



HAL
open science

Vitrimers : Potential and Processability

Karine Labastie, Vincent Schenk, Raffaele D'Elia, Philippe Olivier, Mathias Destarac, Marc Guerre

► **To cite this version:**

Karine Labastie, Vincent Schenk, Raffaele D'Elia, Philippe Olivier, Mathias Destarac, et al.. Vitrimers : Potential and Processability. JST Fin de Vie des Composites AMAC, IMT Mines Albi, May 2024, IMT Mines Albi, France. hal-04808611

HAL Id: hal-04808611

<https://imt-mines-albi.hal.science/hal-04808611v1>

Submitted on 28 Nov 2024

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

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

Les vitrimères : Potentiel et Processabilité

Vitrimers : Potential and Processability

Karine Labastie¹, Vincent Schenk¹, Raffaele D'Elia², Philippe Olivier², Mathias Destarac^{1,3}, Marc Guerre³

1 : Technologie de Fabrication Avancée
IRT Saint Exupéry, bâtiment B612
3 rue Tarfaya 31405 Toulouse cedex 4

karine.labastie@irt-saintexupery.com, mathias.destarac.external@irt-saintexupery.com, vincent.schenk@cern.ch (?)

2 : Institut Clément Ader (ICA), Mines d'Albi
Université de Toulouse, UT3, CNRS UMR 5312,
Espace C. Ader, 3 Rue Caroline Aigle, 3140 Toulouse France.
raffaele.delia@mines-albi.fr, philippe.olivier@iut-tlse3.fr,

3 : SOFMAT-UMR-CNRS 5623 Université de Toulouse IIPaul Sabatier
Bâtiment 2R1, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France.
marc.guerre@cnrs.fr, mathias.destarac@univ-tlse3.fr

Les matériaux composites thermodurcissables renforcés avec des fibres de carbone (FRPC), du fait de leur exceptionnel ratio performance/poids, sont devenus depuis quelques années une solution clé pour le secteur de l'aéronautique afin de répondre aux besoins d'allègement des aérostructures. Notamment du fait de leur durabilité et de leur résistance à la corrosion, ces matériaux se sont progressivement imposés en remplacement de pièces métalliques d'avion critiques telles que le fuselage ou la voilure. Fort de leur succès, ces matériaux CFRP sont présents jusqu'à des teneurs pouvant atteindre 53% dans les dernières générations d'avion tel que l'A350 XWB. Cependant ces CFRP utilisant majoritairement des résines thermodurcissables ne répondent pas aux dernières règles environnementales et à l'objectif d'une aviation décarbonnée pour 2030, car ils ne sont pas adaptés aux exigences d'une économie circulaire. Ainsi, dans le contexte actuel, les matériaux composites ne doivent plus uniquement présenter un bon ratio performance/poids, mais également avoir des capacités de recyclabilité, de ré-emploi ou de réparabilité. Or les résines thermodurcissables, par leurs propriétés intrinsèques de former un réseau tridimensionnel de liaisons covalentes, ne répondent pas à ces nouvelles exigences. De nombreuses études de type pyrolyse, solvolysse ou broyage mécanique ont été menées depuis quelques années sur le développement de nouvelles technologies de recyclage de ces composites. Cependant si certaines de ces approches permettent actuellement de récupérer les renforts fibreux des composites CFRP, la récupération des résines reste encore un point bloquant. En effet, ces dernières sont encore largement incinérées et non pas récupérées à l'issue de ces étapes de recyclages. Les résines vitrimères sont une approche innovante pour répondre à ce challenge de pouvoir développer des composites CFRP plus adaptés pour une économie circulaire. En effet, leur chimie basée sur un réseau covalent adaptable (CAN) de type associatif permet de conférer à ces nouvelles générations de matrice des propriétés de remise en œuvre, de réparabilité et de recyclabilité plus adaptées à une économie circulaire.

Depuis leur apparition durant les années 2010 grâce aux travaux menés par l'ESPCI, de nombreuses chimies de résines vitrimères ont été développées afin de créer ces réseaux CAN [1]. Parmi ces chimies, certaines semblent plus prometteuses comme celles des anhydrides ou des disulfures du fait de leur mise en œuvre plus accessible notamment grâce à la disponibilité à l'échelle industrielle des éléments chimiques qui y sont nécessaires. Un autre intérêt de cette chimie des vitrimères est qu'elle peut être mise en œuvre sur des résines époxy largement connues et utilisées par les industriels. La chimie des vitrimères ayant atteint depuis 2020 une certaine maturité, les études menées portent plus maintenant sur l'évaluation des propriétés de ces nouvelles résines par rapport à des performances recherchées par différents secteurs d'activité, ainsi que sur leur capacité à être mises en œuvre dans les procédés industriels classiques des résines thermodurcissables tels que l'infusion, le RTM (Resin transfert Moulding), la pultrusion ou l'imprégnation [2], [3].

L'objectif de notre étude est double : étudier la processabilité d'une résine époxy vitrimère notamment par rapport à sa cinétique de réticulation dans des procédés de type RTM, et évaluer les propriétés de réparabilité et de remise en forme du composite carbone/vitrimère produit. Pour cela un système époxy vitrimère répondant aux exigences du secteur aéronautique ($T_g - 130^\circ\text{C}$) a été développé sur la base d'un système époxy commercial bi-composants dans lequel le durcisseur « permanent » a été remplacé par un durcisseur « dynamique » de type 4-AFD (4-Aminophenyl disulfide). Ce durcisseur contient des ponts disulfures permettant de créer des liaisons covalentes dynamiques conférant au système des propriétés réversibles (Figure 1).

Des analyses en DSC, DMA et rhéologie ont permis de définir les propriétés physico-chimiques et de mise en œuvre du système époxy vitrimère étudié (Tableau 1). Les résultats montrent que le temps de gel ainsi que la viscosité du système à la température d'injection (120°C) sont bien adaptés au procédé RTM. L'analyse de la santé matière des plaques composites obtenue attestent d'ailleurs de cette bonne processabilité (Figure 2).

Après avoir défini par des essais de relaxation de contrainte des conditions de remises en œuvre des composites, des essais de remise en forme et de réparation après des essais de compression après impact ont permis de montrer les propriétés de reprocessabilité et de réparabilité de ces composites vitrimères. Par ailleurs, la sensibilité de reprise en eau de ces systèmes vitrimères a été caractérisée en DMA afin de s'assurer qu'ils pouvaient répondre aux exigences du secteur de l'aéronautique sur cette caractéristique.

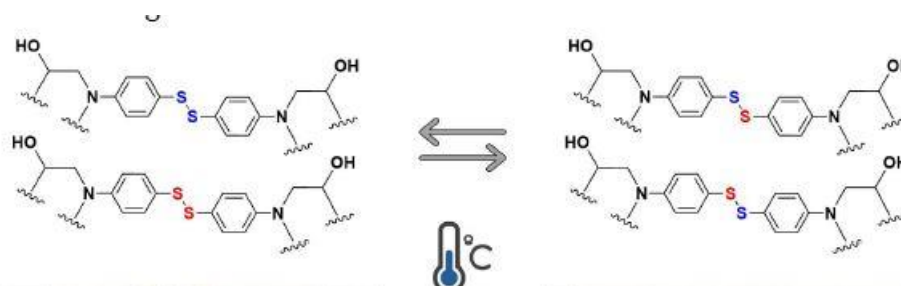


Figure 1 : Schéma de principe du réseau dynamique dans une résine époxy vitrimère avec le durcisseur de type 4-AFD.

| Référence | Enthalpie de réticulation (J/g) | $T_{g\infty}$ (°C) ^(a) | $T_{\alpha, E'}$ (°C) ^(b) | E' (Gpa) ^(b) | T_d (5%) (°C) ^(c) | Temps de gel (120°C) (min) | Viscosité (120°C) (cP) |
|--------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------|
| Epoxy /4-AFD | 483±1 | 131±1 | 122 | 2,5 | 285 | 71 | 1 600 |

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques et de mise en œuvre de la résine époxy vitrimère étudiée obtenues par : a) DSC, b) DMA, c) ATG ; E' est la valeur prise à 30°C.

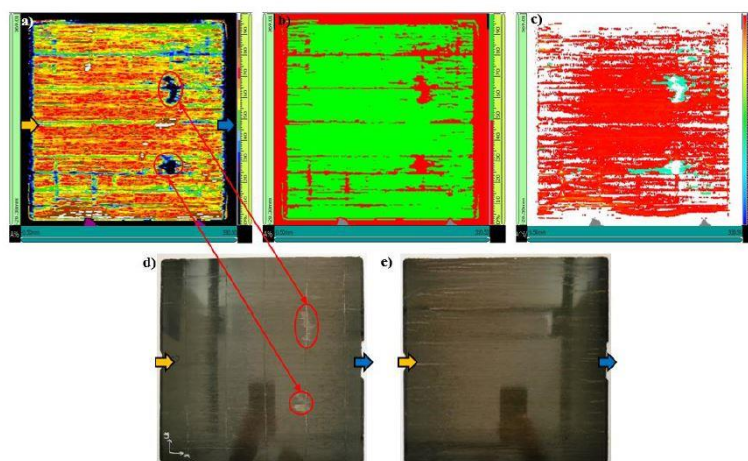


Figure 2 : Analyse par US de la santé matière des plaques composites carbone/vitrimère obtenues dans le cadre de l'étude a) Réponse en amplitude du signal US sur 12 couleurs, b) Réponse en amplitude du signal US sur 2 couleurs, c) Réponse en temps de vol du signal US, d) Face avant de la plaque composite analysée, e) Face arrière de la plaque composite analysée

Remerciements

Les auteurs remercient l'IRT St Exupéry pour le financement de ses travaux.

Références

- [1] V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier, et M. Guerre, « Vitrimers composites: current status and future challenges », *Materials Advances*, vol. 3, n° 22, p. 8012-8029, 2022, doi: 10.1039/D2MA00654E.
- [2] C. Builes Cárdenas *et al.*, « Study into the Mechanical Properties of a New Aeronautic-Grade Epoxy-Based Carbon-Fiber-Reinforced Vitrimer », *Polymers*, vol. 14, n° 6, Art. n° 6, janv. 2022, doi: 10.3390/polym14061223.
- [3] I. Aranberri, M. Landa, E. Elorza, A. Martinez Salaberria, et A. Rekondo, « Thermoformable and recyclable CFRP pultruded profile manufactured from an epoxy vitrimer », *Polymer Testing*, vol. 93, nov. 2020, doi: 10.1016/j.polymeresting.2020.106931.