then clearly shown that best welding efficiency and multiple welding are only obtained with the vitrimer chemistry in comparison with three references. Lastly, we also showed that the adhesion energy is in agreement with Kendall analysis. We deliberately set a low welding temperature in order to identify the most significant factors (specifically the chemistry factors) and we further proved the importance of the adherand thickness in the case of structural joints.

Besides, higher welding temperature improved adhesion strength. Indeed, experiments at 180°C during 1h30 on 15x20mm² surface joints with 2:1-Zn₆ postcured samples led to forces at break beyond 2kN (sensor limit). More strenuous welding conditions (210°C, 16MPa) have also been set and the resulting aspect of the broken sample can be seen in Figure 18). A cohesive rupture is witnessed indicating a very intimate bonding between the two vitrimer adherands which broke at 6kN. Adhesion strength comparable to classic adhesives' can be reached thanks to the vitrimer properties. Besides, most of the adhesives are inefficient under high temperature whereas the vitrimer bonding grows stronger with temperature.

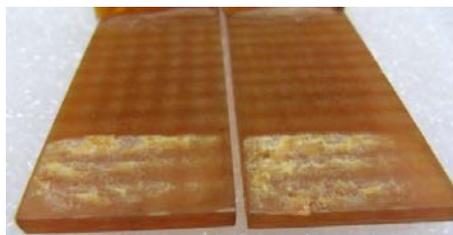


Figure 18. Lapshear sample profile after tensile test of a 2:1-Zn joint welded under heating press at 210°C, during 25min under 16MPa (joint dimension 12.5x25mm²). The sample broke under a 6kN load (measured at PPE).

These results open the way towards a new adhesion technology that would solve many problems of the classic techniques. For instance, the presented work could be of great interest in industries such as naval or aerospace where big parts must be jointed together because it will avoid concentration of stresses that are weak points of the structure. Work is left to be done to get a lower dispersion of results in order to extend the use of such technique. Plus, a more systematic study on the curing procedure could be beneficial for cost and time purposes. Research on new vitrimer chemistry is currently very active [25, 66, 67]. Our work could benefit from new advances in the search for more efficient materials.

Appendix 1: Adhesion of rough vitrimer surfaces

This appendix deals with an aspect of our latest research and conclusions which constitutes the topic of a paper that is currently under preparation. The idea is presented in Figure 19. Two vitrimer composites adherands rough surfaces are put in contact under pressure P at high temperature T . Two concomitant phenomena which promote adhesion and intimate bonding between the top and bottom adherands happen thanks to the exchange reactions inside both vitrimer networks: 1) [encircled] Transesterification reactions within the vitrimer network between hydroxyl and ester groups thanks to the Zinc catalyst and the high temperature enable the matrix to flow thus decreasing the surface roughness (pointed by the arrow) and fostering the contact between top and bottom adherands; 2) [framed] Upon contact, exchange reactions between top and bottom adherand occur creating bonds at the interface. Neither mechanical fasteners nor adhesive are no longer needed to make a composite joint.

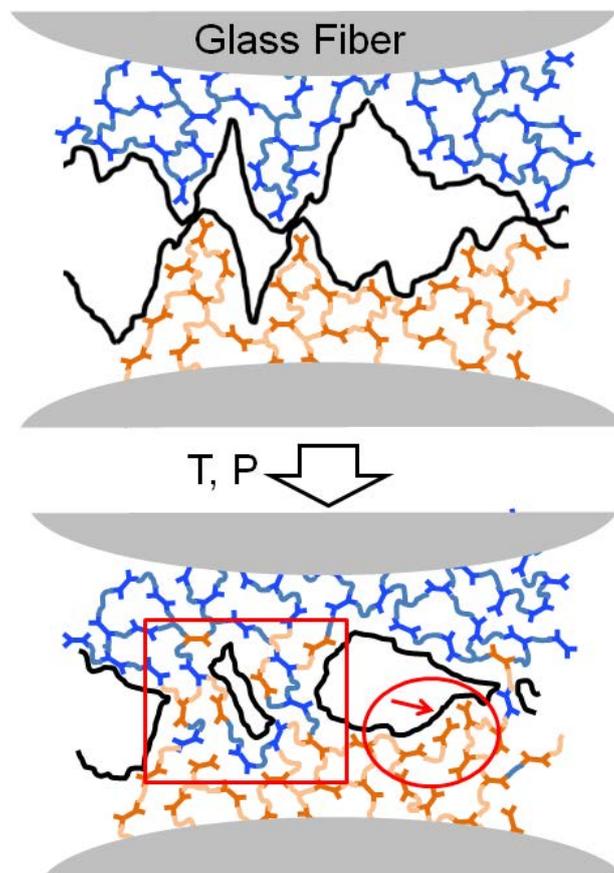


Figure 19. Expected physical and chemical impacts on adhesion when using vitrimer adherands.

The choice of 160°C for the welding temperature was also found judicious to analyze the contribution of one of the underlying physical mechanism especially the surface roughness. In fact, a higher temperature may have yielded to a cohesive failure of the joint as featured in Figure 18 for a vitrimer composite welded at 210°C which would not be appropriate to analyze the interfacial physical effects that take place in vitrimers. Again we are fully aware that the chosen conditions are very restrictive and better adhesion could have been achieved but they were chosen to permit quantitative comparison and to study of the importance of the contact area between adherands through multiple welding.

As mentioned before, both 2:1-Zn and 2:2 samples have been postcured three hours at 160°C. As noticeable, the joint strength without postcure (2:2 in Table 7) or with postcure (2:2* in Table 11) is basically the same.

The raw results of the joint tensile tests are listed in Table 11 and Table 8. When simply put in contact under less than 20kPa of pressure, the reference 2:2 samples showed no adhesion while the vitrimer samples featured a mean 250N (Table 8). Table 11 presents F1, F2 and F3 respectively the forces at break after the first, second and third welding procedure (1h30 at 160°C). Under 1.7MPa, none of the control 2:2 joints stuck neither at first, nor second nor third welding, whereas the vitrimer samples exhibited substantial forces at break for every adhesion. Notably, at low pressure F1 for 2:1-Zn samples is on average smaller than F2 and F3 (29-35 line in Table 11). In the case of an adhesion under a higher pressure (4.5MPa), every 2:2 sample show measurable forces at first sticking evaluated to a third of what the vitrimer 2:1-Zn samples display. Few 2:2 joints are slightly efficient at second sticking and none of them stuck at the third welding process, whereas every 2:1-Zn samples exhibit significant forces at break. It should be noted that F2 and F3 for vitrimer samples are very comparable despite the inherently high dispersion of rupture tests [51]. This result is a great indicator of the possibility of multiple bonding for vitrimer composites.

Table 11. Raw data results for 2:1-Zn and 2:2* (all samples have been postcured 3h at 160°C) of the force at break after first, second and third welding, F1, F2 and F3 respectively. The welding was performed at 160°C during 1h30 on a 20mm long and 15mm wide joint surface under 1.7 or 4.5MPa. The two last lines feature the mean results (adherand thickness=3mm). Samples #3, #4, #30, #32 have been put aside as clearly aberrant result (#32) or because not all the forces could have been measured. The last lines are mean results.

# sample	Cata.	Stoich.	P [MPa]	F1 [N]	F2 [N]	F3 [N]	# sample	Cata.	Stoich.	P [MPa]	F1 [N]	F2 [N]	F3 [N]
1	0	2:2*	1.7	0	0	0	29	Z	2:1	1.7	440	516	499
2	0	2:2*	1.7	0	0	0	31	Z	2:1	1.7	441	556	512
5	0	2:2*	1.7	0	0	0	33	Z	2:1	1.7	363	478	492
6	0	2:2*	1.7	0	0	0	34	Z	2:1	1.7	821	581	599
7	0	2:2*	1.7	0	0	0	35	Z	2:1	1.7	248	391	392
83	0	2:2*	4.5	261	47	0	36	Z	2:1	4.5	763	496	510
84	0	2:2*	4.5	210	94	0	37	Z	2:1	4.5	861	353	470
85	0	2:2*	4.5	235	0	0	38	Z	2:1	4.5	517	556	427
86	0	2:2*	4.5	395	188	0	39	Z	2:1	4.5	620	532	493
87	0	2:2*	4.5	122	0	0	40	Z	2:1	4.5	667	605	570
							41	Z	2:1	4.5	572	477	396
1-7	0	2:2*	1.7	0	0	0	29-35	Z	2:1	1.7	463	504	499
83-87	0	2:2*	4.5	245	66	0	36-41	Z	2:1	4.5	667	503	478

All samples have been polished in the same manner. Figure 20 uses the Henry graphic method that makes a Gaussian distribution fall on a straight line. The normit is the inverse function of the standard Gaussian distribution law applied to the cumulative frequency count of the asperities heights. A straight line is found when the normit is plotted against the asperities height which indicates a Gaussian distribution as predicted by Greenwood and confirmed by Leibler [44, 45].

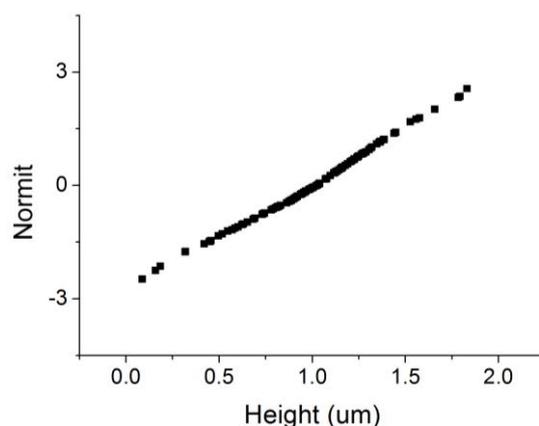


Figure 20. Henry's plot of the cumulative frequency count of the asperities height of polished joint sample before adhesion.

The better adhesion efficiency of vitrimer composites can be explained by two concomitant factors happening thanks to the transesterification reactions. First, it is well known that roughness reduces adhesion [42, 43]. The larger the real area of contact, the stronger is the adhesion between two solids. Creep experiments showed that vitrimer matrix can relax stress thanks to the exchange reactions within the network whereas 2:2 control matrix essentially does not (Figure 4). Whereas the roughness cannot change for the control samples, at 160°C, even under a low pressure (1.7MPa), the rough surface of the vitrimer smoothens with time due to the vitrimer flow thus increasing the contact area between the two adherands and improving the joint strength.

Second, it was found that the area of contact between two rough surfaces is proportional to the applied pressure and inversely proportional to the Young modulus [44, 45]. Both matrices exhibit the same elastic modulus at 160°C of about 20MPa. The Gaussian distribution of the asperities height confirms the relevance of this relationship in our case.

For the first welding of vitrimer 2:1-Zn joints, a high pressure enables a more intimate contact between the vitrimer adherands fostering the occurrence of exchange reactions and the formation of bonds at the interface of the two adherands. This increase in contact area explains that better adhesion at first welding (F1) is found on average for the 2:1-Zn samples at 4.5MPa rather than at lower pressure (1.7MPa). It also justifies that an adhesive strength can be measured for the reference 2:2 samples at 4.5MPa and not at 1.7MPa. Whereas at low pressure, the contact surface is too small for the remaining reactive functions (there are always some left despite the postcuring step) to react and for secondary reactions to happen at

the interface leading to a zero joint strength for every welding, at high pressure, the area of contact becomes large enough so that they can occur. The first welding process runs them out and no significant joint strength is found at second and third welding.

The combination of roughness smoothing and pressure dependence on vitrimers can be witnessed by comparing the joint force at break values F_1 to the F_2 values. At 1.7MPa, the first welding is less efficient than the second because the pressure is not high enough to promote contact and the rough surface has not yet been smoothed. But at the second welding, the roughness decreases thanks to the stress relaxation and flow of the matrix and the contact surface grows larger yielding to better adhesion. At 4.5MPa, first adhesion efficiency is improved by the applied pressure. Then, F_2 and F_3 are respectively found comparable for both pressures. After the first welding, the matrix flow and the stress relaxation keep reducing the roughness and bring the real contact area closer to the nominal (maximum) contact area. The bonding at the interface is then promoted independently of the applied pressure, thus explaining that at second and third welding, the pressure factor becomes less important in the adhesion efficiency. Finally, it has been proven in chapter 2 (section 3.4) that, for compound 2:1-Zn, $F_2(4.5\text{MPa})$ and $F_3(4.5\text{MPa})$ can be considered statistically equal for a risk of first kind $\alpha=5\%$. In the same manner the same conclusions can be drawn for the five pairs that can be made with $F_2(1.7\text{MPa})$, $F_2(4.5\text{MPa})$, $F_3(4.5\text{MPa})$ and $F_3(1.7\text{MPa})$ (lines 29-35 and 36-41 in Figure 19). This confirms the maximization of the real contact area and the possibility of multiple welding of vitrimer composites with a constant efficiency.

As mentioned earlier, macro and microscopic observations featured in Figure 14 confirmed the intimate bonding and the better adhesion efficiency of vitrimer samples compared to the reference ones.

We have further shown that best welding efficiency and multiple welding are only obtained with the vitrimer chemistry in comparison with a classic reference. Noticeably the second and third welding are equally efficient. We explain this unique behavior by the roughness smoothing and the interface bonding thanks to the exchange reactions.

Appendix 2: Experimental section

Materials

The study was carried out using glass plain-weave fabrics supplied by Chomarat. The linear density of the yarns is 600T. A light poly(ethylene terephthalate) (PET) cloth (30g/m²) is also layered on top of the glass fiber plies. Liquid resins were provided by Huntsman, namely Araldite LY564 (epoxy), Aradur 917CH (anhydride) and Accelerator 960-1 (triamine). The zinc acetylacetonate catalyst, when added, was supplied by Sigma-Aldrich.

Synthesis and sample preparation

The glass fibers reinforced composite plates were prepared at Pôle Plasturgie de l'Est (Saint Avold, France) by Resin Transfer Molding (RTM). The Zinc acetyl acetonate powder (Zn(Acac)₂) was grinded then mixed with the hardener Aradur 917CH. The epoxy reagent Araldite LY564 is then poured into the mix. Finally, the accelerator is added while stirring. The now prepared matrix is heated to 50°C and vacuum-injected in a preheated mold at 120°C which contains the layered glass fiber plies and the cloth on top. The resin is then cured at 120°C during 4h. A postcuring step is done at 160°C during 3h for every plate (2:1, 2:1-Zn, 2:2-Zn and 2:2*) but the 2:2.

Rectangular pieces were cut with a diamond circular saw out of the composite plates. The samples were 50mm long with a varying joint surface. Before adhesion the joint surface was lightly polished with a P800 Norton sandpaper under water in order to remove the traces of contaminants present on the adherand surfaces like the unmolding agent used during the RTM process. It was then cleaned with a tissue. Each sample was individually and carefully prepared so that the 2 adherands were well aligned during adhesion in the home built setup (Figure 21). Welding was performed at 160°C during 1h30 for both experimental designs. The joint surface and the thickness were set at 15x20mm² and 3mm respectively for the 2³ factorial design. The two geometrical dimensions are varying factors (D and E) with 3 levels each.

To ensure the most repeatable process and reach better control of the applied pressure on the joint surface, a homemade lever structure was built that is drawn in Figure S4. It

consists in a crane made out of aluminum bars, with a lever factor of 13.5, i.e. a 10kg load is in reality a 135kg load under the lever axis. Two weights have been used: 3.7kg and 10kg. The whole setup was dimensioned in order to fit inside a laboratory oven.

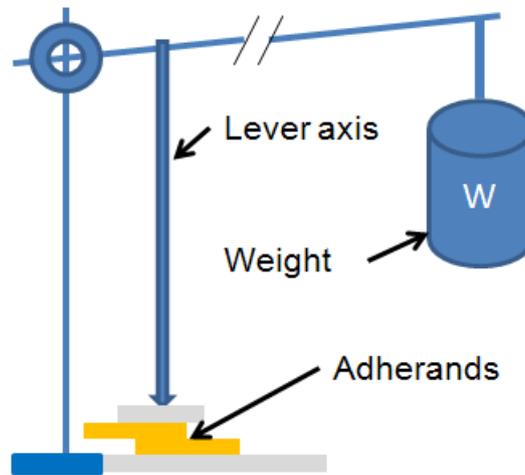


Figure 21. Schematic of the home built lever setup.

Instrumentation

Mechanical testing. Tensile and lapshear tests were run on an Instron Universal Testing Machine (model 5564). Tensile properties were measured according to ISO 527-1 [68]. The lapshear joint measurements were performed at a cross-head speed of $0.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ at room temperature. Two gauges of appropriate thickness (2% error maximum) made out of the same material as the adherand were stuck at the edges using Cyanolit glue, so that the adhered section and the 2 edges have the same thickness. With this care, the line of force is guaranteed to be aligned with the welded section. To get the best alignment of the grip axis with the joint section and prevent the joint from breaking from induced moments, the upper grip was not tightly screwed on the 2kN transducer but it positioned itself freely when closed. Then, the pneumatic grips were slowly closed until a 7bar pressure is reached.

Rheology. Stress relaxation experiments were conducted on an ARES G2 rheometer equipped with a rectangular torsion fixture at 160°C at 0.5% strain. This apparatus was used because of the high modulus of the matrix. The measured samples were of the same compositions as above but with no glass fibers.

The curing reaction has been recorded by an Anton-Paar MCR 501 equipped with a 50mm diameter plate-plate geometry.

Microscopy. Observations through a LEICA DMR DAS microscope in reflection and transmission have been made with a Leica 5x/0.12 PL Fluotar Objective.

Differential Scanning Calorimetry (DSC). DSC was performed on a TA Q1000 apparatus. 2 heating and 1 cooling cycles were recorded from 0 to 230°C at 10°C/min.

Thermogravimetric Analysis. TGA measurements were run on TG209 F1 Libra by Netzsch under 80% N₂ and 20% O₂ at a fixed temperature (160°C and 210°C).

Statistical Analysis Software. The statistical data analyses were performed using JMP 11.0 (S.A.S Institute Inc., Cary, NC, USA).

References

1. Nicolais, L., Meo M., and Milella E., *Composite materials: a vision for the future*. 2011: Springer.
2. Ageorges, C., Ye L., and Hou M., *Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites: a review*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2001. **32**(6): p. 839-857.
3. Rahmathullah, M.A.M. and Palmese G.R., *Crack-Healing Behavior of Epoxy-Amine Thermosets*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **113**(4): p. 2191-2201.
4. Matthews, F.L., Kilty P.F., and Godwin E.W., *A review of the strength of joints in fiber-reinforced plastics.1. Mechanically fastened joints*. *Composites*, 1982. **13**(1): p. 29-37.
5. Vinson, J.R., *Mechanical fastening of polymer composites*. *Polymer Engineering and Science*, 1989. **29**(19): p. 1332-1339.
6. Matthews, F.L., Kilty P.F., and Godwin E.W., *A review of the strength of joints in fiber-reinforced plastics. 2. Adhesively bonded joints*. *Composites*, 1982. **13**(1): p. 29-37.
7. Karachalios, E.F., Adams R.D., and da Silva L.F.M., *Single lap joints loaded in tension with ductile steel adherends*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013. **43**: p. 96-108.
8. Gent, A.N., *Adhesion and strength of viscoelastic solids. Is there a relationship between adhesion and bulk properties?* *Langmuir*, 1996. **12**(19): p. 4492-4496.
9. Goland, M. and Reissner E., *Stresses in cemented joints*. *Journal of Applied Mechanics*, 1944. **11**(March): p. 17.
10. Volkersen, O., *Die Nietkraftverteilung in Zubeanspruchten Nietverbindungen mit konstanten Loschongquerschnitten*. *Luftfahrtforschung*, 1938. **15**: p. 41.
11. de Bruyne, N.A., *The strength of glued joints*. *Aircraft Engineering*, 1944. **16**: p. 115.
12. Banea, M.D. and da Silva L.F.M., *Adhesively bonded joints in composite materials: an overview*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L-Journal of Materials-Design and Applications*, 2009. **223**(L1): p. 1-18.
13. da Costa Mattos, H.S., Monteiro A.H., and Palazzetti R., *Failure analysis of adhesively bonded joints in composite materials*. *Materials & Design*, 2012. **33**: p. 242-247.
14. da Costa Mattos, H.S., Sampaio E.M., and Monteiro A.H., *Static failure analysis of adhesive single lap joints*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2011. **31**(6): p. 446-454.

15. Hayes, S.A., Jones F.R., Marshiya K., and Zhang W., *A self-healing thermosetting composite material*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(4): p. 1116-1120.
16. Luo, X., Ou R., Eberly D.E., Singhal A., Viratyaporn W., and Mather P.T., *A Thermoplastic/Thermoset Blend Exhibiting Thermal Mending and Reversible Adhesion*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(3): p. 612-620.
17. Outwater, J.O. and Gerry D.J., *On fracture energy, rehealing velocity and refracture energy of cast epoxy resin*. Journal of Adhesion, 1969. **1**(OCT): p. 290-&.
18. Peterson, A.M., Kotthapalli H., Rahmathullah M.A.M., and Palmese G.R., *Investigation of interpenetrating polymer networks for self-healing applications*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(2): p. 330-336.
19. Yamaguchi, M., Ono S., and Terano M., *Self-repairing property of polymer network with dangling chains*. Materials Letters, 2007. **61**(6): p. 1396-1399.
20. Troughton, M.J., *Handbook of Plastics Joining: A Practical Guide*. 2nd ed, ed. M.J. Troughton. 2008, Norwich, NY.
21. Capelot, M., Unterlass M.M., Tournilhac F., and Leibler L., *Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition*. ACS Macro Letters, 2012. **1**(7): p. 789-792.
22. Montarnal, D., Capelot M., Tournilhac F., and Leibler L., *Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks*. Science, 2011. **334**(6058): p. 965-968.
23. Capelot, M., Montarnal D., Tournilhac F., and Leibler L., *Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(18): p. 7664-7667.
24. Lu, Y.-X., Tournilhac F., Leibler L., and Guan Z., *Making Insoluble Polymer Networks Malleable via Olefin Metathesis*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(20): p. 8424-8427.
25. Brutman, J.P., Delgado P.A., and Hillmyer M.A., *Poly lactide Vitrimers*. ACS Macro Letters, 2014. **3**(7): p. 607-610.
26. Canadell, J., Goossens H., and Klumperman B., *Self-Healing Materials Based on Disulfide Links*. Macromolecules, 2011. **44**(8): p. 2536-2541.
27. Pei, Z., Yang Y., Chen Q., Terentjev E.M., Wei Y., and Ji Y., *Mouldable liquid-crystalline elastomer actuators with exchangeable covalent bonds*. Nature Materials, 2014. **13**(1): p. 36-41.
28. Pepels, M., Filot I., Klumperman B., and Goossens H., *Self-healing systems based on disulfide-thiol exchange reactions*. Polymer Chemistry, 2013. **4**(18): p. 4955-4965.
29. Rekondo, A., Martin R., de Luzuriaga A.R., Cabañero G., Grande H.J., and Odriozola I., *Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis*. Materials Horizons, 2014. **1**(2): p. 237-240.

30. Zheng, P. and McCarthy T.J., *A Surprise from 1954: Siloxane Equilibration Is a Simple, Robust, and Obvious Polymer Self-Healing Mechanism*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(4): p. 2024-2027.
31. Amamoto, Y., Kamada J., Otsuka H., Takahara A., and Matyjaszewski K., *Repeatable Photoinduced Self-Healing of Covalently Cross-Linked Polymers through Reshuffling of Trithiocarbonate Units*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(7): p. 1660-1663.
32. Chen, X., Dam M.A., Ono K., Mal A., Shen H., Nutt S.R., Sheran K., and Wudl F., *A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material*. Science, 2002. **295**(5560): p. 1698-1702.
33. Fenoli, C.R., Wydra J.W., and Bowman C.N., *Controllable Reversible Addition-Fragmentation Termination Monomers for Advances in Photochemically Controlled Covalent Adaptable Networks*. Macromolecules, 2014. **47**(3): p. 907-915.
34. Scott, T.F., Schneider A.D., Cook W.D., and Bowman C.N., *Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers*. Science, 2005. **308**(5728): p. 1615-1617.
35. Skene, W.G. and Lehn J.-M.P., *Dynamers: Polyacylhydrazone reversible covalent polymers, component exchange, and constitutional diversity*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004. **101**(22): p. 8270-8275.
36. Smulders, M.M., Filot I.A., Leenders J.M., van der Schoot P., Palmans A.R., Schenning A.P., and Meijer E., *Tuning the extent of chiral amplification by temperature in a dynamic supramolecular polymer*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **132**(2): p. 611-619.
37. Stukalin, E.B., Cai L.-H., Kumar N.A., Leibler L., and Rubinstein M., *Self-Healing of Unentangled Polymer Networks with Reversible Bonds*. Macromolecules, 2013. **46**(18): p. 7525-7541.
38. Telitel, S., Amamoto Y., Poly J., Morlet-Savary F., Soppera O., Lalevée J., and Matyjaszewski K., *Introduction of self-healing properties into covalent polymer networks via the photodissociation of alkoxyamine junctions*. Polymer Chemistry, 2014. **5**(3): p. 921-930.
39. Ying, H., Zhang Y., and Cheng J., *Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers*. Nature Communications, 2014. **5**.
40. Nicolaÿ, R., Kamada J., Van Wassen A., and Matyjaszewski K., *Responsive gels based on a dynamic covalent trithiocarbonate cross-linker*. Macromolecules, 2010. **43**(9): p. 4355-4361.
41. Otera, J., *Transesterification*. Chemical Reviews, 1993. **93**(4): p. 1449-1470.
42. Fuller, K. and Tabor D. *The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids*. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1975: The Royal Society.
43. Gay, C. and Leibler L., *On stickiness*. Physics Today, 1999. **52**: p. 48-52.

44. Creton, C. and Leibler L., *How does tack depend on contact time and contact pressure*. J Polymer Sci B Polymer Phys, 1996. **34**: p. 545-554.
45. Greenwood, J. and Williamson J., *Contact of nominally flat surfaces*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1966. **295**(1442): p. 300-319.
46. Mallick, P.K., *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. 1993: CRC press.
47. Capelot, M., *Chimie de Polycondensation, Polymères supramoléculaires et Vitrimères*, in *Physique et Chimie des Matériaux*. 2013, Université Pierre et Marie Curie: Paris. p. 287.
48. Huntsman, *Hot curing epoxy system based on Araldite LY564/Aradur 917CH/Accelerator 960-1*. 2004.
49. da Silva, L.F.M., das Neves P.C., Adams R.D., Wang A., and Spelt J.K., *Analytical models of adhesively bonded joints-Part II: Comparative study*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009. **29**(3): p. 331-341.
50. ISO4587:2003, *Adhesives - Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assemblies*. 2003, AFNOR.
51. Pocius, A.V., *Adhesion and adhesives technology: an introduction*. 2012, Hanser Publications. p. 81.
52. Anres, P., Delaunay N., Vial J., and Gareil P., *A chemometric approach for the elucidation of the parameter impact in the hyphenation of field-enhanced sample injection and sweeping in capillary electrophoresis*. Electrophoresis, 2012. **33**(7): p. 1169-1181.
53. Sarazin, C., Delaunay N., Costanza C., Eudes V., Gareil P., and Vial J., *On the use of response surface strategy to elucidate the electrophoretic migration of carbohydrates and optimize their separation*. Journal of Separation Science, 2012. **35**(10-11): p. 1351-1358.
54. Vial, J. and Jardy A., *Use of experimental designs to evaluate the ruggedness of a quantitative HPLC method*. Analysis, 1998. **26**(1): p. 15-24.
55. Box, G.E.P., Hunter W.G., and Hunter J.S., *Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*. 1978: New York.
56. Daniel, C., *Applications of Statistics to Industrial Experimentation*. 1976, New York: Wiley.
57. Goupy, J., *La méthode des plans d'expérience*. 1988, Paris: Dunod.
58. Grize, Y.L., *A review of robust process design approaches*. Journal of Chemometry, 1995(9): p. 239-262.

59. Massart, D.L., Vandeginste B.G.M., Buydens L.M.C., De Jong S., Lewi P.J., and Smeyers-Verbeke J., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, in *Data Handling in Science and Technology*. 1998, Elsevier.
60. Morgan, E., *Chemometrics: Experimental Design*. 1991, Chichester: Wiley.
61. Morgan, E., Burton K.W., and Church P.A., *Practical exploratory experimental designs*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1989(5): p. 283-302.
62. Kendall, K., *Crack-propagation in lap shear joints*. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 1975. **8**(5): p. 512-522.
63. Kendall, K., *Cracking of short lap joints*. *Journal of Adhesion*, 1975. **7**(2): p. 137-140.
64. Kendall, K., *Molecular adhesion and its applications*. 2001: Springer.
65. Wiederhorn, S.M., *Fracture surface energy of glass*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1969. **52**(2): p. 99-&.
66. Denissen, W., Rivero G., Nicolay R., Leibler L., Winne J.M., and Du Prez F.E., *Vinylogous Urethane Vitrimers*. *Advanced Functional Materials*, 2015.
67. Yang, Y., Pei Z., Zhang X., Tao L., Wei Y., and Ji Y., *Carbon nanotube-vitrimer composite for facile and efficient photo-welding of epoxy*. *Chemical Science*, 2014. **5**(9): p. 3486-3492.
68. ISO527-1, *Plastics: Determination of tensile properties*. 2012, AFNOR.

CHAPITRE 4 : Les vitrimères ont plus d'un tour dans leurs échanges : bilames et actuateurs vitrimères

Avant propos

Nous avons présenté dans le chapitre 3 un matériau composite constitué d'une matrice vitrimère de formulation adaptée à la technique RTM et d'un renfort de fibres de verre (fibres longues). Nous avons décrit un matériau aux propriétés mécaniques et thermiques comparables à celles de matériaux composites à matrice époxy classiques. Nous avons montré qu'il est possible de tirer parti des réactions de transestérification (réactions d'échanges) pour réaliser des joints sans adhésifs grâce à une soudure autogène qui revient à fusionner chimiquement deux réseaux polymère.

Dans ce chapitre, nous nous interrogeons sur une autre application envisageable pour les matériaux vitrimères grâce aux propriétés uniques et inhabituelles de cette nouvelle classe de polymères décrites dans le chapitre 1 : insolubilité, relaxation des contraintes, variation de la viscosité selon une loi d'Arrhénius. Grâce aux réactions de transestérification, le groupe du Pr. Leibler [1-4] a montré le façonnage, le recyclage/réparation et l'assemblage de ces matériaux réticulés qui peuvent ouvrir la voie vers des actuateurs vitrimères. Nous explorons ici la possibilité de réaliser un actuateur à partir de vitrimères. Pour cela, nous commençons par réaliser un bilame en fusionnant deux réseaux vitrimères de propriétés mécaniques différentes mais dont la chimie a été choisie de façon à permettre l'établissement de liaisons chimiques à l'interface. Puis, nous étudions les variations de forme de ce bilame sous l'effet de la chaleur ou de vapeurs de solvant.

Sommaire

Avant propos	127
1. Composite vitrimère : Assemblage vitrimère dur/mou	129
2. Actuateurs thermiques.....	130
2.1 Bilames métalliques	130
2.2 Théorie de courbure des bilames.....	131
2.3 Bilame en porte à faux	133
3. Vers des actuateurs vitrimères.....	133
3.1 Bilames polymères	133
3.2 Bilames vitrimères.....	134
3.3 Comportement d'un bilame vitrimère en température	135
3.3.1 Configuration horizontale du bilame vitrimère	136
3.3.1.1 Rôle de la Tg.....	136
3.3.1.2 Rôle de la gravité	137
3.3.1.3 Configuration MS : vitrimère mou est la lame supérieure	138
3.3.1.4 Configuration MI : vitrimère mou est la lame inférieure	139
3.3.1.5 Comparaison des deux configurations et interprétation	141
3.3.2 Configuration verticale du bilame vitrimère	142
3.3.2.1 Actuateur frustré	142
3.3.2.2 Vers un actuateur à mémoire ?	145
3.4 Comportement d'un bilame vitrimère en solvant.....	146
3.4.1 Actuateurs polymères sous différents stimulus autres que thermique	146
3.4.2 Actuateur vitrimère réversible en solvant	147
4. Conclusions	149
Partie expérimentale.....	151
Références	153

1. Composite vitrimère : Assemblage vitrimère dur/mou

Dans le chapitre 1, on a rappelé les travaux du laboratoire sur les vitrimères net notamment la thèse de M. Capelot [2] dans laquelle il est montré qu'une soudure autogène entre deux adhérents vitrimères, soit une adhésion sans adhésif, est possible grâce aux échanges de transestérification. Ce phénomène a été généralisé et étudié dans le chapitre 3 au sujet de matériaux composites. Les réseaux vitrimères « mous » et « durs » ne diffèrent que par la nature du porteur des fonctions carbonyles : acides gras (Pripol 1040) et anhydride d'acide (anhydride glutarique) respectivement. La réaction d'échange dans l'un et l'autre réseau étant la transestérification, il est envisagé ici de faire des soudures hétérogènes sans adhésif d'un vitrimère « mou » sur un vitrimère « dur ». La Figure 1 illustre ce principe. En mettant en contact le réseau époxy-acide (dessus) avec un réseau époxy-anhydride (dessous) (Figure 1a)), les réactions d'échange sont susceptibles de former des liens covalents à l'interface (Figure 1b)).

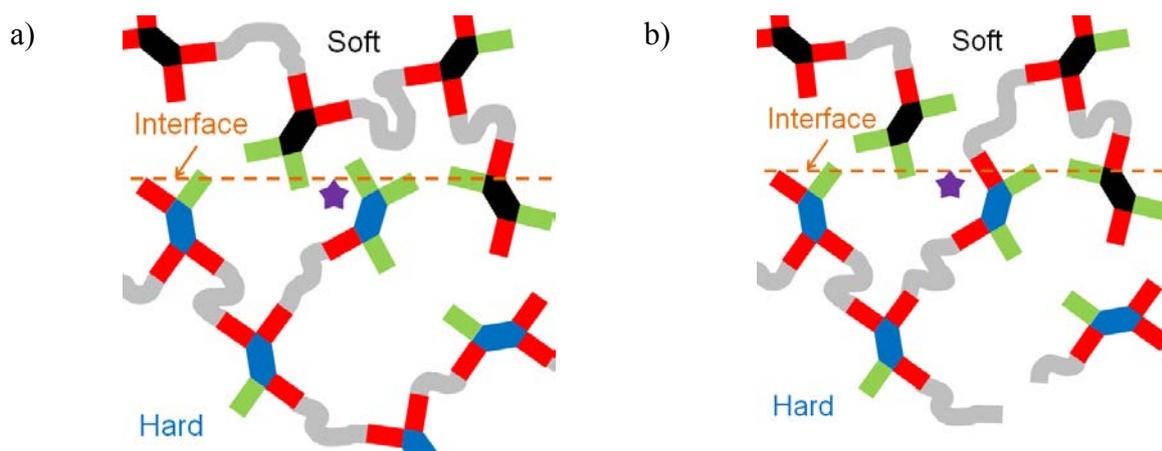


Figure 1. Un vitrimère « mou » est en contact avec un vitrimère « dur » (noir : squelette du pripol1040; bleu: squelette de l'anhydride glutarique ouvert; vert: groupes hydroxy; rouge: groupes ester; gris: squelette du DGEBA). Sous un stimulus thermique, une réaction de transestérification crée un lien covalent entre les deux réseaux (passage de a) à b)).

La soudure sans adhésif est réalisée sur deux languettes de vitrimère « mou » au dessus et en dessous d'une languette de vitrimère « dur » afin d'en pouvoir mesurer l'énergie d'adhésion par pelage dans l'esprit de la norme ISO11339 [5] sur les essais de pelage en T. Elles ont été collées ensemble à 200°C sous vide pendant trois heures (soit un temps supérieur à cinq fois le temps de relaxation caractéristique τ de chacun des deux réseaux) en imposant une déformation de 5% de l'épaisseur totale. L'assemblage tri-couche résultant, soudant une

bande de vitrimère « dur » entre deux bandes de vitrimères « mous » est représenté dans la Figure 2a). La courbe de traction à 2mm/min d'assemblage est visible sur la Figure 2b). La charge moyenne de pelage est de 4.7N.

Chang et Ghent [6] évalue le travail d'adhésion dans une configuration de pelage en T selon l'équation (1). Ainsi, l'assemblage mou-dur-mou présente un travail de pelage d'environ 1000J/m².

$$G = 2 \frac{F}{W} \quad (1)$$

Avec G le travail d'adhésion en J/m² ; F en N, la force de pelage et W en m, la largeur de l'échantillon

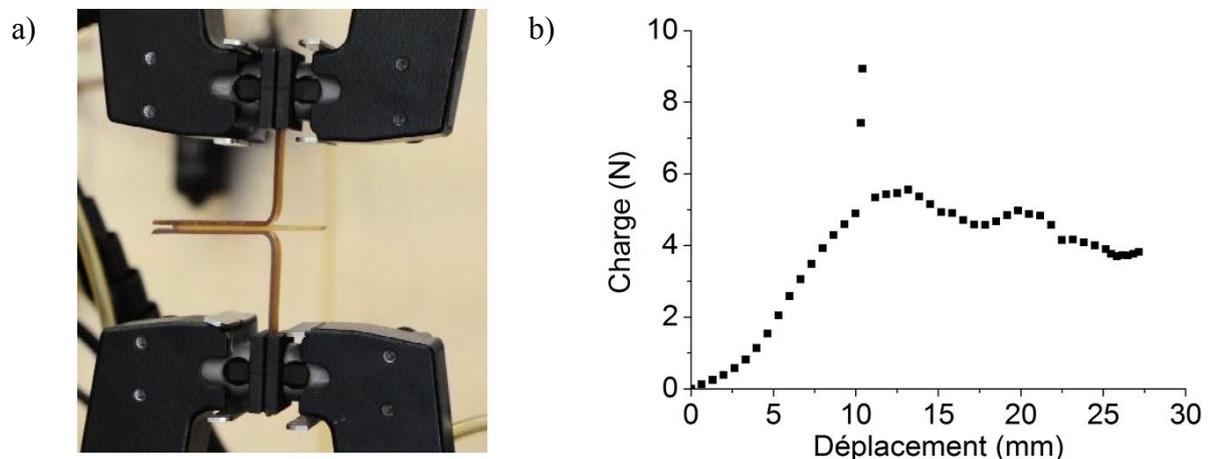


Figure 2. a) Photographie du test de pelage en T d'un double collage de réseaux vitrimères mou/dur/mou ; b) Courbe de traction de l'assemblage photographié en a).

2. Actuateurs thermiques

2.1 Bilames métalliques

La dilatation des métaux avec la température est un phénomène réversible bien connu. Chauffé le métal se dilate. Refroidi, il se contracte. Chaque métal a un coefficient de dilatation thermique α qui s'exprime en K⁻¹ qui relie la variation de volume dV en fonction de la variation de température dT selon la relation (2). α dépend faiblement de la température. Les contraintes générées par la dilatation thermique peuvent être très grandes. Dans le cas de l'acier, elles s'évaluent à 2MPa.K⁻¹ [7].

$$\frac{dV}{V_0} = \alpha dT \quad (2)$$

Cette propriété et le travail mécanique qui peut en résulter sont exploités en particulier dans les bilames qui joignent deux matériaux A et B aux coefficients de dilatation thermique différents, comme schématisé dans la Figure 3. Si α_A est plus grand que α_B , la lame A a son expansion empêchée par la lame B provoquant la courbure de l'ensemble AB. On appelle la lame A, la lame active. Dans le cas des métaux, les lames actives des premiers bilames étaient généralement faites d'un alliage de nickel, fer, manganèse et chrome. La lame B est qualifiée de passive et était généralement faite d'Invar, un alliage fer-nickel à 36%Ni. Les bilames étaient utilisés comme premiers thermomètres. On les retrouve aujourd'hui comme disjoncteurs et thermostat dans les bouilloires, les fers à repasser, les réfrigérateurs... sous des formes extrêmement variées (linéaire, hélicoïdal...) [7, 8].

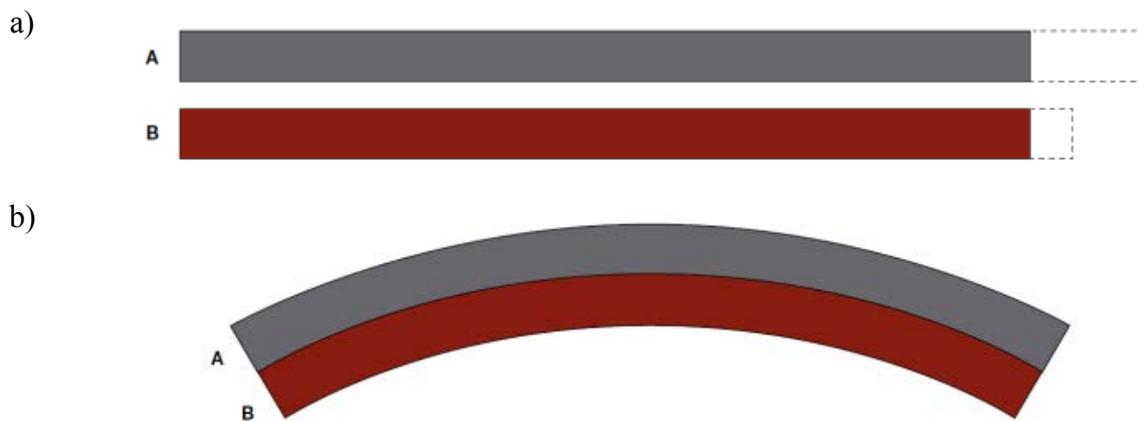


Figure 3. Chauffé à la température T, le bilame se déforme et adopte un rayon de courbure RT, d'où un passage de la configuration plate a) à courbée b). D'après [8].

Plus récemment, le nitinol, alliage de Nickel et Titane à mémoire de forme sous stimulus thermique (souvent provoqué par courant électrique), peut aussi avoir un rôle d'actuateur alors qu'il est mono-matériau. Il a trouvé beaucoup d'applications notamment biologiques et médicales comme muscles artificiels (dentisteries, stents, orthopédie...) [9-12].

2.2 Théorie de courbure des bilames

La courbure d'un actuateur thermique peut se calculer théoriquement selon les équations de Timoshenko [13]. Pour un ensemble bimétallique schématisé dans la Figure 3b),

d'épaisseur totale s , uniformément chauffé à la température T , le rayon de courbure R_T peut s'écrire selon (3):

$$\frac{1}{R_T} - \frac{1}{R_0} = \frac{6(\alpha_A - \alpha_B)(1+m)^2}{\left(3(1+m)^2 + (1+mn)\left(m^2 + \frac{1}{mn}\right)\right)} \frac{T - T_0}{s} \quad (3)$$

Avec T_0 , une température de référence pour laquelle le bilame a un rayon de courbure R_0 ; α_A et α_B , les coefficients de dilatation thermique des lames A et B respectivement; m , le rapport des épaisseurs des lames: $\frac{s_B}{s_A}$; n , le rapport des modules élastiques des lames: $\frac{E_B}{E_A}$.

On peut aussi écrire (3) plus simplement:

$$\frac{1}{R_T} - \frac{1}{R_0} = K \frac{(\alpha_A - \alpha_B)(T - T_0)}{s} \quad (4)$$

La Figure 4 présente les variations du facteur K dans l'équation (4). On constate que K vaut au maximum 1.5. Ce maximum est notamment obtenu dans le cas particulier où les lames sont de même module ($n=1$) et de même épaisseur ($m=1$). Dans le cas contraire, il existe pour toute valeur de $n = E_B/E_A$ un rapport d'épaisseur m optimal.

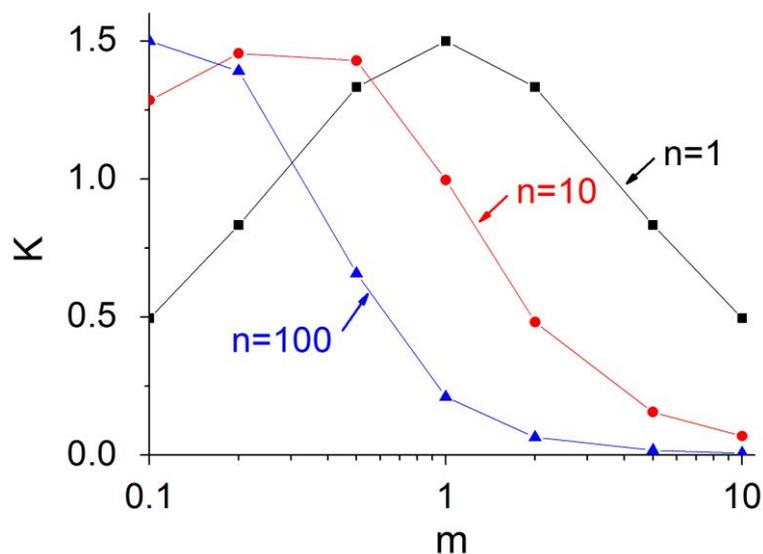


Figure 4. Evolution des valeurs de K en fonction de m (rapport des épaisseurs des lames) pour trois valeurs de n (rapport des modules des lames)

2.3 Bilame en porte à faux

Dans le cas où les lames sont de même épaisseur ($m=1$) et de même module ($n=1$) et qu'à la température de référence T_0 le bilame est plat ($R_0=\infty$), l'équation (3) se simplifie alors selon (5):

$$\frac{1}{R_T} = \frac{3(\alpha_A - \alpha_B) T - T_0}{2s} \quad (5)$$

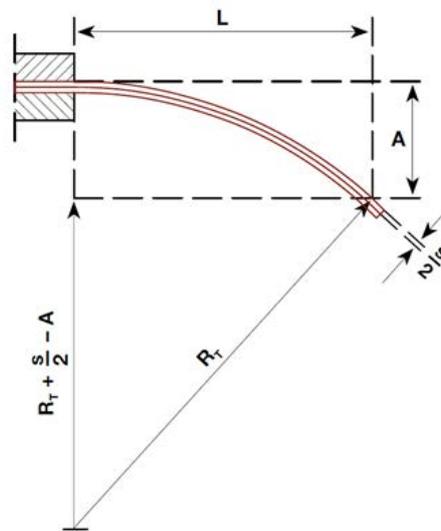


Figure 5. Schéma d'un bilame en porte-à-faux courbé.

Pour un bilame en porte à faux, i.e. fixé à l'une de ses extrémités comme dans la Figure 5, l'équation qui prédit la déflexion A en fonction de la température s'écrit alors selon (6):

$$A = \frac{3(\alpha_A - \alpha_B) T - T_0}{4s} L^2 \quad (6)$$

3. Vers des actuateurs vitrimères

3.1 Bilames polymères

Le changement de volume différentiel d'un bilame en réponse à un stimulus thermique créant de l'énergie mécanique a aussi été exploité pour des hydrogels. En 1985, Hu et al. ont été les premiers à en réaliser [14]. Alors que les variations de volume sont relativement faibles

pour les matériaux inorganiques, les gels peuvent subir des variations de volume d'un facteur 10 qui permettent d'aboutir à des véritables interrupteurs avec des positions ouvert/fermé. Ionov et al. ont ainsi réalisé un système d'encapsulation de particules qui sont relâchées grâce à un stimulus thermique [15, 16].

Il est connu qu'un réseau polymère chimiquement réticulé a un coefficient de dilatation thermique α plus faible qu'un polymère équivalent non réticulé. A fortiori, plus le réseau réticulé sera « serré » (augmentation du nombre de points de réticulation, diminution de la taille ou des mouvements de la chaîne polymère), plus α sera faible. L'association de deux polymères de réseaux à flexibilité différente permet d'utiliser avantageusement leur coefficient de dilatation thermique et de créer un bilame.

3.2 Bilames vitrimères

Le bilame vitrimère combine deux réseaux de flexibilité différente. En effet, l'anhydride d'acide utilisé dans le vitrimère « dur » schématisé dans la Figure 6a), rigidifie le réseau car la chaîne alkyle entre deux fonctions carbonyle est courte. Elle ne comporte que trois carbones comparée à celle du Pripol 1040 (Figure 6b)) qui comporte entre 16 et 18 carbones.

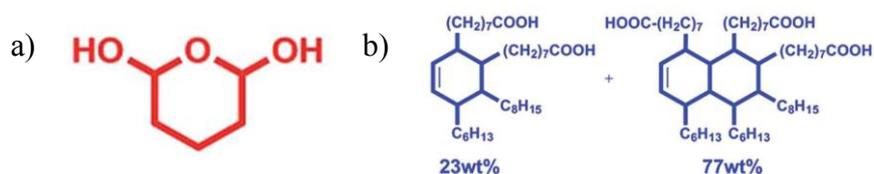


Figure 6. Formule chimique de a) l'anhydride glutarique ; b) Pripol 1040.

Les expériences de dilatation thermiques réalisées pour le réseau vitrimère « mou » époxy-acide et le réseau vitrimère « dur » époxy-anhydride sont présentées dans la Figure 7a) et Figure 7b) respectivement. On mesure ainsi un coefficient de dilatation thermique de $250.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le vitrimère « mou » et de $200.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le vitrimère « dur ». Ces résultats sont en accord avec la flexibilité du réseau et leurs propriétés mécaniques, le « dur » ayant un module élastique plus grand que le « mou » quelle que soit la température.

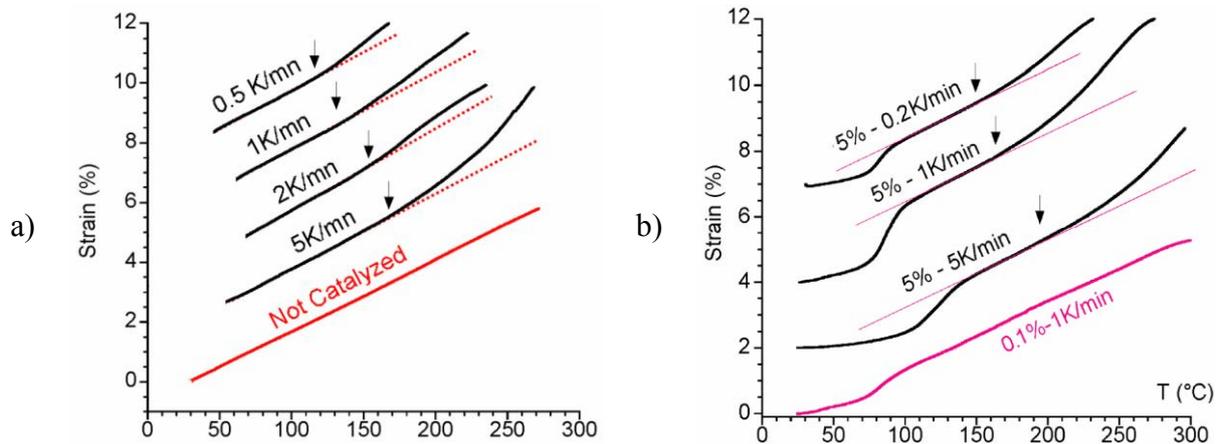


Figure 7. Expansion thermique à différentes vitesses de chauffage a) pour un réseau époxy-acide catalysé à 20% en $Zn(OAc)_2$ (lignes noires) et non catalysé (ligne rouge); b) pour un réseau époxy-anhydride catalysé à 5% en $Zn(Acac)_2$ (lignes noires) ou catalysé à 0.1% (ligne rouge). D'après [1].

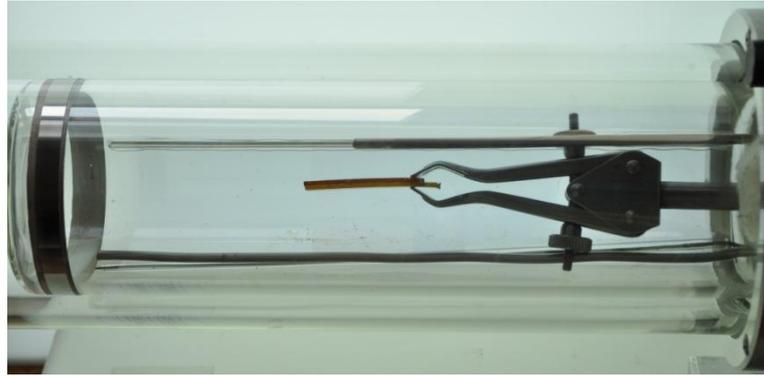
Le collage sans adhésif d'un vitrimère « mou » sur un vitrimère « dur », réalisé dans la première partie de ce chapitre, grâce aux réactions d'échanges entre les deux réseaux permet de réaliser un bilame comme les bilames métalliques.

3.3 Comportement d'un bilame vitrimère en température

L'exploitation de la différence $\Delta\alpha$ des coefficients de dilatation thermique des deux réseaux collés fait l'objet des expériences suivantes. Dans une enceinte chauffée sous atmosphère inerte (flux d'azote), un bilame entièrement vitrimère dont les lames ont été fusionnées par échanges chimiques est placé en porte à faux horizontalement. Le montage est photographié dans la Figure 8 d'une vue de côté.

L'expérience a été faite lorsque le vitrimère « mou » est sur la partie supérieure du bilame (Figure 8a)), appelée expérience MS ou sur la partie inférieure (Figure 8b)), expérience désignée par MI. α_{mou} étant plus grand que α_{dur} , la théorie de Timoshenko développée précédemment prédit que le vitrimère « mou » est à l'extérieur de la courbure quelque soit la configuration et une déflexion A identique dans les deux cas car le phénomène est supposé être réversible.

a)



b)



Figure 8. Un bilame est placé en porte à faux (single cantilever) maintenu par une pince au sein d'une enceinte à atmosphère inerte à température contrôlée. Vue de côté du montage. a) expérience MS : le vitrimère « mou » est au-dessus ; b) expérience MI, le vitrimère « mou » est en-dessous.

3.3.1 Configuration horizontale du bilame vitrimère

3.3.1.1 Rôle de la T_g

La Figure 9 présente l'évolution du module élastique en fonction de la température des réseaux vitrimères présentés au chapitre 1. Le réseau époxy acide a une transition vitreuse d'environ 10°C et le réseau époxy anhydride possède un T_g d'environ 80°C .

L'existence d'une température de transition vitreuse T_g dans le cas des polymères est à considérer pour l'actuation des bilames. A fortiori, l'association de deux polymères dont la flexibilité des chaînes est significativement différente, implique l'occurrence de deux transitions distinctes comme dans le cas présenté.

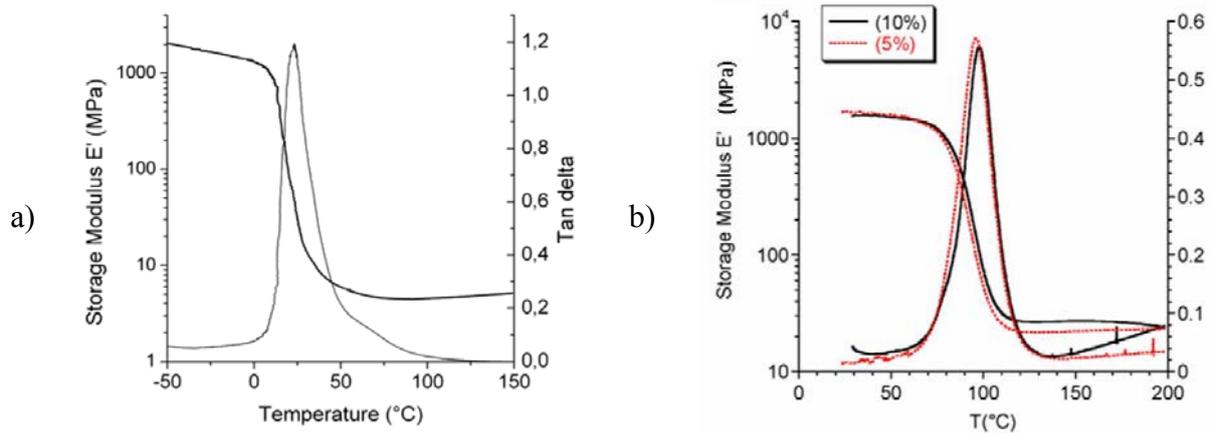


Figure 9. Courbes DMA (1Hz, 3°C/min) : a) réseau époxy/acide avec 5% de Zn(Oac)2 ; b) réseau époxy/anhydride pour 5 et 10mol% de Zn(Acac)2.

Une remarque s'impose tout de suite : comme le rapport des deux modules élastiques change énormément avec la température alors que le rapport des épaisseurs varie très peu, le préfacteur K dans la formule (4) ne peut pas avoir sa valeur optimale ($K=1.5$) à toute température. En revanche, on voit qu'il est possible d'optimiser le bilame pour une gamme de températures. Par exemple, dans le cas qui nous intéresse, les valeurs de E' au plateau sont de $E'_{\text{mou}}=5\text{MPa}$ pour le mou et $E'_{\text{dur}}=30\text{MPa}$ pour le dur, soit $n=6$. On trouve que $K=K_{\text{max}}=1.5$ pour $m=0.43$ soit la lame molle 2.4 fois plus épaisse que la lame dure.

Ainsi ce rapport d'épaisseur permettra d'obtenir un effet maximum dans la gamme de températures au dessus des deux T_g des lames.

3.3.1.2 Rôle de la gravité

Alors que le module des métaux évolue peu avec la température et que les effets de la gravité ne sont pas pris en compte dans le modèle de Timoshenko, on peut anticiper avec des modules aussi faibles à haute température que l'effet de la gravité sur un bilame polymère risque de ne pas être négligeable devant les effets thermiques. La déflexion A_p sous l'effet du propre poids du bilame peut être calculée grâce à la théorie des poutres. En effet, le déplacement A_p au bout d'une poutre encastree de hauteur h , de largeur b et de longueur L sous l'effet d'une charge P est défini par la relation (7).

$$A_g = \frac{-PL^3}{3EI} \quad (7)$$

Avec E , le module élastique de la poutre et I le moment d'inertie de la poutre qui se calcule selon (8).

$$I = \frac{bh^3}{12} \quad (8)$$

Il est possible, en connaissant les modules respectifs des deux lames, d'évaluer le module du bilame grâce à la théorie des mélanges souvent utilisée comme modèle simple pour calculer le module de matériaux composite. La relation est écrite dans l'équation (9).

$$E_{tot} = fE_1 + (1 - f)E_2 \quad (9)$$

Avec E_{tot} , le module élastique du bilame, E_i le module élastique de la lame i et f la fraction volumique de la lame 1.

Pour des raisons de contraintes techniques, nous avons réalisé des bilames où l'épaisseur et le volume des deux lames sont égaux. On calcule pour un bilame à 50vol.% « mou » en utilisant les modules mesurés par DMA sur la Figure 9:

$$E_{tot}(160^\circ\text{C})=17.5\text{MPa et } E_{tot}(30^\circ\text{C})=770\text{MPa.}$$

En utilisant (9), (7) et (8), on peut ainsi déterminer A_g la déflexion imputable au propre poids du bilame à 30°C et 160°C .

$$A_g(30^\circ\text{C})=0.005\text{mm et } A_g(120^\circ\text{C})=0.21\text{mm.}$$

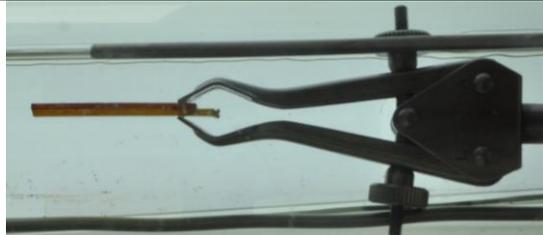
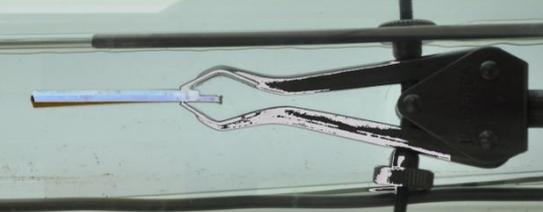
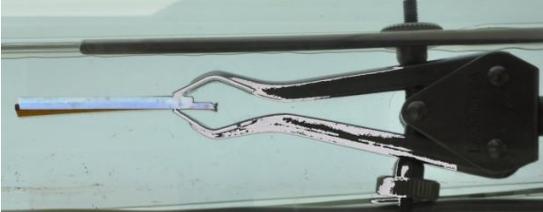
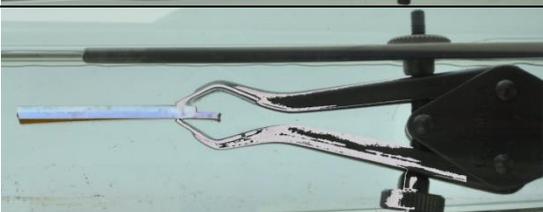
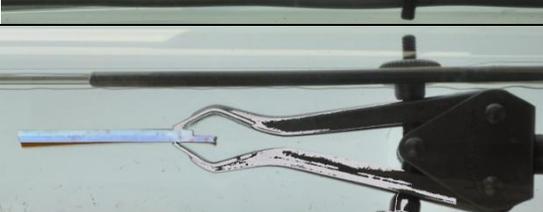
L'effet de la gravité est donc négligeable à température ambiante (i.e au dessus de la $T_{g,mou}$ du vitrimère mou mais en dessous de celle du vitrimère dur $T_{g,dur}$) car le module du vitrimère dur est de l'ordre du GPa mais devient important pour une température au-delà des deux T_g du bilame car leur module élastique s'écroule à 30 et 5MPa pour le vitrimère dur et mou respectivement. Pour atteindre une valeur comparable à $A_g(120^\circ\text{C})$ par stimulus thermique dans le cas des vitrimère, on peut utiliser (6) et calculer qu'il faut appliquer $\Delta T=18^\circ\text{C}$ par rapport à la température de référence T_0 .

3.3.1.3 Configuration MS : vitrimère mou est la lame supérieure

Les photographies dans le Tableau 1 correspondent à l'expérience MS. On observe l'évolution du bilame en fonction de la température. Les images superposent l'échantillon à la température de référence $T_0=30^\circ\text{C}$ en négatif avec l'échantillon à la température T . La

déflexion A entre les deux, mesurée par analyse des images, y est indiquée. La déflexion est comptée positivement lorsque la lame de plus grand coefficient de dilatation est à l'extérieur de la courbure.

Tableau 1. Configuration MS : le vitrimère mou est la lame supérieure du bilame. Comparaison de la courbure des échantillons à différentes températures T lors du chauffage ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ou du refroidissement ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) et mesure de la déflexion A (par analyse d'image) par rapport à l'échantillon à la température de référence $T_0=30^{\circ}\text{C}$ (superposée en bleu clair). $A>0$ correspond à une déflexion vers le bas.

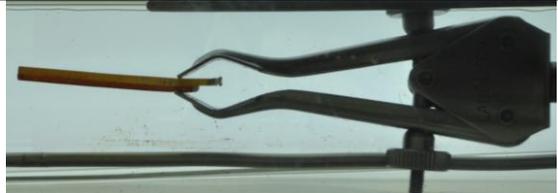
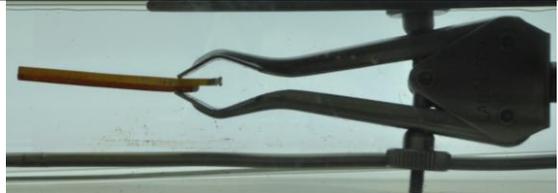
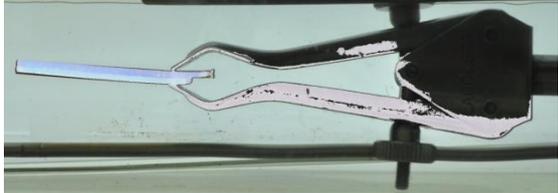
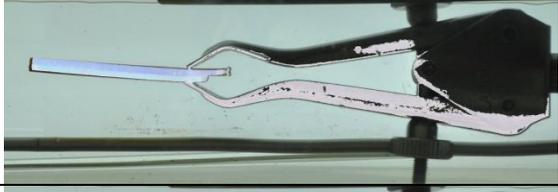
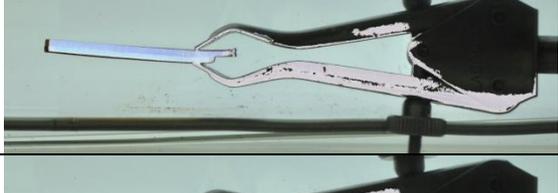
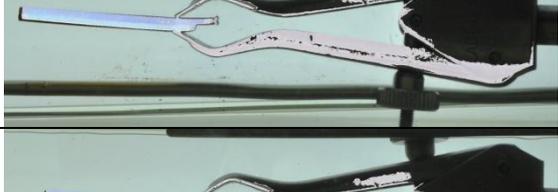
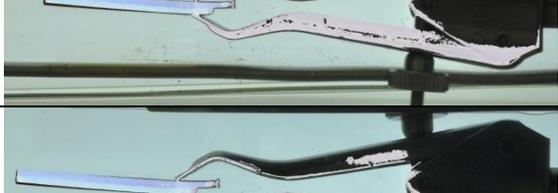
Période	T		$A_{\text{mesurée}}$
Référence	30°C		-
Chauffage	80°C		1.0mm
	120°C		1.4mm
Refroidissement	80°C		1.0mm
	30°C		0.9mm

3.3.1.4 Configuration MI : vitrimère mou est la lame inférieure

La même expérience est réalisée avec l'échantillon retourné: c'est l'expérience MI. Le vitrimère « mou » constitue désormais la lame inférieure du bilame vitrimère. Le Tableau 2

montre les photographies qui superposent l'échantillon à température T avec l'échantillon à la température de référence $T_0=30^\circ\text{C}$ en négatif. On observe l'évolution du bilame en fonction de la température.

Tableau 2. Configuration MI : le vitrimère mou est la lame inférieure du bilame. Comparaison de la courbure des échantillons à différentes températures T lors du chauffage ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) ou du refroidissement ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) et mesure de la déflexion A (par analyse d'image) par rapport à l'échantillon à la température de référence $T_0=30^\circ\text{C}$ (superposée en bleu clair). $A>0$ correspond à une déflexion vers le bas.

Période	T		$A_{\text{mesurée}}$
Référence	30°C		-
Chauffage	80°C		-0.3mm
	120°C		-0.2mm
	180°C		-0.1mm
Refroidissement	120°C		-0.3mm
	80°C		-0.4mm
	30°C		-0.4mm

3.3.1.5 Comparaison des deux configurations et interprétation

La déflexion observée au Tableau 1 (cas MS) est positive et montre que la lame molle est bien à l'extérieur de la courbure du bilame. En revanche, la déflexion observée au Tableau 2 (cas MI) est négative et contredit à première vue la formule de Timoshenko puisque la lame molle n'est pas à l'extérieur de la courbure. On remarque tout d'abord que les valeurs absolues de déflexion mesurées sont très différentes pour cette configuration comparée à la précédente. Dans le cas MI, le bilame s'oppose à la gravité et dans le cas MS, sa courbure va dans le sens de la gravité. Le rôle de la gravité a ainsi été confirmé lorsque le bilame est présenté dans la configuration de la Figure 8.

Alors que la déflexion A augmente lors du chauffage dans le cas MS, on observe dans le cas MI que A qui est négatif diminue en valeur absolue avec l'augmentation de la température. Donc algébriquement, la valeur de A augmente avec la température dans les deux cas, conformément à la théorie. C'est donc cohérent avec les prédictions car le bilame se « redresse » avec le matériau de coefficient de dilatation le plus élevé (vitrimère « mou ») à l'extérieur de la courbure et s'ajoute ou se retranche à l'affaissement dû au poids de l'échantillon.

Alors que le module élastique des polymères au passage de la transition vitreuse varie de plusieurs ordres de grandeurs, ce n'est pas le cas des métaux. Ainsi, un bilame métallique se comportera de manière identique, sur une large gamme de température et dans le limite où la gravité est négligeable et la déflexion A est prédite par l'équation (6). Dans le cas présenté des vitrimères, le module élastique des polymères s'est affaibli avec la température et l'influence de la gravité n'est plus négligeable. Lorsque le vitrimère « mou » est dessous, on observe un faible redressement du bilame vitrimère lorsqu'il est chauffé.

A 180°C, le travail de la force développé par la dilatation thermique est presque exactement équivalent à celui de la gravité qui ne peut donc plus être négligée. Alors que chacune des lames du bilame prise séparément fléchirait, l'assemblage permet de manière notable d'empêcher la déformation à haute température.

Sur la base de ces observations, on peut déjà empiriquement conclure que dans le cas MS, la déflexion est plus grande et la réversibilité faible ; dans le cas MI : la déflexion est

faible et peut être vue comme un moyen efficace de contrer l'affaissement dû à la gravité puisque la réversibilité est plus grande que dans le cas précédent.

3.3.2 Configuration verticale du bilame vitrimère

3.3.2.1 Actuateur frustré

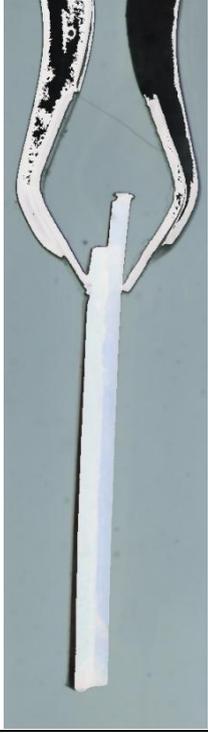
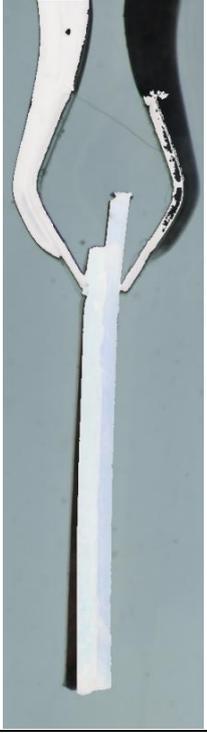
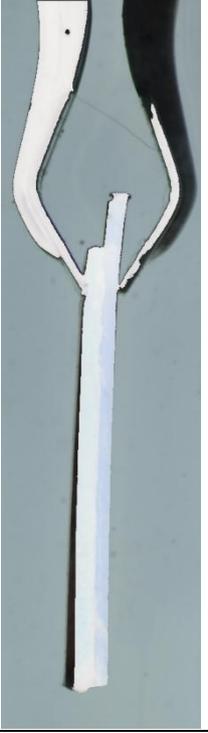
L'expérience est ici renouvelée mais en plaçant le bilame à la verticale selon les photographies du Tableau 3. Chaque photographie superpose l'échantillon à la température T en négatif sur l'échantillon à l'équilibre initial à la température de référence $T_0=30^\circ\text{C}$. Comme précédemment, la déflexion A entre les deux bilames ainsi superposés est mesurée. La longueur du porte-à-faux est de 29mm. Les deux lames ont une épaisseur de 1.4 mm soit une épaisseur totale s dans l'équation (6) de 2.8mm. En inversant la hauteur h et la largeur b dans la relation (7), le propre poids de l'échantillon n'a plus d'effet sur sa courbure. Dans ce cas, on s'affranchit donc de la gravité.

On remarque tout d'abord que le sens de courbure est conforme à la théorie : le matériau de coefficient de dilatation le plus élevé (vitrimère « mou ») est à l'extérieur de la courbure.

Le Tableau 3 compare les déflexions mesurées aux valeurs prévues par la formule de Timoshenko. En utilisant les valeurs de dilatation thermique mesurées grâce à la Figure 7, on trouve un excellent accord entre la prédiction et l'expérience lors du chauffage à $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Les déflexions mesurées lors du refroidissement ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) sont en revanche différentes des valeurs calculées théoriquement. Lors du retour à 30°C , le négatif de l'échantillon ne recouvre pas la photographie de l'échantillon initiale. On mesure $A=0.7\text{mm}$ alors que la déflexion théorique est de 0mm puisque $\Delta T=0$. Lors du retour à 80°C , on mesure une déflexion par rapport à la position de référence de 0.8mm alors que la déflexion théorique est identique à celle calculée pour la période de chauffage, soit 0.6mm. L'actuation observée du bilame n'est donc pas réversible, même en absence de gravité.

A cela deux explications peuvent être avancées : d'une part, la nature vitrimère des matériaux qui offre la faculté de relaxer les contraintes et donc d'épouser une nouvelle forme, d'autre part l'existence des transitions vitreuses capables de stocker une déformation.

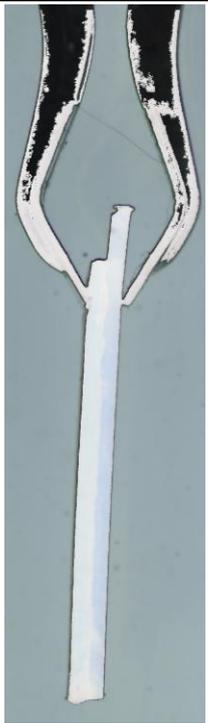
Tableau 3. Comparaison de la courbure des échantillons à différentes températures T lors du chauffage (5°C/min) ou du refroidissement (5°C/min) et mesure de la déflexion A (par analyse d'image) par rapport à l'échantillon à la température de référence T0=30°C. L'image à la température T est en négatif. Le vitrimère mou est la lame à gauche du bilame.

T	Chauffage			Refroidissement	
	30°C	80°C	130°C	80°C	30°C
					
<i>A_{mesurée}</i>	0	0.6mm	1.0mm	0.8mm	0.7mm
<i>A_{calculée}</i>	0	0.6mm	1.1mm	0.6mm	0mm

L'influence du passage des différentes T_g était suspectée être un frein à l'actuation réversible du bilame. Ces observations le confirment ainsi que celle du Tableau 4 qui montre l'absence de courbure lors du chauffage à 50°C alors que le déplacement de la pointe du bilame prédit par la théorie est de 0,22mm. T=50°C est au dessus de la T_{g,mou} du vitrimère mou mais en dessous de la T_{g,dur} du vitrimère dur qui conserve un module élevé de 1.5GPa et empêche la dilatation de la lame molle et donc la courbure du bilame. La lame molle est donc sous compression uniforme comme représenté dans le schéma de la Figure 10b) alors qu'initialement, le bilame est à l'équilibre et exempt de toute contrainte interne (Figure 10a)).

A $T=80^{\circ}\text{C}$, le passage de la T_g du vitrimère dur s'effectue entraînant ainsi la chute brutale de son module élastique. La dilatation de la lame molle n'est plus empêchée et le bilame se courbe selon la théorie de Timoshenko. De même au-delà de la T_g , la correspondance entre les mesures et les prédictions est excellente (Figure 10c)).

Tableau 4. Comparaison de la courbure du bilame à 50°C par rapport à l'échantillon à la température de référence $T_0=30^{\circ}\text{C}$ et mesure de la déflexion A (par analyse d'image).

T	Chauffage	
	30°C	50°C
		
$A_{mesurée}$	0	0
$A_{calculée}$	0	0.22

Au refroidissement, le franchissement retour de la $T_{g,dur}$ du vitrimère dur stocke la déformation du bilame (Figure 10d)). Les contraintes que la dilatation de la lame molle a imposées à la lame dure sont figées au sein de cette dernière. Il n'y a donc pas besoin d'invoquer ici la nature vitrimère du matériau pour expliquer la non réversibilité : la vitesse de refroidissement est trop grande et la température trop faible pour assurer la relaxation totale des contraintes grâce aux réactions d'échange possibles dans les réseaux vitrimères. En revanche, un séjour prolongé à haute température (pendant une durée sensiblement supérieure au temps de relaxation τ (cf. chapitre 1)) peut lui aussi entraîner des déformations irréversibles du système (3.3.2.2). La lame dure empêche la rétraction de la lame molle lors du refroidissement (elle stocke des contraintes de traction) et gêne le retour du bilame à sa

position initiale. Au retour à $T_0=30^\circ\text{C}$, la lame est finalement courbée et les deux lames ont accumulé des contraintes. (Tableau 3 et Figure 10e)).

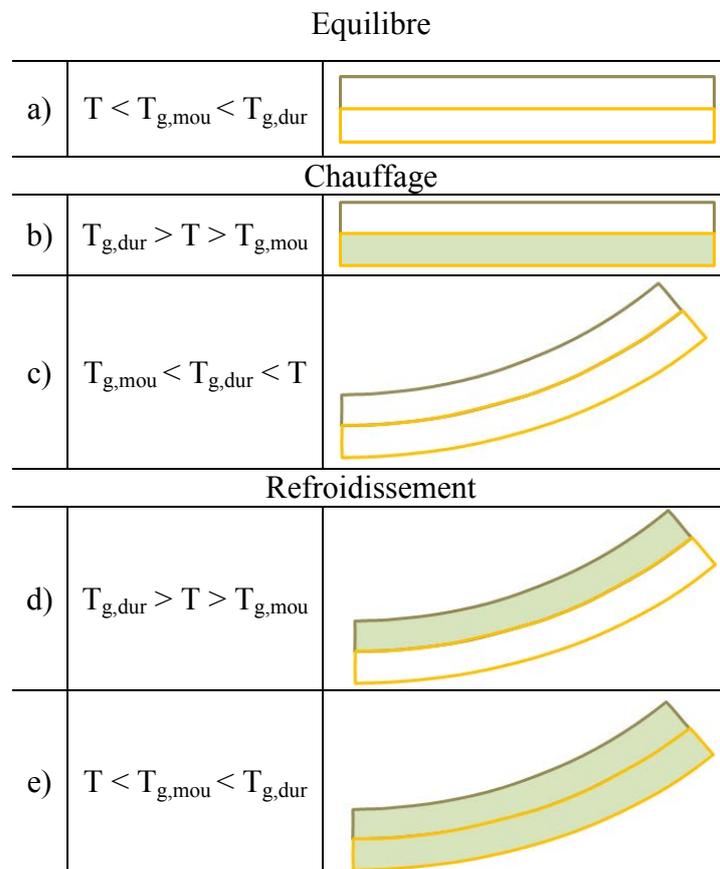


Figure 10. Schématisation de l'évolution de la courbure d'un bilame vitrimère en fonction de la température T . La lame de T_g la plus basse (mou) est dessous. (NB : Le remplissage couleur n'indique pas la nature ni la répartition réelle des contraintes au sein du matériau mais seulement leur existence).

3.3.2.2 Vers un actuateur à mémoire ?

Le propos ici est d'illustrer les irréversibilités spécifiques aux vitrimères qui peuvent exister au dessus des T_g des deux lames.

A plus haute température, les réactions d'échange au sein des réseaux vitrimères sont accélérées et facilitées et comme cela a été détaillé dans le chapitre 1, permettent la relaxation des contraintes accumulées dans le matériau. La lame « molle » relaxe d'ailleurs les contraintes plus vite que la lame « dure ». Par exemple à 180°C , les temps de relaxation sont respectivement d'environ 5min pour la molle et 40min pour la dure.

La courbure de l'échantillon due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre les lames induit des contraintes internes au sein des réseaux. Simultanément, ces contraintes peuvent être relaxées par les réactions de transesterification activées par la température. Le bilame vitrimère adopte ainsi une nouvelle forme, une nouvelle courbure d'équilibre de la même façon que dans le chapitre 1, le façonnage à chaud afin de donner une nouvelle forme d'équilibre à un matériau vitrimère réticulé (Figure I.17) a été présenté.

Contrairement aux bilames métalliques qui reviennent à leur position initiale, le bilame vitrimère peut alors acquérir une nouvelle courbure d'équilibre après le traitement thermique. Ce nouvel équilibre ne durera que jusqu'au prochain événement thermique puisque la lame « molle », à coefficient de dilatation thermique supérieur à la lame « dure », continuera de courber l'échantillon. On pourrait ainsi qualifier les bilames vitrimères d'« actuateurs à mémoire » puisqu'ils afficheront une courbure en fonction de l'histoire thermique subie. L'essai et la modélisation de ce phénomène afin de prédire la courbure du bilame vitrimère en fonction du temps et de la température pourraient être intéressants.

3.4 Comportement d'un bilame vitrimère en solvant

3.4.1 Actuateurs polymères sous différents stimulus autres que thermique

D'autres stimuli (autre que thermique comme dans le cas précédent) sont connus pour contrôler l'actuation des polymères. Le processus réversible de gonflement/contraction des hydrogels en réponse à un stimulus électrique, lumineux, pH,... permet par exemple de réaliser des actuateurs aux applications nombreuses en micromécanique, microfluidique, capteurs... Ionov en fait une excellente review [17]. Notamment, les polymères électroactifs qui regroupent les polymères conjugués, piézoélectriques ou électrostrictifs entre autres sont particulièrement utiles dans les applications biomédicales comme les sphincters artificiels [18, 19]. Thomas et al. ont réussi à réaliser des formes complexes telles que des fusilli ou des entortillements ADN grâce à un stimulus lumineux [20]. On peut aussi citer les élastomères cristaux liquides de Li pour réaliser des muscles artificiels [21].

Les systèmes capables de transformer une énergie chimique en énergie mécanique peuvent avoir également des applications potentielles énormes en tant qu'actuateur ou « muscle artificiel » [22-24]. Certaines applications nécessitent un fonctionnement dans les liquides biologiques physiologiques et l'utilisation des polymères est particulièrement

attractive devant les métaux puisqu'ils peuvent présenter de grands avantages comme une biocompatibilité, une résistance dans un milieu très corrosif, une interaction possible avec le milieu environnant par exemple par largage de biomolécules lors de l'actuation... Ryan et al. [25] ont utilisé le pH de l'environnement pour contrôler la courbure du bilame. Gracias et al. [26] ont réussi à mimer le mouvement d'une fleur carnivore qui peut s'ouvrir et se fermer en relâchant des molécules en réponse au pH. Lahann et al. [27] ont, quant à eux, habilement utilisé un solvant approprié pour contrôler l'ouverture et la fermeture d'un crochet représentées sur la Figure 11.

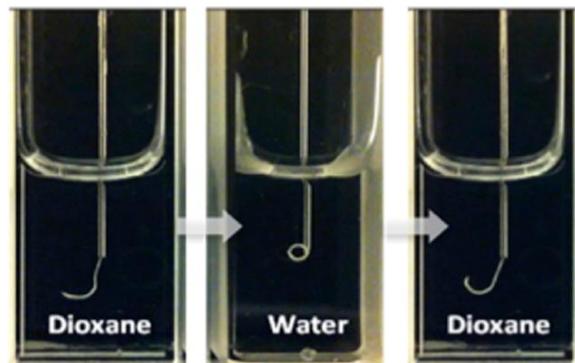


Figure 11. Une microfibre bimatériau (formée d'un organogel poly(vinyl cinnamate) et d'un hydrogel poly(éthylène imine)/poly(éthylène oxide)) peut être utilisée comme un crochet réversible. En position ouverte dans le dioxane et fermé dans l'eau. D'après [27].

3.4.2 Actuateur vitrimère réversible en solvant

Contrairement aux métaux, les polymères, comme les gels, ont la faculté de gonfler en présence de solvant [28]. De façon tout à fait équivalente à la température, plus un réseau polymère sera « tendu », moins il gonflera en présence de solvant non réactif et inversement. Le gonflement du réseau vitrimère « mou » époxy-acide dans un solvant sera supérieur à celui du réseau vitrimère « dur » époxy-anhydride. Ainsi, on peut changer le stimulus température par un stimulus chimique constituant en la présence ou l'absence de solvant et réaliser un actuateur chimique. Contrairement à la température qui accélère les réactions de transestérifications et permet la relaxation des contraintes internes du bilame, on peut s'attendre à ce que le stimulus chimique soit totalement réversible.

Un bilame vitrimère est suspendu verticalement dans une enceinte saturée en vapeur de toluène. La Figure 12 présente les photographies du bilame à l'état initial (vitrimère « mou » du côté gauche) (Figure 12a)), après une immersion de 20h en vapeur de toluène

(Figure 12b)) et la superposition des deux images (l'état initial est en négatif dans la Figure 12c)). La déflexion angulaire résultant du gonflement différentiel du bilame vitrimère est mesurée par analyse des photographies prises à différents temps. La différence angulaire est de $-3,4^\circ$, ce qui représente environ 3mm de déflexion.

Afin d'évacuer le toluène de la chambre et de l'échantillon pour confirmer le phénomène d'actuation, le montage est placé sous une surpression d'azote. Figure 13a) présente la superposition de la photographie de l'échantillon après 20h en atmosphère saturée de toluène (en négatif) et celle après 24h de séchage. A peine $0,1^\circ$ a été recouvré. Après 3 mois de séchage, le bilame vitrimère a retrouvé son état initial (Figure 13b) et Figure 13c)). Le phénomène est donc lent mais complètement réversible.

Le phénomène de gonflement par solvant peut être utilisé pour réaliser un actuateur sous stimulus chimique. L'absorption des molécules de toluène est beaucoup plus rapide que sa désorption. La désorption ne prend certainement pas 3 mois. Néanmoins, il faut une durée assez longue pour observer le retour. Par gravimétrie, on mesure un temps de trois semaines pour retrouver la masse initiale après exposition d'une journée aux vapeurs de solvant. Ceci donne une idée des échelles de temps sur lesquelles ce type d'actuateur pourrait être utilisable.

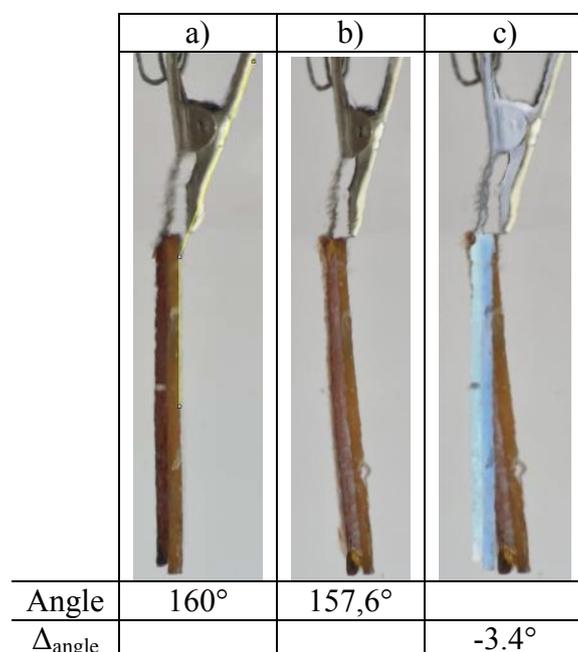


Figure 12. Angle de courbure des échantillons a) à l'état initial et b) après 20h en présence de vapeur de toluène; c) superposition de a) et b). Le vitrimère « mou » est à gauche.

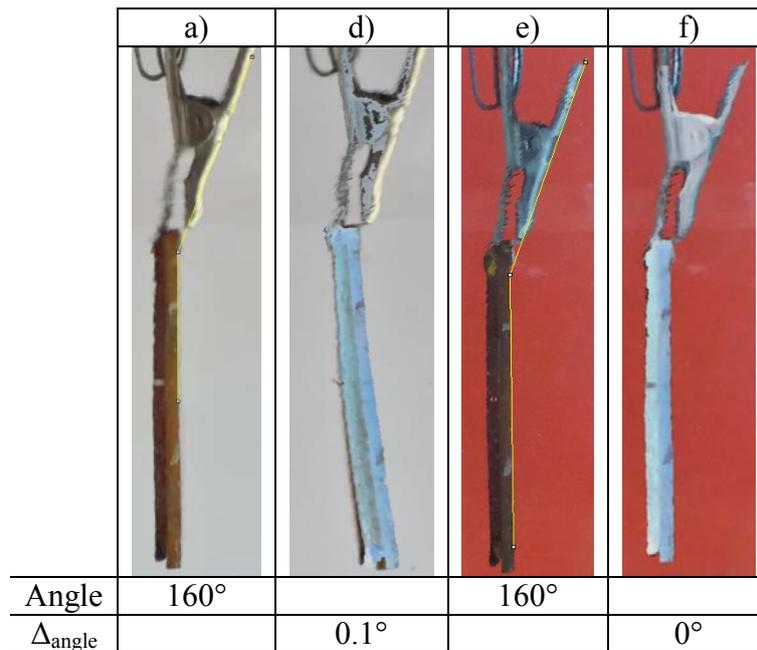


Figure 13. a) Angle de courbure de l'échantillon à l'état initial ; d) Superposition des bilames après 20h en présence de vapeur de toluène (Figure 12b) en bleu clair) et après 24h de séchage ; e) Echantillon après 3 mois de séchage ; f) Superposition de a) et d).

4. Conclusions

Ce premier travail exploratoire sur les actuateurs à base de vitrimères révèle plusieurs points importants de cette thématique :

- Nous avons réalisé des bilames et trilames dont l'énergie d'adhésion mesurée est de 1 kJ/m².
- Par design, on peut optimiser l'actuation dans une certaine gamme de température, particulièrement au dessus des deux Tg.
- Les modules au plateau sont faibles par rapport à ceux des bilames métalliques ce qui revient à cibler d'autres usages.
- Nous montrons notamment qu'il est possible de contrer la gravité. L'utilisation du bilame comme générateur de force dans une configuration à géométrie imposée s'avère réversible (cas MI). En revanche l'utilisation comme générateur de déplacement n'est pas réversible dans une gamme de température incluant au moins une des deux Tg des lames.

- Le caractère vitrimère utilisé lors de l'assemblage du bilame reste utilisable pour imposer une nouvelle forme à l'objet ou de réaliser un actuateur « à mémoire »
- Le bilame peut servir d'actuateur en vapeurs de solvant.

Partie expérimentale

Synthèse

Les vitrimères « mou » et « dur » synthétisés pour ce chapitre sont ceux dont la structure et les propriétés ont été décrites dans le chapitre 1.

Les produits chimiques utilisés sont disponibles commercialement et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Pripol 1040 a été fourni par Croda. Dérivés d'acide gras, il contient 23wt.% de diacides et 77wt.% de triacides. DGEAB (DER332) a été acheté à Sigma Aldrich ainsi que les catalyseurs Zinc acetate et Zinc acetylacetonate.

Vitrimère mou : Dans un ballon, Pripol 1040 ($296\text{g/mol}_{\text{COOH}}$) et le catalyseur Zinc acétate ($\text{Zn}(\text{OAc}), 2\text{H}_2\text{O}$) en 10mol.% par rapport aux fonctions acides sont chauffés de 100 à 180°C sous agitation et sous vide. Les acides gras remplacent l'acide acétique comme ligand du Zinc. Le mélange est laissé ainsi jusqu'à la disparition de toutes les bulles et des particules solides de catalyseur. Dans un moule en téflon, ce mélange est ajouté au DGEBA ($174\text{g/mol}_{\text{époxy}}$). Les proportions sont telles qu'il y a autant de fonctions acide que de fonctions époxy. Après mélange jusqu'à miscibilité, la préparation est versée dans une fenêtre en cuivre ($10 \times 10 \times 0.15\text{cm}^3$) placée sur une plaque métallique protégée d'une feuille de papier siliconé. Une autre plaque métallique protégée est placée au dessus puis le montage est mis sous pression (3 bar) et cuit 6h à 130°C .

Vitrimère mou	Pripol1040 + Zn(OAc)	DER332
Concentration catalyseur : 10mol _{époxy} .%	15.8g	9.25g

Vitrimère dur : Dans un pot en téflon, la poudre du catalyseur Zinc acétylacétonate dihydrate $\text{Zn}(\text{Acac})_2$ est mélangé à chaud jusqu'à dissolution avec DGEBA telle que le Zinc soit 10mol.% par rapport aux fonctions époxy. La poudre d'anhydride glutarique est ensuite ajoutée telle que les fonctions anhydrides soit moitié moins nombreuses que les fonctions époxy. Le tout est homogénéisé et versé dans le même moule que précédemment. La cuisson dure 12h à 140°C .

Vitrimère dur	Anhydride glutarique	DER332	Zn(Acac) ₂
Concentration catalyseur : 10mol _{époxy} .%	6.23g	19g	2.88g

Assemblage mixte mou/dur. La soudure sans adhésif est réalisée sur des languettes de vitrimère « mou » d'épaisseur 1.42mm et de vitrimère « dur » d'épaisseur 1.37mm. La longueur totale de collage est 32mm. Les trois languettes sont collées à 200°C sous vide pendant trois heures (soit un temps bien supérieur à cinq fois le temps de relaxation caractéristique τ des deux réseaux), en imposant une déformation de 5% de l'épaisseur totale grâce à une pince de Mohr.

T-peel test. Les tests de traction ont été réalisés à la vitesse de 2mm/min.

Dilatation thermique. Se reporter à [1].

Bilame en température. Le bilame vitrimère est placé (horizontalement ou verticalement) dans une enceinte fermée à température contrôlée. Le porte à faux du bilame est de 29mm. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de 5°C/min. Une surpression d'azote est maintenue lors de toute l'expérience.

Bilame en solvant. Le bilame vitrimère est suspendu verticalement dans une enceinte fermée dont le fond est rempli de toluène afin de saturer l'enceinte en vapeur de solvant. Le séchage est réalisé en retirant le solvant et en appliquant une surpression d'azote pendant 1 semaine puis a été laissé à l'air libre, sous hotte.

Les *Analyse d'images* ont été réalisées avec le logiciel imageJ.

Références

1. Capelot, M., *Chimie de Polycondensation, Polymères supramoléculaires et Vitrimères*, in *Physique et Chimie des Matériaux*. 2013, Université Pierre et Marie Curie: Paris. p. 287.
2. Capelot, M., Montarnal D., Tournilhac F., and Leibler L., *Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(18): p. 7664-7667.
3. Capelot, M., Unterlass M.M., Tournilhac F., and Leibler L., *Catalytic Control of the Vitremer Glass Transition*. *Acs Macro Letters*, 2012. **1**(7): p. 789-792.
4. Montarnal, D., Capelot M., Tournilhac F., and Leibler L., *Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks*. *Science*, 2011. **334**(6058): p. 965-968.
5. ISO11339-2010, *Essai de pelage en T d'assemblages collés flexible sur flexible*. 2010, AFNOR.
6. Chang, R.J. and Gent A., *Effect of interfacial bonding on the strength of adhesion of elastomers. I. Self-adhesion*. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1981. **19**(10): p. 1619-1633.
7. Michel, J.-P. and Pitone G., *Dilatation et contraintes thermiques dans les solides: application aux bilames*. *Union des professeurs de physique et chimie*, 2012. **106**: p. 77-92.
8. Kanthal, A.B., *Kanthal Thermostatic Bimetal Handbook*. 2008, Hallstahammar.
9. Della Santa, A., Mazzoldi A., and De Rossi D., *Steerable microcatheters actuated by embedded conducting polymer structures*. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 1996. **7**(3): p. 292-300.
10. Mavroidis, C., *Development of Advanced Actuators Using Shape Memory Electrorheological Fluids*. *Res Nondestr Eval*, Springer-Verlag, New York Inc, 2002.
11. Mazzoldi, A. and De Rossi D. *Conductive-polymer-based structures for a steerable catheter*. in *SPIE's 7th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials*. 2000: International Society for Optics and Photonics.
12. Shabalovskaya, S., *Physicochemical and biological aspects of Nitinol as a biomaterial*. *International Materials Reviews*, 2001. **46**(5): p. 233-250.
13. Timoshenko, S., *Analysis of bi-metal thermostats*. *J. Opt. Soc. Am*, 1925. **11**(3): p. 233-255.
14. Hu, Z., Zhang X., and Li Y., *Synthesis and Application of Modulated Polymer Gels*. *Science*, 1995. **269**(5223): p. 525-527.

15. Zakharchenko, S., Pureskiy N., Stoychev G., Stamm M., and Ionov L., *Temperature controlled encapsulation and release using partially biodegradable thermo-magneto-sensitive self-rolling tubes*. *Soft Matter*, 2010. **6**(12): p. 2633-2636.
16. Stoychev, G., Pureskiy N., and Ionov L., *Self-folding all-polymer thermoresponsive microcapsules*. *Soft Matter*, 2011. **7**(7): p. 3277-3279.
17. Ionov, L., *Biomimetic Hydrogel-Based Actuating Systems*. *Advanced Functional Materials*, 2013. **23**(36): p. 4555-4570.
18. Smela, E., *Conjugated polymer actuators for biomedical applications*. *Advanced Materials*, 2003. **15**(6): p. 481-494.
19. Shankar, R., Ghosh T.K., and Spontak R.J., *Electroactive nanostructured polymers as tunable actuators*. *Advanced Materials*, 2007. **19**(17): p. 2218-2223.
20. Jeong, K.-U., Jang J.-H., Kim D.-Y., Nah C., Lee J.H., Lee M.-H., Sun H.-J., Wang C.-L., Cheng S.Z., and Thomas E.L., *Three-dimensional actuators transformed from the programmed two-dimensional structures via bending, twisting and folding mechanisms*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(19): p. 6824-6830.
21. Li, M.-H. and Keller P., *Artificial muscles based on liquid crystal elastomers*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2006. **364**(1847): p. 2763-2777.
22. Sussman, M., *Mechanochemical availability*. 1975.
23. Steinberg, I., Oplatka A., and Katchalsky A., *Mechanochemical engines*. 1966.
24. Kuhn, W., Hargitay B., Katchalsky A., and Eisenberg H., *Reversible dilation and contraction by changing the state of ionization of high-polymer acid networks*. 1950.
25. Topham, P.D., Howse J.R., Crook C.J., Armes S.P., Jones R.A., and Ryan A.J., *Antagonistic triblock polymer gels powered by pH oscillations*. *Macromolecules*, 2007. **40**(13): p. 4393-4395.
26. Bassik, N., Abebe B.T., Laflin K.E., and Gracias D.H., *Photolithographically patterned smart hydrogel based bilayer actuators*. *Polymer*, 2010. **51**(26): p. 6093-6098.
27. Lee, K.J., Yoon J., Rahmani S., Hwang S., Bhaskar S., Mitragotri S., and Lahann J., *Spontaneous shape reconfigurations in multicompartamental microcylinders*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012. **109**(40): p. 16057-16062.
28. Flory, P.J. and Rehner Jr J., *Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling*. *The Journal of Chemical Physics*, 1943. **11**(11): p. 521-526.

CHAPITRE 5 : Recyclage complet de matériaux composites à matrice polyamide supramoléculaire

Avant propos

Dans les résultats antérieurs du laboratoire Matière Molle et Chimie, nous avons mentionné, au paragraphe I.1.2.1, le récent développement de polyamides de très faible viscosité ($<0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$) en fondu. La clé de ces propriétés est une structure moléculaire multiblocs avec une alternance de blocs flexibles (amorphes) et de blocs rigides (cristallisables) qui permet d'obtenir une grande force à la rupture pour de faibles masses moléculaires. Ces polyamides sont présentés dans ce chapitre et utilisés en tant que matrice de matériau composite à longues fibres de verre. On montre qu'ils permettent d'envisager pour la première fois un recyclage complet du matériau composite grâce à un traitement hydrothermique simple qui permet de récupérer les fibres de verres lavées et intactes et de réutiliser la matrice pour réaliser un nouveau matériau.

Sommaire

Avant propos	155
1. Thermoplastic composites: a well deserved reputation?	157
1.1 Thermoplastic and thermoplastic composites	157
1.2 Are thermoplastic composites truly recyclable?	158
2. Supramolecular super low viscosity polyamides	159
2.1 Chemistry and synthesis	159
2.2 Importance of conversion on crystallinity	162
2.3 Properties overview	163
2.4 Supramolecular polyamide recyclability	164
3. Composite recycling: from A to Z	165
3.1 A thermoset composite technique for thermoplastic	166
3.2 Choice of composite matrix	167
3.3 Manufacturing and properties of a composite plate	170
3.4 Composite recycling	172
3.4.1 Taking advantage of the low viscosity	172
3.4.2 High pressured water treatment for full recycling... ..	173
3.4.2.1 ... of the woven glass fibers	173
3.4.2.2 ... of the matrix	175
4. Conclusions	181
Experimental Section	183
References	186

1. Thermoplastic composites: a well deserved reputation?

1.1 Thermoplastic and thermoplastic composites

As seen in I.1.1, amorphous thermoplastics are made of chemically independent macromolecules. The macromolecules can be branched but they are not crosslinked beyond the gel point. As a result of this chemical composition, thermoplastics can be softened or melted when heated, then can be shaped, formed, welded, and solidified when cooled. Thermoplastics can undergo multiple cycles of heating and cooling only limited by the chemical stability of the components, allowing reprocessing and recycling. Typical processing cycles do not involve crosslinking chemical reaction as in thermosets. The viscosity of thermoplastics is usually around 10^2 - 10^4 Pa.s which make them not workable in the liquid state by the same techniques as thermosets.

As discussed several times in the previous chapters, thermosets are very fluid before hardening, but in their final state, they have a three-dimensional structure obtained by chemical crosslinking that is irreversible thus preventing recycling and welding. The composite industry is currently dominated by thermoset matrices because thermoplastics are not as strong, stiff and environmentally resistant as thermosets. Approximately a third of composite matrices are thermoplastics (TP) but the use of TP matrices is growing faster (about 10% per year, three times faster than the thermoset matrices) [1, 2].

There are three main motivations in the interest and effort of using thermoplastic matrices in composites despite of the viscosity, mechanical strength and environmental limitations. First, thermoplastic polymers are often more ductile than thermoset polymers and therefore more damage resistant than the brittle epoxies for instance. Second, thermoplastic composites offer a low cost fabrication potential. In fact, as mentioned in I.2.4, thermoset composites manufacturing techniques (RTM, infusion) are heavier and more time consuming than the simple and quick techniques available for thermoplastics like grinding/powdering or pre-impregnated. The cycle times with TP is on the order of minutes whereas thermosetting composites may require several hours to fabricate [3]. Third and most importantly, as the environmental regulations are strengthened (cf. I.2.5.2), recyclability has become an as important criterion as cost or performance. Thermoplastic matrices enable to envision

recycling and appear to be an attractive alternative as opposed to the irreversibility of thermoset chemistry.

1.2 Are thermoplastic composites truly recyclable?

Polymer recycling presents technical and economic difficulties and is less advanced, industrially, than that of metals. In the automotive sector, for instance, more than 95% of metals are recycled. For polymers, recycling is only minor. Volvo, for a recent model, has achieved a 9 kg recycled plastic use (<1wt.%). Recycling composite wastes is difficult because of the presence of fibers. Recycling must be considered at the early design stage in order to choose the best solutions for the part at the end of its life. In I.2.5.2, the main ways to recycle polymer composites have been mentioned: mechanical recycling, chemolysis, thermolysis, combustion...

TP composites are known to be recyclable because TP matrices are. Heated above their melting temperature, TP composites could be repaired or reshaped without significant degradation of neither the fiber nor the matrix [4, 5]. However this can be done mainly on short fiber composites. Efficiently reshaping a long fiber reinforced TP composite is a lot more challenging because one can only reform up to what is allowed by the high viscosity of the current thermoplastic resins above their T_g [5]. A lower melt viscosity is needed to efficiently separate the GF from their matrix.

In fact, long fiber TP composites must be shredded and grinded before being reprocessed, leading to a new material of lower properties as opposed to a process that would lead to the clean fibers on the one side and the matrix on the other. It is therefore not *stricto sensu* recyclable (Figure 1). Separate the matrix from the fibers to make a new composite has never been done to date.

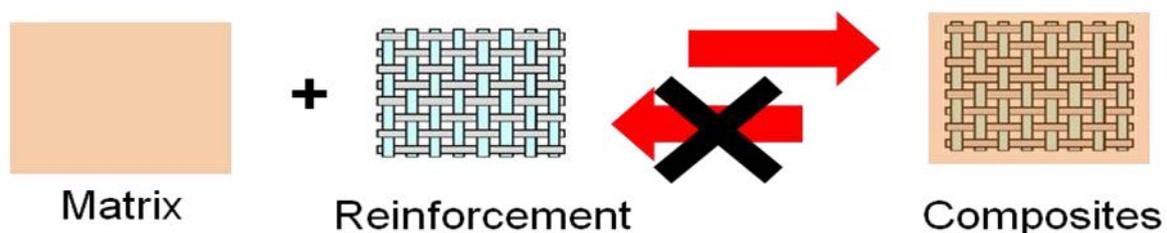


Figure 1. Schematic of the non recyclability of fiber reinforced composites.

2. Supramolecular super low viscosity polyamides

To address the composite recycling issue, a novel matrix developed by the MMC laboratory based on supramolecular chemistry [6] has been tested in this chapter. In the next sections, we describe its synthesis and its properties. The reader should refer to the PhD thesis of R. Agnaou [7] for further details.

2.1 Chemistry and synthesis

The molecular design of this new thermoplastic compound is based on green chemistry and is inspired by previous works done in the MMC laboratory on supramolecular self healing materials [8-10]. The monomer feedstock described in Table 1 includes 1°) a bio-based diamine (priamine1074), 2°) a bio-based diacid (pripol1009) or adipic acid and 3°) a terminally functionalized monoester, UDETA-C6. Figure 2 presents the general procedure for the synthesis of end-functionalized polyamide oligomers.

The reaction is a thermal polycondensation resulting in amide bonds formation through acid+amine as well as ester+amine reactions with release of water and methanol. By the use of different feed ratios between the three above mentioned monomers, different molecular weight distributions can be obtained. Analyses made by NMR and GPC demonstrated a good agreement between experimental molecular weights and predictions based on the Stockmayer model. The targeted molecular weights were typically below 3000g/mol in order to reach very low values of melt viscosity. The oligomers are made in bulk in a stirred reactor, by polycondensation under nitrogen flow. At the end of the polycondensation reaction, the polyamide material can be cast through the bottom valve of the reactor as shown in Figure 2d).

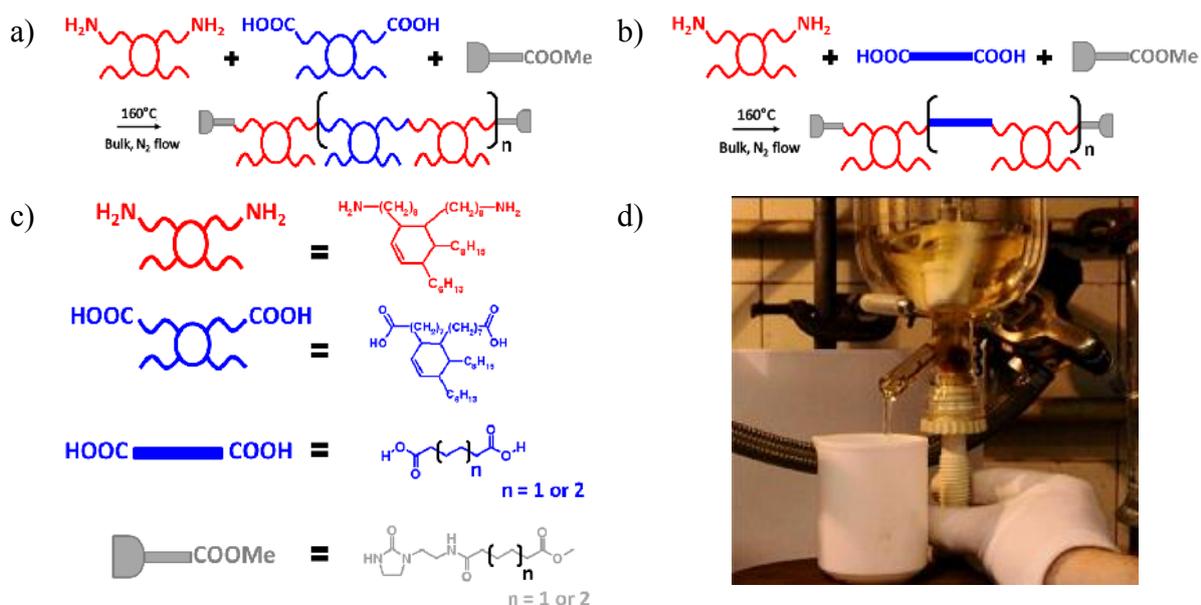


Figure 2. General procedure for the synthesis of end-functionalized PA oligomers by polycondensation of a monoacyl (in grey), a diacyl (in blue) and a diamine (in red) monomers a) Compounds b2-b4, based on an essentially flexible backbone, b) Compounds a2-a4, based on a semi-flexible backbone made of an alternation of crystallizable and non-crystallizable blocks, c) Chemical structure of the oligomers and H-bonding end-groups d) Casting through the bottom valve of the reactor at the end of the synthesis.

The two series of materials reported in [6] are listed in

Table 2. They differ by the monomers they are made of as shown in Table 1. In the “b” series both the diacid and the diamine are non crystallizable compounds (Figure 2a)). In the “a” series, the backbone made of a soft (non crystallizable) diamine fragment and a stiff (crystallizable) diacid fragment (Figure 2b)). Agnaou et al. synthesized three samples for each series numbered 2, 3 and 4 listed in

Table 2 varying the stoichiometry (respectively for x equal 0.5, 0.33, 0.25) and thus the length of the backbone.

Table 1. Bulk one pot synthesis of the two series of polyamide. The b-series is made of non crystallizable monomers and terminated by the H-bonding group UDETA-C6. The a-series compounds look like the b-series' but include a crystallizable diacid monomer. At the bottom line, examples of the chemical structure of each compound are drawn.

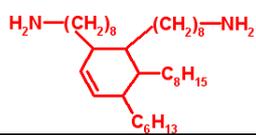
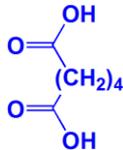
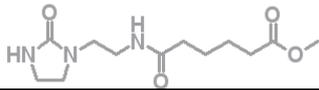
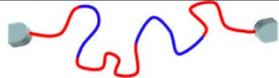
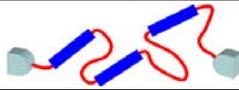
	Stoich.	“b”		“a”	
Diamin	$\frac{1}{x}$	Priamine 	Non crystallizable	Priamine	Non crystallizable
Diacid	$\frac{1-x}{x}$	Pripol 1009 	Non crystallizable	Adipic acid 	Crystallizable
Sticker	2	UDETA-C6 	H-bonding Crystallizable	UDETA-C6	H-bonding Crystallizable
Schematic of the oligomers					

Table 2. Molecular weight measured by GPC (b3 and b4 were not soluble in hexafluoroisopropanol (HFIP)), mechanical (strain at break ϵ_{break} and Young modulus E at 50°C), thermal (glass transition temperature T_g , melting temperature T_m and crystallization temperature T_c) and viscous (viscosity η at 180°C) properties of the three samples for each series.

ID	x	M_w (g/mol)	σ_{break} (MPa)	ϵ_{break} (%)	$E_{50^\circ\text{C}}$ (MPa)	$\eta_{180^\circ\text{C}}$ (Pa.s)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)
a2	0.5	2300	8	18	159	0.16	7	152	114
a3	0.33	3100	6	32	128	0.22	7	150	95/56
a4	0.25	3300	12	25	185	0.23	6	142	71
b2	0.5	2200	5	29	86	0.15	-9	159	132
b3	0.33	N/A	2	39	53	0.25	-17	155	124
b4	0.25	N/A	1	34	30	0.39	-18	153	118

In the b-series, the compounds self assemble through microphase separation and crystallization of the chain ends solely (Figure 3b)). In the a-series, the rigid fragments

present in the backbone are also able to microphase separate and crystallize as shown schematically in Figure 3a).

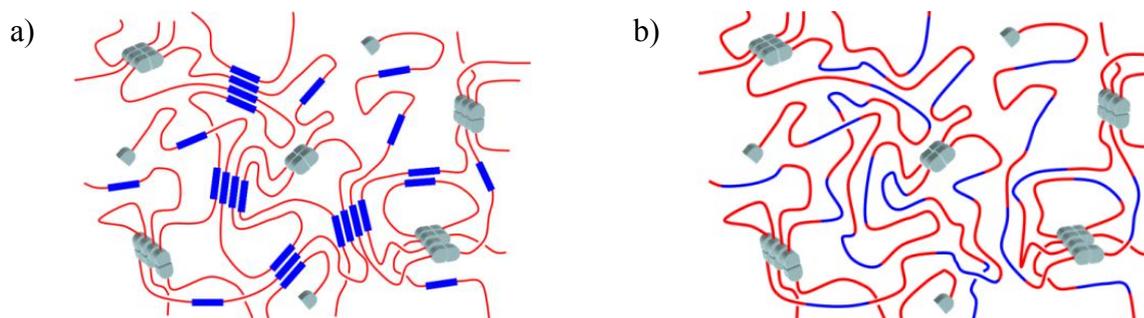


Figure 3. Expected self assembling of multiblock oligomers a) with segregation of alternating rigid (blue rectangles), soft (red wavy lines) segments and terminal H bonding groups (in grey) (“a-series”); b) without rigid segments (“b-series”). From [6].

2.2 Importance of conversion on crystallinity

The number of bridging units is of particular importance for mechanical properties of the synthesized materials. A molecule must be bonded to at least two other molecules to participate to the overall connectivity. In the b-series, the molecules are flexible and terminated at both ends by two crystallizable groups. At maximum, each molecule can make bridges between two crystalline clusters. In the case of incomplete conversion, there is a population of molecules terminated by less than two crystallizable end-groups. This population cannot form bridges between crystalline clusters and therefore cannot participate to the connectivity of the ensemble. In the a-series, crystallizable groups are present not only at the ends but also along the backbone. In case of incomplete conversion, the population of molecules containing less than two crystallizable group is much lower than in the b-series. This fact is illustrated in Figure 4 in which Agnaou et al. [6] have shown using the Stockmayer equation [11] that an incomplete conversion has a great impact on the chain ends nature.

For the b compounds, the fraction of the non bridging oligomers grows very rapidly with the conversion incompleteness. At 95% conversion, it has been found that there are only about 60% bridging oligomer for the b4 compound. Thanks to the adipic acid units in the a-series, the conversion is less critical for the number of bridging units and thus the material mechanical properties. At 95% conversion, the number of non bridging oligomers

dramatically decreased to less than 10%. The multiblock design gives a better robustness with regard to the incomplete conversion problems of polycondensation.

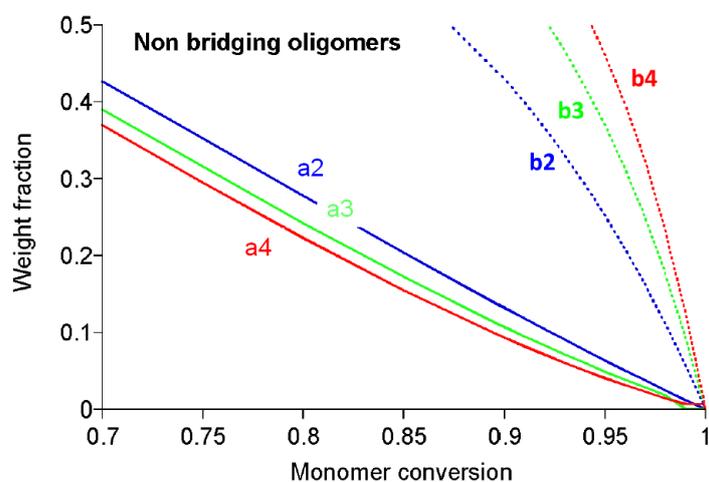


Figure 4. Weight fraction of the non bridging oligomers with respect to monomer conversion. Compound a2-a4 show a better robustness with regard to incomplete conversion.

2.3 Properties overview

The mechanical, thermal and viscous properties of each sample are listed in

Table 2.

The measured viscosity at several temperatures above the melting temperature T_m over two two ranges of magnitude of shear rate for all the compounds listed in

Table 2 are presented in Figure 5a) and Figure 5b). It shows that, at any temperature above T_m , the viscosity is less than 1Pa.s which contrasts with classical semi crystalline thermoplastics that can have high melt viscosities typically around 1000 Pa.s at low shear rates [12, 13]. This very low viscosity is directly related to the short size of the oligomers and to the low H-bond energy compared to the Boltzman molecular dynamics energy at high temperature. Plus, the viscosity exhibits a great stability with respect to the shear rate (Figure 5c)) which is a distinctive feature of Newtonian fluids. It reaches a value as low as 0.1Pa.s at 180C for the b2 compound.

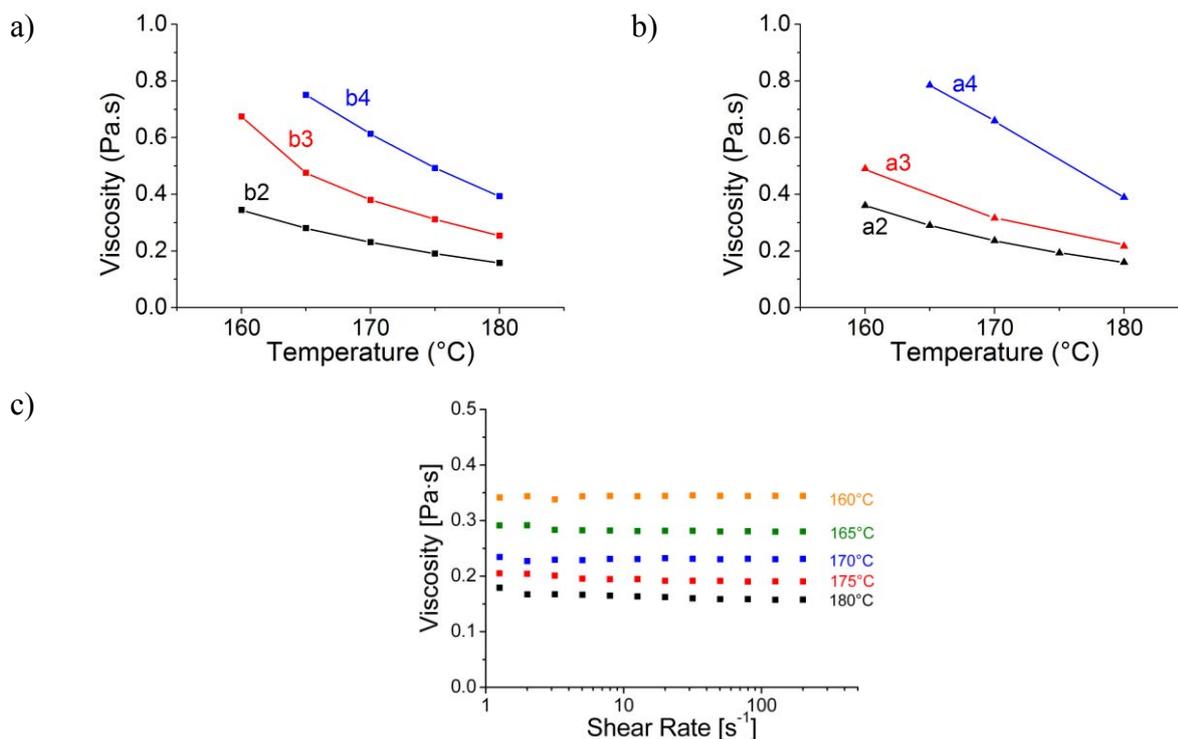


Figure 5. a) Temperature dependence of viscosity of compounds b2-b4; b) Temperature dependence of viscosity of compounds a2-a4; c) Viscosity of the b2 compound as a function of shear rate at different temperatures.

2.4 Supramolecular polyamide recyclability

The recyclability of compounds a3 and b4 has been tested in ref [6] in the following way: after performing a uniaxial test until rupture happens, the broken parts have been molten together and reprocessed to be tested again. This simple recycling procedure (re-melting) is illustrated in Figure 6c).

Figure 6a) and Figure 6b) respectively show the two tensile test plots and rheological curves of pristine and recycled materials. Remarkably, the two figures show no significant change on the tensile properties and the viscosity between the pristine and the recycled materials. Potentially such recyclability without loss of performance is a general property of any thermoplastics but in practice, it is rarely observed because the reprocessing of high molecular weights thermoplastics usually implies the application of high shear stresses and temperature well above the softening points. That results in chain scissions and oxidative degradation of the material. Here, reaching a very low viscosity immediately above the melting point without the need of overheating is the distinctive feature of these materials.

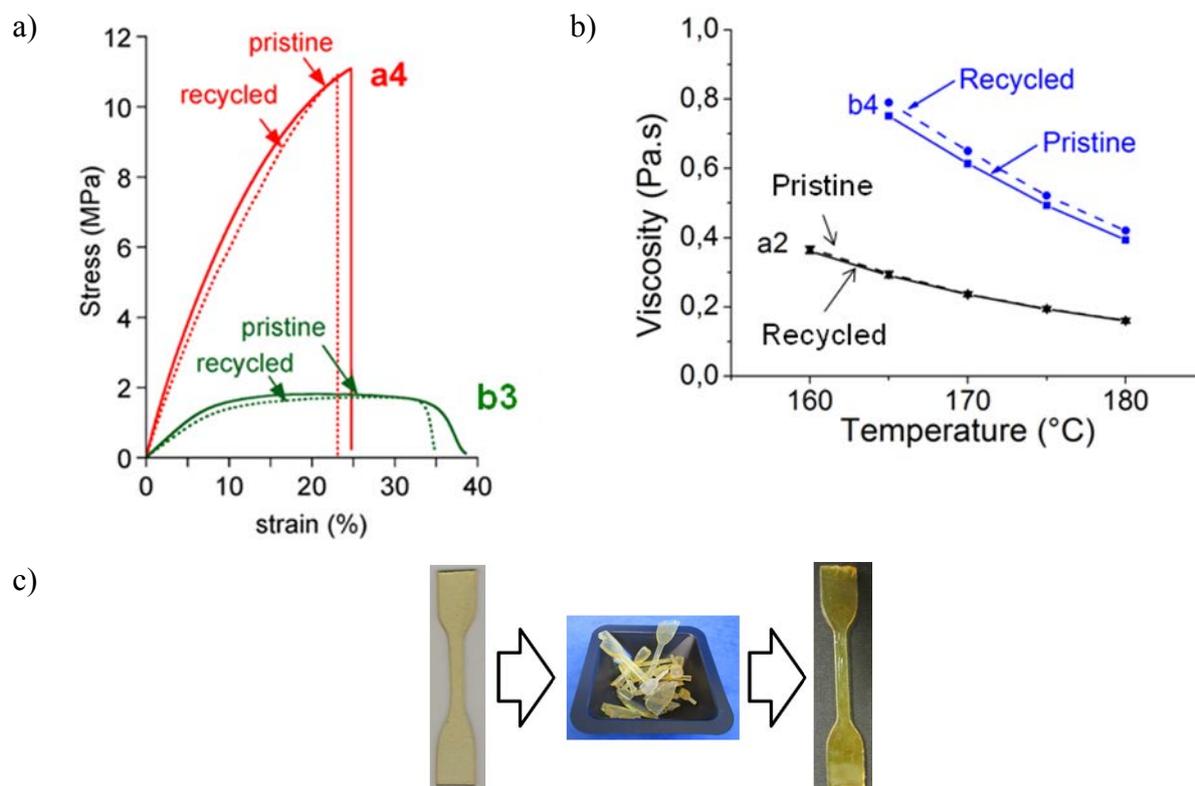


Figure 6. Plots of tensile tests (a)) of compounds a4 and b3 and viscosity measurements (b)) of compounds a2 and b4 as pristine and as recycled; c) Broken samples may be molten and reprocessed above T_m under vacuum during 20 minutes NB: The b2 compound used in the next sections presents rheological behavior comparable to a2

3. Composite recycling: from A to Z

In the previous section, we described supramolecular thermoplastics based on polyamides that display mechanical properties comparable to those of semi-crystalline polymers, but with 0.5 Pa.s melt viscosity, while their counterparts display high melt viscosities in the 10^2 - 10^4 Pa.s range at low shear rates [12, 13]. The unusual combination of promising mechanical and viscous properties of these new compounds are assets to envision on one hand the recycling and on the other hand, the use of composite manufacturing techniques normally specific to thermosets [14, 15].

The aim of this section is to briefly evaluate the behavior of a semi-crystalline supramolecular polymer as a matrix of composite material during the life of a composite piece, including implementation, mechanical solicitation and recycling events. To this end a composite plate of compound b2 is manufactured and tested.

3.1 A thermoset composite technique for thermoplastic

Thermoplastic composites matrices when they are made of polyamide or polyester typically show a melt viscosity in the 10^2 - 10^4 Pa.s range. In this viscosity range, one of the most appropriate composite manufacturing techniques is powdering and hot pressing. Alternatively, the reinforcing fibers may be impregnated by the molten matrix before weaving or forming (wet lay up, spray up, ...). Thermosets, which are mostly based on multicomponent formulations usually involve a mixing step in the liquid state which make them not fully compatible with these previous techniques. In compensation, thermoset resins with a viscosity lower than 1Pa.s before cure are compatible with other implementation methods like liquid infusion molding methods (resin transfer molding, vacuum infusion) [15, 16].

According to the properties of the here described polyamide, we anticipate that all of these methods could be potentially applied to the manufacture of composites made of this polymer matrix. In fact, the resin Newtonian viscosity behavior is a great asset for injection techniques as the polymer melt are subjected to high shear rates typically in the 10^3 - 10^4 s⁻¹ range inside. Notably, its low viscosity in the molten state makes this polyamide matrix compatible with RTM (as schematized in Figure 7) and infusion techniques and also pre-impregnation or powder melting methods with less strenuous temperature cycles (around 175°C) than the range of 260°C-300°C typically used for thermoplastic matrix prepregs. In the following study, we chose to use the powder pressure melting method.

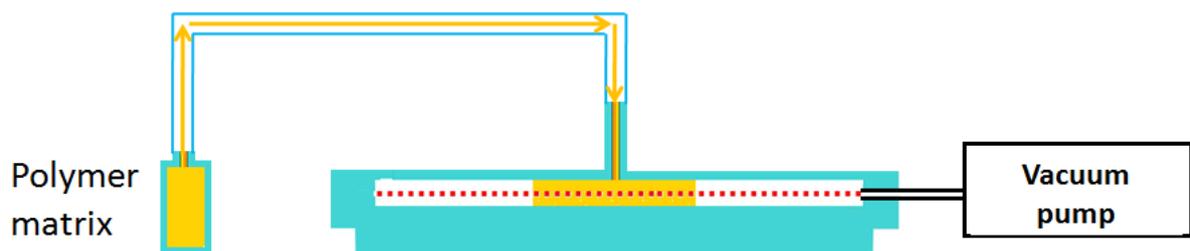


Figure 7. Composites of the very low viscosity supramolecular polyamide could be made by Resin transfer molding technique. The whole equipment must be heated above the melting point to be efficient.

3.2 Choice of composite matrix

The b2 compound has been chosen as the matrix composite for this study because it presents an intermediate glass transition temperature, the highest melting point (T_m) of 159°C, the highest crystallization point (T_c) of 132°C, the lowest viscosity and intermediate mechanical properties compared to the rest of the samples [7]. Its synthesis is presented in Figure 8 together with the molecular design of compound b2.

The targeted value for n in the final structure of the b2 oligomer presented in Figure 8 is $n=1$. The molecular mass measured by GPC analysis is 2200g/mol. In this molecular structure, one can identify the two diacyl units: the diacyl from Pripol (in parentheses) and the diacyl from the adipic acid at both ends. Compared to a method by which the polyamide is formed by condensation of the amine functions from Priamine1074 with the acid functions from Pripol1009 and adipic acid mixed together, the current method consists in using UDETA-C6 (i.e. the adipic acid is bonded to the imidazole entity prior to condensation in the reactor) and forces the adipic fragment to be at the end of the oligomers (since it is now monofunctional)

Besides, thermostability data of the b2 compound are presented in Figure 9. Up to 300°C, the b2 compound is chemically very resistant with a sharp onset of weight loss starting at 400°C until full degradation of the oligomers. Plus, the b2 compound exhibits a very low water uptake (<1.5%) which is significantly less than what is usually encountered for polyamides in industry [17, 18] and is known to affect the mechanical properties [19]. This great thermostability and little hygroscopy confirmed the choice of the b2 compound for the following study. These results guarantee little secondary reactions during the processing and the recycling processes discussed below.

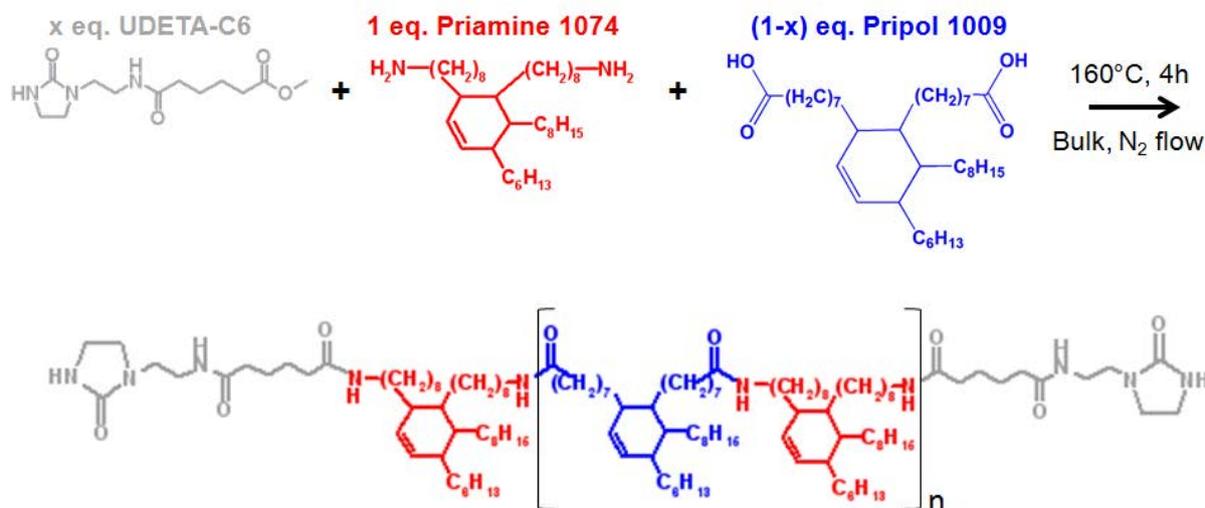


Figure 8. Bulk one-pot synthesis of b2 compound (expected $n=1$, $x=0.5$) terminated at both ends by UDETA-C6 H-bonding groups; Schematic of the b2 compound chemical structure assuming full hydrogenation.

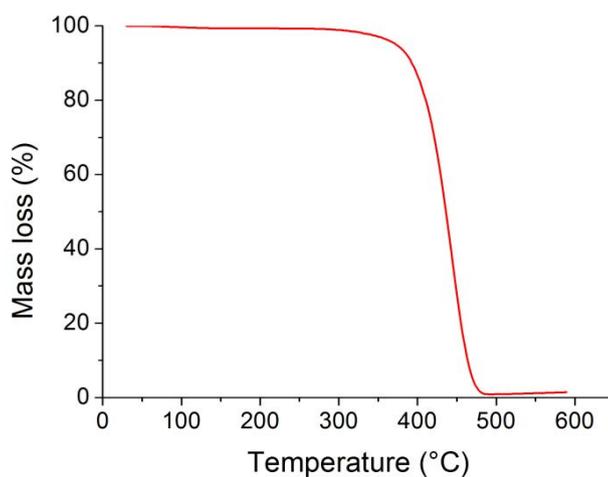


Figure 9. Thermogravimetric analysis (TGA) of the b2 compound. The sample underwent a temperature ramp from 25 to 590°C at 10°C/min.

Using the Stockmayer equation with a value of conversion of 95% [11], the expected oligomer distribution of compound b2 is plotted against the total number of monomers in Figure 10. As discussed before, an incomplete conversion and thus the presence of molecules terminated by less than two crystallizable end is anticipated to have a strong impact on the mechanical properties. It is therefore obvious that the choice of compound b2 as matrix is not the most appropriate in terms of robustness with respect to the problem of incomplete conversions. The issue is examined below.

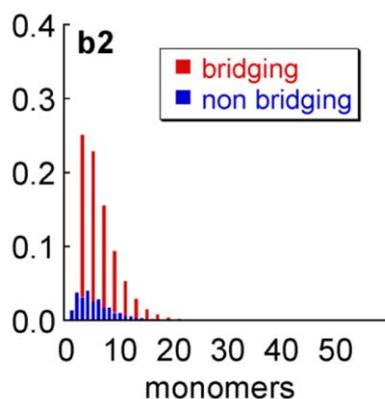


Figure 10. Expected oligomer distribution for a 95% conversion plotted as function of the total number of monomers in the backbone chain. Blue bars indicate monomers containing less than two crystallizable blocks. Red bars indicate monomers terminated at both ends by crystallizable blocks.

Figure 11 presents the stress vs strain curve of a dogbone sample of compound b2 when conversion of 90% and 95% were reached (as measured by NMR). At 95% conversion, the measured elongation at break is 29% and the stress at break is 4.6MPa at 25°C with a Young modulus of 86MPa. At 90% conversion, the mechanical properties are lower with a stress at break of 3.3MPa and a strain at break of 19%. As discussed above, compounds a2 to a4 which present better mechanical properties may behave more robustly in the case of incomplete conversion.

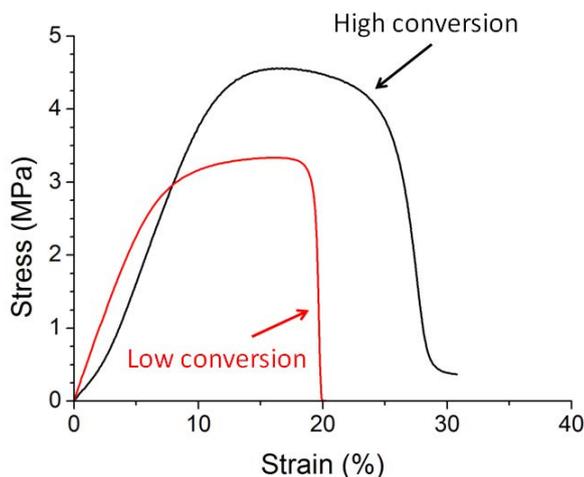


Figure 11. Stress-strain curve of two b2 samples that constitute the matrix of the manufactured composite later studied: high conversion 95% (black curve) and low conversion 90% (red curve). (2mm/min on a dogbone sample: 24mm x 3.5mm x 2.5 mm)

3.3 Manufacturing and properties of a composite plate

As explained above, the powdering technique was selected for this first attempt. Using compound b2 as a matrix, we manufactured a 43vol.% glass fiber composite plate by grinding the matrix and hot pressure lay up. This experiment has been done at the laboratory of Dr. P. Gérard at Arkema, GRL, Lacq. The procedure is detailed in the experimental section. Figure 12 shows the picture of the resulting composite plate. For comparison, a composite plate has been similarly prepared from the same type of glass fiber plies and a classical thermoplastic, namely polyamide 11 which exhibits a T_g of 45°C, as matrix.

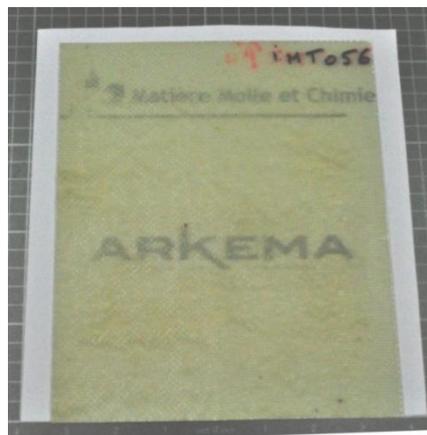
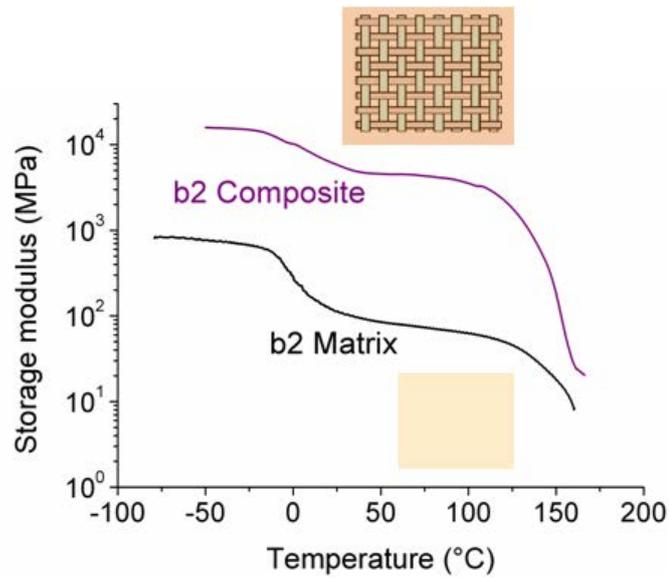


Figure 12. 43vol.% long glass fiber reinforced composite with a b2 matrix

In Figure 13a), the DMA traces (storage modulus) of the single compound b2 and the composite sample of b2 matrix are presented. Due to rather large values of the elastic moduli, the measurements are performed in the three points bending geometry. At low temperature, below the glass transition temperature of the matrix, the value of storage modulus is in the 1GPa range as usual for polymers in the glassy state. In the composite plate, most of the load is supported by the reinforcing fibers. The apparent value of the storage modulus is more than one order of magnitude higher than the matrix alone which is consistent with the previous conclusions. Above T_g , the storage modulus of the matrix drops to about 100MPa, a value in a typical range for a semi crystalline polymer. E' of the composite also drops when crossing T_g . The experiment gives a value of about 3GPa from room temperature to about 100°C. Above the values of E' gradually decrease and then completely collapse when approaching the melting point (about 100°C).

a)



b)

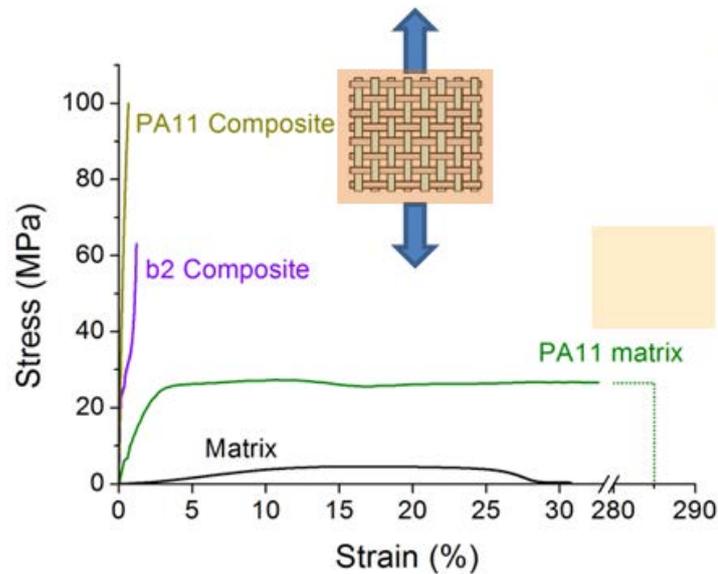


Figure 13. a) DMA (1Hz, 25 μm , 3 points bending) results of the composite sample and its matrix; b) Stress-strain curves of a b2 matrix composite. The material exhibits high ductility probably resulting from a non matching fiber sizing. Tensile test 0.5mm/min

Figure 13b) shows the tensile test data of the composite plates made of b2 and the commonly used polyamide PA11 as well as the b2 and PA11 matrices alone. According to the literature [20], PA11 exhibits a strain at break of 285% and a Young modulus of about 830MPa while we measure an elongation at break of 29% and a Young modulus of 40MPa (86MPa by DMA). For the b2 composite plate, the initial Young modulus reaches 20GPa and the strain at break is 1.2% while for the PA11 composite plate, the Young modulus is 24GPa and the strain at break is measured at 0.65%. Even though the mechanical properties of the

compound b2 approach the ones of classical thermoplastics, they are appreciably lower than those of PA11. This big difference can be explained by the length difference of the two polyamide chains. The molecular weight reached for the compound b2 is 2200g/mol whereas the molecular weight of PA11 is classically in the range of 30000-50000g/mol. Consequently, the PA11 glass transition temperature is in the range of 40-50°C whereas the T_g of compound b2 is -9°C which has an impact on the room temperature tensile tests. In the composite plate, these differences are attenuated as the reinforcing fibers bear the load.

3.4 Composite recycling

3.4.1 Taking advantage of the low viscosity

As discussed in chapter 1, current recycling methods for long fibers composites are either fully destructive (thermal, chemical techniques) or at least very damaging (grinding) for the matrix even with thermoplastics composites [21]. As discussed in chapter 1, the claimed “recyclability” of thermoplastic composites actually only concern the matrix because it can be melted and reused. However, when recycling a classical thermoplastic composite, the fibers are grinded and cut with the matrix. What is recycled is a (non optimal) composite mixture of short fibers and thermoplastic matrix. This mixture can certainly be reused but the resulting product will have strongly altered physical and chemical properties compared to the initial properties. In any case, recycling long fiber composites has not yet been achieved. An alternative route is now proposed here to overcome these issues by fully recycle long fiber composite pieces and recover on one hand the matrix and on the other hand the reinforcing fibers.

Our approach consists in taking advantage of the very low melt viscosity of the selected matrix. The issue is to separate the fiber from the matrix without damaging the one or the other. The glass fiber plies form a very tight network that holds the matrix even if it is melted. The matrix own weight is not enough to overcome the capillary forces, only a fraction can be recovered if the sample is left hanging. This issue is actually a problem classically encountered in the industry of oleaginous substances [22]. The problem is classically solved by grinding and applying a high pressure which is obviously impossible here. When grinding is not possible, an alternative particularly used for animal fats is a boiling water or water

steam treatment which permits to eventually collect tallow oil as a floating supernatant at the end of the process.

3.4.2 High pressured water treatment for full recycling...

3.4.2.1 ... of the woven glass fibers

Figure 14a) illustrates schematically the applied recycling procedure. A 2.5x2.5cm² composite sample is immersed in water in an autoclave. The autoclave was first heated at 100°C during 14h. After this treatment, the sample did not show any significant alteration. In particular, the mechanical properties measured by the three points bending DMA are identical (Figure 14c)) before and after the process. The thermal treatment was also performed at 200°C. In this case, application of a temperature higher than the melting point of the matrix and the continuous leaching lead to get the three individual plies, which sunk clean and still woven in the bottom of the flask, separated from the matrix that formed the supernatant floating above the aqueous phase (Figure 14a)).

The metallic gleam of the glass fibers was recovered. Their observation by SEM exhibited in Figure 14b) shows that they are remarkably clean of matrix. It can be noted that this water treatment is not expected to affect the glass fibers [21] as opposed to pyrolysis treatment [23-25] that weakens the fibers strength because of the high temperature needed.

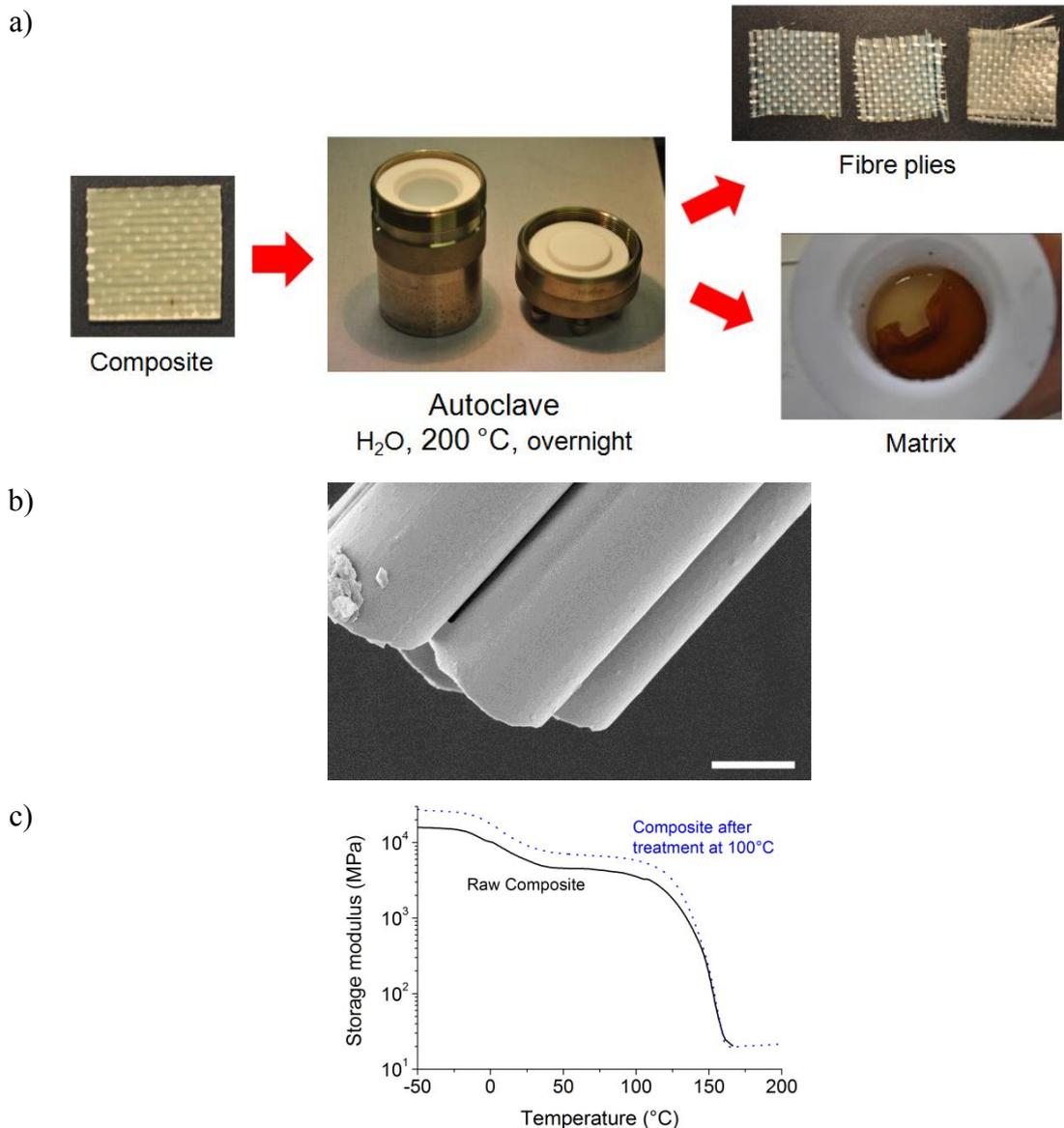


Figure 14. a) Schematic of recycling process at 200°C. At 100°C, the composite sample is unchanged. A 2.5x2.5cm² sample is put in a pot filled with water inside an autoclave, overnight at 200°C. The glass fiber plies are clean of matrix and can be recycled. The matrix forms a supernatant that floats on top of the water surface. A new composite sample can be made by melting the lyophilized matrix; b) SEM picture (bar size 5µm) of the recovered fibers after the 200°C water treatment. The fiber is cleaned of matrix; c) DMA traces (1Hz, 3°C/min) of a composite sample and of the same sample that endured the 100°C water treatment.

A key step of the composite recycling treatment that consists in isolating reusable reinforcing fibers looks therefore very easy with this technique. We now focus on the recovery of the matrix.

3.4.2.2 ... of the matrix

In order to get enough quantities for further tests, the procedure was applied on a piece of matrix alone (without reinforcement). The properties of the recovered matrix and the water phase are investigated.

According to the molecular design of the matrix that is presented in Figure 8, we anticipate that the molecule may be sensitive to hydrolysis. The water-steam method to extract triglycerides is not known to dramatically hydrolyze them (that would lead to the major formation of acid) when it is performed at neutral pH which is the case here. Nevertheless, considering the severe operating conditions (200°C during 14 hours), it is necessary to study the chemical structure and the properties of the matrix after treatment.

To this end, we have applied the treatment to b2 matrix samples which do not contain fibers in order to get bigger quantities. Two different matrix weight ratios with respect to water weight (1/100 and 1/10) have been loaded in the autoclave in order to study the potential chemical influence of water.

The formation of the acid functions can only come from hydrolysis of the molecule's amide functions. Hydrolysis can only occur at three different locations that have been pointed by the arrows in Figure 15a): 1°) between the ending UDETA group and its C6 spacer (adipic) ; 2°) between the adipic spacer and the priamine unit and 3°) between the priamine and pripol units. Among the hydrolysis products, only the low molecular weight products and the products with a lot of heteroatoms are soluble. In particular, the amine called UDETA (2-aminoethyl-imidazolidone), adipic acid and the condensation of these two molecules are water soluble. However, the chains made of one or more units of Priamine or Pripol are not water soluble, as suggested by Figure 15b)

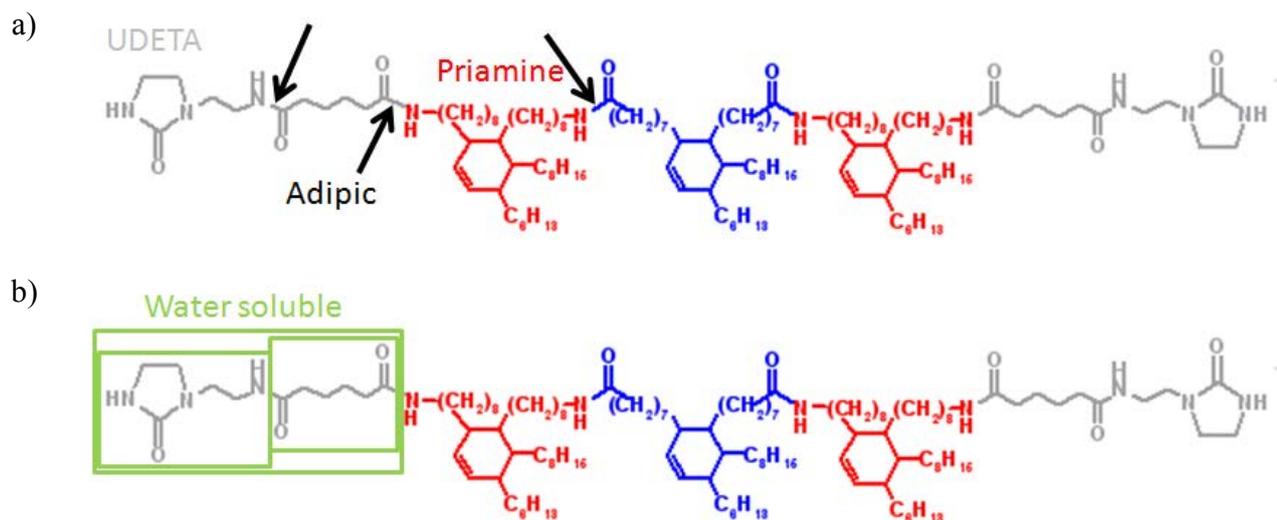


Figure 15 Schematic of the b2 compound chemical structure assuming full hydrogenation. a) the arrows point at the three possible locations for hydrolyzation. b) The frames indicate the units that can be formed by hydrolyzation of the amide functions. The green frames indicate water soluble units.

For the sake of analysis, the liquid residues (the aqueous solution and the supernatant) have been separately lyophilized during 48 hours and a ^1H NMR analysis was performed on both of them (Figure 17, Figure 16 and Table 3, Table 4 in the experimental section).

The NMR spectrum of the recovered supernatant revealed that the remains were chemically very similar to the pristine matrix. The comparison of the signals from 3.0 to 3.5ppm that refer to the protons of the imidazole heterocycle of the chain ends points out the loss and the solubilization of crystallizable end chains which is later confirmed by the analysis of the NMR spectrum of the residues from the aqueous phase. This loss of crystallinity may have an important impact on the mechanical properties that will be investigated by tensile test. As previously discussed, there are many possible locations for hydrolysis of the oligomers which are of different length (Figure 10). It is therefore very unlikely to get a peak of constant integration when comparing the pristine and the recycled matrix. It is then difficult with these data to quantitatively tell how many crystallizable groups have been lost into the aqueous solution during the process because of the impossibility of normalizing a peak with its pristine counterpart (Table 3 in the appendix). A closer look to the NMR spectra shows an increase in the intensity of the peak at 2.25ppm. This peak corresponds to methylene group close to the acid functions and the increase confirms that depolymerization must have happened. However, the NMR technique cannot teach us where this cut has

happened. Nevertheless, the integration of the four peaks between 3.0 and 3.5ppm (Table 4 in the appendix) seem to indicate a 50% loss of crystallizable end chains. Depolymerization and loss of crystallizable stickers lead to a loss of double bridging oligomers.

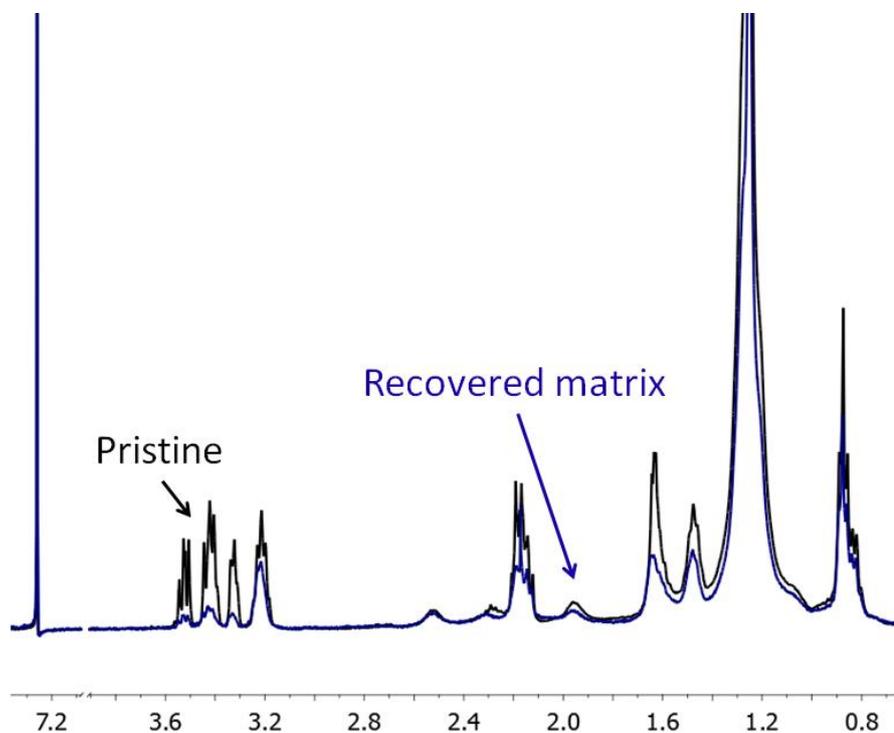


Figure 16. Comparative ¹H NMR of a pristine and recovered b2 compound recorded in CDCl₃. Peaks and their integrations are listed in Table 3 and Table 4.

On the NMR spectrum of the residues obtained by lyophilization of the aqueous phase (Figure 17), we can detect characteristic signals of the imidazolidone heterocycle between 3.1 and 3.5ppm. We can qualitatively tell and confirm that crystallizable end chains detached from the chain backbone

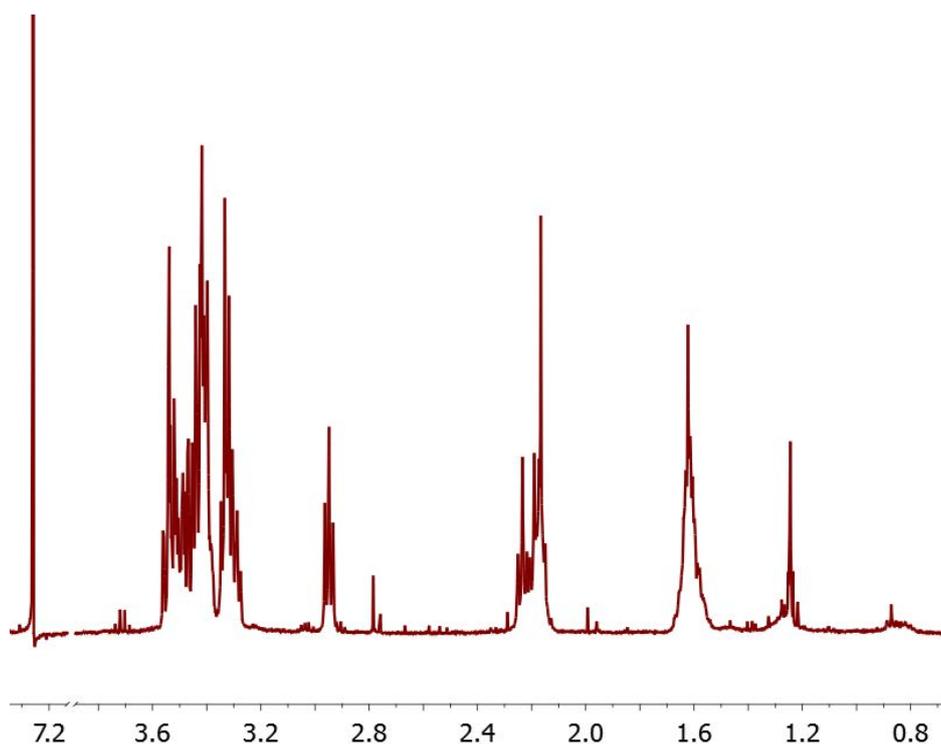


Figure 17. ^1H NMR spectra in CDCl_3 of the recovered residues from the aqueous phases.

The following thermal and mechanical analyses confirm the conclusions drawn from the NMR spectra on the impact of the recycling procedure on the molecular structure of the recycled matrix.

Figure 18a) presents the DSC thermograms of the pristine and of the recycled supernatant for two different weight ratios (matrix weight over water weight). For a 1:100 weight ratio, the glass transition temperature is kept constant at -9°C when compared to the pristine sample's trace. However, there is no melting peak at 159°C indicating a great loss of crystalline clusters. In contrast, for a 1:10 weight ratio, it is interesting to note that a crystalline peak is observed with a slightly lower melting temperature by 10°C compared to the pristine sample. The weight ratio has then a strong importance on the quality of the recovered matrix.

Figure 18b) features the DMA traces of the pristine and of the recycled supernatant for the 1:10 weight ratio. The glass transition temperature at -9°C as well as the Young's modulus at 25°C are kept constant despite of the recycling procedure. However, the melting temperature drops from 160°C to 110°C .

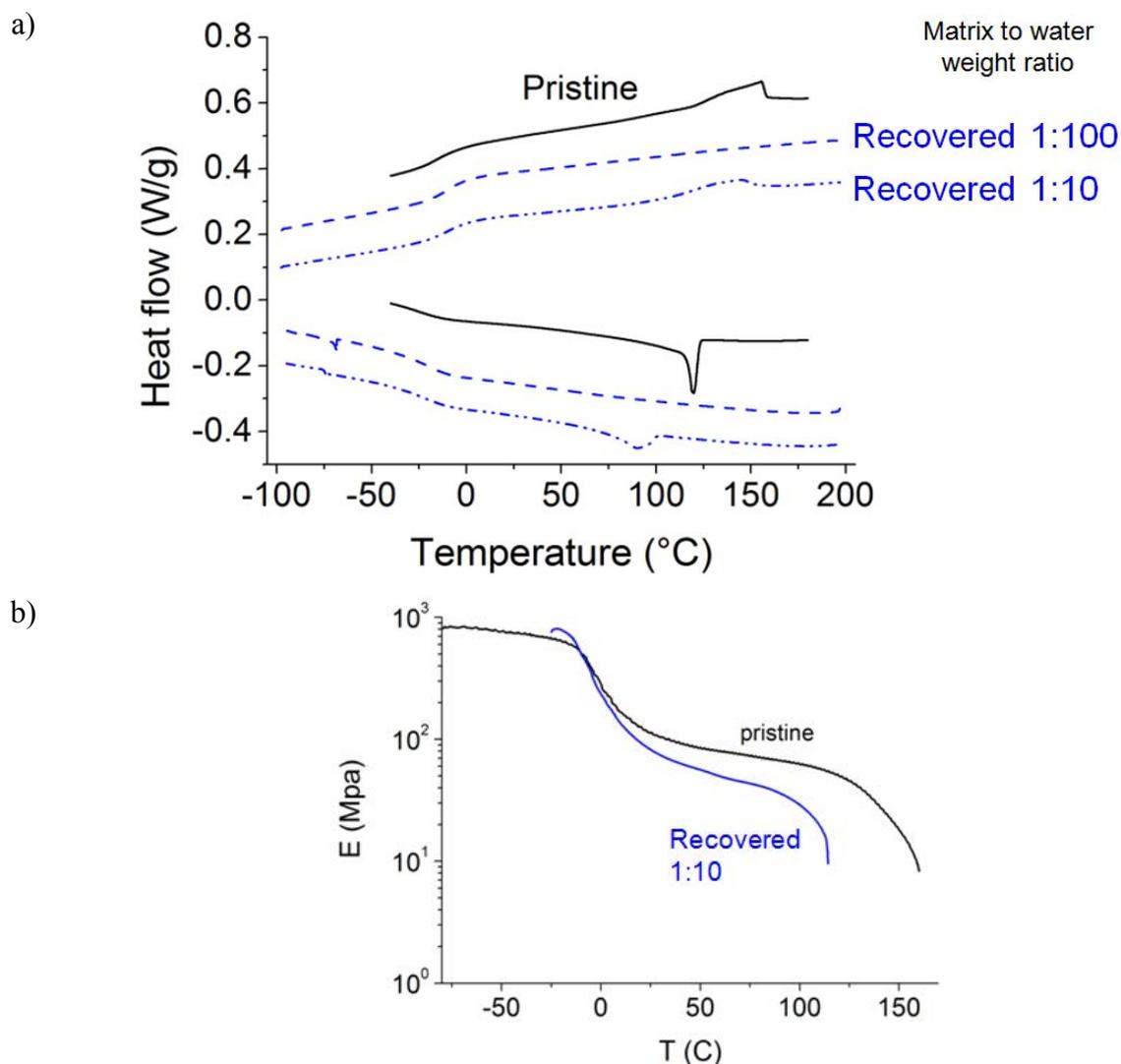


Figure 18 a) DSC thermograms from -100°C to 200°C (second heating on top and first cooling at the bottom) at a rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ of the pristine b2 compound and two recycled b2 samples (n°1: 1/100 (weight ratio matrix/water) ratio; n°2: 1/10); a) DMA traces (1Hz, $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) of the pristine and a recycled b2 compound (1/100 (weight ratio matrix/water)).

These results indicate the overall preservation of the oligomer structure and the loss of crystallinity due to the loss of end chains. As mentioned earlier, the supramolecular polyamides are made of a distribution of oligomers of different lengths ranging from 1 to 20 monomers. The recycling treatment could cut the amide functions in the backbone of the chain but the resulting shorter chain would not be able to go into the aqueous phase and stay in the oily phase. This bond breaking may happen nonetheless and may increase the loss of bridging units. This adds up to the loss of crystalline stickers in the supernatant which we have shown leads to a loss of mechanical properties. It is likely to have a strong impact on the

mechanical properties as it is evident that the non bridging monomers rapidly become an even greater majority compared to the oligomers with two crystallizable blocks per chain.

Figure 19 shows the comparative stress strain curves obtained for two recovered samples and their pristine counterpart. The recovered supernatant matrix has been melted at 190°C during 20min under vacuum after lyophilization and then reprocessed. Dogbone samples were cut into the plate and their mechanical properties have been measured by tensile test. The Young modulus is evaluated at 45MPa and is the same before and after the recycling procedure. The strain at break is also kept constant in average. The recovered stress at break is 67% of the original one despite the loss of the crystalline entities into the aqueous phase.

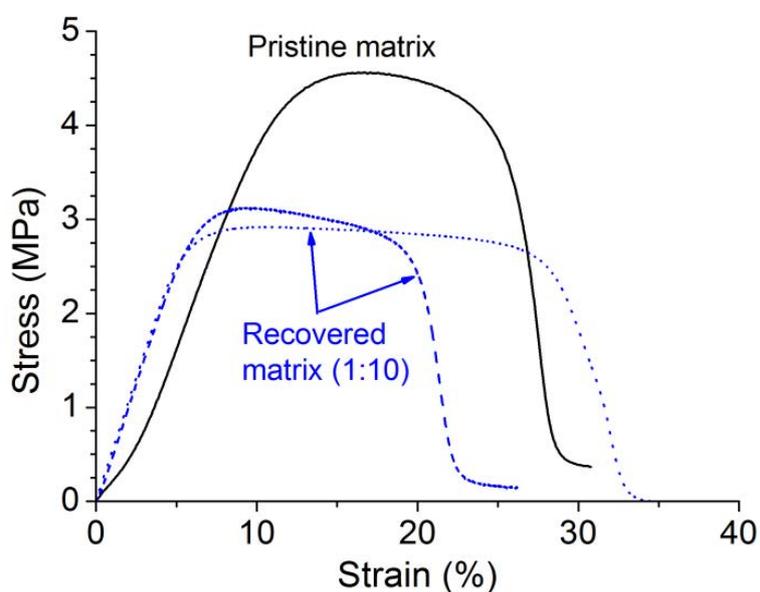


Figure 19 Stress strain curves of a pristine b2 sample and 2 recycled samples that were mold after recovering and lyophilizing the swollen matrix resulting from the 200°C water treatment in autoclave.

Optimizing the matrix/solvent weight ratio could lead to an improvement of the properties conservation. Other ideas towards full matrix recovery may be proposed: first, it should be remarked that hydrolysis products are the monomers. A heat treatment is likely to repolymerize them. Second, water alone has been tested, a more sophisticated leaching composition might be proposed. Third, we have used very drastic conditions that are certainly far from optimum. And fourth, only one of the two series of polyamide has been tested. The chemistry developed in ref [6] permits to envision a range of different materials.

4. Conclusions

In this chapter, we evaluated the potential impact of recently described supramolecular polyamides [6] in the field of long fiber reinforced composite materials. The very low melt viscosity of these materials permits to envision enhanced implementation and recycling procedures. We took advantage of the low melt viscosity to prepare composite plates by impregnation under relatively mild conditions. The mechanical properties of this composite plate have been evaluated and compared to that of similar composites made of classical thermoplastic resin. Notably, it was shown that the composite plate is resistant to immersion in water at 100°C. We also made a first series of experiments to demonstrate that composites made of this type of matrix may be fully recyclable, with recovery of the woven reinforcing fabric on one side and the neat matrix on the other.

Our process is based on a hot water treatment performed at a temperature higher than the melting point of the polyamide matrix. Clearly, this treatment is appropriate to recover the fibers: the woven plies were recovered, free of matrix residues at the end of the process. Concerning the matrix, it is evident that the treatment in hot water at 200°C during 14 hours is not without consequences on the matrix, which recovers more than 70% of original properties after recycling. We strongly believe that much better recovery is possible after optimization. As opposed to Oliveux et al. [26], the recovered product is not composed of the monomers but mainly of the same original oligomers. A further study is needed to get the optimal conditions in order to better preserve the matrix properties. An experimental design such as described in chapter 2 with the different operating conditions as factors (temperature, volume of water, cycle time...) would surely be beneficial to optimize this process.

Nevertheless, recycling was brought a step further with the presented recycling process compared to the current state of the art technologies. This water treatment appears at first sight environmental friendly because it uses water that is easy to handle as solvent but an ecological assessment (energy consumption and water waste treatment) would be necessary to compare it with the other following alternatives we envision. Obvious alternatives include:

- Saturating the water with UDETA-C6 or salt to prevent the chain ends from going into the aqueous phase.

- Using a non reacting solvent that prevents hydrolysis from happening (such as aprotic solvents)
- Using deliberately a reacting solvent and collect the monomers. However, as discussed in 3.2 and 3.4.2.2, hydrolysis can occur at three different locations and may cut the bond between UDETA and the adipic spacer which is essential to get an efficient bridging unit. Collecting the monomers after recycling and mixing them back together in a stirred reactor will not be statistically in favor of having the adipic spacer at the chain ends thus impacting the mechanical properties of the recovered matrix.
- Using a centrifugation (energy consuming) process or blowing or pressure treatment above the melting temperature to expel the matrix away of the matrix.

Besides, the matrix low viscosity opens the way for thermoset manufacturing techniques applicable to thermoplastics. The presented work could lead to real use applications because it is particularly in line with the tough regulations that are being set and toughened about composite's end of life. This work has been done on glass fiber reinforced composites but needless to say that it could be even more economically and environmentally interesting on carbon fiber reinforced composites.

Experimental Section

Material and Oligomer synthesis:

The polyamide synthesis of the b2 compound is fully described in the supplementary information of Agnaou et al. article [6].

Rheology measurements

Viscosities of the samples were measured by rheometry using an Anton Paar Physica MCR501 analyzer equipped with a cone-plane geometry of 50mm diameter. Measurements were performed for a range of shear rate from 1 to 200s⁻¹ and for a range of temperature from 160°C to 180°C.

Composite plate preparation

In this study the composite was prepared by manual impregnation [27] of 38.7g of grinded supramolecular thermoplastic over four 300x300mm² layered up three glass fiber plies (01017 1200TF970 unidirectionnal 90-10). It was cured 5 min at 205°C under 5 bar. The volume fraction of fibers is 43%. A mass of 38.7g was used to prepare this plate.

Matrix recycling procedure

Broken samples are molten under vacuum at 190°C during 20min. Then new dogbones are cut into this so-mold plate.

Composite recycling procedure

Recycling procedure consisted in 2 experiments. The first one consisted in putting a 2.5x2.5cm² plate of the supramolecular TP composite in a small volume of water. The composite piece totally immersed, was enclosed in an autoclave and let sit overnight at 100°C or 200°C. The obtained products were lyophilized during 48h to remove the water content. The second experiment was done according to the same procedure but on the matrix only (without the reinforcement content). Besides, we melted at 190°C during 20min the recycled matrix and reshaped it into a new dogbone sample and tested it in uniaxial traction as explained below.

Mechanical tests

Mechanical tests for the unreinforced samples were performed at room temperature using an INSTRON 5564 machine. Uniaxial tensile tests were run at 2mm/min on dogbone samples of 12mm x 2mm x 1.2mm. Rubber sheets were used between the grips to prevent the sample from breaking in the jaws.

Mechanical tests for the reinforced samples were performed at room temperature using an INSTRON 4505 machine. Uniaxial tensile tests were run at 0.5mm/min on dogbone samples of 250mm x 10mm x 2mm according to the EN2597 [28].

NMR and lyophilizer

¹H NMR spectra were recorded at 297K on a Bruker AVANCE 400 spectrometer at 400 MHz and referenced to the residual solvent peaks at δ 7.26 for CDCl₃. The analysis were run on the raw composite matrix and the obtained remains after lyophilizing in a Labconco Freezone 2.5 apparatus.

Table 3. ¹HNMR of compound b2 recorded in CDCl₃

δ (ppm)	attribution	integral found	expected
0.89	CH ₃	207	18
1.28	CH ₂ (chain)		172
1.49	CH ₂ —CH ₂ —NH		
1.98 and 2.54	allylic CH		
1.61	CH ₂ —CH ₂ —CONH	12	
2.19	CH ₂ —CONH	13.4	12
3.21	CH ₂ —NH (chain)	8.0	8
3.32	N—CH ₂ (ethyl spacer)	4.1	4
3.42	N—CH ₂ (imidazolidone)	Overlapped	4
	N—CH ₂ (ethyl spacer)	8.3	4
3.53	N—CH ₂ (imidazolidone)	4.2	4

Table 4. ¹HNMR of b2 compound recovered from the described recycling procedure recorded in CDCl₃

δ (ppm)	attribution	integral found (relative to the 3.15 peak)
3.21	CH ₂ —NH (chain)	1.0
3.32	N—CH ₂ (imidazolidone)	0.2
Overlapped	N—CH ₂ (ethyl spacer)	0.4
3.41	N—CH ₂ (imidazolidone)	
3.51	N—CH ₂ (ethyl spacer)	0.2

DSC

Differential scanning calorimetry (DSC) experiments were carried out using a TA DSC Q1000 analyzer at a heating rate of 10°C/min. DSC experiments were run before and after lyophilizing.

TGA

Isothermal TGA measurements were run on TG209 F1 Libra by Netzsch. A ramp in temperature between ambient temperature and 600°C at a rate of 20°C/min was done recording the sample's mass loss under reconstituted air.

DMA

Dynamic mechanical Analysis were carried out on a TA Instruments Q-800 dynamic mechanical analyzer at a heating rate of 3°C/min, at 1Hz and 2μm amplitude on 12mm x 5mm x 1.2mm samples.

References

1. Direction générale de l'industrie, d.t.d.l.i.e.d.p., *Les matériaux composites: Dynamisme et innovation*, l.p.d.s. industrielles, Editor. 2002: Paris.
2. Biron, M., *Thermoplastics and thermoplastic composites*. 2012: William Andrew.
3. Lee, S.M., *Reference Book for composites technology*. Technology and Engineering. Vol. Volume 1. 1989: CRC Press.
4. Schinner, G., Brandt J., and Richter H., *Recycling carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1996. **9**(3): p. 239-245.
5. Steenkamer, D.A. and Sullivan J.L., *On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material*. Composites Part B-Engineering, 1998. **29**(6): p. 745-752.
6. Agnaou, R., Capelot M., Tence-Girault S., Tournilhac F., and Leibler L., *Supramolecular Thermoplastic with 0.5 Pa center dot s Melt Viscosity*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(32): p. 11268-11271.
7. Agnaou, R., *Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de polyamides et PMMA*, in *Physique et Chimie des matériaux*. 2014, Pierre et Marie Curie: Paris. p. 250.
8. Cordier, P., Tournilhac F., Soulie-Ziakovic C., and Leibler L., *Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly*. Nature, 2008. **451**(7181): p. 977-980.
9. Montarnal, D., Cordier P., SouliÃ©-Ziakovic C., Tournilhac F.o., and Leibler L., *Synthesis of self-healing supramolecular rubbers from fatty acid derivatives, diethylene triamine, and urea*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008. **46**(24): p. 7925-7936.
10. Montarnal, D., Tournilhac F.o., Hidalgo M., Couturier J.-L., and Leibler L., *Versatile One-Pot Synthesis of Supramolecular Plastics and Self-Healing Rubbers*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(23): p. 7966-7967.
11. Stockmayer, W.H., *Molecular distribution in condensation polymers*. Journal of polymer science, 1952. **9**(1): p. 69-71.
12. Laun, H.M., *Viscoelastic behavior of polyamide-6 melts*. Rheologica Acta, 1979. **18**(4): p. 478-491.

13. Shenoy, A., *Thermoplastic melt rheology and processing*. Plastics Engineering. 1996: CRC Press.
14. Eckold, G., *Design and manufacture of composite structures*. 1994: Elsevier.
15. Mallick, P.K., *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. 1993: CRC press.
16. Strong, A.B., *Fundamentals of Composites manufacturing: Materials, Methods and Applications*. 2nd ed. 2008: Society of Manufacturing Engineers. 620.
17. *Engineering Plastics, Engineering Materials Handbook*. Vol. 2. 1988: ASM International. 883.
18. Bretz, P.E., Hertzberg R.W., and Manson J.A., *Influence of absorbed moisture on fatigue crack-propagation behavior in polyamides. 1. Macroscopic response*. Journal of Materials Science, 1981. **16**(8): p. 2061-2069.
19. Husken, D. and Gaymans R., *The tensile properties of poly (ethylene oxide)-based segmented block copolymers in the dry and wet state*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(10): p. 2656-2664.
20. Liu, T., Lim K.P., Tjiu W.C., Pramoda K., and Chen Z.-K., *Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites*. Polymer, 2003. **44**(12): p. 3529-3535.
21. Yang, Y., Boom R., Irion B., van Heerden D.-J., Kuiper P., and de Wit H., *Recycling of composite materials*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012. **51**: p. 53-68.
22. Karleskind, A., *Handbook of fats. Volume 1. Chapter 9*. 1992: Technique et Documentation Lavoisier.
23. Cameron, N.M., *The effect of environment and temperature on the strength of E-glass fibres. Part 2*. Glass Technology, 1968. **9**(5): p. 121-130.
24. Kennerley, J.R., Kelly R.M., Fenwick N.J., Pickering S.J., and Rudd C.D., *The characterisation and reuse of glass fibres recycled from scrap composites by the action of a fluidised bed process*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 1998. **29**(7): p. 839-845.
25. Thomas, W.F., *An investigation into the factors likely to affect the strength and properties of glass fibres*. Physics and Chemistry of Glasses, 1960. **1**(1): p. 4-18.
26. Oliveux, G., Bailleul J.-L., and La Salle E.L.G., *Chemical recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical water*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(11): p. 1809-1818.

27. Ganga, R.A., *Flexible composite material and process for producing same*, in *US Patent*. 1986, Atochem, France: France.
28. NFEN2597, *Plastiques renforcés de fibres de carbone - Stratifiés unidirectionnels*, in *Aérospatial*. 1998.

Conclusion générale

Matériaux composites à matrices vitrimère et polymère supramoléculaire

Les matériaux composites à matrice polymère sont des matériaux fondamentalement complexes car ils cumulent au moins deux constituants dans des phases différentes : les renforts (dans cette thèse, des fibres de verre longues) et la matrice qui garantit la cohésion de ces renforts et leur protection. On peut considérer cette hétérogénéité comme la force de ces matériaux mais aussi comme une source d'inconvénients. En effet, les matériaux composites à matrice polymère ont, à densité égale, des vertus mécaniques dépassant celles des métaux. C'est d'ailleurs ces propriétés remarquables qui entraînent leur essor et le remplacement progressif des métaux dans de nombreux domaines (sport, aéronautique, automobile, infrastructure...). Il s'ensuit un gain énergétique considérable. Le revers de la médaille est que les matériaux composites ne permettent pas encore de réaliser tout type de pièces. L'autre inconvénient majeur des composites par rapport aux métaux est qu'ils ne sont pratiquement pas recyclable.

Dans ces travaux de thèse, nous avons présenté et utilisé deux nouvelles approches innovantes utilisant des matrices originales développées au sein du laboratoire Matière Molle et Chimie pour réaliser des matériaux composites aux performances nouvelles:

- les vitrimères [1-4], nouvelle classe de polymères entre thermodurcissables et thermoplastiques. Réticulés, insolubles mais pourtant malléables à chaud et soudables sans apport de matière, les vitrimères sont basés sur des réactions d'échange thermoactivées au sein du réseau capables de réorganiser la topologie tout en conservant la connectivité totale.

- les polyamides supramoléculaires semi-cristallins obtenus par polycondensation incluant des synthons de la chimie supramoléculaire et des monomères d'origine naturelle de très faible viscosité. Au dessus de la température de fusion, on mesure une viscosité de moins d'1 Pa.s [5, 6]. Ces propriétés rhéologiques sont obtenues grâce à la faible longueur des chaînes polymères. La présence de fonctions chimiques capables de faire des ponts supramoléculaires (liaisons hydrogène) et surtout d'induire une structure nanocristalline entre les oligomères confère à ce matériau des propriétés mécaniques approchant celles des thermoplastiques classiques.

Les techniques de production et la faible tolérance aux défauts limite la taille des structures composites actuellement réalisables. La présence de joints est donc souvent indispensable. Les thermodurcissables qui dominent le marché des pièces de structure n'admettent pas la soudure. La nature des joints est donc mécanique (rivets, boulonnages) mais ceci est source de complications et de faiblesse structurelle. Dans le chapitre 3, nous décrivons la fabrication des premiers matériaux composites renforcés de fibres de verre à matrice vitrimère et la réalisation de joints soudés, sans apport de matière, efficaces et réversibles. L'exploitation de ces résultats a été facilitée par l'utilisation de plans d'expérience introduits dans le chapitre 2. Notre étude met en relief une caractéristique essentielle du soudage ainsi réalisé :

a) La possibilité de réaliser un joint lapshear collé utilisant un film de colle d'épaisseur nulle de qualité structurale essentiellement supérieure à celle d'un joint épais

b) La possibilité qu'ont les adhérends vitrimères d'augmenter leur surface de contact malgré leur rugosité grâce à la relaxation des contraintes, une caractéristique unique de cette classe de matériaux.

Au delà de ces caractéristiques essentielles, nous avons montré que la matrice vitrimère est, contrairement aux matrices thermodurcissables classiques et grâce aux échanges chimiques thermoactivés et catalysés, la seule à permettre l'adhésion et la ré-adhésion multiple.

Au chapitre 4, en marge de la discussion sur les matériaux composites renforcés de fibres, nous proposons de réaliser des composites vitrimères entièrement organiques. Nous utilisons les réactions d'échange à l'interface de deux vitrimères de chimie différente pour fusionner les deux réseaux afin d'obtenir un bilame. Nous montrons que l'existence des

températures de transition vitreuse donne un caractère irréversible aux déformations lorsque le bilame est utilisé comme générateur de déplacement. En revanche les effets sont réversibles lorsque le bilame est utilisé comme « générateur de force ». Une application possible est de contrer les effets dûs à la gravité. Un autre effet également exploré est l'actuation par des vapeurs de solvants. Dans ce cas, le système est réversible mais sur des échelles de temps très longs.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous abordons le traitement en fin de vie des composites, un domaine dans lequel les réglementations environnementales imposent des normes de plus en plus strictes sur les déchets. Nous décrivons l'utilisation de polyamides supramoléculaires mentionnés plus haut comme matrice de matériau composite. Leur très faible viscosité (100 à 10 000 fois plus faibles que celle de thermoplastiques semi-cristallins usuels) ouvre la possibilité d'utiliser des techniques de manufacture de composites habituellement réservées aux thermodurcissables ou d'utiliser les techniques typiques pour les thermoplastiques dans des conditions moins sévères. Alors que les techniques de recyclage actuelles ne permettent pas de recouvrer à la fois les fibres et la matrice dans leur état initial, nous proposons un concept de recyclage basé sur un traitement thermique sous pression dans l'eau qui permet de laver les fibres de la matrice et de conserver leur état (tissage et longueur) ainsi que de recouvrer la matrice après lyophilisation. Les analyses chimiques ont permis de caractériser les changements qui surviennent dans la matrice après recyclage. Clairement, s'il est vrai que les propriétés mécaniques sont encore présentes après recyclage, on s'aperçoit tout de même que la matrice a subi une hydrolyse partielle. Les conditions employées, particulièrement drastiques (200°C pendant 14h), permettent donc, pour le moment, de valider le concept de recyclage des tissus de fibres qui est déjà tout à fait original. Un travail ultérieur serait nécessaire pour optimiser le recyclage et minimiser le dommage subi par la matrice. La méthode des plans d'expérience décrite au chapitre 2 et utilisée avec succès dans le chapitre 4 pourrait s'avérer précieuse ici aussi.

Références

1. Capelot, M., *Chimie de Polycondensation, Polymères supramoléculaires et Vitrimères*, in *Physique et Chimie des Matériaux*. 2013, Université Pierre et Marie Curie: Paris. p. 287.

2. Capelot, M., Montarnal D., Tournilhac F., and Leibler L., *Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(18): p. 7664-7667.
3. Capelot, M., Unterlass M.M., Tournilhac F., and Leibler L., *Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition*. ACS Macro Letters, 2012. **1**(7): p. 789-792.
4. Montarnal, D., Capelot M., Tournilhac F., and Leibler L., *Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks*. Science, 2011. **334**(6058): p. 965-968.
5. Agnaou, R., *Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de polyamides et PMMA*, in *Physique et Chimie des matériaux*. 2014, Pierre et Marie Curie: Paris. p. 250.
6. Agnaou, R., Capelot M., Tence-Girault S., Tournilhac F., and Leibler L., *Supramolecular Thermoplastic with 0.5 Pa center dot s Melt Viscosity*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(32): p. 11268-11271.

Matériaux composites à matrices vitrimères et polymère supramoléculaire

Nous décrivons l'utilisation de matrices polymères aux propriétés inhabituelles dans des composites à fibres de verre longues et dans des composites tout organique.

Les vitrimères récemment découverts au laboratoire Matière Molle et Chimie une nouvelle classe de polymères. Ils sont réticulés et insoluble comme les thermodurs mais pourtant malléables à chaud, soudables sans apport de matière et recyclables comme les thermoplastiques. Cette propriété de soudage est elle conservée pour un matériau composite à matrice vitrimère renforcé à 50vol.% ? Nous analysons quantitativement et statistiquement les forces de rupture de joints soudés à chaud de façon autogène et comparons à cet effet le composite à matrice vitrimère aux composites classiques. Nous démontrons que seule la matrice vitrimère permet de multiples soudures efficaces grâce aux réactions d'échange qui permettent la formation de liens covalents et la diminution de la rugosité à l'interface. Cette technologie pourrait permettre le remplacement des joints mécaniques ou des adhésifs.

Nous explorons aussi un système composite constitué d'un tissu de fibres longues et d'une matrice basée sur des thermoplastiques semi-cristallins à base de polyamides supramoléculaires développés au laboratoire Matière Molle et Chimie. Leur très faible viscosité au dessus du point de fusion est un grand atout vers des méthodes de mise en œuvre et de recyclage améliorées. Nous montrons qu'il est possible de recouvrir les fibres intactes et lavées ainsi que la matrice grâce à un traitement thermique sous pression dans l'eau.

Enfin, nous réalisons un bilame vitrimère qui peut être utilisé comme actuateur.

Mots clés: Composites – Vitrimères – Polymères supramoléculaires – Recyclage – Soudure – Adhésion – Plan d'expérience – Actuateurs - Bilames

Composite materials made of vitrimer and supramolecular polymer

We describe the use of two polymer matrixes with unusual properties for long glass fibres reinforced composite materials and fully organic composites.

Vitrimers, recently discovered in the Soft Matter and Chemistry laboratory constitute a new class of polymers as they can exhibit high mechanical strength and are insoluble even at high temperatures like thermosets and yet, like thermoplastics, they are heat processable, recyclable and weldable. The question arises whether this welding property is maintained in composite materials made of more than 50vol% of reinforcing fibres. We quantitatively and statistically analyze the bond strength of lapshear vitrimer composite joints autogenously welded by heat and compare the results to comparable joints of standard thermoset epoxy. It is demonstrated that only vitrimer samples show substantial bond strength and the ability to be repeatedly welded thanks to the exchange reactions that promote both bonding between the adherands and the decrease of surface roughness at the joint interface. This opens the way towards joining composite parts without adhesives or mechanical fasteners.

We also explore a composite system made of woven glass fibres and of a matrix base on supramolecular semi-crystalline polyamides that have been developed in the SMC laboratory. Their very low melt viscosity is an asset to envision improved manufacturing and recycling methods. As a proof of concept, composite material pieces have been subjected to a high temperature water treatment. We show the complete recovery of both the neat woven glass fibers plies and the matrix.

Finally, we show that actuators can be made from bilaminar vitrimers.

Keywords: Composites – Vitrimers – Supramolecular Polymers– Recycling – Welding – Adhesion – Experimental design - Actuators