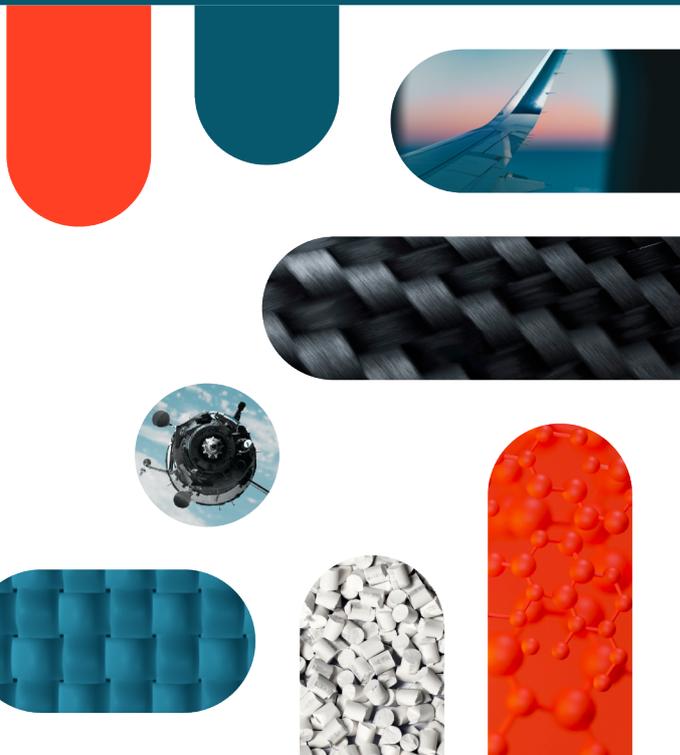


P&C
2023



Polymères & Composites pour l'Aéronautique et le Spatial

Toulouse

du 12 au 14 septembre 2023



A propos de P&C 2023

En collaboration avec l'Institut de Recherche Technologique Saint Exupéry, l'**Association pour les Matériaux Composites** (AMAC) et le **Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères** (GFP) ont co-organisé le colloque **Polymères & Composites 2023** - « *Chimie et formulation des matériaux : propriétés et procédés pour l'Aéronautique et le Spatial* ».

Mathias Destarac & Philippe Olivier, co-présidents du colloque Polymères & Composites 2023 et tous deux Professeurs à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, tiennent à remercier vivement les membres du comité d'organisation et du comité scientifique, ainsi que les partenaires qui ont largement contribué à l'organisation de cet événement.

>> Dans la ville rose, cité de l'aéronautique et de l'espace

Le colloque s'est tenu du 12 au 14 septembre 2023 à Toulouse.

>> Les objectifs

Premier du genre, cet événement national a rassemblé des acteurs d'horizons scientifiques variés, issus de la recherche publique ou privée, autour des dernières avancées dans le domaine des polymères et des matériaux composites (de la chimie aux procédés de mise en œuvre) pour les secteurs aéronautique et spatial.

L'objectif était de provoquer des rencontres et stimuler les discussions scientifiques entre chimistes, physico-chimistes, formulateurs et spécialistes des propriétés des matériaux et des procédés associés, sur des domaines scientifiques frontières, autour de l'aéronautique et du spatial.

>> Les thématiques

- **Th. 1 : Chimie des polymères et des interfaces**
matières premières ; renfort ; synthèse ; réactivité ; formulation ; dispersions ; rhéologie
- **Th. 2 : Matériaux fonctionnels avancés**
propriétés ; mécanique ; thermique ; électrique ; amortissement ; rhéologie ; peintures ; revêtements
- **Th. 3 : Mise en oeuvre et propriétés induites**
procédé ; semi-produits ; soudage ; rhéologie ; thermocinétique ; cristallisation ; dégradation
- **Th. 4 : Matériaux et procédés à empreinte carbone réduite**
biosourcé ; cycle de vie ; éco-efficience ; durabilité en service ; upcycling ; recyclage ; réparabilité

>> Les conférenciers et conférencières invités



Pr. Alice Mija / Institut de Chimie de Nice – Université Côte d'Azur

Alice Mija a obtenu son doctorat en Sciences et Génie des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris et en Génie Chimique de l'Université technique Gheorghe Asachi de Iași en Roumanie. Elle a travaillé comme chercheuse en chimie macromoléculaire à l'Institut de Chimie Macromoléculaire Petru Poni (Iași, Roumanie).

En 2003, elle intègre l'Université de Nice où elle obtient également son Habilitation à Diriger des Recherches en Sciences Fondamentales et Appliquées.

Ses intérêts en recherche comprennent la conception, la synthèse et le développement durable de monomères, de polymères et de composites, afin de générer des matériaux multifonctionnels avec un accent particulier sur les thermodurcissables biosourcés recyclables, réparables et reprocessables, les polymères biosourcés à mémoire de forme et les cristaux liquides thermodurcissables. Elle porte un intérêt particulier sur la valorisation des synthons naturels, des biodéchets et déchets de la biomasse, des matériaux avancés et des composites renforcés pour des applications haute performance.



Dr. Eric Dantras / CIRIMAT – Université Toulouse III - Paul Sabatier

Eric Dantras est Maître de Conférences à l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier depuis 2004 et il assure la responsabilité de l'équipe Physique des Polymères du CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux - UMR 5085) depuis 2010.

Il a soutenu en 2002 sa thèse de doctorat, intitulée "Analyse de la mobilité moléculaire dans les dendrimères phosphorés par les spectroscopies diélectriques dynamique et thermostimulée", sous la direction du Pr. C. Lacabanne. Co-auteur de 120 publications et de 7 brevets, il a codirigé 31 thèses.

Ses thématiques de recherche sont consacrées à l'analyse de la dynamique des polymères en corrélation avec leurs propriétés diélectriques, mécaniques et thermiques. Il s'intéresse plus particulièrement aux couplages mécanique / électrique et magnétique / électrique dans les thermoplastiques structuraux hautes performances. Ces matériaux interactifs fournissent des modèles intéressants notamment pour des applications type «smart material» dans les domaines de l'aéronautique et du spatial.



Pr. Christophe Binetruy / GeM – École Centrale de Nantes

Christophe Binetruy est Professeur à Centrale Nantes / Nantes Université et membre de l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM - UMR 6183). Il est également professeur affilié au département de génie mécanique de l'Université du Delaware aux États-Unis. Il est Vice-Président délégué Entrepreneuriat de Nantes Université depuis 2022 et Vice-Président de la Société Européenne des Matériaux Composites (ESCM) depuis 2018.

Ses principaux domaines de recherche concernent la modélisation et la simulation numérique des procédés de fabrication des composites à l'aide d'approches multi-échelles et multi-physiques. Il s'intéresse aux démarches de caractérisation des propriétés mécaniques des renforts fibreux et de transfert de masse au sein de ces milieux.



Dr. Brigitte Defoort / ArianeGroup

Diplômée de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles, Brigitte Defoort obtient en 1999 un doctorat en Chimie Organique et Macromoléculaire de l'Université de Lille pour ses travaux relatifs à l'étude des cinétiques de polymérisation sous rayonnement de résines. Après 2 ans au "Composite Materials and Structures Center" aux États-Unis, où elle étudie l'amélioration des performances des interphases fibres / matrice au sein de composites pour le compte de Boeing et Lockheed Martin, elle rejoint l'aérospatiale en 2001. Elle occupe actuellement le poste de Senior Expert Matériaux et Procédés au sein d'ArianeGroup.

Elle a maintenant plus de 20 ans d'expérience dans le développement de polymères et composites pour des applications spatiales. Présidente de l'Ecole Nationale Supérieure des Matériaux, de l'Agroalimentaire et de la Chimie (ENSMAC), elle est également très impliquée dans les collaborations avec le monde académique et a obtenu l'Habilitation à Diriger des Recherches en 2012. Son travail de recherche a conduit au dépôt de 25 brevets, à une trentaine de publications et à plus de 120 communications et conférences.

>> Le comité scientifique

Le comité scientifique de P&C 2023 était composé de :

Claude Billaud -- Solvay, Lyon
Agathe Bouvet-Marchand -- Specific Polymers, Castries
Nicolas Boyard -- LTEN, Nantes
Séverine Boyer -- CEMEF, Sophia Antipolis
Marion Broutelle -- Cnes, Toulouse
Xavier Colin -- PIMM, Paris
Henri Cramail -- LCPO, Bordeaux
Brigitte Defoort -- ArianeGroup, St Médard-en-Jalles
Pierre Gérard -- Arkema, Lacq
Karine Labastie -- IRT Saint Exupéry, Toulouse
Gérald Lopez -- Safran, Palaiseau
Caroline Petiot -- Airbus, Toulouse
Edith Peuvrel-Disdier -- CEMEF, Sophia Antipolis
Maud Save -- IPREM, Pau
François Tournilhac -- MMC, Paris

>> Le comité d'organisation

Le comité d'organisation de P&C 2023 était composé de :

Jany Dandurand -- CIRIMAT, Toulouse
Olivier De Almeida -- ICA / IMT Mines Albi, Albi
Raffaele D'Elia -- ICA / IMT Mines Albi, Albi
Mathias Destarac -- IMRCP / Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse
Marc Guerre -- IMRCP, Toulouse
Antoine Lonjon -- CIRIMAT / Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse
Philippe Olivier -- ICA / Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse
Vincent Schenk -- IRT Saint Exupéry / ICA / IMRCP, Toulouse
Fanny Weiss -- IMRCP, Toulouse

Partenaires

Cet évènement scientifique a été organisé en collaboration avec l'Institut de Recherche Technologique Saint Exupéry.



Nous remercions également tous les autres partenaires ci-dessous dont le soutien fut essentiel à l'organisation d'un tel évènement.

>> Partenaires Platine



>> Partenaires Or



>> Partenaires Argent



>> Partenaires Bronze



Programme

Horaires	Mardi 12/09	Mercredi 13/09	Jeudi 14/09
08h40		Accueil	Accueil
09h00		Eric Dantras (Th.2)	Christophe Binetruy (Th.3)
09h40		09h40 : F. Tournilhac (Th.3) 10h00 : O. Kulkarni (Th.2) 10h20 : P. Tranchard (Th.4)	09h40 : A. Bouvet-Marchand (Th.2) 10h00 : A. Corfa (Th.1) 10h20 : V. Schenk (Th.4) 10h40 : O. De Almeida (Th.3)
10h40		Pause café	
11h00	Accueil	11h00 : S. Bourbigot (Th.2)	Pause café
11h20		11h20 : S. Guggari (Th.1) 11h40 : F. Chabert (Th.3)	11h20 : J-D. Marty (Th.1) 11h40 : B. Miranda Campos (Th.3)
12h00	Déjeuner cocktail	Déjeuner	12h00 : F. Berthet (Th.4) 12h20 : P. Edera (Th.2)
12h40			Clôture du colloque
13h00			Déjeuner cocktail
13h40	Ouverture du colloque	Alice Mija (Th.1)	
14h00	Brigitte Defoort (Th.4)		Fin de la journée
14h20		14h20 : S. Drapier (Th.3)	
14h40	14h40 : R. D'Elia (Th.3) 15h00 : M. A. Kouka (Th.2) 15h20 : K. Labastie (Th.4) 15h40 : P. Baral (Th.3)	14h40 : N. Dintilhac (Th.2) 15h00 : M. Fournier (Th.4) 15h20 : L. Feuillerat (Th.3)	
15h40		Flash communications	
16h00	Pause café	Table ronde : "Durabilité des Polymères & Composites pour l'Aéronautique et le Spatial : enjeux et réalités"	
16h20	16h20 : H. Cramail (Th.4) 16h40 : M. Judic (Th.2)		
17h00	17h00 : F. Carassus (Th.3)		
17h20	17h20 : K. Walczak (Th.1)	Pause café	
17h40	Temps libre	17h40 : P. Carrière (Th.1)	
18h00	Navette vers l'IRT Saint Exupéry	18h00 : M. Palacios Suarez (Th.3) 18h20 : P-Y. Mechin (Th.2)	
19h00	Visite des plateformes de l'IRT Saint Exupéry & Cocktail dînatoire	Temps libre	
19h45/20h		Dîner de gala	
21h30	Navette vers le centre ville		
22h00	Fin de la journée		
23h30		Fin de la journée	

Table des matières

A propos de P&C 2023	i
Les conférenciers & conférencières invités	ii
Les comités	iii
Les partenaires	iv
Le programme	v
Th.1 : Chimie des polymères et des interfaces	
Un outil performant pour l'analyse du vieillissement des interphases dans les matériaux composites : la spectroscopie de fluorescence, Carrière Pascal	1
Synthesis of fluorosilicones for aerospace/aeronautics via organocatalyzed anionic ring opening polymerization, Corfa Alice [et al.]	2
Bio-based thermosets: a path towards recyclable and high-tech materials, Mija Alice	3
Small changes with big effect: modification of the structure of polymers and impact on their behavior at interfaces: application to the synthesis of hybrid materials, Marty Jean-Daniel [et al.]	5
Study of thermo-mechanical properties of epoxy resins for aircraft applications by using molecular dynamics simulations, Walczak Katarzyna [et al.]	6

Th.2 : Matériaux fonctionnels avancés

Intumescence in O ₂ rich environment: fire retarded polymers for spacecraft and space habitat, Bourbigot Serge	7
Towards sustainable and high-performance resins for composites, Bouvet-Marchand Agathe	9
Matériaux multifonctionnels interactifs pour l'aéronautique et le spatial : conductivité électrique & thermique, piézo- & magnétoélectricité extrinsèque de composites base polymère, Dantras Eric	10
Influence de la température sur les propriétés mécaniques élongationnelles de films fins PEBDL pour applications ballons stratosphériques, Dintilhac Nathan [et al.]	11
Beyond time-temperature superposition, solid-state rheology of high Tg vitrimers, Edera Paolo	12
Composites conducteurs transparents flexibles à base de nanofils d'argent, Judic Marine [et al.]	13
3D printing of stimuli-responsive, smart composites, Kulkarni Onkar	14
Elaboration of thermoplastic-based shape memory polymers and evaluation of their properties., Kouka Mohamed Ali [et al.]	15
Effet des résines thermodurcissables à basse Tg sur la résistance en compression par quantification de l'effet en cisaillement et du désalignement initial des fibres, Mechin Pierre-Yves [et al.]	16

Th.3 : Mise en oeuvre et propriétés induites

Caractérisation des comportements transitoires lors d'essais de perméabilité transverse sur des préformes fibres de carbone, Baral Paul [et al.]	17
Influence du contraste élevé de double échelle de pores des renforts interlock en carbone sur leur perméabilité, déformations induites par écoulement et saturation pendant le moulage CRTM, Binetruy Christophe	18
Le soudage par ultrasons des composites thermoplastiques en multimode, Carassus Fabrice [et al.]	20
Influence de la structure moléculaire des Poly-Ether-Ketone-Ketone (PEKK) sur la perméabilité aux gaz, De Almeida Olivier [et al.]	21

Homogénéisation stochastique des écoulements multiphasiques transverses transitoires dans les milieux fibreux pour la modélisation des procédés de fabrication des composites, Drapier Sylvain	22
Etude de l'impact de la remise en forme de composites C/PEEK sur leur intégrité, Feuillerat Lisa [et al.]	23
Material properties and process parameters influence on PEKK parts assembled by laser transmission welding, Chabert France [et al.]	24
Composites à matrice poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) renforcés par des fibres de verre et carbone produits par TP-RTM., Miranda Campos Bernard [et al.]	25
Insights into thermal behaviour: microscale temperature evolution in carbon fiber reinforced thermoplastic composites, Palacios Suarez Mabel [et al.]	26
Développement de mousses polymères par extrusion assistée par CO ₂ supercritique : assemblage d'âme pour panneaux sandwich aéronautiques et caractérisation des propriétés acoustiques, Raffaele D'Elia	27
Formulations thermolatentes pour la fabrication de préimprégnés et composites à propriétés vitrimères, Tournilhac François [et al.]	28

Th.4 : Matériaux et procédés à empreinte carbone réduite

Recyclage des fibres de carbone dans les composites, Berthet Florentin [et al.] . . .	29
Réseaux époxy biosourcés issus de la plateforme divanilline, Cramail Henri	30
Vers l'utilisation de matériaux et de procédés plus durables pour la conception et la fabrication de lanceurs spatiaux, Defoort Brigitte	31
Prédiction de la toxicité de substances : application aux lanceurs Ariane, Fournier Mailys [et al.]	32
Dynamic exchange acceleration promoted by aliphatic disulfide hardener in vanillin-based epoxy vitrimers, Guggari Solène [et al.]	33
Les composites vitrimères vers les procédés industriels, Labastie Karine	34
Vitrimer composites for aeronautics, Schenk Vincent [et al.]	35
Nouveaux matériaux intérieurs d'avion pour réduire l'impact environnemental, Tranchard Pauline [et al.]	36

Th.1 : Chimie des polymères et des interfaces

Un outil performant pour l'analyse du vieillissement des interphases dans les matériaux composites : la spectroscopie de fluorescence

Pascal Carriere *

Laboratoire Matériaux, Polymères, Interfaces et Environnement Marin (MAPIEM), Université de Toulon, France

* pascal.carriere@univ-tln.fr

Mots-clés : fluorescence, mécanophore, vieillissement des interphases, vitrimères

Résumé :

Selon les estimations, 80 % des ruptures en service dans les composites seraient dues à des dégradations induites par la fatigue [1] et aux effets environnementaux tels que l'humidité [2]. Les efforts se sont concentrés sur la quantification des propriétés de l'interphase pour les relier aux mécanismes de rupture et d'endommagement. Cette interphase est souvent modélisée comme une phase homogène alors qu'elle est souvent complexe induite notamment par la mise en œuvre et la fonctionnalisation des fibres de renfort. Les méthodes telles que la fragmentation de monofilament ou les tests d'adhésion de la microgoutte donnent des informations relatives à la résistance de l'interphase mais ne permettent pas de comprendre les facteurs essentiels pour la conception d'interphases résistantes aux vieillissements tels que les mécanismes de fracture et la chimie ou la physique de l'interphase.

Après avoir adopté une stratégie de modélisation de l'interphase des composites, par des couches minces [3] dont les propriétés locales mécaniques [4] sont plus facilement accessibles qu'autour des fibres de renforts, le développement de différents chromophores pour quantifier in situ, par spectroscopie de fluorescence, les effets de vieillissements humides sur les propriétés de l'interphase a été entrepris. Cette stratégie est d'autant plus pertinente, que l'analyse des temps de vie de fluorescence est reliée à la fois à l'homogénéité du réseau tridimensionnel de la matrice qu'à l'évolution du réseau au cours du vieillissement (humidité, dégradation thermooxydative, etc,...). Cette approche permet de s'affranchir des limites de la microscopie RAMAN très sensible à la luminescence.

Le premier exemple présenté concerne un réseau de bioépoxydes vitrimères dont l'hétérogénéité spatiale n'est pas identifiée par AFM mais permise grâce au suivi des temps de vie de fluorescence par microscopie confocale. L'analyse d'interphases fonctionnalisées par ces mêmes mécanophores permet d'identifier des gradients de réticulation ou des variations de densité de réticulation autour des fibres.

La spectroscopie de fluorescence palie également les limites de la microscopie RAMAN induites par la luminescence des polymères vieillis et des fibres de verre qui est l'approche pertinente pour le suivi in-situ des contraintes locales [5]. Dans cette perspective, le second exemple illustre l'intérêt de l'introduction de mécanophores pour suivre les contraintes interne à travers un exemple de réseau auto-réparant dont le mécanisme de réparation est activé par la température.

Le dernier exemple choisi concerne le suivi du vieillissement hydrolytique de réseau époxy-amines par spectroscopie de fluorescence corrélée à l'évolution des propriétés locales (T_g, module d'Young). La conception de chromophores dédiés nous permet de quantifier la quantité d'eau absorbée et de distinguer ces effets de ceux de dégradations chimiques (hydrolyse ou thermooxydation) sur les propriétés au cours du vieillissement.

Références :

- [1] R.H. Dauskardt, R.O. Ritchie, B.N. Cox, *Adv. Mater. Process.*, 1993, **144**, 26
- [2] C. Baley, Y. Grohens, F. Busnel, P. Davies, *Appl. Compos. Mater.*, 2004, **11**, 77–98
- [3] P. Carriere, S. Onard, I. Martin, J.F Chailan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, **132**, e42078
- [4] S. Onard, I. Martin, J.F. Chailan, A. Crespy, P; Carriere, *Macromolecules*, 2011, **44**, 3485-3493
- [5] R.J. Young, C. Thongpin, J.L. Stanford, P.A. Lovell, *Composites: Part A*, 2001, **32**, 253–269

Synthesis of fluorosilicones for aerospace/aeronautics via organocatalyzed anionic ring opening polymerization

Alice Corfa, Vincent Ladmiral, Sylvain Caillol, Julien Pinaud ^a

^a ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

* alice.corfa@etu.umontpellier.fr

Keywords: fluorosilicones, ring-opening-polymerization

Abstract:

Fluorosilicones are high performance polymers with unique properties. After formulation and crosslinking, they are employed as sealing or coating pieces in fields such as aerospace or aeronautics.¹ Anionic ring opening polymerization (AROP) of cyclosiloxanes using KOH is the most common method to synthesize fluorosilicones and allows producing high molar mass polymers. However, this polymerization is mainly performed in bulk at high temperature (>100°C) with long reaction time (>6h) providing polymers with relatively large dispersities¹. Most of all, back biting is the main issue, preventing from reaching high yields. Organocatalysis for AROP is of high interest as it occurs under mild and easy conditions and leads to high molar mass, low dispersity polymers ($\bar{D} < 1.1$).

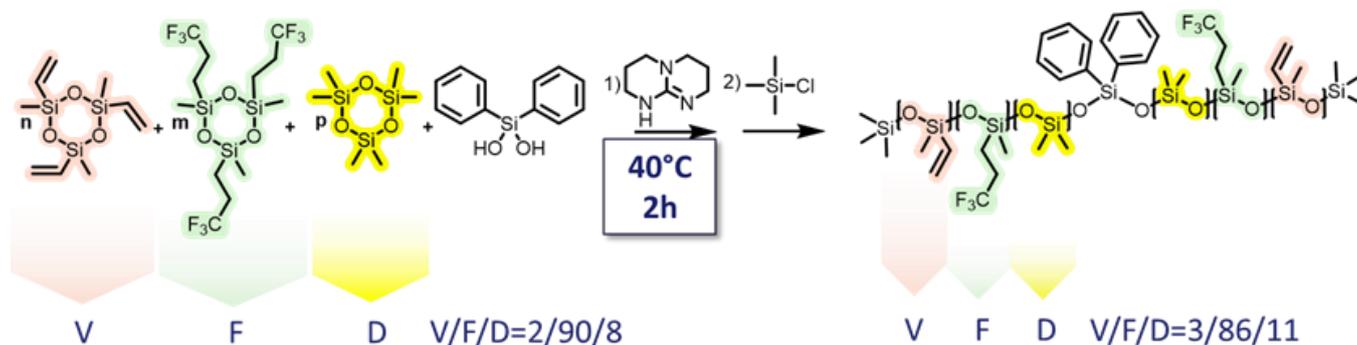
To produce high molar mass and low dispersity fluorosilicones using commercially available compounds with limited back biting, organocatalyzed AROP of D3 in the presence of 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) as catalyst has thus been studied.

Homopolymerization of F3 and D3 has been carried out with kinetic studies in order to better understand mechanisms of each homopolymerization. Organocatalysis exhibit great tunability in terms of catalyst concentration and initiator.

Various initiators (silanols, aliphatic alcohols and phenols) were employed under identical conditions with TBD as an organic catalyst for the AROP of D3 in THF at 40°C. The goal was to produce telechelic as well as monofunctional PDMS with reliable methods. Optimization of the experimental conditions by performing a kinetic study of the polymerizations, showed that initiation with a silanol is the best route to reach the target structures and low dispersity ($\bar{D} \approx 1.1$) polymers. As a conclusion, a very easy pathway was optimized to obtain various and precise structures reaching 100 000 g.mol⁻¹ under mild conditions.

Further studies have been carried out on the polymerization of F3 which features much higher reactivity than D3 and which polymerization behavior is much less known. These studies allowed us to better explain how back biting occurs and also limit with lower catalyst concentrations.

This preliminary work led us to terpolymer synthesis, to obtain up to 180 000 g.mol⁻¹ in very short time (2h) at 40°C



Organocatalyzed AROP of hexamethyltricyclosiloxanes (D3) and trifluoropropylmethylcyclotrisiloxane (F3)

References:

[1] Jones G. Richard., Ando Wataru., and Chojnowski Julian. "Silicon-Containing Polymers," Springer Netherlands, 2000, 3–17 pp.

Bio-based thermosets: a path towards recyclable and high-tech materials

Roxana Dinu¹, Ugo Lafont², Olivier Damiano³, [Alice Mija](#)^{1*}

¹Université Côte d'Azur, Institut de Chimie de Nice, France

²ESA, ESTEC, Keplerlaan 1, PO Box 299, NL-2200 AG Noordwijk, The Netherlands

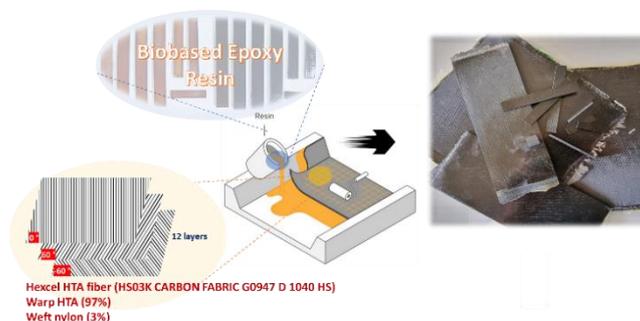
³Thales Alenia Space, 5 Allée des Gabians, 06156 Cannes la Bocca, France

*alice.mija@univ-cotedazur.fr

Keywords: thermosets, biobased monomers, natural and renewable raw materials, high-end properties, recyclability

Abstract:

Polymer-based materials have revolutionized numerous industries with their versatility and wide range of applications. However, the massive production and improper disposal of plastics have resulted in significant environmental pollution, making them a major concern for ecosystems worldwide. In this context, the development of environmentally friendly alternatives becomes crucial. The need to find solutions to reduce the consumption of non-renewable fossil products and the growing concern for the environment are the objectives of our researches [1-4]. The main focus is on developing eco-friendly, recyclable and high performance thermosets and carbon fibers-reinforced composites (CFRCs). At the outset, the polymeric matrices were developed starting from different bio-based and renewable resources [1-3]. These thermosets and the CFRCs were designed by applying industrial processing specifications and achieving feasible performances for applications involving specific or extreme conditions such as space or aerospace. Then, as example, two matrices have been reinforced with carbon fibres (fiber volume fraction of ~ 0.8) to develop high-end composites. The designed thermosets and CFRCs were subjected to several physico-chemical, thermo-mechanical or resistance tests to validate their characteristics and ability to replace petrochemical materials in aerospace and space areas. By DMA analyses, remarkable stiffness of the materials was exhibited, presenting storage modulus at RT up to ~ 43 GPa, and high glass transition value. Mechanical tests revealed good compressive properties of the CFRCs with an ultimate compressive stress of ~ 400 MPa for aromatic-based composite and about 300 MPa for the aliphatic one, and high interfacial properties with ILSS values ranged between 42-63 MPa. The high-quality of the fiber-matrix bonding given by ILSS results was also confirmed by SEM. TGA tests display a high thermal stability of the materials, with $T_{5\%} \sim 350$ °C. The LOI parameter superior to 30% demonstrates a fireproof ability of the bio-based CFRCs [4]. This inherent flame-retardant property, without supplementary addition of any flame retardants, was also confirmed by UL-94 fire test standard procedure obtaining HB and V-1 rank results of evaluation. The applicability of the materials in the space domain was also confirmed by the outgassing tests, obtaining RML, CVCM and TML values within the values required by space standardisation. Finally, the designed composites proved their capacity to be chemically recycled and also thermally repaired. These materials demonstrate required properties for high-tech industries such as aerospace or space.



Manufacturing process and physical appearance of bio-based epoxy-carbon fibers composites

References:

- [1] R. Dinu, U. Lafont, O. Damiano, A. Mija*, "High glass transition materials from sustainable epoxy resins with potential applications in the aerospace and space sectors", *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, **4 (5)**, 3636-3646
- [2] R. Dinu, U. Lafont, O. Damiano, A. Mija, "Development of Sustainable High Performance Epoxy Thermosets for Aerospace and Space Applications", *Polymers*, 2022, **14(24)**, 5473
- [3] R. Dinu, A. Pidvorotnia, U. Lafont, O. Damiano, A. Mija, "High performant, recyclable and sustainable by design natural polyphenol-based epoxy polyester thermosets" *Green Chemistry*, 2023, **25**, 2327 – 2337
- [4] R. Dinu, U. Lafont, O. Damiano, F. Orange, A. Mija, "Recyclable, repairable, and fire-resistant high-performance carbon fiber biobased epoxy", *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, **14(24)**, 5473

Small changes with big effect: modification of the structure of polymers and impact on their behavior at interfaces: application to the synthesis of hybrid materials.

Jean-Daniel Marty^a, Mathias Destarac^a, Nancy Lauth-de Viguier^a, Christophe Mingotaud^a

^a Laboratoire des IMRCP, Université de Toulouse, CNRS UMR 5623, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 9, France.

* jean-daniel.marty@univ-tlse3.fr

Keywords: synthesis, formulation, dispersions, reactivity, rheology

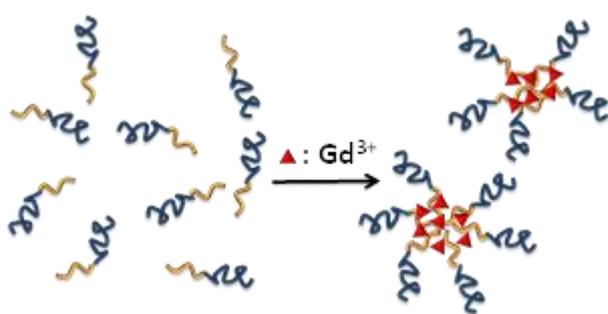
Abstract:

Development of processes to render inorganic nanoparticles (NPs) dispersible in solution or in bulk materials has received considerable attention in the past decade, the final nanomaterial having many applications in catalysis, material science, biology etc...

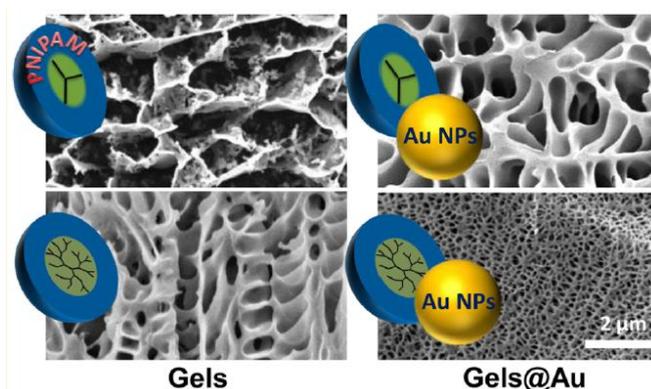
In this context, advances in synthetic polymer chemistry enable the synthesis of polymers of defined length, architecture (hyperbranched, block and gradient copolymers,..) and composition and allows to control properties of the final nano hybrids. These polymers with controlled structures can be useful to obtain organic/inorganic nano hybrids with tunable properties (solubility, assembly process, rheology..).

In this context, two examples of systems will be discussed.

- The first concerns the formation and applications of hybrid polyion complexes from the mixture of double-hydrophilic block copolymers containing an ionizable complexing block and a neutral block with polyvalent metal ions (Fe^{3+} , Gd^{3+} , ZrO^{2+} ...) will be discussed.[1,2]
- The second is based on the ability of polymers to interact with inorganic interfaces and to promote the dispersion of inorganic materials in different system (colloid, gel, material) and to tune the thermal and rheological properties of the obtained hybrid materials depending on the composition and architecture of the polymers (linear, branched, block...).[3,4]



(Left) Hybrid polyion complexes



(Right) Dispersion of AuNPs in branched polymeric structures

References:

- [1] C. Frangville, Y. Li, C. Billotey, D.R. Talham, J. Taleb, P. Roux, J.-D. Marty, C. Mingotaud *Nano Lett.* 2016, **16**, 4069-4073.
- [2] S. Gineste, B. Lonetti, M. Yon, J. Giermanska, E. Di Cola, M. Sztucki, Y. Coppel, A.-F. Mingotaud, J.-P. Chapel., J.-D. Marty, C. Mingotaud, *JCIS*, 2022, **609**, 698-706
- [3] H.H. Nguyen, B. Payré, J. Fitremann, N. Lauth-de Viguier, J.-D. Marty, *Langmuir*. 2015, **4**, 89–93
- [4] X. Zhao, O. Coutelier, H. H. Nguyen, C. Delmas, M. Destarac, J.-D. Marty *Polym. Chem.* 2015, **6**, 5233-5243

Study of thermo-mechanical properties of epoxy resins for aircraft applications by using molecular dynamics simulations

Katarzyna Walczak^a, Pierre-Arnaud Artola^a, Justine Delozanne^b, Léonard Courapied^b, Bernard Rousseau^{*a}

^a Université Paris-Saclay, Institut de Chimie Physique, UMR 8000 CNRS, Paris, France

^b Safran Composites, Ittville, France

* bernard.rousseau@cns.fr

Keywords: epoxy resins, molecular dynamics, aircraft, adhesive, polymer

Abstract:

Epoxy resins are thermosetting polymers known to be widely used in aircraft industry due to their high stiffness, strength and thermal resistance in the temperature range between -50°C and 100°C. Their favorable physical and mechanical properties depend on many factors like composition, molecular structure and conversion degree [1]. Synthesis and characterization of polymer set of different composition and curing degree for aircraft applications is time consuming and resource intensive. Thus, molecular simulations are proposed as an economical alternative to overcome the experimental difficulties and predict thermo-mechanical properties of desired polymers [2,3].

In the present study, we investigate thermo-mechanical properties of the adhesive for turbine blade production by using Molecular Dynamics method applied in the open source LAMMPS program. The adhesive is composed of multiple epoxy monomers: DGEBA (with two different chain length n), TGMDA, TGMXDA, and one amine: DDS. For better understanding, studies of separated binary systems (DDS/DGEBA ($n=0$), DDS/DGEBA ($n=4$), DDS/TGMDA and DDS/TGMXDA) have been also carried out.

The epoxy resins curing (cross-linking) was simulated by using a *reaction* module in LAMMPS which has an ability to perform chemical reactions following given reaction mechanisms [5-7]. The desired reactions were carried out at high temperature NPT ensemble protocol [2-4] which allowed to reach high conversion degree at least 90 % for each system.

After proper equilibration, the highly cured systems were analyzed in terms of thermal (glass temperature T_g) and mechanical (Young modulus) properties. Additionally, cross-linked network formation was followed by gelation point determination. The obtained results for both binary systems and adhesive were compared with available experimental values.

References:

- [1] B. Parveez, M. I. Kittur, I. A. Badruddin, S. Kamangar, M. Haussien, M. A. Umarfarooq, *Polymers* 2022, 14, 5007
- [2] C. Li, A. Strachan, *Polymer* 52 (2011) 2920-2928
- [3] S. V. Kallivokas, A. P. Sgouros, D. N. Theodorou, *Soft Matter*, 2019, 15, 721-733
- [4] T. Okabe, Y. Oya, K. Tanabe, G. Kikugawa, K. Yoshioka, *European Polymer Journal* 80 (2016) 78-88
- [5] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S. J. Plimpton, *Computer Physics Communications* 271 (2022) 108171
- [6] J. R. Gissinger, B. D. Jensen, K. E. Wise, *Polymer* 2017, 128, 211-217
- [7] J. R. Gissinger, B. D. Jensen, K. E. Wise, *Mecromolecules* 2020, 53, 22, 9953-9961

Th.2 : Matériaux fonctionnels avancés

Intumescence in O₂ rich environment: fire retarded polymers for spacecraft and space habitat

S. Bourbigot^{1,2,*}, **J. Sarazin**¹, **P. Bachelet**¹, **J.L. Consalvi**³, **G. Legros**⁴

¹ Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille Institut, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

² Institut Universitaire de France, Paris, France

³ Aix-Marseille Université, CNRS, IUSTI UMR 7343, 5 rue E. Fermi, 13013 Marseille, France

⁴ ICARE/CNRS, 1C av. de la Recherche Scientifique, Orléans Cedex 1 45071, France

*e-mail: serge.bourbigot@centralelille.fr

Keywords: intumescence, fire retardancy, space exploration, oxygen-rich, polyethylene

Abstract:

Future space missions will require to work in O₂-rich environment (35 vol% O₂). Higher level of oxygen increases the fire risk and the flammability. An O₂-rich cone calorimeter (O2CC) was designed and built to evaluate intumescent materials. It is evidenced that increasing O₂ level strongly increases the heat release rate but intumescence provides significant protection.

Introduction

Fire safety is a main concern in space travel. Flame spread is very much affected by external environmental conditions which may be very different in a spacecraft from on Earth, e.g. microgravity (absence of floatability forces), low-velocity flow, variable oxygen concentrations, and reduced pressures [1, 2]. Furthermore, the cabin environment of NASA's latest generation of spacecraft and future lunar habitats will have lower pressures and increased oxygen concentrations (55–70 kPa, 27–35% O₂) than standard atmosphere [3]. This combination of including reduced cabin pressure and increased oxygen concentrations (normoxic conditions) increases the fire risk because of the higher flammability of combustible materials in those conditions. Low density polyethylene (LDPE) is a polymer of interest in spacecraft because of its use as outer sheath in cables. Intumescence is a method providing fire retardancy to polymers including LDPE [4]. Intumescent LDPE containing different systems were evaluated as thin cylindrical samples at normal and micro-gravity. Experiments were conducted on the Detection of Ignition And Mitigation Onboard for Non-Damaged Spacecrafts (DIAMONDS) rig [2]. It was shown that the shape and the expansion of the intumescent coating does not seem to be influenced by the gravity but the flame spread rate is higher in microgravity [5]. In oxygen-rich environment, the oxygen level affects differently the flammability of the materials as a function of the gravity (it might be worse in microgravity) [6]. The fire behavior of intumescent polymers in oxygen-rich environment has been examined while it might be crucial for the development of fire safe materials used in spacecraft. It is the motivation of this paper to present a new tool for evaluating material in O₂-rich environment (between 21 and 50 vol% O₂) and to investigate the fire behavior in such conditions. Note that the effects of reduced pressure and gravity were not considered here.

Experimental

The O₂-rich cone calorimeter (O2CC) is a bench scale apparatus designed to study the fire behavior of materials (Figure 1.(a)). It was drawn and built up in our lab. Its design is similar to that of regular cone calorimeter but the electrical heater and the scale are in a quartz combustion chamber (Figure 1.(b)). Oxygen and nitrogen inflows are mixed going through a sintered disc to get an homogeneous mixture of gas at a certain level of oxygen (between 21 and 50 vol% with our setup). Heat release rate (HRR) is measured by oxygen consumption using a paramagnetic analyzer. The other parameters (total heat release, mass loss rate ...) are calculated as usual.

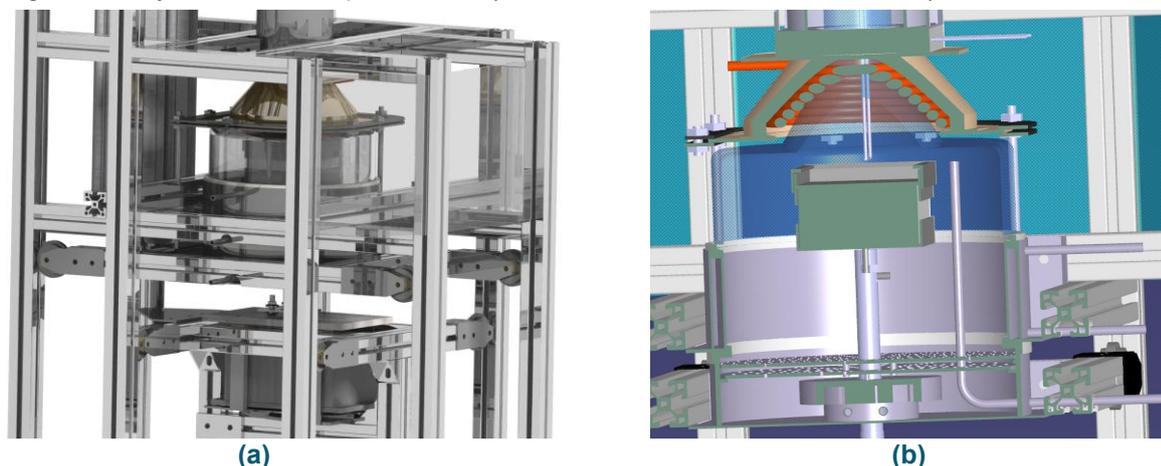


Figure 1. (a) General view of O2CC showing the quartz combustion chamber and (b) inside the chamber

Results and Discussion

An intumescent system (combination of ammonium polyphosphate (APP) and pentaerythritol (PER) at the ratio 3/1 wt/wt) was incorporated in LDPE at 20 wt% loading. LDPE and the formulation LDPE-APP/PER were evaluated with the O₂CC at 21% and 35% O₂ (Figure 2 (a)). The comparison of the HRR curves of LDPE clearly shows that the HRR peak (pHRR) is much higher at 35% O₂ than that at 21% O₂ (600 vs. 900 kW/m²). The same phenomenon occurs for the intumescent system (pHRR = 250 vs. 460 kW/m²). The higher level of O₂ involves a higher temperature of flame which increases the decomposition rate of the material and hence, higher pHRR (higher light intensity of the flame as shown on Figure 2 (b)). The formation of an intumescent layer was observed and intumescence provides a protection to the polymer whatever the O₂ level.

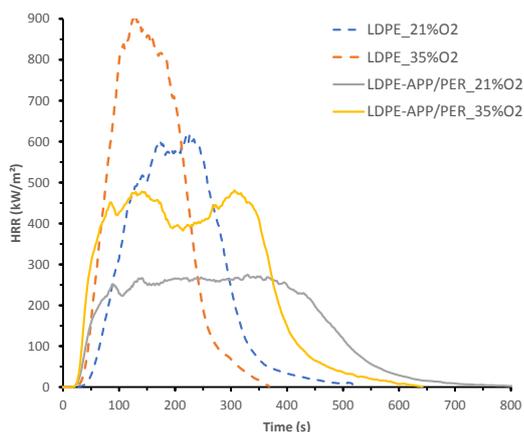


Figure 2. (a) HRR curves of LDPE and LDPE-APP/PER as a function of time at 21% and 35% O₂ and (b) combustion of virgin LDPE at 21% (top) and 35% (bottom) O₂

References:

- [1] S. Link, X. Huang, C. Fernandez-Pello, S. Olson, P. Ferkul, The Effect of Gravity on Flame Spread over PMMA Cylinders, *Sci. Rep.* 8(1) (2018).
- [2] J.M. Citerne, H. Dutilleul, K. Kizawa, M. Nagachi, O. Fujita, M. Kikuchi, G. Jomaas, S. Rouvreau, J.L. Torero, G. Legros, Fire safety in space – Investigating flame spread interaction over wires, *Acta Astronautica* 126 (2016) 500-509
- [3] C. Eigenbrod, F. Meyer, J. Hauschildt, Fire safety in human space flight - Research for improved standards, 69th International Astronautical Congress: #InvolvingEveryone, IAC 2018, International Astronautical Federation, IAF, 2018.
- [4] J. Alongi, Z. Han, S. Bourbigot, Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review, *Prog. Polym. Sci.* 51 (2015) 28-73.
- [5] Y. Li, A. Guibaud, J.M. Citerne, J.L. Consalvi, A. Coimbra, J. Sarazin, S. Bourbigot, J.L. Torero, G. Legros, Effects of flame retardants on extinction limits, spread rate, and smoke release in opposed-flow flame spread over thin cylindrical polyethylene samples in microgravity, *Proceedings of the Combustion Institute* (2022).
- [6] S. Takahashi, K. Terashima, M.A.F. bin Borhan, Y. Kobayashi, Relationship Between Blow-Off Behavior and Limiting Oxygen Concentration in Microgravity Environments of Flame Retardant Materials, *Fire Technology* 56(1) (2020) 169-183.

Towards sustainable and high-performance resins for composites

Agathe Bouvet-Marchand^{a*}, Samuel Malburet^a, Fiona Magliozzi^a, Solene Guggari^b, Antoine Suty^a, Bénédicte Dayde-Cazals^a, Camille Chatard^a, Alain Graillet^a

^a SPECIFIC POLYMERS, 34160 Castries, 150 avenue des Cocardières

^b Laboratoire des IMRCP, CNRS UMR 5623, Université de Toulouse, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex 9, France

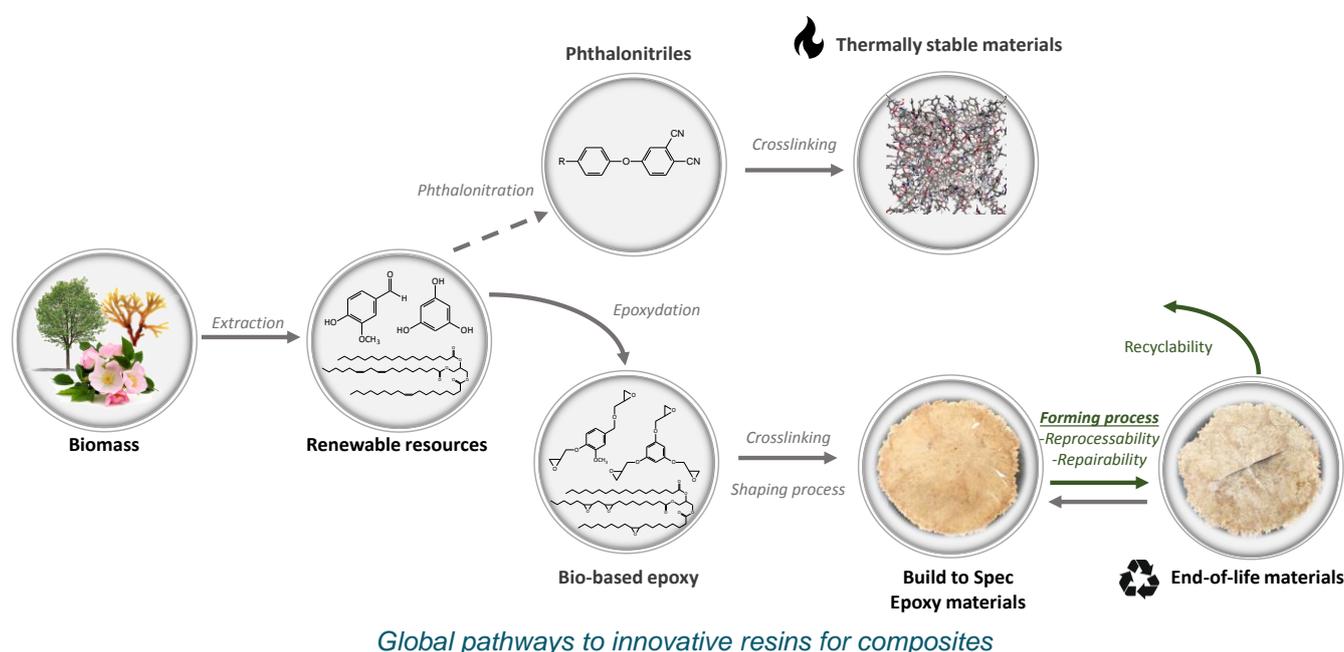
* agathe.bouvet-marchand@specificpolymers.fr

Keywords: epoxy resin, vitrimers, sustainable, phthalonitrile, high-performance

Abstract:

From sustainability to high-performance, SPECIFIC POLYMERS (SP) is deeply involved in the development of innovative composite resins. Promising epoxy formulations based on sustainable and BPA-free molecules have been elaborated and lead to similar performances than conventional epoxy resins. The resulting properties of the resin can be tuned thanks to the diversity of the chemical structure of the epoxies derived from phloroglucinol, vanillin, isosorbide, resveratrol, etc. More recently, some resins were modified to be recyclable, reshapable and repairable thanks to the use of dynamic hardeners. Once more, performances were comparable to those of commonly used fossil fuel-based epoxy thermosets with additional advanced reprocessing functionalities. Through different current European projects (VIBES, BIZENTE, REFORM, BIOUPTAKE), SP is going one step-further by developing biobased dynamic hardeners and by adapting this technology to other applications such as prepreg or adhesives.

Moreover, in order to answer the need of high temperature applications and replace titanium in aeronautics, SP is developing a large platform of phthalonitrile molecules to elaborate various RTM formulations with very high T_g (over 300°C) and resistance to thermal ageing. Bio-based phthalonitriles are also elaborated. This new family of resins opens very interesting perspectives in aeronautics.



References:

- [1] A. Genua, S. Montes, S. Malburet ; *Polymers*, 2020, **12**, 2645
- [2] C. Di Mauro, S. Malburet, A. Graillet ; *ACS Applied Bio Materials*, 11, 8094-8104
- [3] S. Guggari, F. Magliozzi, S. Malburet ; *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 11, 6021-6031

Matériaux multifonctionnels interactifs pour l'aéronautique et le spatial : conductivité électrique & thermique, piézo- & magnétoélectricité extrinsèque de composites base polymère

Vincent Bedel, Jean Fabien Capsal, Mike Coulson, David Dupenne, Marine Judic, Luis Quiroga, Baptiste Martin, Lucie Nguyen, Lisa Riviere, Jany Dandurand, Antoine Lonjon, Colette Lacabanne, [Eric Dantras](#)

CIRIMAT, Physique des Polymères, 118 route de Narbonne 31062, Toulouse cedex 09, France

* eric.dantras@univ-tlse3.fr

Mots-clés : multifonctionnel, interactif, polymère

Résumé :

L'approche extrinsèque, consiste à obtenir la propriété physique souhaitée (conduction électrique et thermique, piézoélectricité, ferromagnétisme...) dans une matrice polymère par introduction de charge céramique / métallique. Accessible à toutes les matrices, elle a permis d'étendre les domaines d'application, mais aussi d'explorer de nouveaux couplages : mécanique – électrique, magnéto-électrique...

Cette approche facilite notamment la polarisation, l'augmentation des températures de Curie, et confère même des propriétés magnétiques aux polymères.

Nous nous intéresserons dans cette présentation à détailler les nouvelles propriétés physiques extrinsèques apportées aux composites et les particules submicroniques qui ont permis à notre équipe de développer des matériaux hybrides pour des applications hautes performances. Des nouvelles applications seront désormais accessibles à ces matériaux multifonctionnels interactifs.

Influence de la température sur les propriétés mécaniques élongationnelles de films fins PEBDL pour applications ballons stratosphériques

Nathan Dintilhac^{a,b,c}, Simon Lewandowski^b, Anne-Sophie Lectez^c, Eric Dantras^{*a}

^a CIRIMAT – Université de Toulouse III Paul Sabatier, Physique des Polymères, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

^b ONERA/DPHY, Université de Toulouse F31055 Toulouse, France

^c Centre National d'Etudes Spatiales, 18 avenue Edouard Belin F-31401 Toulouse Cedex 9, France

*eric.dantras@univ-tlse3.fr

Mots-clés : PEBDL, Ballons Stratosphériques, Propriétés mécaniques, AMD

Résumé :

Les ballons stratosphériques ouverts (BSO) sont des outils scientifiques essentiels. Ils permettent le transport de différents équipements jusqu'à une altitude de 45 km, afin de réaliser plusieurs types de missions scientifiques telles que l'étude de la composition et de la dynamique de l'atmosphère, l'étalonnage et la validation des instruments des futurs satellites ou encore l'étude des sciences de l'univers. L'enveloppe des BSO est composée de films fins de Polyéthylène Basse Densité Linéaire (PEBDL) qui supportent l'ensemble de la contrainte mécanique de la structure. Ces films sont soumis à de fortes variations de températures allant de -90°C à 55°C durant tout leur cycle opérationnel (stockage, transport et vol). Il est donc important de suivre l'évolution des propriétés mécaniques élongationnelles en fonction de la température.

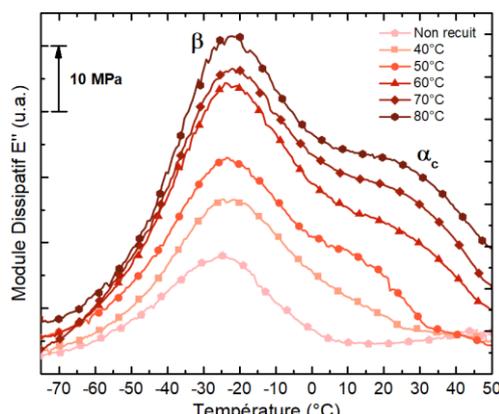


Figure 1. Influence de la température de recuit sur le module dissipatif E'' de film fin PEBDL.

Cette présentation s'intéressera au rôle de la mise en œuvre et à l'influence de différents recuits (en fonction du temps et de la température) sur les propriétés physiques des films. L'Analyse Mécanique Dynamique (AMD) a permis, dans un premier temps, d'identifier les modes de relaxations mécaniques du PEBDL et de mesurer les modules élongationnels. Cette approche a permis de mettre en évidence deux modes de relaxations présents dans le polyéthylène : le mode γ et le mode β . Ces résultats sont cohérents avec la littérature [1],[2]. Dans un second temps, une augmentation des modules conservatif et dissipatif après recuit a été constaté sur toute la gamme de température (Figure 1). Elle a pu être associée à une relaxation de contraintes internes et un rétreint thermique conséquent. Les recuits ont également mis en évidence la présence d'un mode α_c , associé à une mobilité en périphérie des cristallites. Sa mise en évidence suggère une modification de l'environnement ordonné (cristal). Il sera important de stabiliser le comportement physique du film au-dessus de la température ambiante pour maîtriser son utilisation en conditions opérationnelles.

Références :

- [1] Y. P. Khanna, E. A. Turi, T. J. Taylor, V. V. Vickroy, et R. F. Abbott, *Macromolecules*, 1985, **vol. 18**, n° 6, p. 1302- 1309.
- [2] S. Al-Malaika, X. Peng, et H. Watson, *Polym. Degrad. Stab.*, déc. 2006, **vol. 91**, n° 12, p. 3131- 3148.

Beyond time-temperature superposition, solid-state rheology of high T_g vitrimers

Edera Paolo*, Chappuis Sélène, Tournilhac François

C3M lab, ESPCI Paris

*paolo.edera@espci.fr

Keywords: vitrimers, thermo rheological complexity, time temperature superposition, linear rheology

Abstract:

Vitrimers are polymeric networks comprising reversible covalent links which undergo exchange reactions at constant crosslink density, causing a change in their topology without loss of network integrity.

In addition to T_g , the usual glass transition temperature of polymeric materials, vitrimers exhibit a topology freezing temperature T_v . Above T_v , exchange reactions are fast enough to make vitrimers malleable very much like silica glass [1]. Below T_v , the exchange reaction rate slows down and vitrimers behave like conventional thermosets or elastomers, depending on the T_g .

To increase the stiffness of vitrimers, widening their range of applicability, we recently designed a vitrimeric network with high T_g [2]. For materials where T_g and T_v are close, the mechanical properties stem from the interplay between the relaxation dynamics of the chains and the exchange dynamics of covalent bonds. The presence of two mechanisms with different physical origin and temperature dependence makes the material thermo-rheologically complex, possibly violating the time-temperature superposition principle. In this talk we propose a method to describe the linear rheological data in the presence of thermo-rheological complexity.

The proposed analysis method is validated using experimental linear rheology data, measured for a recently developed high T_g vitrimers [2], using torsional rheology. Studying the distribution of relaxation frequencies $H(\omega)$ [3] we can identify two distinct physical contributions: the relaxation of strands between crosslinks and the relaxation due to exchange reaction of the crosslinks. Knowing the temperature dependence of the two mechanisms, we are able to model the viscoelastic moduli for different temperatures over an extended frequency window, important for the material performances but difficult to directly access in the laboratory.

The presented analysis can be extended to a wide class of materials, being characterized by several relaxation mechanism of different origin, otherwise difficult to disentangle.

References:

[1]: D. Montarnal, et al, *Science*, 2011, **334**.6058,

[2]: S. Chappuis, et al, *Macromolecules*, 2022, **55**.16

[3]: B. Keshavarz, et al, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, **118**.15

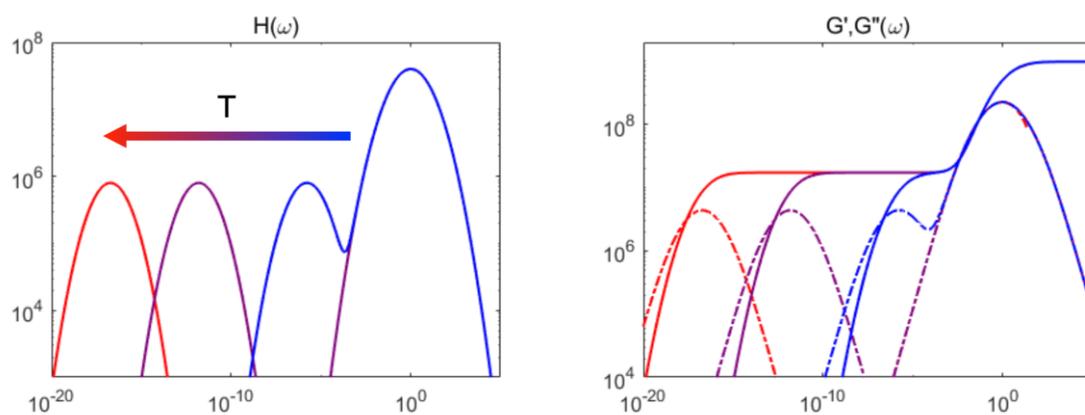


Figure 1: (a) Rescaled mechanical spectrum $H(\omega)$, different colors corresponds to different temperatures. (b) Prediction of the rescaled viscoelastic moduli obtained at different temperatures.

Composites conducteurs transparents flexibles à base de nanofils d'argent

Marine Judic^a, Antoine Lonjon*^a, Eric Dantras^a

^a CIRIMAT – Physique des Polymères - Université Toulouse III Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062
Toulouse

* antoine.lonjon@univ-tlse3.fr

Mots-clés : Ag nanofils, FTCEs, PU/AgNWs, composites conducteurs, électrodes

Résumé :

La réalisation de composites conducteurs transparents et flexibles permet la réalisation d'Electrodes Conductrices Transparentes Flexibles (FCTEs). Le procédé présenté dans cette étude, obtenu à partir de polymères chargés de nanofils d'argent (AgNWs) est une alternative à l'utilisation de l'ITO. Les nanofils d'argent à haut facteur de forme présentent une excellente conductivité ainsi qu'une capacité à produire un réseau percolant pour de faibles fractions volumiques [1]. Le phénomène de percolation électrique correspond au passage d'un état isolant à conducteur avec une variation de conductivité de plusieurs décades. Le facteur de forme des particules joue un rôle crucial au niveau de la valeur du seuil de percolation ainsi que pour les propriétés optiques [2]. Les AgNWs utilisés dans ce travail ont été élaborés par un procédé polyol original permettant d'obtenir un facteur de forme d'environ 500 ($L = 49 \mu\text{m}$; $D = 103 \text{ nm}$)[3] et dispersés dans une matrice Polyuréthane (PU).

Les FTCEs élaborés dans cette présentation sont des composites conducteurs ayant une teneur en AgNWs inférieur à 6%vol. La réalisation de FTCEs contenant des Ag NWs nécessite un film support transparent en polymère autoportant et flexible. Le choix du Poly(éthylène téréphtalate) (PET) est lié à sa facilité de manipulation ainsi qu'à son usage courant pour ce type d'application [4]. De nombreuses méthodes de dépôt de AgNWs sont rapportées dans la littérature telles que le spin-coating, drop-coating, spray coating ou mayer rod pour obtenir des AgNWs/FTCEs et repose essentiellement sur un dépôt direct d'une suspension d'éthanol/AgNWs sur le substrat polymère suivi d'une étape d'évaporation du solvant. Cette méthode ne permet pas aux AgNWs d'adhérer au substrat et rend le dépôt fragile. La durabilité de ce type de revêtement est alors largement affectée par les déformations mécaniques imposées lors de l'utilisation.

Cette étude présente une méthode originale d'élaboration de FTCEs PU/AgNWs basée sur la réalisation en une seule étape d'un composite conducteur flexible et transparent sur un substrat polymère en PET transparent. L'objectif fixé dans un premier temps, est d'obtenir une conductivité électrique inférieure à $1\text{K } \Omega/\text{sq}$ et une transmittance supérieure à 70% et de mesurer le comportement mécanique lors de déformations dynamiques.

Les nanocomposites conducteurs obtenus par l'incorporation des nouveaux nanofils à très haut facteur forme dans une matrice polyuréthane ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage pour évaluer leur dispersion. Une étude de leur conduction électrique de surface ainsi que de leurs propriétés optiques a été réalisée.

Références :

- [1] D.-H. Kim, K.-C. Yu, Y. Kim, J.-W. Kim, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, **7**, 15214.
- [2] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, C. Lacabanne, J. Non-Cryst. Solids 2012, **358**, 3074.
- [3] L. Q. Cortes, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, J. Non-Cryst. Solids 2014, **391**, 106.
- [4] H. Ding, Y. Zhang, G. Yang, S. Zhang, L. Yu, P. Zhang, RSC Adv. 2016, **6**, 8096.

3D printing of stimuli-responsive, smart composites

Onkar Kulkarni^{ab*}, Gabor Molnar^a, Liviu Nicu^b, Julie Foncey^b, Lionel Salmon^a, Azzedine Bousseksou^a

^a Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, Toulouse, France

^b Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, CNRS, Toulouse, France.

*onkar.kulkarni@lcc-toulouse.fr

Keywords: spin crossover, piezoelectricity, stereolithography, composites, metamaterials

Abstract:

Today, energy harvesting devices that convert 'wasted' energy into 'useful' energy represent a significant technological and societal challenge. In particular, the development of thermal energy recovery devices is booming because the losses are very often in the form of heat loss [1,4]. Advanced additive manufacturing techniques like Stereolithography allow us to design and fabricate smart composites with unique desired properties for energy harvesting. Through innovative engineering, these polymer composites will simultaneously use the molecular spin transition phenomenon and piezoelectric effects to generate electrical energy from small temperature changes, which will be a major scientific breakthrough in the field [2, 3]. We will focus on the design of unit cells with desired energy harvesting properties and tessellate using 3D printing techniques such as stereolithography (SLA) and fused deposition modeling (FDM). The printed polymer composites will be characterized to assess their structural, optical, mechanical, thermal properties, and piezoelectric properties.

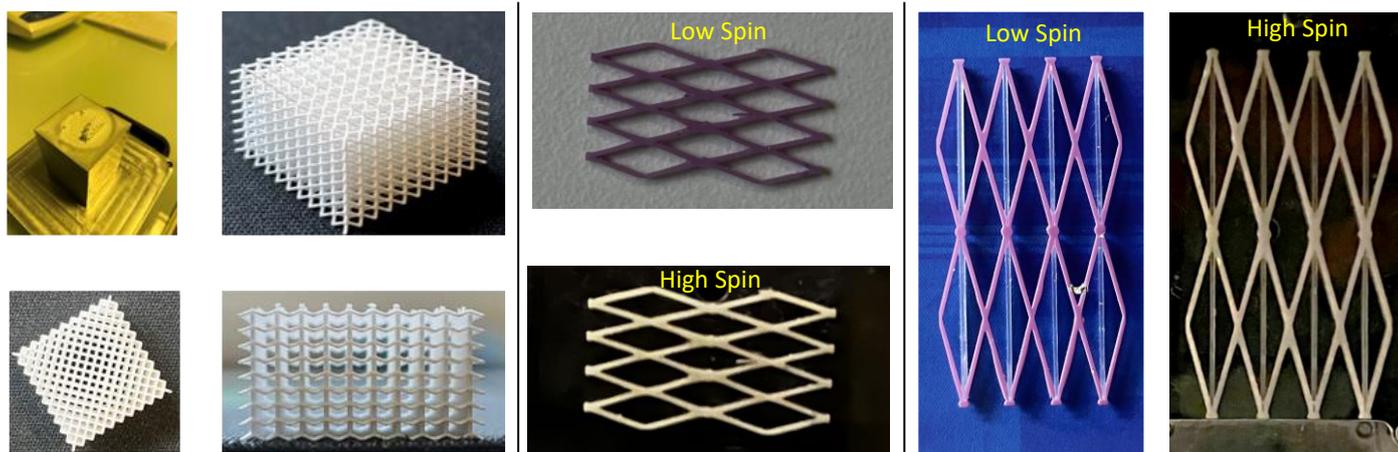


Image Column 1. Primary attempts and successful printing of piezoelectric 3D structures with directional anisotropy using Barium Titanate nanopowder dispersed in a photosensitive polymer.

Image Column 2 and Image Column 3. 3D printed SCO– Strain amplifying diamond structural array using [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ (trz = 1,2,4-triazole) spin-crossover nanopowder (15% wt.). Upon heating above 80 °C, a reversible color change occurs between the LS (violet) and HS (light-yellow) states.

References:

[1] S. Rat, M. Piedrahita-Bello, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, et A. Bousseksou, « Coupling Mechanical and Electrical Properties in Spin Crossover Polymer Composites », *Adv. Mater.*, vol. 30, no 8, p. 1705275, 2018.

[2] Bowen, C. R., J. Taylor, E. LeBoulbar, D. Zabek, A. Chauhan, et R. Vaish. 2014. « Pyroelectric Materials and Devices for Energy Harvesting Applications ». *Energy & Environmental Science* 7(12):3836-56.

[3] Hunter, Scott R., Nickolay V. Lavrik, Salwa Mostafa, Slo Rajic, et Panos G. Datskos. 2012. « Review of pyroelectric thermal energy harvesting and new MEMs-based resonant energy conversion techniques ». P. 77-90 in *Energy Harvesting and Storage: Materials, Devices, and Applications III*. Vol. 8377. SPIE.

[4] Mario Piedrahita-Bello et al. 4D printing with spin-crossover polymer composites, *J. Mater. Chem. C*, 2020,8, 6001.

This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No. 101019522).

Elaboration of thermoplastic-based shape memory polymers and evaluation of their properties.

Mohamed Ali Kouka^{a,b}, France Chabert^a, Fethi Abbassi^c, Mohamed Habibi^d, Ali Zghal^b, Christian Garnier^a,

^a LGP, INP-ENIT, University of Toulouse, France

^b LMPE, ENSIT, University of Tunis, Tunisia

^c College of Engineering and Technology, AUM, Kuwait

^d Department of Mechanical Engineering, UQTR, Quebec, Canada

* mohamedalikouka@yahoo.fr

Keywords: polymer blend, compatibilizer, shape memory effect.

Abstract:

Shape Memory Polymers (SMPs) have the ability to change shape under the influence of a stimulation, that can be the temperature, light, electric/magnetic fields, pH variation, or enzymes, etc. [1]. To ensure the shape memory effect, the presence of two distinct phases with different mechanical properties is required: A ductile phase ensuring the deformation and the passage towards the transitory form and a second more rigid phase ensuring the return to the initial state. In the case of thermosetting polymers and elastomers, the shape memory properties could stem from only one polymer chain bearing the hard and soft segments. SMPs can also be obtained by blending two thermoplastics. Based on miscibility, which designates the number of phases within the mixture, blends can be classified into [2]: Completely miscible polymers which are often made from polymers with compatible chemical structures, resulting in a blend with a single-phase, partially miscible polymers made from components with relatively chemical interactions which results into blends with macroscopically uniform properties, and completely immiscible polymers that produce blends in which the constituents exist in separate phases. The miscibility of polymer blends can be determined by measuring the glass transition temperature (T_g) [3]: for miscible polymers it is a single transition, whereas for partially immiscible polymers, the T_g is shifted toward one of the polymers' and, for completely immiscible polymers, two values of T_g are observed; one for each material [4].

The aim of this work is to elaborate SMPs by blending common thermoplastics and to measure their shape memory properties. The polymer blends were obtained by twin-screw extrusion. To identify the possible combinations to target the highest shape memory effect, an experimental analysis was conducted in order to determine their thermal and rheological properties. Based on these results, the possible polymer couples were deduced: blends with lower melt viscosity ratios are more suitable for blending since they have similar rheological properties at the extrusion temperature. For instance, polylactic acid (PLA) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) have a significant disparity in their melting viscosities, while polypropylene (PP) and ABS have closer ones. Blending PP (semi-crystalline) with ABS (amorphous) combine the good processability of PP with the high impact properties of ABS. However, PP/ABS blends are fully immiscible whatever their ratio, leading to instable morphologies and low mechanical properties. For this reason, polypropylene-graft-maleic anhydride (PP-g-MA) was added as a compatibilizer. A coarse morphology was observed for the compatibilized blends by scanning electron microscopy. The nodule sizes were reduced with the increase in compatibilizer concentration.

The shape memory performances of the blend were evaluated by determining the shape fixity ratio (R_f) which quantifies the ability of the SMP to fix the temporary shape and the shape recovery ratio (R_r) which quantifies the ability of the SMP to recover its original form. For R_f , its maximum and minimum values are obtained, respectively, at 6% and 5% weight fractions while for R_r , its maximum and minimum values are obtained, respectively, at 5% and 4% weight fractions of the compatibilizer.

References:

- [1] M. A. Kouka; F. Abbassi; M. Habibi; F. Chabert; A. Zghal; et C. Garnier, *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25, p. 2200650.
- [2] N. F. A., Zainal; et C. H. Chan, *Compatibilization of polymer blends*, 2020, p. 391-433.
- [3] M. Ramesh; et M. Muthukrishnan, *Woodhead Publishing*, 2022, p. 693-716.
- [4] R. Muthuraj; M. Misra; et A.K. Mohanty, *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(24), p. 45726.

Effet des résines thermodurcissables à basse Tg sur la résistance en compression par quantification de l'effet en cisaillement et du désalignement initial des fibres

Pierre-Yves Méchin ^{*a}, Anastasia Borrás ^a, Vincent Keryvin ^b

^a Dassault Systèmes, R&D CATIA Composites & Materials, Velizy-Villacoublay

^b Institut de Recherche Dupuy de Lome, Lorient

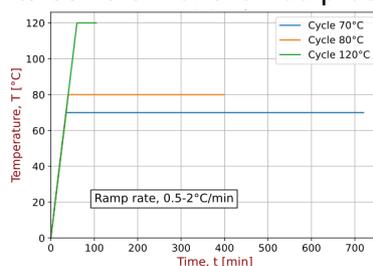
* pierreyves.mechin@3ds.com

Mots-clés : VER, compression, désalignement, cuisson, cisaillement

Résumé :

Les composites à fibres longues constituent des matériaux de choix pour la performance des structures mécaniques. Dans différentes industries, l'une des problématiques mécaniques est la tenue en compression, mécanisme qui combine des effets de constituants, de procédé de fabrication et de structure, les caractéristiques variant notamment en fonction de la séquence de plis [1]. La résistance en compression se caractérise en termes de mécanisme par le micro-flambage des fibres soumis à une sollicitation externe [2]. Le micro-flambage est contenu par la résine environnante. Localement, cela correspond à un cisaillement de l'UD. D'importantes variations du comportement sont observées en fonction de la résine considérée [3]. Également, en fonction du désalignement initial des fibres, résultat du couple fibre/résine et de l'historique de cuisson, la résistance en compression pourra notablement varier [4]. Cependant, la mesure de ce désalignement initial des fibres est délicat et fait parfois l'objet d'une confusion avec la mesure de désalignement des plis [5].

Dans cette étude, il est proposé d'étudier les deux paramètres d'impact de la résistance en compression : le comportement en cisaillement en fonction du cycle de cuisson et le désalignement initial des fibres. Le comportement en cisaillement est qualifié par des essais de tractions réalisés sur un empilement $\pm 45^\circ$. Trois cycles de cuissons sont réalisés, le temps de cuisson étant inversement proportionnel avec le temps de cuisson. La comparaison mécanique est faite en élasticité et sur le comportement non-linéaire. Ces mesures permettent par un critère analytique simple la quantification de la cuisson sur la résistance en compression [2]. Si le comportement en cisaillement est aisément mesurable par un essai de traction, l'analyse du désalignement de fibres fait l'objet d'une importante analyse d'images [6]. La méthode pour mesurer et interpréter ces désalignements est proposée et discutée sur un certain nombre de couples fibre/résine en fonction du procédé de fabrication.



Différents cycles de cuisson pour l'étude sur le comportement en cisaillement de l'UD

Références :

- [1] J.-C. Grandidier, P. Casari, and C. Jochum, "A fibre direction compressive failure criterion for long fibre laminates at ply scale, including stacking sequence and laminate thickness effects," *Compos Struct*, vol. 94, no. 12, pp. 3799–3806, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.compstruct.2012.06.013.
- [2] B. Budiansky and N. Fleck, "Compressive failure of fibre composites," *Journal of Mechanical Physics and solids*, vol. 41, no. 1, pp. 183–211, 1993.
- [3] P. Y. Mechin, V. Keryvin, and J. C. Grandidier, "Limitations on adding nano-fillers to increase the compressive strength of continuous fibre / epoxy matrix composites," *Compos Sci Technol*, vol. 192, no. July 2019, p. 108099, 2020, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108099.
- [4] P.-Y. Mechin, V. Keryvin, J.-C. Grandidier, and D. Glehen, "An experimental protocol to measure the parameters affecting the compressive strength of CFRP with a fibre micro-buckling failure criterion," *Compos Struct*, vol. 211, pp. 154–162, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.compstruct.2018.12.026.
- [5] S. W. Yurgartis, "Measurement of small angle fiber misalignments in continuous fiber composites," *Compos Sci Technol*, vol. 30, no. 4, pp. 279–293, 1987, doi: 10.1016/0266-3538(87)90016-9.
- [6] Monia Grabow, "Contribution to the investigation of the compressive strength and delamination of continuous fibre laminated composites in the context of competitive sailing," Institut de Recherche Dupuy de Lome, Lorient, 2021.

Th.3 : Mise en oeuvre et propriétés induites

Caractérisation des comportements transitoires lors d'essais de perméabilité transverse sur des préformes fibres de carbone

Paul Baral^{a*}, Sylvain Drapier^a

^a Mines Saint-Etienne, Univ. Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SMS, Saint-Etienne, France

* paul.baral@emse.fr

Mots-clés : perméabilité transverse, non-saturé, mesures *in situ*

Résumé :

La caractérisation de la perméabilité transverse de préformes en fibres de carbone ou de verre est devenue nécessaire d'un point de vue industriel en raison de la proportion de plus en plus importante de pièces composite épaisses élaborées par voie liquide (LCM). Bien que la différence, parfois importante, qui existe entre perméabilité saturée et transitoire ne soit plus un sujet de débat [1], les méthodes expérimentales pour les caractériser dans la direction transverse restent rares et difficiles à mettre en œuvre [2]. Afin de mieux comprendre les mécanismes d'infusion de la résine dans la préforme, dans l'axe transverse, nous avons développé un système de mesure *in situ* qui permet d'avoir accès à la position du front de fluide, ainsi que la mesure du gradient de pression, en temps réel lors de l'essai de perméabilité. En s'inspirant des travaux de Drapier *et al.* [2] qui avait utilisé des fibres optiques pour détecter le passage du front de fluide dans un empilement de tissus cousus, nous proposons d'utiliser des μ -thermocouples, beaucoup plus robustes et simples d'utilisation. Les mesures consistent à détecter le front de fluide par un changement rapide de température provoqué par le contact du liquide froid sur le thermocouple [3].

Ces mesures nous ont permis de mettre en évidence un phénomène transitoire intéressant sur un empilement de tissus quasi-unidirectionnel de fibre de carbone (Hexcel 48580) infusé avec de l'eau (voir Figure 1.a). L'alternance de plis engendre une variation significative de la pression lors du remplissage de la préforme qui peut être expliquée par la variation locale de fraction volumique de fibres à l'interpli. Lorsque le front de fluide se trouve à l'interpli, la fraction volumique de fibres diminue et entraîne donc une chute relative de pression, à iso-débit. Grâce à l'utilisation de plusieurs μ -thermocouples sur un interpli, nous avons également pu mettre en évidence la forme approximative et la variabilité du front de fluide lors de l'infusion, tout cela dans des épaisseurs de l'ordre de quelques millimètres (voir Figure 1.b). Ces phénomènes se traduisent en des perméabilités qui peuvent être identifiées dans les régimes non-saturés et permanents.

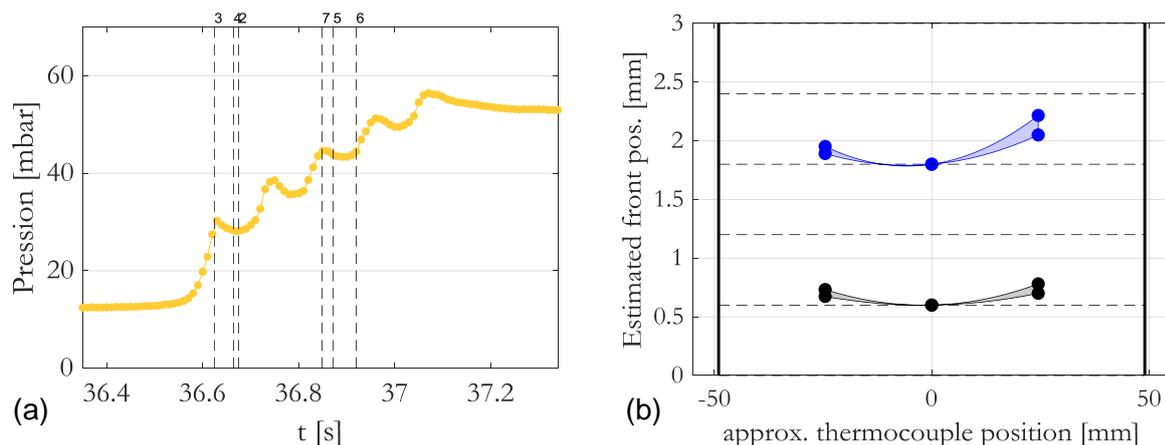


Figure 1 : (a) Evolution de la pression lors du passage du fluide dans l'empilement de tissus quasi-UD de fibres de carbone et (b) représentation de la géométrie du front de fluide calculée à partir des détections des μ -thermocouples

Références :

- [1] C.H. Park et P. Krawczak, *Frontiers in Materials*, 2015, **2**, 38
- [2] S. Drapier ; J. Monatte ; O. Elbouazzaoui et P. Henrat, *Composites Part A*, 2005, **36(7)**, 877-892
- [3] P. Baral ; G. Pedoto et S. Drapier, *Proceedings of the 20th European Conference on Composite Materials*, 2022, **4**, 1044-1051

Influence du contraste élevé de double échelle de pores des renforts interlock en carbone sur leur perméabilité, déformations induites par écoulement et saturation pendant le moulage CRTM

Gabriela Soares Gambarini^{a,b}, Sébastien Comas-Cardona^a, Boris, Duchamp^b, Jérôme

Olhagaray^c, Marc, Waris^c, [Christophe Binetruy^{a*}](mailto:christophe.binetruy@ec-nantes.fr),

^aNantes Université, École Centrale Nantes, CNRS, GeM, Nantes, France

^bIRT M2P - 4 rue Augustin Fresnel, 57070 Metz

^cSafran Composites - 33, avenue de la Gare 91760 Itteville – France

* christophe.binetruy@ec-nantes.fr

Mots-clés : interlock carbone, perméabilité, saturation, caractérisation, modélisation

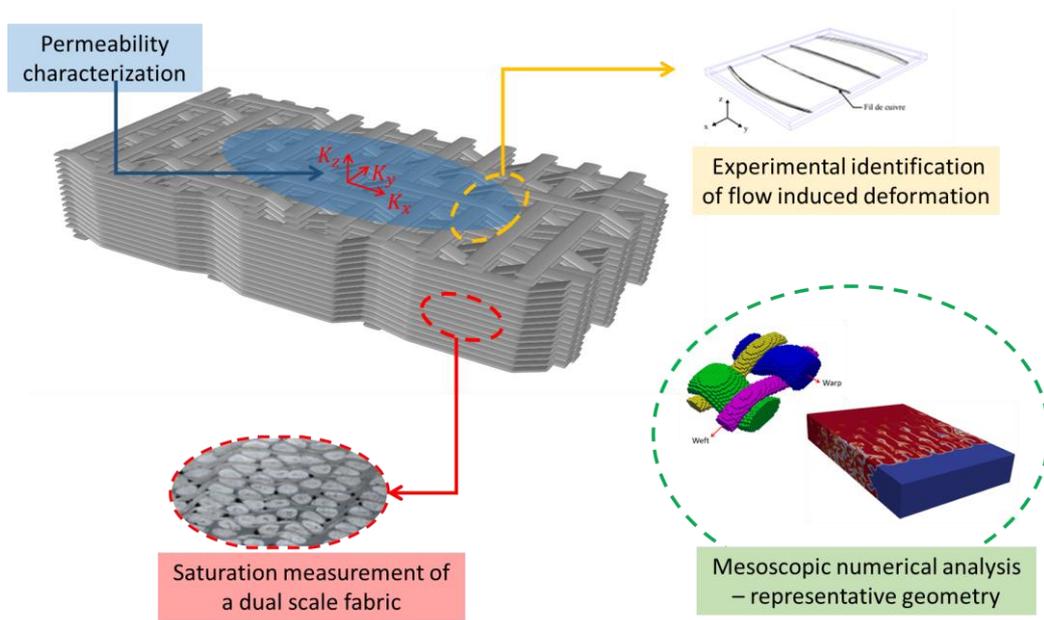
Résumé :

Les renforts interlock en carbone offrent de nombreux avantages en matière de tenue structurelle de pièces fortement sollicitées et en font un matériau de choix pour le secteur aéronautique. Un tissu interlock couche à couche a été conçu et développé par Safran Composites dans le cadre du projet INCREASE. L'un des points clés du projet INCREASE est de réduire la durée de la phase d'injection/imprégnation grâce au développement de nouveaux renforts en fibres et à la mise en œuvre du procédé de moulage par compression-transfert de résine (C-RTM). Cependant, l'architecture complexe d'un renfort fibreux 3D en carbone pose de nouveaux défis en termes d'aptitude à être transformé par procédé CRTM, en raison de sa double échelle de pores très contrastée, de sa rigidité transversale élevée et de sa forte épaisseur. Ces nouveaux enjeux ont justifié la mise en place d'une approche combinant analyse expérimentale et modélisation, dans le but de mieux comprendre les modes d'imprégnation du tissu interlock.

Un premier objectif de ces travaux a été de développer une méthodologie de mesure de perméabilité qui caractérise avec précision le tenseur complet de perméabilité du tissu interlock carbone. Les caractéristiques uniques précitées présentent des défis lors de l'utilisation de techniques de mesure traditionnelles. Afin de mesurer le tenseur complet de perméabilité de façon économique et sur une plage étendue de fraction volumique de fibres, une combinaison de méthodes expérimentales a été proposée et utilisée.

Les travaux ont également porté sur l'étude de l'apparition de déformations du réseau fibreux induites par l'écoulement, dans le but de proposer une fenêtre de procédé optimale pour imprégner les interlocks lors du procédé C-RTM.

Enfin, un banc expérimental a été développé pour mesurer de façon dynamique la saturation du réseau de fibres. Les résultats ont été complétés par une modélisation numérique à l'échelle mésoscopique d'une géométrie représentative de la structure fibreuse finale.



Résumé graphique du projet

Le soudage par ultrasons des composites thermoplastiques en multimode

Fabrice Carassus ^{*a,b}, Adrian Korycki ^{a,b}, France Chabert ^a, Christian Garnier ^a, Toufik Djilali ^b

^a LGP-ENIT-INPT, University of Toulouse, 47 Avenue d'Azereix, 65016 Tarbes, France

^b LAUAK FRANCE, 8 Rue Louis Caddau, 65000 Tarbes, France

* fabrice.carassus@enit.fr / abrice.carassus@groupe-lauak.com

Mots-clés : soudage, ultrasons, composites thermoplastiques, modes de contrôle

Résumé :

L'utilisation grandissante des composites thermoplastiques hautes performances dans l'industrie aéronautique s'accompagne de travaux de recherche sur les procédés d'assemblage. Parmi eux, le soudage par ultrasons est une technique prometteuse qui garantit des temps de cycle courts et qui ne déconsolide pas les substrats. Les paramètres clés du soudage par ultrasons sont identifiés, il s'agit du temps de soudage, de la force appliquée, et de l'amplitude du mouvement vibratoire. Cependant, d'autres moyens d'action sont accessibles, tels que le déplacement de la sonotrode, la consommation d'énergie ou encore la dissipation de puissance [1]. Tous ces paramètres sont utilisables comme moyens de contrôle du procédé. Dans l'ensemble de la littérature, un unique paramètre de contrôle est systématiquement choisi pour toute la phase d'application des ultrasons. Cette méthode tolère assez mal les variations dimensionnelles génératrices d'incertitudes, telles que l'épaisseur du substrat, l'épaisseur du directeur d'énergie, la zone de recouvrement, et la surface effective de contact. De plus, tout nouveau couple machine/matériaux (composite et directeur d'énergie) nécessite une modification de l'ensemble des paramètres pour optimiser à nouveau les performances.

L'étude des courbes de soudage a permis d'améliorer la compréhension des phénomènes induits au cours des différentes étapes du processus de soudage par ultrasons des composites thermoplastiques [2]. Mais la décomposition concrète de ces signaux pour l'acte de soudage n'a jamais été exploitée. La démarche de nos travaux consiste à identifier les courbes de soudage temps/puissance/déplacement optimales, puis à déterminer les résistances en cisaillement associées. Il s'agit de programmer les actions de la machine à l'apparition d'évènements clés, pour générer ces courbes optimales pendant le soudage. Plusieurs modes de contrôle se succèdent ainsi pendant la phase active des ultrasons. Il s'agit du soudage multimode, il s'affranchit des problèmes causés par les variations dimensionnelles, puisqu'il s'adapte à chaque couple de pièces à assembler, ce qui industriellement, est un avantage indéniable.

Références :

[1] S.K. Bhudolia ; G. Gohel ; K.F. Leong ; A. Islam, *Materials*, 2020, **13**, 1284

[2] I.F. Villegas, *Composites: Part A*, 2014, **65**, 27-35

Influence de la structure moléculaire des Poly-Ether-Ketone-Ketone (PEKK) sur la perméabilité aux gaz

Tristan Durand ^a, Olivier De Almeida ^{*a}

^a Institut Clément Ader (ICA), Université de Toulouse, CNRS UMR 5312, IMT Mines Albi, UPS, INSA, ISAE-SUPAERO, Campus Jarlard, F-81013 Albi, France

* olivier.dealmeida@mines-albi.fr

Mots-clés : perméabilité, PEKK, microstructure cristalline, hydrogène

Résumé :

Le développement de réservoirs de stockage d'hydrogène (H₂) légers est une condition essentielle pour le déploiement de ces technologies dans le domaine des transports. Et parmi les différentes options matériaux, l'utilisation de composites hautes performances renforcés de fibres longues représente naturellement la solution la plus pertinente pour la fabrication de ces réservoirs. Pour autant, stocker de l'hydrogène avec des matériaux polymères ou composites reste un véritable défi en raison du faible encombrement stérique de la molécule de dihydrogène. Le contrôle des fuites des réservoirs nécessite donc une parfaite compréhension des phénomènes de perméation au sein des matériaux organiques.

La cristallinité des matrices thermoplastiques a déjà été identifiée dans la littérature comme un facteur clé de la solubilité et de la diffusion des gaz dans les polymères et composites [1]. Cette étude vise donc à approfondir le rôle de la structure cristalline sur la perméation en étudiant trois grades de Poly(Ether-Ketone-Ketone) (PEKK) constitués de différents rapports de monomères Terephthaloyl/Isophthaloyl (T/I). Pour cela, des films de PEKK avec différents taux de cristallinité ont été préparés en réalisant des traitements thermiques sur des films de 100µm initialement amorphes.

La comparaison des résultats de mesure de perméabilité à l'hélium des différents films confirme que la cristallinité est un paramètre du premier ordre quant à la capacité des molécules de gaz à se solubiliser et à diffuser dans le matériau (Fig. 1). Néanmoins, il apparaît également que le taux de cristallinité n'est pas le seul facteur car les trois matériaux présentent le même niveau de perméabilité à l'hélium pour différents niveaux de cristallinité. Ce constat indique donc que le comportement des PEKK dépend également du ratio T/I.

Une explication de ces différences est apportée dans cette étude au travers d'une analyse de la contribution de la phase amorphe mobile (Mobile Amorphous Fraction, MAF) et de la phase amorphe rigide (Rigid Amorphous Fraction, RAF). Un modèle à trois phases (Cristaux, MAF et RAF) permet de montrer que la RAF est la phase responsable de ces différences. En effet, la solubilité est globalement constante et identique dans la RAF et la MAF quelle que soit le grade considéré. De même, la diffusion dans la phase amorphe est similaire dans les trois matériaux. En revanche, le coefficient de diffusion dans la RAF augmente avec le ratio T/I, ce qui indique une modification de la mobilité moléculaire de cette phase en fonction de la proportion de monomères T/I.

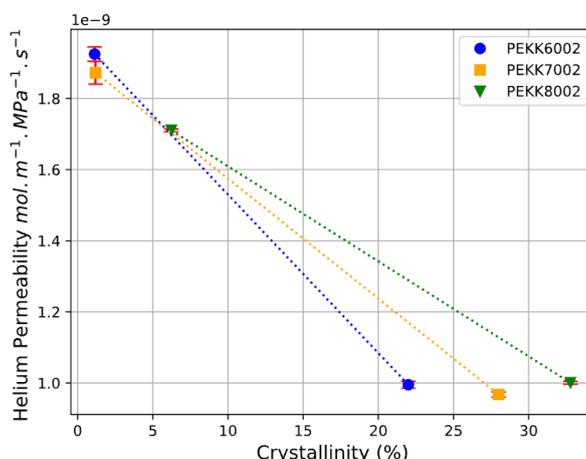


Fig. 1 - Perméabilité à l'hélium de 3 grades de PEKK ayant un ratio T/I différent en fonction du taux de cristallinité ($\Delta P = 0,5\text{bars}$)

Références :

[1] L. Monson, S. In Moon and C.W. Extrand, *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **127** (3), 1637-1642.

Homogénéisation stochastique des écoulements multiphasiques transverses transitoires dans les milieux fibreux pour la modélisation des procédés de fabrication des composites

Aubin Geoffre ^{a (b)}, Sylvain Drapier ^a, Nicolas Moulin ^a, Julien Bruchon ^a

^a LGF UMR CNRS 5307, Mines Saint-Etienne

^b maintenant à : CDM UMR CNRS 7633, Mines Paris PSL

* aubin.geoffre@minesparis.psl.eu, {drapier,nmoulin,bruchon}@mines-stetienne.fr

Mots-clés : écoulement, multi-phasique, homogénéisation, saturation, pression capillaire

Résumé :

Les simulations d'écoulement de résine dans les renforts fibreux sont d'une importance capitale pour modéliser la fabrication des composites, à différentes échelles d'observation [1]. Puisque les simulations industrielles ne peuvent s'appuyer sur une description explicite de l'ensemble du réseau de fibres, les perméabilités (saturées/transitoires, orthotropes, ...), la saturation, les termes source/puits et d'autres caractéristiques sont aujourd'hui incontournables pour décrire les flux locaux à l'échelle supérieure dans des représentations homogènes équivalentes. Si de telles approches peuvent être pertinentes dans certains cas, la plupart du temps l'écart entre les modèles et les mesures conduit à apporter des raffinements à la perméabilité qui devient alors une "supercaractéristique", intégrant des dépendances à la fraction de volume de fibre, saturation, vitesse du fluide, type de fluide, architecture du tissu, ... [1]. Compte tenu des capacités récentes de description des microstructures locales et de la physique en jeu dans les écoulements transitoires, y compris les effets de tension superficielle, on peut chercher à opérer une transition d'échelle de ces écoulements pour produire des caractéristiques améliorées et potentiellement stochastiques de l'écoulement lorsque c'est possible, et même des modèles de substitution plus holistiques à introduire dans des outils de simulation adaptés. Grâce au cadre numérique spécifique développé au cours de ces dernières années en interne (*Zset*), une telle approche a pu être mise en place dans nos travaux récents à l'échelle mésoscopique, *i.e.* à l'échelle des paquets de fibres (*mèches*, *tapes*), à la fois dans les régimes saturés et transitoires. Dans [2], à partir d'une représentation stochastique de haute fidélité des arrangements de fibres, l'écoulement saturé a été moyenné [3] sur des cellules périodiques rigoureusement définies pour obtenir une perméabilité stochastique explicite. Il a été montré par une analyse statistique par processus gaussiens anisotropes que cette perméabilité dépendait également, et au premier ordre, de la fraction de volume des fibres et du contact fluide-fibre (Fig. 1-a). Sa nature stochastique provient du caractère aléatoire de la micro-structure qui couvre aussi la variation naturelle de la distribution normale du rayon des fibres. Pour des conditions standard de non-glissement, cette perméabilité stochastique correspond aux perméabilités proposées dans la littérature [4]. Pour les écoulements transitoires, à partir des champs de vitesse et de pression calculés sur des séries de micro-structures aléatoires, des grandeurs caractéristiques pertinentes ont pu être extraites en fonction des caractéristiques du fluide, du réseau fibreux, et des conditions aux limites [5]. On a ainsi pu déterminer par régression stochastique, pour des larges rapports de ces caractéristiques ($10^{-4} < Ca < 10^{-1}$), la longueur (ou le temps) de saturation et la pression capillaire équivalente agissant sur le front de fluide. La longueur de saturation fournit une caractéristique précieuse de l'écoulement, elle peut être directement utilisée pour évaluer les hypothèses de séparation d'échelle dans les simulations multi-échelles : si le volume d'étude est plus grand que cette longueur, une représentation par un milieu homogène équivalent est pertinente et nous connaissons la perméabilité du milieu – estimée à partir de l'analyse des simulations haute fidélité –, la position du front en fonction du temps/débit, et la pression capillaire qui agit sur ce front. Si la longueur de saturation est trop grande par rapport à la cellule, une représentation locale ne peut être évitée. Les résultats correspondants seront décrits en détail au cours de la présentation.

Références :

- [1] M.A.F. Zarandi; et K.M. Pillai K.M., *AIChE J.*, 2018, **64**:306-315.
- [2] A. Geoffre ; M. Ghestin ; N. Moulin ; J., Bruchon ; et S. Drapier, *Int. J. Multiph. Flow*, 2021, **143**:103751.
- [3] F.A. Howes; et S. Whitaker, *Chem. Eng. Sc.*, 1985, **40(8)**:1387--1392.
- [4] K. Yazdchi ; S. Srivastava; et S. Luding, *Int. J. Multiph. Flow*, 2011, **37(8)**:956-966.
- [5] A. Geoffre ; N. Moulin ; J. Bruchon ; et S. Drapier, *Trans. Por. Media*, 2023, **147 (2)**, 345-374

Etude de l'impact de la remise en forme de composites C/PEEK sur leur intégrité

Tom Bourcier^a, [Lisa Feuillerat](#)^{*a}, Patrice Lefebure^a

^a Central Research and Technology, Airbus SAS, 2 Rond-Point Emile Dewoitine 31700 Blagnac Cedex

* lisa.feuilleurat@airbus.com

Mots-clés : C/PEEK, recyclage, thermo-oxydation

Résumé :

Dans un objectif d'anticipation de la fin de vie durable des structures composites, des travaux ont été réalisés pour étudier l'impact de la remise en forme de composites à matrice polyéther-éther-cétone (PEEK) renforcée carbone, sur leur intégrité. Différentes voies de réutilisation des structures composites existent, comme le broyage pour chargées d'autres matrices, l'incinération pour récupérer l'énergie, ou encore les procédés de pyrolyse mais uniquement pour récupérer les fibres de carbone. Ces formes de recyclage ne sont pas satisfaisantes d'un point de vue coût environnemental et ne permettent pas de donner une seconde vie structurelle aux pièces. L'objectif ici, est d'évaluer si des pièces ayant volé pourraient être remises en forme pour fabriquer de nouvelles pièces de structures. Des plaques C/PEEK quasi-iso ont donc été fabriquées et consolidées en étuve. Puis, différents cycles de transformation à l'état fondu ont été appliqués sur 4 plaques afin de reproduire des remises en forme successives et/ou une remise à plat de pièces en étuve. La première plaque a été conservée en tant que référence. La deuxième plaque a subi un cycle de thermoestampage qui consiste en une exposition sous lampe infrarouge (5 min à 400°C) puis compaction sous presse (5 bars à 220°C). Une troisième plaque a subi en plus de ce cycle de thermoestampage, un passage en étuve pour reproduire une éventuelle remise à plat. La quatrième plaque a subi, en plus de ces deux dernières transformations, un cycle de thermoestampage. Enfin, la dernière plaque a subi un nouveau cycle de thermoestampage. L'intégrité physico-chimique de la matrice PEEK et mécanique du composite C/PEEK, après différents cycles de remise en forme, a donc été évaluée au travers de différentes techniques de caractérisation. Les micrographies réalisées sur les différentes plaques n'ont pas mis en évidence de porosité et ont montré une bonne qualité de consolidation. Aucune fissuration n'a également été observée. Les analyses de surface en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier n'ont pas mis en évidence de modifications des bandes d'absorption et donc de phénomènes de thermo-oxydation et réticulation. En revanche, les analyses en calorimétrie différentielle à balayage (ACD) ont permis de mettre en évidence, notamment un décalage des pics de fusion et cristallisation vers des plus basses températures ainsi qu'une diminution du taux de cristallinité lorsque le nombre de cycles thermiques augmentent. Cette évolution peut être associée au phénomène de réticulation bien décrit dans la littérature [1,2], entraînant une diminution de la mobilité moléculaire et donc une modification de la cristallinité. Les analyses mécaniques dynamiques (AMD) ont également confirmé cette tendance, avec une augmentation de la température associée à la transition vitreuse. Par ailleurs, des différences de taux de cristallinité ont été observés en ACD entre le lot de plaques 1 et 3 par rapport aux plaques 2, 4 et 5. Ce phénomène serait directement lié au cycle de transformation. En effet, les plaques 1 et 3 correspondent respectivement à une plaque de référence simplement consolidée en étuve et la plaque 3 à une consolidation en étuve, suivie d'un thermoestampage et d'une nouvelle transformation en étuve. Le refroidissement subi en étuve est très lent de l'ordre de 3°C/min contre un refroidissement très rapide, de l'ordre de 300°C/min en thermoestampage, lors du passage de l'exposition infrarouge vers la presse. Le refroidissement lent en étuve permettrait donc aux chaînes de se réorganiser et donc d'obtenir des taux de cristallinité plus élevés. L'effet d'amorphisation de la matrice de par le cycle de transformation en thermoestampage et de la réticulation après différents cycles de transformation à l'état fondu ont été mis en évidence en ACD et confirmé en AMD et essais de cisaillement interlaminaires avec un effet direct sur les propriétés mécaniques. Ces travaux ont permis de mettre en évidence des phénomènes d'amorphisation et de réticulation dus au cyclage thermique de remise en forme du composite. Les pièces de structure pourraient donc être remises en forme pour de nouvelles applications dans des conditions de refroidissement et à des températures de mise en forme bien maîtrisées et avec un nombre de cycles de transformation limité. Ces travaux n'ont été effectués que sur des pièces neuves et sur des géométries planes, mais des travaux complémentaires sur d'autres composites avec notamment des pièces démantelées sont en cours.

Références :

- [1] E. Courvoisier, Y. Bicaba, X. Colin, *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 151, 65–79.
 [2] V. Mylläri, T.-P. Ruoko, J. Vuorinen et al., *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120, 419–426.

Material properties and process parameters influence on PEKK parts assembled by laser transmission welding

Marcela Matus Aguirre^{*a,b,c}, Christian Garnier^a, Rémi Gilblas^b, Benoît Cosson^c, André Asseko^c, Fabrice Schmidt^b and France Chabert^a

^a LGP-ENIT-INPT, 47 Avenue d'Azereix, Tarbes cedex BP1629-65016, France

^b ICA-IMT Mines Albi, Campus Jarlard, 81013 Albi, CT Cedex 09, France

^c IMT Nord Europe, Institut Mines Télécom, Univ. Lille, Centre Materials and Processes, F-59653 Villeneuve d'Ascq, France

* mmatusag@enit.fr

Keywords: laser welding, thermoplastics, optical properties, single lap shear test, heat affected zone.

Abstract:

Laser transmission welding (LTW) is an assembly process that uses a near infrared laser to join two overlapping polymer parts. Both are clamped together for welding to keep close contact at the interface. The laser wavelength needs to be able to pass through the upper part so the irradiation can reach the interface. Here, it will be absorbed by the lower part. The absorbed energy is converted into heat, melting both polymers at the interface. By molecular interdiffusion, a weld seam will be created after cooling.

This welding process has become a viable assembly method for joining thermoplastic materials. It is mostly used to join common engineering thermoplastics. Laser transmission welding of high-performance thermoplastics, such as polyetherketoneketone (PEKK), has not been deeply studied until now.

The current work studied the LTW joining process of PEKK. Transparent and absorbent parts were obtained by varying the material crystallinity. The 2 mm thick semi-crystalline substrate was joined to a 2 or 4 mm thick amorphous one. A diode laser welding machine with a laser wavelength of 0.975 μm was used to weld the samples.

The optical properties of the PEKK parts were characterized to validate their suitability to LTW. Characterization was made at room temperature in the wavelength range of 0.9 to 1.2 μm . Transmission and absorption factors were obtained for the semi-crystalline and amorphous samples at the wavelength of interest (0.975 μm). The transmission factors found for the amorphous PEKK samples are 62% and 75%, for 2 and 4 mm respectively. Previous work of LTW on PEKK [1] indicate that a transmission factor of 60% is suitable to achieve melting at the interface. The semi-crystalline sample showed an absorption factor of 32%, higher than its transmission factor of 20%. This was considered to be high enough to be used as the absorbent part.

Welding process parameters were established according to the material properties. A laser-material interaction experimentation process allowed the determination of the power range that melts the interface (75 to 95 W), as well as the welding speed (60 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$). A specific welding procedure was implemented to improve the melting zone generated when irradiating the interface.

The effect of the upper part thickness (2 or 4 mm) and that of the laser power reaching the interface was assessed through determining the morphology of the heat affected zone (HAZ) and the mechanical resistance of the bonds. Single lap shear (SLS) tests were conducted to investigate the influence of the process parameters on the interfacial strength and to validate the weld quality. The highest LSS obtained is around 60 MPa. When increasing the laser power, the dimensions of the HAZ increase, and the mechanical strength decreases.

In addition, a radiative numerical modeling approach was developed to predict the heat diffusion within the assembly from the interface. These numerical simulations were compared to the HAZ obtained experimentally.

Moreover, it was discovered that the HAZ did not have a consistent crystallinity. Further work is foreseen to obtain a more homogeneous HAZ and to improve the weld strength.

References :

- [1] Villar M, Garnier C, Chabert F, et al. In-situ infrared thermography measurements to master transmission laser welding process parameters of PEKK. *Optics and Lasers in Engineering*. 2018;106:94–104.

Composites à matrice poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) renforcés par des fibres de verre et carbone produits par TP-RTM

Bernard Miranda Campos ^a, Grégory Stoclet ^a, Serge Bourbigot ^b, Gaëlle Fontaine ^a, Fanny Bonnet ^{a*}

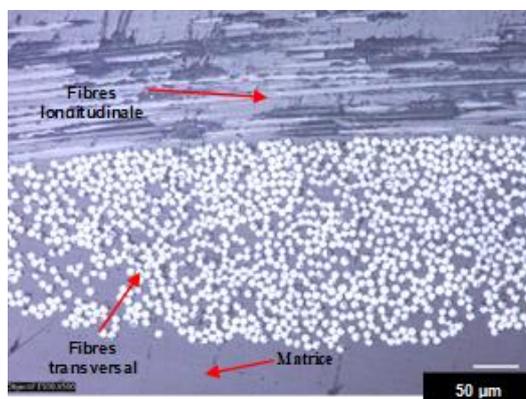
^a UMET - Unité Matériaux et Transformations
Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille
Cité Scientifique, 59650 Villeneuve-d'Ascq

^b Institut Universitaire de France,
103 Bd Saint Michel, 75005, Paris

* fanny.bonnet@univ-lille.fr

Mots-clés : poly(acide lactique), TP-RTM, ϵ -caprolactone, fibres de verre, fibres de carbone

Résumé : Le développement de matériaux composites à grande échelle pour des applications industrielles, tels que les composites à matrice époxy renforcés par des fibres de verre ou de carbone, pose des problèmes environnementaux. En effet, contrairement aux thermoplastiques, les thermodurcissables largement utilisés comme matrices dans les composites sont difficiles à recycler. Dans le but de produire des composites plus respectueux de l'environnement, la technique de moulage par transfert de résine thermoplastique (TP-RTM) est en plein développement.¹ Ce procédé permet la fabrication de composites à matrice thermoplastique en une seule étape, par polymérisation *in-situ* de la matrice. Une résine à faible viscosité est nécessaire pour assurer une bonne imprégnation des fibres. Les mélanges de réactifs utilisés pour produire ces composites à matrice thermoplastique peuvent être composés d'un ou plusieurs monomères associés à un catalyseur. Le poly(L-lactide) (PLLA), polymère biosourcé, biocompatible et compostable, est devenu un acteur majeur du marché, notamment dans des applications à courte durée de vie, telles que l'emballage et le biomédical.² Cependant, son utilisation dans des applications à longue durée de vie reste limitée en raison de sa faible résistance aux chocs et de son faible allongement à la rupture (2-6 %). En revanche, la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), également biodégradable et biocompatible, présente un allongement à la rupture jusqu'à 300 %.³ Dans ce contexte, afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice en vue d'applications durables, des composites à matrice poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) (PLCL), renforcés par des fibres de verre ou de carbone, ont été fabriqués par TP-RTM.⁴ La faible viscosité du mélange de réactifs a permis la production de composites avec une teneur en masse de renfort proche de 50 % et une imprégnation quasi complète des fibres. L'élaboration de ces composites ainsi que leurs caractéristiques thermiques, morphologiques et leurs propriétés mécaniques seront présentées et discutées.



Micrographie optique de la coupe transversale d'une plaque composite PLCL/fibres de verre.

Références :

- [1] B. Miranda Campos, S. Bourbigot, G. Fontaine, F. Bonnet, *Polym. Compos.* **2022**, *43*, 2485.
- [2] S. Farah, D. G. Anderson, R. Langer, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 367.
- [3] L. Jiang, J. Zhang, *Biodegradable Polymers and Polymer Blends*, Elsevier, **2013**.
- [4] B. Miranda Campos, G. Fontaine, S. Bourbigot, G. Stoclet, F. Bonnet, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6797.

Insights into thermal behaviour: microscale temperature evolution in carbon fiber reinforced thermoplastic composites

Mabel Palacios^{*a}, Anaïs Barasinski^a, Elías Cueto^b

^a IPREM UMR 5254 Université de Pau et Pays de l'Adour

^b I3A Universidad de Zaragoza

* mabel.palacios-suarez@univ-pau.fr

Keywords: Thermal Behaviour, Microscale, Fibre distribution.

Abstract:

The transport industry requires advanced materials with superior performance characteristics and thermoplastic composites have emerged as crucial materials in meeting these demands [1]. To gain deeper insights into composite processing, this study focuses on the heating phase and thermal behaviour of unidirectional carbon fiber reinforced thermoplastic (CFRTP) composite tapes at a microscale. By working at a microscale we aim to capture the influence of factors such as voids, fibre distribution, and surface roughness over the thermal response of these materials. Experimental measurements, utilizing a thermal camera, are conducted to observe temperature evolution on the surface of different samples subjected to infrared lamp heating. Numerical simulations are performed on the transversal section of the tapes to analyse temperature evolution through their thickness (Fig. 1). The experimental results indicate non-uniform temperature profiles along the exposed tape sections, with smoother tapes exhibiting higher surface temperatures. Additionally, the numerical simulations confirm that fibre distribution also impacts the temperature profile. These findings highlight the importance of considering the inherent heterogeneity of CFRTP composites in future designs and applications. However, conducting analysis at this scale involves a very high computational cost [2], which we aim to address by proposing the application of artificial intelligence techniques to handle both numerical and experimental data [3]. These techniques can facilitate the development of a data-based model for predicting the temperature evolution in CFRTP tapes, providing valuable insights for aeronautic and space applications.

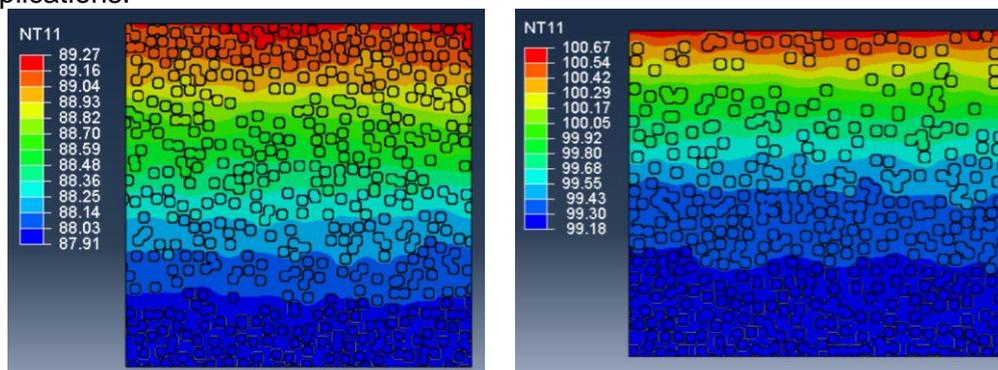


Fig. 1 Temperature field propagation through a transversal section of a CFRTP tape under uniform heat flux applied on top for different configurations.

References:

- [1] A. Erber ; S. Spitko, Expanded role for thermoplastic composites, *Reinforced Plastics*, 2014, **58(4)**, 29-33
- [2] M. Vinot ; C. Liebold ; T. Usta ; M. Holzapfel ; N. Toso, H. Voggenreiter. Stochastic modelling of continuous glass-fibre reinforced plastics—considering material uncertainty in microscale simulations. *Journal of Composite Materials*, 2023, **57(1)**, 133-145
- [3] S. Brunton ; J. Proctor ; J. Kutz, Discovering governing equations from data by sparse identification of nonlinear dynamical systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **113(15)**, 3932-3937

Développement de mousses polymères par extrusion assistée par CO₂ supercritique : assemblage d'âme pour panneaux sandwich aéronautiques et caractérisation des propriétés acoustiques

Raffaele D'Elia^{a,b,*}, Evangelos Dimos^b, Théo Bonneval^a, Martial Sauceau^c, Romain Sescousse^c, Luis Quiroga Cortes^b, Caroline Lyszyk^b, Leonardo Sanches^a et Guilhem Michon^a

^a Université de Toulouse, ICA, CNRS, INSA/UPS/ISAE-Supaéro/IMT Mines Albi, 31400 Toulouse, France

^b IRT Saint-Exupéry, 3 rue Tarfaya – CS34436 – 31405 Toulouse Cedex 4, France

^c Centre RAPSODEE, IMT Mines Albi, CNRS, Université de Toulouse, 31013 Albi, France

* raffaele.delia@mines-albi.fr

Mots-clés : mousses polymères, CO₂ supercritique, extrusion, acoustique, panneaux sandwich

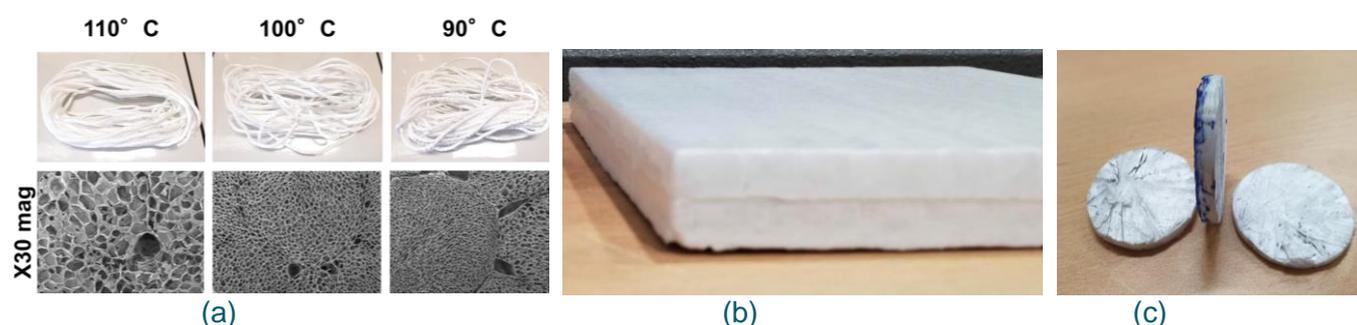
Résumé :

Les structures sandwich sont très utilisées dans de nombreuses applications aéronautiques et spatiales grâce à leur rapport rigidité/masse favorable. Parmi les matériaux d'âme les plus utilisés, nous trouvons le nid d'abeille Nomex® et l'aluminium, à la fois très légers, résistants aux contraintes mécaniques et au feu. Cependant, ces structures sandwich classiques présentent des défauts importants tels qu'un faible taux d'amortissement et d'isolation acoustique [1], ainsi qu'une faible résistance à l'impact.

Dans l'optique de développer de nouveaux matériaux d'âme pour contourner ces limitations des structures sandwich, une solution prometteuse consiste à utiliser des matériaux d'âme alvéolaires tels que les mousses polymères thermoplastiques. Cette famille de matériaux présente en effet plusieurs avantages, comme la facilité de mise en œuvre, la capacité d'absorber l'énergie pendant un impact à faible énergie (résilience), la recyclabilité et des propriétés accrues en termes d'isolation thermique et acoustique.

Parmi les différentes technologies de moussage applicables aux polymères [2], la technique de moussage physique par extrusion assistée par CO₂ supercritique [3] présente l'avantage d'avoir un impact environnemental très limité, ainsi qu'une microstructure et des propriétés qui peuvent être modifiées en fonction des paramètres procédé. Cette technologie reste cependant peu explorée dans le domaine des matériaux composites, notamment à cause de la difficulté de maîtriser la forme de la mousse à la sortie de la filière d'extrusion.

Le projet ONOMATOPE, financé par l'IRT Saint-Exupéry et la fondation STAE, a permis de mener une première étude à ce propos, en explorant le potentiel d'utilisation de ces mousses dans le domaine aéronautique. Dans ce cadre, plusieurs mousses à base d'acide poly lactique (PLA) ont été développées avec différentes propriétés (densités, taille et densité de cellules, cristallinité). Les différents produits à l'état brut après extrusion ont été ensuite utilisés pour produire des panneaux en mousse assemblés, qui ont enfin été caractérisés avec un tube de Kundt pour accéder à leurs propriétés acoustiques.



Mousses PLA obtenues par extrusion assistée par CO₂ supercritique : (a) brutes après extrusion, (b) plaque assemblée et (c) échantillons pour caractérisation acoustique en tube de Kundt

Références :

- [1] G. Petrone, V. D'Alessandro, F. Franco, S. De Rosa, *Numerical and experimental investigations on the acoustic power radiated by aluminium foam sandwich panels*, Compos. Struct. 118 (1), 170–177, 2014
- [2] R. D'Elia, L. Sanches, J.M. Des, G. Michon, *Experimental characterization and numerical modelling of a viscoelastic expandable epoxy foam: Time-Temperature-Transformation and Time-Temperature equivalence diagrams*, J. App. Polym. Sci., vol. 140 (23), e53929, 2023
- [3] M. Chauvet, M. Sauceau, J. Fages, *Extrusion assisted by supercritical CO₂: a review on its application to biopolymers*, J. Supercrit. Fluids, 120, 408-420, 2017

Formulations thermolatentes pour la fabrication de préimprégnés et composites a propriétés vitrimères

Quentin-Arthur Poutrel^a, Ianis Retailleau^a, Ugo Lafont^b, Bérangère Doll^c, Olivier Damiano^c, François Tournilhac^{*a}

^a C3M ESPCI Paris, PSL University, CNRS, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

^b ESTEC, European Space Agency, Keplerlaan 1, PO Box 299, 2200 AG, Noordwijk, The Netherlands

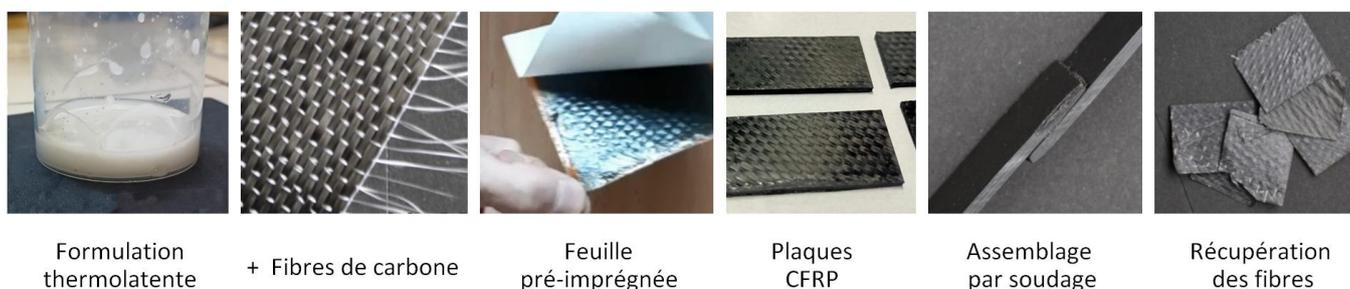
^c Thales Alenia Space, 5 allée des Gabians, 06156 Cannes la Bocca, France

* francois.tournilhac@espci.fr

Mots-clés : CFRP ; époxy; vitrimère; préimprégné, latence

Résumé :

L'objectif de ce travail est de développer des composites polymères renforcés de fibres de carbone (CFRP) présentant des propriétés vitrimères et manufacturables par préimprégnation. Depuis leur invention en 2011, les vitrimères à base époxy sont envisagées comme matrices qui bien que réticulées pourraient être reprocessables, réparables, recyclables.¹⁻² Alors que des techniques telles que l'infusion de résine ou le moulage par transfert de résine ont été validées, la production de composites par assemblage de feuilles pré-imprégnées nécessite un ensemble spécifique de propriétés qui fait encore défaut. À partir de monomères disponibles dans le commerce, nous étudions ici la conception et la préparation d'une composition réactive thermolatente compatible avec cette technique. Le mélange réactif est hétérogène, étant composé d'un durcisseur cristallin dispersé dans une résine novolaque époxyde. Il offre ainsi i) la latence et le profil de viscosité requis pour l'imprégnation des fibres de carbone autour de 100°C ; ii) l'inertie chimique et suffisamment de tack pour le stockage et le drapage à température ambiante, et iii) un durcissement rapide à température plus élevée (>130°C). Le processus de fabrication incluant le mélange des monomères, l'imprégnation, le drapage et la cuisson ont été transférés du laboratoire à la plateforme industrielle de Kalliste Composites (Nice). Les composites CFRP résultants sont étudiés en ce qui concerne les propriétés d'usage classique (mécanique, dégazage) et celles spécifiques aux vitrimères : soudage, réparation et retraitement par dépolymérisation chimique permettant de récupérer des feuilles de fibre de carbone avec des dommages limités (Figure 1).³



Formulation thermolatente

+ Fibres de carbone

Feuille pré-imprégnée

Plaques CFRP

Assemblage par soudage

Récupération des fibres

Figure 1 : Préparation et mise en oeuvre de feuilles préimprégnées et illustration de propriétés induites par la nature vitrimère de la matrice (soudage et dépolymérisation par un solvant réactif)

Références :

[1] K. Yu; Q. Shi; M.L. Dunn; T. Wang; H.J. Qi, *Advanced Functional Materials* 2016, 26, 6098–6106.

[2] E. Chabert; J. Vial; J.P. Cauchois; M. Mihaluta; F. Tournilhac, *Soft Matter* 2016, 12, 4838–4845.

[3] Q.A. Poutrel; I. Retailleau; U. Lafont; O. Damiano; F. Tournilhac, *ACS Applied Polymer Materials* 2023, 5, 8, 6095–6106

Th.4 : Matériaux et procédés à empreinte carbone réduite

Recyclage des fibres de carbone dans les composites

Florentin Berthet^a, Quentin Govignon^{2 a}, Aubin Cloos^{*a}

^a ICA Institut Clément Ader

IMT Mines Albi-Carmaux, 81013 Albi Cedex 09, Albi, France

* florentin.berthet@mines-albi.fr

Mots-clés : recyclage, mat, non-tissé, fibre de carbone

Résumé :

Pour recycler les composites à base de fibre de carbone, les fibres sont d'abord séparées de la résine, pour pouvoir les réutiliser par la suite. Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques dans le composite de seconde génération, il faut que les filaments de carbone recyclés soient dépourvus de résine et conservent leurs propriétés au recyclage. Une interface fibre/matrice performante est également recherchée. On aspire aussi à maximiser le taux de fibre dans le composite.

Tour à tour, différentes propriétés (propriété mécanique de la fibre recyclée, propriété de surface de la fibre recyclée et propriétés des composites de seconde génération), sont passées en revue.

Les tests de traction sur mèche démontrent leur plus grande précision pour déterminer les propriétés mécaniques des fibres recyclées.

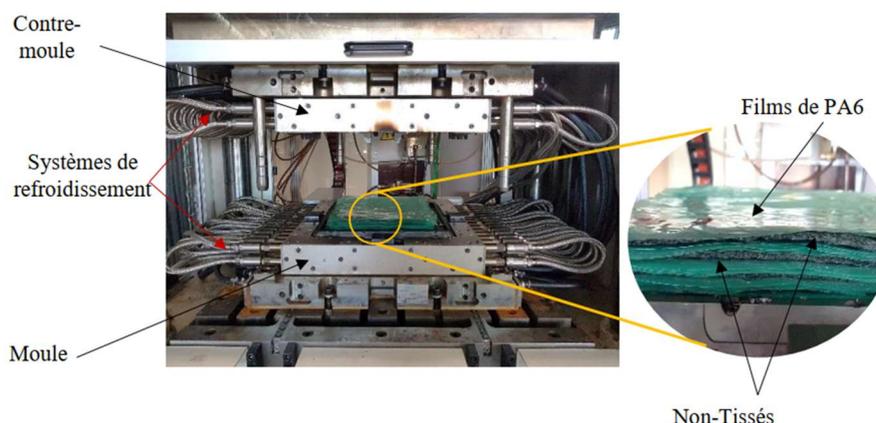
La réutilisation des fibres de carbone, peut se faire sous forme de renfort fibre courte dans les thermoplastiques injectés. Les matériaux obtenus en laboratoire ont présenté le même niveau de performance qu'un matériau équivalent du commerce [1].

Une autre forme possible est le mat non tissé à fibres coupées. Sous cette forme, la longueur de fibre optimale est de 80mm [2].

Les matériaux obtenus à partir de textiles non-tissés (mats) présentent des propriétés mécaniques à l'image de l'orientation aléatoire des fibres et du taux de fibre volumique limité présent dans le composite.

Ces matériaux ont été utilisés avec des matrices thermoplastiques (Compression) ou thermodurcissable (procédé d'infusion).

Les perspectives passent par la compréhension de la compressibilité des Non-Tissés et le développement de méthodes permettant de réaligner les fibres (fabrication de fil ou autre) qui est une voie pour arriver à augmenter le taux volumique de fibre de ces composites.



Moule Edyco et exemple d'empilement de non-tissés et de films PA6

Références :

[1] M. Boulanghien, *Thèse de doctorat, Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux*, «Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse » 2014, 222p.

[2] S. Jlassi, *Thèse de doctorat, Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux*, „Composites à fibres de carbone recyclées: variabilité des sources et optimisation des performances mécaniques» 2019, .161p

Réseaux époxy biosourcés issus de la plateforme di-vanilline

Etienne Savonnet^a, Etienne Grau^a, Stéphane Grelier^a, Brigitte Defoort^b, Henri Cramail^{*a}

^a LCPO - UMR 5629 – ENSMAC 16, Avenue Pey-Berland 33607 Pessac Cedex

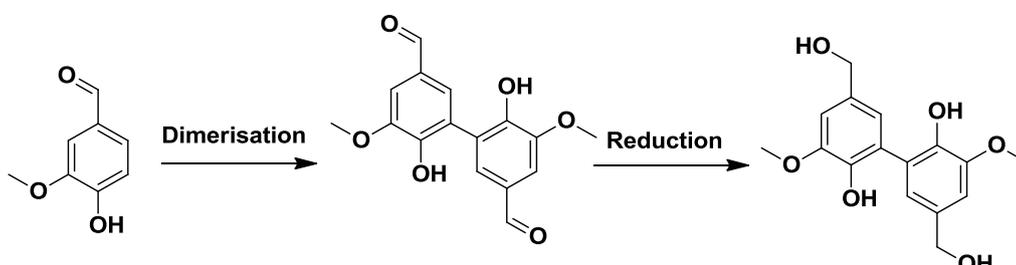
^b ArianeGroup, Rue du Général Niox, 33160 Saint-Médard en Jalles

* cramail@enscbp.fr

Mots-clés : bisphénol-A, DGEBA, résines époxy, bio-sourcé, divanilline

Résumé :

La grande majorité des résines époxy utilisées aujourd'hui sont issues ou dérivées du bisphénol-A (BPA). Cependant, le BPA est soumis à de très fortes réglementations, notamment vis-à-vis de sa récente classification comme substance chimique extrêmement préoccupante par l'agence européenne des produits chimiques (ECHA). Dans un but d'anticiper les évolutions de régulation, ArianeGroup a décidé de remplacer cette substance chimique de ces formulations. Ces travaux de thèse portent donc sur l'élaboration de nouvelles résines époxy bio-sourcées ayant des propriétés similaires voire supérieures aux références dérivées du bisphénol-A. Pour cela, une bio-plateforme de monomères polyépoxydés issus de la vanilline, du méthyl vanillate, du 2,6-diméthoxyphénol et de l'eugénol a été développée. Ces précurseurs biosourcés ont ensuite été utilisés comme précurseurs de réseaux époxyde par réticulation avec des amines. Les réseaux réticulés bio-sourcés ainsi obtenus ont démontré des propriétés thermomécaniques remarquables bien supérieures à la référence de type DGEBA, notamment en termes de température de transition vitreuse (>300 °C) et taux de coke (>50%). En parallèle de ces travaux, la synthèse de diamines biosourcées, dérivées de la divanilline, et pouvant être utilisées comme agents de réticulation de résines époxy, a été réalisée. Des réseaux époxyde entièrement bio-sourcés ont ainsi été synthétisés et présentent des propriétés thermomécaniques prometteuses.



Dimérisation puis réduction de la vanilline

Références :

- [1] E. Savonnet, E. Grau, S. Grelier, B. Defoort, H. Cramail, *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, **7**, 11008-11017
 [2] E. Savonnet, C. Le Coz, E. Grau, S. Grelier, B. Defoort, H. Cramail, *Frontiers in Chemistry*, 2019, **6(8)**, 606

Vers l'utilisation de matériaux et de procédés plus durables pour la conception et la fabrication de lanceurs spatiaux.

Brigitte Defoort*^a, Mailys Fournier^a, Bastien Rivières^a, Marie Bétaille-Francoual^a

^b ArianeGroup, Rue du Général Niox, 33160 Saint-Médard en Jalles

* brigitte.defoort@ariane.group

Mots-clés : pérennité, bio-sourcé, phénolique, époxyde, traitement de surface

Résumé :

Historiquement, les enjeux associés au développement matériaux et des procédés pour concevoir et produire des fusées étaient principalement des enjeux techniques. Au fil des décennies, la question de la concurrence et des coûts de développement sont devenus des défis supplémentaires. Maintenant, le développement durable est au cœur des préoccupations industrielles : comment garantir notre accès à l'Espace tout en préservant à la fois la Terre et l'Espace pour les générations futures ?

Il y a presque 20 ans déjà, la Commission Européenne a mis en place un ambitieux système d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques, REACH. Cette réglementation, moins permissive que les précédentes est incontestablement une avancée majeure dans le contrôle et la surveillance de substances dangereuses pour la santé humaine et pour l'environnement. Ceci a obligé et contraint encore les industriels à reconsidérer nombre de leurs choix en termes de matériaux et de procédés. Nous pouvons citer par exemple les problématiques associées à l'utilisation du chrome hexavalent pour les traitements de surface des métaux, les résines phénoliques en tant que matrice pour composites pour les tuyères de moteurs de fusées, ou encore les phtalates en tant que plastifiants...

Aujourd'hui, un autre défi se présente : le monde économique doit se positionner dans le contexte du changement climatique comme acteur de la solution mais également comme entité vulnérable aux conséquences des bouleversements climatiques. Cela nous amène à nous questionner sur notre manière de concevoir et de produire un engin spatial, sur nos choix de matériaux et de procédés associés.

Prédiction de la toxicité de substances chimiques : application aux lanceurs Ariane

Maïlys Fournier^{a,b}, Brigitte Defoort^{*b}, Raphaël Terreux^a

^a Equipe EcMo, Laboratoire de Biologie tissulaire et ingénierie Thérapeutique, Lyon 69007

^b Centre de Compétences Matériaux composites, ArianeGroup SAS, Saint-Médard-en-Jalles 33160

* brigitte.defoort@ariane.group

Mots-clés : prédiction, toxicité, machine learning

Résumé :

Depuis 2006, le règlement européen REACh (Registration, Evaluation, Authorisation, and restriction of Chemicals) impose aux industriels de fournir un ensemble de données évaluant la toxicité de leur produit afin d'assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement. Les méthodes de prédiction de la toxicité sont désormais un outil largement utilisé pour la prise de décision réglementaire et la conception de nouvelles substances. Ces méthodes computationnelles sont une alternative aux méthodes traditionnelles de tests in vitro et in vivo qui sont laborieuses, chronophages, très coûteuses, et impliquent même des problématiques de bien-être animal. De nombreuses méthodes prédictives ont été employées pour évaluer le profil génotoxique d'une substance, mais elles sont pour la plupart adaptées aux molécules pharmaceutiques et non aux molécules organiques à usage industriel.

Conformément à ces contraintes, ArianeGroup a mis en place un projet collaboratif avec le CNRS visant à développer des outils optimisés pour prédire les propriétés des molécules, telles que la toxicité. L'outil de prédiction de la toxicité développé et optimisé au cours de ces études est basé sur la recherche de similarité structurelle couplée à un algorithme de Machine Learning. Les performances du modèle prédictif ont été évaluées sur un ensemble de molécules utilisé dans la fabrication des lanceurs Ariane et comparées aux résultats d'autres logiciels de prédiction.

Références :

[1] Fournier, M., Vroland, C., Megy, S., Agüero, S., Chemelle, J., Defoort, B., Jacob, G., & Terreux, R. (2023). In silico Genotoxicity Prediction by Similarity Search and Machine Learning Algorithm : Optimization and Validation of the Method for High Energetic Materials. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 48(4). <https://doi.org/10.1002/prop.202200259>

Dynamic exchange acceleration promoted by aliphatic disulfide hardener in vanillin-based epoxy vitrimers

Solène Guggari,^{a,b} Fiona Magliozzi,^b Samuel Malburet,^b Alain Graillot,^b Mathias Destarac,^a Marc Guerre^{*a}

^a Laboratoire des IMRCP, Université de Toulouse, CNRS UMR 5623, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France. Email : marc.gurre@cns.fr

^b PECIFIC POLYMERS, Zac Via Domita, 150 Avenue des Cocardières, 34160 Castries, France

* marc.guerre@cns.fr

Keywords: vanillin, epoxy, vitrimers, recyclability, disulfide

Abstract:

Improving the efficiency, the sustainability and the end-of-life of polymer networks is a crucial challenge in composite materials science due to their important role in our society, particularly for high performance industry. Indeed, conventional resins show excellent bonding strength required for engineering applications, but they also show degradability or recyclability issues. Thus, the development of vitrimers represents a considerable interest to address the issue of recyclability while maintaining high thermomechanical performances. Epoxy vitrimers are one of the most versatile materials and candidates with potential outcome in industrial applications. This class of vitrimers encompasses many advantages compared to traditional epoxy materials such as recyclability and reprocessability.¹ These properties are quite uniquely induced by the incorporation of dynamic reversible covalent bonds.

Recently, the incorporation of aromatic disulfide bridges has expanded the development of new eco-friendly epoxy materials.^{2,3} Herein, we present the bio-based aliphatic disulfide cystamine hardener with a vanillin-derived bio-sourced epoxy to prepare fully bio-based epoxy vitrimers. This work⁴ provides a comparative thermomechanical study between cystamine and an aromatic disulfide benchmark hardener (4-AFD) issued from petrol resources. Thanks to DSC and rheological analyses, we demonstrated that the presence of this aliphatic hardener has a significant influence not only on the reactivity, but most importantly, on the resulting dynamic properties and on the recyclability of the epoxy networks. A unique and counterintuitive accelerating effect of the dynamic exchanges with the aliphatic disulfide hardener cystamine was evidenced by stress relaxation experiments. Thus, the exchange dynamics offered by cystamine could become considerably attractive as a viable alternative to the petrochemical-based counterparts. Beyond the bio-based character of cystamine, this discovery opens new perspectives as it could enable a fine tuning of the exchange dynamics by simply adjusting the ratio of cystamine in any epoxy formulation.

Therefore, developing new dynamic epoxy vitrimers is very appealing for the composites industry in a view of to improving recyclability and environmental sustainability of materials used into large-scale industrial applications.

References :

- [1] F.-L. Jin, X. Li and S.-J. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **29**, 1–11.
- [2] A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier and H. Cramail, *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, **37**, 9–28.
- [3] A. Genua, S. Montes, I. Azcune, A. Rekondo, S. Malburet, B. Daydé-Cazals and A. Graillot, *Polymers*, 2020, **12**, 2645.
- [4] S. Guggari, F. Magliozzi, S. Malburet, A. Graillot, M. Destarac, M. Guerre, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2023, **11**, 15, 6021–6031.

Les composites vitrimères vers les procédés industriels

Karine Labastie^a, Mathias Destarac^{a,b}, Patricia Sandre^a, Vincent Schenk^{a,b,c}, Marc Guerre^{b*},
Philippe Olivier^c

^a IRT Saint Exupéry, bâtiment B612 3 rue Tarfaya, 31405 Toulouse cedex 4

^b Laboratoire des IMRCP, CNRS UMR5623, Université Paul Sabatier 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse

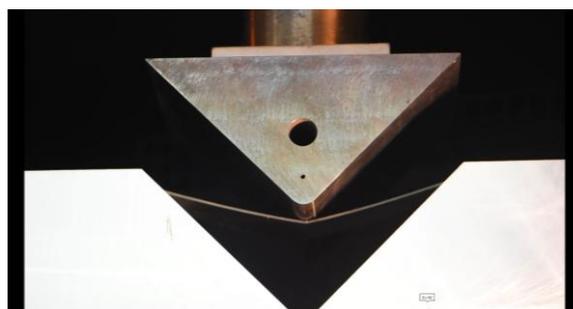
^c Institut Clément Ader CNRS UMR5312, Université Paul Sabatier 3 rue Caroline Aigle, 31400 Toulouse

* karine.labastie@irt-saintexupery.com

Mots-clés : vitrimère, époxy, composite, aéronautique, économie circulaire

Résumé :

Pour répondre aux besoins d'allègement des aérostructures, les matériaux composites thermoscurissables sont depuis une dizaine d'années de plus en plus utilisés par le secteur de l'aéronautique pour substituer des pièces métalliques. Cependant si cette famille de composites a permis au secteur de répondre en partie à la question sociétale de la réduction de consommation en énergie de l'avion, ces matériaux ne répondent pas totalement aux exigences d'une économie circulaire et qui nécessite de mettre en œuvre des propriétés 3R (Réparabilité, Recyclabilité et Recyclabilité,). Pour cette raison, de nouveaux matériaux et notamment de nouvelles matrices avec des propriétés en tenue mécanique et en température en ligne avec les exigences du secteur de l'aéronautique doivent être développées. A l'instar des résines thermoplastiques, les résines vitrimères de par leur chimie basée sur des liaisons covalentes associatives présentent un fort potentiel pour adapter les matériaux composites à une économie circulaire. Un autre intérêt majeur de ces résines vitrimères est qu'elles pourraient être théoriquement mises en œuvre dans les procédés industriels de fabrication de pièces composites dans des conditions de temps/température/pression très proches de celles des composites thermoscurissables ; Ce dernier point présente un intérêt économique majeur pour le secteur industriel. Jusqu'à présent, la majorité des travaux menés sur les vitrimères ont porté sur le développement de la chimie des vitrimères et l'évaluation de leurs propriétés 3R [1], peu d'études visent à évaluer leur comportement et leur processabilité dans des procédés industriels du fait notamment de l'absence de résines vitrimères commerciales adaptées à ces procédés [2]. Les initiatives mises en place à l'IRT SE visent à évaluer le comportement en RTM, pultrusion et fabrication de pré-imprégné de résines époxy commerciales rendues vitrimères en utilisant les chimies vitrimères développées par le secteur académique pour fabriquer des composites CFRP vitrimères afin de définir leur fenêtre de processabilité et évaluer leur performances mécaniques et physico-chimiques.



Mise en forme d'une plaque composite vitrimère par thermo-formage

Références :

[1] V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier and M. Guerre, *Mater. Adv.*, 2022, **3**, 8012–8029.

[2] Ibon Aranberri, Maite Landa, Edurne Elorza, Asier M.Salaberria, Alaitz REkondo, *Polymer Testing*, 2021, 93, 106911.

Vitrimer composites for aeronautics

Vincent Schenk^{a,b,c}, Karine Labastie^a, Mathias Destarac^{a,b}, Marc Guerre^{b*}, Philippe Olivier^c

^a IRT Saint Exupéry, bâtiment B612 3 rue Tarfaya, 31405 Toulouse cedex 4

^b Laboratoire des IMRCP, CNRS UMR5623, Université Paul Sabatier 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse^c

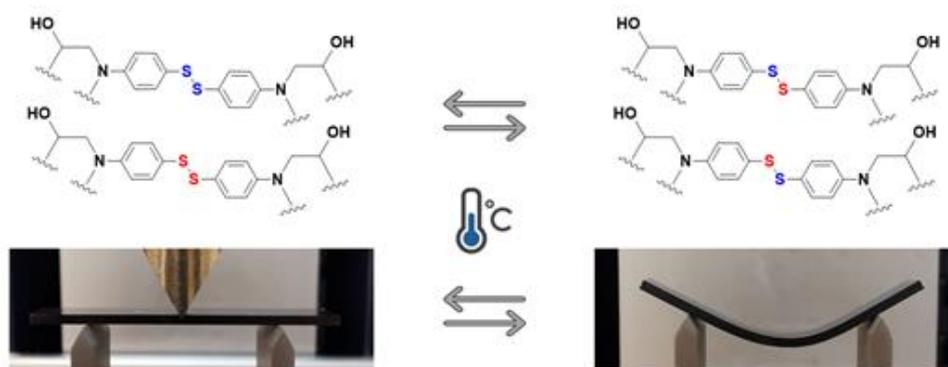
Institut Clément Ader CNRS UMR5312, Université Paul Sabatier 3 rue Caroline Aigle, 31400 Toulouse

* marc.guerre@univ-tlse3.fr

Keywords: vitrimer, epoxy, composite, aeronautics, reprocessable

Abstract:

The industry uses more and more thermoset composites thanks to their outstanding properties and high versatility. Nevertheless, this class of materials which cannot be repaired nor recycled raises a major problem regarding the transition from a linear towards a circular economy. One solution to this problem involves a new class of materials coined vitrimers¹, which exhibit thermosets properties at usage temperature but are reprocessable and recyclable at high temperature thanks to their inherent dynamic exchanges. This discovery opened great opportunities towards a sustainable society with possibilities to repair, reshape or recycle composites². Nonetheless, while being very promising and extensively studied^{3,4}, the development of high performance vitrimers with matrices fitting with aeronautic requirements are rare^{5,6}. Furthermore, the compatibility of vitrimer materials with typical processing techniques requested in composite manufacturing such as resin transfer moulding, infusion or impregnation processes was never reported. In our work, we developed promising high-performance epoxy vitrimers with high glass transition suited for RTM, infusion and impregnation processes towards aeronautics applications. We investigated the capacity of these vitrimers to fulfil all processing specifications such as viscosity, reactivity and gel time. The objective is to mimic as close as possible the specifications of equivalent commercial non-recyclable products. In this regard, different analyses were performed: complete rheological study, thermomechanical properties (DSC, TGA, DMA), reprocessing via compression moulding and reshaping. For the first time a complete rheological study was performed on high performance epoxy vitrimer systems possessing the same thermomechanical properties as the reference thermoset epoxy matrix. Unidirectional vitrimer composite plates were produced by VARTM and mechanically tested showing promising results.



Reshaping of a vitrimer sample (bottom) in a few seconds thanks to its dynamic exchanges (top).

References:

- [1] W. Denissen, J. M. Winne and F. E. D. Prez, *Chem. Sci.*, 2015, **7**, 30–38.
- [2] V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier and M. Guerre, *Mater. Adv.*, 2022, **3**, 8012–8029.
- [3] A. R. de Luzuriaga, R. Martin, N. Markaide, A. Rekondo, G. Cabañero, J. Rodríguez and I. Odriozola, *Mater. Horiz.*, 2016, **3**, 241–247.
- [4] H. Si, L. Zhou, Y. Wu, L. Song, M. Kang, X. Zhao and M. Chen, *Composites Part B: Engineering*, 2020, **199**, 108278.
- [5] C. Builes Cárdenas, V. Gayraud, M. E. Rodriguez, J. Costa, A. M. Salaberria, A. Ruiz de Luzuriaga, N. Markaide, P. Dasan Keeryadath and D. Calderón Zapatería, *Polymers*, 2022, **14**, 1223.
- [6] A. Ruiz de Luzuriaga, N. Markaide, A. M. Salaberria, I. Azcune, A. Rekondo and H. J. Grande, *Polymers (Basel)*, 2022, **14**, 3180.

Nouveaux matériaux intérieurs d'avion pour réduire l'impact environnemental

Pauline Tranchard*, Nicolas Cuvillier

^a Safran Composites, 33 Avenue de la Gare, 91760 Itteville (France)

* pauline.tranchard@safrangroup.com

Mots-clés : analyse de cycle de vie, réaction au feu, cabine, sièges

Résumé :

Sièges et coques de sièges, coffres à bagages, systèmes d'évacuation, réservoirs d'eau... Safran propose une gamme étendue de produits pour intérieurs d'avions réalisés en matériaux composites [1]. Le projet « Matériaux pour intérieurs » piloté par Safran Composites vise à rendre ces matériaux plus respectueux pour la santé humaine et pour l'environnement. Il est mené avec les sociétés concernées : Safran Seats, Safran Cabin, Safran Aerosystems et Safran Passenger Solution.

À l'heure actuelle, seuls les composites thermodurcissables phénoliques sont employés pour les grandes pièces d'intérieurs [1]. En effet, ces pièces pour intérieurs doivent répondre à des normes très strictes sur le comportement en cas d'incendie et la génération de fumée. Cette contrainte a conduit à l'utilisation de résines phénoliques. Celles-ci présentent toutefois deux inconvénients :

- elles contiennent du formaldéhyde, potentiellement nocif pour les opérateurs ;
- lors de la fabrication, elles forment des bulles en surface qui nécessitent des opérations de reprise et de finition longues et coûteuses.

Deux axes de recherches sont en cours pour des solutions matériaux à court terme (<3 ans) et à moyen terme (< 8 ans). A court terme, Safran étudie la possibilité de remplacer les composites phénoliques par des matériaux thermodurcissables moins nocifs pour les opérateurs et de meilleure qualité de surface. Les résultats obtenus montrent une réduction de l'impact environnemental grâce à cette substitution de matériaux.

A plus long terme, l'utilisation de composites thermoplastiques serait un moyen de rendre les matériaux pour intérieurs encore plus écologiques, en limitant le gaspillage et en permettant leur réutilisation en fin de vie. Des premières démonstrations de faisabilité seront présentées.

Références :

[1] J. CINQUIN, Les composites en aérospatiale, *Technique de l'Ingénieur*, 2022, <https://doi.org/10.51257/a-v1-am5645>

Liste des auteurs

- Abbassi Fethi, 15
Ali Zghal, 15
Artola Pierre-Arnaud, 6
Asseko André, 24
- Bachelet P., 7
Baral Paul, 17
Barasinski Anais, 26
Bedel Vincent, 10
Berthet Florentin, 29
Bétaille-Francoual, 31
Binetruy Christophe, 18
Bonnet Fanny, 25, 29
Bonneval Théo, 27
Borras Anastasia, 16
Bourbigot Serge, 7, 10, 25, 29
Bourcier Tom, 23
Bousseksou Azzedine, 14
Bouvet-Marchand Agathe, 9
Bruchon Julien, 22
- Caillol Sylvain, 2
Capsal Jean Fabien, 10
Carassus Fabrice, 20
Carrière Pascal, 1
Chabert France, 15, 20, 24
Chappuis Hélène, 12
Chatard Camille, 9
Cloos Aubin, 29
Comas-Cardona Sébastien, 18
Consalvi JL., 7
Corfa Alice, 2
Cosson Benoît, 24
Coulson Mike, 10
Courapied Léonard, 6
Cramail Henri, 30
Cueto Elias, 26
Cuvillier Nicolas, 36
- Damiano Olivier, 28
Dandurand Jany, 10
Dantras Eric, 10, 11, 13
Dayde-Cazals Bénédicte, 9
D'Elia Raffaele, 27
De Almeida Olivier, 21
Defoort Brigitte, 30, 31, 32
Delozanne Justine, 6
Destarac Mathias, 5, 33, 34, 35
Dimos Evangelos, 27
Dintilhac Nathan, 11
Djilali Toufik, 20
Doll Bérangère, 28
Drapier Sylvain, 17, 22
Duchamp Boris, 18
Dupenne David, 10
Durand Tristan, 21
- Edera Paolo, 12
- Feuillerat Lisa, 23
Foncy Julie, 14
Fontaine Gaëlle, 25, 29
Fournier Mailys, 31, 32
- Garnier Christian, 15, 20, 24
Geoffre Aubin, 22
Gilblas Rémi, 24
Govignon Quentin, 29
Graillot Alain, 9, 33
Grau Etienne, 30
Grelier Stéphane, 30
Guerre Marc, 33, 34, 35
Guggari Solène, 9, 33
- Habibi Mohamed, 15
- Judic Marine, 10, 13
- Keryvin Vincent, 16
Korycki Adrian, 20
Kouka Mohamed Ali, 15
Kulkarni Onkar, 14
- Labastie Karine, 34, 35
Lacabanne Colette, 10
Ladmiral Vincent, 2
Lafont Ugo, 28
Lauth-De Viguerie Nancy, 5
Lectez Anne-Sophie, 11
Lefebure Patrice, 23
Legros G., 7
Lewandowski Simon, 11
Lonjon Antoine, 10, 13
Lyszyk Caroline, 27
- Magliozzi Fiona, 9, 33
Malburet Samuel, 9, 33
Martin Baptiste, 10
Marty Jean-Daniel, 5
Matus Marcela, 24
Mechin Pierre-Yves, 16
Michon Guilhem, 27
Mija Alice, 3
Mingotaud Christophe, 5
Miranda Campos Bernard, 25
Molnar Gabor, 14
Moulin Nicolas, 22
- Nguyen Lucie, 10
Nicu Liviu, 14
- Olhagaray Jérôme, 18
Olivier Philippe, 34, 35
- Palacios Suarez Mabel, 26
Pinaud Julien, 2
Poutrel Quentin Arthur, 28
- Quiroga Cortes Luis, 10, 27
- Retailleau Ianis, 28
Rivières Bastien, 31
Rivière Lisa, 10
Rousseau Bernard, 6
- Salmon Lionel, 14
Sanchez Leonardo, 27
Sandre Patricia, 34
Sarazin J., 7
Sauceau Martial, 27
Schenk Vincent, 34, 35
Schmidt Fabrice, 24
Sescousse Romain, 27
Soares Gambarini Gabriela, 18
Stoclet Grégory, 25, 29
Suty Antoine, 9
- Terreux Raphael, 32
Tournilhac François, 12, 28
Tranchard Pauline, 36
- Walczak Katarzyna, 6
Waris Marc, 18