



HAL
open science

Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées

Frédéric Piasecki

► **To cite this version:**

Frédéric Piasecki. Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14945 . tel-00946530

HAL Id: tel-00946530

<https://theses.hal.science/tel-00946530>

Submitted on 13 Feb 2014

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

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

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Frédéric PIASECKI

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie organique

Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées

Directeur de recherche : Eric PAPON

Soutenue le 12 décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Jocelyne GALY
Mme Valérie NASSIET
M. Henri CRAMAIL
M. Hervé GALIANO
M. Jean-François GERARD
M. Eric PAPON
M. Jean-Felix SALAS

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Invité

Remerciements

En préambule de ce mémoire, je tiens tout d'abord à remercier le CEA Le Ripault à travers le chef de service SCMF M. Guillaume Savignat ainsi que Mme Alexia Balland-Longeau, adjoint au chef de service SCMF et M. Hervé Galiano, chef du Laboratoire de Synthèse et de Transformation des Polymères. Je leur suis très reconnaissant pour leur confiance et les moyens mis à ma disposition pour cette thèse.

Je tiens à remercier Mme Valérie Nassiet et Mme Jocelyne Galy qui me font l'honneur de rapporter mon travail. Mes remerciements vont également à Jean-François Gérard et Henri Cramail qui ont accepté de participer à mon jury de thèse.

Ma sincère gratitude est portée à mon directeur de thèse, M. Eric Papon pour son suivi constant. Je le remercie pour sa disponibilité, ses suggestions avisées et les discussions toujours constructives que nous avons pu avoir sur le sujet de cette thèse.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à M. Jean-Felix Salas pour avoir encadré mes travaux au quotidien. Par sa disponibilité et son suivi tout au long de ces trois années, il a su me guider et me conseiller pour l'avancée de mes travaux.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à M. François Garonne pour tout le soutien et l'aide qu'il a pu m'apporter au cours de ces trois années.

Je tiens à remercier par la même occasion toute l'équipe du laboratoire LSTP. Ma thèse n'aurait pas été cette expérience formidable et enrichissante sans la présence de chacun d'eux.

Mes remerciements vont évidemment aux doctorants, aux post-doctorants et les stagiaires qui m'ont côtoyé au cours de ces trois dernières années. Je pense notamment à Julien D., Sébastien, Pierre, Julien S., Maxime B., Eva, Cédric, Anne Claire, Sylvain, Maxime D., Lucie et tous les autres...

Je remercie également toutes les personnes ayant pu m'aider tout au long de ces trois années passées au sein du centre CEA Le Ripault : Guillaume Huchet, Catherine Delhomme, Jean-Louis Longuet, Didier Demattei, Pascal Palmas, Didier Saulnier, Olivier Ferranti, Jean-Luc Yvernes et tous les autres...

Mes remerciements s'adressent également au personnel du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques.

Pour finir, je souhaite remercier mes parents pour leur contribution matérielle et morale pendant mes études. J'espère qu'ils trouveront en ces mots toute l'expression de ma gratitude et le juste retour des valeurs qu'ils m'ont enseignées. Je remercie également mes frères pour tout leur soutien.

Enfin, mes derniers mots vont à Antonia pour son soutien inébranlable, sa patience et ses multiples encouragements.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	4
Liste des tableaux	8
Liste des figures	10
Introduction	17
Première partie Etude bibliographique	20
I. Mécanismes de l'adhésion	21
I.1. Théorie de l'ancrage mécanique	21
I.2. Modèle thermodynamique	21
I.3. Modèle électrostatique	22
I.4. Théorie de la diffusion	22
I.5. Théorie des interactions moléculaires de l'adhésion	22
I.6. Théories de l'adhésion massique	23
II. Généralités sur les adhésifs polyépoxydes	23
II.1. Généralités	23
II.2. Réaction entre le pré-polymère et le durcisseur	24
II.3. Réseau réticulé.....	26
II.4. Caractéristiques physico-chimiques	26
II.5. Comportement thermomécanique.....	27
II.6. Cas des assemblages collés.....	27
II.6.1. Traitements de surface.....	27
II.6.2. Notion d'interphase	28
II.7. Caractérisation des propriétés mécaniques.....	28
II.7.1. Tests de fissuration	29
II.7.2. Tests de rupture	29
III. Vieillissement en milieu humide d'adhésifs polyépoxydes	30
III.1. Processus général d'absorption d'eau	30
III.2. Mécanismes de diffusion.....	31
III.3. Modèles de l'absorption	33
III.3.1. Modèle de Fick.....	33
III.3.2. Modèle de Carter et Kibler.....	34
III.3.3. Autres modèles	35
III.4. Effets chimiques de l'eau sur les réseaux polyépoxydes	35

III.5. Effets physiques de l'eau sur les réseaux polyépoxydes	36
III.6. Réversibilité ou irréversibilité des phénomènes.....	38
III.7. Vieillissement des assemblages collés	38
III.7.1. Mécanismes de diffusion de l'eau	39
III.7.2. Zone de rupture	40
III.7.3. Notion de concentration critique et de seuil d'humidité	40
III.7.4. Tests de clivage en coin	41
III.7.5. Vieillissements accélérés.....	41
IV. Amélioration de la résistance à l'humidité de résines polyépoxydes	42
IV.1. Traitement de surface du substrat	42
IV.2. Modification de la résine polyépoxyde	42
V. Résines polyépoxydes nanostructurées	43
V.1. Principe de la nanostructuration	43
V.2. Apports de la nanostructuration	45
Deuxième partie Matériel et méthodes expérimentales	47
I. Matériaux utilisés.....	48
I.1. Réseaux polyépoxydes.....	48
I.2. Substrat : Aluminium 5086.....	49
I.3. Copolymères : Pluronic PE.....	50
II. Elaboration des échantillons	50
II.1. Echantillons de réseaux polyépoxydes	50
II.2. Assemblages collés.....	52
II.3. Conditions de vieillissement.....	54
III. Techniques de caractérisation physico-chimiques	54
III.1. Mesures gravimétriques	55
III.2. Analyses spectroscopiques infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)	55
III.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	55
III.4. Spectroscopie mécanique (DMA)	56
III.5. Analyse rhéologique.....	56
III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
III.7. Microscopie à force atomique (AFM).....	57
IV. Tests mécaniques	57
IV.1. Essais de traction.....	57
IV.2. Essais de clivage en coin.....	58
IV.3. Essais de ténacité	59

Troisième partie Vieillessement hygrothermique de résines polyépoxydes	60
I. Etude des paramètres influant sur l'absorption d'eau	61
I.1. Influence de la nature chimique du durcisseur aminé sur l'absorption d'eau.....	63
I.2. Influence de la température sur la cinétique d'absorption d'eau	68
I.3. Influence du degré d'humidité sur l'absorption d'eau	69
I.4. Influence du rapport époxy/amine sur l'absorption d'eau	71
I.5. Modélisation de la diffusion d'eau	76
II. Mise en évidence des effets du vieillissement hygrothermique des réseaux polyépoxydes	80
II.1. Evolution de la température de transition vitreuse	80
II.2. Evolution de la structure chimique	88
II.3. Evolution des propriétés mécaniques	95
II.4. Evolution de la ténacité	98
II.5. Bilan.....	99
III. Evolution des propriétés d'assemblages collés au cours d'un vieillissement hygrothermique	100
III.1. Absorption d'eau au sein d'assemblages collés	100
III.2. Evaluation de la tenue au vieillissement d'assemblages collés.....	102
III.2.1. Vieillessement dans l'eau distillée à 50°C.....	103
III.2.2. Vieillessement dans l'eau distillée à 20°C.....	108
IV. Conclusion	110
Quatrième partie Impact de la nanostructuration sur la tenue au vieillissement.....	112
I. Réseaux polyépoxydes nanostructurées.....	113
I.1. Sélection des copolymères à blocs.....	113
I.2. Obtention de réseaux polyépoxydes nanostructurés	114
I.2.1. Miscibilité de POE et POP.....	114
I.2.2. Détermination des paramètres de solubilité	115
I.2.3. Incorporation de copolymères à blocs au sein de résines polyépoxydes	116
I.3. Caractérisation des réseaux polyépoxydes.....	118
I.3.1. Etude de la morphologie	118
I.3.2. Mesures des températures de transition vitreuse	120
II. Etude de l'absorption en eau	122
II.1. Cinétique d'absorption d'eau.....	122
II.1.1. Vieillessement des copolymères à blocs	122
II.1.2. Vieillessement des réseaux polyépoxydes nanostructurés	124

II.2. Modélisation de la diffusion	130
III. Mise en évidence des effets du vieillissement hygrothermique sur des réseaux polyépoxydes nanostructurés	135
III.1. Evolution des températures de transition	135
III.2. Evolution de la structure chimique.....	142
III.3. Evolution des propriétés mécaniques	151
III.3.1. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400	151
III.3.2. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230	154
III.3.3. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403.....	156
III.4. Evolution de la ténacité	158
III.4.1. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400	158
III.4.2. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230	161
III.4.3. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403.....	162
III.5. Bilan	164
IV. Evaluation de la tenue au vieillissement des assemblages collés	164
IV.1. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400	165
IV.2. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230	168
IV.3. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403	170
V. Conclusion.....	173
Conclusion générale	174
Annexes	177
Annexe 1 : Analyses par DSC des réseaux polyépoxydes nanostructurés.....	178
Annexe 2 : Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IRTF-ATR.....	180
Références	183
Résumé	189
Abstract	189

Liste des tableaux

Tableau 1 Caractéristiques du pré-polymère époxyde	48
Tableau 2 Caractéristiques physico-chimiques des durcisseurs aminés	49
Tableau 3 Formulations de résines polyépoxydes	49
Tableau 4 Composition de l'aluminium 5086	49
Tableau 5 Composition des copolymères POE-POP-POE	50
Tableau 6 Cycle de cuisson des résines polyépoxydes	52
Tableau 7 Conditions de vieillissement hygrothermique	54
Tableau 8 Formulations de résines polyépoxydes vieilles en environnement humide	62
Tableau 9 Paramètres de diffusion des différents réseaux polyépoxydes vieillis	63
Tableau 10 Influence de la différence de température entre la T_g et la température de vieillissement sur le coefficient de diffusion de l'eau	67
Tableau 11 Coefficients WLF des réseaux polyépoxydes	72
Tableau 12 Températures de transition vitreuse avant vieillissement et après saturation en eau obtenues par DSC	81
Tableau 13 Masse finale des échantillons après séchage	87
Tableau 14 Bandes caractéristiques observables en IR pour les réseaux polyépoxydes	89
Tableau 15 Nature des molécules d'eau et nombre d'onde attribué [52], [163]	92
Tableau 16 Caractéristiques mécaniques en traction en cours de vieillissement dans l'eau distillée à 50°C (essais à 23°C)	96
Tableau 17 Evolution de la ténacité de E0, F0 et G0	99
Tableau 18 Valeurs d'énergie de fracture et longueur de fissure obtenue avant vieillissement	103
Tableau 19 Copolymères à blocs sélectionnés	114
Tableau 20 Tests de miscibilité d'homopolymères de POE et POP au sein de la résine polyépoxyde E0	114
Tableau 21 Paramètres de solubilité	115
Tableau 22 Températures de réticulation des résines polyépoxydes avec copolymères à blocs	116
Tableau 23 Formulations sélectionnées de résines polyépoxydes avec copolymères à blocs	118
Tableau 24 Températures de transition vitreuse des réseaux polyépoxydes	120
Tableau 25 Quantité totale d'eau absorbée par les copolymères à blocs	122
Tableau 26 Données de modélisation par le modèle de Carter et Kibler.	133

Tableau 27 Variation de la température de transition vitreuse après vieillissement des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400	136
Tableau 28 Variation de la température de transition vitreuse après vieillissement des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230	137
Tableau 29 Variation de la température de transition vitreuse après vieillissement des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403	138
Tableau 30 Bandes caractéristiques observables en IR pour les réseaux polyépoxydes	143
Tableau 31 Evolution des propriétés mécaniques de réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400	152
Tableau 32 Evolution des propriétés mécaniques de réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230	154
Tableau 33 Evolution des propriétés mécaniques de réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403	156
Tableau 34 Evolution de K_{IC} et G_{IC} des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 au cours d'un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C	159
Tableau 35 Evolution de K_{IC} et G_{IC} des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 au cours d'un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C	162
Tableau 36 Evolution de K_{IC} et G_{IC} des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 au cours d'un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C	163

Liste des figures

Figure 1 Diglycidyléther de bisphénol A	23
Figure 2 Processus de réticulation des résines polyépoxydes.....	25
Figure 3 Réaction d'éthérification entre les fonctions hydroxyles et les groupements époxydes [20].....	25
Figure 4 Exemple de cinétique de diffusion de l'eau au sein d'un polymère	30
Figure 5 Interactions entre les molécules d'eau et les fonctions polaires d'un réseau polyépoxyde a) liaisons de type I b) liaisons de type II [52]	32
Figure 6 Réaction d'hydrolyse pour un système époxy-anhydride	35
Figure 7 Réaction d'hydrolyse d'une fonction époxyde.....	36
Figure 8 Profil de concentration de l'eau dans la largeur (12,5 mm) d'un joint adhésif vieilli à 70°C et 75% HR [122]	40
Figure 9 Exemple de formation de nanostructures à partir de copolymères diblocs [147] ...	45
Figure 10 Illustration du mécanisme de "shear banding" induit par la cavitation des copolymères à blocs au sein d'une matrice polymère (en gris le phénomène de cavitation et en noir le « shear banding ») [156]	46
Figure 11 DER 332 (n=0,03)	48
Figure 12 Durcisseurs aminés a) Jeffamine D400 et Jeffamine D230 (x=6 et x=2,5 respectivement) et b) Jeffamine T403 (x+y+z = 5-6)	48
Figure 13 Dimensions des échantillons pour mesures par gravimétrie	50
Figure 14 Dimensions des échantillons de traction	51
Figure 15 Dimensions des échantillons pour mesures par DMA	51
Figure 16 Dimensions des échantillons pour mesures de ténacité.....	52
Figure 17 Echantillon pour essai de clivage en coin	53
Figure 18 Montage pour la réalisation des échantillons de clivage en coin	53
Figure 19 Dimensions des échantillons d'assemblages collés pour mesures gravimétriques	54
Figure 20 Evolution de la prise en eau de réseaux polyépoxydes vieillis dans l'eau distillée à 50°C.....	64
Figure 21 Formules chimiques des durcisseurs Jeffamine D400 (x=6) et Jeffamine D230 (x=2,5).....	64
Figure 22 Courbe-maitresse pour le réseau E0 (Tg =46°C)	65
Figure 23 Evolution de αT en fonction de la température (Tx = Tg)	66
Figure 24 Absorption d'eau de E0 et F0 vieillis à 35°C a) dans l'eau distillée et b) à 50% HR	67

Figure 25 Mesures gravimétriques pour E0 vieilli dans l'eau distillée à 20°C, 35°C et 50°C	68
Figure 26 Mesures gravimétriques pour F0 vieilli dans l'eau distillée à 35°C et 50°C	69
Figure 27 Mesures gravimétriques pour E0 vieilli a) à 35°C et b) à 50°C	70
Figure 28 Mesures gravimétriques pour F0 vieilli a) à 35°C et b) à 50°C	71
Figure 29 Mesures gravimétriques pour les résines polyépoxydes vieilles dans l'eau distillée à 35°C	72
Figure 30 Gonflement des réseaux polyépoxydes immergés dans l'eau distillée à 35°C a) en fonction du temps de vieillissement b) en fonction de l'augmentation de la masse. Les pointillés représentent la tendance obtenue pour les formulations avec excès de fonctions époxydes	73
Figure 31 Mesures gravimétriques pour les réseaux polyépoxydes vieillis à 35°C et à 50% HR	74
Figure 32 Mesures gravimétriques pour les résines polyépoxydes E0 et B0.15 vieilles à 50°C a) à 75% HR et b) dans l'eau distillée	75
Figure 33 Comparaison entre les mesures gravimétriques et le modèle de Fick pour E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 50°C	76
Figure 34 Comparaison entre les mesures gravimétriques et le modèle de Fick pour E0	77
Figure 35 Modélisation par la loi de Fick de l'absorption d'eau des formulations A0.15, A0.1, A0.05, B0.05, B0.15 et B0.5 vieilles dans l'eau distillée à 35°C	78
Figure 36 Modélisation par la loi de Fick de l'absorption d'eau des formulations B0.05, B0.15 et B0.5 vieilles à 50%HR et à 35°C	79
Figure 37 Modélisation par la loi de Fick de l'absorption d'eau de B0.15 vieilli à 50°C a) à 75% HR et b) dans l'eau distillée	79
Figure 38 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'absorption en eau des réseaux époxydes vieillis a) à 35°C et 50%HR et b) dans l'eau distillée à 50°C	82
Figure 39 Interactions entre groupements polaires au sein du réseau polyépoxyde	83
Figure 40 Evolution de la température transition vitreuse de E0 immergé dans l'eau distillée à 35°C et 50°C	84
Figure 41 Evolution de la température de transition vitreuse de E0 immergé dans l'eau distillée à 35°C	84
Figure 42 Analyses par DMA de E0 vieilli dans l'eau distillée à 35°C	85
Figure 43 Evolution de la température de transition vitreuse de B0.05, B0.15 et B0.5 vieillis a) dans l'eau distillée à 35°C et b) à 50%HR et 35°C	86
Figure 44 Analyses IR-ATR de a) E0, b) F0 et c) G0 vieillis dans l'eau distillée à 50°C	88
Figure 45 Liaisons hydrogène diverses formées au sein des réseaux polyépoxydes	90

Figure 46 Déconvolution des spectres IR-ATR de a) E0, b) F0 et c) G0	90
Figure 47 Déconvolution avant vieillissement et après saturation en eau des échantillons de a) E0 b) F0 et c) G0	91
Figure 48 Spectres IR des modifications induites au cours du vieillissement dans l'eau distillée à 35°C de a) E0, b) F0 et c) G0.....	93
Figure 49 Spectres en proche IR de E3 vieilli dans l'eau distillée à 50°C.....	94
Figure 50 Réaction d'hydrolyse des fonctions époxydes en excès.....	94
Figure 51 Evolution de a) contrainte à rupture b) élongation c) module élastique de E0, F0 et G0 immergés dans l'eau distillée à 50°C	96
Figure 52 Courbes de traction des réseaux polyépoxydes a) E0 b) F0 et c) G0 immergés dans l'eau distillée à 50°C	97
Figure 53 Montage expérimental pour essais de ténacité.....	98
Figure 54 Evolution de K_{IC} et G_{IC} pour E0, F0 et G0 immergés dans l'eau distillée à 50°C.....	98
Figure 55 Pénétration d'eau au sein d'un assemblage collé	101
Figure 56 Mesures gravimétriques sur des assemblages collés à base de E0 vieillis dans l'eau distillée à 20°C.....	101
Figure 57 Essai de clivage en coin.....	102
Figure 58 Clichés d'essai de clivage en coin sur un assemblage collé à base de E0 avant vieillissement. La zone de propagation de fissure est entourée en rouge.	103
Figure 59 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 50°C avec coin.....	104
Figure 60 Observations par MEB d'un assemblage collé avec E0 clivé non vieilli (vue de l'adhésif).....	105
Figure 61 Observations par MEB d'un assemblage collé clivé avec E0 vieilli 3000h dans l'eau distillée à 50°C (face avec adhésif).....	106
Figure 62 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 50°C	107
Figure 63 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 20°C avec coin.....	108
Figure 64 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 20°C	109
Figure 65 Cinétique de réticulation des réseaux polyépoxydes contenant 0%, 10% et 20% de PE 6400.....	117
Figure 66 Observation par AFM de la nanostructuration de EC168	119
Figure 67 Observation par AFM de la nanostructuration de EC1104	119

Figure 68 Schéma des nanostructures au sein d'un réseau polyépoxyde	120
Figure 69 Thermogrammes obtenus par DSC pour EC168 à l'état initial et après 24h d'immersion dans l'eau distillée à 50°C	121
Figure 70 Analyse par DMA de EC168 entre -100°C et 100°C à 10Hz	122
Figure 71 Déconvolutions de spectres IR de PE 6800, PE 9400 et PE 10400 après vieillissement	123
Figure 72 Gain en masse des réseaux avec Jeffamine D400 soumis à un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C	124
Figure 73 Observation à la loupe binoculaire d'EC168 après 7000h de vieillissement dans l'eau distillée à 50°C	125
Figure 74 Observation à la loupe binoculaire d'EC1104 après 7000h de vieillissement dans l'eau distillée à 50°C	126
Figure 75 Gain en masse des réseaux avec Jeffamine D230 soumis à un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C	126
Figure 76 Gain en masse des réseaux avec Jeffamine T403 soumis à un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C	127
Figure 77 Aspect macroscopique de la formulation EC1104 sur des échantillons de traction avant vieillissement (à gauche) et après saturation en eau (à droite)	128
Figure 78 Gain en masse des réseaux avec Jeffamine D400 soumis à un vieillissement dans l'eau distillée à 20°C	128
Figure 79 Gonflement des réseaux polyépoxydes avec copolymères au cours du vieillissement dans l'eau distillée à 20°C	129
Figure 80 Comparaison entre le modèle de Fick et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 – température de vieillissement égale à 20°C	130
Figure 81 Comparaison entre le modèle de Fick et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 – température de vieillissement égale à 50°C	131
Figure 82 Comparaison entre le modèle de Fick et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 – température de vieillissement égale à 50°C	131
Figure 83 Comparaison entre le modèle de Carter et Kibler et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 – température de vieillissement égale à 20°C	132

Figure 84 Comparaison entre le modèle de Carter et Kibler et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 – température de vieillissement égale à 50°C	133
Figure 85 Comparaison entre le modèle de Carter et Kibler et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 – température de vieillissement égale à 50°C	133
Figure 86 Mécanisme de diffusion d'eau au sein d'un réseau polyépoxyde nanostructuré...	134
Figure 87 Evolution de la température de transition vitreuse pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 vieillis dans l'eau distillée à 50°C	135
Figure 88 Evolution de la température de transition vitreuse pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 vieillis dans l'eau distillée à 20°C	136
Figure 89 Evolution de la température de transition vitreuse pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 vieillis dans l'eau distillée à 50°C	137
Figure 90 Evolution de la température de transition vitreuse pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 vieillis dans l'eau distillée à 50°C	138
Figure 91 Evolution de la température de transition vitreuse d'un réseau polyépoxyde nanostructuré au cours d'un vieillissement en environnement humide	139
Figure 92 Première étape de l'absorption d'eau au sein d'un réseau polyépoxyde nanostructuré	139
Figure 93 Deuxième étape de l'absorption d'eau au sein d'un réseau polyépoxyde nanostructuré	140
Figure 94 Thermogrammes obtenus par DSC pour EC168 à différents temps de vieillissement dans l'eau distillée à 20°C	141
Figure 95 Analyses par DMA de EC168 vieilli dans l'eau distillée à 50°C	141
Figure 96 Analyse IRTF par ATR de a) E0 b) EC168 c) EC294 d) EC1104 vieillis dans l'eau distillée à 50°C	142
Figure 97 Analyse IRTF par ATR de a) F0 b) FC168 c) FC194 vieillis dans l'eau distillée à 50°C	144
Figure 98 Analyse IR par ATR de a) G0 b) GC268 c) GC194 d) GC1104 vieillis dans l'eau distillée à 50°C	144
Figure 99 Déconvolution de spectres IR de E0 vieilli dans l'eau distillée à 50°C	145
Figure 100 Déconvolution de spectres IR de EC168 vieilli dans l'eau distillée à 50°C	146
Figure 101 Déconvolution de spectres IR de EC294 vieilli dans l'eau distillée à 50°C	147
Figure 102 Déconvolution de spectres IR de EC1104 vieilli dans l'eau distillée à 50°C	147
Figure 103 Déconvolution de spectres IR de FC168 vieilli dans l'eau distillée à 50°C	148

Figure 104 Déconvolution de spectres IR de FC194 vieilli dans l'eau distillée à 50°C.....	148
Figure 105 Déconvolution de spectres IR de GC268 vieilli dans l'eau distillée à 50°C	149
Figure 106 Déconvolution de spectres IR de GC194 vieilli dans l'eau distillée à 50°C	149
Figure 107 Déconvolution de spectres IR de GC1104 vieilli dans l'eau distillée à 50°C	149
Figure 108 Analyse IRTF par ATR des résidus d'eau de vieillissement	150
Figure 109 Evolution des propriétés mécaniques des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 vieillis dans l'eau distillée à 50°C a) Module élastique b) Contrainte à la rupture c) Déformation	151
Figure 110 Courbes de traction des réseaux polyépoxydes a) E0 b) EC168, c) EC294 et d) EC1104.....	152
Figure 111 Echantillon de traction de EC294 vieilli 2460h dans l'eau distillée à 50°C	154
Figure 112 Evolution des propriétés mécaniques des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 vieillis dans l'eau distillée à 50°C a) Module élastique b) Contrainte à la rupture c) Déformation	155
Figure 113 Courbes de traction des réseaux polyépoxydes a) F0 b) FC168 et c) FC194	155
Figure 114 Evolution des propriétés mécaniques des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 vieillis dans l'eau distillée à 50°C a) Module élastique b) Contrainte à la rupture c) Déformation	157
Figure 115 Courbes de traction des réseaux polyépoxydes a) G0 b) GC268, c) GC194 et d) GC1104	157
Figure 116 Evolution de K_{1C} et G_{1C} pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 vieillis dans l'eau distillée à 50°C.....	159
Figure 117 Faciès de rupture d'échantillons de EC168 avant vieillissement	160
Figure 118 Clichés MEB des échantillons après rupture a) E0 b) EC168 c) EC294 d) EC1104 après 2500h de vieillissement dans l'eau distillée à 50°C.....	161
Figure 119 Evolution de K_{1C} et G_{1C} pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 vieillis dans l'eau distillée à 50°C.....	161
Figure 120 Evolution de K_{1C} et G_{1C} pour les résines polyépoxydes avec Jeffamine T403....	162
Figure 121 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de E0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 20°C	165
Figure 122 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base d'E0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C.....	166
Figure 123 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base d'E0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C avec coin	168

Figure 124 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de F0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C	169
Figure 125 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de F0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C avec coin	170
Figure 126 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de G0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C.....	171
Figure 127 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de G0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C avec coin	172

Introduction

Le collage est une technique d'assemblage très ancienne ayant toujours existé dans la nature, parfois dans des environnements très sévères. Dès l'Antiquité, l'Homme a utilisé cette technique pour assembler des outils et construire. Une révolution importante s'est produite dans les années 1930-1940 avec l'apparition du collage métal/métal dans le secteur de l'aéronautique, associée à la découverte des résines polyépoxydes. De nos jours, l'assemblage par collage s'est étendu à tous les domaines de la vie courante, il permet de répondre aux spécificités les plus diverses et constitue encore une source de progrès dans de nombreux secteurs de l'industrie.

Les progrès de la science ont permis au collage de s'imposer comme une technique de choix pour la réalisation d'assemblages structuraux à hautes performances mécaniques notamment dans les secteurs de l'aéronautique et de l'automobile. L'utilisation de cette technique permet de réduire le poids des structures par rapport aux techniques classiques telles que le rivetage ou le soudage, et d'éviter les opérations d'usinage endommageantes pour l'assemblage (perçage et échauffement notamment).

Cependant, la maîtrise du vieillissement des joints collés reste un des principaux problèmes. Les contraintes environnementales que subissent ces matériaux entraînent un affaiblissement des propriétés intrinsèques de l'adhésif et des propriétés d'adhésion à l'interface, provoquant l'endommagement des assemblages. Ce problème se pose particulièrement dans les secteurs de l'aéronautique et de l'automobile où la perte d'adhérence des joints adhésifs en milieu humide est une réelle pierre d'achoppement de la technologie d'assemblage par collage structural. De plus, l'absence de modèles fiables pour mieux modéliser le comportement mécanique de ces matériaux et prédire l'évolution des propriétés en fonction du temps est un handicap certain pour faire accepter cette technologie.

Le travail de thèse présenté ici est consacré à l'étude des adhésifs structuraux les plus couramment utilisés, à savoir les résines polyépoxydes. Il a pour objectif principal de mieux cerner le comportement et les faiblesses de ces matériaux au cours de vieillissements en environnements humides et de développer une solution permettant une amélioration de la tenue au vieillissement des assemblages collés réalisés à partir de ces adhésifs.

Nous avons donc cherché dans un premier temps à modéliser de façon simple le vieillissement de réseaux polyépoxydes et d'assemblages collés en environnement humide ainsi qu'à mettre en évidence les différents facteurs qui influencent la prise en eau et l'évolution des propriétés des échantillons réalisés. Dans un second temps, nous avons travaillé sur le développement d'une solution permettant l'amélioration de la tenue au vieillissement en condition humide grâce à l'incorporation de copolymères à blocs.

Ce mémoire d'étude comporte quatre parties :

- La première partie est consacrée à une étude bibliographique. Nous y présentons les principaux mécanismes de l'adhésion ainsi que quelques généralités concernant les adhésifs et plus particulièrement les réseaux polyépoxydes. Nous abordons ensuite le vieillissement en environnement humide de ces matériaux et les effets causés aux joints collés par cette exposition. Enfin nous présentons les solutions utilisées pour améliorer la tenue au vieillissement de joints collés ainsi que le principe de la nanostructuration des copolymères à blocs.
- La seconde partie décrit les conditions de réalisation des différents matériaux étudiés au cours de ces travaux ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour le suivi des propriétés des matériaux au cours des vieillissements.
- La troisième partie est consacrée à l'étude expérimentale du vieillissement de réseaux polyépoxydes, se présentant soit sous la forme d'échantillons massiques soit de joints collés. Des modèles phénoménologiques issus de la littérature sont mis en œuvre pour obtenir des lois de comportement des matériaux massiques et des assemblages collés au cours des vieillissements. L'objectif ici est d'identifier les paramètres qui

influencent la prise en eau et l'évolution des propriétés des matériaux au cours du temps.

- La quatrième partie porte sur l'amélioration de la tenue au vieillissement de réseaux polyépoxydes. La solution proposée dans le cadre de cette thèse consiste en l'incorporation de copolymères à blocs, susceptibles de former une nanostructuration au sein des matrices polyépoxydes. L'obtention de nanostructures permet de constituer des zones hydrophiles capables d'établir des interactions avec les molécules d'eau limitant ainsi la dégradation des propriétés des matériaux. Des échantillons massiques et des assemblages collés sont réalisés pour cette étude afin de suivre l'évolution des propriétés au cours du temps et en déduire l'influence de l'incorporation des copolymères à blocs.

Première partie
Etude bibliographique

Dans le domaine du collage structural, les substrats utilisés sont dans la majeure partie des cas de nature métallique, céramique, composite ou en verre. Les adhésifs, quant à eux, sont des polymères. Parmi ceux-ci on trouve principalement des polymères phénoliques, acryliques, polyuréthanes et époxyes. Dans le cadre de notre étude, les matériaux modèles testés sont composés d'un substrat en aluminium et d'adhésifs à base de résines polyépoxydes thermodurcissables. L'étude bibliographique présentée ici est donc centrée sur l'étude de ces adhésifs.

Les études menées par le passé ont démontré que le comportement de ces résines au cours d'un vieillissement hygrothermique dépend de nombreux paramètres. La présence d'humidité entraîne une absorption d'eau conduisant à des dégradations chimiques, des chutes de propriétés mécaniques ainsi que des pertes d'adhérence. Dans le cas des assemblages collés, la qualité du collage et de la tenue au vieillissement dépendent de plusieurs facteurs tels que les propriétés physico-chimiques de la résine et du substrat, les conditions de mise en œuvre et les conditions de réticulation et de vieillissement.

Les paragraphes suivants décrivent les phénomènes permettant d'obtenir des propriétés d'adhésion ainsi que des généralités concernant les résines polyépoxydes et leur tenue au vieillissement.

I. Mécanismes de l'adhésion

Dans cette partie nous décrivons les principales théories de l'adhésion.

I.1. Théorie de l'ancrage mécanique

Cette théorie a été développée à partir de 1925 par Mac Bain et Hopkins [1]. Elle considère que l'adhésion résulte d'un ancrage mécanique des matériaux mis en contact et de la pénétration de la colle dans les porosités et les aspérités des substrats. Il se crée ainsi des points d'ancrage après solidification de l'adhésif. Ce phénomène contribue à l'augmentation de l'adhérence du fait de l'augmentation de l'aire de contact entre les matériaux et donc du nombre de liaisons interfaciales [2]. La rugosité de surface s'avère ainsi être un paramètre important de ce modèle. En effet, plus celle-ci est élevée plus l'ancrage mécanique potentiel augmente. Pour que l'adhésion soit optimale il est nécessaire que l'adhésif mouille parfaitement le substrat afin d'éviter de piéger des bulles d'air dans les porosités. En effet, ces défauts sont susceptibles de créer des zones de concentration de contraintes qui fragilisent le joint [3]. On définit ainsi une rugosité optimale en fonction de la viscosité de l'adhésif utilisé.

I.2. Modèle thermodynamique

Développé par Sharpe et Schonhorn (1963) [4], ce modèle prend en compte le mouillage du substrat par l'adhésif. Le phénomène de mouillage traduit l'aptitude de l'adhésif à créer des liaisons de Van der Waals ou des liaisons de type acide-base (liaisons hydrogène) avec le substrat. Bien que ces forces soient de faible énergie et de courte portée, elles compensent la disparition des forces de cohésion internes de la colle lors de l'augmentation de l'aire de contact avec le substrat. L'adhésion résulte donc de l'existence de ces liaisons faibles.

Les forces secondaires et les énergies libres de surface et d'interface γ des surfaces en contact sont liées. Ces énergies sont elles-mêmes directement liées au travail thermodynamique réversible d'adhésion, W_a , entre le substrat et l'adhésif. L'énergie libre de surface γ , également appelée tension superficielle, correspond au travail à fournir pour augmenter la surface d'un composé d'une unité. Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur un solide, celle-ci va s'étaler jusqu'à atteindre un état d'équilibre, caractérisé par l'angle de contact liquide/solide et décrit par l'équation d'Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$$

avec γ_{SV} , γ_{LV} et γ_{SL} les énergies libres interfaciales, θ l'angle formé par la goutte de liquide sur le solide et S , L et V représentant respectivement le solide, le liquide et la vapeur.

Il est alors possible d'en déduire une énergie d'adhésion W_a également appelée énergie de Dupré en tenant compte du fait qu'il y a eu création d'une énergie libre interfaciale et perte d'énergie de cohésion lors de l'étalement de la goutte. Cette grandeur correspond au travail nécessaire pour séparer une unité de surface de deux phases constituant une interface :

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

avec γ_S l'énergie de surface du solide dans le vide, γ_L l'énergie de surface du liquide et γ_{SL} l'énergie interfaciale.

Plus le mouillage est bon (angle de contact θ nul ou très petit), plus l'énergie d'adhésion est grande. Cette théorie définit donc des conditions indispensables mais non suffisantes pour obtenir une bonne adhésion.

I.3. Modèle électrostatique

Cette théorie fut développée en 1948 par Deryagin et Krotova [5] après l'observation d'émissions d'électrons rapides lors de la fracture d'un cristal ou de la rupture d'un contact. Le processus est basé sur le transfert des charges et le réajustement des niveaux de Fermi. Cette théorie suppose qu'un transfert d'électrons s'opère entre une double couche de charges électriques à l'interface entre l'adhésif et le substrat. L'adhésion serait due à l'existence de forces attractives à travers la double couche électrique. Ce modèle est valable entre autres pour des systèmes verre/polymère ou métal/polymère. Néanmoins, il comporte de nombreux points faibles. On peut donc se demander si la pression électrostatique adhésive est une cause de l'adhésion, ou simplement une conséquence des liaisons intermoléculaires établies à l'interface.

I.4. Théorie de la diffusion

Cette théorie fut présentée par Voyustkii en 1957 [6]. Le modèle développé s'applique essentiellement aux assemblages composés de polymères de type élastomère/élastomère. Lors de la mise en contact de ces matériaux les chaînes macromoléculaires vont diffuser à l'interface par le mécanisme de reptation décrit plus tard par De Gennes (1971) [7]. On a alors une interdiffusion des chaînes des polymères assurant ainsi la cohésion de l'assemblage [8]. Ce phénomène est également présent dans le cas des polymères thermoplastiques, on parle alors d'autosoudage. L'emploi d'agents de couplage, des molécules compatibles à la fois avec la colle et le substrat, permet dans certains cas d'obtenir ce type d'assemblage.

I.5. Théorie des interactions moléculaires de l'adhésion

Cette théorie prend en compte la formation de liaisons chimiques faibles ou fortes à l'interface entre le substrat et l'adhésif. Ces liaisons peuvent être inter-moléculaires ou inter-atomiques [9], [10]. Parmi ces interactions on trouve les forces de Van der Waals. Au sein des polymères, ces liaisons sont nombreuses puisqu'elles maintiennent leur cohésion [11]. Elles contribuent également en grande partie aux processus d'adhésion [12]. Parmi les autres types d'interactions possibles on trouve les liaisons hydrogène. Des liaisons fortes peuvent également se former : des liaisons covalentes, ioniques ou métalliques. L'ensemble de ces liaisons constituent des points d'ancrage qui assurent une résistance à la rupture et une bonne durabilité de l'assemblage. Ces liaisons peuvent être induites par des réactions directes entre l'adhésif et le substrat comme c'est le cas entre une résine polyépoxyde et la couche d'oxyde

superficielle d'un métal. Les agents de couplage utilisent également ce type d'interactions pour améliorer l'adhérence à l'interface.

I.6. Théories de l'adhésion massique

Les théories de l'adhésion massique considèrent les propriétés intrinsèques des substrats et de l'adhésif ainsi que les phénomènes se produisant à l'interface lors de la séparation.

- Théorie de la couche de faible cohésion :

A l'interface entre le substrat et l'adhésif se forme une couche frontière faible (Weak Boundary Layer). Lorsqu'il y a rupture de l'assemblage celle-ci ne se produit pas au niveau de l'interface mais au sein de cette couche de faible cohésion [13]. La formation de cette zone est due à la présence d'imperfections provenant de la mise en œuvre des échantillons (formations de bulles d'air et d'impuretés) et de la discontinuité entre les phases. Cela constitue une zone de transition présentant un gradient de propriétés et de structure.

- Théorie de la dissipation moléculaire :

Cette théorie prend en compte la dissipation d'énergie pouvant intervenir lors de la rupture d'assemblages. Il a été démontré que l'énergie mesurée augmente avec la masse moléculaire entre les nœuds de réticulation du polymère. Cet effet est dû à une variation d'entropie liée à l'orientation de chaînes au cours de la rupture de l'assemblage [14].

II. Généralités sur les adhésifs polyépoxydes

La partie suivante est consacrée aux adhésifs polyépoxydes étudiés au cours de cette thèse. Nous y décrivons les réactions menant à la formation de ces réseaux ainsi que les propriétés physico-chimiques de ces adhésifs réticulés.

II.1. Généralités

Les résines polyépoxydes ont été introduites à la fin des années 1930. Ces systèmes sont couramment utilisés de par leur résistance mécanique élevée comparée aux autres adhésifs structuraux, leur faible retrait après réticulation, leur bonne adhésion sur de nombreux types de substrats, ainsi que leurs bonnes résistances chimique et thermique.

Ces adhésifs sont constitués de deux composés principaux : un pré-polymère époxyde et un durcisseur [15]. Le nombre de résines polyépoxydes est pléthorique. Une des bases les plus utilisées est dérivée d'un composé appelé 2, 2-di(4-hydroxy-phényle) propane ou bisphénol A. Le bisphénol A est condensé en milieu alcalin avec de l'épichlorohydrine et forme le diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA, voir *Figure 1*).

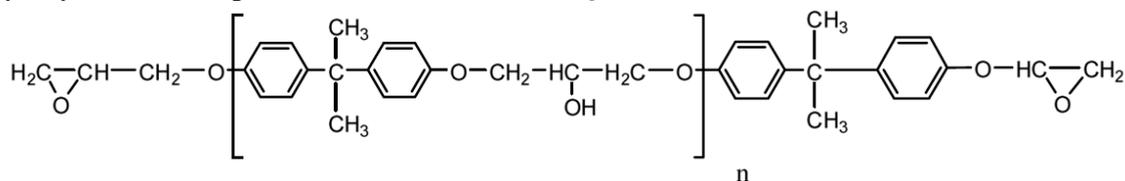


Figure 1 Diglycidyléther de bisphénol A

n est l'indice moyen de polymérisation et peut varier de 0 à 1,2 selon les formulations disponibles commercialement.

Les résines à base de DGEBA possèdent deux types de sites réactifs : les groupements hydroxyles et les cycles époxydes. Ces derniers sont les plus réactifs car l'ouverture de la liaison C-O-C est facilitée par la tension de cycle [16]. La DGEBA est ainsi bifonctionnelle.

L'état physique du pré-polymère dépend du n moyen. Lorsqu'il est compris entre 0 et 1, à température ambiante, le pré-polymère est liquide, et lorsqu'il est supérieur à 1,5, il est solide. Pour permettre la réticulation du système, un agent de réticulation (aussi appelée durcisseur) est utilisé [15]. Il en existe une grande variété. Mélangés au pré-polymère, ces agents réagissent avec ce dernier et ouvrent les cycles époxydes. Les réactions induites mènent à la formation d'un réseau tridimensionnel.

Le choix du durcisseur influe sur le type de liaison chimique obtenu, le degré de réticulation, la vitesse de réaction, le degré d'exothermie et la température de transition vitreuse du réseau obtenu. Il existe plusieurs types de réactions. La plupart des agents de réticulation utilisés sont de type aminé ou anhydride. Pour les adhésifs, la réaction avec les durcisseurs aminés (terminaison en $-NH_2$) est privilégiée. En effet de manière générale, les époxy-amines ont une adhésion plus élevée que les époxy-anhydrides, ces derniers étant pour l'essentiel utilisés pour leur propriété d'isolation électrique. Le choix du durcisseur se fait en fonction des conditions de mise en œuvre et des propriétés souhaitées.

II.2. Réaction entre le pré-polymère et le durcisseur

La polymérisation (on parle de réticulation) est effectuée par polycondensation de la résine époxyde avec le durcisseur nucléophile. On obtient alors un réseau tridimensionnel par réaction à chaque extrémité de chaîne entre le durcisseur et le pré-polymère [17]. La réticulation est un phénomène complexe donnant lieu à de nombreuses réactions chimiques influencées par de nombreux paramètres [15]. Les réactifs étant multifonctionnels, les réactions peuvent être intra ou intermoléculaires, ce qui entraîne la formation de nœuds de réticulation.

Un réseau tridimensionnel se forme uniquement si la résine époxyde et le durcisseur possèdent une fonctionnalité strictement supérieure à deux.

Un effet autocatalytique est observé au cours de la réticulation des résines polyépoxydes. En effet les fonctions hydroxyles formées au cours de la réaction établissent des interactions avec les groupements époxydes n'ayant pas réagi. Cela favorise alors l'attaque nucléophile de l'amine sur l'époxyde. Comme des alcools secondaires sont continuellement générés au cours de la réticulation, la réaction époxy-amine est alors dite auto-catalysée [18], [19]. Les différentes réactions intervenant et interactions se formant au cours de la réticulation sont résumées sur la **Figure 2**.

L'équation (1) représente l'activation de l'époxyde par liaison hydrogène avec les fonctions hydroxyles pour former un complexe époxy-hydroxyle. Des réactions non catalysées avec les amines primaires et secondaires peuvent se produire et sont décrites par les équations (2) et (3). En parallèle des réactions autocatalysées ont lieu et sont représentées par les équations (4) et (5).

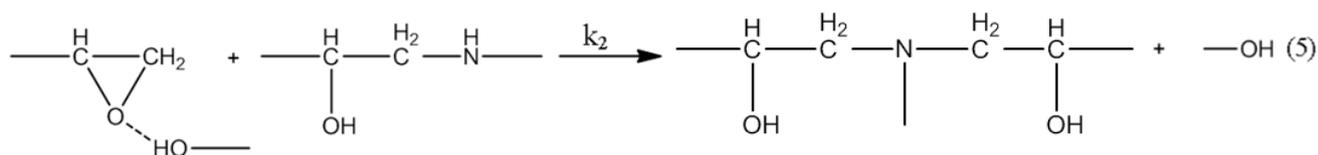
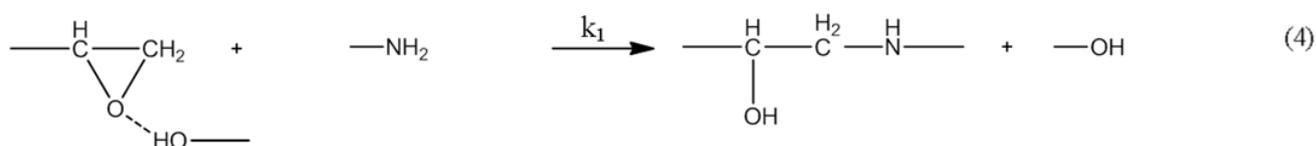
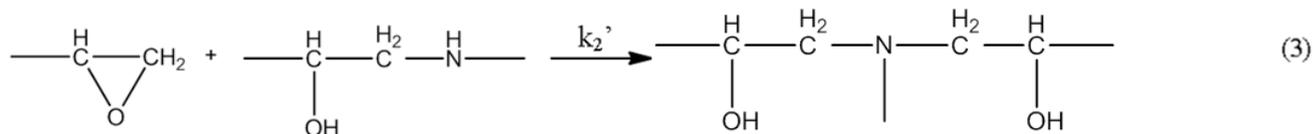
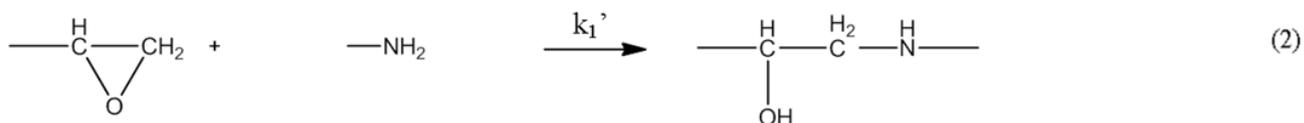
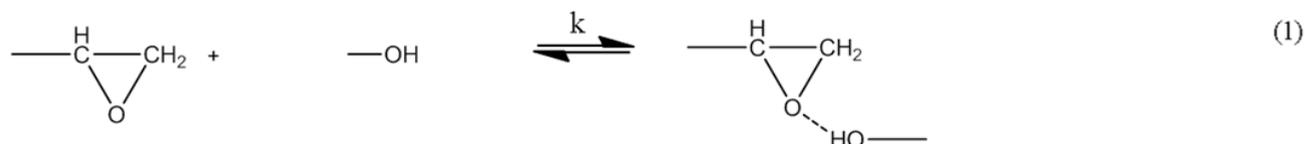


Figure 2 Processus de réticulation des résines polyépoxydes

Des réactions secondaires peuvent intervenir telles que l'homopolymérisation et des réactions avec les groupes hydroxyles [15]. Aucune réaction secondaire ne se produit si la concentration molaire en époxyde est inférieure ou égale à la concentration molaire en hydrogène des groupements amine. Cependant, si l'époxyde est en excès, celui-ci est alors susceptible de réagir avec les fonctions hydroxyle [20]. Cette réaction d'éthérification, possible seulement au-delà de 150°C, peut rentrer en compétition avec les deux réactions précédentes et modifier ainsi la cinétique de réaction et le réseau formé.

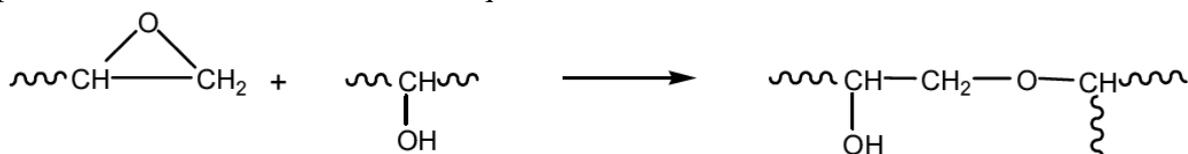


Figure 3 Réaction d'éthérification entre les fonctions hydroxyles et les groupements époxydes [20]

Durant la réticulation, le mélange pré-polymère/durcisseur, initialement à l'état liquide, est transformé en un réseau solide en fin de réticulation. Les étapes critiques de la réaction sont la gélification et la vitrification.

La gélification est une transformation irréversible du milieu qui passe de l'état liquide à celui d'un gel élastique. Elle se caractérise par la formation d'une macromolécule de masse molaire très élevée dite infinie. Après cette étape, le matériau présente une fraction gel insoluble et une fraction soluble. A ce moment-là, la masse molaire moyenne en masse du polymère et sa viscosité augmentent brusquement vers l'infini. Cela correspond au passage à 62% de conversion.

La vitrification est une transformation réversible d'un liquide visqueux ou d'un gel viscoélastique en un solide viscoélastique vitreux. Le point de vitrification apparaît lorsque la température de transition vitreuse (T_g) devient égale à la température de réticulation. Après vitrification, la cinétique des réactions pré-polymère-durcisseur est contrôlée par la diffusion des sites réactionnels. Afin de poursuivre la réticulation, il est possible de dévitrifier le matériau en augmentant la température de réticulation au-dessus de la température de transition vitreuse du réseau.

Gillham (en 1986) [21] a développé un diagramme permettant d'illustrer les phénomènes ayant lieu lors de la réticulation : le diagramme TTT (Température-Temps-Transformation). Les temps d'apparition des différents phénomènes (gélification, vitrification, réticulation complète et dégradation) sont mesurés pour différentes températures de cuisson isothermes.

II.3. Réseau réticulé

Les résines polyépoxydes sont des polymères thermodurcissables. Leur réseau est tridimensionnel et infusible [15]. En pratique obtenir une réticulation complète est difficile à cause de l'encombrement stérique à l'intérieur du réseau en formation. La densité de réticulation est influencée par la température, le temps de réticulation, la présence d'un catalyseur, le rapport époxy/amine et le type de durcisseur choisi. Ces paramètres vont influencer les propriétés mécaniques de l'adhésif [22] et sont ajustables en fonction de l'application souhaitée. Un réseau dense se caractérise par une mobilité moléculaire des chaînes réduite et une rigidité élevée. Au contraire, une faible densité de réticulation conduit à un réseau lâche au sein duquel les chaînes peuvent se mouvoir les unes par rapport aux autres. Dans le cas d'un assemblage collé la cohésion faible du réseau entraîne une mauvaise transmission des efforts entre les deux pièces assemblées.

La densité de réticulation ou masse volumique ρ est inversement proportionnelle à la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation M_c . Celle-ci peut être déterminée à partir du module E de l'adhésif [23]:

$$E = \frac{3 \cdot \rho \cdot R \cdot T}{M_c}$$

avec E le module dans l'état caoutchoutique 50°C au-dessus de la température de transition vitreuse, T la température et R la constante des gaz parfaits.

II.4. Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques des réseaux époxydes sont influencées par un grand nombre de paramètres, tels que la température de réticulation, la présence de catalyseur, la composition de l'adhésif et le rapport époxy/amine [15].

Plusieurs transitions caractéristiques peuvent être mises en évidence lorsque le polymère subit une variation de température. Ces transitions correspondent à des changements de mouvements moléculaires spécifiques à certains ensembles d'atomes. Ces transitions, classées par températures croissantes, sont les suivantes :

- la transition δ , ayant lieu à très basse température (-270°C), est associée aux mouvements des unités structurales [24],

- la transition γ , comprise entre -120°C et -100°C , est associée aux mouvements de rotation des groupements méthylène $-\text{CH}_2-$ [25],

- la transition β , qui se produit entre -70°C et -40°C , correspond aux mouvements des chaînes flexibles comportant de courtes ramifications. Cette transition est influencée par le degré de réticulation moyen [25], [26] et la mobilité des fonctions hydroxyles [27],

- la transition α , ou transition vitreuse (T_g), correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique du polymère. Cette température est dépendante des mouvements des

longues chaînes entre les nœuds de réticulation du réseau et augmente avec le degré de réticulation [11]. Plus la mobilité des chaînes du polymère est importante, plus cette température de transition est basse.

II.5. Comportement thermomécanique

Le comportement d'un polymère, et donc d'un réseau polyépoxyde, soumis à une sollicitation mécanique est dépendant du temps et de la température. Ainsi on remarque qu'une sollicitation à vitesse élevée entraîne un effet comparable à celui obtenu à température plus basse et sollicitation plus lente. Il existe donc une relation entre la température et la fréquence de sollicitation. C'est le principe de l'équivalence temps-température.

Des études passées ont démontré que les caractéristiques d'un polymère viscoélastique linéaire à un temps de sollicitation et une température donnée sont égales aux caractéristiques pour un autre temps à une température T . Cette équivalence temps/température est décrite par la loi WLF (William, Landel, Ferry) [28] :

$$\log(a_T) = \frac{C_1 \cdot (T - T_x)}{C_2 + (T - T_x)}$$

avec a_T le rapport entre deux temps de relaxation à différentes températures, C_1 et C_2 des constantes dépendantes du matériau et T_x la température de référence.

La relation est satisfaite tant que la température reste dans l'intervalle $[T_g - T_g + 50^\circ\text{C}]$. En deçà et au-delà des écarts importants sont observés. Cette méthode est applicable aux systèmes époxy/amine [29] pour lesquels on observe des variations sensibles de C_1 et C_2 en fonction de leur nature des réactifs.

Le volume libre au sein d'un réseau polyépoxyde peut être déterminé à partir de la loi WLF. En effet, il existe les relations suivantes :

$$C_1 = \frac{b}{2,3 \times f_0} \text{ et } C_2 = \frac{f_0}{\alpha_f}$$

avec f_0 la fraction de volume libre à la température T_0 , b une constante souvent considérée comme étant égale à l'unité et α_f le coefficient d'expansion thermique du volume libre.

L'utilisation de l'équivalence temps/température permet de déterminer les coefficients C_1 et C_2 et d'en déduire ainsi le volume libre présent au sein du polymère.

II.6. Cas des assemblages collés

II.6.1. Traitements de surface

Des traitements de surface sont utilisés pour améliorer l'adhérence initiale et la durabilité des assemblages collés. Parmi ceux-ci on trouve tout d'abord les traitements mécaniques :

- Le sablage qui se fait par projection à grande vitesse d'une poudre abrasive (oxydes durs, corindons ou alumine) sur le substrat à encoller.
- L'abrasion par ponçage qui consiste à poncer la surface avec un revêtement abrasif.

On trouve aussi des traitements chimiques :

- Le dégraissage aux solvants qui consiste à utiliser des dérivés d'hydrocarbures ou de chlore pour éliminer les contaminants de la surface du substrat.
- Le dégraissage par saponification (réaction d'hydrolyse des fonctions esters en milieu basique) qui provoque une réaction avec les graisses animales et végétales présentes en surface du substrat afin d'obtenir de la glycérine ou du savon pouvant être facilement éliminé par rinçage.

- Le dégraissage par émulsification qui consiste à émulsionner les contaminants de surface pour les faire passer en suspension en utilisant des produits de type « sels de sodium » (silicates, tétraborates...).
- Le décapage chimique qui sert à éliminer la couche d'oxyde des métaux. On effectue un traitement acide sur le fer et ses alliages et un traitement à base d'acide nitrique ou sulfurique dans le cas des aciers inoxydables.
- L'utilisation d'un primaire silane le plus souvent à base de γ -GPS qui permet de créer au niveau de l'interface des liaisons entre le substrat et l'adhésif.

Le traitement de surface doit être choisi en fonction des substrats à encoller, de l'adhésif utilisé et des contraintes auxquels l'assemblage sera soumis.

II.6.2. Notion d'interphase

La réalisation d'assemblages collés se fait par enduction de l'adhésif sur un ou plusieurs substrats. La réaction de réticulation se produisant ensuite entraîne la formation d'une zone spécifique au niveau de l'interface entre l'adhésif et le substrat appelée interphase. En effet, l'adsorption de certains composants de l'adhésif avant réticulation complète entraîne la formation d'un gradient de propriété entre l'adhésif et le substrat métallique [30]. D'autres études ont également montré qu'une migration du durcisseur aminé vers l'interface peut se produire, celui-ci peut alors être absorbé par l'oxyde métallique à la surface [31]. On induit alors un défaut de durcisseur au centre du joint de colle [32] et un excès au niveau de l'interface. Cet excès provoque la formation d'une interphase à la surface de l'oxyde. Le défaut de durcisseur au sein même de l'adhésif entraîne une réticulation incomplète qui peut induire par la suite des phénomènes d'oxydation ou d'hydrolyse au cours d'un vieillissement [33]. La température de transition vitreuse de l'interphase est alors différente de celle obtenue au cœur du joint de colle [34]. Cette zone possède des propriétés différentes de celles des matériaux constituant l'assemblage [35], [36]. L'épaisseur de cette zone dépend des substrats utilisés, du traitement de surface, du cycle de réticulation et dans une moindre mesure de la viscosité de l'adhésif [37]. Dans le cas des substrats en aluminium cette épaisseur varie de quelques dizaines de μm à environ 200 μm .

II.7. Caractérisation des propriétés mécaniques

La tenue mécanique des réseaux polyépoxydes et des assemblages collés réalisés à partir de ces matériaux est généralement caractérisée à partir d'essais destructifs. Ces études permettent d'établir des lois de comportement des matériaux et de définir les conditions dans lesquelles une structure rompt.

Deux grands types de tests mécaniques existent :

- Les tests mécaniques permettant d'étudier la fissuration d'un matériau en provoquant la formation d'une fissure dans une zone particulière. La tenue mécanique est alors principalement caractérisée par une variation de longueur de fissure ou une vitesse de propagation de fissure au cours du temps. Parmi ceux-ci on trouve notamment les tests de clivage en coin et de ténacité.
- Les tests mécaniques sollicitant la structure ou le matériau dans son ensemble jusqu'à la rupture. Ce sont les tests de traction, de cisaillement, ARCAN...

La caractérisation des propriétés mécaniques est réalisable sur des adhésifs massiques ou sur des assemblages collés.

II.7.1. Tests de fissuration

Les assemblages collés peuvent être caractérisés par différents types de sollicitations. Dans le cas des tests de fissuration, nous nous intéressons plus particulièrement aux tests d'ouverture (mode I). Parmi les tests mécaniques on trouve les essais de clivage en coin, de ténacité, DCB (Double-Cantilever Beam) et TDCB (Tapered Double-Cantilever Beam). Les tests d'ouverture du joint sont les mieux adaptés pour l'étude de la durabilité des assemblages collés. Ils permettent de mesurer le taux critique de restitution de l'énergie.

Nous nous intéressons ici, dans un premier temps, au test de clivage en coin, applicable aux assemblages collés. Le principe général a été développé en 1930 par Obreimov [38]. Le principe du test de clivage à déplacement constant par insertion de coin a été développé par Marceau [39]. Ce type d'essais a ensuite été largement étudié par Cognard pour la détermination des énergies de rupture de joints collés [40].

Ces tests consistent à exercer sur un assemblage une sollicitation de clivage à l'aide d'un coin inséré entre les deux substrats afin de rompre les liaisons présentes à l'interface ou au sein de l'adhésif, initiant ainsi une fissure. L'énergie dépensée pour créer une fissuration dans un corps est appelée énergie de cohésion. Dans le cas de la séparation de deux matériaux distincts on emploie le terme d'énergie de décohésion interfaciale, d'énergie d'adhésion ou encore d'énergie de fracture [41]. Ces tests concentrent les contraintes principalement à l'interface. La rupture peut être localisée à l'interface, on parle alors de rupture adhésive ou interfaciale. Certaines études considèrent que la fissuration peut se produire dans l'interphase [42], [43], [44]. Elle peut aussi avoir lieu au sein même du matériau, elle est alors cohésive. Au cours d'un test il est possible d'observer ces trois modes de fissure [12].

La vitesse de propagation de la fissure dans le système et son aspect dépendent des matériaux utilisés, des contraintes internes au système, celles exercées par l'environnement externe (température, humidité, forces appliquées...) et de la géométrie des solides [45], [46], [47]. A partir de ces tests on peut alors définir une énergie de rupture G qui correspond à l'énergie nécessaire pour créer une unité de surface de fracture (J/m^2). Cette énergie ne peut être déterminée que dans le cas d'une rupture interfaciale. Les valeurs d'énergie de rupture des assemblages collés sont comprises entre quelques J/m^2 et quelques dizaines de kJ/m^2 [44].

Les autres tests de type DCB et TDCB, applicables au test d'assemblages collés, sont de loin les plus précis et les plus performants pour mesurer l'énergie de rupture à l'équilibre. Néanmoins ce sont des tests onéreux et lourds dans leur mise en œuvre. Le test de clivage en coin, malgré certains inconvénients, apparaît comme le meilleur moyen pour mesurer l'adhérence quel que soit le substrat utilisé.

Les tests de ténacité, quant à eux, sont utilisés pour déterminer la résistance à la propagation de fissure d'un matériau. Ils sont utilisés notamment pour tester l'adhésif utilisé (réseau polyépoxyde par exemple). L'essai qui en découle consiste à mesurer la force nécessaire pour initier la propagation d'une fissure au sein d'un matériau donné. On peut alors déterminer un facteur d'intensité de contrainte K_I à partir de la valeur de contrainte mesurée. Lorsque K_I atteint la valeur critique K_{IC} , correspondant à la ténacité du matériau, la propagation se poursuit jusqu'à la rupture totale.

II.7.2. Tests de rupture

Ces essais permettent d'obtenir des valeurs de force ou de contrainte à la rupture et représentent le comportement global du polymère lors de la rupture. Parmi ceux-ci on trouve les tests de traction, cisaillement par traction, fatigue en cisaillement, fluage et test ARCAN qui combine la traction ou la compression au cisaillement. Ce sont des essais mécaniques

destructifs. Ils se distinguent par leurs modes de sollicitations (cisaillement, traction...) mais aussi par les informations différentes qu'ils peuvent fournir. Ils vont permettre de solliciter l'ensemble du matériau et donner accès à sa résistance mécanique. Ils sont utilisables pour les tests d'assemblages collés ou de réseaux polyépoxydes seuls.

III. Vieillessement en milieu humide d'adhésifs polyépoxydes

Le vieillissement de réseaux polyépoxydes a été largement testé par le passé et de nombreuses études ont démontré que l'exposition de ces polymères à un milieu humide entraîne une absorption d'eau délétère pour leurs propriétés.

III.1. Processus général d'absorption d'eau

La nature polaire d'un réseau polyépoxyde lui confère naturellement une sensibilité particulière à des solvants polaires tels que l'eau. Cette affinité entraîne la pénétration de molécules d'eau dans le polymère, on parle d'absorption. L'hydrophilie se caractérise en pratique par la teneur massique en eau que le matériau peut atteindre à l'équilibre dans un milieu isotherme et à taux hygrométrique constant. Ce phénomène d'absorption est abondamment décrit dans la littérature [44]. L'eau est un des facteurs principaux agissant sur le vieillissement des adhésifs à cause de sa forte permittivité et de sa tension de surface importante, perturbant notamment la stabilité des liaisons faibles [48].

La loi de Fick est le plus souvent utilisée pour décrire la diffusion de molécules d'eau au sein des polymères et des réseaux polyépoxydes. En effet lorsque la diffusion est simple, la cinétique de prise de masse d'un échantillon en fonction du temps est une courbe continue qui tend vers une asymptote d'ordonnée M_{∞} . Le processus de diffusion de l'eau associé est décrit par la *Figure 4*.

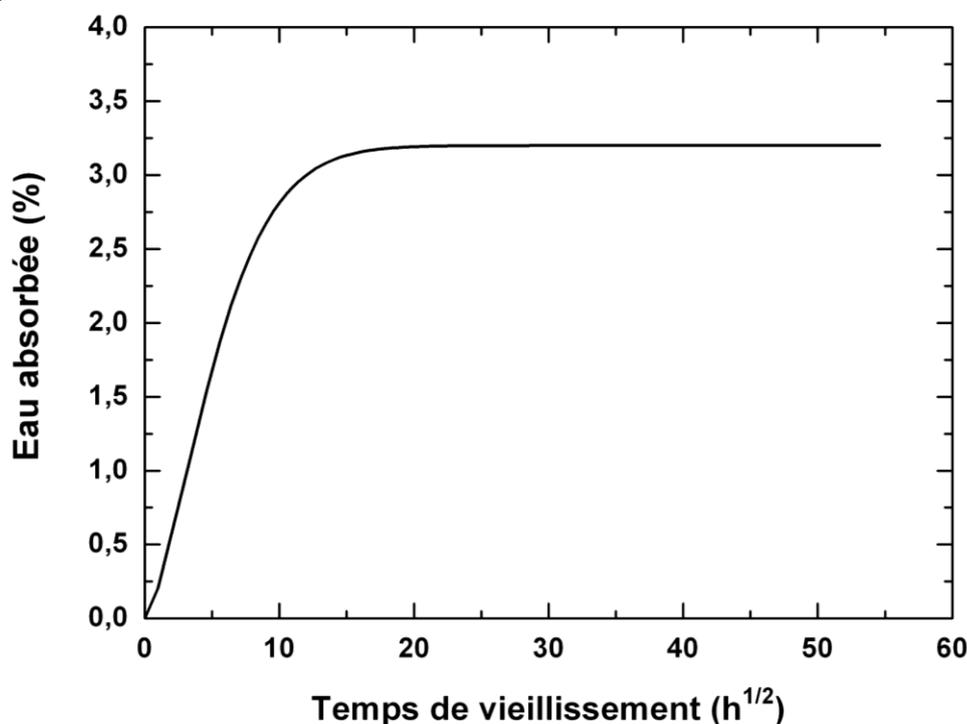


Figure 4 Exemple de cinétique de diffusion de l'eau au sein d'un polymère

Presque tous les polymères organiques sont perméables à l'eau et sont caractérisés par un coefficient de diffusion D . Les adhésifs époxydes se situent dans une gamme de polymères dont les coefficients D sont faibles, c'est-à-dire entre $5 \cdot 10^{-14}$ et $2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C [44].

Dans certains cas plus complexes le palier de saturation n'est pas atteint directement et une diffusion en deux étapes est observée. Les différents modèles associés sont décrits dans les paragraphes suivants.

L'absorption en eau est généralement de 3 à 6% pour les réseaux polyépoxydes immergés dans l'eau [44]. L'adhésif absorbe une quantité d'eau qui dépend de sa composition, ses caractéristiques physico-chimiques, mais aussi des conditions de vieillissement auxquelles il est soumis.

III.2. Mécanismes de diffusion

Les réseaux polyépoxydes soumis à un environnement humide absorbent de l'eau jusqu'à saturation. Le transport de l'eau, et plus généralement le vieillissement hygrothermique de ces polymères, ont été l'objet de nombreuses études [49], [50]. Elles mènent à la conclusion que la quantité d'eau absorbée est gouvernée par deux approches. En effet, elle est déterminée par la proportion et la disponibilité du volume libre du réseau polyépoxyde d'une part (on parle de théorie des volumes libres), et par l'affinité entre les molécules pénétrantes et le polymère d'autre part (on parle d'approche moléculaire) [51], [52], [53].

Selon la théorie des volumes libres, la présence de volume libre est déterminée par la structure du matériau et par sa morphologie (densité de réticulation, rigidité des chaînes moléculaire...). Ce volume correspond à l'espace disponible entre les chaînes, et qui n'est pas occupé par les vibrations des atomes constitutifs [54]. Les molécules d'eau migrent alors par capillarité le long des espaces libres du matériau situés entre les chaînes macromoléculaires. Au cours de la diffusion, les molécules d'eau se déplacent d'un site à l'autre avec une énergie d'activation. Ainsi la diffusion de l'eau dépend de la quantité de volume libre. Dans ce cas, l'eau est considérée comme libre puisqu'elle n'établit pas de liaisons faibles au sein des réseaux [49], [55]. Ces molécules d'eau sont responsables d'une diminution de la température de transition vitreuse du polymère [44].

L'approche moléculaire est basée sur l'affinité polymère-eau. En effet, la capacité d'absorption en eau des réseaux polyépoxydes résulte également de la présence sur la chaîne époxyde de groupes $-\text{OH}$ et N attirant les molécules d'eau. La diffusion de l'eau se fait alors le long de ces groupements polaires présents sur les chaînes du réseau. Les sites hydrophiles présents dans le matériau se lient simplement ou doublement avec les molécules ou les groupes de molécules d'eau par liaisons hydrogènes [52]. La diffusion se fait alors par un processus de piégeage. Une molécule d'eau liée à un site doit acquérir une énergie d'activation suffisante pour se libérer et migrer vers un nouveau site hydrophile [56]. Les molécules d'eau sont alors dites liées [49], [55]. La formation d'interactions entre les molécules d'eau et les groupes polaires des réseaux polyépoxydes a été confirmée par plusieurs études [57], [58].

La combinaison de ces deux théories permet d'obtenir des résultats conformes aux résultats expérimentaux [49], [52]. Plusieurs travaux considèrent l'existence de molécules d'eau libres et liées [52], [57], [59]. Ces études ont démontré l'existence de molécules d'eau libre, des molécules liées par une liaison hydrogène (on parle de liaisons de type I) et des molécules liées par plusieurs liaisons hydrogène (liaisons de type II) [52]. Ces dernières forment des liaisons entre les chaînes du réseau pouvant mener à une augmentation de la T_g . Au contraire les liaisons de type I rompent des liaisons faibles entre chaînes, entraînant une diminution de la température de transition vitreuse. La **Figure 5** représente les liaisons de type I et II établies avec les molécules d'eau au sein d'un réseau polyépoxyde.

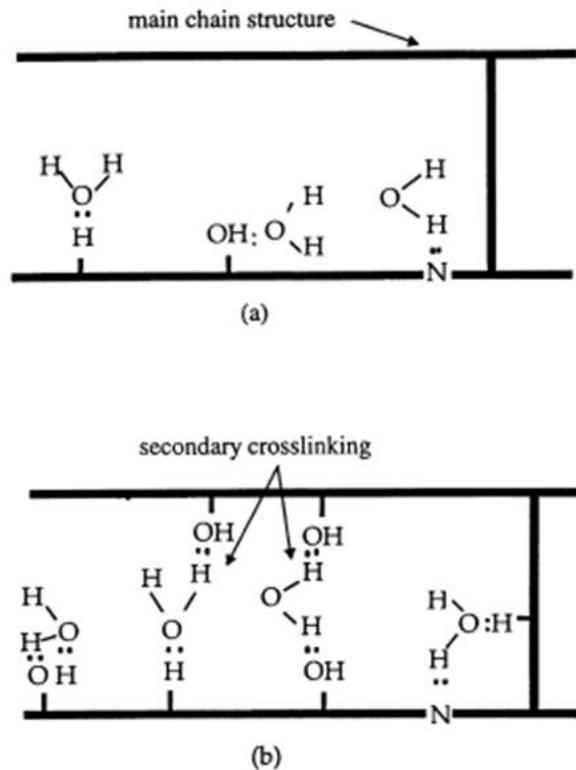


Figure 5 Interactions entre les molécules d'eau et les fonctions polaires d'un réseau polyépoxyde a) liaisons de type I b) liaisons de type II [52]

Différents paramètres environnementaux vont influencer sur la prise en eau des polymères. On considère que la température a peu d'influence sur la quantité maximale d'eau absorbée M_{∞} [60], [61], [62]. En revanche, celle-ci augmente quand le degré d'humidité du milieu augmente suivant une loi de puissance [60], [63] :

$$M_{\infty} = k \times (HR)^n$$

avec k et n des constantes dépendantes de la nature du polymère et HR le degré d'humidité. Pour les réseaux polyépoxydes nous avons généralement : $0,049 < k < 0,066$ et $1 < n < 1,8$ [63].

La température à laquelle est soumis le polymère va influencer sur le coefficient de diffusion des molécules d'eau. En effet, une énergie d'activation est nécessaire afin que les molécules d'eau puissent franchir les barrières d'énergie fixées par le potentiel d'interaction des forces intramoléculaires [53]. La diffusion de l'eau est alors accélérée par la température selon une loi d'Arrhénius [44]:

$$D = D_0 \times \exp - \left[\frac{\Delta H}{RT} \right]$$

avec D le coefficient de diffusion, R la constante des gaz parfaits, T la température et ΔH l'enthalpie.

Plusieurs molécules d'eau peuvent s'agglomérer entre elles. Dans ce cas on parle d'agrégats ou de clusters [64]. Cette notion de cluster n'est pas acceptée par tous. En effet, certains travaux réfutent cette hypothèse par des analyses par DSC qui démontrent qu'un polymère vieilli en immersion dans l'eau, refroidi puis réchauffé, ne présente pas de pic de fusion de l'eau à 0°C [65]. De plus des analyses par simulation tendent à démontrer qu'au sein des réseaux polyépoxydes, aucun dimère ou trimère de molécules d'eau ne peuvent se former [66]. En revanche, certaines études considèrent qu'à faible taux d'humidité, l'eau est dispersée de manière homogène au sein du réseau, alors qu'à fort taux d'humidité des agrégats se forment [67], [68].

III.3. Modèles de l'absorption

L'absorption d'eau au sein de réseaux polyépoxydes est le plus souvent modélisée en utilisant la loi de Fick. Cependant, même si ce modèle représente de manière satisfaisante l'étape initiale d'absorption, il est souvent insuffisamment précis pour décrire l'ensemble des processus de diffusion dans les réseaux polyépoxydes. Différents autres modèles de diffusion s'appliquent lorsque la relaxation du polymère influe sur l'absorption d'eau ou lorsque la relaxation et la diffusion de l'eau ont des vitesses similaires [69].

Pour modéliser les diffusions ne suivant pas la loi de Fick, plusieurs auteurs ont développé des expressions complexes prenant en compte la formation de liaisons hydrogènes [51], [70], le changement de volume libre [71], [72], la dégradation du matériau [73], la présence d'hétérogénéités [69], la diminution de la Tg [74] ou encore le gonflement [75]. Le modèle de Langmuir développé par Carter et Kibler [70] et le modèle « dual stage » [76], [69] sont les plus utilisés.

III.3.1. Modèle de Fick

Le modèle le plus couramment utilisé pour représenter la cinétique d'absorption d'eau des systèmes est le modèle de diffusion de Fick. Ce modèle s'applique dans la majorité des cas c'est-à-dire lorsque la diffusion de l'eau est plus rapide que la relaxation du polymère.

Ce modèle fait l'hypothèse que l'eau pénètre librement sans interaction avec le polymère et que le déplacement d'une molécule d'eau se fait de manière aléatoire. Il repose sur la proportionnalité entre le flux de matière J diffusant à travers un secteur dans la direction x et son gradient de concentration C normal au secteur (1ère loi de Fick) :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

avec D le coefficient de diffusion.

La quantité de matière sortante dépend de la quantité de matière entrante. La seconde loi de Fick donne le bilan de conservation de matière :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Les solutions de cette équation différentielle ont été définies pour plusieurs géométries. Pour des plaques minces dont les dimensions de surface sont grandes comparées à l'épaisseur de l'échantillon, la résolution de l'équation permet d'obtenir [77]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2i+1)^2 \pi^2 t}{e^2}\right]$$

avec M_∞ et M_t les masses absorbées respectivement à l'équilibre et après un temps t , e l'épaisseur du matériau et D le coefficient de diffusion.

Pour faciliter l'utilisation du modèle, Shen et Springer [78] proposent l'approximation suivante :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp\left[-7,3 \left(\frac{D.t}{e^2}\right)^{0,75}\right]$$

Dans les premiers temps de la diffusion, pour $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0.6$, cette équation peut être simplifiée :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{e\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}$$

Cette équation montre que le coefficient de diffusion D peut être calculé à partir de la pente initiale de la courbe du gain massique en fonction de la racine carrée du temps.

Dans la pratique, il peut s'avérer nécessaire de corriger le coefficient de diffusion à cause des effets de bord, lorsque la longueur et la largeur des éprouvettes ne sont pas suffisamment grandes devant l'épaisseur. Le principe de ces corrections est proposé par Shen et Springer [78] :

$$D_R = \frac{D}{\left(1 + \frac{e}{b} + \frac{e}{l}\right)^2}$$

avec D_R le coefficient de diffusion corrigé (réel), D le coefficient de diffusion observé, b et l la largeur et la longueur des échantillons.

Pour les réseaux époxydes, D est de l'ordre de $10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à température ambiante et l'énergie d'activation est de l'ordre de 30 à 50 $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$ [33].

Le graphique de la prise en masse d'un échantillon en fonction du temps est alors représentée par une courbe continue qui tend vers une asymptote d'ordonnée M_∞ .

Des écarts par rapport aux valeurs expérimentales sont observés dans certains cas. Ces déviations sont dues au fait que le modèle ne prend pas en compte les interactions qui peuvent s'établir entre les molécules d'eau et le polymère, le gonflement dû à l'absorption... L'adéquation du modèle de Fick avec l'expérience décroît avec l'augmentation du taux d'humidité : le mécanisme de diffusion devient moins dominant, d'autres mécanismes tels que les interactions entre le polymère et les molécules d'eau et/ou les processus de relaxation, affectent alors le transport de l'eau au sein du polymère. Dans ce cas d'autres modèles de diffusion doivent être utilisés.

III.3.2. Modèle de Carter et Kibler

Ce modèle suppose que l'eau absorbée dans le polymère est constituée de deux phases : une phase d'eau mobile et une phase d'eau liée au réseau. Ce modèle développé en 1978 par Carter et Kibler [70] fait intervenir deux étapes de piégeage et dépiégeage des molécules d'eau, et se rapproche en cela de la théorie de Langmuir appliquée à l'origine aux isothermes d'adsorption. Ce modèle a été appliqué avec succès dans le cas d'un réseau époxyde exposé à des environnements d'humidité relative variable [70]. Les molécules d'eau de la phase libre diffusent au sein du matériau avec un coefficient de diffusion indépendant de la concentration en molécules d'eau et sont absorbées (donc deviennent liées) avec une probabilité β par unité de temps. Les molécules passent de l'état lié à l'état libre avec une probabilité γ par unité de temps.

Ce modèle peut être décrit par l'équation suivante [79]:

$$M_t \cong M_\infty \left(\frac{\beta}{\gamma + \beta} \exp(-\gamma.t) \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\exp(-ki^2.t)}{e^2} \right] \right) + M_\infty \left(\frac{\beta}{\gamma + \beta} (\exp(-\beta.t) - \exp(-\gamma.t)) + 1 - \exp(-\beta.t) \right)$$

avec M_∞ et M_t les masses absorbées respectivement à l'équilibre et après un temps t , β et γ représentant respectivement les coefficients de piégeage et de dé-piégeage qui rendent compte de la probabilité de passage des molécules d'eau de la phase liée à la phase libre et inversement et e l'épaisseur des plaques du polymère.

k est défini par :

$$k = \frac{\pi^2 D}{e^2}$$

avec D le coefficient de diffusion.

III.3.3. Autres modèles

D'autres modèles ont également été développés pour représenter au mieux des comportements spécifiques non modélisables par les modèles décrits précédemment. Les déviations observées par rapport à ces modèles peuvent être attribuées à plusieurs phénomènes :

- des réarrangements conformationnels [80],
- un processus de relaxation du réseau polyépoxyde lent [71], [72],
- la diffusion de molécules d'eau dans des microvides induits au cours du vieillissement [81], [82], [83],
- une réponse du polymère dépendante du temps [84], [85],
- des réactions de réticulation secondaires [86].

A partir de ces observations, différents modèles ont été développés pour représenter au mieux chaque cas spécifique rencontré. Parmi les modèles les plus couramment utilisés on peut citer le modèle « dual stage » qui considère l'existence d'un processus de diffusion en deux étapes [76], [69] lorsque des zones de densité ou de nature chimique différentes sont présentes au sein d'un même matériau. Il combine deux termes Fickien. Après simplification la relation obtenue pour ce modèle est la suivante [76]:

$$M_t = M_{\infty 1} \left(1 - \exp \left[-7,3 \left(\frac{D_1 t}{e^2} \right)^{0,75} \right] \right) + M_{\infty 2} \left(1 - \exp \left[-7,3 \left(\frac{D_2 t}{e^2} \right)^{0,75} \right] \right)$$

avec D_1 et D_2 les coefficients de diffusion respectivement dans l'étape 1 et l'étape 2, e l'épaisseur de l'échantillon, M_{∞} et M_t les masses absorbées respectivement à l'équilibre et après un temps t .

Aucun de ces modèles n'est applicable universellement à l'ensemble des systèmes polyépoxydes.

III.4. Effets chimiques de l'eau sur les réseaux polyépoxydes

L'exposition des réseaux polyépoxydes à un environnement humide peut entraîner dans certains cas des dégradations au niveau de la structure chimique. Elles sont la plupart du temps irréversibles. En effet, le vieillissement en milieu humide peut entraîner des coupures de chaînes au sein du réseau [87] et ainsi diminuer les propriétés mécaniques du matériau.

Parmi les effets chimiques induits par l'humidité, on trouve les réactions d'hydrolyse. Ces réactions interviennent le plus souvent pour les systèmes époxyde – anhydride [88]. Dans ce cas, sous l'action de l'eau, les esters se décomposent en acides et en alcools. Cette réaction est décrite ci-dessous :

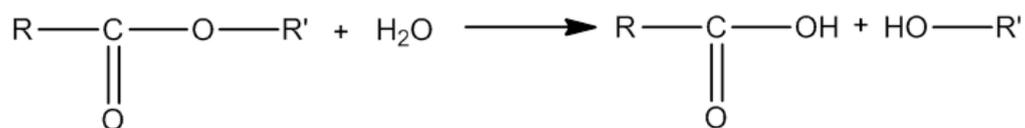


Figure 6 Réaction d'hydrolyse pour un système époxy-anhydride

Cette réaction peut avoir lieu sur les branches latérales [89]. Cependant elle se produit le plus souvent sur la chaîne principale. La cinétique de cette réaction augmente avec la température et est contrôlée par la diffusion de l'eau. Les groupements amides, esters et imides sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse.

D'autres réactions d'hydrolyse peuvent se produire dans le cas de systèmes polyépoxydes (y compris avec des durcisseurs aminés). En effet, il est possible dans certains cas particuliers, notamment lorsque subsistent des groupements époxydes qui n'ont pas réagi, qu'une hydrolyse des fonctions époxydes intervienne [33]. Le mécanisme réactionnel général est le suivant :

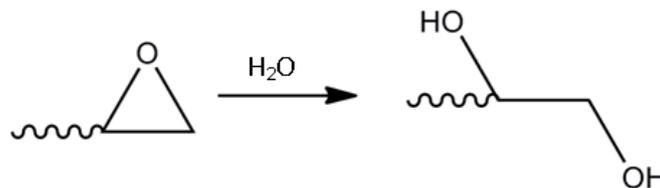


Figure 7 Réaction d'hydrolyse d'une fonction époxyde

Dans ce cas on obtient la formation de diols.

Ces réactions peuvent entraîner une modification de l'évolution du gain en masse des réseaux en environnement humide [33]. En effet, une chute de masse peut être observée du fait de coupures de chaînes entraînant le relargage de produits. Au contraire, il est aussi possible d'observer une augmentation de masse supplémentaire au cours du temps lorsqu'une hydrolyse des fonctions époxydes se produit. En effet, dans ce cas la formation de diols induit une augmentation de la masse molaire globale ainsi que du nombre de sites hydrophiles disponibles, favorisant l'absorption d'eau [33].

Des études réalisées précédemment montrent que la cinétique d'hydrolyse peut être modélisée par la relation suivante [90] :

$$\frac{dC_{diol}}{dt} = k_H \times C_{époxy} \times C$$

avec C_{diol} , $C_{époxy}$ et C représentant respectivement les concentrations en fonctions diol, époxydes et en eau au sein de la matrice époxyde et k_H la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse.

Globalement nous pouvons remarquer que les effets subis pour les réseaux polyépoxydes ont des conséquences importantes pour la prise en eau et les propriétés des matériaux.

III.5. Effets physiques de l'eau sur les réseaux polyépoxydes

En plus des effets du vieillissement sur la structure chimique, des modifications physiques peuvent se produire. En effet, le vieillissement en milieu humide induit plusieurs effets physiques sur les réseaux polyépoxydes :

- **Plastification**

Parmi ceux-ci on trouve tout d'abord le phénomène de plastification. Dans ce cas, les molécules d'eau pénétrant dans le réseau tridimensionnel brisent les liaisons secondaires de type Van der Waals ou liaisons hydrogène existant entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires [44]. Les liaisons faibles entre chaînes assurent la rigidité du matériau. Leur rupture entraîne donc une augmentation de la mobilité des chaînes et permet un changement de conformation des chaînes macromoléculaires à des températures inférieures à celles du matériau sec. Cela entraîne une diminution de la température de transition vitreuse [54], [57]. De nombreux travaux ont porté sur la mise en évidence de cette chute de température de transition vitreuse lors d'un vieillissement hygrothermique [51], [54], [50]. Cette perte peut aller de quelques degrés jusqu'à plusieurs dizaines de degrés Celsius. Cependant le minimum de la température de transition associée est atteint avant la saturation complète du matériau supposément dû à la formation de clusters d'eau au cours du vieillissement. Certaines études supposent également que l'arrêt de l'évolution de cette

transition indique que les liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau sont peu nombreuses [67].

Il a été démontré que l'introduction d'un excès de durcisseur aminé amplifie le phénomène de plastification, tandis qu'un excès de pré polymère époxyde entraîne peu de modifications [60].

Certains auteurs affirment que la chute de T_g pour un matériau donné peut être déterminée par la loi de Fox [91] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_p}{T_{g_p}} + \frac{m_w}{T_{g_w}}$$

avec m_i la fraction massique des composants, T_{g_i} la T_g des composants, p et w référant respectivement au polymère et à l'eau.

Néanmoins cette relation n'est pas applicable à l'ensemble des systèmes époxydes.

Les températures de transitions secondaires peuvent elles aussi être affectées par l'absorption d'eau, c'est notamment le cas pour la transition β [66]. Elle est conditionnée par la formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui affecte la mobilité des fonctions hydroxyles.

- Réticulation secondaire

Au cours d'un vieillissement en milieu humide, il est possible d'observer une réticulation secondaire du réseau. En effet, la plastification par les molécules d'eau entraîne une augmentation de la mobilité du réseau. Les groupements n'ayant pas réagi ont alors une liberté de mouvement accrue, leur permettant de réagir avec les autres groupements disponibles. On observe alors une augmentation de la température de transition vitreuse [92]. Une hausse de la température de vieillissement accélère le phénomène. De même, un accroissement du temps d'immersion peut permettre une réticulation secondaire plus importante. Ce phénomène est aussi à mettre en parallèle avec la formation de ponts entre les chaînes macromoléculaires voisines par l'intermédiaire de liaisons hydrogène multiples (liaisons de type II), augmentant également la température de transition vitreuse [93].

Ces réactions peuvent mener à une aggravation des dégradations subies par les réseaux polyépoxydes par absorption d'eau supplémentaire au cours du vieillissement [86], [94].

- Gonflement

Associé à l'absorption d'eau, on observe un gonflement des réseaux polyépoxydes au cours de vieillissements en milieux humides [52], [95]. Dans certains cas l'augmentation de volume est proportionnelle au volume d'eau absorbée [96] alors que dans d'autres ce dernier est supérieur au gonflement mesuré [54]. Dans les premiers temps de vieillissement les molécules d'eau pénètrent dans le volume libre présent au sein du réseau, il n'y a alors pas d'influence sur le gonflement. Dans un second temps des liaisons hydrogène se forment avec les groupements polaires, entraînant le gonflement par rupture de liaisons faibles entre les chaînes macromoléculaires. Pour de longs temps de vieillissement on atteint un état d'équilibre au-delà duquel le gonflement reste constant (à saturation en eau).

- Evolution des propriétés mécaniques

Des études ont montré que l'humidité entraîne des dégradations au niveau des propriétés mécaniques des réseaux polyépoxydes [44], [97], [98], [99]. Des pertes au niveau du module élastique, de la contrainte à la rupture sont observées au cours d'essais de traction sur des matrices polyépoxydes vieilles. En effet, les liaisons faibles entre chaînes assurent la rigidité du matériau. Leur rupture entraîne donc une augmentation de la mobilité des chaînes et une diminution des propriétés mécaniques.

Les effets chimiques et notamment l'hydrolyse se superposent aux effets physiques induits par l'absorption d'eau.

En l'absence de dégradation chimique, les propriétés se stabilisent après saturation en eau du matériau [89]. En revanche lorsqu'une dégradation chimique se produit, on observe la disparition du palier de stabilisation dans les courbes d'évolution des propriétés mécaniques.

III.6. Réversibilité ou irréversibilité des phénomènes

Certains phénomènes induits au cours du vieillissement sont irréversibles entraînant une dégradation permanente du réseau polyépoxyde. Au contraire d'autres effets présentent un caractère réversible. Un simple séchage permet d'évaluer la réversibilité des modifications des propriétés.

Dans le cas de l'hydrolyse la modification chimique se produisant est irréversible. Cela peut mener à des coupures de liaisons ce qui entraîne une dégradation physique du polymère [87]. Ces réactions entraînent une augmentation de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation ce qui mène à une diminution du module au cours du vieillissement [11], [100].

En ce qui concerne la prise en eau des réseaux polyépoxydes plusieurs cas peuvent se présenter [101] :

- Une absorption totalement réversible menant à une masse finale identique à celle obtenue après séchage. Dans ce cas il n'y a pas de dégradation.
- Une absorption menant à une masse finale après séchage supérieure à la masse initiale due à une addition chimique (cas de l'hydrolyse).
- Une absorption menant à une masse finale après séchage inférieure à la masse initiale due à des ruptures de chaînes suivies d'un lessivage d'oligomères.

La diffusion de l'eau dans les adhésifs époxydes reste tout de même en grande partie réversible. On observe ainsi que lorsque le degré d'humidité de l'environnement d'exposition diminue la quantité d'eau au sein du réseau diminue [44].

En ce qui concerne la plastification, la chute de la température de transition vitreuse est dans la plupart des cas totalement réversible [99]. Cependant, en cas de dégradation du système la chute de T_g n'est plus totalement réversible [102]. De même, lorsqu'une réticulation secondaire se produit au cours du vieillissement, la T_g finale devient plus élevée que celle mesurée avant vieillissement.

Le recouvrement du module d'Young après séchage dans l'état vitreux ou caoutchoutique dépend des systèmes étudiés [81], [100]. La réversibilité dépend de la plastification du polymère par les molécules d'eau. Lorsque celles-ci sont éliminées au cours du séchage la cohésion interne et les propriétés mécaniques sont en grande partie recouvrées si aucune dégradation chimique n'a eu lieu.

L'observation par microscopie d'échantillons de réseaux polyépoxydes vieillis peut permettre de mettre en évidence des détériorations physiques telles que des microporosités ou des craquelures. Ces défauts sont irréversibles et peuvent être dus à une diffusion anormale de l'eau dans le polymère [99], [98], [103].

III.7. Vieillissement des assemblages collés

Dans cette partie nous nous intéressons plus particulièrement aux assemblages collés de type métal/époxy/métal et à leur comportement au cours d'un vieillissement en milieu humide.

L'évolution des propriétés mécaniques des assemblages dans un milieu humide peut être évaluée par des tests mécaniques tels que le pelage, le clivage en coin ou la torsion sur des éprouvettes de collage. Nous nous intéressons ici aux tests de clivage en coin pour des assemblages collés soumis à un vieillissement en milieu humide.

III.7.1. Mécanismes de diffusion de l'eau

Plusieurs mécanismes de pénétrations des molécules d'eau dans les assemblages collés ont été décrits par le passé. Le premier est similaire à celui utilisé pour le vieillissement des adhésifs massiques. L'eau pénètre par le joint de colle [12] entraînant une plastification du polymère, se traduisant par une diminution des propriétés mécaniques et des propriétés globales de l'assemblage [30]. Dans le cas d'une rupture cohésive, la plastification entraîne un désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires [104], fragilisant ainsi le polymère. A haute température on observe plutôt une rupture adhésive causée par la perturbation par l'eau des interactions à l'interface [104].

Cependant ce modèle est contredit par des travaux démontrant que la pénétration de l'eau dans l'épaisseur de l'adhésif ne permet pas d'expliquer complètement les chutes d'adhésion observées [105], [106]. En effet des mesures effectuées sur des assemblages à base de résines polyépoxydes montrent que la cinétique d'absorption d'eau des réseaux massiques ne permet pas d'atteindre la quantité d'eau nécessaire pour provoquer la diminution des propriétés mécaniques observées expérimentalement [107], [108]. De plus les pertes d'adhérence observées pour des assemblages collés sont peu influencées par l'épaisseur d'adhésif utilisé [12]. Ces travaux démontrent qu'une part importante de la diffusion des molécules d'eau se produit au niveau de l'interface. Des analyses de surfaces ont montré qu'au cours d'une exposition à un environnement humide la rupture a tendance à se produire à l'interface entre le métal et l'adhésif [106], [108], [109], dans l'interphase [110], [111] ou dans les premières couches de l'oxyde métallique [111], [112], [110]. Ce modèle est le plus couramment admis.

La pénétration de l'eau au sein de l'assemblage entraîne des changements de propriétés des matériaux, mais perturbent également les liaisons présentes au niveau de l'interface et de l'interphase [113]. Les molécules d'eau établissent des interactions avec l'adhésif et les oxydes métalliques ce qui perturbe les interactions adhésif/oxyde métallique. Ainsi, les molécules d'eau provoquent la rupture de liaisons faibles entre l'adhésif et le substrat (liaisons hydrogène, liaisons de Van der Waals [112], [104]) ou l'hydrolyse de liaisons covalentes ayant pu s'établir [114]. L'énergie de surface est suffisamment élevée pour que des interactions eau/substrat se forment au détriment des interactions polymère/substrat.

Cet effet est particulièrement important lorsque la surface présente des sites polaires hydrophiles [115], [90]. L'application d'une contrainte permanente accélère les phénomènes intervenant au cours du vieillissement et notamment la diminution de l'adhérence [112].

Cognard propose un mécanisme d'endommagement des assemblages collés par l'eau en quatre phases [44]. Dans un premier temps l'eau diffuse dans l'adhésif et se lie aux sites polaires. Dans un second temps elle se condense dans les pores et à l'interface où se situent les défauts induits au cours du collage [30], [115], [116]. L'eau interagit ensuite avec le substrat métallique et dissout les oxydes présents en surface. Il y a alors une forte pression osmotique dans l'interphase [117]. Enfin les vacuoles d'eau coalescent pour former des agrégats allant jusqu'à la rupture totale de l'interface substrat/adhésif [44].

Certains travaux ont également étudié l'effet de la corrosion des substrats sur la délamination des assemblages collés. Gledhill [118] suppose que la corrosion se produit après la délamination causée par la diffusion de molécules d'eau à l'interface. Néanmoins Cognard estime que la corrosion peut jouer un rôle dans la perte d'adhérence d'un joint collé [44] mais n'est pas la seule condition provoquant la délamination.

Les mesures gravimétriques sur des assemblages collés sont assez imprécises. Le coefficient de diffusion n'est donc pas déterminable directement par ce type de mesure. Néanmoins celui-ci peut être évalué en analysant les variations du module élastique induites par la diffusion des molécules d'eau au sein de l'assemblage. Ainsi il a été démontré que le coefficient de diffusion est beaucoup plus élevé (jusqu'à 450 fois) dans les joints collés (donc avec la présence d'une interface) que dans un réseau polyépoxyde seul [116], [119]. Le coefficient de diffusion à l'interface est considéré comme étant deux fois plus important que celui du polymère massique. Ceci peut s'expliquer par la présence de nombreux groupements hydrophiles qui accélèrent la diffusion [120] et par un processus de diffusion capillaire à la ligne triple substrat oxydé/adhésif humide/adhésif sec [121], [116].

III.7.2. Zone de rupture

La diffusion des molécules d'eau à l'interface peut donc entraîner une rupture adhésive lors de tests de clivage en coin à cause de la dégradation des liaisons faibles présentes dans cette zone. La localisation de la fissure peut tout de même varier sur un même échantillon étant donné que la diffusion de l'eau se fait progressivement sur la largeur de l'échantillon [105], [30]. En effet dans le cas des assemblages, les molécules d'eau diffusent progressivement du bord de l'éprouvette jusqu'au centre selon le profil décrit sur la **Figure 8**. Au fur et à mesure que l'eau diffuse dans l'adhésif elle affaiblit la région externe.

De même on peut passer progressivement au cours du vieillissement d'une rupture initiale cohésive à une rupture adhésive dû à la perturbation des liaisons faibles à l'interface par les molécules d'eau.

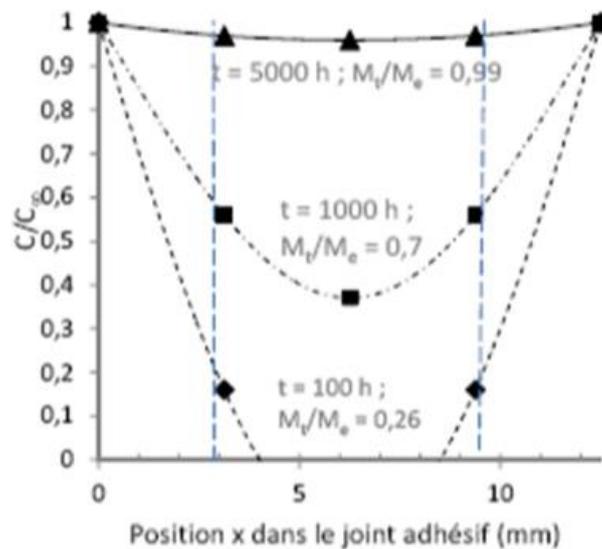


Figure 8 Profil de concentration de l'eau dans la largeur (12,5 mm) d'un joint adhésif vieilli à 70°C et 75% HR [122]

III.7.3. Notion de concentration critique et de seuil d'humidité

Certaines études définissent une concentration critique C_C qui correspond à la quantité d'eau introduite au niveau de l'interface à partir de laquelle la rupture se produit le long de l'interface [59], [30], [115]. Cette quantité d'eau correspond à la quantité d'eau minimale qui rompt un nombre suffisant de liaisons à l'interface pour provoquer une rupture interfaciale en cas de sollicitation. L'évolution des propriétés d'assemblages collés dépend donc essentiellement de la concentration en eau et non du temps de vieillissement. Le temps pour

atteindre cette concentration dépend de l'humidité relative du milieu et de la température [123]. Plus la température et/ou le degré d'humidité sont élevés plus la dégradation des propriétés sera rapide [109], [123]. Suivant les conditions de vieillissement et les matériaux utilisés certains auteurs définissent un pourcentage d'eau critique au-delà duquel des chutes de propriétés sont observées. Kinloch, Gledhill et Shaw définissent ainsi une concentration critique en eau absorbée de 1,35% [110] pour un adhésif époxyde à base de DGEBA avec du 2-éthylhexanoate de 2,4,6-tri(diméthylamino)-phénol vieilli à différentes températures à 55% HR. Brewis et Comyn [124] ont déterminé quant à eux une concentration critique en eau de 1,45% pour un joint à base de DGEBA et 1,3-diaminobenzène vieilli à 50°C et 65% HR. Popineau [59] quant à lui trouve une valeur de 1,1%. Lorsque des agents de couplage tels que les silanes sont utilisés pour le traitement de surface des substrats, ces résultats peuvent ne plus être valables puisque des liaisons covalentes M-O-Si se forment à l'interface [125].

Certains auteurs contestent la notion de concentration critique en eau [115]. Il a été démontré que, dans certaines conditions, l'affaiblissement des forces à l'interface est contrebalancé par un renforcement du joint adhésif grâce à la diminution des contraintes internes causée par la diffusion d'eau. Il existe alors un pourcentage d'eau absorbé en deçà duquel l'adhésion du joint n'est pas modifiée par la diffusion de l'eau.

Selon certaines études il existe également un seuil d'humidité en deçà duquel la résistance du joint collé n'est pas affectée. Cette valeur se situe à 70% d'humidité relative et explique la stabilité des assemblages collés dans des conditions d'humidité plus faible [44].

III.7.4. Tests de clivage en coin

Les tests de clivage en coin sont très utilisés pour étudier la durabilité d'assemblages collés dans différents milieux de vieillissement et pour caractériser leur adhésion interfaciale [126]. Ils consistent à introduire un coin dans un assemblage collé de manière à initier une fissure. La longueur de fissure est alors reliée à une énergie de fracture. Avant vieillissement on observe tout d'abord une période de stabilisation de la fissure, l'éprouvette est ensuite placée dans un environnement agressif pour le joint pour évaluer sa durabilité. Au cours du vieillissement, du fait de la rupture d'un nombre important de liaisons faibles à l'interface, on observe une augmentation progressive de la longueur de fissure. La contrainte sur la structure est normale à la propagation de la fissure. En dimensionnant de manière judicieuse les éprouvettes, ce test permet de rester dans le domaine des petites déformations en arrière du front de fissure [127], [128]. Les déformations plastiques, donc des dissipations « parasites » d'énergie, sont ainsi limitées.

L'évolution de la longueur de fissure permet d'en déduire l'évolution de l'énergie de fracture G (J/m^2) et donc la durabilité. Plus la longueur de fissure est faible et plus la durée de vie de l'assemblage est importante.

III.7.5. Vieillissements accélérés

Les tests de vieillissements accélérés d'assemblages collés sont à analyser avec précaution notamment à cause de la faible connaissance de leur validité par rapport aux essais de vieillissements en condition naturelle [48], [129]. En effet, ces tests accélérés ont tendance à surestimer les pertes d'adhérence des assemblages collés en provoquant des dégradations plus accentuées que dans le cas de vieillissements naturels. De plus certains mécanismes de dégradation pouvant se déclencher sous conditions sévères ne sont pas représentatif du vieillissement naturel [124]. Les conclusions tirées de ces tests peuvent ensuite aboutir à des erreurs de dimensionnement des assemblages. Il est donc important de choisir des conditions de vieillissement les mieux adaptées au système étudié et les plus proches possibles d'un vieillissement naturel. Des comparaisons faites entre des tests de vieillissement accélérés et naturels montrent qu'il n'y a pas de corrélation simple entre les assemblages vieillis dans les

différentes conditions. Les tests accélérés permettent essentiellement d'identifier les assemblages présentant de mauvaises propriétés et ceux susceptibles d'atteindre de bonnes performances. Les études de durabilité réalisées en conditions de vieillissement accéléré doivent donc être analysées avec précautions en prenant en considération ces phénomènes particuliers.

IV. Amélioration de la résistance à l'humidité de résines polyépoxydes

L'amélioration de la tenue au vieillissement d'un assemblage collé peut porter sur deux points principaux : le renforcement des liaisons au niveau de l'interface de manière à limiter les pertes d'adhérence, ou l'amélioration de la résistance à l'humidité de la résine polyépoxyde afin de limiter la chute de ses propriétés et conserver une bonne cohésion du joint.

IV.1. Traitement de surface du substrat

Les pertes d'adhérence causées par la diffusion de molécules d'eau le long de l'interface peuvent être atténuées en appliquant un traitement de surface au substrat métallique, tel que l'anodisation ou l'utilisation d'un promoteur d'adhésion silane. Ces traitements renforcent la cohésion de l'interface vis-à-vis des molécules d'eau diffusant dans cette zone.

L'utilisation de l'anodisation permet de renforcer la résistance de l'oxyde de surface du substrat métallique. En effet, l'ajout de chrome ou de phosphore à sa composition permet de le stabiliser [111], [130]. Généralement le traitement d'anodisation par acide phosphorique (PAA) permet d'obtenir les meilleurs résultats notamment en terme de durabilité pour des échantillons exposés à un environnement humide [30].

Le traitement par ajout de promoteur d'adhésion se fait le plus souvent avec du γ -GPS (γ -glycidylpropylsiloxane). Ces composés permettent de créer des liaisons covalentes entre l'oxyde métallique et les couches organiques renforçant ainsi l'adhésion globale du matériau [30]. L'interface métal/primaire est renforcée. L'ajout de primaire permet aussi de combler les défauts pouvant exister en surface des substrats empêchant ainsi la formation de microvides néfastes pour la durabilité des assemblages en milieu humide [131]. Certaines études ont démontré que la rupture au cours d'une sollicitation se produit alors de manière cohésive au sein du primaire [30]. La concentration en silane est primordiale puisqu'elle doit permettre une bonne réticulation de la résine polyépoxyde. La concentration optimale en silane pour augmenter la durabilité est d'environ 1% en masse en solution aqueuse à pH=5 [59]. L'introduction de silane permet également de renforcer le caractère hydrophobe au niveau de l'interface car la présence de groupements protoniques (composés n'ayant pas réagi) est minimale. Le coefficient de diffusion à l'interface étant deux fois plus important que celui du polymère massique, l'eau va diffuser à une vitesse liée à D au lieu de diffuser à une vitesse liée à $2 \cdot D$. Tous les phénomènes de dégradation sont donc fortement ralentis. Cependant pour des temps de vieillissement plus longs les effets de la diffusion se font ressentir sur les propriétés mécaniques. Le traitement silane ne va donc pas empêcher la rupture dans l'interphase ou à l'interface mais il permet de la retarder en limitant la diffusion de l'eau.

IV.2. Modification de la résine polyépoxyde

En plus du traitement de surface il est également possible de modifier la résine polyépoxyde afin de renforcer sa résistance à l'humidité.

Quelques travaux ont portés sur la modification de ce type de résine en vue de limiter l'absorption d'eau. Certains ont tout d'abord cherché à modifier l'énergie de surface des adhésifs utilisés pour les rendre moins hydrophiles. Ils utilisent pour cela des groupements

fluorés [115], [132]. La diminution de la prise en eau est indéniable mais ce type de traitement ne peut pas être utilisé pour la réalisation d'assemblages collés à cause de la perte d'adhérence induite par l'incorporation de ces composés.

D'autres travaux portent sur l'utilisation de silsesquioxanes. Le caractère hydrophobe de ces composés permet également de réduire l'absorption en eau des réseaux polyépoxydes [133], [134]. Un taux d'incorporation de 2% permet de diminuer de moitié la prise en eau.

L'incorporation de copolymères à blocs a aussi été testée. Les copolymères amphiphiles utilisés ont la capacité de former des nanostructures au sein des réseaux polyépoxydes. Le caractère hydrophobe du bloc se séparant de phase permet de diminuer l'absorption d'eau [135].

Certaines études portent également sur l'ajout de nanoargiles, notamment à base de montmorillonite, qui permettent d'augmenter la tortuosité du chemin de diffusion de l'eau se traduisant par une réduction significative de la perméabilité à l'eau [136], [137], [138]. On observe alors une baisse significative de la quantité d'eau absorbée.

D'autres recherches ont porté sur l'incorporation de nanoparticules de SiO_2 et TiO_2 au sein de matrices époxydes. L'ajout de ces composés permet de diminuer l'affinité de la résine vis-à-vis de l'eau. Les matériaux ainsi développés présentent de bonnes propriétés hygrothermiques [139]. Les propriétés mécaniques sont également renforcées. Un taux d'incorporation de 3% en nanoparticules semble apporter les meilleurs résultats. Pour des pourcentages plus élevés, des agglomérats peuvent se former et entraîner des zones de concentration de contraintes pouvant donner lieu à des fissures.

Des nuances peuvent être apportées concernant l'utilisation de réseaux chargés. Il a notamment été démontré que pour de longs temps de vieillissement des dégradations n'existant pas pour des polymères non chargés peuvent apparaître. Ce phénomène est dû à la création d'une région d'interface dégradée entre les charges et la matrice polymère utilisée à cause de la diffusion d'eau dans cette zone [140]. La compatibilité entre les charges et le réseau doit être optimale de manière à éviter un lessivage de ces composés au cours du vieillissement.

L'ensemble des modifications proposées portent sur l'incorporation de composés hydrophobes, permettant une diminution globale de la quantité d'eau absorbée dans le matériau. Les dégradations observées peuvent alors être moindres par rapport à la résine de base non modifiée. Cependant, d'autres contraintes induites par l'introduction de charges peuvent être délétères pour la durabilité.

V. Résines polyépoxydes nanostructurées

L'incorporation de copolymères à blocs au sein de polymères, et notamment les réseaux polyépoxydes, a été très étudiée par le passé dans le but d'améliorer les propriétés de ces matériaux.

V.1. Principe de la nanostructuration

Contrairement aux homopolymères linéaires, les copolymères à blocs permettent d'éviter la macroséparation de phase lorsqu'ils sont incorporés au sein d'une matrice époxyde. En effet, l'utilisation d'un copolymère à blocs amphiphile peut permettre d'obtenir dans certaines conditions une séparation de phase d'un des blocs à l'échelle nanométrique ou micrométrique tout en conservant la miscibilité d'un des autres blocs au sein de la matrice. Plusieurs paramètres doivent tout de même être respectés pour obtenir la formation de ces structures. Ainsi les copolymères doivent être composés d'un bloc compatible avec la matrice

polyépoxyde et un bloc incompatible se séparant de phase dans le mélange initial ou au cours de la réticulation.

La nanostructuration ou microstructuration peut être obtenue selon deux mécanismes différents. Le premier cas possible est celui de l'auto assemblage. Le copolymère est alors composé d'un bloc immiscible dans le mélange précurseur et un autre miscible. Le bloc non compatible va alors se séparer de phase dans ce mélange initial. Les nanostructures sont ensuite figées au cours de la réticulation [141], [142], [143].

On peut également obtenir une nanostructuration par un mécanisme de séparation de phase induit par la réticulation [143]. Dans ce cas le copolymère à blocs est miscible dans le mélange initial puis un des blocs se sépare de la matrice au cours de la réticulation en créant une phase dispersée. La miscibilité totale initiale est la conséquence d'une contribution entropique négligeable (ΔS_m) à l'énergie libre de mélange (ΔG_m), due à des masses moléculaires faibles au sein du mélange réactionnel. Au cours de la réticulation on obtient une séparation de phase partielle d'un des blocs du copolymère causée par l'augmentation de la masse molaire et de la densité de réticulation en phase avant gélification. Le passage d'un mélange monomère-polymère à un mélange polymère-polymère exclue les conformations possibles. Ce phénomène d'exclusion diminue l'entropie de mélange (ΔS_m) et augmente ainsi l'énergie libre de mélange (ΔG_m) tendant vers la miscibilité partielle. On parle alors de contribution entropique défavorable à l'énergie libre de mélange [144], [145] :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Si ΔG_m est positif (ΔS_m négatif), le système est immiscible et le bloc se sépare de phase. La condition inverse ($\Delta G_m < 0$) n'est cependant pas suffisante pour assurer la miscibilité totale.

Le choix du copolymère à blocs dans le but d'obtenir une nanostructuration se fait en fonction des propriétés attendues ainsi que de la nature de la résine polyépoxyde utilisée. Plusieurs paramètres primordiaux influent sur l'obtention de nanostructures :

- La nature du durcisseur et du pré-polymère époxyde
- La masse molaire du copolymère à blocs
- La masse molaire des différents blocs du copolymère
- Le taux d'incorporation en copolymères
- La température et le temps de réticulation du réseau

La combinaison de ces différents paramètres influe sur l'obtention ou non de nanostructures.

Plusieurs morphologies peuvent être obtenues suivant la composition du copolymère à bloc utilisé, le pourcentage d'incorporation, les interactions existantes entre les blocs et la résine époxyde, la composition du mélange de base de la résine ainsi que la cinétique de réticulation et de séparation de phase [146]. Ainsi les nanostructures peuvent être sphériques, cylindriques, gyroides ou lamellaires suivant les cas. Plus l'additif possède un volume molaire important, plus il est susceptible de se séparer de phase à faible conversion et à faible concentration.

Le schéma de la **Figure 9** représente le principe de formation des nanostructures au sein d'une résine polyépoxyde à partir de copolymères diblocs. Au temps initial, à l'étape A, les copolymères sont mélangés au sein du mélange réactionnel. Par la suite les blocs non compatibles avec l'époxyde vont se séparer de phase (en vert). On arrive alors à la situation décrite à l'étape B qui se produit dans le mélange réactionnel initial dans le cas d'un mécanisme d'autoassemblage ou au cours de la réticulation dans le cas d'une séparation de phase induite par la réticulation. Au cours des étapes C et D les nanostructures formées sont fixées par la réticulation du réseau aboutissant ainsi à une structuration à l'échelle nanométrique sur l'ensemble de la matrice (étape E).

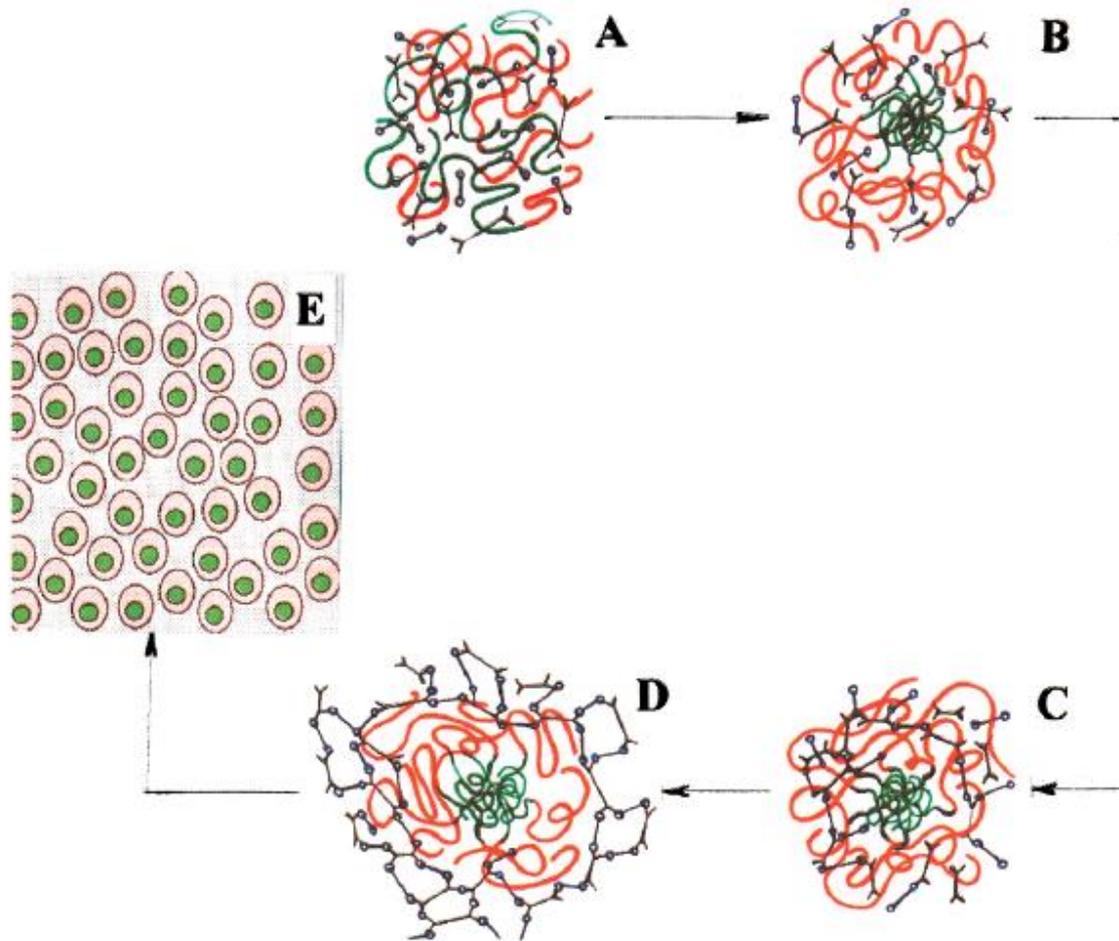


Figure 9 Exemple de formation de nanostructures à partir de copolymères diblocs [147]

V.2. Apports de la nanostructuration

L'incorporation de copolymères à blocs au sein de résines polyépoxydes est une voie en plein essor et permet le développement de matériaux aux propriétés améliorées. L'incorporation de ces composés est utilisée principalement pour apporter une propriété supplémentaire à la matrice sans modifier de manière importante les propriétés de base du matériau. Parmi les applications possibles nous pouvons citer entre autres la préparation de matériaux nanoporeux, de cristaux photoniques, de nanocapsules, de nanoreacteurs pour la production de nanoparticules et la nanolithographie [148], [146], [149], [150]. La morphologie des nanostructures obtenues affecte les propriétés mécaniques obtenues après réticulation [146].

La formation de nanostructures à base de copolymères à bloc au sein de réseaux polyépoxydes permet l'amélioration de certaines propriétés. Parmi celles-ci, de nombreuses études portent sur l'amélioration de la résistance à la fracture grâce à la présence de copolymères à blocs nanostructurés [142], [151], [152], [141]. Il a été démontré que cette amélioration dépend de la morphologie des nanostructures obtenues [153]. Le principal mécanisme proposé dans ce cas est le « shear yielding » [154], [155], [141]. Cela consiste en une déformation de la matrice provoquée par un phénomène de « cavitation » des particules en réponse à des contraintes dans la zone de propagation de la fissure [156]. Cette déformation plastique (on parle aussi de « shear banding » [156]) provoquée par la présence de ces copolymères au niveau du front de fissure permet de réduire la concentration locale des contraintes permettant au matériau de supporter une charge plus importante avant que la propagation de la fissure se produise (voir **Figure 10**). Le phénomène de cavitation ne joue

pas de rôle dans l'absorption d'énergie, mais il permet simplement de faciliter la déformation plastique dans la zone de fissuration.

La ténacité obtenue va dépendre de la morphologie adoptée par les copolymères à blocs. Il a en effet été démontré qu'une morphologie vésiculaire améliore la résistance à la propagation de fracture de manière plus importante qu'une morphologie de type micellaire par exemple [141].

Dans le cas de réseaux polyépoxydes la nanostructuration de copolymères à blocs permet essentiellement une augmentation de la ténacité. L'essentiel des études menées portent sur cet aspect et confère aux nanostructures une capacité d'amélioration des propriétés mécaniques.

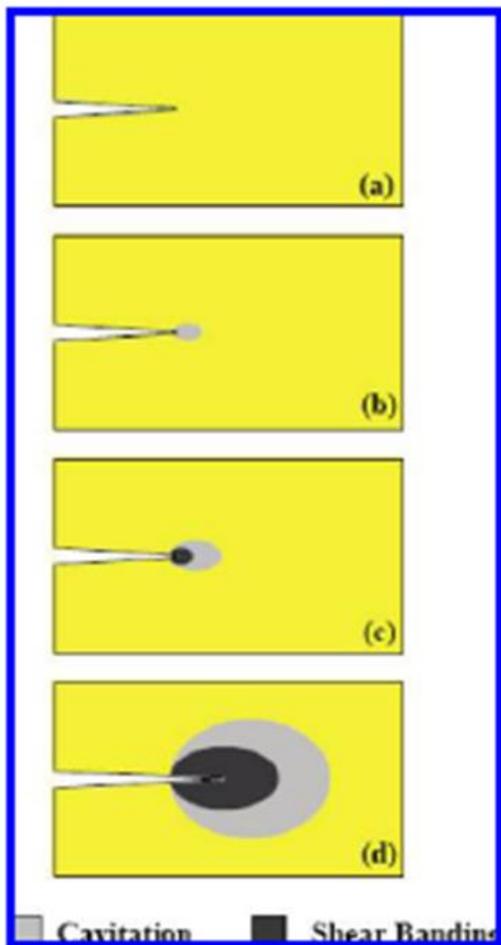


Figure 10 Illustration du mécanisme de "shear banding" induit par la cavitation des copolymères à blocs au sein d'une matrice polymère (en gris le phénomène de cavitation et en noir le « shear banding ») [156]

Le challenge que nous avons voulu relever consiste à renforcer la résistance au vieillissement hydrique des réseaux polyépoxydes en maintenant un niveau de performance optimal, cela en utilisant des copolymères à blocs comme additifs.

Deuxième partie

Matériel et méthodes expérimentales

Ce chapitre a pour but de décrire les matériaux constituant des réseaux polyépoxydes testés ainsi que les assemblages collés réalisés à partir de ces adhésifs. Nous y présentons également les techniques d'analyses utilisées et mises en place pour étudier et caractériser les matériaux ainsi que l'évolution de leurs propriétés au cours d'un vieillissement hygrothermique.

I. Matériaux utilisés

Nous détaillons dans cette partie les structures chimiques ainsi que les principales caractéristiques des matériaux utilisés pour la réalisation des réseaux polyépoxydes et des assemblages collés.

I.1. Réseaux polyépoxydes

Les polymères testés sont des réseaux polyépoxydes de type époxy-amine. Le pré-polymère époxyde utilisé est le DER 332 de type Diglycidyléther de Bisphénol A (DGEBA). Plusieurs agents de réticulation ont été utilisés. Ces produits sont détaillés sur la **Figure 11** et la **Figure 12**.

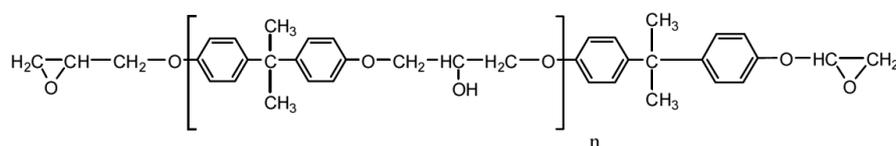


Figure 11 DER 332 ($n=0,03$)

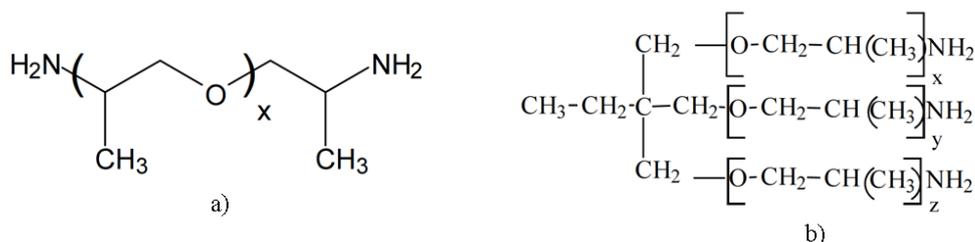


Figure 12 Durcisseurs aminés a) Jeffamine D400 et Jeffamine D230 ($x=6$ et $x=2,5$ respectivement) et b) Jeffamine T403 ($x+y+z = 5-6$)

Les caractéristiques principales des différents produits sont détaillées dans le **Tableau 1** et le **Tableau 2**.

Tableau 1 Caractéristiques du pré-polymère époxyde

Produit (fournisseur)	Type	Fonctionnalité	Viscosité à 25°C (mPa.s)	Masse équivalente (g/eq)	Masse molaire (g/mol)
DER 332 (Dow)	DGEBA ($n=0,03$)	2	5 000	173	348

Tableau 2 Caractéristiques physico-chimiques des durcisseurs aminés

Produit (Fournisseur)	Fonctionnalité	Viscosité à 25°C (mPa.s)	Masse équivalente (g/eq)	Masse molaire (g/mol)	Nocivité
Jeffamine D400 (Huntsman)	4	26	113	430	Corrosif
Jeffamine D230 (Huntsman)	4	9	60	230	Corrosif
Jeffamine T403 (Huntsman)	6	72	81	432	Corrosif

Plusieurs formulations ont été réalisées avec chaque durcisseur. Celles-ci sont détaillées dans le **Tableau 3**. Dans le cas des résines avec Jeffamine D400, différents ratios époxy/amine sont testés. Nous identifions « r » comme le ratio de la masse d'équivalent de fonction époxyde divisée par la masse d'équivalent de fonction NH. Un ratio de 1 indique que nous nous plaçons dans les conditions stœchiométriques, c'est à dire avec deux fonctions époxydes pour une fonction amine. Un ratio supérieur à 1 indique un excès de fonctions époxydes et une valeur inférieure à 1 indique un excès de fonctions amine.

Tableau 3 Formulations de résines polyépoxydes

Formulation	Pré polymère époxyde	Durcisseur aminé	Rapport époxy/amine « r »
E0	DER 332	Jeffamine D400	1,00
F0	DER 332	Jeffamine D230	1,00
G0	DER 332	Jeffamine T403	1,00
A0.15	DER 332	Jeffamine D400	0,85
A0.1	DER 332	Jeffamine D400	0,90
A0.05	DER 332	Jeffamine D400	0,95
B0.05	DER 332	Jeffamine D400	1,05
B0.15	DER 332	Jeffamine D400	1,15
B0.5	DER 332	Jeffamine D400	1,50

Pour la réalisation de réseaux polyépoxydes nanostructurés des copolymères à blocs de type POE-POP-POE sont utilisés. Différents pourcentages sont incorporés au sein des réseaux polyépoxydes. Les différents copolymères testés sont décrits dans le paragraphe I.3.

I.2. Substrat : Aluminium 5086

Pour la réalisation des assemblages collés, le substrat choisi est à base d'aluminium 5086. Cet aluminium présente une bonne tenue à la corrosion, une soudabilité et une anodisation excellente. Il est utilisé principalement dans le secteur de la construction navale, l'industrie chimique et la chaudronnerie. Il présente la composition suivante :

Tableau 4 Composition de l'aluminium 5086

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0,40	0,50	0,10	0,20-0,70	3,50-4,50	0,05-0,25	0,25	0,15	93,15-94,85

I.3. Copolymères : Pluronic PE

Les copolymères utilisés dans le cadre de ces travaux sont des copolymères à blocs de type Pluronic PE. Ces composés sont des copolymères triblocs poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) (POE-POP-POE). Différentes compositions sont disponibles et sont listées dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 Composition des copolymères POE-POP-POE

Copolymère	Masse molaire du bloc POP (g/mol^{-1})	Pourcentage en masse des blocs POE dans le copolymère (%)
PE 3100	950	10
PE 3500	950	50
PE 4300	1100	30
PE 6100	1750	10
PE 6200	1750	20
PE 6400	1750	40
PE 6800	1750	80
PE 8100	2300	10
PE 9200	2750	20
PE 9400	2750	40
PE 10400	3250	40

A partir de ces composés sont réalisées des résines polyépoxydes nanostructurées. Le détail des formulations testées est présenté dans la quatrième partie.

II. Elaboration des échantillons

Plusieurs types échantillons sont réalisés au cours de ces travaux. Pour certaines analyses des échantillons de réseaux polyépoxydes sont réalisés. Pour d'autres des joints collés avec substrat en aluminium sont assemblés.

II.1. Echantillons de réseaux polyépoxydes

Plusieurs types d'échantillons sont réalisés en fonction des mesures souhaitées :

- Pour les mesures gravimétriques, les résines polyépoxydes sont coulées dans un moule en silicone permettant d'obtenir des échantillons parallélépipèdes de dimension 50 x 50 x 4 mm (voir **Figure 13**).

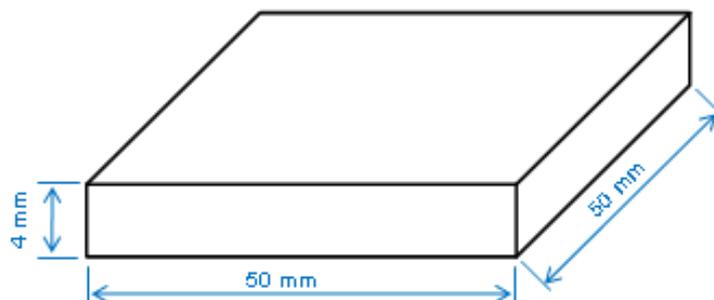


Figure 13 Dimensions des échantillons pour mesures par gravimétrie

- L'évaluation des propriétés mécaniques des réseaux polyépoxydes est faite par l'intermédiaire d'essais de traction. Pour cela des éprouvettes altères sont réalisées pour chacune des formulations. Les éprouvettes plates de traction aux dimensions normées 5A (norme ISO 527) sont formées par coulée de résine polyépoxyde dans un moule silicone. Les dimensions utilisées sont détaillée sur la **Figure 14**.

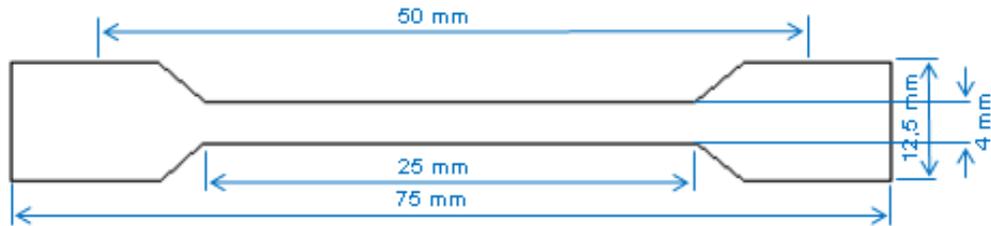


Figure 14 Dimensions des échantillons de traction

- Pour les mesures par analyse mécanique dynamique (DMA), des échantillons de dimensions spécifiques sont réalisés (25 x 5 x 3 mm) à partir d'un moule en silicone (voir **Figure 15**).

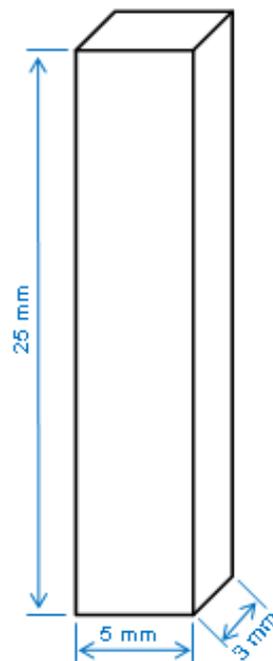


Figure 15 Dimensions des échantillons pour mesures par DMA

- Enfin, dans le cadre de cette étude des échantillons pour des essais de ténacité sont également réalisés. Le dimensionnement des échantillons de type CT (Compact Tension) est défini selon la norme ISO 13586:2000. Les dimensions sont décrites sur la **Figure 16**. La fissure initiale est initiée à l'aide d'une lame de rasoir.

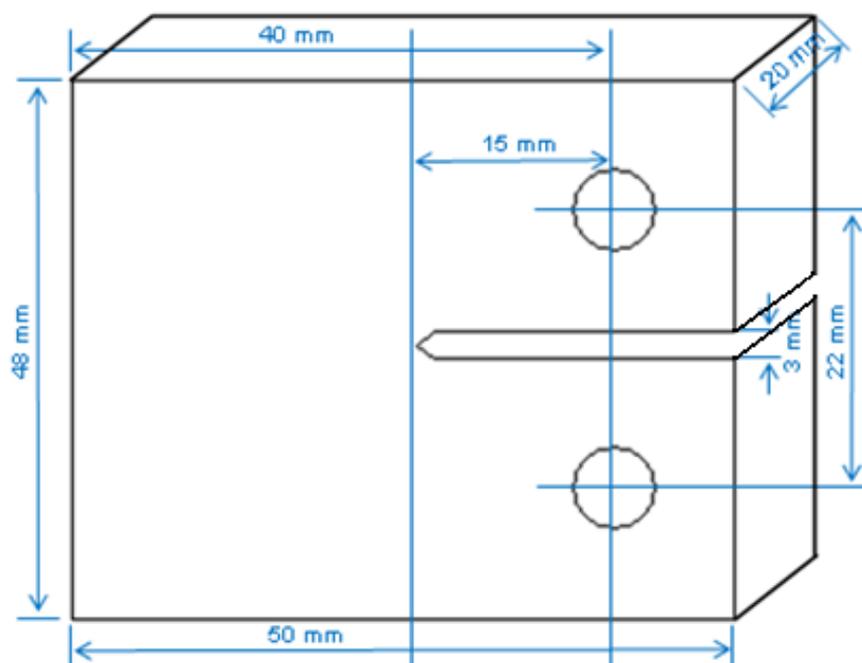


Figure 16 Dimensions des échantillons pour mesures de ténacité

Les réseaux sont formés dans différentes conditions de réticulation en fonction du durcisseur aminé utilisé. Ces conditions sont déterminées de manière à obtenir une réticulation complète quelle que soit la formulation. Les cycles de réticulation appliqués dans chaque cas sont résumés dans le **Tableau 6**, chacun comporte une première étape à basse température (inférieure à 100°C) de manière à initier la réticulation tout en limitant l'exothermie de la réaction pouvant endommager le matériau final. La deuxième étape est réalisée à haute température (supérieure à 100°C et à la température de transition vitreuse finale du matériau).

Tableau 6 Cycle de cuisson des résines polyépoxydes

Résine polyépoxyde	Température de l'étape 1 (°C)	Durée de l'étape 1 (min)	Température de l'étape 2 (°C)	Durée de l'étape 2 (min)
DER 332 + Jeffamine D400	60	180	110	420
DER 332 + Jeffamine D230	60	180	110	360
DER 332 + Jeffamine T403	60	180	120	420

Dans le cas des résines avec copolymères à blocs leur introduction induit un retard de réticulation nous obligeant à allonger la durée des différentes étapes de cuisson (voir quatrième partie).

II.2. Assemblages collés

Des assemblages collés sont réalisés pour les essais de clivage en coin et les mesures gravimétriques. Les échantillons de clivage possèdent les dimensions décrites sur la **Figure 17**.

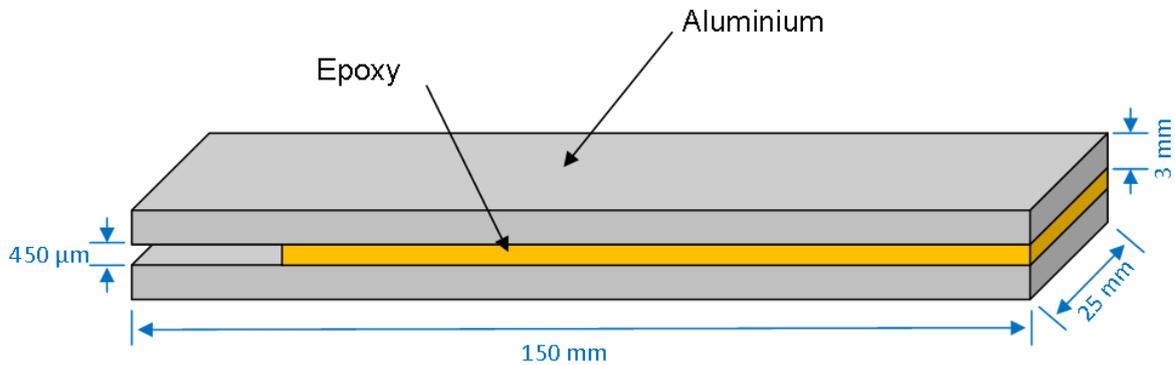


Figure 17 Echantillon pour essai de clivage en coin

Nous avons utilisé une épaisseur de résine polyépoxyde de 450 μm . Les échantillons sont réalisés suivant le montage décrit sur la **Figure 18**.

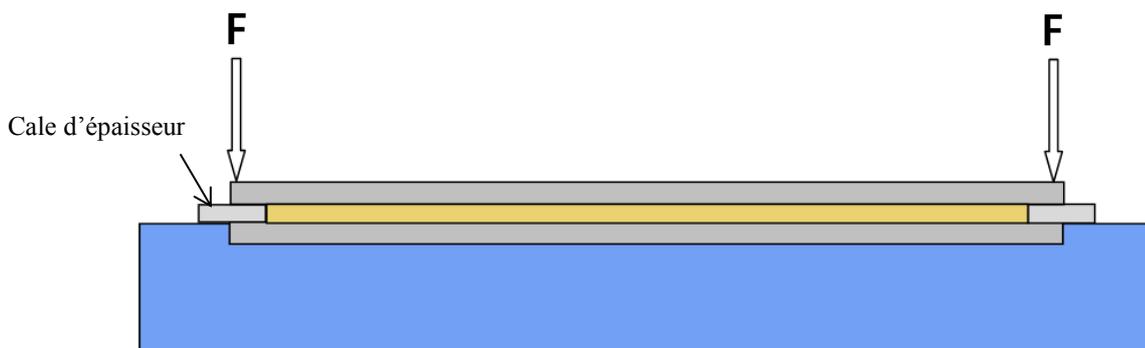


Figure 18 Montage pour la réalisation des échantillons de clivage en coin

Le protocole expérimental est le suivant. Dans un premier temps, le traitement de surface du substrat adéquat est appliqué afin d'augmenter l'adhérence et la durabilité des assemblages. Ce traitement comprend un dégraissage avec du dichlorométhane suivi d'une enduction avec un promoteur d'adhésion silane à base de γ -GPS (γ -GlycidylPropylSiloxane). Ce primaire est préparé sous forme de solution. Les proportions en masse utilisées sont les suivantes :

- 40 % de cyclohexane,
- 40 % d'éthanol,
- 5 % de γ -GPS,
- 5 % n-butanol,
- 5 % 2-butoxyéthanol,
- 5 % eau distillée.

Le mélange est acidifié pour atteindre un pH égal à 5 par ajout d'acide acétique glacial. La solution est ensuite agitée pendant 24 heures environ avant enduction du substrat d'aluminium. Ce dernier est ensuite séché sous hotte aspirante pendant trois heures à température ambiante afin de permettre la formation d'un film organosilane au moins partiellement réticulé en surface. Une fois la surface séchée il est possible de procéder au collage.

Des cales métalliques recouvertes de bande anti adhésive sont positionnées aux extrémités des éprouvettes. Le joint de colle est réticulé dans les mêmes conditions que l'adhésif massif (voir **Tableau 6** (p.52)). Pendant la cuisson, des poids de 1kg appliquent une force sur le montage au niveau des cales d'épaisseur permettant ainsi un meilleur contrôle de l'épaisseur. Cette méthode permet de contrôler l'épaisseur à $\pm 50\mu\text{m}$ ce qui représente 14% d'erreur pour une épaisseur de colle de 450 μm . Après réticulation les cales d'épaisseur sont retirées. Les extrémités vierges d'adhésif permettent donc une connaissance toujours précise de

l'écartement des substrats à l'extrémité du coin au point de contact entre le coin et les plaques d'aluminium.

Le coin utilisé pour les essais de clivage en coin possède les dimensions 30 x 25 x 3 mm avec un angle de pointe de 60° décrite selon la norme ISO 14444.

Des assemblages collés sont également réalisés pour des mesures gravimétriques. Les plaques d'aluminium 5086 sont utilisées comme substrat. Nous utilisons une épaisseur d'adhésif de 200 ou 450 µm. Les dimensions sont détaillées sur la **Figure 19**.

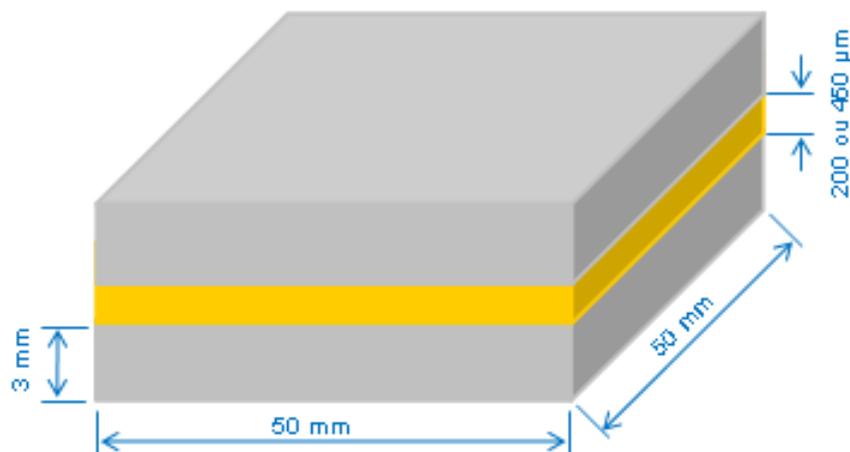


Figure 19 Dimensions des échantillons d'assemblages collés pour mesures gravimétriques

Deux traitements de surface sont testés. Le premier comprend un simple dégraissage au dichlorométhane et le second un dégraissage suivi d'une enduction avec un promoteur d'adhésion silane à base de γ -GPS (décrit précédemment).

Des cales métalliques sont également utilisées dans ce cas pour un meilleur contrôle de l'épaisseur. Les échantillons sont ensuite découpés de manière à obtenir les dimensions désirées.

II.3. Conditions de vieillissement

Pour chaque type d'analyse, de 4 à 5 échantillons de réseaux polyépoxydes ou d'assemblages collés sont réalisés par vieillissement.

Les échantillons sont vieillis dans différentes conditions résumées dans le **Tableau 7**.

Tableau 7 Conditions de vieillissement hygrothermique

Condition de vieillissement	Environnement humide	Température de vieillissement (°C)
A1	Immersion dans l'eau distillée	50°C
A2	75% HR	50°C
B1	Immersion dans l'eau distillée	35°C
B2	50% HR	35°C
C	Immersion dans l'eau distillée	20°C

III. Techniques de caractérisation physico-chimiques

Les résines polyépoxydes étudiées au cours de cette étude sont caractérisées par différentes techniques physico-chimiques permettant de définir leurs caractéristiques propres ainsi que l'évolution de leurs propriétés au cours d'un vieillissement en milieu humide.

III.1. Mesures gravimétriques

Au cours de chaque vieillissement des mesures gravimétriques sont réalisées pour chaque formulation. A différents temps, chaque échantillon est prélevé, séché superficiellement, pesé puis replacé en vieillissement. Pour les pesées une balance Sartorius BP121S avec une résolution de 0,1 mg est utilisée. La quantité d'eau absorbée est déterminée par la formule suivante :

$$M_t = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100$$

Où m_t est la masse de l'échantillon vieilli au temps t , m_0 est la masse de l'échantillon séché avant vieillissement et M_t le pourcentage d'eau absorbé par la résine.

On en déduit ainsi l'évolution du gain de masse apporté par la prise en eau en fonction du temps de vieillissement. Il nous est alors possible de déterminer la capacité et la cinétique d'absorption en eau des différents réseaux. Ces mesures sont effectuées à la fois pour les réseaux polyépoxydes et les assemblages collés réalisés à partir de certaines de ces formulations. Quatre échantillons de chaque formulation sont utilisés pour chaque vieillissement.

III.2. Analyses spectroscopiques infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)

La structure chimique des réseaux polyépoxydes est analysée par spectroscopie infrarouge par ATR. Les échantillons sont analysés sur un microscope infrarouge BRUKER Hypérion 2000 avec objectif ATR BRUKER permettant des mesures par micro ATR. Cette technique permet d'obtenir des analyses à la fois qualitatives et quantitatives. Les variations de la structure chimique de l'adhésif au cours des vieillissements sont suivies dans les régions de l'infrarouge entre $[4000 - 800 \text{ cm}^{-1}]$ et du proche infrarouge $[7000 - 4000 \text{ cm}^{-1}]$.

Avec cette technique, la résine est déposée sous l'objectif du microscope et la pointe permettant une mesure en ATR est apposée sur celui-ci permettant l'acquisition du spectre. Pour ces analyses, 10 spectres sont accumulés toutes les 40 s, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . La concentration des groupements chimiques, c , est alors déterminée à partir de la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \cdot l \cdot c$. Le coefficient d'extinction molaire, ϵ , ne variant pas et la résine étudiée ne présentant pas de retrait majeur, la longueur du trajet optique l , peut être considérée comme constante. Il est toutefois préférable d'avoir un étalon interne pour comparer les différentes expériences. En l'occurrence, les bandes à 1510 cm^{-1} et 4619 cm^{-1} caractéristiques des vibrations des cycles aromatiques, sont prises comme bande de référence respectivement en infrarouge et en proche-infrarouge.

Cette technique de caractérisation nous permet de suivre l'évolution de la dégradation de la structure chimique des réseaux polyépoxydes au cours des vieillissements ainsi que leur absorption en eau.

III.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle nous permet de déterminer la température de transition vitreuse des différentes formulations de réseaux polyépoxydes. Les thermogrammes sont obtenus au moyen d'une DSC Q 200 de TA Instruments sous flux d'argon. La calibration est réalisée à l'indium. Les échantillons (entre 5 et 10 mg dans une capsule hermétique) sont analysés entre -90°C et 200°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ afin de déterminer les températures de transition. Les températures de transition vitreuse (T_g) sont déterminées par la méthode des tangentes réalisée par le logiciel TA Universal. Les T_g présentées dans ce manuscrit sont toujours les valeurs « midset ».

Cette technique nous permet de suivre les variations des températures de transition en cours des vieillissements ainsi que l'évolution du degré de réticulation au cours des cycles de réticulation. Trois échantillons de chaque formulation sont testés au cours de ces analyses. La valeur prise en compte dans chaque cas est la valeur moyenne de ces trois mesures.

III.4. Spectroscopie mécanique (DMA)

Les températures de transition sont également suivies par DMA sur un appareil de type DMA 450+. Cette technique de caractérisation sert à mesurer le module ou la dissipation de l'énergie lorsque le matériau est déformé de façon périodique. Elle est utilisée pour les matériaux viscoélastiques comme les polymères dont la réponse à la déformation dépend de la force, de la température, du temps et de la fréquence imposés. Les caractéristiques suivantes sont mesurées :

- le module élastique ou de conservation E' qui représente l'élasticité (ou rigidité) du matériau, c'est-à-dire sa capacité à stocker de l'énergie,
- le module visqueux ou de perte E'' qui traduit la capacité du matériau à dissiper de l'énergie,
- le module complexe E^* qui mesure la résistance totale du matériau à la déformation : $E^* = E' + iE''$

Le rapport module de perte/module de conservation est égal à la tangente du déphasage ($\tan \delta = E''/E'$). Il correspond à la mesure de la capacité d'amortissement d'un matériau. La température correspondant au maximum de $\tan \delta$ est égale à la température de transition vitreuse ou température de relaxation du matériau (également obtenue par l'intersection de la tangente de la courbe du module élastique avec l'axe des abscisses). On peut également avoir accès à d'autres températures de transition telles que β , γ et δ .

Trois échantillons de chaque formulation sont testés. La moyenne mesurée correspond à la valeur prise en compte.

III.5. Analyse rhéologique

Des analyses rhéologiques sont effectuées sur un appareil de type ARES de TA Instruments. Les échantillons sont caractérisés en conditions isothermes avec des fréquences de sollicitation variant de 0,1 à 100 Hz et à des températures comprises entre T_g et $T_g + 50^\circ\text{C}$ en fonction des matériaux. A partir de ces mesures et en utilisant le principe d'équivalence temps-température énoncé par Williams-Landel-Ferry, il est possible de déterminer une courbe maîtresse construite par translation horizontale des courbes isothermes le long de l'axe des fréquences. La relation WLF (Williams-Landel-Ferry) permet d'exprimer le facteur de translation horizontale $\log(a_T)$ sous la forme :

$$\log(a_T) = \frac{C_1 \cdot (T - T_x)}{C_2 + (T - T_x)}$$

avec a_T le rapport entre deux temps de relaxation à différentes températures, C_1 et C_2 des constantes dépendantes du matériau et T_x la température de référence.

On utilise ici comme température de référence la température de transition vitreuse.

A partir de cette relation il est possible d'en déduire les coefficients C_1 et C_2 . A partir de ces derniers nous pouvons déterminer le volume libre présent au sein du réseau f_0 ainsi que le coefficient d'expansion thermique de la fraction de volume libre α_f .

Cette technique de caractérisation nous permet de déterminer les coefficients C_1 et C_2 et d'en déduire la fraction de volume libre des différents réseaux polyépoxydes obtenus. Trois échantillons de chaque formulation sont testés afin de s'assurer de la reproductibilité des analyses.

III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les surfaces de rupture sont observées au microscope électronique à balayage (MEB).

Cette technique permet l'acquisition d'images haute résolution de la surface d'échantillons en utilisant le principe d'interaction électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface du matériau analysé qui, en réponse, réémet des électrons secondaires qui sont captés par un détecteur. Une analyse des éléments détectés permet alors de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

L'appareil utilisé est de type Zeiss S440 accéléré à 10kV. Les échantillons sont préalablement métallisés sous plasma d'or avec un appareil Edwards S150B (1,5 kV – 25 mA) pour assurer la conduction des électrons.

Les observations réalisées ont pour but principal d'observer les faciès et la zone de rupture des échantillons.

III.7. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est également utilisée pour l'observation de la nanostructuration des réseaux polyépoxydes avec copolymères à blocs.

Cette technique permet d'obtenir des images en trois dimensions par balayage d'une surface à l'aide d'une sonde. Pour l'acquisition de nos clichés microscopiques nous avons utilisé le mode tapping (TMAFM). Ce mode permet de faire osciller près de sa fréquence de résonance en surface de l'échantillon un cantilever à une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. On obtient alors une image hauteur qui représente la topographie de la surface. Le mouvement d'oscillation de la pointe peut également être caractérisé par son déphasage par rapport au mouvement d'oscillation du piezo qui l'entraîne. Ce déphasage change quand la pointe rencontre des régions de propriétés de surface différentes ; l'enregistrement du déphasage donne un contraste caractéristique de l'adhésion et/ou de l'élasticité, selon la nature de l'échantillon. On obtient alors une image en contraste de phase.

Cette technique de microscopie nous permet d'observer la nanostructuration des copolymères à blocs au sein des réseaux polyépoxydes.

IV. Tests mécaniques

Différents tests mécaniques sont utilisés pour la caractérisation des réseaux polyépoxydes et des assemblages collés à l'état initial et tout au long des vieillissements.

IV.1. Essais de traction

Des essais de traction sont utilisés pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques des réseaux polyépoxydes tout au long du vieillissement en milieu humide.

Ces mesures sont réalisées sur une machine de type Zwick 250kN utilisée avec des mors pneumatiques (5 bars) et une cellule de force de 2,5 kN avec une vitesse de traction de 10 mm/min. Ces essais nous permettent de déterminer le module d'Young, la contrainte à rupture ainsi que l'élongation de chaque échantillon. Cinq essais au moins par série sont retenus pour moyenniser les résultats. Les données ont été acquises et traitées par le logiciel TestExpert. Le module d'Young est calculé par régression des contraintes à 0,25 et 0,05 % de déformation. La température des essais est fixée à 23°C.

Les résultats nous permettent de suivre l'évolution des propriétés mécaniques de réseaux polyépoxydes au cours des vieillissements en milieu humide.

IV.2. Essais de clivage en coin

Des essais de clivage en coin sont réalisés afin d'avoir accès à des données sur l'adhérence des différentes formulations ainsi que la durabilité des assemblages collés. Les échantillons sont clivés sur un appareil de type INSTRON 5866 équipée d'une cellule de force de capacité 5 kN.

Le test de clivage en coin consiste à introduire à une vitesse définie un coin dans un assemblage collé de dimensions définies et de suivre l'évolution de la longueur de fissure au cours d'un vieillissement. L'énergie de fracture est ensuite calculée à partir des valeurs mesurées.

Nous utilisons comme substrat de l'aluminium 5086. Les plaques utilisées sont traitées selon les techniques décrites dans la partie **II.2**.

A partir des mesures de longueur de fissure nous déterminons l'énergie de fracture G qui est l'énergie nécessaire pour créer une unité de surface de fracture. Cette énergie pour un assemblage symétrique avec un coin d'épaisseur 2δ et une plaque déformée en flexion de flèche δ est obtenue par la relation :

$$G = \frac{3.E.\delta^2.h^3}{8.a^4}$$

avec E le module de Young de la plaque d'aluminium, h l'épaisseur de la plaque d'aluminium et a la longueur de la fissure mesurée au bord de l'assemblage.

Cependant cette relation ne prend pas en compte l'épaisseur du joint de colle ce qui peut fausser le résultat. Il faut alors prendre en compte la déformation réelle de la plaque d'aluminium qui n'est pas δ mais $(\delta - e)$ lorsque e est l'épaisseur de colle. Certains auteurs proposent de prendre en compte cette épaisseur dans le calcul de l'énergie de fracture [127] :

$$G = \frac{3.E.(\delta - e)^2.h^3}{8.a^4}$$

Dans le cadre de cette thèse deux types d'essais de clivage en coin sont réalisés.

Le premier consiste à introduire le coin à une vitesse de 30 mm/min jusqu'à ce que la pointe atteigne la zone encollée. On repère ensuite l'extrémité de la fissure induite de chaque côté de l'éprouvette (longueur de fissure initiale) à l'aide d'une loupe binoculaire Motic. Le coin inséré applique alors une contrainte permanente à l'assemblage collé. Les éprouvettes sont ensuite soumises aux conditions de vieillissement sélectionnées et l'évolution de la longueur de fissure est suivie au cours du temps. Ces conditions opératoires sont décrites dans la norme ISO 14444. Trois échantillons de chaque formulation sont testés.

Le deuxième type d'essai consiste à soumettre les échantillons d'assemblages collés aux conditions de vieillissement sélectionnées sans insertion préalable de coin. Des essais de clivage sont ensuite réalisés tout au long du vieillissement de manière à suivre l'évolution de la longueur de fissure et de l'énergie de fracture associée sans contrainte imposés aux assemblages. Pour ces tests une vitesse de pénétration du coin de 0,5 mm/min est imposée au cours des essais périodiques. Un suivi optique est utilisé pour suivre l'évolution de la longueur de la fissure de la manière la plus précise possible au cours des essais. Le dispositif utilisé est le système Q-400 de DANTEC ETTEMEYER avec une caméra CCD de type JAI A1. L'acquisition des images se fait via le logiciel Istra 3D.

Les deux types de tests nous permettent d'avoir accès à l'évolution de l'adhérence pour les différentes formulations avec et sans contrainte imposée.

IV.3. Essais de ténacité

Des mesures de ténacité de réseaux polyépoxydes sont également réalisées à partir d'échantillons de type Compact Tension (CT). Les essais sont réalisés sur une machine de type Zwick 250kN selon les conditions décrites dans la norme ISO 13586.

La vitesse de traction imposée est de 0,5 mm/min. On impose une force importante au niveau du fond de fissure qui entraîne une propagation de fissure au-delà d'une contrainte critique. A partir des valeurs de contraintes mesurées ainsi que la longueur de fissure initiale et du facteur de forme il est possible de déterminer les valeurs de K_{1C} et G_{1C} :

$$K_{1C} = \sigma \cdot \sqrt{\pi a} \cdot Y\left(\frac{a}{b}\right)$$

avec Y le facteur de forme, a la longueur de fissure et σ la contrainte appliquée.

$$G_{1C} = \frac{K_{1C}^2}{E}$$

avec E le module d'Young.

Ces mesures nous permettent d'évaluer la résistance à la propagation de fissure des différents réseaux polyépoxydes obtenus et de comparer ainsi leurs performances au cours d'un vieillissement en environnement humide.

Troisième partie
Vieillissement hygrothermique de résines
polyépoxydes

Les différents réseaux polyépoxydes et assemblages collés sélectionnés dans le cadre de cette étude sont soumis à des vieillissements en environnements humides variés afin d'étudier l'effet de ces expositions sur leurs propriétés.

Les objectifs de cette étude sont multiples. Dans un premier temps nous souhaitons identifier les principaux paramètres qui influencent la prise en eau de ces matériaux. Pour cela différentes formulations sont vieillies dans des conditions variées en terme de température et de degré d'humidité imposé. On mesure alors, après saturation en eau, les valeurs de coefficients de diffusion et de quantité totale d'eau absorbée. Les variations observées en fonction des différentes conditions nous permettent d'en déduire les paramètres clés qui influencent l'absorption et la cinétique de diffusion des molécules d'eau.

Dans un second temps nous effectuons des mesures afin de mieux cerner les conséquences induites par le vieillissement en milieu humide sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des réseaux à partir de différentes techniques de caractérisation. Nous pouvons ainsi définir les zones de faiblesse des réseaux polyépoxydes et des assemblages collés choisis ainsi que les effets induits par les molécules d'eau dans les différents cas. Ces analyses nous permettent notamment de suivre l'évolution au cours du vieillissement de la température de transition vitreuse, de la structure chimique, des propriétés mécaniques ainsi l'énergie de fracture des joints collés.

I. Etude des paramètres influant sur l'absorption d'eau

Dans un premier temps nous réalisons le vieillissement de différentes résines polyépoxydes dans le but de définir leur capacité d'absorption en eau. Nous étudions alors l'influence de plusieurs paramètres : le choix du durcisseur aminé, la température de vieillissement, le degré d'humidité imposé et le ratio époxy/amine du réseau.

Les formulations testées sont regroupées dans le **Tableau 8**. Pour les résines avec Jeffamine D400, différents ratios époxy/amine sont testés. Nous identifions « r » comme étant le ratio de la masse d'équivalent de fonctions époxydes divisée par la masse d'équivalent de fonctions NH. Un ratio de 1 indique que nous nous plaçons dans les conditions stœchiométriques avec deux fonctions époxydes pour une fonction amine (formulations E0, F0 et G0). Un ratio supérieur à 1 indique un excès de fonctions époxydes entraînant la présence après réticulation de fonctions époxydes n'ayant pas réagi. Une valeur inférieure à 1 indique un excès de fonctions amine permettant la présence de molécules de durcisseur n'ayant pas réagi. Ainsi, les formulations Ax possèdent un excès de durcisseur aminé tandis que les réseaux By présentent un excès de pré-polymère époxyde.

Nous nous plaçons dans les conditions stœchiométriques pour les réseaux avec Jeffamine D230 et Jeffamine T403.

Différentes conditions de vieillissement ont été sélectionnées afin de faire varier la température de vieillissement et le degré d'humidité imposés :

- Immersion dans l'eau distillée à 50°C
- Vieillissement à 75% HR et 50°C
- Immersion dans l'eau distillée à 35°C
- Vieillissement à 50% HR et 35°C
- Immersion dans l'eau distillée à 20°C

Tableau 8 Formulations de résines polyépoxydes vieilles en environnement humide

Formulation	Pré polymère époxyde	Durcisseur aminé	Rapport époxy/amine	Tg (°C)
E0	DER 332	Jeffamine D400	1,00	46
F0	DER 332	Jeffamine D230	1,00	87
G0	DER 332	Jeffamine T403	1,00	93
A0.15	DER 332	Jeffamine D400	0,85	34
A0.1	DER 332	Jeffamine D400	0,90	39
A0.05	DER 332	Jeffamine D400	0,95	40
B0.05	DER 332	Jeffamine D400	1,05	45
B0.15	DER 332	Jeffamine D400	1,15	41
B0.5	DER 332	Jeffamine D400	1,50	29

Avec le vieillissement de ces réseaux, nous testons l'influence de plusieurs paramètres sur l'absorption en eau. Tout d'abord nous évaluons les variations induites par le choix du durcisseur aminé : Jeffamine D400, Jeffamine D230 ou Jeffamine T403. Nous étudions également l'influence du ratio époxy/amine pour les formulations avec Jeffamine D400. Enfin nous déterminons l'influence des conditions de vieillissement : la température de vieillissement et le degré d'humidité.

Pour chaque formulation au moins trois échantillons sont réalisés et vieillis dans les conditions de vieillissement choisies. Des mesures gravimétriques sont effectuées régulièrement et nous permettent ainsi de remonter à l'évolution de la masse des réseaux et donc de l'absorption en eau au cours du temps.

Dans chaque condition, pour chaque échantillon, il est possible de calculer le coefficient de diffusion des molécules d'eau selon l'équation:

$$D_x = \frac{\pi e^2}{16} \left(\frac{1}{M_\infty} \times \frac{dM}{dt} \right)^2$$

avec e l'épaisseur des échantillons, t le temps de vieillissement et M_∞ la quantité totale d'eau absorbée à saturation. La valeur obtenue doit ensuite être corrigée en prenant en compte les dimensions des échantillons en utilisant l'équation de Shen et Springer [78] :

$$D = \frac{D_x}{\left(1 + \frac{e}{L} + \frac{e}{l}\right)^2}$$

avec L et l représentant respectivement la longueur et la largeur de l'échantillon.

L'ensemble des vieillissements réalisés se déroule sur une durée approximative de 1 an. Dans le **Tableau 9** sont résumés les différents coefficients de diffusion obtenus ainsi que les pourcentages d'eau absorbée à saturation dans chaque condition de vieillissement et pour les différents réseaux polyépoxydes.

Par l'analyse de ces résultats plusieurs tendances fortes se dégagent concernant l'influence des différents paramètres étudiés. Nous les détaillons dans les paragraphes suivants.

Tableau 9 Paramètres de diffusion des différentes réseaux polyépoxydes vieillis

Formulation	50°C/eau distillée		50°C/75% HR		35°C/eau distillée		35°C/50% HR		20°C/eau distillée	
	D (m.s ⁻¹)	M _∞ (%)	D (m.s ⁻¹)	M _∞ (%)	D (m.s ⁻¹)	M _∞ (%)	D (m.s ⁻¹)	M _∞ (%)	D (m.s ⁻¹)	M _∞ (%)
E0	3,7.10 ⁻¹²	3,15	3,7.10 ⁻¹²	1,94	1,2.10 ⁻¹²	3,20	1,2.10 ⁻¹²	1,10	3,5.10 ⁻¹³	3,14
F0	1,2.10 ⁻¹²	2,55	1,2.10 ⁻¹²	1,46	2,7.10 ⁻¹³	2,50	2,7.10 ⁻¹³	0,80	-	-
G0	1,0.10 ⁻¹²	2,35	-	-	-	-	-	-	-	-
A0.15	-	-	-	-	2,2.10 ⁻¹²	3,82	-	-	-	-
A0.1	-	-	-	-	2,0.10 ⁻¹²	3,47	-	-	-	-
A0.05	-	-	-	-	1,7.10 ⁻¹²	3,35	-	-	-	-
B0.05*	-	-	-	-	1,2.10 ⁻¹²	3,38	1,2.10 ⁻¹²	1,12	-	-
B0.15*	3,9.10 ⁻¹²	4,12	3,9.10 ⁻¹²	2,92	1,4.10 ⁻¹²	4,00	1,4.10 ⁻¹²	1,25	-	-
B0.5*	-	-	-	-	2,4.10 ⁻¹²	4,12	1,7.10 ⁻¹²	1,37	-	-

* Pour les formulations B0.05, B0.15 et B0.5 la saturation en eau n'est pas atteinte et par conséquent les valeurs notées ici sont reportées à la fin du vieillissement.

I.1. Influence de la nature chimique du durcisseur aminé sur l'absorption d'eau

Nous commençons par étudier l'influence du durcisseur aminé. Des différences en termes d'absorption d'eau sont visibles en fonction du choix effectué. Des comparaisons entre les formulations E0, F0 et G0 sont possibles notamment pour les vieillissements à 50°C et 35°C dans l'eau distillée et à 35°C/50%HR.

Le vieillissement en immersion dans l'eau distillée à 50°C nous permet de comparer l'absorption d'eau des réseaux époxydes avec les trois différents durcisseurs. La **Figure 20** représente la prise en eau de ces polymères au cours du vieillissement.

Dans chaque cas nous observons une absorption continue et linéaire dans les premiers temps de vieillissement suivi par un palier au-delà duquel la quantité d'eau absorbée ne varie plus. On atteint alors la saturation en eau des réseaux.

Des différences sont tout de même observées suivant la composition. Ainsi, nous remarquons que la quantité totale d'eau absorbée varie en fonction du durcisseur utilisé. Il a été démontré par de précédentes études que la diffusion de l'eau au sein des réseaux polyépoxydes dépend essentiellement de deux paramètres : le volume libre du réseau et l'hydrophilie globale du matériau [49], [52]. L'eau va alors occuper le volume libre présent dans le réseau et se lier par des interactions faibles (de type liaison hydrogène pour l'essentiel) aux groupements polaires. La quantité d'eau absorbée va donc être affectée par ces deux paramètres. Chaque système polyépoxyde possède ses propres caractéristiques et donc un volume libre (lié à la masse molaire entre nœuds de réticulation Mc) et une hydrophilie spécifiques. Cela entraîne des variations de quantité d'eau absorbée comme nous pouvons le voir sur les mesures gravimétriques (**Figure 20**).

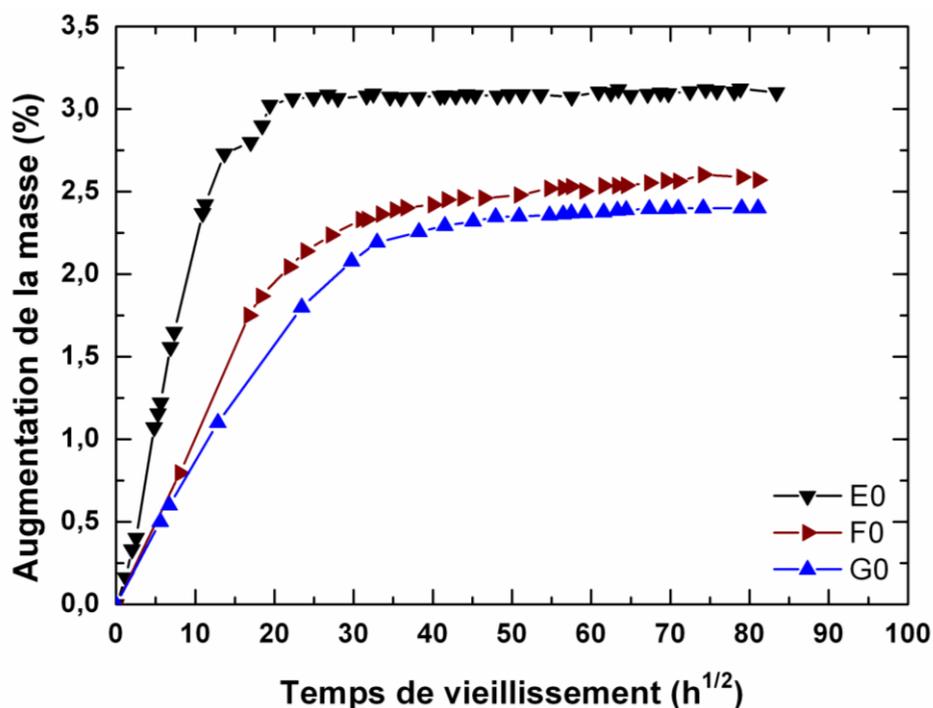


Figure 20 Evolution de la prise en eau de réseaux polyépoxydes vieillissés dans l'eau distillée à 50°C

Une comparaison plus précise peut être faite entre les formulations E0 et F0 qui possèdent deux durcisseurs Jeffamine avec une fonctionnalité de 4 (D400 pour E0 et D230 pour F0). La différence entre ces durcisseurs réside dans le nombre d'unité de répétition du motif comme nous pouvons le voir sur la **Figure 21**.



Figure 21 Formules chimiques des durcisseurs Jeffamine D400 ($x=6$) et Jeffamine D230 ($x=2,5$)

L'hydrophilie des deux réseaux obtenus E0 et F0 est similaire (voire plus élevée pour F0 du fait d'une densité de fonction éther plus importante) cependant le volume libre disponible et la masse molaire entre nœuds de réticulation sont différents. Nous avons déterminé cette valeur en utilisant le principe d'équivalence temps-température. On mesure pour chaque échantillon de résine la variation de G' , G'' et $\tan \delta$ entre T_g et $T_g+50^\circ\text{C}$ et entre 10^{-1} et 10^2 Hz. On obtient alors une courbe maîtresse à partir des thermogrammes obtenus aux différentes températures en prenant comme température de référence la T_g de chaque réseau. L'exemple de E0 est donné sur la **Figure 22**.

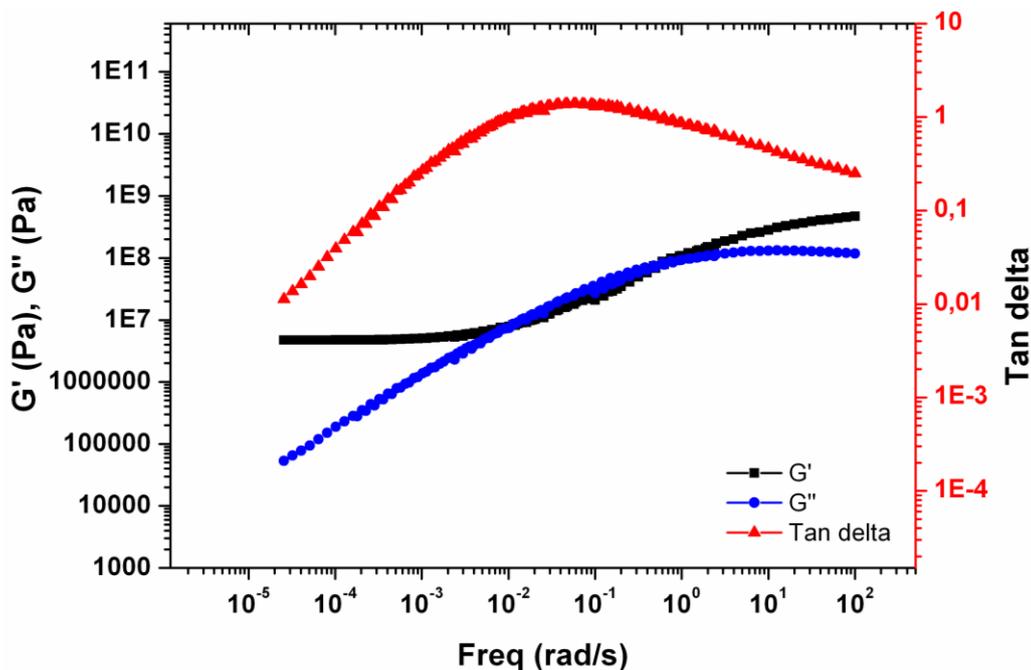


Figure 22 Courbe-maitresse pour le réseau E0 ($T_g = 46^\circ\text{C}$)

La dépendance des propriétés mesurées à la température est alors décrite par l'équation WLF [28] :

$$\log(a_T) = \frac{C_1 \cdot (T - T_x)}{C_2 + (T - T_x)}$$

avec a_T le rapport entre deux temps de relaxation à différentes températures, C_1 et C_2 des constantes dépendantes du matériau et T_x la température de référence.

Pour les deux réseaux E0 et F0 nous avons obtenu les résultats visibles sur la **Figure 23**.

La relation WLF nous permet de déterminer les coefficients C_1 et C_2 avant vieillissement. Pour E0, avec $T_x = 46^\circ\text{C}$, nous obtenons $C_1 = 9,9$ et $C_2 = 36,1$. On en déduit alors une fraction de volume libre de 4,4 % ($f = 1/(2,3C_1)$) pour ce réseau. Pour F0, avec $T_x = 87^\circ\text{C}$, nous déterminons $C_1 = 10,6$ et $C_2 = 33,5$. On en déduit alors une fraction de volume libre de 4,1 %. Ces résultats ne représentent pas exactement la proportion de volume libre des réseaux à 50°C puisque les températures de référence (T_g) sont légèrement différentes. Néanmoins nous pouvons supposer que la tendance reste la même à 50°C . Le volume libre est donc plus élevé pour E0 que pour F0 en raison d'une masse molaire entre nœuds de réticulation plus importante pour E0 par rapport à F0. La capacité d'absorption en eau de E0 est alors accrue par rapport à celle de F0 ce qui est conforme aux résultats obtenus par les mesures gravimétriques.

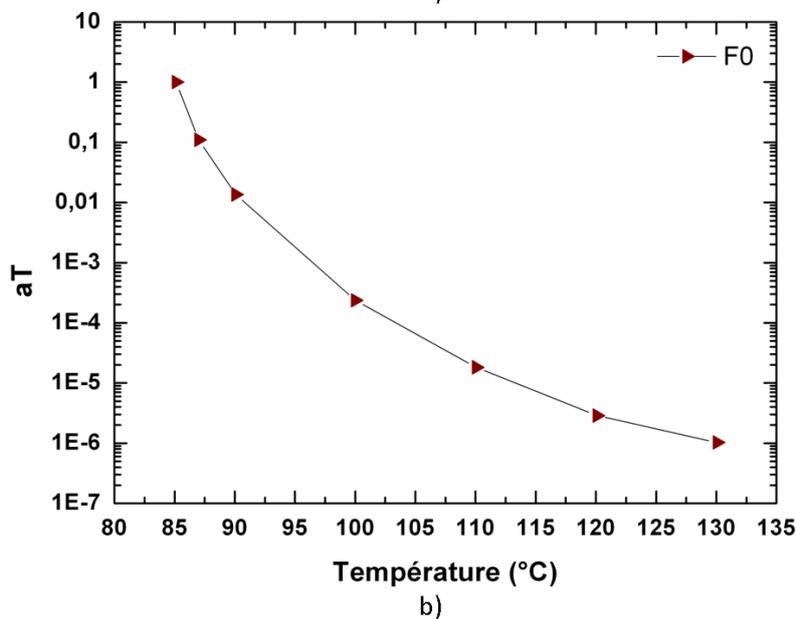
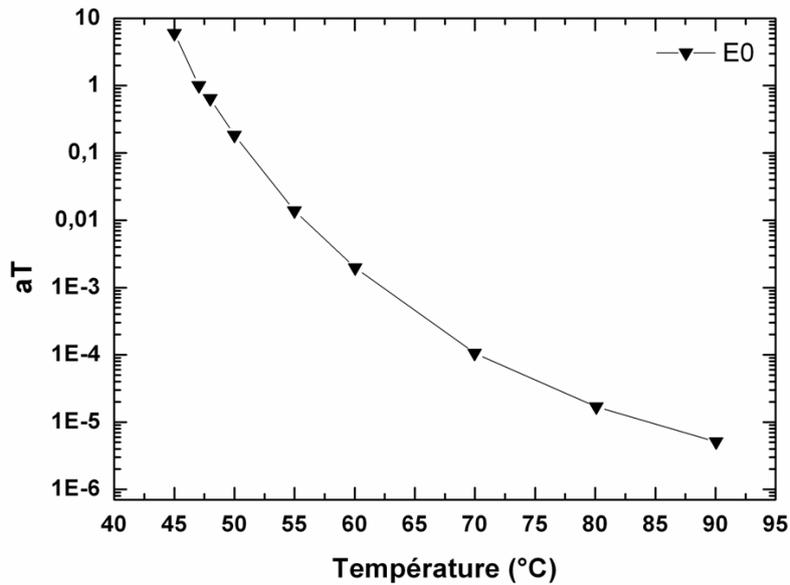


Figure 23 Evolution de aT en fonction de la température ($T_x = T_g$)

Les mesures effectuées à d'autres températures de vieillissement démontrent que ces résines présentent toujours une même quantité d'eau absorbée (environ 3,15% à 20°C, 35°C ou 50°C pour un vieillissement dans l'eau distillée pour E0). Le vieillissement de E0 à une température proche de sa T_g n'explique donc pas la différence de prise en eau observée par rapport à F0. On démontre ici que la notion de volume libre est un critère important pour la détermination de la quantité totale d'eau absorbée par un réseau polyépoxyde. En effet, dans le cas de ces deux formulations l'hydrophilie est comparable voire légèrement supérieure pour F0 or une absorption d'eau plus importante est obtenue pour E0. Cette différence est alors principalement attribuée à la part plus importante de volume libre présent au sein des échantillons de E0.

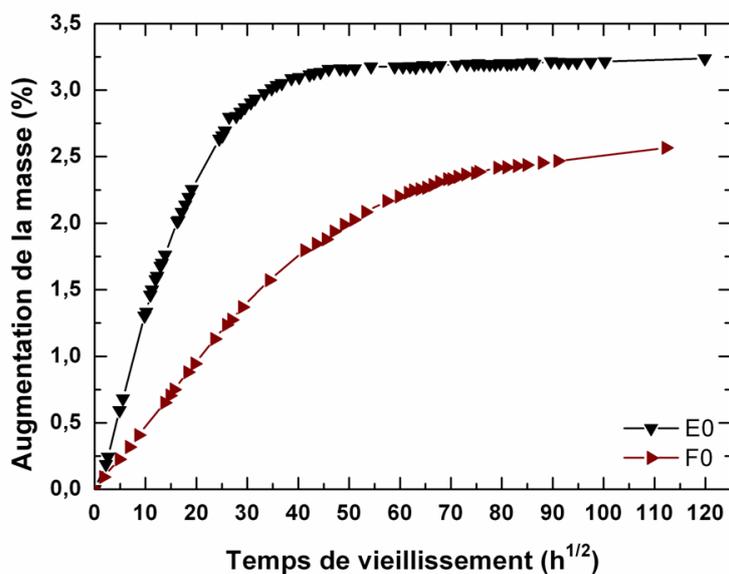
D'autres paramètres ont une influence importante. On remarque ainsi que le coefficient de diffusion (D) obtenu peut être relié à la différence entre la température de vieillissement et température de transition vitreuse du réseau (ΔT). Nous rappelons que la température de vieillissement T imposée est de 50°C dans le cas étudié. On remarque ainsi que plus cette différence de température est faible plus le coefficient de diffusion est élevé comme nous

pouvons le voir dans le **Tableau 10**. Ainsi le coefficient de diffusion le plus faible est obtenu pour G0 et le plus élevé est obtenu pour E0 qui possède la Tg la plus proche de température de vieillissement.

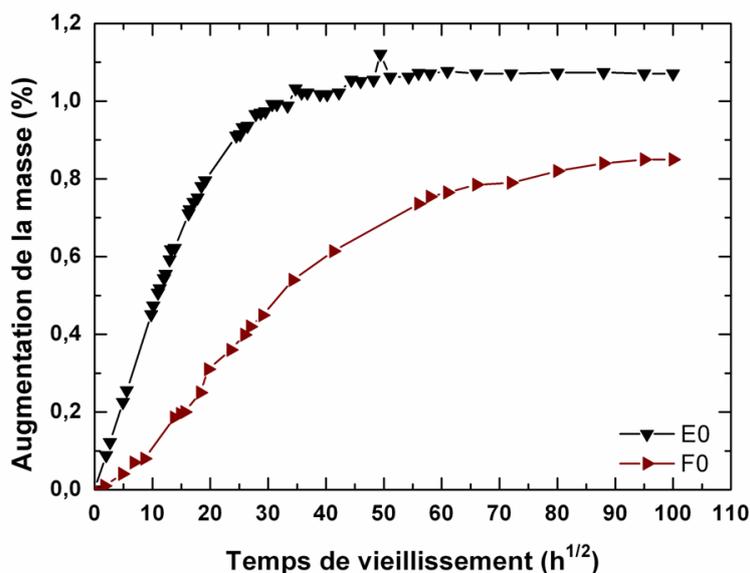
Tableau 10 Influence de la différence de température entre la Tg et la température de vieillissement sur le coefficient de diffusion de l'eau

Formulation	Tg (°C)	$\Delta T = T_g - T $ (°C)	D (m.s ⁻¹)
E0	46	4	3,7.10 ⁻¹²
F0	87	37	1,2.10 ⁻¹²
G0	93	43	1,0.10 ⁻¹²

Une comparaison de l'absorption en eau des réseaux E0 et F0 est également possible pour les vieillissements à 35°C. La **Figure 24** représente l'évolution de l'absorption en eau de ces formulations vieilles dans l'eau distillée et à 50%HR.



a)



b)

Figure 24 Absorption d'eau de E0 et F0 vieillis à 35°C a) dans l'eau distillée et b) à 50% HR

Les différences entre E0 et F0 sont similaires à ce qui avait été observé dans le cas du vieillissement dans l'eau distillée à 50°C. L'utilisation de Jeffamine D230 entraîne une diminution de la fraction de volume libre disponible par rapport au réseau avec Jeffamine D400. On observe alors une diminution de la prise en eau. On remarque également l'influence de la température de transition vitreuse du réseau et plus particulièrement de son écart par rapport à la température de vieillissement. L'écart le plus faible est obtenu pour E0 qui présente alors le coefficient de diffusion le plus important. Ces remarques sont valables quelles que soient les conditions de vieillissement.

Ces observations nous permettent de conclure que le choix du durcisseur influe grandement sur la prise en eau des réseaux polyépoxydes. En effet, les paramètres déterminants pour la prise en eau de ces polymères que sont le volume libre, l'hydrophilie et la température de transition vitreuse du réseau polyépoxyde dépendent de l'agent de réticulation incorporé.

I.2. Influence de la température sur la cinétique d'absorption d'eau

Les vieillissements effectués à différentes températures nous permettent de dégager des tendances sur l'influence de ce paramètre.

Tout d'abord, dans le cas de E0, il est possible de comparer la cinétique d'absorption des molécules d'eau pour une immersion dans l'eau distillée à 50°C, 35°C et 20°C. Les courbes obtenues dans ces conditions sont représentées sur la *Figure 25*.

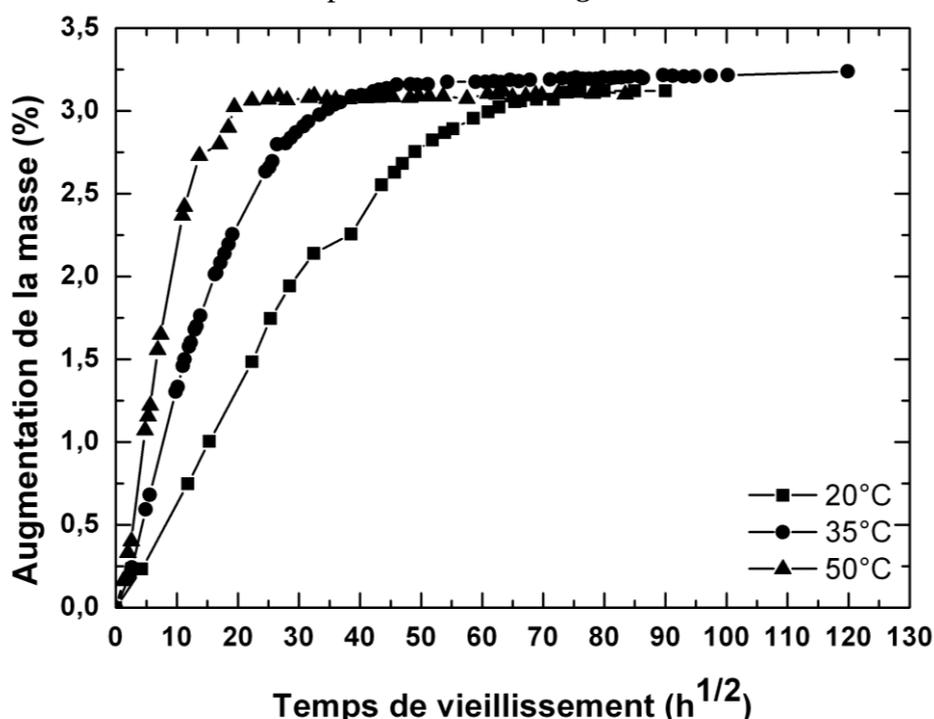


Figure 25 Mesures gravimétriques pour E0 vieilli dans l'eau distillée à 20°C, 35°C et 50°C

Nous remarquons que l'augmentation de la température de vieillissement entraîne une augmentation de la cinétique de diffusion des molécules d'eau au sein du réseau. Ainsi le coefficient de diffusion est de $3,7 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ à 50°C, $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ à 35°C et seulement $3,5 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ à 20°C. La température influe donc sur le coefficient de diffusion mais on remarque également que celle-ci n'a pas d'influence sur la quantité totale d'eau absorbée par le réseau. En effet quelle que soit la température appliquée l'absorption en eau atteint environ 3,15%.

La même étude peut être faite pour F0 vieilli dans l'eau distillée à 35°C et 50°C. Les courbes gravimétriques correspondantes sont représentées sur la **Figure 26**.

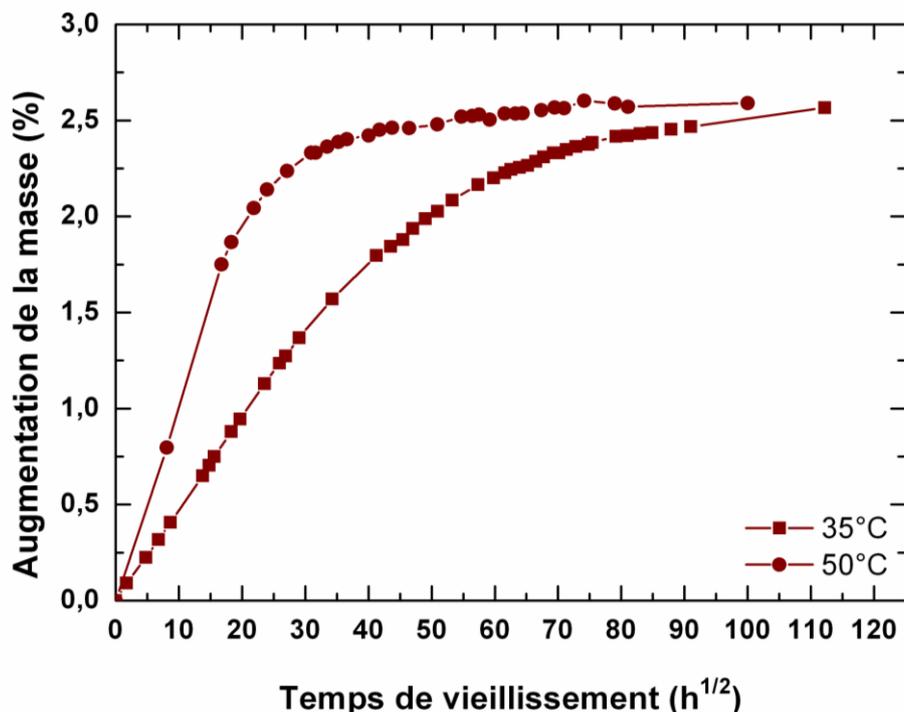


Figure 26 Mesures gravimétriques pour F0 vieilli dans l'eau distillée à 35°C et 50°C

On observe le même comportement que pour E0 avec une augmentation du coefficient de diffusion avec la température. Ainsi D passe de $2,7 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ à 35°C à $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ à 50°C. De la même manière on remarque que la quantité totale d'eau absorbée est similaire quelle que soit la température confirmant le fait que ce paramètre n'a que peu d'influence sur la quantité d'eau absorbée au sein des réseaux polyépoxydes étudiés.

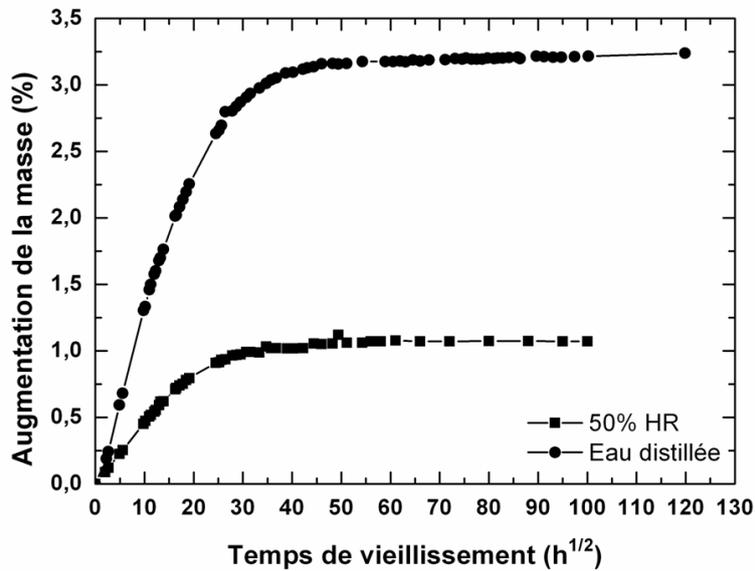
En résumé, ces mesures nous permettent d'affirmer que l'augmentation de la température de vieillissement permet d'accroître la mobilité des molécules d'eau au sein des réseaux et donc d'augmenter le coefficient de diffusion. Cette température influe uniquement sur la cinétique et n'a pas d'influence sur la quantité totale d'eau absorbée à saturation.

Le volume libre, qui est des paramètres influant sur la prise en eau des réseaux époxydes, ne semble pas fortement affecté par les variations de température. En effet dans chaque cas la quantité d'eau absorbée reste similaire.

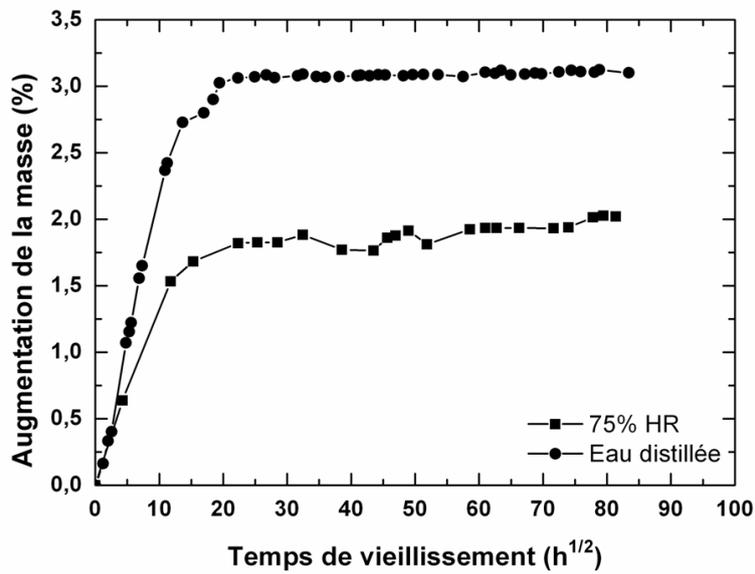
I.3. Influence du degré d'humidité sur l'absorption d'eau

Les différents vieillissements réalisés nous permettent également d'étudier l'influence du degré d'humidité imposé sur l'absorption en eau des réseaux. L'étude de l'influence de ce paramètre est possible pour les formulations E0 et F0.

Dans le cas de E0, les vieillissements menés à 50°C et 35°C à différents degrés d'humidité sont représentés sur la **Figure 27**. On remarque par ces mesures que ce paramètre influe grandement sur la quantité totale d'eau absorbée. Ainsi on augmente ce pourcentage en augmentant l'humidité relative. Nous obtenons ainsi une absorption d'eau à saturation d'environ 3,15% pour des échantillons immergés dans l'eau distillée contre 1,94% et 1,10% respectivement à 75%HR et 50%HR. Ces résultats sont valables quelle que soit la température de vieillissement.



a)



b)

Figure 27 Mesures gravimétriques pour E0 vieilli a) à 35°C et b) à 50°C

La valeur d'humidité ambiante n'a cependant aucune influence sur la cinétique d'absorption d'eau au sein de ces polymères puisque nous remarquons qu'à une même température le coefficient de diffusion est constant quel que soit le degré d'humidité. Ainsi pour les vieillissements à 35°C nous obtenons une valeur de D de $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ que ce soit dans l'eau distillée ou à 50% HR. De la même manière une même valeur est obtenue à 50°C après immersion dans l'eau distillée ou à 75% HR : $D = 3,7 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$.

La même analyse peut être faite dans le cas de F0, les courbes pour les échantillons vieillis à 35°C et à 50°C sont visibles sur la **Figure 28**.

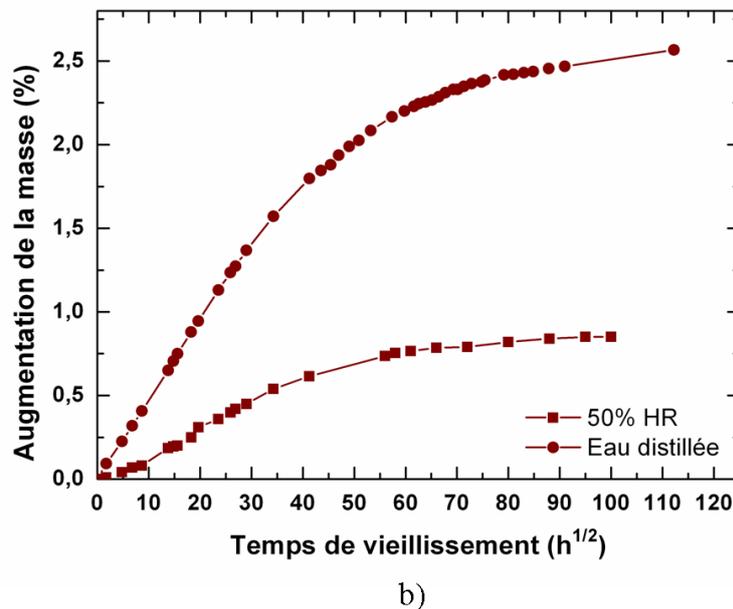
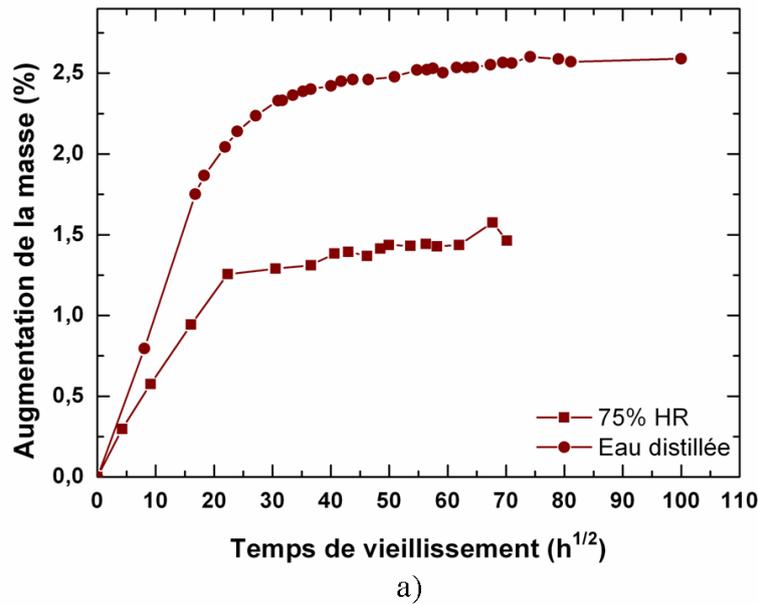


Figure 28 Mesures gravimétriques pour F0 vieilli a) à 35°C et b) à 50°C

Nous pouvons faire les mêmes remarques que dans le cas de E0. En effet, quelle que soit la température de vieillissement, pour les vieillissements en immersion dans l'eau distillée on obtient une absorption d'eau finale de 2,50%, à 50% HR on obtient 0,80% et à 75% HR 1,46%. Les coefficients de diffusion ne sont en revanche pas influencés par le degré d'humidité imposé comme c'était le cas pour E0. Ainsi à 35°C la valeur de D est de $2,7 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ et de $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ à 50°C.

En résumé, le degré d'humidité imposé pendant le temps de vieillissement influe sur la quantité totale d'eau absorbée mais n'a pas d'influence sur la cinétique de diffusion des molécules d'eau.

I.4. Influence du rapport époxy/amine sur l'absorption d'eau

Des formulations de réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 ont aussi été réalisées en introduisant un excès de pré-polymère époxyde ou de durcisseur aminé. Le vieillissement de

ces formulations doit nous permettre d'étudier l'influence de l'excès de fonctions amine ou époxydes.

Dans un premier temps l'ensemble de ces échantillons ont été vieillis dans l'eau distillée à 35°C. Les résultats sont visibles sur la *Figure 29*.

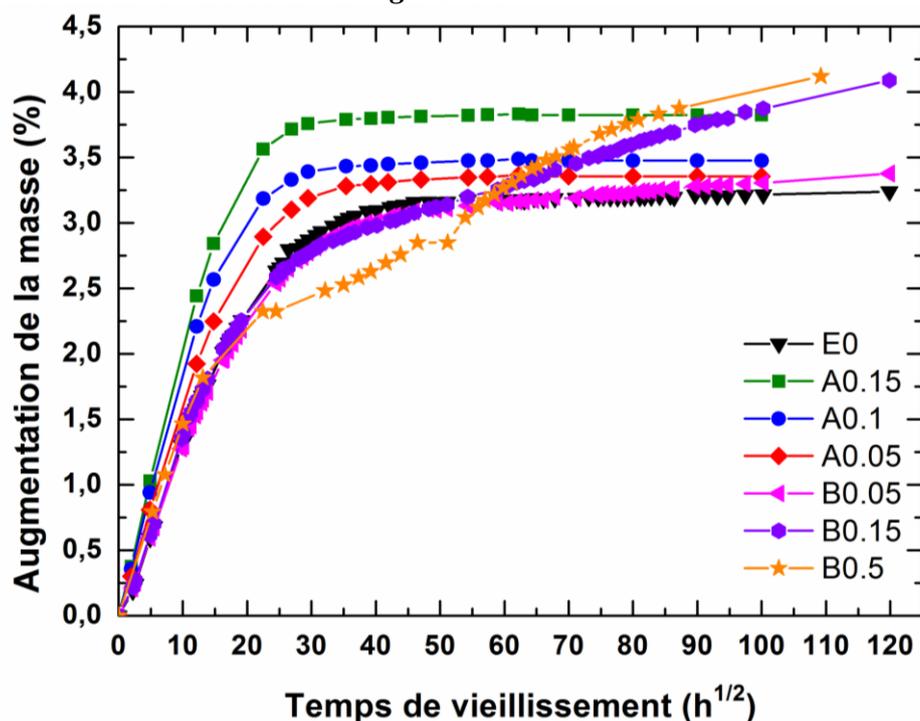


Figure 29 Mesures gravimétriques pour les résines polyépoxydes vieillis dans l'eau distillée à 35°C

En utilisant le principe de superposition temps-température nous avons déterminé les coefficients C_1 et C_2 de chaque réseau polyépoxyde avant vieillissement en prenant comme température de référence la température de transition vitreuse. Les valeurs obtenues sont résumées dans le *Tableau 11*. Le calcul des coefficients nous permet d'en déduire la fraction de volume libre pour chaque formulation.

Tableau 11 Coefficients WLF des réseaux polyépoxydes

Formulation	C_1	C_2	Fraction de volume libre (%)
A0.15	8,0	26,8	5,4
A0.1	8,4	28,9	5,2
A0.05	9,0	34,1	4,8
E0	9,9	36,1	4,4
B0.05	9,6	35,1	4,5
B0.15	9,0	35,5	4,8
B0.5	6,3	23,4	6,9

Les formulations A0.05, A0.1, A0.15 et E0 présentent dans les premiers temps de vieillissement une absorption d'eau linéaire constante jusqu'à atteindre un palier de saturation. La quantité totale d'eau absorbée varie suivant la formulation et plus particulièrement suivant la quantité de durcisseur introduite en excès. On remarque ainsi que le réseau présentant le plus fort excès en fonction amine, en l'occurrence A0.15, possède la quantité d'eau et le coefficient de diffusion les plus importants (respectivement 3,82% et $2,2 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$) tandis que la formulation E0 (ratio époxy/amine égal à 1) présente les valeurs les plus faibles (respectivement 3,20% et $1,2 \cdot 10^{-12}$). Dans le cas présent l'introduction d'un

excès de durcisseur va mener à une augmentation de l'hydrophilie de la résine ainsi qu'une augmentation du volume libre [91] comme nous pouvons le voir dans le **Tableau 11**. Cela explique l'augmentation de D ainsi que de la quantité totale d'eau absorbée pour les formulations A0.15, A0.1 et A0.05 par rapport à la formulation de référence E0. La variation du coefficient de diffusion est majoritairement influencée par l'hydrophilie.

Les formulations avec un excès de pré-polymère époxyde présentent quant à elles un comportement déviant par rapport aux autres réseaux et notamment à la formulation de référence E0. On observe ainsi une absorption continue et linéaire dans les premiers temps de vieillissement suivi d'une rupture de pente et d'une augmentation continue de la masse sans atteindre de palier de saturation sur la durée de vieillissement étudiée. La déviation observée par rapport à E0 est accentuée lorsque l'on augmente la quantité de pré-polymère époxyde introduite en excès.

Pour mieux comprendre ces résultats, dans ces mêmes conditions de vieillissement des mesures de gonflement ont été réalisées. Les résultats sont visibles sur la **Figure 30**.

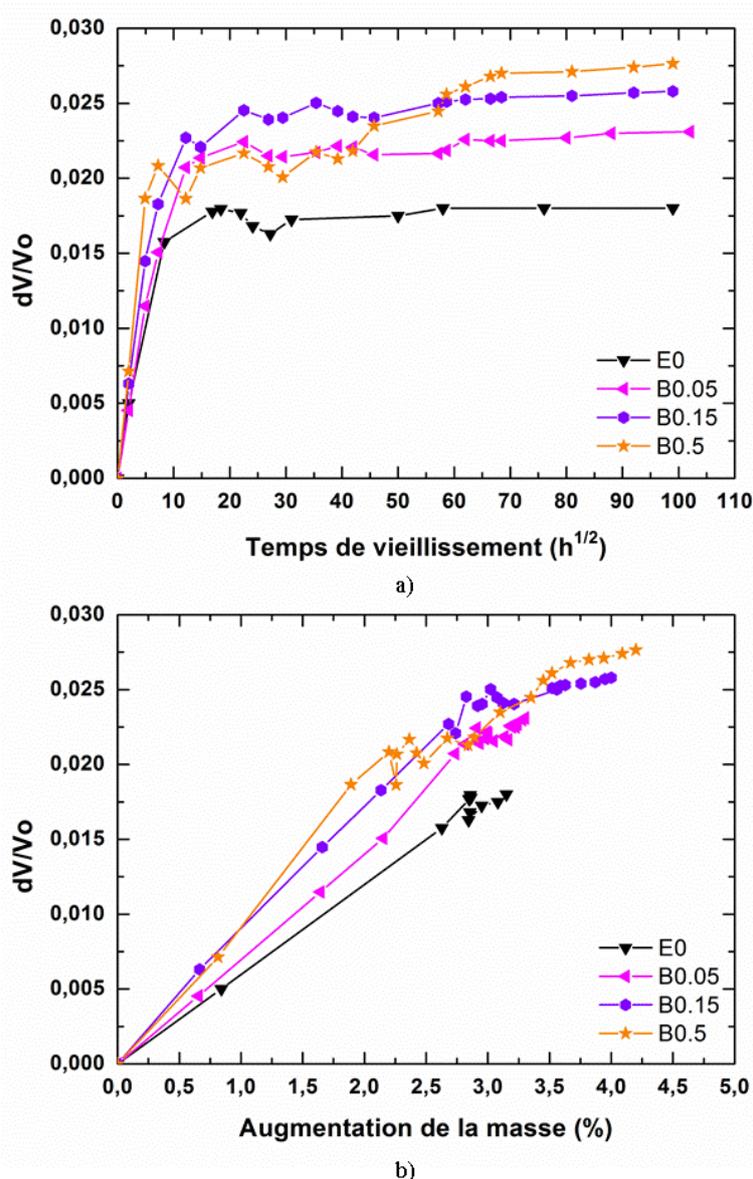


Figure 30 Gonflement des réseaux polyépoxydes immergés dans l'eau distillée à 35°C a) en fonction du temps de vieillissement b) en fonction de l'augmentation de la masse. Les pointillés représentent la tendance obtenue pour les formulations avec excès de fonctions époxydes

Dans le cas de E0 on remarque qu'il existe une relation linéaire entre l'absorption en eau et le gonflement du réseau. Pour les autres réseaux on s'éloigne de cette linéarité pour des longs temps de vieillissement. En effet, dans un premier temps il existe une proportionnalité entre les variations de volume et l'augmentation de la masse mais à partir d'une certaine durée de vieillissement une rupture de pente est observée menant à un gonflement plus faible malgré l'augmentation constante de la masse du réseau. Ces observations confirment le comportement particulier observé par gravimétrie pour les formulations B0.05, B0.15 et B0.5. Ces résultats nous laissent supposer que la variation de masse observée n'est pas uniquement due à l'absorption d'eau mais aussi à un autre phénomène intervenant au cours du vieillissement hygrothermique. Des analyses complémentaires doivent nous permettre d'expliquer ce comportement particulier.

Pour confirmer les résultats obtenus dans ces conditions nous avons choisi de faire vieillir les échantillons avec un excès de fonctions époxydes à 35°C et 50%HR. Les résultats sont visibles sur la **Figure 31**.

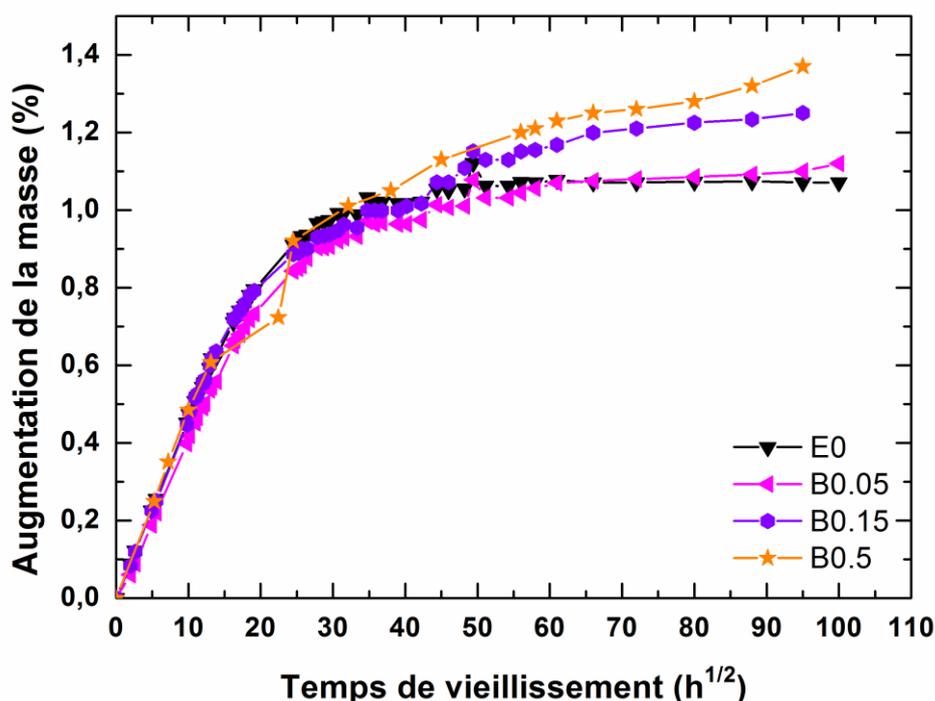
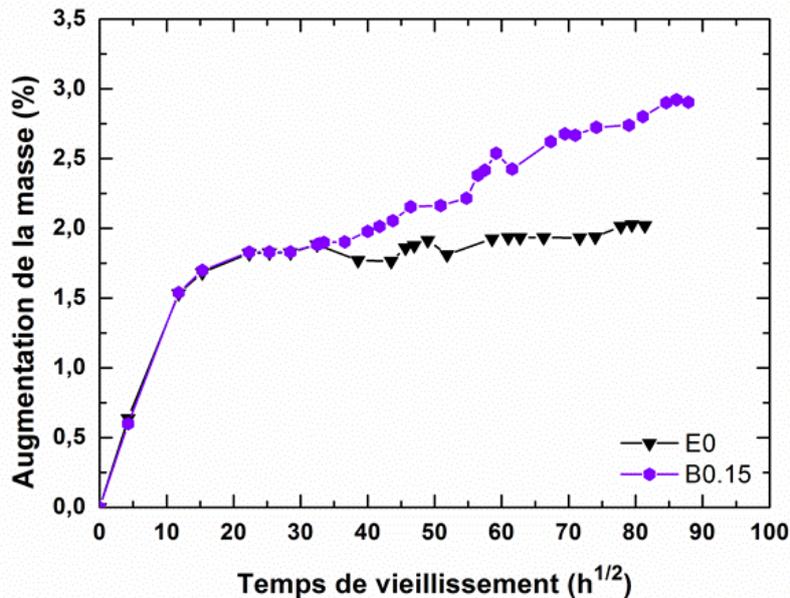


Figure 31 Mesures gravimétriques pour les réseaux polyépoxydes vieillis à 35°C et à 50% HR

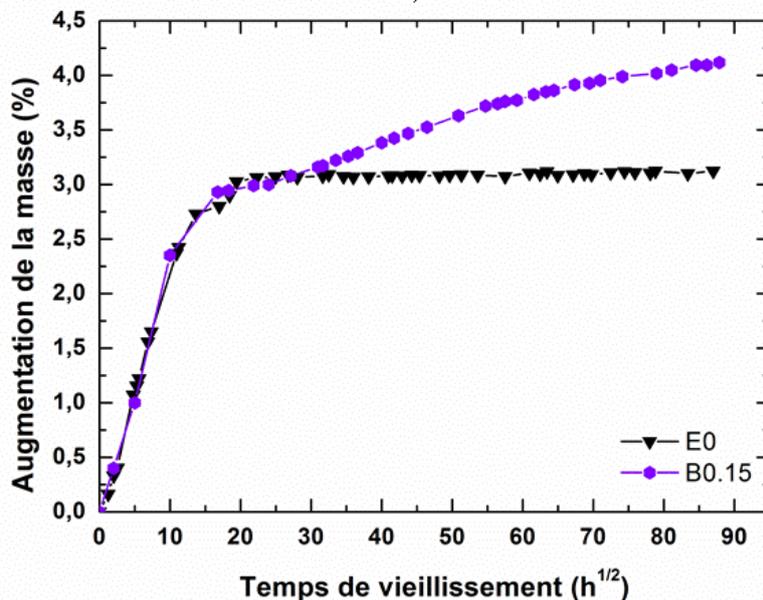
Dans ces conditions de vieillissement le même comportement déviant est observé pour B0.05, B0.15 et B0.5 par rapport à E0.

Afin d'observer l'influence de la température sur l'absorption de ces formulations nous avons choisi de faire vieillir à 50°C des échantillons de B0.15. A cette température nous avons choisi de tester deux environnements de vieillissement : dans l'eau distillée et à 75% HR. Les résultats obtenus par les mesures gravimétriques sont visibles sur la **Figure 32**.

Ces résultats confirment les résultats obtenus à 35°C puisqu'on retrouve une absorption continue en eau au-delà de la valeur obtenue pour la saturation en eau de E0. Une différence en termes de cinétique est tout de même observée puisqu'à cette température la cinétique d'augmentation de la masse est plus rapide qu'à 35°C. Le phénomène se produisant en cours de vieillissement est donc activé thermiquement.



a)



b)

Figure 32 Mesures gravimétriques pour les résines polyépoxydes E0 et B0.15 vieilles à 50°C a) à 75% HR et b) dans l'eau distillée

Comme nous pouvons le voir dans le **Tableau 11** (p.72), l'introduction d'un excès de pré-polymère époxyde entraîne une faible variation du volume libre par rapport à E0 (excepté pour B0.5 qui présente un excès très important de pré-polymère et donc un degré de réticulation bien plus faible) se traduisant par un comportement similaire à cette référence dans les premiers temps de vieillissement. La déviation observée sur des temps de vieillissement plus long résulte, d'après les mesures réalisées, d'une modification du réseau induite par le vieillissement hygrothermique.

A partir de simples mesures gravimétriques il n'est pas possible de conclure sur l'origine de la prise de masse supplémentaire induite par la présence de fonctions époxydes en excès. Plusieurs hypothèses peuvent tout de même être avancées à partir de travaux réalisés par le passé:

- un processus lent de relaxation du réseau [71], [72],

- une diffusion de l'eau dans des micro-vides induits par gonflement au cours du vieillissement hygrothermique [81], [50], [83],
- des réactions de réticulation secondaires intervenant au cours du vieillissement [86], [94],
- des réactions d'hydrolyse des fonctions époxydes [33].
- des réactions d'éthérification [20]

Des analyses complémentaires doivent nous permettre de définir la ou les modifications intervenant en cours de vieillissement responsables de ce comportement.

Nous remarquons ici que le non-respect des conditions stœchiométriques entraîne une augmentation non négligeable de l'absorption en eau et de la cinétique de diffusion des molécules. De plus l'incorporation d'un excès de pré-polymère époxyde mène à un comportement déviant par rapport à une diffusion classique décrite par les lois de Fick. Des modifications se produisent au cours du vieillissement mais ne sont pas identifiables à ce stade de notre démonstration.

I.5. Modélisation de la diffusion d'eau

L'absorption en eau des réseaux polyépoxydes dans les différentes conditions de vieillissement peut être modélisée. Nous avons choisi d'appliquer le modèle le plus couramment utilisé : le modèle de Fick.

Pour les formulations E0, F0 et G0, les mesures gravimétriques nous montrent une absorption continue et linéaire dans les premiers temps de vieillissement jusqu'à atteindre un palier de saturation. Ceci suggère une bonne adéquation avec le modèle de Fick. Les résultats pour E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 50°C sont comparés avec ceux du modèle. Ils sont visibles sur la **Figure 33**.

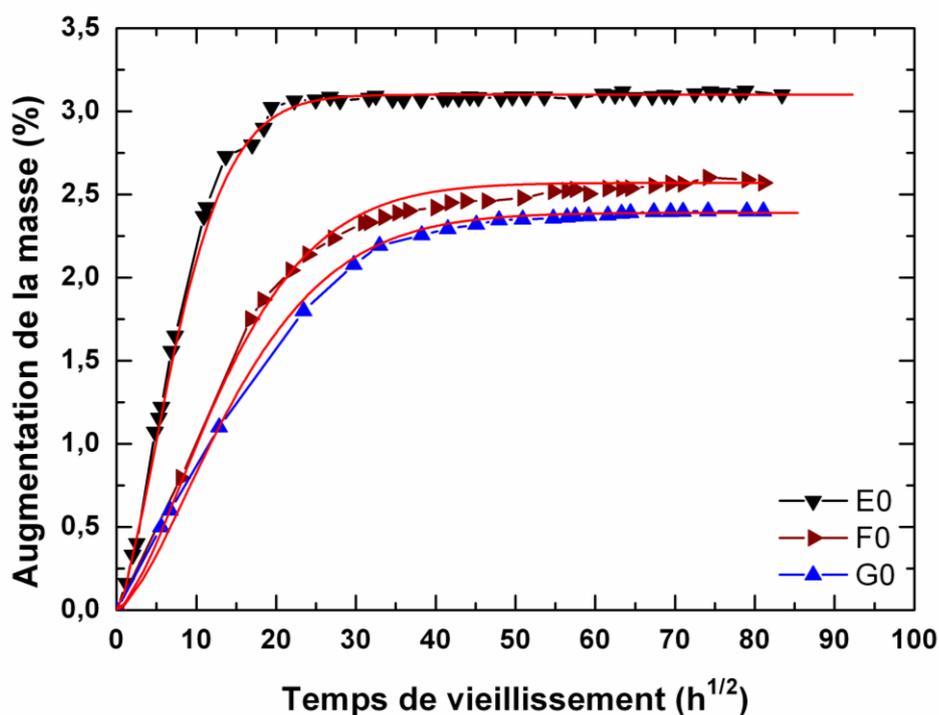


Figure 33 Comparaison entre les mesures gravimétriques et le modèle de Fick pour E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 50°C

Les résultats expérimentaux sont en bonne adéquation avec le modèle sélectionné. Il représente donc de manière satisfaisante l'absorption d'eau au sein des réseaux polyépoxydes. Néanmoins, nous savons que ce modèle ne prend pas en compte l'établissement d'interactions

entre les molécules d'eau et les groupements polaires. Cette approximation peut expliquer les légères déviations obtenues dans le cas de F0 notamment. Cette légère différence s'explique par le fait que l'introduction d'un durcisseur aminé de masse molaire plus faible par rapport à E0 (comportement Fickien parfait dans ce cas) (230 g.mol^{-1} pour Jeffamine D230 contre 400 g.mol^{-1} pour Jeffamine D400) mène à une quantité plus importante de fonctions hydroxyles par unité de volume au sein du matériau. Ces fonctions sont capables d'établir des liaisons faibles avec les molécules d'eau entraînant donc la formation d'eau liée. Le réseau F0 possède alors théoriquement une quantité d'eau liée plus importante qu'E0. Ces interactions n'étant pas prises en compte par le modèle de Fick, des différences apparaissent donc avec les valeurs obtenues par les mesures gravimétriques.

Des modélisations réalisées dans chaque condition pour E0 nous montrent que l'absorption de l'eau au sein de ce réseau suit un comportement Fickien quels que soient la température ou le degré d'humidité imposés. Ces résultats sont illustrés par la **Figure 34**.

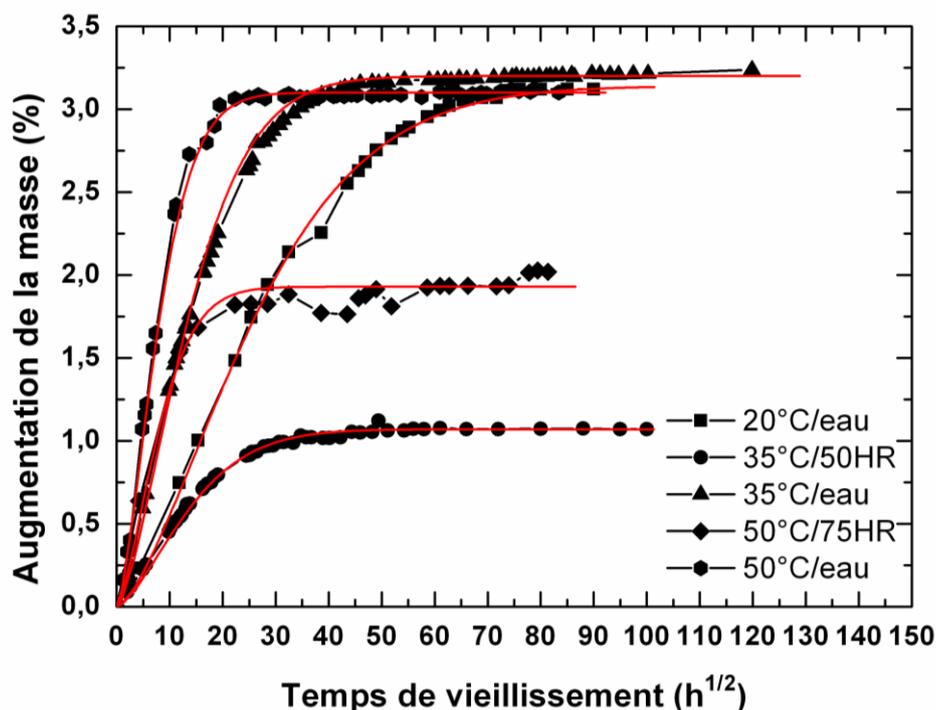


Figure 34 Comparaison entre les mesures gravimétriques et le modèle de Fick pour E0

Dans le cas des résines présentant un excès ou un défaut de pré-polymère époxyde nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux du modèle de Fick. Nous nous intéressons tout d'abord aux résultats obtenus pour le vieillissement dans l'eau distillée à 35°C. La **Figure 35** regroupe l'ensemble des modélisations réalisées.

La modélisation est conforme aux résultats expérimentaux pour les formulations A0.15, A0.1 et A0.05. Dans ces cas, la diffusion des molécules d'eau est conforme à la loi de Fick. En revanche pour les formulations B0.05, B0.15 et B0.5 présentant un excès de pré-polymère époxyde le comportement diffère. La modélisation par la loi de Fick n'est alors plus possible. L'introduction d'un excès de durcisseur aminé ne modifie donc pas le mode de diffusion des molécules d'eau au sein des réseaux. Cela affecte uniquement l'hydrophilie et la fraction de volume libre disponible. On observe alors simplement une augmentation du coefficient de diffusion et la quantité totale d'eau absorbée tout en suivant un comportement proche de celui décrit par le modèle de Fick.

Pour les formulations avec un excès de pré polymère époxyde le comportement est sensiblement différent puisque la prise en eau constante tout au long du vieillissement

entraîne de grandes différences par rapport au modèle de Fick. Les changements induits au cours des vieillissements hygrothermiques sont à l'origine de ces déviations.

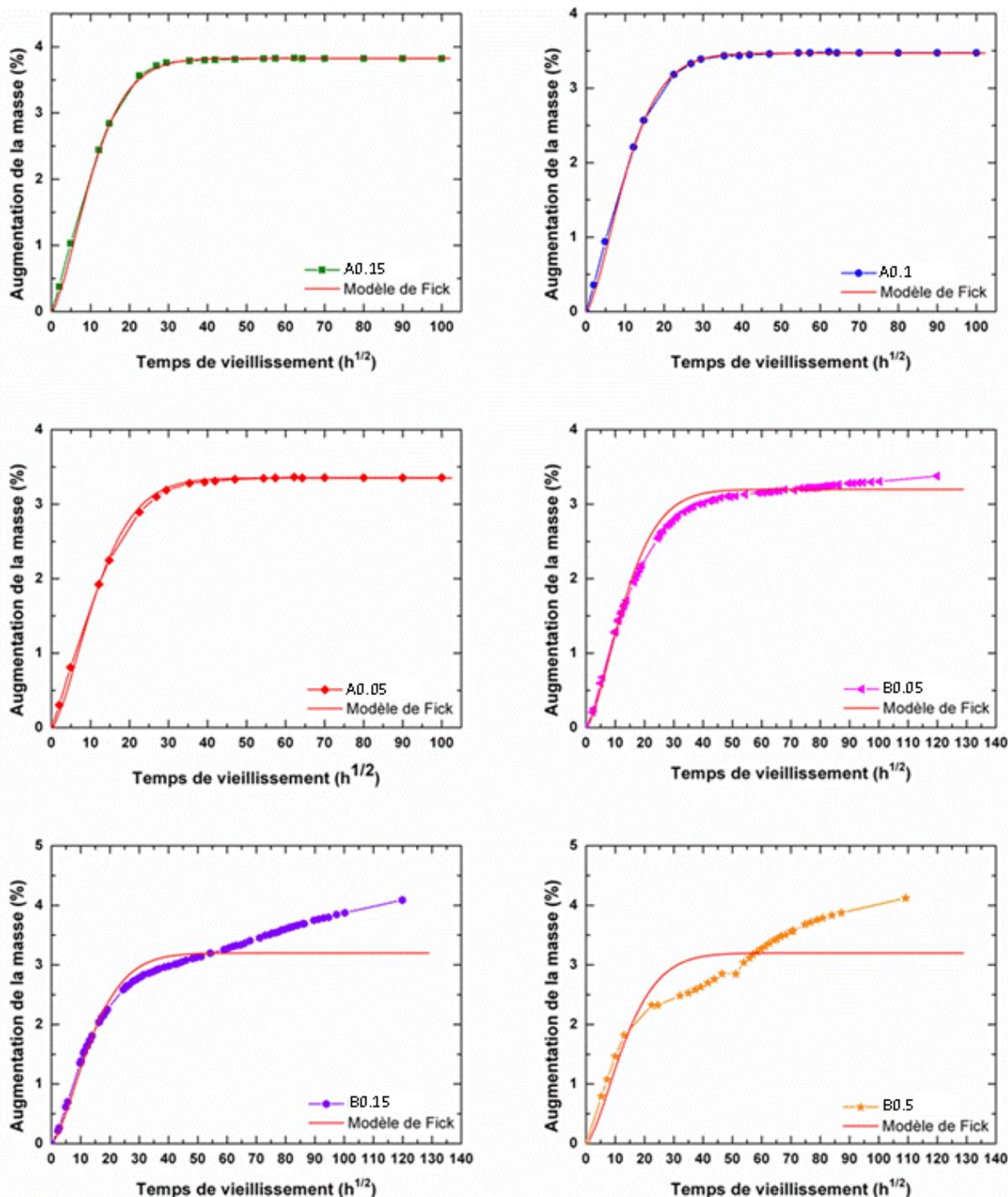


Figure 35 Modélisation par la loi de Fick de l'absorption d'eau des formulations A0.15, A0.1, A0.05, B0.05, B0.15 et B0.5 vieilles dans l'eau distillée à 35°C

Ces résultats sont confirmés dans le cas du vieillissement à 35°C et 50% HR avec une déviation importante par rapport au comportement Fickien pour les réseaux B0.05, B0.15 et B0.5. Les résultats sont visibles sur la **Figure 36**.

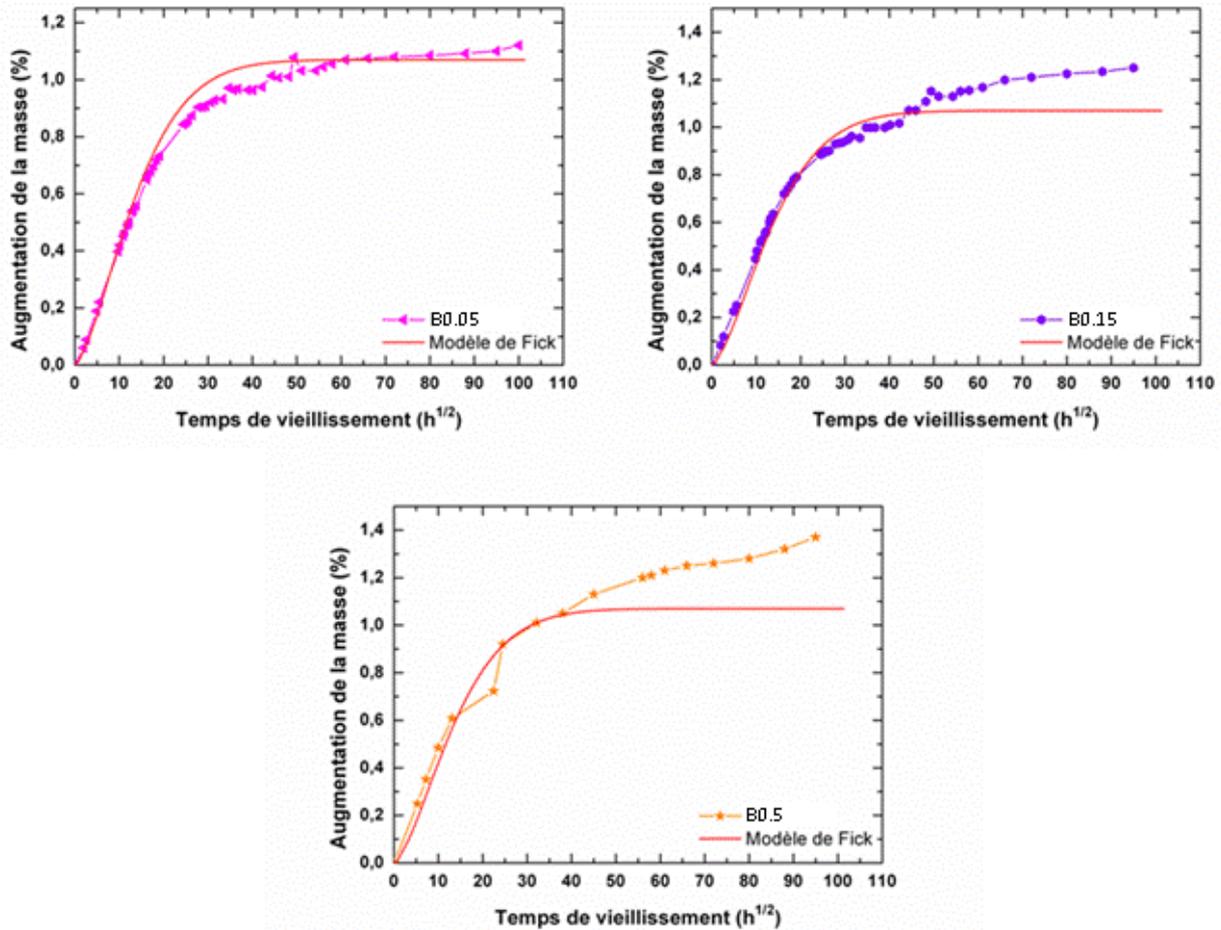


Figure 36 Modélisation par la loi de Fick de l'absorption d'eau des formulations B0.05, B0.15 et B0.5 vieilles à 50%HR et à 35°C

Les résultats sont identiques dans le cas du vieillissement de la formulation B0.15 vieilli à 50°C dans l'eau distillée et à 75% HR comme nous pouvons le voir sur la **Figure 37**.

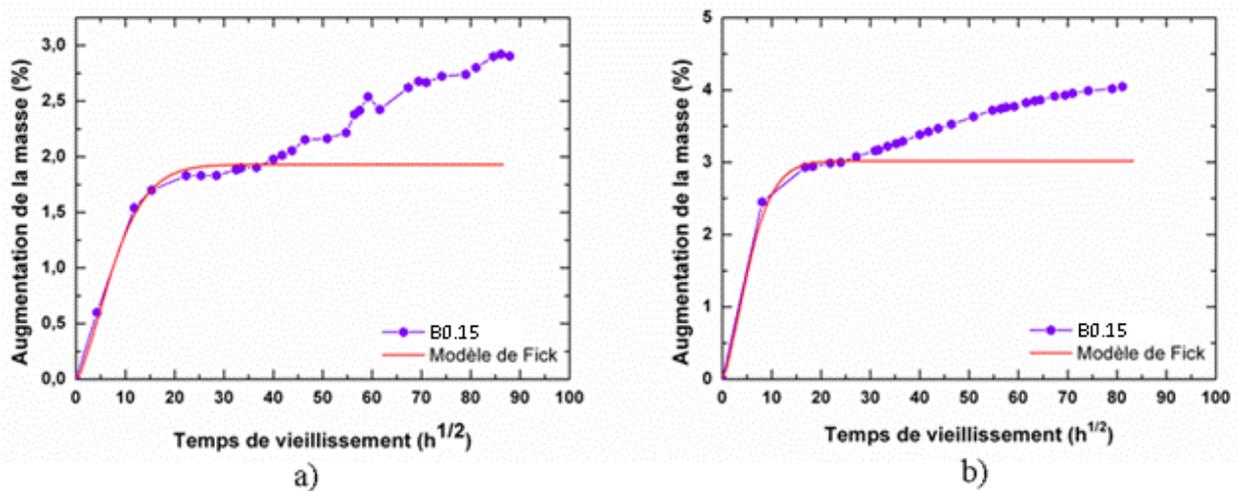


Figure 37 Modélisation par la loi de Fick de l'absorption d'eau de B0.15 vieilli à 50°C a) à 75% HR et b) dans l'eau distillée

En résumé, l'introduction d'un excès d'époxyde ou d'amine entraîne des modifications d'absorption d'eau. Comme nous l'avons vu précédemment, un excès de durcisseur entraîne une augmentation du coefficient de diffusion des molécules d'eau ainsi que de la quantité totale d'eau absorbée. Cette observation est due à une augmentation du volume libre au sein

de la résine ainsi que de l'hydrophilie globale de la résine. Le comportement reste tout de même conforme au modèle de Fick.

Pour les cas B0.05, B0.15 et B0.5 on observe un comportement déviant par rapport au modèle de Fick avec un processus à deux phases. La première phase est une diffusion Fickienne classique qui est suivie d'une seconde phase au cours de laquelle un gain de masse supplémentaire est observé. L'origine de cette déviation n'est pas identifiable par ces simples mesures. Des analyses complémentaires doivent nous permettre de déterminer l'origine de cette déviation.

Ces premières analyses nous ont permis de cerner l'influence de plusieurs paramètres sur l'absorption en eau des résines polyépoxydes :

- *Le choix du durcisseur aminé influe sur la fraction de volume libre et l'hydrophilie du réseau entraînant des variations du coefficient de diffusion et de la quantité totale d'eau absorbée*
- *La température à laquelle s'effectue le vieillissement influe sur la mobilité des molécules d'eau. Une augmentation de cette température entraîne une augmentation du coefficient de diffusion.*
- *Le degré d'humidité relative joue sur la quantité d'eau diffusant au sein de la matrice époxyde. Ainsi une augmentation de cette valeur entraîne une hausse de la quantité d'eau absorbée.*
- *Le ratio époxy/amine a également une importance primordiale. Ainsi l'incorporation d'un excès de durcisseur ou de pré-polymère époxyde entraîne une augmentation à la fois du coefficient de diffusion et la quantité totale d'eau absorbée. Pour les formulations avec un excès de durcisseur ces changements sont dus à des variations d'hydrophilie et de fractions de volume libre. En revanche pour les réseaux avec un excès de fonctions époxydes des modifications intervenant en cours de vieillissement sont responsables de ces déviations mais ne sont pas identifiables par ces mesures.*

Il est à noter que les formulations n'étant pas constituées de fonctions époxydes en excès présentent un comportement Fickien avec une croissance linéaire de la quantité d'eau jusqu'à atteindre un palier de saturation. Au contraire les réseaux polyépoxydes possédant des fonctions époxydes n'ayant pas réagi avant vieillissement présentent une déviation importante pour des longs temps de vieillissement.

II. Mise en évidence des effets du vieillissement hygrothermique des réseaux polyépoxydes

L'exposition à un environnement humide de résines polyépoxydes induit des effets sur leurs propriétés. Dans cette partie nous avons donc cherché à évaluer les conséquences dues au vieillissement de ces adhésifs par différentes techniques de caractérisation telles que les analyses par DSC, DMA, IR ainsi que des tests de traction et de ténacité.

II.1. Evolution de la température de transition vitreuse

Au cours des différents vieillissements effectués, des mesures de températures de transition par DSC et DMA sont réalisées régulièrement sur l'ensemble des réseaux époxydes. On obtient ainsi un suivi de l'évolution de ces températures au cours des vieillissements.

Dans chaque condition de vieillissement la plastification des réseaux par les molécules d'eau est visible. La diminution de la Tg associée est dépendante du degré d'humidité et de la

température de vieillissement. Le **Tableau 12** résume les températures de transition vitreuse des différentes formulations avant vieillissement et après saturation en eau dans les différentes conditions de vieillissement.

Tableau 12 Températures de transition vitreuse avant vieillissement et après saturation en eau obtenues par DSC

Formulation	50°C/eau distillée		50°C/75% HR		35°C/eau distillée		35°C/50% HR		20°C/eau distillée		
	T _{g0}	T _{g∞}	T _{g0}	T _{g∞}	T _{g0}	T _{g∞}	T _{gd}	T _{g0}	T _{g∞}	T _{g0}	T _{g∞}
A0.15	-	-	-	-	34	20	34	-	-	-	-
A0.1	-	-	-	-	39	27	38	-	-	-	-
A0.05	-	-	-	-	40	29	40	-	-	-	-
E0	46	34	46	38	46	34	47	46	41	46	34
B0.05	-	-	-	-	45	35	46	45	40	-	-
B0.15	41	33	-	-	41	33	45	41	40	-	-
B0.5	-	-	-	-	29	40	47	29	30	-	-
F0	87	75	87	76	87	75	87	87	77	-	-
G0	93	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-

T_{g0}, T_{g∞} et T_{gd} représentent respectivement la température de transition vitreuse avant vieillissement, après saturation en eau et après séchage. Les valeurs sont données en °C.

Plusieurs modèles existent pour prédire l'évolution de la température de transition vitreuse. Parmi ceux-ci on trouve notamment l'équation de Fox [157] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_p}{T_{g_p}} + \frac{m_w}{T_{g_w}}$$

T_{g_w} peut être calculé à partir de cette équation où m_i est la fraction massique et p et w désignent respectivement le polymère et l'eau. Cette relation est applicable lorsque l'eau est distribuée de manière uniforme dans le réseau à l'équilibre. Les valeurs calculées de T_{g_w} pour les différentes résines (hors B0.05, B0.15 et B0.5) sont comprises entre 140 et 151 K. Ces calculs sont en bonne adéquation avec les données physiques [158], [159]. L'effet de plastification par les molécules d'eau est bien décrit pour l'équation de Fox pour les réseaux E0, F0 et G0.

Les données obtenues par DSC nous montrent que la température de transition vitreuse obtenue après vieillissement dépend principalement du degré d'humidité imposé et très peu de la température de vieillissement. Ainsi, par exemple, quelle que soit la température, la T_g finale de E0 vieilli en immersion dans l'eau distillée est d'environ 34°C. C'est donc majoritairement la quantité d'eau absorbée qui joue sur la perte de T_g obtenue.

Pour l'ensemble des formulations ne possédant pas de fonctions époxydes en excès (ratio époxy/amine inférieur ou égal à 1) la chute de T_g est très rapide mais n'est pas totalement proportionnelle à l'absorption d'eau comme nous pouvons le voir sur la **Figure 38**.

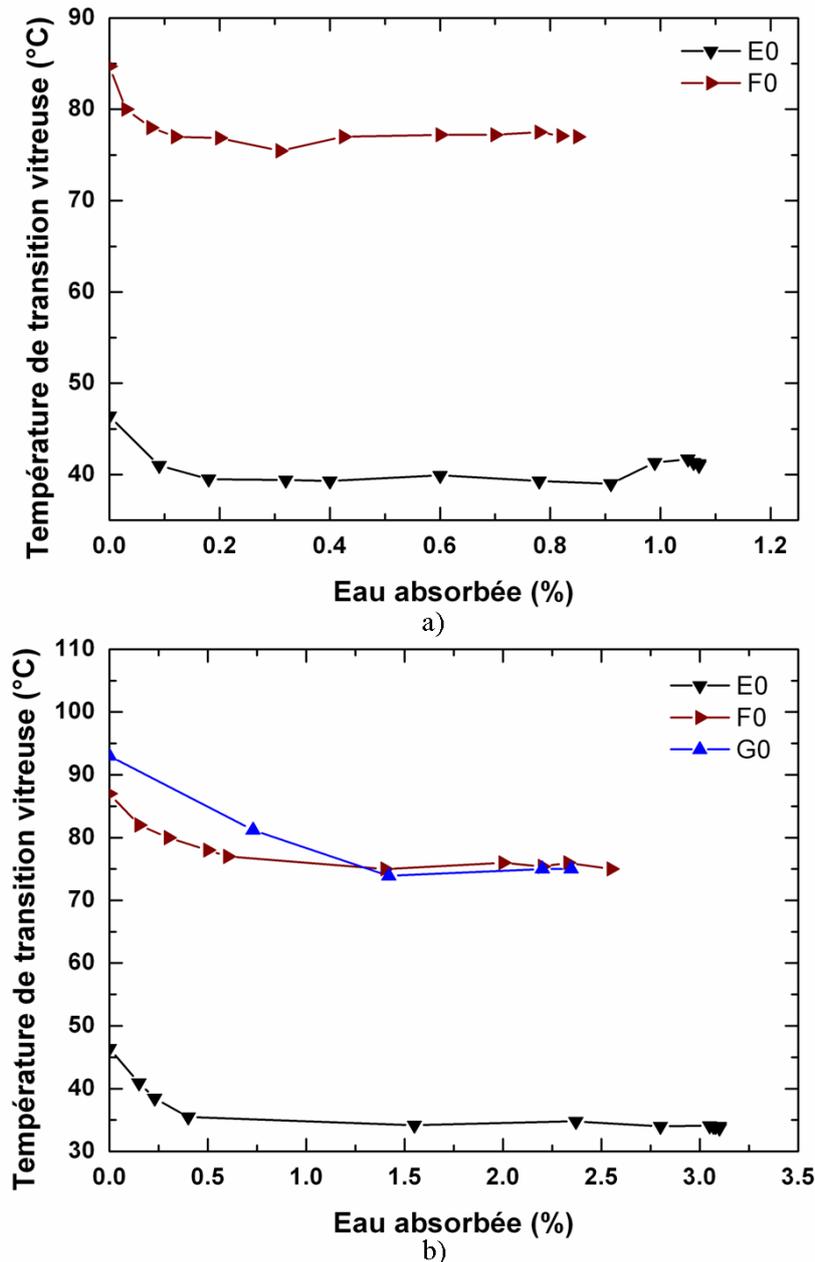


Figure 38 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'absorption en eau des réseaux époxydes vieillis a) à 35°C et 50%HR et b) dans l'eau distillée à 50°C

En effet, le minimum de la Tg est atteint avant la saturation en eau des réseaux. Cette valeur minimale est atteinte pour une prise en eau d'environ 1,50% pour les échantillons vieillis dans l'eau distillée et 0,40% pour ceux vieillis à 50% HR. Après ce stade les réseaux continuent à absorber de l'eau cependant la Tg reste stable ou augmente légèrement dans certains cas. Cette observation peut être expliquée par l'insertion de molécules d'eau dans des microcavités formées durant le vieillissement hygrothermique [81] et la formation de liaisons hydrogène multiples entre l'eau et les groupements polaires des résines [57].

Ainsi dans les premiers temps de vieillissement l'eau diffuse sous forme de molécules libres, accompagné par une diminution progressive du volume libre [160]. Une partie de ces molécules établissent parallèlement des liaisons hydrogène simples avec les groupements polaires des réseaux polyépoxydes. On parle alors de la formation de liaisons de type I.

Or, nous savons qu'initialement des interactions $\text{OH}_{\text{polymère}} \cdots \text{N}$ et $\text{OH}_{\text{polymère}} \cdots \text{OH}_{\text{polymère}}$ existent au sein des réseaux polyépoxydes comme le montre la **Figure 39**.

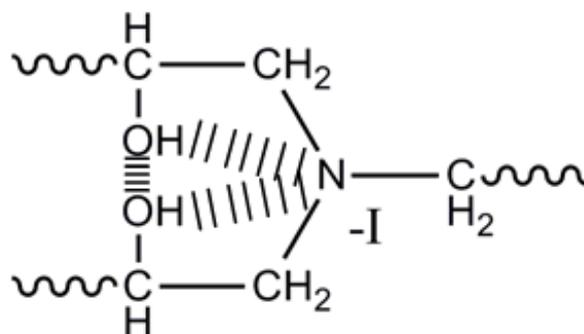


Figure 39 Interactions entre groupements polaires au sein du réseau polyépoxyde

Les molécules d'eau agissent donc comme des plastifiants en rompant les liaisons faibles entre les chaînes [57]. Ici l'effet inductif attracteur (-I) de l'azote mène à un renforcement des interactions $\text{OH}_{\text{polymère}} \cdots \text{N}$ et à un affaiblissement des liaisons $\text{OH}_{\text{polymère}} \cdots \text{OH}_{\text{polymère}}$. Ces dernières peuvent alors être rompues aisément par les molécules d'eau et former dans certains cas des liaisons $\text{OH}_{\text{polymère}} \cdots \text{OH}_{\text{eau}}$ (liaisons de type I). Cela entraîne alors une diminution de la température de transition vitreuse.

Dans un second temps, les molécules d'eau peuvent diffuser dans les microcavités induites par le gonflement au cours du vieillissement [79]. Ce phénomène est provoqué par la tendance des molécules d'eau à s'associer sous forme d'agrégats, ces molécules n'ont alors pas d'influence sur la Tg. Parallèlement, des liaisons hydrogènes multiples (on parle d'interactions de type II) vont se former entre l'eau et les groupes polaires des résines. Ces complexes à liaisons multiples ne contribuent pas à la plastification et créent des liaisons entre les chaînes. Cela mène à une stabilisation de la température de transition vitreuse et peut être à l'origine d'une légère augmentation de cette température pour des temps de vieillissement importants [57].

On observe ainsi une diminution rapide de la température de transition vitreuse dans les premiers temps de vieillissement suivi d'une stabilisation avant la saturation en eau de la résine. Une légère augmentation est même observée dans certains cas. Ce même comportement est obtenu quelles que soient les conditions de vieillissement.

La température de vieillissement n'a pas d'effet sur la Tg à saturation de l'adhésif mais nous pouvons remarquer que la cinétique de diminution de cette température est affectée par ce facteur. En effet, même si le minimum de la Tg est identique après vieillissement dans l'eau distillée à 50°C ou à 35°C pour E0, cette valeur plateau est atteinte plus rapidement lorsqu'on augmente la température de vieillissement comme nous pouvons le voir sur la **Figure 40**.

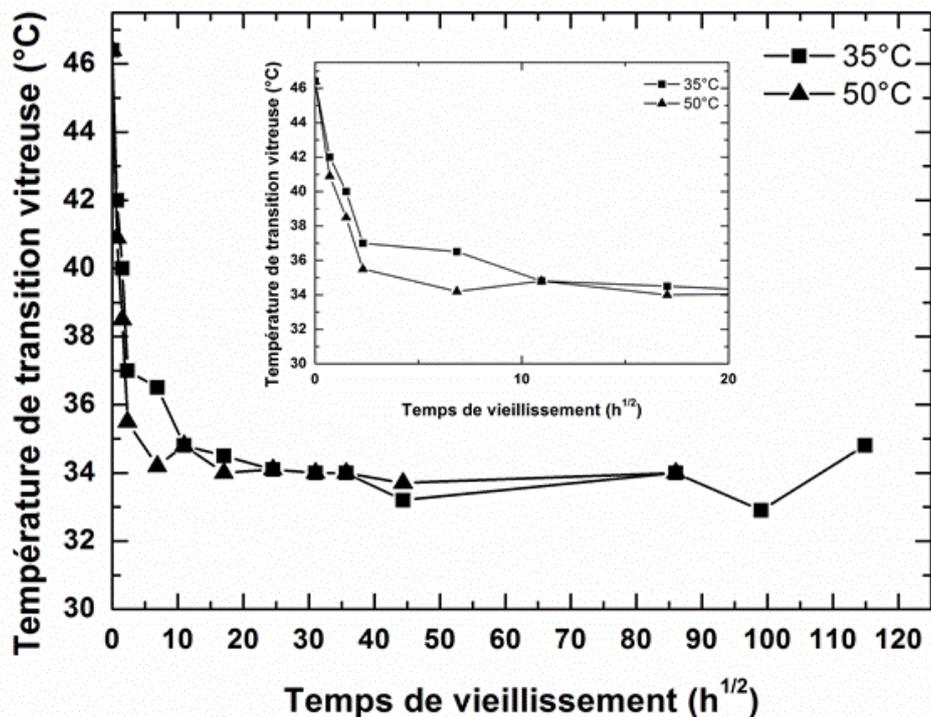


Figure 40 Evolution de la température transition vitreuse de E0 immergé dans l'eau distillée à 35°C et 50°C

Nous avons effectivement vu précédemment que le transport de l'eau au sein des réseaux polyépoxydes est accéléré avec la température. On obtient ainsi une augmentation de la mobilité de l'eau qui diffuse plus rapidement et entraîne donc une diminution plus rapide de la Tg.

D'autres remarques peuvent être faites pour le réseau E0 vieilli dans l'eau distillée à 35°C. En effet, dans ce cas, la Tg initiale de E0 est supérieure à la température de vieillissement mais devient inférieure après quelques jours d'immersion comme nous pouvons le voir sur la **Figure 41**.

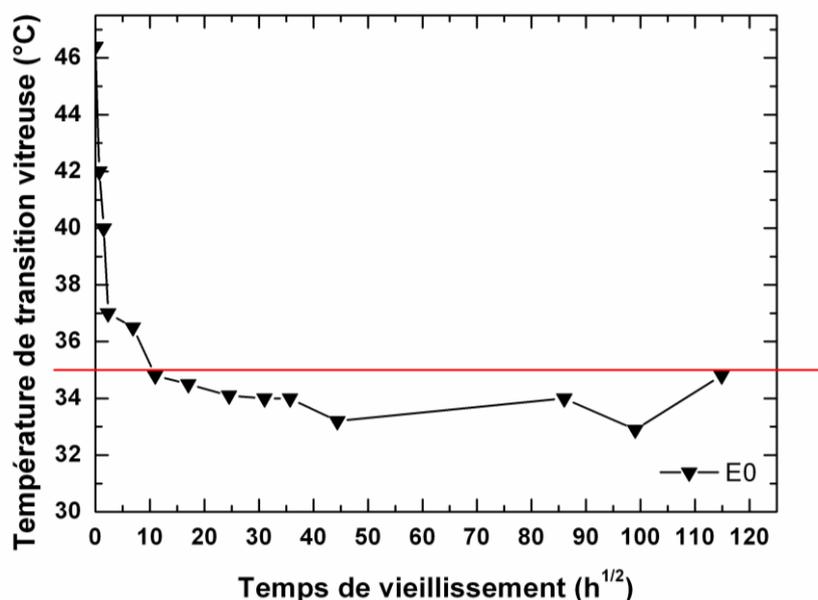


Figure 41 Evolution de la température de transition vitreuse de E0 immergé dans l'eau distillée à 35°C

Par conséquent durant le vieillissement hygrothermique un changement d'état se produit, le réseau passant d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Des travaux précédents ont montré que ce changement pouvait mener à une modification de la capacité d'absorption des réseaux [161]. Cependant dans notre cas aucune modification n'est observée. En effet le comportement reste identique à 50°C, à 35°C ou même 20°C (voir **Figure 25**) (p.68). L'état physique du réseau ne semble donc pas avoir d'influence sur la capacité d'absorption en eau pour les réseaux vieillis.

Des analyses par DMA sont également utilisées pour suivre l'évolution des températures de transition des réseaux. Les valeurs obtenues par DMA sont plus élevées que celles mesurées par DSC. En effet, il faut distinguer la T_g dynamique obtenue par DMA et la T_g dite statique obtenue par DSC. Par DSC, la T_g mesurée correspond à la température à partir de laquelle les segments moléculaires deviennent plus mobiles. En revanche, lors d'essais dynamiques, les valeurs de $\tan\delta(T)$ deviennent très sensible à la fréquence de la sollicitation dynamique, et lorsque cette fréquence est élevée, l'équilibre dynamique caoutchoutique du polymère peut se faire à une température largement supérieure à la T_g statique. Les variations de T_g observées au cours du vieillissement restent tout de même similaires et confirment les résultats obtenus par DSC.

Ces analyses nous permettent également de suivre l'évolution d'autres température de transition et notamment la transition β comprise généralement entre -70°C et -40°C pour les réseaux polyépoxydes [27]. Pour E0, cette transition est visible vers -50°C avant vieillissement. Des mesures effectuées après vieillissement montrent une évolution de cette température comme nous pouvons le remarquer sur la **Figure 42**. Après 1200h de vieillissement dans l'eau distillée à 35°C on remarque que la valeur de cette transition atteint environ -75°C. Cette transition est liée à la mobilité des fonctions hydroxyles qui est grandement dépendante des liaisons faibles formées entre les fonctions hydroxyles du réseau. La plastification du réseau par les molécules d'eau entraîne la rupture d'une partie de ces liaisons et affecte ainsi leur mobilité qui s'en trouve accrue. La transition β est donc affectée et décroît au fur et à mesure du vieillissement.

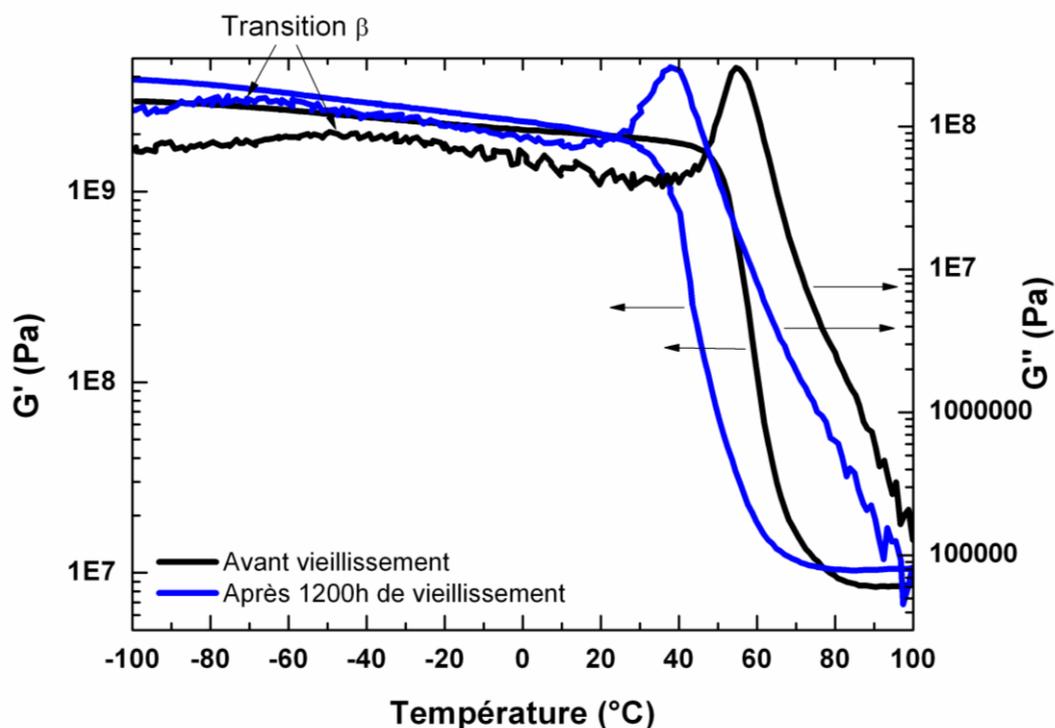


Figure 42 Analyses par DMA de E0 vieilli dans l'eau distillée à 35°C

Pour les réseaux polyépoxydes contenant un excès de durcisseur aminé (A0.05, A0.1 et A0.15) la chute de Tg est légèrement plus importante que celle observée pour E0 à cause de l'absorption en eau légèrement plus importante.

Par ailleurs, des différences importantes sont observées dans le cas des résines présentant un excès de pré-polymère époxyde. C'est plus particulièrement le cas pour B0.15 et B0.5 pour lesquelles une augmentation de Tg est observée pour des longs temps de vieillissement. Les résultats sont visibles sur la **Figure 43**.

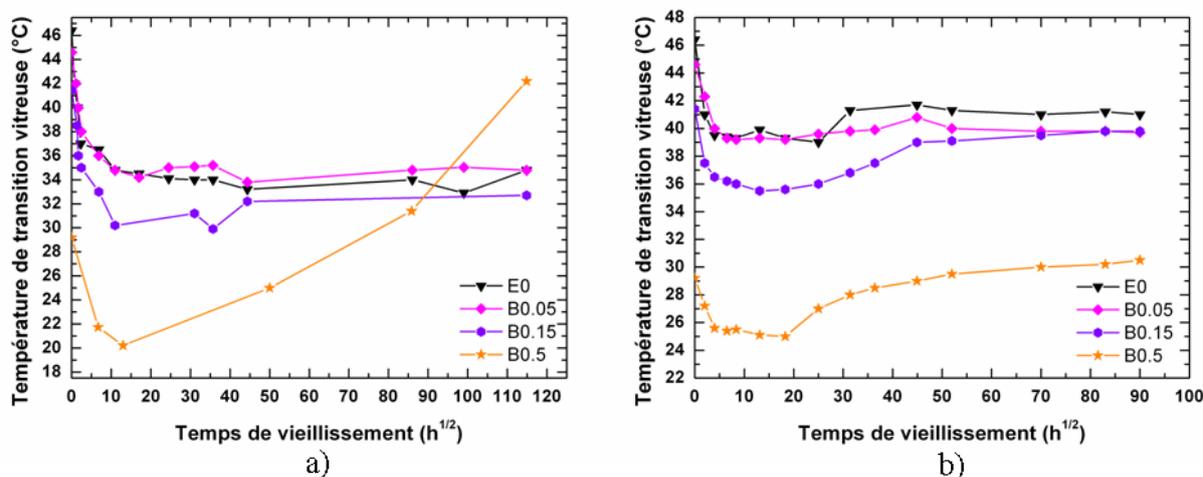


Figure 43 Evolution de la température de transition vitreuse de B0.05, B0.15 et B0.5 vieilliss a) dans l'eau distillée à 35°C et b) à 50%HR et 35°C

Dans le but d'expliquer cette augmentation nous avons réalisé un séchage des différentes formulations puis mesuré par DSC la température de transition vitreuse obtenue (voir Tg_a dans le **Tableau 12**) (p.81). Les résultats nous indiquent que pour E0, A0.15, A0.1, A0.05 et F0 la température de transition vitreuse initiale est recouverte et est même légèrement supérieure pour E0 ce qui indique que des réactions de réticulation secondaire se sont produites au cours du vieillissement. Ces réactions sont rendues possibles par l'augmentation de la mobilité des groupements réactifs et la hausse de la température qui augmente la cinétique de ces réactions. La plastification observée pour l'ensemble de ces formulations est en grande partie réversible avec une Tg recouverte après séchage.

Pour B0.05, B0.15 et B0.5 on obtient une Tg après séchage supérieure à la Tg initiale. Dans le cas de B0.5 la température de transition vitreuse finale est ainsi 18°C supérieure à la Tg initiale ce qui indique qu'une modification du réseau se produit au cours du vieillissement. Le même comportement est observé pour B0.15 et dans un degré moindre pour B0.05. Cette hausse de Tg peut être expliquée par des réactions chimiques intervenant au cours du vieillissement telles que la réticulation secondaire ou un réarrangement local des segments au sein du réseau [94]. Ce réarrangement peut mener à une augmentation de la mobilité accrue par la présence de molécules d'eau qui forment alors des liaisons hydrogènes multiples avec les groupements polaires du réseau. Des réactions de réticulation secondaire sont difficilement envisageables à cause de l'excès important de pré-polymère époxyde incorporé. On peut alors supposer que le phénomène observé est dû en partie à une densification du réseau induite par une modification des réseaux au cours du vieillissement mais aussi à la formation de liaisons inter-chaines et de liaisons de type II entre les molécules d'eau et les groupements polaires du réseau. Pour ces formulations on a alors une compétition entre la plastification du réseau par les molécules d'eau et les réactions chimiques et les liaisons hydrogène multiples formées au cours du vieillissement.

De plus, après séchage complet à 110°C nous remarquons également que la masse finale est supérieure à la masse initiale pour les formulations contenant un excès de pré polymère époxyde comme nous pouvons le voir dans le **Tableau 13**. On suppose ici que la réticulation

des résines est complète, ce qui n'engendre pas de réactions de réticulation secondaire au cours de cette étape.

Tableau 13 Masse finale des échantillons après séchage

Formulation	Gain de masse par rapport à la masse initiale (%)
E0	-0,50
B0.05	-0,31
B0.15	0,11
B0.5	0,48
F0	-0,49
G0	-0,43

Ces résultats nous indiquent qu'une réaction se produit au cours du vieillissement entraînant une augmentation globale de la masse de ces réseaux. Ces résultats nous laissent supposer qu'un mécanisme d'hydrolyse des fonctions époxydes n'ayant pas réagi se produit, les molécules d'eau entraînant l'ouverture des fonctions époxydes et la formation de diols. Ces réactions entraînent une augmentation de la masse molaire du réseau et peuvent expliquer les valeurs des masses des réseaux qui sont atteintes après désorption. Nous pouvons également supposer que la formation des liaisons hydrogène multiples entre les molécules d'eau et certains groupements des réseaux rend cette eau liée difficilement éliminable par séchage, ce qui peut également être à l'origine du résultat obtenu après séchage.

Dans le cas des réseaux présentant un excès de prépolymère époxyde on a alors la contribution de plusieurs phénomènes potentiels menant aux résultats observés ici : une hydrolyse des fonctions époxydes non consommées accompagnée par la formation de liaisons hydrogène multiples et une éventuelle densification des réseaux par réaction chimique.

Ainsi par ce suivi réalisé tout au long des vieillissements nous avons pu confirmer l'effet plastifiant des molécules d'eau dont la diffusion entraîne une diminution de la Tg au cours du vieillissement. La différence entre la Tg finale et la Tg initial ainsi que la cinétique de plastification sont dépendantes respectivement du degré d'humidité et de la température imposée.

Les résultats obtenus nous permettent de dégager un mécanisme de diffusion des molécules d'eau. Ainsi dans un premier temps il y a diffusion de molécules d'eau libres et la formation de liaisons de type I entre l'eau et les groupements polaire des réseaux. Puis dans un second temps il y a formation de liaisons de type II et diffusion d'eau dans les microcavités induite par vieillissement. Cela explique la diminution initiale de Tg observée suivie par une stabilisation avant d'atteindre la saturation en eau.

Les mesures effectuées par DMA démontrent que les autres températures de transition peuvent également être affectées à cause de la perturbation par les molécules d'eau des liaisons faibles établies entre les fonctions hydroxyles des adhésifs.

Enfin l'introduction d'un excès de durcisseur aminé ou de pré polymère époxyde a un effet sur la plastification. En effet, un excès de fonctions amine mène à une diminution de Tg plus importante à cause de l'absorption en eau plus conséquente. De plus, l'incorporation d'un excès de fonctions époxydes entraîne des modifications chimiques au cours du vieillissement telles que l'hydrolyse et une densification du réseau entraînant une augmentation importante de la Tg au cours du vieillissement.

Ces résultats montrent l'importance de respecter les conditions de stœchiométrie pour éviter la présence de fonctions résiduelles ayant la capacité de réagir, notamment les fonctions époxydes. Ceci est d'autant plus important pour une application industrielle.

II.2. Evolution de la structure chimique

Le vieillissement des réseaux polyépoxydes est également suivi par des analyses par infrarouge. En effet, l'exposition à un environnement humide peut entraîner une altération de la structure chimique provoquant alors des dégradations irréversibles.

Ainsi, dans un premier temps, tout au long du vieillissement des adhésifs, nous avons choisi de réaliser des analyses IRTF par ATR pour les échantillons placés en immersion dans l'eau distillée à 50°C. La température de vieillissement n'ayant pas d'influence sur la prise en eau des réseaux polyépoxydes étudiés nous avons choisi d'effectuer les analyses à une seule température. Les résultats pour E0, F0 et G0 à différents temps de vieillissement sont visibles sur la **Figure 44**.

Les spectres obtenus sont normalisés en prenant comme référence le pic à 1510 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des fonctions C=C des noyaux aromatiques. Les bandes caractéristiques observables sont résumées dans le **Tableau 14**.

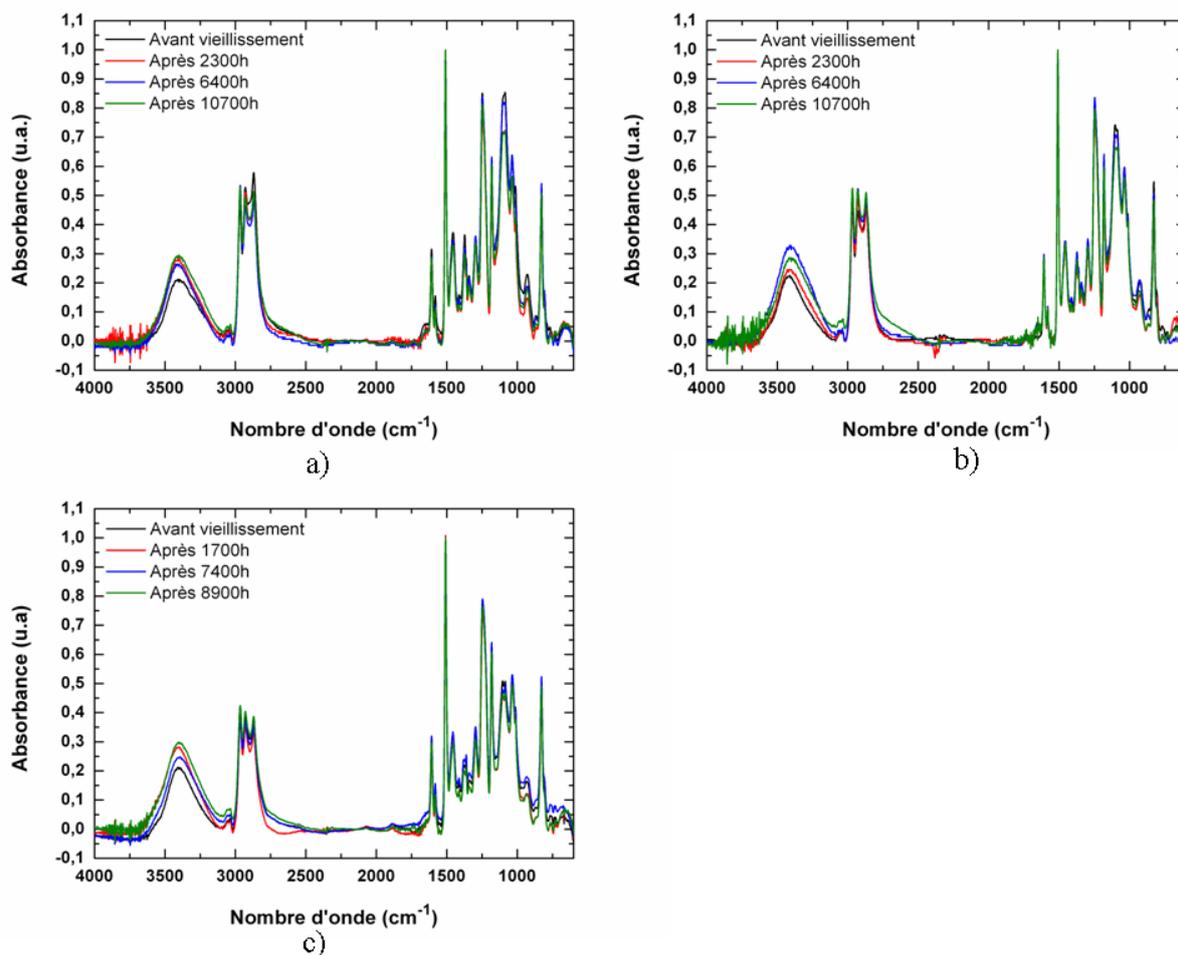


Figure 44 Analyses IR-ATR de a) E0, b) F0 et c) G0 vieillis dans l'eau distillée à 50°C

Tableau 14 Bandes caractéristiques observables en IR pour les réseaux polyépoxydes

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
830	γ (C-H) aromatique et γ (CH ₂) époxyde	1450	δ (CH) de CH ₂ et CH ₃
920	ν_{asym} du cycle oxirane	1510	ν (C=C) aromatique
1030	ν (C-C), ν (C-O-C) aromatique	1580	ν (C=C) aromatique
1085	ν (C-C), ν (C-O-C) aliphatique	1605	ν (C=C) aromatique
1180	ν (C-O) alcools secondaires	2870	ν (C-H) aliphatique
1245	ν (C-O) aromatique	2920	ν (C-H) aliphatique
1290	ν (C-O), ν (C-N)	2965	ν (C-H) aliphatique
1370	δ_{sym} (CH) gem-diméthyle	3400	ν (O-H)

Des résultats similaires sont observés pour l'ensemble des formulations. Peu de variations sont visibles en cours de vieillissement. Les variations d'intensité des pics sont faibles et ne peuvent pas être attribuées à une quelconque dégradation des réseaux au cours du vieillissement. En revanche nous pouvons remarquer une augmentation importante de l'absorbance de la bande vers 3400 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'élongation des fonctions – OH. Cette évolution est due à l'absorption d'eau tout au long du vieillissement, l'absorbance augmentant progressivement au cours du temps. Les vibrations des molécules d'eau et des fonctions alcools présentent au sein de la structure de la résine polyépoxyde entraîne la formation d'une bande complexe due à la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires.

Il est intéressant d'étudier plus en détail cette bande caractéristique. Des études précédentes ont démontré qu'il est possible d'y attribuer différentes contributions. Selon ces travaux [162], les liaisons hydrogène dans un réseau époxyde sont de plusieurs types (voir **Figure 45**), soit intra-segments I(OH----O_{ether}) et I(OH----N), soit intra-motif I(OH----OH), soit inter-segments E(OH----OH), E(OH----O_{ether}) et E(OH----N).

Le nombre d'onde attribuable à chaque type d'interactions est dépendant de la force des liaisons faible associées. Ainsi les liaisons inter-segments E(OH----OH) sont visibles vers 3400 cm⁻¹ contre 3250 cm⁻¹ pour les liaisons intra-segments I(OH----N). Perret déduit d'analyses IR de réseaux polyépoxydes avec DGEBA et DDM que les principales bandes après déconvolution entre 3600 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹ [163] sont attribuables à :

- des liaisons intra-segments I(OH---X) vers 3250-3300 cm⁻¹
- des liaisons inter-segments E(OH----X) vers 3400-3450 cm⁻¹
- des OH libres vers 3600 cm⁻¹

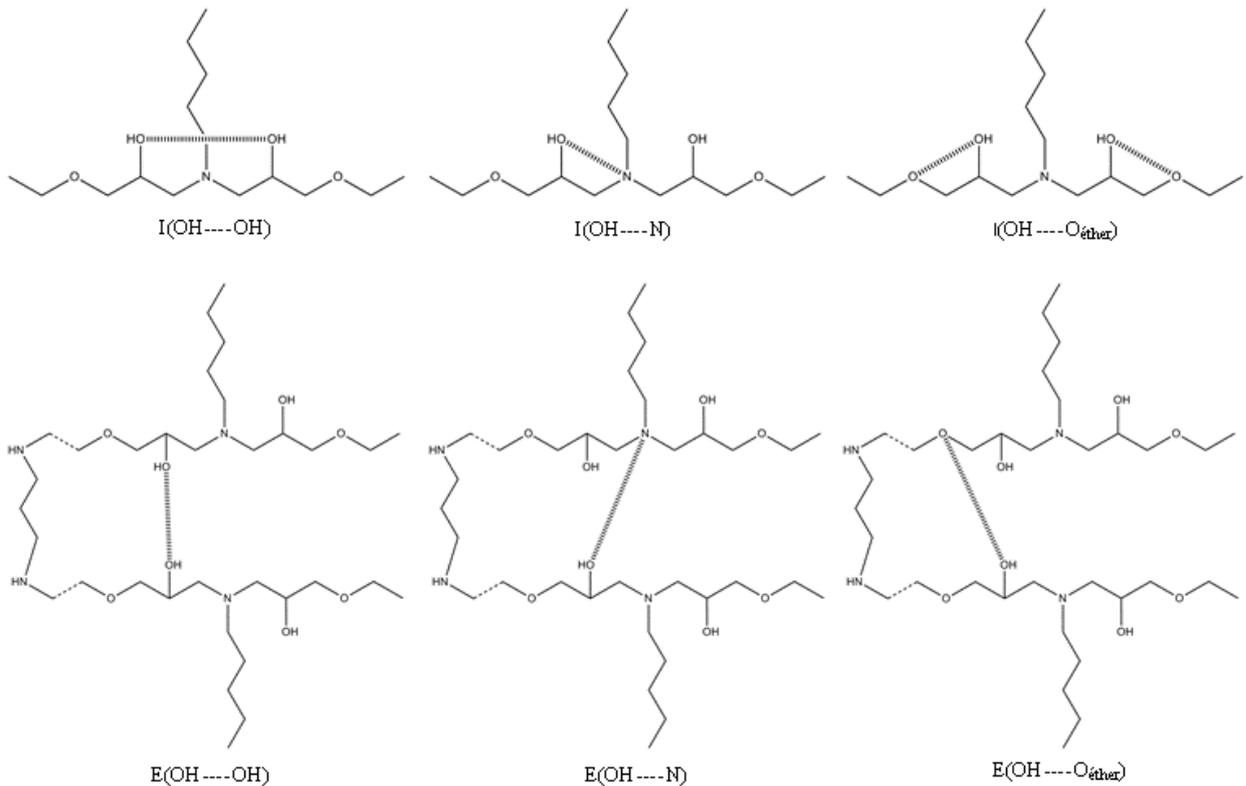


Figure 45 Liaisons hydrogène diverses formées au sein des réseaux polyépoxydes

Ces analyses sont également applicables à nos systèmes. Dans ce but des déconvolution sont réalisées pour chaque réseau avant vieillissement en considérant des pics de type gaussien. Pour cela nous utilisons le logiciel Origin. Ces résultats sont visibles sur la **Figure 46**.

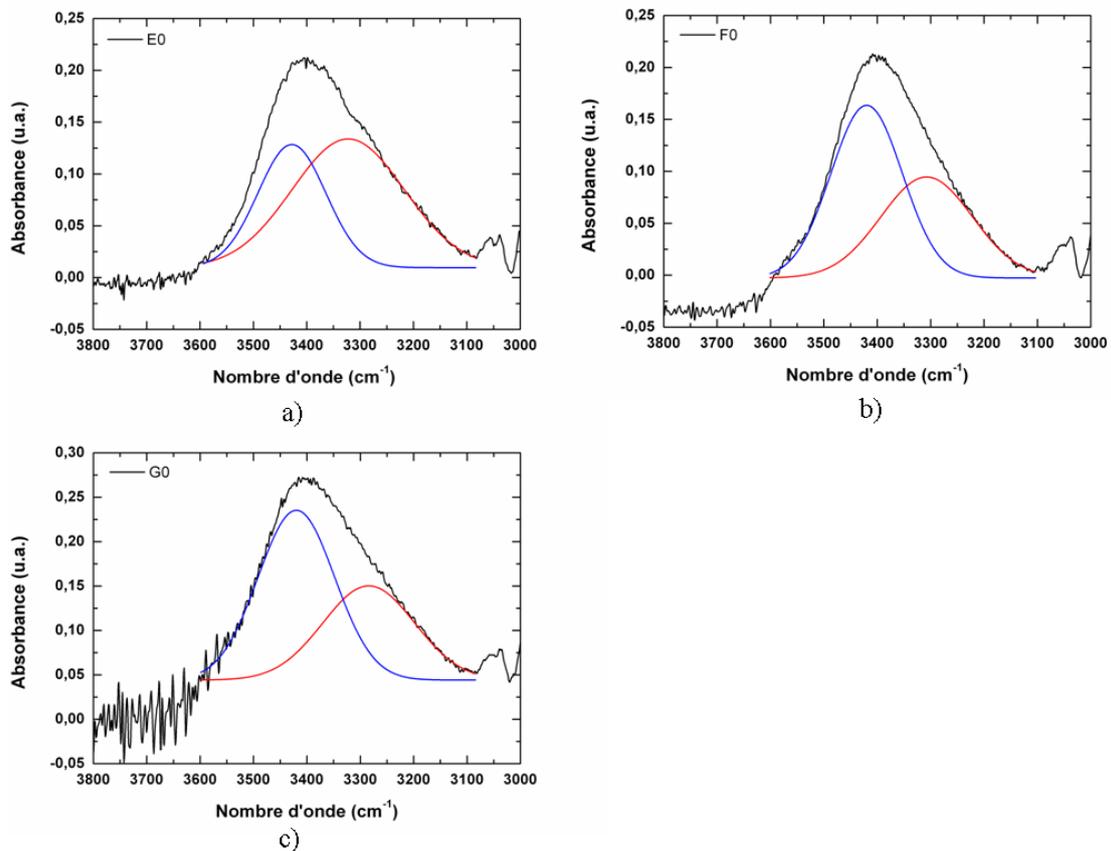


Figure 46 Déconvolution des spectres IR-ATR de a) E0, b) F0 et c) G0

Seules deux bandes sont obtenues par déconvolution pour les trois formulations étudiées ici. Avant vieillissement la contribution des OH libres est trop faible et n'est donc pas visible. Les deux pics obtenus sont attribuables aux liaisons inter-segments OH---OH et OH---N vers 3450 cm^{-1} et aux liaisons intra-segments OH---O, OH---OH et OH---N vers 3300 cm^{-1} . Les résultats pour F0 et G0 sont similaires mais E0 diffère. Ce dernier possède une proportion en interactions intra-segments plus importante que les deux autres réseaux et inversement pour les liaisons inter-segments. Des travaux précédents ont démontré que lorsque le degré de réticulation augmente l'absorbance de la bande vers $3350\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ augmente dû à l'encombrement stérique et la compacité qui favorise la formation de liaisons inter-segments [163] tandis que les liaisons intra-segments sont défavorisées. La densité de réticulation étant plus faible dans le cas de E0 par rapport à F0 et G0 (masse molaire du durcisseur aminé plus élevée pour E0), la formation de liaisons intra-segments est donc plus favorable dans ce réseau. On observe alors une absorbance plus importante pour la bande à 3300 cm^{-1} .

Des déconvolutions sont aussi réalisées sur les spectres obtenus au cours du vieillissement de chaque formulation. L'intensité des différentes bandes obtenues varie à cause de l'absorption d'eau au sein des résines comme nous pouvons le voir sur la **Figure 47**.

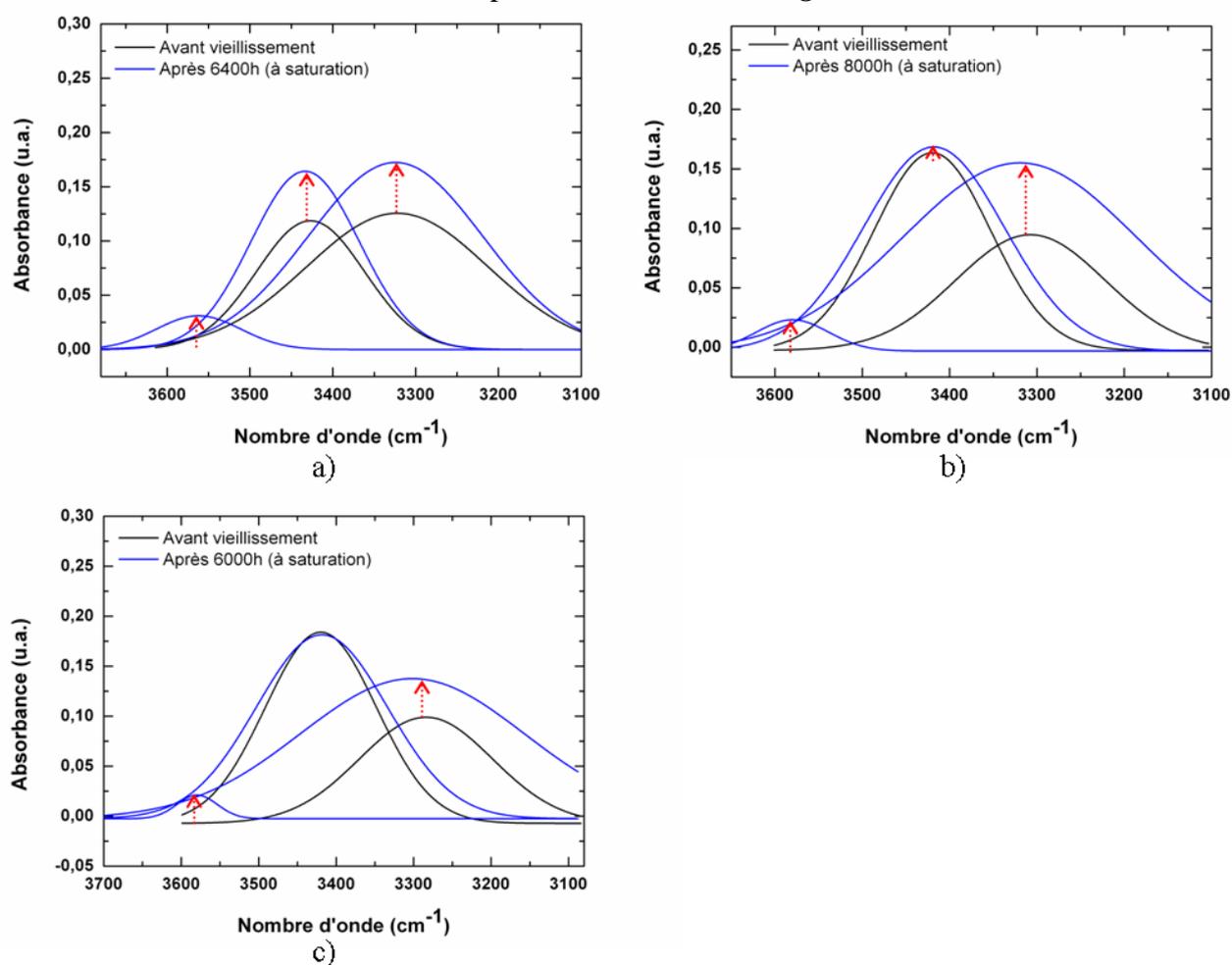


Figure 47 Déconvolution avant vieillissement et après saturation en eau des échantillons de a) E0 b) F0 et c) G0

L'absorption d'eau au sein des réseaux polyépoxydes mène globalement à une augmentation de l'intensité de chaque bande identifiable par déconvolution. Des études ont démontré par le passé qu'il est possible d'attribuer différents nombres d'onde pour les différents types de molécules d'eau coexistants dans le réseau (voir **Tableau 15**).

Tableau 15 Nature des molécules d'eau et nombre d'onde attribué [52], [163]

Nature des molécules d'eau	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Molécules libres	3600
Molécules liées (type I)	3400-3450
Molécules liées (type II)	3200-3300

L'absorption de molécules d'eau au sein de ces polymères entraîne une augmentation de l'intensité de l'ensemble des bandes attribuables par déconvolution. Les différents pics obtenus après vieillissement correspondent à la superposition des contributions des liaisons inter-segments et intra-segments des réseaux et de celles des molécules d'eau diffusant dans ces matériaux. Les variations observées au cours du vieillissement et jusqu'à la saturation en eau sont dues à l'absorption d'eau et à leur effet sur les liaisons faibles des réseaux. Nous pouvons ainsi observer la diffusion de molécules d'eau libres vers 3600 cm⁻¹. Les variations observées pour les pics vers 3400-3450 cm⁻¹ et 3300 cm⁻¹ sont le signe de l'établissement d'interactions entre les molécules d'eau et les groupements polaires des réseaux menant à la formation de liaisons de type I ou de type II (formation d'une ou plusieurs liaisons hydrogène).

Au cours de l'exposition à un milieu humide, certaines liaisons inter-segments ou intra-segments sont susceptibles d'être rompues, c'est le cas en particulier des liaisons inter-segments OH---OH vers 3450 cm⁻¹. A saturation, la bande située à ce nombre d'onde verra donc son intensité diminuer à cause de l'effet de plastification des molécules d'eau qui rompent une partie des liaisons OH---OH et augmenter par l'établissement d'interactions de type I (et donc formation de liaisons OH---OH) par ces même molécules d'eau. Il y a alors compétition entre ces deux phénomènes. De la même manière, le pic vers 3300 cm⁻¹ est dépendant de la rupture de liaisons intra-segments et de la formation de liaisons de type II.

L'interprétation des résultats obtenus après vieillissement est donc complexe du fait des nombreuses contributions attribuables à chaque type de vibration mais nous permet de confirmer la formation d'interactions entre les molécules d'eau et les groupements polaires des réseaux.

Par la suite, afin de cerner de manière plus précise les différents types de molécules présents dans ces matériaux nous avons choisi de comparer les spectres obtenus en cours de vieillissement avec celui obtenu à l'état initial. On obtient alors des spectres tenant compte uniquement de l'influence du vieillissement et en particulier de la diffusion des molécules d'eau dans le réseau. La **Figure 48** représente les résultats obtenus pour E0, F0 et G0.

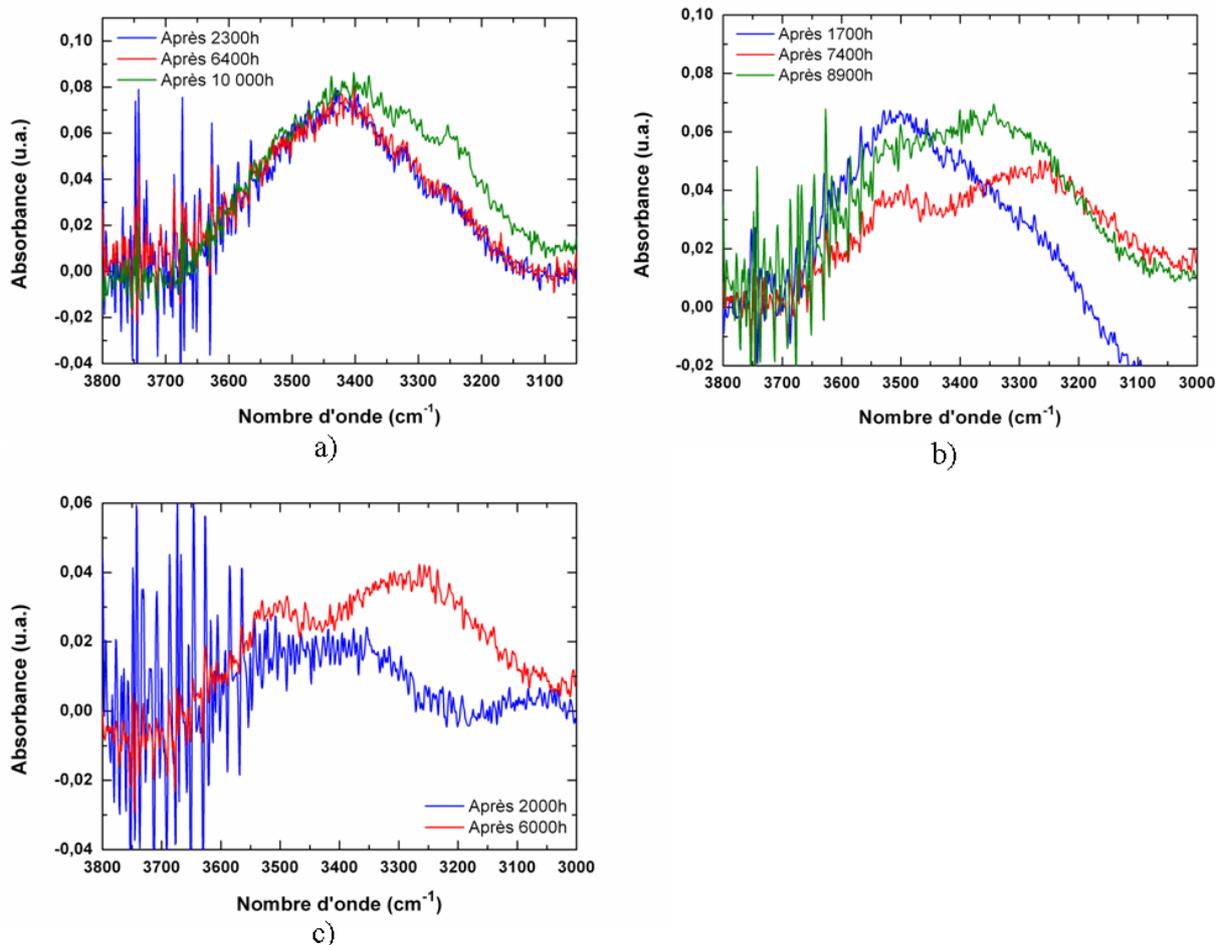


Figure 48 Spectres IR des modifications induites au cours du vieillissement dans l'eau distillée à 35°C de a) E0, b) F0 et c) G0

Les variations observées ici sont majoritairement dues à l'absorption d'eau et à la formation d'interactions. On remarque pour les trois formulations, dans les premiers temps de vieillissement, que la bande d'absorbance obtenue est centrée vers 3450-3500 cm^{-1} indiquant la présence majoritaire d'eau libre et faiblement liée (interactions de type I). Au fur et à mesure du vieillissement, on observe un déplacement du centre de la bande vers des nombres d'onde plus faibles traduisant la formation de liaisons hydrogène multiples (type II) entre les molécules d'eau et les groupements polaires des réseaux [57]. Cet effet est particulièrement visible pour F0 et G0 et dans une moindre mesure pour E0 du fait de la densité de fonctions hydroxyles plus élevée pour F0 et G0, qui possèdent en effet plus de sites d'interactions pouvant interagir avec les molécules d'eau. La proportion en liaisons de type I et II est donc potentiellement plus élevée pour ces deux types de réseau, ce qui peut expliquer les différences obtenues.

L'analyse de ces spectres IR nous permet de mettre en évidence l'établissement d'interactions entre les molécules d'eau et le réseau. Dans un premier temps nous observons la diffusion de molécules d'eau libres et la formation d'interactions de type I. Sur des temps de vieillissement plus longs des interactions hydrogène multiples se forment entre les molécules d'eau et les groupements polaires. Ces observations sont en accord avec les résultats observés par DSC et DMA.

Il est à noter que malgré la mise en évidence de la formation de liaisons faibles entre les molécules d'eau et les groupements polaires des réseaux, la cinétique reste modélisable par le modèle de Fick.

Les réseaux contenant un excès de fonctions époxydes ont également été analysés au cours du vieillissement dans l'eau distillée à 50°C. Pour les analyses réalisées entre 4000 et 600 cm^{-1} peu de différences sont observables par rapport à E0. Dans le but de confirmer l'hypothèse d'hydrolyse des fonctions époxydes en excès au cours du vieillissement nous avons réalisé des analyses en proche IR afin d'observer en particulier la bande d'absorbance attribuable aux fonctions époxydes. Les résultats pour E3 sont visibles sur la **Figure 49**.

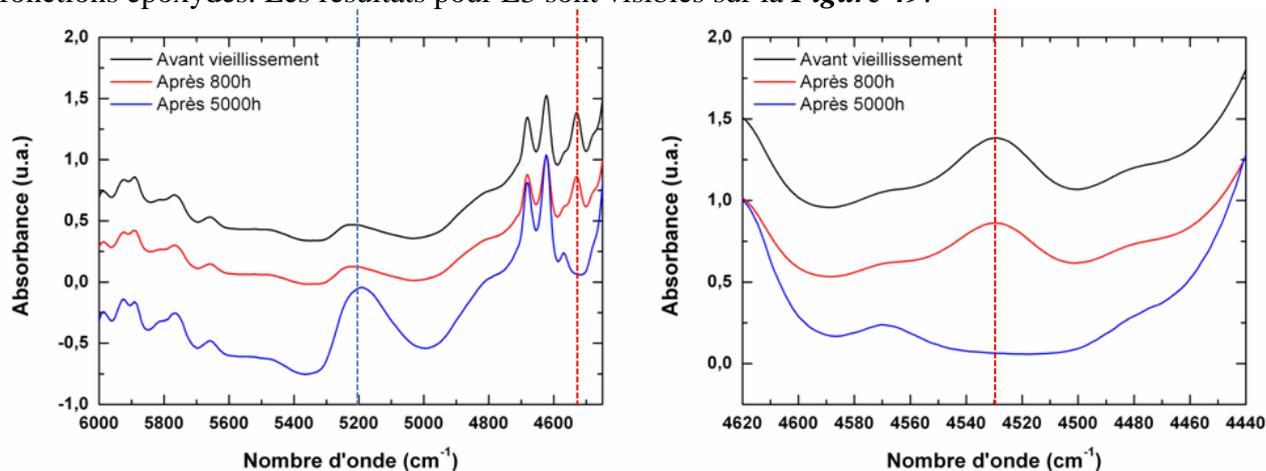


Figure 49 Spectres en proche IR de E3 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

Le pic centré à 4530 cm^{-1} est attribuable aux fonctions époxydes présentes en excès dans le matériau [164]. On peut remarquer que l'intensité du pic diminue au cours du temps indiquant leur disparition progressive. Le système ne présente pas de molécules de durcisseur aminé disponibles, des réactions de réticulation secondaires ne sont donc pas envisageables. La diminution de la quantité de fonctions époxydes résulte donc du vieillissement et plus particulièrement de l'hydrolyse de ces groupes par les molécules d'eau [33]. Cette hydrolyse mène à la formation de diols. Cela a pour conséquence une augmentation de la masse du réseau au cours du vieillissement comme observé au cours des mesures gravimétriques. Les mêmes résultats sont observés par E2 et E1 dans une moindre mesure due à l'introduction d'un excès de fonctions époxydes plus faible.

Le mécanisme d'hydrolyse se produisant est le suivant :

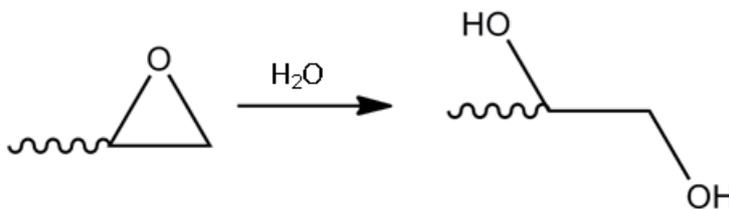


Figure 50 Réaction d'hydrolyse des fonctions époxydes en excès

Le pic centré vers 5200 cm^{-1} est attribuable aux vibrations asymétriques (ν_{as}) et aux déformations dans le plan (δ) des molécules d'eau [164]. On remarque une augmentation de l'absorbance de ce pic au cours du vieillissement traduisant l'absorption en eau des réseaux associés.

L'introduction d'un excès de pré-polymère époxyde a un effet délétère pour les réseaux polyépoxydes exposés à un environnement humide. En effet, l'absorption d'eau entraîne une altération de leur structure chimique par des réactions d'hydrolyse induites par la diffusion des molécules d'eau.

Les analyses de la structure chimique par IR nous permettent de confirmer la présence de plusieurs types de molécules d'eau au sein des réseaux polyépoxydes. On identifie ainsi des molécules libres et des molécules liées par une ou plusieurs liaisons hydrogène. Nous avons pu mettre en évidence la diffusion de molécules d'eau libre et liée par des liaisons de type I dans les premiers temps de vieillissement suivi par la formation de liaisons de type II à des temps plus avancés.

L'analyse du vieillissement des réseaux polyépoxydes avec un excès de pré-polymère époxyde nous confirme des réactions d'hydrolyse des fonctions époxydes au cours du vieillissement. Ces réactions sont à l'origine, au moins pour une part, de l'augmentation de masse continue, observée par les mesures gravimétriques, de la masse. La consommation des molécules d'eau par les réactions d'hydrolyse est instantanément compensée par diffusion de nouvelles d'eau dans les volumes libres du réseau. L'augmentation de masse due à l'hydrolyse est difficilement modélisable puisque celle-ci est vraisemblablement accompagnée par une augmentation supplémentaire de l'absorption de molécules d'eau due à la formation de diols et la libération de volume libre. Des phénomènes de relaxation peuvent également intervenir et perturber la prise en eau observée. Les réactions induites au cours du vieillissement sont également à l'origine d'une augmentation importante de la Tg. Nous confirmons ici que le comportement particulier observé par gravimétrie et DSC est attribuable à des réactions chimiques induites par le vieillissement hygrothermique.

II.3. Evolution des propriétés mécaniques

La diffusion d'eau dans les réseaux polyépoxydes peut également être à l'origine d'une dégradation des propriétés mécaniques. Nous avons réalisé un suivi de l'évolution de propriétés mécaniques en traction en cours de vieillissement. Ici nous nous intéressons uniquement au comportement des formulations ne présentant pas d'excès de durcisseur ou de pré-polymère époxyde.

Dans un premier temps, les propriétés initiales sont évaluées par ces essais de traction puis les échantillons des résines E0, F0 et G0 sont immergées dans l'eau distillée à 50°C et testées à différents temps de vieillissement. Ces essais sont réalisés à une vitesse de 10 mm/min. La **Figure 51** représente l'évolution des propriétés mécaniques des résines immergées dans l'eau distillée à 50°C. Des exemples de courbes de tractions pour chaque formulation sont rassemblés sur la **Figure 52**. Le **Tableau 16** résume les valeurs obtenues. La température à laquelle se déroule les essais est de 23°C.

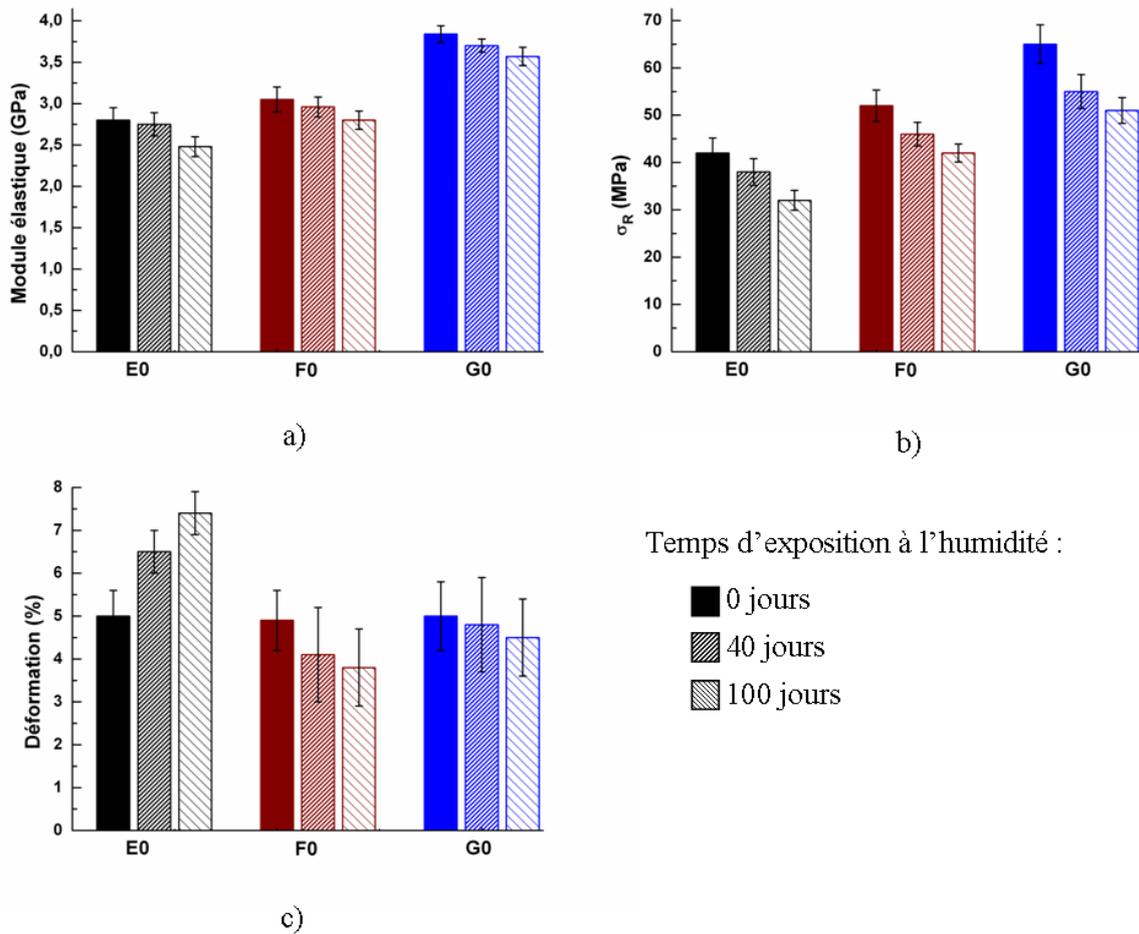


Figure 51 Evolution de a) contrainte à rupture b) élongation c) module élastique de E0, F0 et G0 immergés dans l'eau distillée à 50°C

Tableau 16 Caractéristiques mécaniques en traction en cours de vieillissement dans l'eau distillée à 50°C (essais à 23°C)

Formulation	Temps de vieillissement (h)	E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
E0	0	2800 ± 150	42 ± 3,2	5,0 ± 0,6
	950	2750 ± 140	38 ± 2,8	6,5 ± 0,5
	2500	2480 ± 120	32 ± 2,1	7,4 ± 0,5
F0	0	3050 ± 150	52 ± 3,3	4,9 ± 0,7
	950	2960 ± 120	46 ± 2,5	4,1 ± 1,1
	2500	2800 ± 110	42 ± 1,9	3,8 ± 0,9
G0	0	3840 ± 100	65 ± 4,1	5,0 ± 0,8
	950	3700 ± 80	55 ± 3,6	4,8 ± 1,1
	2500	3570 ± 110	51 ± 2,7	4,5 ± 0,9

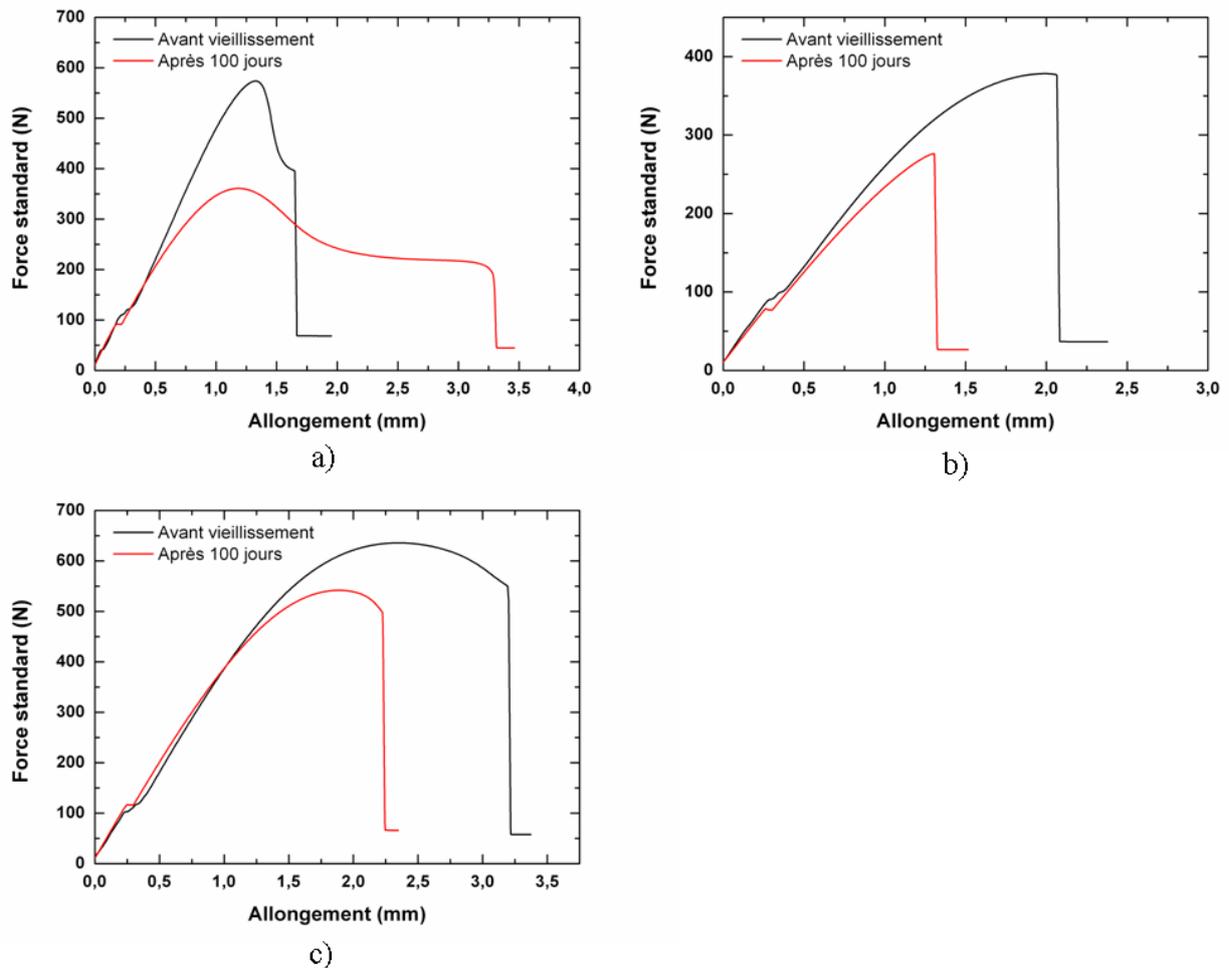


Figure 52 Courbes de traction des réseaux polyépoxydes a) E0 b) F0 et c) G0 immergés dans l'eau distillée à 50°C

La contrainte à rupture σ_R des échantillons caractérise la résistance des chaînes lors de leur extension. Elle tend à suivre la même évolution que la T_g des réseaux. Les époxydes possèdent une faible résistance à la propagation de fissures inhérente à leur forte densité de réticulation. Ainsi, tout défaut induit est susceptible d'engendrer une rupture prématurée.

Avant vieillissement, un comportement élastique avec une rupture fragile est obtenu pour ces adhésifs. Néanmoins au cours du vieillissement on obtient un comportement plastique pour E0 caractérisé par une striction à cause de la plastification du réseau par les molécules d'eau. Les essais sont effectivement effectués à une température proche de la T_g de l'adhésif.

Au cours du temps on remarque globalement une diminution progressive des propriétés mécaniques pour l'ensemble des formulations. En effet, le module de Young et la contrainte maximale à la rupture diminuent sous l'effet du vieillissement. La plastification induite par les molécules d'eau entraîne également une augmentation de l'élongation pour E0.

Pour le module en traction nous observons une perte de :

- 12% pour E0,
- 8% pour F0,
- 7% pour G0.

Pour la contrainte à la rupture on obtient une chute de :

- 24% pour E0,
- 19% pour F0,
- 22% pour G0.

Ces diminutions peuvent être attribuées à la plastification des réseaux par les molécules d'eau qui entraîne la rupture de liaisons inter-chaîne ce qui vient perturber la tenue mécanique

globale des résines [97]. On fragilise ainsi les réseaux qui voient leurs propriétés mécaniques chuter. La chute progressive est donc directement liée à l'absorption d'eau. Certains travaux supposent que l'eau va alors agir comme un agent de fissuration [165] entraînant les dégradations observées.

Les essais de traction nous permettent de mettre en évidence l'effet dégradant des molécules d'eau qui fragilisent les réseaux polyépoxydes les rendant moins résistants mécaniquement.

II.4. Evolution de la ténacité

Les applications des résines polyépoxydes sont souvent limitées en raison du comportement fragile de ces polymères dans leur état vitreux. Nous avons donc cherché à déterminer dans notre cas la ténacité de nos matériaux ainsi que l'évolution de cette propriété au cours d'un vieillissement hygrothermique dans l'eau distillée à 50°C.

Les mesures de ténacité sont effectuées en utilisant des éprouvettes Compact Tension (CT) sollicitées à une vitesse de 0,5 mm/min. Pour chaque point de mesure, 3 échantillons sont testés dans les conditions décrites par la norme ISO 13586. Le montage expérimental utilisé est visible sur la **Figure 53**.



Figure 53 Montage expérimental pour essais de ténacité

Les échantillons E0, F0 et G0 sont testés puis immergés dans l'eau distillée à 50°C. Des mesures sont effectuées à 23°C avant vieillissement puis après différents temps. La **Figure 54** représente l'évolution de K_{IC} et G_{IC} au cours du vieillissement de chaque formulation. Les différentes valeurs obtenues sont résumées dans le **Tableau 17**.

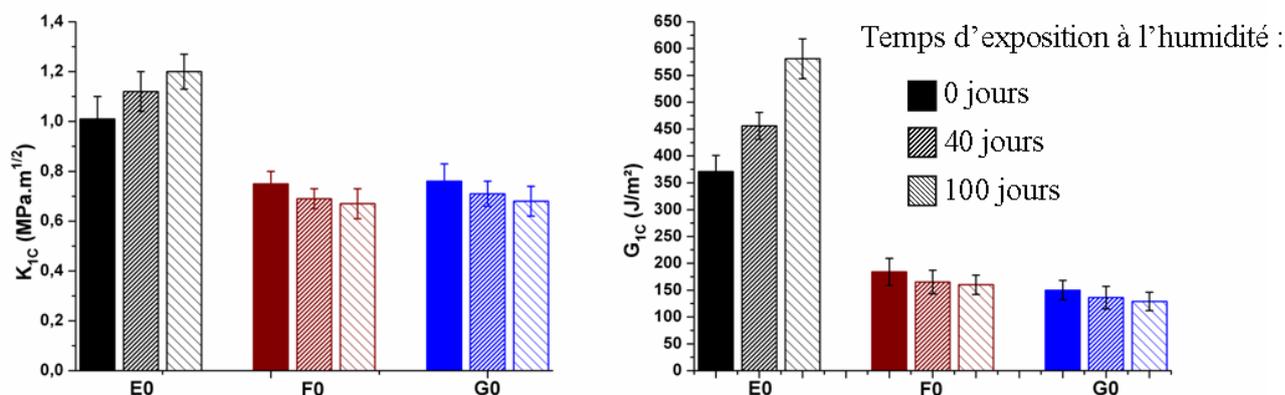


Figure 54 Evolution de K_{IC} et G_{IC} pour E0, F0 et G0 immergés dans l'eau distillée à 50°C

Tableau 17 Evolution de la ténacité de E0, F0 et G0

Formulation	Temps de vieillissement (h)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	G_{IC} (J.m ⁻²)
E0	0	1,01 ± 0,09	371 ± 30
	1050	1,12 ± 0,08	456 ± 25
	2600	1,20 ± 0,07	581 ± 37
F0	0	0,85 ± 0,05	237 ± 25
	1050	0,76 ± 0,04	195 ± 22
	2600	0,73 ± 0,06	190 ± 18
G0	0	0,76 ± 0,07	150 ± 18
	1050	0,71 ± 0,05	136 ± 21
	2600	0,68 ± 0,06	129 ± 17

On obtient des valeurs de K_{IC} relativement faibles (légèrement supérieures ou inférieures à 1 MPa.m^{1/2}).

En entrant dans le détail des résultats obtenus, nous remarquons qu'avant vieillissement, la formulation E0 présente une ténacité plus élevée que celle des autres réseaux polyépoxydes. Cette différence est due au fait que la température de transition vitreuse de E0 est la plus proche de la température d'essai. On obtient ainsi une déformation plastique plus importante que pour F0 et G0 entraînant une augmentation de K_{IC} et G_{IC} . De plus, pour cette même résine nous remarquons que ces valeurs augmentent au cours du vieillissement. Cette augmentation trouve son origine dans la plastification du réseau par les molécules d'eau, ce qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse se rapprochant d'autant plus de la température d'essai.

Dans le cas de F0 et G0, l'effet du vieillissement entraîne une évolution inverse des valeurs de K_{IC} et G_{IC} par rapport à E0. En effet, celles-ci diminuent au cours du temps. Nous proposons que la cause de ce comportement est dû à la perturbation des liaisons faibles inter-chaines créant des zones de défauts au sein des réseaux sans induire de déformation plastique comme démontré dans une étude précédente [166]. Ainsi on observe une diminution de K_{IC} de 14% pour F0 et 11% pour G0 ainsi qu'une perte pour G_{IC} de 20% pour F0 et 14% pour G0.

Du fait de leur forte densité de réticulation, les réseaux polyépoxydes présentent une faible résistance à la propagation de fissure. Nous avons pu le vérifier par les mesures effectuées dans le cadre de cette étude. Nous avons également pu mettre en évidence l'effet dégradant des molécules d'eau qui entraîne une diminution de la ténacité. Un effet inverse est tout de même obtenu lorsque la Tg du polymère est proche de celle de la température d'essai à cause de la plastification du réseau par les molécules d'eau qui provoque une augmentation de la déformation plastique.

II.5. Bilan

Les différentes analyses des systèmes stœchiométriques confirment le rôle des molécules d'eau diffusant au sein de réseaux polyépoxydes. Les conséquences identifiées par nos travaux sont :

- l'établissement de liaisons hydrogène simples ou doubles entre les molécules d'eau diffusantes et les groupements polaires des réseaux,
- une chute de la température de transition vitreuse due à la plastification du réseau qui entraîne une rupture d'une partie des liaisons faibles existantes,
- des pertes de propriétés mécaniques dues de la fragilisation des adhésifs par les molécules d'eau.

L'incorporation de réactifs en excès (fonctions époxydes ou amines) entraîne diverses modifications au cours de l'exposition des adhésifs à un milieu humide. Ainsi nous avons pu mettre en évidence une absorption d'eau accrue en présence de fonctions amine non consommées. Les fonctions époxydes en excès, quant à elles, subissent une hydrolyse par les molécules d'eau au cours du vieillissement.

Les effets de dégradation des molécules d'eau sont multiples et complexes du fait de la contribution de plusieurs phénomènes qui agissent en parallèle. Nous voyons ici toute l'importance de la maîtrise de la diffusion de ces molécules dans le but de contrôler et limiter les dégradations intervenant au cours d'un vieillissement.

III. Evolution des propriétés d'assemblages collés au cours d'un vieillissement hygrothermique

Dans cette partie nous nous intéressons au comportement d'assemblages collés soumis à un vieillissement hygrothermique. Nous avons dans un premier temps réalisé des mesures gravimétriques afin de comprendre le mode de diffusion des molécules d'eau ainsi que l'influence de plusieurs paramètres tels que l'épaisseur d'adhésif et le traitement de surface des substrats. Nous avons ensuite effectué des essais de clivage pour évaluer l'évolution de l'adhérence au cours du temps des différentes formulations en fonction des conditions de vieillissement.

III.1. Absorption d'eau au sein d'assemblages collés

Des assemblages collés sont réalisés avec l'adhésif E0 en utilisant comme substrat de l'aluminium 5086. Les dimensions utilisées sont décrites sur la **Figure 19** (p.54). Les échantillons possèdent une épaisseur d'adhésif de 200 μm ou 450 μm et sont vieillis dans l'eau distillée à 50°C.

Afin d'étudier l'influence du traitement de surface sur l'absorption en eau des assemblages deux traitements de surface des plaques d'aluminium sont testés :

- Dégraissage au dichlorométhane
- Dégraissage au dichlorométhane suivi de l'ajout d'un promoteur d'adhésion silane à base de γ -GPS (voir Deuxième Partie II.2.)

L'utilisation d'un promoteur d'adhésion permet de renforcer les liaisons à l'interface entre le substrat et l'adhésif en y créant des liens chimiques.

Dans le cas présent nous cherchons à étudier l'influence du traitement de surface et de l'épaisseur d'adhésif sur la prise en eau des assemblages. Quatre échantillons de chaque épaisseur sont vieillis dans les conditions de vieillissement définies. Les assemblages sont prélevés régulièrement, séchés superficiellement et pesés avant d'être ré-immérgés.

Pour le cas des assemblages collés la pénétration de l'eau dans le matériau se fait uniquement par les côtés, au niveau de l'adhésif et de l'interface entre l'adhésif et le substrat comme illustré sur la **Figure 55**.



Figure 55 Pénétration d'eau au sein d'un assemblage collé

La **Figure 56** représente l'évolution de la prise en masse des assemblages au cours de vieillissement dans l'eau distillée à 20°C.

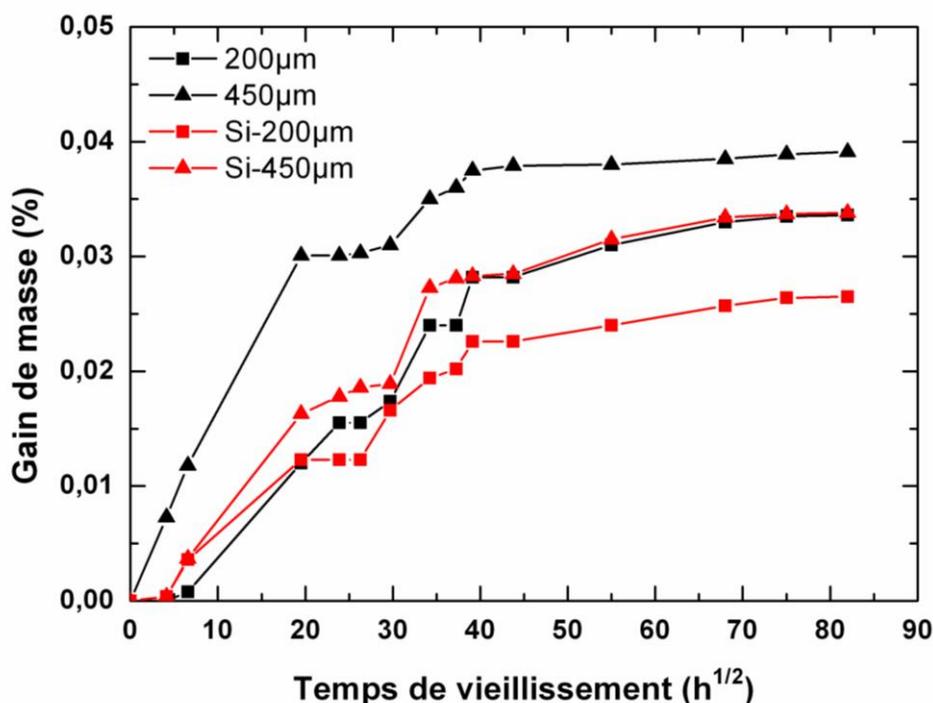


Figure 56 Mesures gravimétriques sur des assemblages collés à base de E0 vieillis dans l'eau distillée à 20°C

Les variations observées sont très faibles à cause de la masse élevée des substrats en aluminium par rapport à celle de l'adhésif. Les valeurs obtenues sont peu précises mais nous permettent tout de même de dégager certaines tendances. Les gains de masse observés sont uniquement dus à de l'absorption d'eau au sein des réseaux époxy et à l'interface entre l'adhésif et le substrat. Nous avons en effet pu vérifier que l'absorption au sein du substrat est nulle.

Nous pouvons remarquer par comparaison des résultats obtenus avec les échantillons d'épaisseur différente que l'absorption n'est pas proportionnelle à la quantité d'adhésif utilisé. En effet, si l'on suppose que la majeure partie de l'absorption d'eau se fait par diffusion à travers l'adhésif, lorsque l'on double l'épaisseur de résine on peut s'attendre à voir la quantité d'eau doublée. Or ce n'est pas le cas ici. Ces observations confirment donc qu'une part importante des molécules d'eau diffuse par capillarité le long de l'interface.

Par ailleurs, l'effet du traitement de surface sur la prise en eau des assemblages collés est clairement visible grâce à ces mesures. Ainsi, on remarque que les assemblages traités par ajout de primaire silane présentent une absorption d'eau plus faible que les assemblages non traités avec ce composé. La réticulation du promoteur d'adhésion en surface des substrats permet de renforcer le caractère hydrophobe à l'interface. On limite ainsi la pénétration de l'eau dans cette zone par rapport à un traitement par un simple dégraissage.

L'interface joue un rôle majeur dans le vieillissement d'assemblages collés puisqu'une part importante des molécules d'eau diffuse au niveau de cette zone. On démontre ici l'importance du traitement de surface pour la réalisation d'assemblages collés soumis à un environnement humide. Les substrats utilisés doivent être traités de manière optimale afin de renforcer les liaisons entre l'adhésif et le substrat mais aussi de limiter au maximum l'absorption de l'eau dans cette zone. L'utilisation d'un promoteur d'adhésion à base de silane est adaptée dans ce cas. On limite ainsi la quantité d'eau diffusant le long de l'interface au cours du vieillissement.

Pour la réalisation des échantillons de clivage en coin nous avons choisi d'utiliser le promoteur d'adhésion silane afin d'obtenir une adhérence et une durabilité optimale.

III.2. Evaluation de la tenue au vieillissement d'assemblages collés

La durabilité des assemblages collés a été évaluée à partir d'essais de clivage en coin. Les échantillons sont réalisés suivant les conditions décrites précédemment (voir Deuxième Partie II.2.). Deux à trois échantillons de chaque formulation sont utilisés pour chaque test.

Différentes conditions de vieillissement sont testées suivant les formulations :

- Dans l'eau distillée à 20°C
- Dans l'eau distillée à 50°C

Deux types d'échantillons sont vieillis. Une partie des assemblages collés sont vieillis avec un coin inséré entre les plaques d'aluminium de manière à générer une contrainte permanente au cours du vieillissement. Dans ce cas, le coin est introduit à température ambiante. La longueur de fissure est mesurée après équilibre (environ 30 min après l'introduction du coin) avec une loupe binoculaire. On suit ensuite la propagation de la fissure au cours du temps.

Les autres échantillons sont vieillis sans contrainte imposée. Dans ce cas des essais de clivage en coin sont réalisés régulièrement au cours du vieillissement afin de suivre l'évolution de l'énergie de fracture au cours du temps. La **Figure 57** montre la pénétration d'un coin au sein d'un assemblage collé après vieillissement.

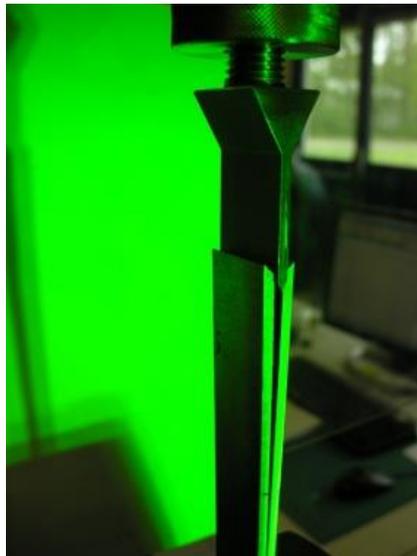


Figure 57 Essai de clivage en coin

Ces deux types de mesures nous permettent de suivre l'évolution de l'adhérence pour des assemblages collés soumis à des environnements humides avec ou sans contrainte imposée.

Les différentes formulations de résines testées sont E0, F0 et G0. Dans un premier temps nous avons réalisé des essais avant vieillissement afin de déterminer l'adhérence initiale. Pour l'ensemble des tests de clivage le coin est inséré à une vitesse de 0,5 mm/min. On détermine l'énergie de fracture suivant la relation suivante [127]:

$$G = \frac{3.E.(\delta - e)^2 .h^3}{8.a^4}$$

avec E le module de Young de la plaque d'aluminium, h l'épaisseur de la plaque d'aluminium, a la longueur de la fissure mesurée au bord de l'assemblage, δ la demi épaisseur du coin et e l'épaisseur de l'adhésif.

Les valeurs d'énergies de fracture et de longueurs de fissures avant vieillissement sont résumées dans le **Tableau 18**.

Tableau 18 Valeurs d'énergie de fracture et longueur de fissure obtenue avant vieillissement

Formulation	Longueur de fissure (mm)	Energie de fracture G (J.m ⁻²)
E0	45 ± 0,8	193 ± 15
F0	53 ± 3,0	100 ± 19
G0	57 ± 2,5	75 ± 12

L'adhérence la plus forte est obtenue pour E0 avec 192 J.m⁻². On peut remarquer que l'adhérence suit la même évolution que la température de transition vitreuse des assemblages puisque E0 possède la Tg la plus basse et G0 la plus élevée.

Dans chaque cas, la fissure se produit le long de l'interface sans trace de résine visible à la surface du substrat. L'utilisation d'un traitement silane permet d'augmenter l'adhérence mais la zone interfaciale reste toujours la zone la plus faible (voir **Figure 58**).

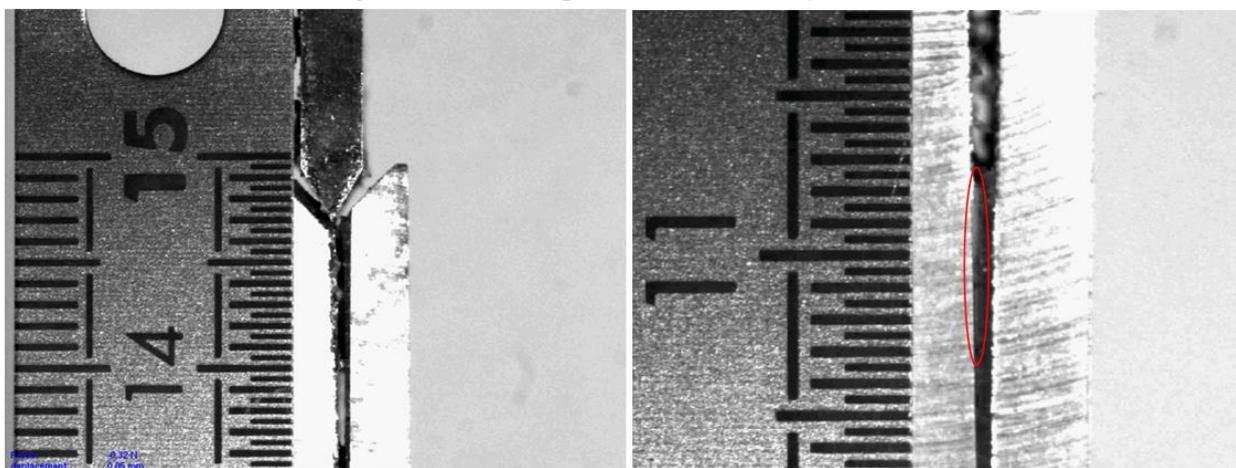
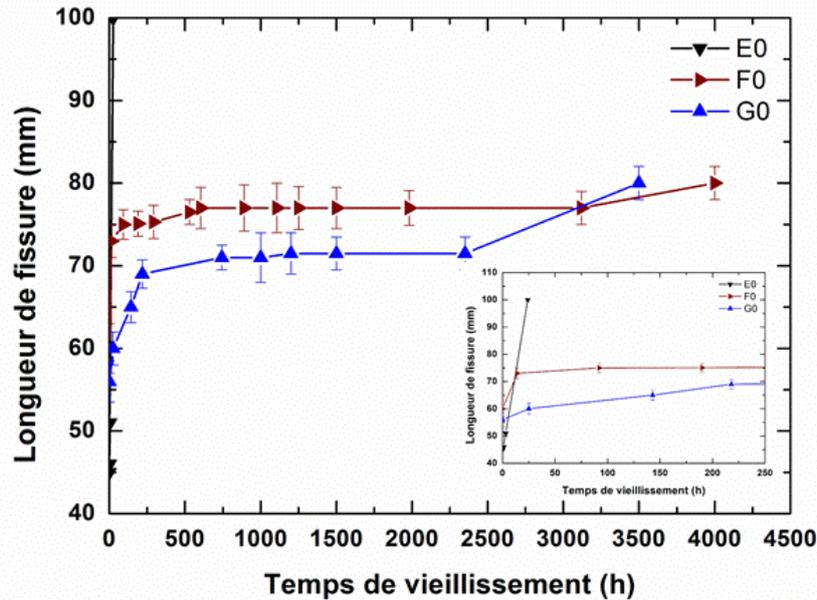


Figure 58 Clichés d'essai de clivage en coin sur un assemblage collé à base de E0 avant vieillissement. La zone de propagation de fissure est entourée en rouge.

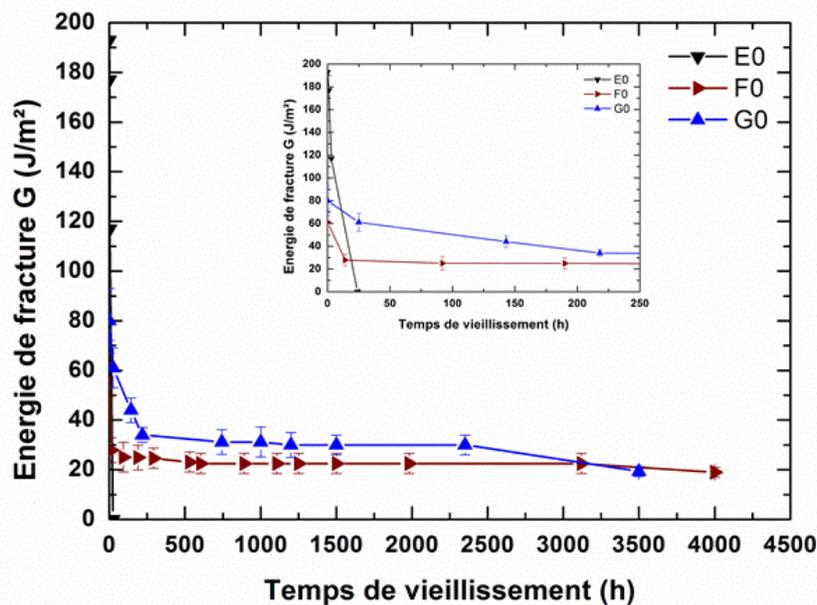
Chaque échantillon a ensuite été vieilli dans les différentes conditions de vieillissement sur une durée approximative de 6 mois. Les résultats obtenus sont détaillés dans les paragraphes suivants.

III.2.1. Vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

Dans un premier temps, la propagation de la fissure est suivie tout au long du vieillissement après insertion d'un coin. La **Figure 59** représente l'évolution de la longueur de fissure et l'énergie de fracture en fonction du temps.



a)



b)

Figure 59 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 50°C avec coin

Des comportements différents sont observés suivant l'adhésif utilisé. Avec E0 nous obtenons une rupture totale de l'assemblage en moins de 24h indiquant une fragilisation extrême des joints collés dans ces conditions. En se plaçant à 50°C, l'adhésif E0 est dans la zone de transition vitreuse, au début de son état caoutchoutique puisque sa température de transition vitreuse initiale est de 46°C (elle diminue au cours du vieillissement pour atteindre environ 34°C). La diffusion des molécules d'eau est alors fortement accélérée en comparaison avec celle à l'état vitreux. Des études passées démontrent que la mobilité associée est similaire à celle de l'eau libre [68]. Cet effet d'accélération entraîne une dégradation plus rapide des liaisons au niveau de l'interface entre le substrat et l'adhésif. Dans ces conditions, des études ont démontré qu'au fur et à mesure que l'eau pénètre dans le joint collé, des bulles apparaissent le long de l'interface entre le substrat et l'adhésif [44]. C'est à partir de porosités présentes à l'interface que se développent ces cavités. L'eau va se condenser dans ces zones provoquant la formation de cloques. Peu à peu ces cloques coalescent entre elles pouvant

mener à la délamination de l'assemblage comme dans le cas de E0. La durabilité obtenue est alors très faible.

Pour les deux autres réseaux F0 et G0 on remarque une diminution rapide de l'énergie de fracture dans les premiers temps de vieillissement suivi par une stabilisation après environ 1 mois de vieillissement. Après avoir atteint cette valeur minimale nous n'observons plus d'évolution significative, la fissure étant stabilisée. On arrive alors à une saturation en eau de l'assemblage collé qui ne présente plus de chute de propriétés.

L'application de contraintes mécaniques [167] a été démontrée comme étant un facteur accélérateur des mécanismes de vieillissement en milieu humide [44] ce qui explique les chutes d'adhérence rapides observées. Le vieillissement avec une contrainte imposée par la présence du coin entre les substrats favorise la diffusion de l'eau le long de l'interface et accentue l'effet de dégradation induit.

Globalement nous remarquons ainsi l'effet dégradant induit par la diffusion des molécules d'eau qui rompent les liaisons faibles établies au cours de la réticulation entre les substrats et l'adhésif.

Pour l'ensemble des analyses nous observons une rupture interfaciale en apparence indiquant que la zone la plus faible se situe à l'interface entre le substrat et l'adhésif. Des observations par MEB des échantillons clivés visibles sur la **Figure 60** nous permettent de remarquer qu'avant vieillissement la rupture n'est pas purement interfaciale. En effet nous observons un décollement partiel de l'adhésif sur le substrat. La rupture se situe alors dans l'interphase.

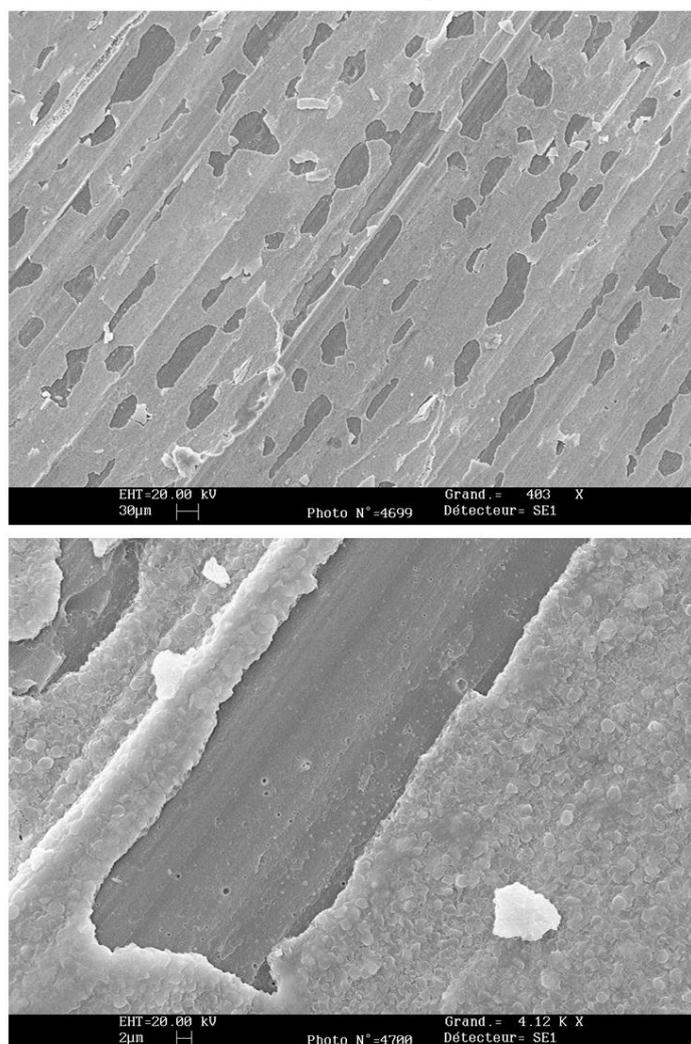


Figure 60 Observations par MEB d'un assemblage collé avec E0 clivé non vieilli (vue de l'adhésif)

La même analyse a été réalisée sur un échantillon avec E0 vieilli environ 3000h dans l'eau distillée à 50°C (voir **Figure 61**). Nous remarquons alors que la rupture devient purement interfaciale. Les molécules d'eau fragilisent cette zone par la rupture des liaisons faibles existantes à l'interface entre le substrat et l'adhésif. Un gonflement local générant des différences de contraintes au niveau de l'interface peut également avoir un effet néfaste sur l'adhérence interfaciale menant au changement de profil de rupture observé au cours du vieillissement. Le même type de comportement est observé pour les autres assemblages et dans les autres conditions de vieillissement testées.

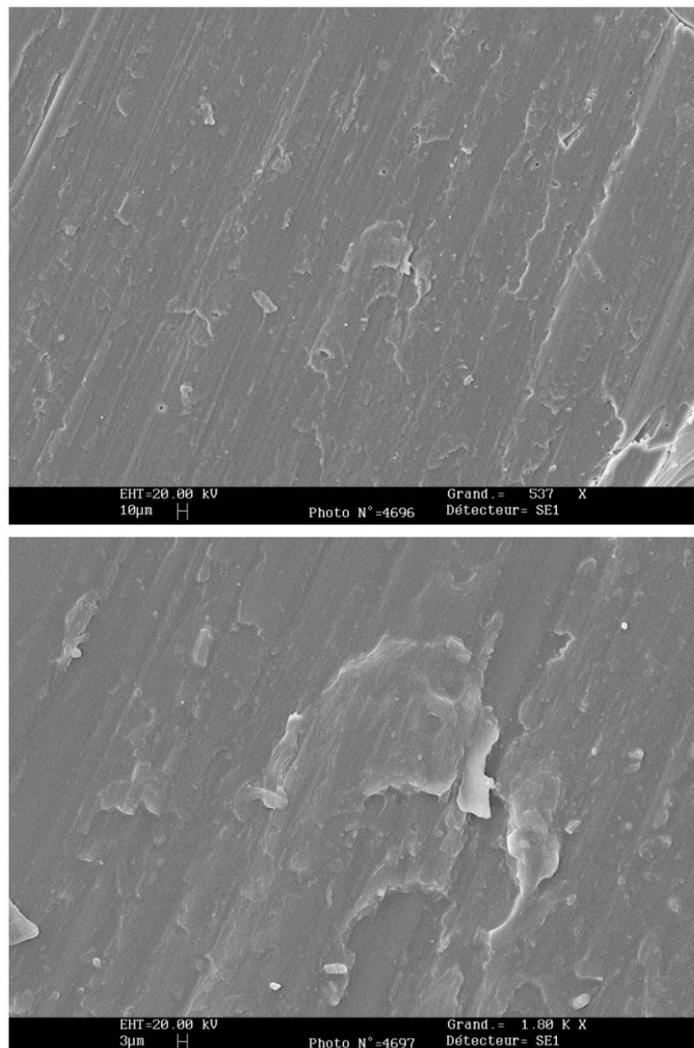


Figure 61 Observations par MEB d'un assemblage collé clivé avec E0 vieilli 3000h dans l'eau distillée à 50°C (face avec adhésif)

En parallèle, nous avons réalisé le vieillissement d'assemblages collés avec résines polyépoxydes sans contrainte imposée au cours du vieillissement (sans coin). Dans ce cas, l'évolution de l'énergie de fracture est suivie tout au long du vieillissement dans l'eau distillée à 50°C par des essais de clivage en coin réalisés à intervalles de temps réguliers (voir Deuxième partie IV.2 (p.58)). Dans ce cas, aucune contrainte n'est appliquée aux assemblages. Seules la température et l'humidité influent donc sur l'adhérence des matériaux au cours du vieillissement.

La **Figure 62** représente l'évolution de la longueur de fissure et l'énergie de fracture en fonction du temps.

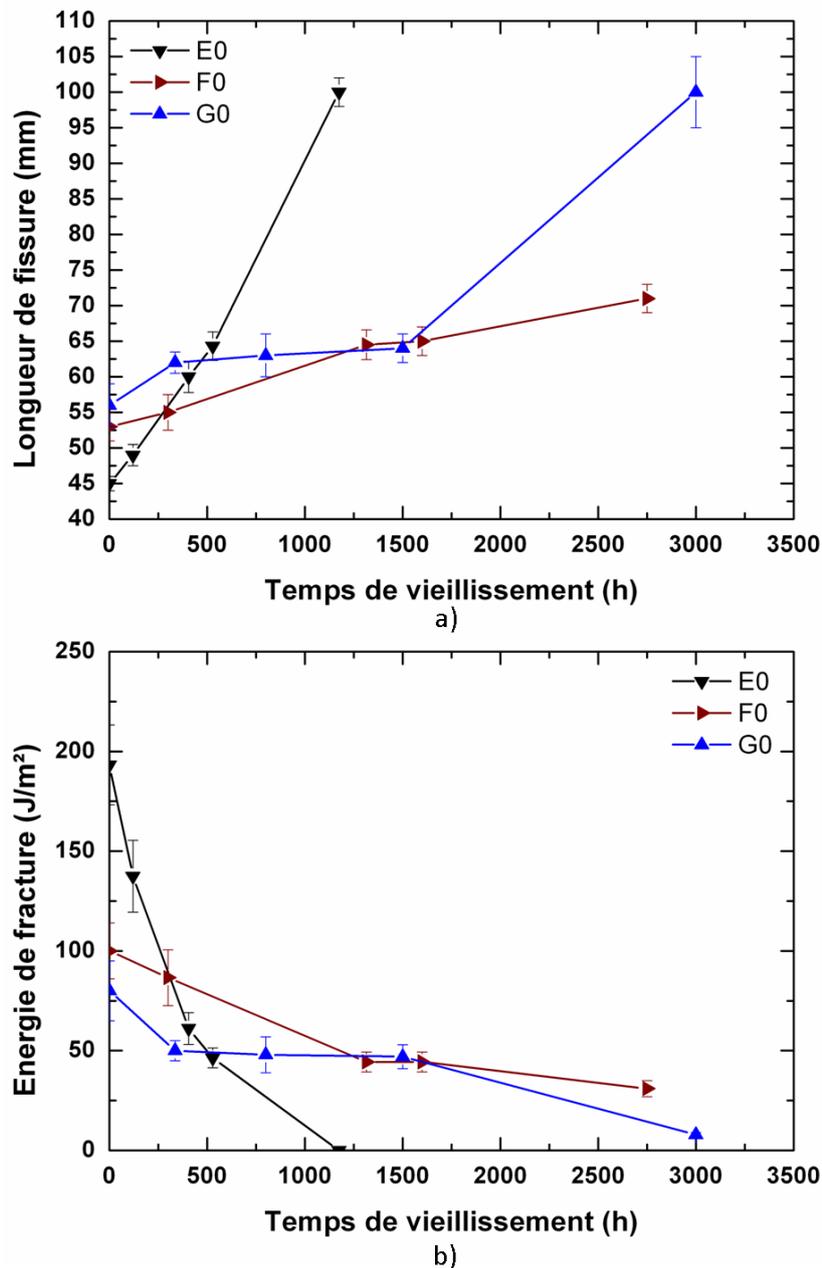


Figure 62 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 50°C

L'évolution de l'adhérence des différents assemblages collés est similaire à ce qui a pu être observé pour le vieillissement avec coin inséré dans les mêmes conditions. En effet, on remarque une perte d'adhérence pour l'ensemble des formulations provoquée par la diffusion de molécules d'eau le long de l'interface.

Une étude plus précise des résultats nous montre que la propagation de fissure est beaucoup plus rapide dans le cas de E0 en raison de l'augmentation du coefficient de diffusion des molécules d'eau provoquée par le vieillissement qui s'effectue à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Cela aboutit à une rupture totale de l'assemblage après environ 1 mois et demi de vieillissement. La combinaison de la température et de l'humidité mène alors une rupture totale des liaisons à l'interface entre le substrat et l'adhésif. La suppression de la contrainte imposée par l'insertion d'un coin au cours du vieillissement permet tout de même d'obtenir une durabilité plus conséquente que celle obtenue précédemment.

Les comportements de F0 et G0 restent proches avec des longueurs de fissures et des énergies de fracture similaires. Comme précédemment, on observe une diminution progressive de l'adhérence jusqu'à atteindre une valeur palier au-delà de laquelle nous atteignons la saturation en eau et n'observons plus d'évolution sur la durée de vieillissement étudiée. Les pertes d'adhérence observées restent tout de même inférieures à celles obtenues pour le vieillissement avec coin (excepté la dernière valeur pour G0) puisque dans ce cas aucune contrainte mécanique n'est imposée au cours du vieillissement.

III.2.2. Vieillissement dans l'eau distillée à 20°C

Afin d'étudier l'influence de la température de vieillissement et de tester le comportement d'assemblages collés à base de E0 dans son état vitreux, des essais de clivage en coin ont également été réalisés à 20°C dans l'eau distillée. Dans un premier temps, nous avons réalisé le vieillissement d'assemblages avec un coin inséré. De la même manière que précédemment les longueurs de fissures et les énergies de fracture associées ont été suivies tout au long du vieillissement. Les résultats sont visibles sur la **Figure 63**.

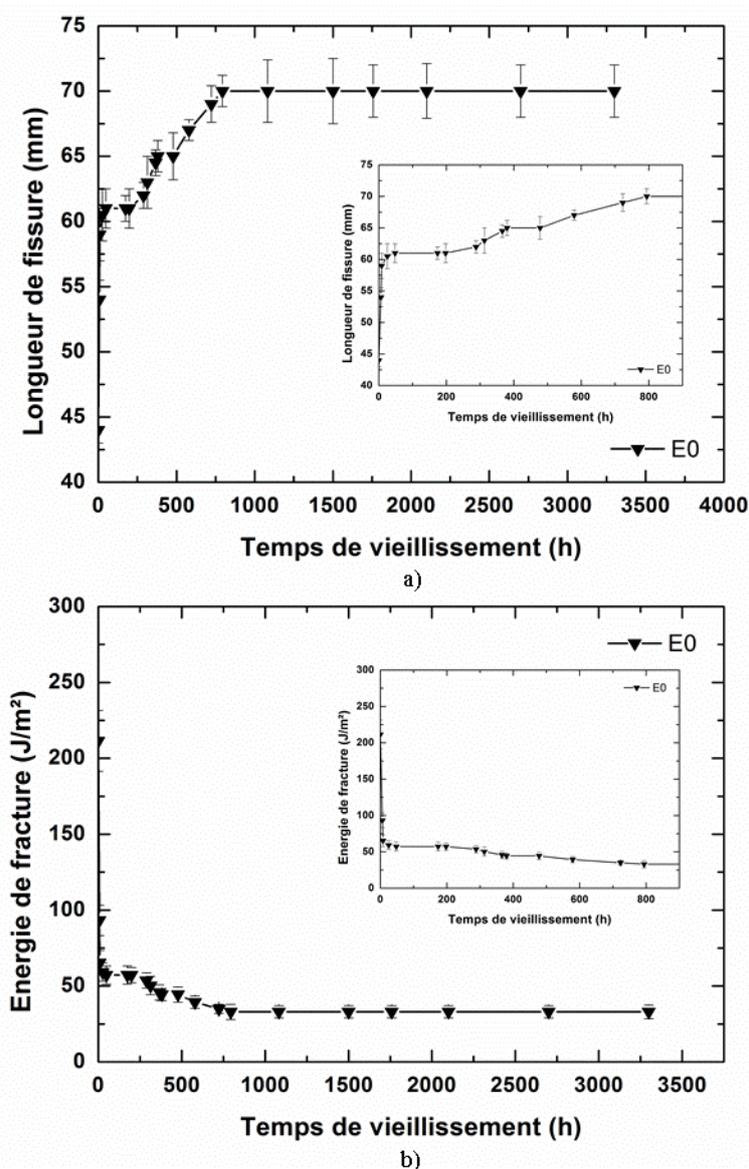


Figure 63 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 20°C avec coin

Aucune délamination totale n'est observée dans ces conditions. On observe dans les premiers temps de vieillissement une propagation rapide de la fissure suivie par une stabilisation progressive jusqu'à atteindre une valeur palier au-delà de laquelle plus aucune évolution n'est observée. La diminution de la température de vieillissement par rapport aux essais précédents permet à l'adhésif de rester dans son état vitreux tout au long du vieillissement. On limite ainsi la cinétique de diffusion des molécules d'eau et la rupture de liaisons faibles au niveau de l'interface. La rupture reste interfaciale tout au long du vieillissement comme pour l'ensemble des autres analyses.

Le même suivi est réalisé sur les assemblages avec E0 sans contrainte imposée (vieillis sans coin), la **Figure 64** représente l'évolution de la longueur de fissure et de l'énergie de fracture en fonction du temps dans ces conditions.

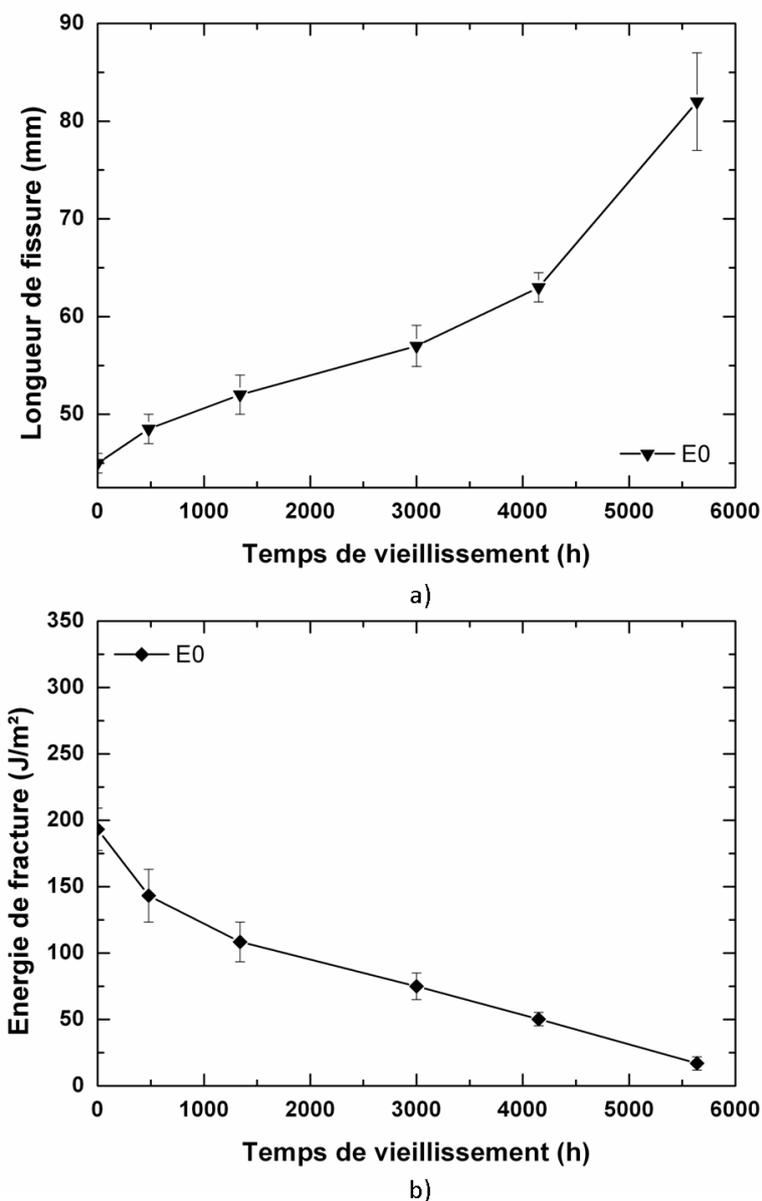


Figure 64 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de E0, F0 et G0 vieillis dans l'eau distillée à 20°C

Comme dans le cas du vieillissement précédent on remarque une diminution progressive de l'énergie de fracture jusqu'à atteindre une valeur minimale de 20 J/m². Aucune rupture totale n'est observée. On remarque que la chute d'adhérence est plus lente que pour le vieillissement

précédent (avec coin), confirmant que l'application d'une contrainte à l'assemblage entraîne une accélération des effets de dégradation induits par la diffusion des molécules d'eau.

L'exposition à un environnement humide entraîne une diminution importante de l'énergie de fracture des assemblages collés générant dans certains cas une rupture totale. Cette diminution est influencée par l'humidité, les contraintes imposées, la température de vieillissement et la température de transition vitreuse de l'adhésif utilisé.

L'introduction d'un coin au cours du vieillissement d'assemblages collés génère des contraintes qui accélèrent alors considérablement la diminution de l'adhérence par les molécules d'eau quels que soient la température et l'adhésif utilisé.

Les chutes d'adhésion obtenues dans les différentes conditions nous indiquent que l'absorption d'eau n'est pas le seul paramètre influant. En effet, la température de vieillissement et plus particulièrement l'écart entre la température d'immersion et la température de transition vitreuse (ΔT) joue un rôle déterminant sur la fragilisation de l'interface. On observe ainsi une accélération de la dégradation des assemblages lorsque ΔT diminue ou lorsque la T_g est inférieure à la température de vieillissement. Ainsi, lorsque les assemblages collés à base de E0 sont placés à une température supérieure à la T_g du réseau, la propagation de la fissure est extrêmement rapide pouvant amener à une rupture totale en moins de 24h. Ceci est une conséquence de la mobilité très importante des molécules d'eau dans le réseau et à l'interface dans ces conditions. Au contraire, à une température de vieillissement inférieure à la T_g , la mobilité des molécules est moindre ce qui entraîne une meilleure résistance à la fracture.

Les réseaux polyépoxydes F0 et G0 possèdent quant à eux des températures de transition vitreuse similaires (respectivement 87°C et 93°C avant vieillissement), les différences en termes de longueur de fissure et d'énergie de fracture sont par conséquent assez faibles et aucune délamination n'est observée sur la durée de chaque vieillissement. Seule l'humidité et les contraintes imposées contrôlent la diminution d'adhérence observée.

L'évolution des propriétés d'assemblages collés dépend donc essentiellement de la concentration en eau et non du temps de vieillissement.

IV. Conclusion

Dans cette partie, nous avons réuni l'ensemble des données expérimentales qui nous permettent de proposer des mécanismes de diffusion d'eau au sein de réseaux polyépoxydes et d'assemblages collés.

Ainsi les molécules d'eau diffusant au sein des adhésifs époxydes sont de plusieurs types. Dans les premiers temps du vieillissement, l'eau est présente sous forme de molécules libres. Elles vont par la suite établir des liaisons hydrogène simples avec les groupements polaires (liaisons de type I). Elles rompent ainsi une partie des liaisons faibles existantes au sein des réseaux polyépoxydes. Dans un second temps, nous avons pu mettre en évidence la formation de liaisons hydrogène multiples (liaisons de type II). La quantité d'eau totale absorbée est alors dépendante des conditions de vieillissement (température et degré d'humidité) ainsi que de la composition et la nature chimique du réseau. Cette absorption entraîne une diminution de la température de transition vitreuse ainsi que des propriétés mécaniques au cours du vieillissement suivi d'une stabilisation pour des temps plus longs mais la structure chimique des réseaux ne semble pas être affectée.

Les cas particuliers des réseaux polyépoxydes qui possèdent un excès de fonctions époxydes ou amine démontrent toute l'importance de la maîtrise des conditions de réticulation et du respect des conditions stœchiométriques. Nous avons fait varier le rapport stœchiométrique pour déterminer l'influence d'un excès de fonctions époxydes ou amine, sous contrainte de conditions de vieillissement. Lorsqu'un excès de fonctions amine est avéré, une prise en eau plus importante se produit en raison d'un nombre important de sites susceptibles de créer des liaisons hydrogène ainsi qu'une augmentation du volume libre du réseau. Lorsque subsistent dans le réseau des fonctions époxydes, le résultat est tout autre. En effet, l'eau présente au sein du réseau réagit avec ces fonctions par des réactions d'hydrolyse, ce qui entraîne une augmentation de la masse molaire ainsi que de la quantité d'eau absorbée, due au fait même de l'apparition de nouvelles fonctions polaires au fur et à mesure de la consommation des fonctions époxydes.

Le respect des conditions stœchiométriques et la mise au point d'un cycle de réticulation optimal permet d'éviter ces problèmes en permettant la réticulation complète des réseaux. On évite ainsi la présence de fonctions époxydes ou amine en excès.

Sous forme d'assemblages collés la diffusion d'eau le long de l'interface, rompant ainsi les liaisons faibles qui se trouvent dans cette zone, mène à une diminution progressive de l'adhérence des réseaux polyépoxydes au cours du vieillissement. L'utilisation d'un traitement de surface à base de promoteur d'adhésion silane permet de renforcer les interactions à l'interface et lui confère un caractère hydrophobe limitant ainsi la diffusion de l'eau et la prise en eau globale de l'assemblage. L'utilisation de ce traitement de surface est primordial à la fois pour améliorer l'adhérence des joints et pour assurer la durabilité des assemblages.

En partant de ces résultats nous avons cherché à travailler sur le contrôle de la diffusion de molécules d'eau au sein de réseaux polyépoxydes. Pour cela nous avons choisi d'incorporer des copolymères à blocs offrant la capacité de former des nanostructures capables d'établir des interactions avec les molécules d'eau. L'objectif est de contrôler la diffusion d'eau au sein des réseaux polyépoxydes.

Quatrième partie

**Impact de la nanostructuration sur la tenue
au vieillissement**

L'exposition de réseaux polyépoxydes à un environnement humide induit une absorption d'eau importante entraînant une dégradation des propriétés et des pertes d'adhérence des joints collés. En partant de ces constatations, nous avons cherché à développer une solution permettant d'améliorer la tenue au vieillissement de ces matériaux. La voie choisie et développée dans cette thèse porte sur l'incorporation de copolymères à blocs au sein de ces matériaux.

Il a été démontré que ces composés sont capables de s'organiser aux toutes petites échelles pour former des phases dotées de propriétés originales, réparties de manière homogène dans la totalité du volume du réseau polymère. L'objectif est alors d'obtenir des nanostructures hydrophiles capables d'établir des interactions avec les molécules d'eau pour les piéger dès lors que le réseau est exposé à un environnement humide. Le fait d'obtenir une nanostructuration est un avantage pour le maintien des propriétés mécaniques au contraire d'une microséparation de phase qui a un impact très marqué sur toutes les propriétés.

Nous avons donc défini dans un premier temps les conditions opératoires permettant d'obtenir une nanostructuration des copolymères à blocs au sein des réseaux polyépoxydes. Ces matériaux ont ensuite été soumis à différentes conditions d'exposition à l'humidité de manière à étudier l'influence de cette modification sur la tenue au vieillissement de ces adhésifs.

I. Réseaux polyépoxydes nanostructurés

Cette première partie porte sur la réalisation de réseaux polyépoxydes nanostructurés avec l'incorporation de copolymères à blocs.

I.1. Sélection des copolymères à blocs

Le choix des copolymères à blocs est primordial pour la réalisation de résines polyépoxydes nanostructurées. En effet, plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour répondre à l'objectif fixé. Tout d'abord les copolymères choisis doivent être capables de se nanostructurer au sein des réseaux polyépoxydes. Par conséquent ils doivent être composés d'un bloc compatible avec la matrice époxyde et d'un bloc incompatible avec le mélange précurseur initial ou avec le réseau se formant pendant la réticulation. La présence d'un bloc miscible dans la matrice permet alors de stabiliser les nanostructures formées.

Par ailleurs, pour répondre à l'objectif d'amélioration de la tenue au vieillissement, ces copolymères doivent être capables d'établir des interactions avec les molécules d'eau de manière à les piéger et éviter leur diffusion dans l'ensemble de la résine et *a fortiori* le long de l'interface dans les assemblages collés. Le bloc incompatible du copolymère doit donc présenter un caractère hydrophile suffisamment marqué pour que la formation de ces interactions soit possible.

Ces critères limitent fortement le nombre de copolymères à blocs potentiellement utilisables pour cette application. Nous avons choisi de sélectionner des copolymères triblocs poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) (POE-POP-POE) pouvant répondre à ces attentes. Ces copolymères sont fournis par BASF sous l'appellation Pluronic PE. Notre choix s'est porté sur ces composés puisqu'ils sont disponibles commercialement avec une large gamme de compositions différentes. De plus, ils présentent l'avantage de posséder des blocs hydrophiles avec une forte affinité avec l'eau pour POE et légèrement plus faible pour POP. Les différentes compositions disponibles sont listées dans le **Tableau 19**.

Tableau 19 Copolymères à blocs sélectionnés

Copolymère	Masse molaire du bloc POP (g/mol)	Pourcentage du bloc POE dans la molécule (%)
PE 3100	950	10
PE 3500	950	50
PE 4300	1100	30
PE 6100	1750	10
PE 6200	1750	20
PE 6400	1750	40
PE 6800	1750	80
PE 8100	2300	10
PE 9200	2750	20
PE 9400	2750	40
PE 10400	3250	40

L'existence d'une gamme étendue de copolymères à blocs de ce type nous permet de moduler la masse molaire des différents blocs et la masse molaire globale du copolymère afin de définir les conditions optimales permettant d'aboutir à une nanostructuration.

I.2. Obtention de réseaux polyépoxydes nanostructurés

Les formulations E0, F0 et G0 vues précédemment servent de base pour la réalisation des réseaux polyépoxydes nanostructurés.

I.2.1. Miscibilité de POE et POP

Dans un premier temps, afin d'évaluer l'affinité des blocs des copolymères avec les différentes matrices époxydes utilisées, des homopolymères de POE et POP sont ajoutés à chaque formulation de résine époxyde. Différentes masses molaires et différents pourcentages d'incorporation sont testés afin de mieux cerner les conditions qui induisent ou non une séparation de phase des différents polymères dans le mélange avant et après réticulation. Les résultats obtenus avec E0 sont visibles sur le **Tableau 20**.

Tableau 20 Tests de miscibilité d'homopolymères de POE et POP au sein de la résine polyépoxyde E0

Base époxyde	Homopolymère	Aspect initial	Aspect final (après réticulation)
E0	10% POE (1500 g.mol ⁻¹)	Transparent	Transparent
E0	20% POE (1500 g.mol ⁻¹)	Transparent	Transparent
E0	10% POE (3350 g.mol ⁻¹)	Transparent	Transparent
E0	20% POE (3350 g.mol ⁻¹)	Transparent	Transparent
E0	10% POE (8000 g.mol ⁻¹)	Transparent	Transparent
E0	20% POE (8000 g.mol ⁻¹)	Transparent	Transparent
E0	10% POP (1200 g.mol ⁻¹)	Transparent	Transparent
E0	20% POP (1200 g.mol ⁻¹)	Transparent	Opaque
E0	10% POP (2000 g.mol ⁻¹)	Transparent	Opaque
E0	20% POP (2000 g.mol ⁻¹)	Transparent	Opaque

Nous pouvons remarquer qu'avant réticulation, les homopolymères, quelle que soit leur masse molaire et quel que soit le pourcentage, sont miscibles avec le mélange de monomères. C'est seulement au cours de la réticulation qu'une séparation de phase se produit dans le cas

des mélanges avec les POP, à partir de 10% en masse. Ces résultats nous indiquent que la séparation de phase est induite par la réticulation. Des résultats identiques sont obtenus avec les résines époxydes F0 et G0.

Les interactions qui s'établissent entre les blocs de POE et les groupes hydroxyles du réseau permettent leur miscibilité. En revanche, la présence du groupe méthyl sur les blocs de POP limite les interactions avec les groupements OH du réseau entraînant une séparation de phase de ces derniers au cours de la polymérisation au fur et à mesure de l'apparition des fonctions OH résultant de l'ouverture des cycles époxydes. L'incorporation de POP de faible masse molaire (inférieur à 1200 g.mol^{-1}) et à un faible taux d'incorporation (inférieur à 10% en masse) conduit à des systèmes totalement miscibles. On peut donc supposer qu'au-delà d'un certain taux, l'encombrement des blocs de POP ne permet pas d'établir des interactions suffisamment fortes avec les groupements polaires du réseau menant à une séparation de phase.

La miscibilité totale initiale est la conséquence d'une contribution entropique négligeable (ΔS_m) à l'énergie de libre de mélange (ΔG_m) due à des masses molaires faibles au sein du mélange réactionnel. Le passage d'un mélange monomère-polymère à un mélange polymère-polymère exclue certaines conformations. Ce phénomène d'exclusion diminue l'entropie de mélange (ΔS_m) et augmente ainsi l'énergie libre de mélange (ΔG_m) tendant vers la séparation de phase. Les interactions entre POP et les groupements polaires du réseau polyépoxyde en formation ne sont pas suffisamment fortes pour assurer sa miscibilité tout au long de la polymérisation. Ainsi, au cours de la réticulation on obtient une séparation de phase du POP, résultat de l'augmentation de la masse molaire et de la densité de réticulation avant gélification.

I.2.2. Détermination des paramètres de solubilité

L'affinité des différents blocs des copolymères avec les résines polyépoxydes testées peut également être déterminée de manière théorique. Pour cela nous avons calculé les paramètres de solubilité dans chaque cas et pour différentes masses molaires de POE et POP. Les valeurs sont déterminées grâce à la méthode des groupes [168]. Le paramètre de solubilité total s'obtient à partir des contributions des forces de dispersion de Van der Waals (δ_d), des forces polaires (δ_p) et des liaisons hydrogène (δ_h) prises séparément. Les valeurs obtenues sont résumées dans le *Tableau 21*.

Tableau 21 Paramètres de solubilité

Produit	Masse molaire (g.mol^{-1})	δ ($\text{MPa}^{1/2}$)	δ_d	δ_h	δ_p
DGEBA		21,9	16,8	10,7	9,2
Jeffamine D400	400	19,8	16,0	5,8	10,0
Jeffamine D230	230	22,7	17,4	7,4	12,5
Jeffamine T403	403	21,1	16,4	7,9	10,6
POE	1500	22,0	16,6	9,6	10,8
	3350	21,8	16,7	9,2	10,5
	8000	21,6	16,8	8,9	10,3
POP	1200	20,5	16,9	6,4	9,8
	2000	20,0	16,6	6,2	9,3

Nous pouvons remarquer que les paramètres de solubilité du POE sont les plus proches de ceux des résines polyépoxydes. Ces résultats nous confirment que le POE possède une meilleure solubilité dans le mélange DGEBA-Jeffamine que le POP. Ces calculs sont donc en accord avec ceux obtenus au cours des tests de miscibilité.

Nous pouvons supposer que l'incorporation de copolymères à blocs au sein des résines polyépoxydes peut induire une séparation de phase produite par l'incompatibilité des blocs de POP.

I.2.3. Incorporation de copolymères à blocs au sein de résines polyépoxydes

Une fois ces tests préliminaires effectués nous avons testé l'incorporation de copolymères à blocs POE-POP-POE au sein de résines polyépoxydes. Des conditions opératoires précises ont été mises au point afin d'assurer une incorporation homogène. Les différentes étapes réalisées sont les suivantes :

- 1- Nous mélangeons le pré-polymère époxyde (DER 332) avec les copolymères à blocs choisis,
- 2- Le mélange est maintenu sous agitation à 80°C,
- 3- Après homogénéisation, le durcisseur aminé choisi (Jeffamine D400, T403 ou D230) est incorporé,
- 4- Le mélange est maintenu sous agitation à 80°C jusqu'à homogénéisation complète,
- 5- Enfin le cycle de réticulation sélectionné est réalisé jusqu'à l'obtention d'une réticulation complète.

Les différents essais sont réalisés en considérant l'importance de quatre paramètres principaux influant sur l'obtention de nanostructures :

- La masse molaire des copolymères à blocs
- La masse molaire de chaque bloc des copolymères
- Le taux de copolymères à blocs incorporés
- La température et le temps de cuisson des résines époxydes

Il est possible de jouer sur les différents paramètres pour chaque formulation afin de définir les conditions optimales nous permettant d'aboutir à une nanostructuration. Néanmoins, afin de limiter le nombre de paramètres à étudier, les conditions de réticulation sont fixées. Les différentes étapes de réticulation se font aux températures définies précédemment pour les résines sans copolymères (voir **Tableau 22**).

Tableau 22 Températures de réticulation des résines polyépoxydes avec copolymères à blocs

Base époxyde	Température de l'étape 1 (°C)	Température de l'étape 2 (°C)
DER 332 / Jeffamine D400	60	110
DER 332 / Jeffamine D230	60	110
DER 332 / Jeffamine T403	60	120

Néanmoins des ajustements sont nécessaires pour aboutir à une réticulation totale des résines. En effet, les premières expériences ont mis en évidence un retard de réticulation induit par l'incorporation des copolymères à blocs.

Des analyses par DSC nous permettent d'évaluer de manière précise le retard induit, à partir de trois formulations avec DER 332 et Jeffamine D400 (base E0) comportant 0%, 10% et 20% du copolymère à blocs PE 6400. Ces mélanges sont placés en étuve à 120°C. Des mesures par DSC dynamique entre 0°C et 250°C à 10°C/min sont alors effectuées tout au long de la réticulation de manière à déterminer l'enthalpie de réticulation résiduelle. Ces mesures nous permettent d'en déduire l'évolution du degré de réticulation en fonction du temps (voir **Figure 65**).

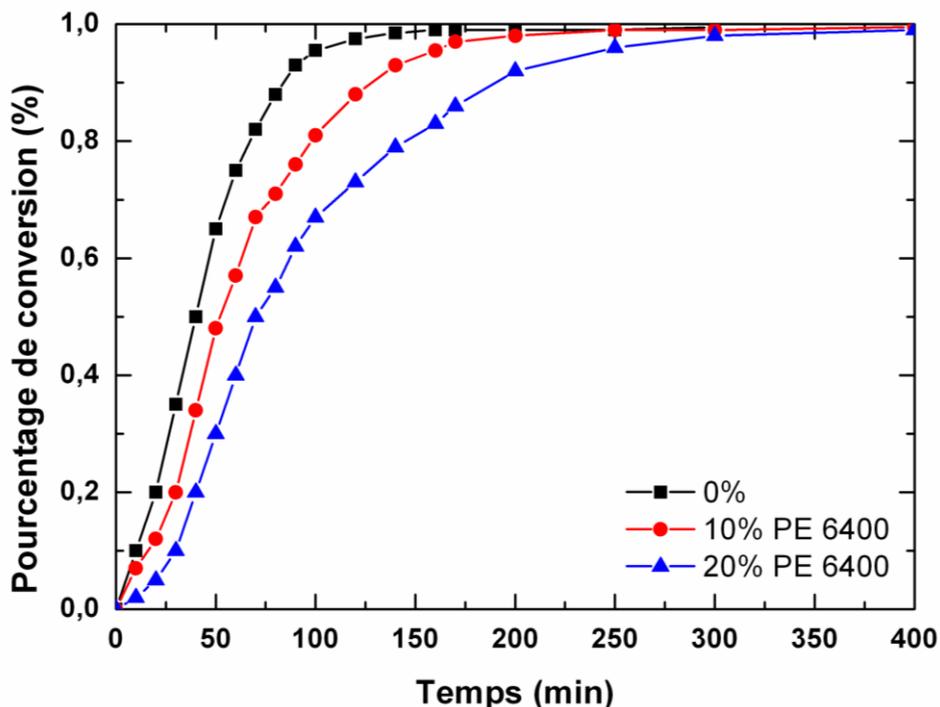


Figure 65 Cinétique de réticulation des réseaux polyépoxydes contenant 0%, 10% et 20% de PE 6400

Nous confirmons ici que l'incorporation de copolymères à blocs au sein de la résine entraîne un retard de réticulation. La réduction de la densité des groupes réactifs (on parle également d'effet de dilution) est un des facteurs potentiellement responsable de ce phénomène mais ce n'est vraisemblablement pas la seule explication. En effet, des interactions spécifiques se créent entre les groupes hydroxyles de la matrice époxyde en croissance et les fonctions éther des copolymères à blocs [169], [170] entraînant une perturbation du processus auto-catalytique de polymérisation et par conséquent une diminution de la cinétique de réticulation. L'incorporation de copolymères va ainsi perturber l'établissement d'interactions entre le cycle époxyde et les fonctions hydroxyles par la formation de liaisons faibles avec ces mêmes fonctions. Ainsi le point de gel, correspondant à 62% de conversion, est atteint après 50 min à 120°C pour la formulation sans copolymère contre 70 min et 85 min respectivement pour les réseaux contenant 10% et 20% de copolymère à blocs PE 6400. Le retard augmente lorsque le taux de copolymère et le pourcentage de POE au sein du copolymère augmentent.

Ainsi, pour aboutir à une réticulation totale de l'ensemble des résines polyépoxydes, il est nécessaire d'augmenter la durée de chaque étape de cuisson. Le temps de chaque palier de température est ajusté en fonction du pourcentage et de la nature du copolymère à blocs utilisé.

A partir de ces tests préliminaires, nous avons finalement sélectionné plusieurs formulations de résines polyépoxydes avec copolymères à blocs pouvant donner lieu à une nanoséparation de phase. La sélection de ces formulations s'est faite à partir d'observations macroscopiques, d'analyses par microscopie, DSC et DMA. Le **Tableau 23** résume les différentes formulations réalisées.

Tableau 23 Formulations sélectionnées de résines polyépoxydes avec copolymères à blocs

Formulation	Pré polymère époxyde	Durcisseur aminé	Copolymère à bloc	Pourcentage de copolymère (%)
E0	DER 332	Jeffamine D400	-	-
EC168	DER 332	Jeffamine D400	PE 6800	10
EC294	DER 332	Jeffamine D400	PE 9400	20
EC1104	DER 332	Jeffamine D400	PE 10400	10
F0	DER 332	Jeffamine D230	-	-
FC168	DER 332	Jeffamine D230	PE 6800	10
FC194	DER 332	Jeffamine D230	PE 9400	10
G0	DER 332	Jeffamine T403	-	-
GC268	DER 332	Jeffamine T403	PE 6800	20
GC194	DER 332	Jeffamine T403	PE 9400	10
GC1104	DER 332	Jeffamine T403	PE 10400	10

Les taux de copolymères à blocs sont ajustés en fonction du type de durcisseur utilisé afin d'obtenir une bonne affinité d'un des blocs du copolymère avec la matrice époxyde tout en permettant une séparation de phase de l'autre bloc au cours de la réticulation. L'ensemble des formulations listées ci-dessous mène à la formation de réseaux polyépoxydes transparents ou très légèrement opaques nous confirmant l'absence de macroséparation de phase.

Les copolymères à blocs de faible masse molaire (inférieure à 1750 g.mol^{-1}) n'ont pas été retenus pour cette étude puisque les premiers résultats nous ont indiqué que leur incorporation menait à une miscibilité totale des copolymères à blocs. De même, pour de forts pourcentages et avec l'incorporation de copolymères à forte proportion de POP (80 à 90%) les interactions entre les blocs de POE et la matrice époxyde ne sont pas suffisantes pour permettre une stabilisation des micelles de POP. Il y a alors coalescence de ces structures qui ne peuvent être suffisamment stabilisées, ce qui induit une macroséparation de phase (échantillons opaques). Seules les formulations listées dans le **Tableau 23** ont été retenues.

Les différentes résines sélectionnées ont ensuite été caractérisées afin de confirmer et de préciser la présence de nanostructures.

I.3. Caractérisation des réseaux polyépoxydes

Les caractérisations réalisées portent sur l'étude de la morphologie par des analyses microscopiques ainsi que l'analyse des températures de transition vitreuse par DSC et DMA.

I.3.1. Etude de la morphologie

Les réseaux polyépoxydes obtenus sont caractérisés par AFM afin de préciser la présence ou non d'une nanostructuration au sein de ces matériaux.

La **Figure 66** et la **Figure 67** correspondent à l'observation par AFM des réseaux EC168 et EC1104.

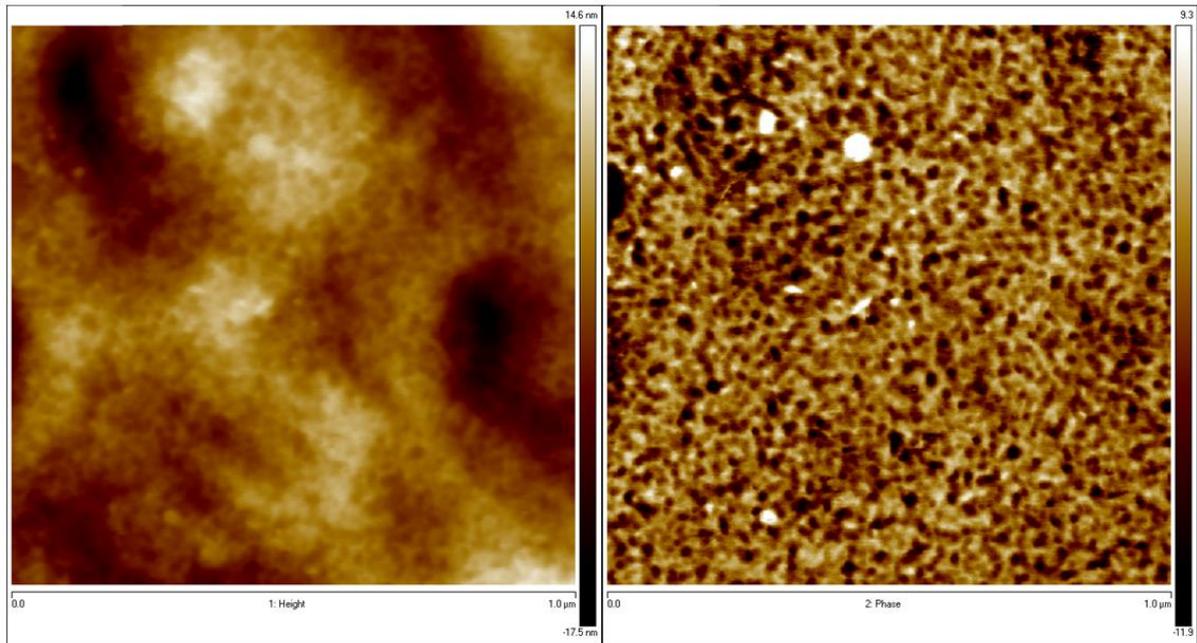


Figure 66 Observation par AFM de la nanostructuration de EC168

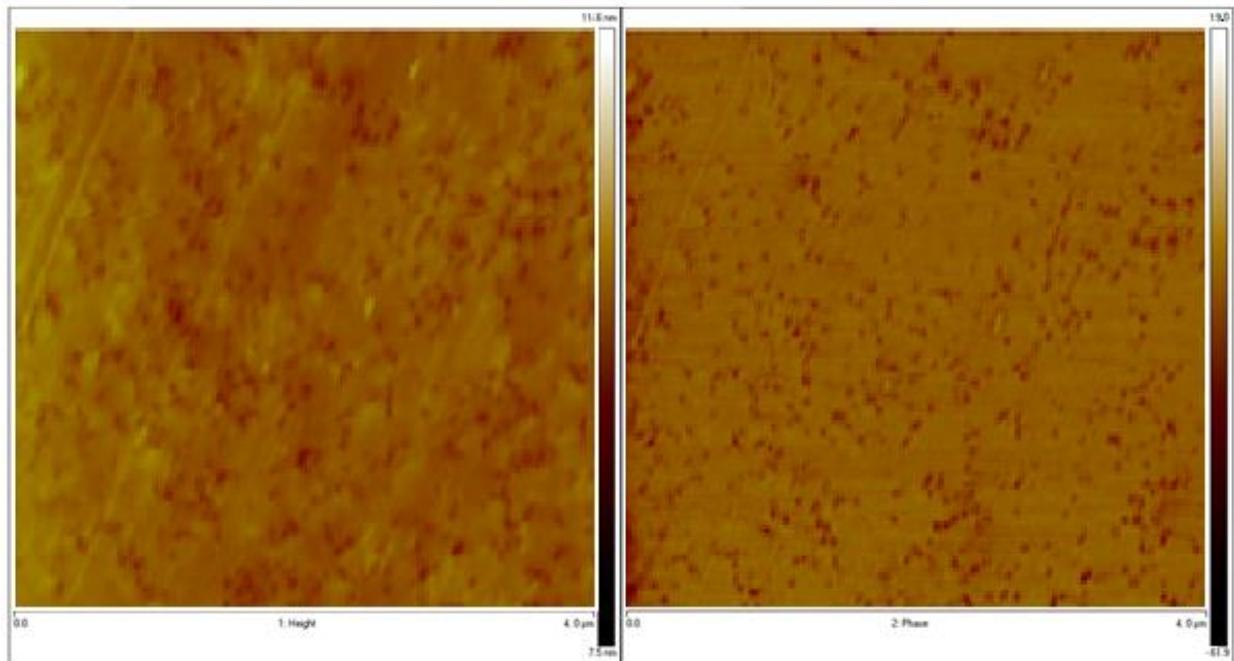


Figure 67 Observation par AFM de la nanostructuration de EC1104

Nous observons sur ces clichés des nodules sphériques de diamètre inférieur à 100 nm. La présence d'interactions physiques entre les blocs POE et les matrices époxydes permet d'éviter la séparation de phase du POE tandis que les blocs de POP tendent à se séparer au cours de la réticulation. Les images nous confirment que ces blocs s'auto-assemblent en entités nanométriques qui sont stabilisées par les interactions physiques entre le copolymère à blocs et la matrice époxyde évitant ainsi toute coalescence et macroséparation de phase. Les structures obtenues sont alors dépendantes de la composition et de la quantité de copolymères introduits dans la formulation. Seules les formulations présentées EC168 et EC1104 ont pu être analysées.

Les clichés obtenus indiquent la présence de nodules sphériques. Les nanostructures peuvent alors être représentées comme décrit sur la **Figure 68**. Nous avons alors un cœur constitué des blocs de POP et une couronne miscible avec la matrice composée des blocs de POE. Ces derniers assurent la stabilité des nanostructures.

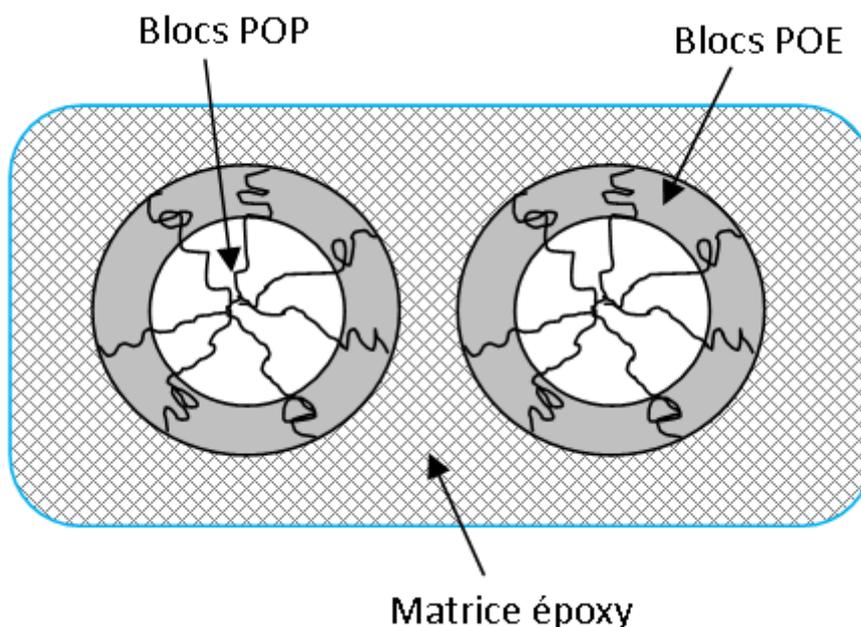


Figure 68 Schéma des nanostructures au sein d'un réseau polyépoxyde

Nous avons pu mettre en évidence la formation de nodules sphériques nanométriques pour deux des formulations préparées. La formation des nanostructures se produit par séparation de phase induite au cours de la réticulation des blocs de POP tandis que les blocs de POE restent miscibles au sein de la matrice époxyde.

I.3.2. Mesures des températures de transition vitreuse

Des analyses par DSC et DMA sont réalisées afin de déterminer l'évolution des températures de transition vitreuse après l'incorporation des copolymères à blocs. Le détail des valeurs obtenues grâce à ces analyses est visible dans le **Tableau 24**.

Tableau 24 Températures de transition vitreuse des réseaux polyépoxydes

Formulation	Température de transition vitreuse (°C)
E0	46
EC168	28
EC294	25
EC1104	32
F0	87
FC168	77
FC194	81
G0	93
GC268	76
GC194	88
GC1104	87

On remarque que l'incorporation de copolymères à blocs entraîne une diminution de la température de transition vitreuse. En effet, la présence des blocs POE miscibles avec la

matrice entraîne une plastification des réseaux. On perd ainsi entre 5°C et 20°C par rapport à la Tg du réseau époxyde de base sans copolymères (E0, F0 ou G0). Les valeurs de Tg obtenues dépendent alors de la quantité de copolymères introduite, du ratio POE/POP du copolymère choisi et de la base époxyde utilisée.

Par ailleurs, les thermogrammes obtenus par DSC pour les échantillons avec copolymères immergés après quelques heures dans l'eau distillée montrent l'apparition d'une température de transition vitreuse vers -70°C comme nous pouvons le voir sur la **Figure 69** pour EC168. L'immersion des échantillons dans l'eau distillée permet de gonfler les copolymères à blocs au sein du réseau ce qui augmente leur mobilité et donc le ΔC_p , rendant ainsi leur présence visible par DSC ou DMA lorsqu'ils sont partiellement séparés de phase dans la matrice.

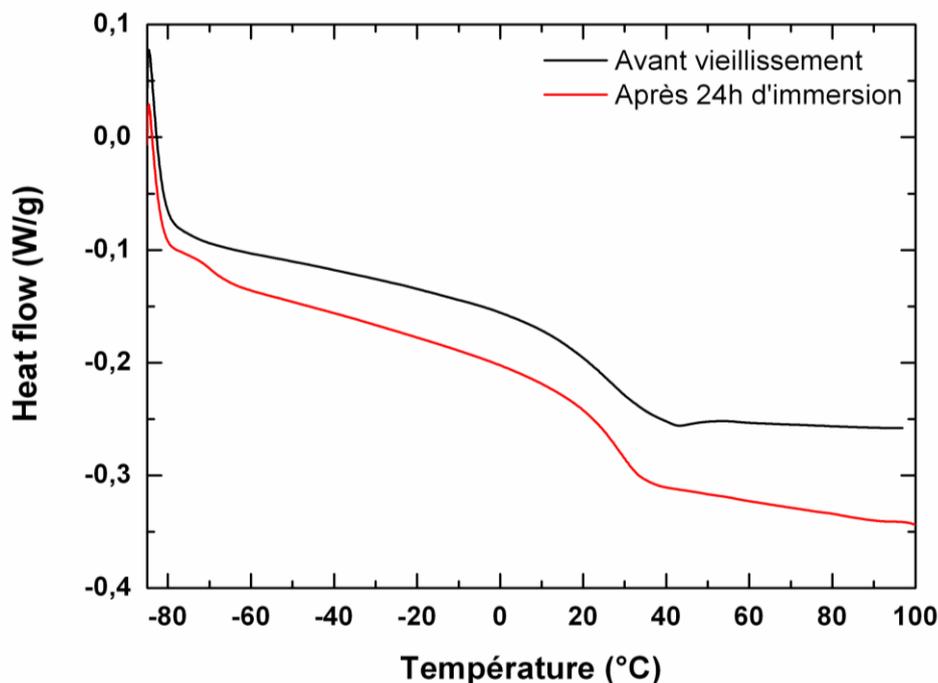


Figure 69 Thermogrammes obtenus par DSC pour EC168 à l'état initial et après 24h d'immersion dans l'eau distillée à 50°C

La transition vitreuse des copolymères POE-POP-POE se situe à cette température. En effet les Tg de chaque bloc POE ou POP sont similaires et se situent approximativement vers -70°C. L'apparition de cette transition est donc le signe d'une séparation de phase aux petites échelles (les échantillons étant par ailleurs transparents). Ce phénomène est observé pour l'ensemble des formulations testées nous permettant de confirmer la présence de nanostructures au sein de ces matériaux.

Cette présence est également confirmée par DMA avec l'apparition d'une transition vitreuse dans la même gamme de température. Les résultats pour EC168 sont visibles sur la **Figure 70**.

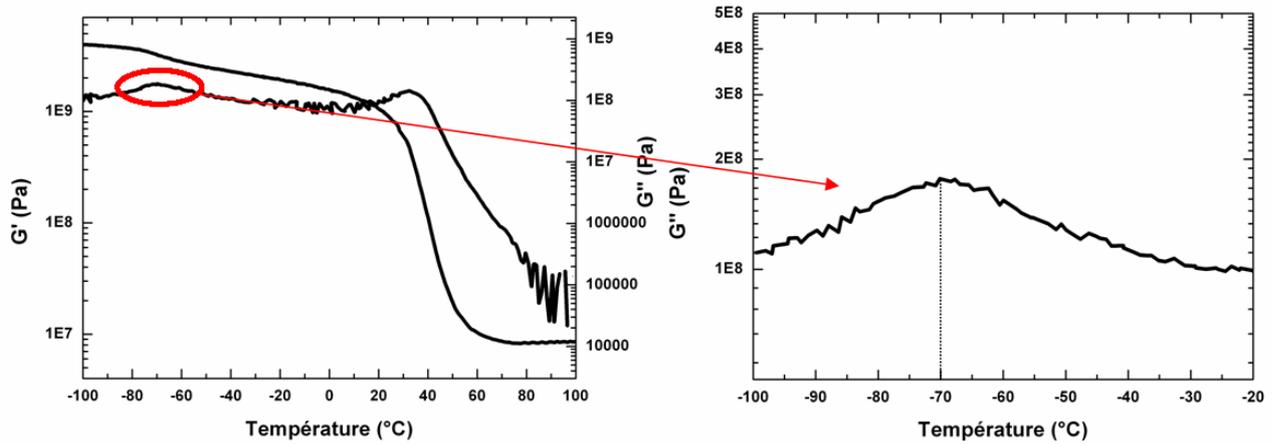


Figure 70 Analyse par DMA de EC168 entre -100°C et 100°C à 10Hz

On remarque à nouveau l'apparition d'une température de transition vers -70°C correspondant à la transition vitreuse du copolymère à blocs et en l'occurrence à la transition vitreuse des blocs de POP se séparant de phase au cours de la réticulation.

L'obtention de réseaux polyépoxydes nanostructurés est possible par l'incorporation de copolymères à blocs POE-POP-POE. Le mécanisme suivi est une séparation de phase des blocs de POP induite par la réticulation. La miscibilité des blocs de POE permet de stabiliser les nanostructures obtenues. Les tailles caractéristiques observées sont inférieures à 100 nm.

II. Etude de l'absorption en eau

Nous avons choisi d'évaluer la capacité d'absorption en eau des copolymères à blocs utilisés ainsi que des réseaux réticulés nanostructurés.

II.1. Cinétique d'absorption d'eau

II.1.1. Vieillessement des copolymères à blocs

Afin d'évaluer le comportement des copolymères à blocs au cours d'un vieillissement en environnement humide, les différents copolymères sélectionnés (PE 6800, PE 9400 et PE 10400) sont vieillis à 50°C et 75%HR. Pour ces mesures, nous avons disposé dans une enceinte climatique des masses définies de copolymères à blocs sous forme de poudre. Les mesures gravimétriques effectuées démontrent une capacité d'absorption d'eau importante comprise entre 14% et 20%. Les valeurs à saturation sont présentées dans le **Tableau 25**.

Tableau 25 Quantité totale d'eau absorbée par les copolymères à blocs

Copolymère	M_{∞} (%)
PE 6800	20,1
PE 9400	14,2
PE 10400	15,4

La part d'absorption due à chacun des blocs ne peut pas être déterminée par ces analyses. Néanmoins, nous pouvons supposer que les blocs de POE absorbent la part la plus importante d'eau dans ces conditions puisqu'ils présentent une hydrophilie plus importante que les blocs de POP.

Les échantillons de copolymères à blocs vieillissent sont ensuite analysés par IRTF-ATR afin d'observer les évolutions éventuelles des structures chimiques ainsi que les interactions avec les molécules d'eau. Aucune dégradation n'est visible sur les spectres obtenus après vieillissement. Seule une bande d'absorbance centrée à 3400 cm^{-1} apparaît au cours du vieillissement. Elle est le signe de l'absorption de molécules d'eau par les copolymères. Une analyse plus précise de cette bande est réalisée pour chaque échantillon afin de mieux cerner les interactions existantes. Pour cela nous effectuons des déconvolutions dont les résultats sont illustrés sur la **Figure 71**.

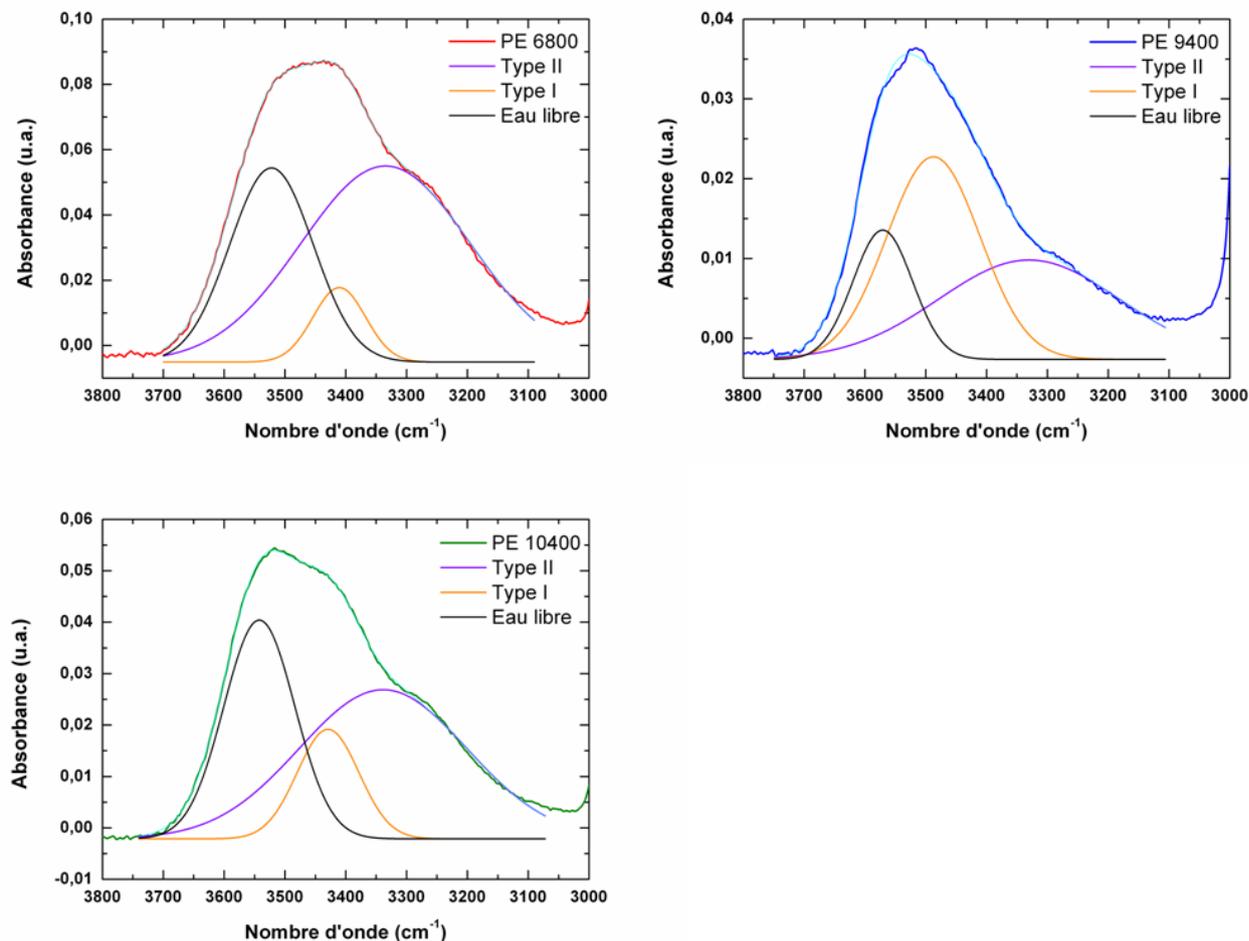


Figure 71 Déconvolutions de spectres IR de PE 6800, PE 9400 et PE 10400 après vieillissement

On remarque la présence des trois types de molécules d'eau au sein de ces copolymères. En premier, on trouve de l'eau libre présente en quantité importante vers 3600 cm^{-1} . Les échantillons n'ayant pas été séchés avant l'analyse une part importante de ce signal peut être due à la présence d'eau superficielle. On observe également la présence d'eau liée en quantité importante sous forme de liaisons de type I vers $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ ou de type II vers $3300\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$. Des différences notables existent entre les copolymères. En effet, les copolymères PE 6800 et PE 10400 présentent un épaulement marqué vers 3300 cm^{-1} caractéristique de liaisons de type II alors que celui-ci est beaucoup plus atténué pour PE 9400. Pour ce dernier la déconvolution nous indique que les liaisons de type I sont plus développées que pour les deux autres polymères et inversement pour les liaisons de type II. La structure et la composition des copolymères à blocs PE 6800 (80% en masse de POE) et PE 10400 (40% en masse de POE) est donc plus favorable à la formation d'interactions fortes avec les molécules d'eau. Ces résultats ne sont pas directement transposables aux matrices polyépoxydes nanostructurées mais permettent de confirmer la capacité des copolymères à blocs à établir des interactions avec les molécules d'eau.

II.1.2. Vieillissement des réseaux polyépoxydes nanostructurés

Par la suite, les différents réseaux polyépoxydes réalisés sont vieillis dans l'eau distillée à 50°C pour l'ensemble des formulations et également à 20°C pour les formulations avec Jeffamine D400. L'objectif est alors de déterminer la capacité d'absorption en eau de ces formulations ainsi que l'influence des nanostructures formées.

II.1.2.1 Vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

Pour chaque formulation, quatre échantillons sont immergés dans l'eau distillée à 50°C. Pour comparaison, les réseaux correspondants sans copolymères, servant de références, sont vieillis dans les mêmes conditions.

La **Figure 72** représente l'évolution de la prise de masse des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400.

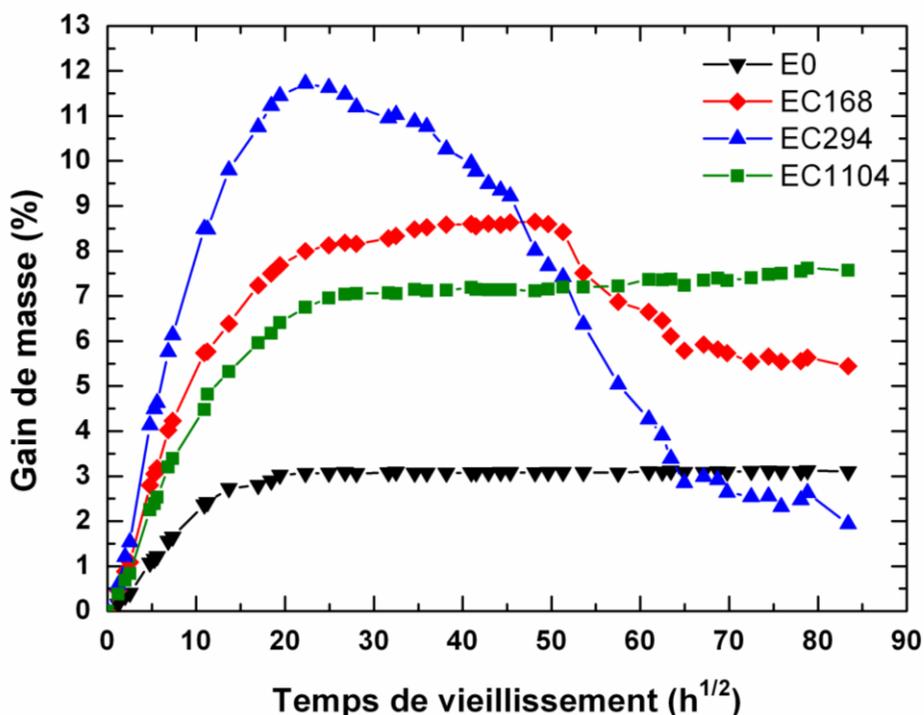


Figure 72 Gain en masse des réseaux avec Jeffamine D400 soumis à un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

A 50°C les réseaux avec Jeffamine D400 sont vieillis dans leur état caoutchoutique (T_g comprise entre 25 et 46°C avant vieillissement). Globalement l'absorption en eau des résines avec copolymères est très largement supérieure à celle de la résine de référence sans copolymères (E0) dès les premiers temps de vieillissement, ce qui est logique. Ainsi EC294 présente une absorption maximale 4 fois supérieure, près de 3 fois supérieure pour EC168 et plus de 2 fois supérieure pour EC1104. Comme nous avons pu le voir par leur vieillissement, les copolymères à blocs utilisés possèdent un caractère hydrophile marqué entraînant une augmentation de l'hydrophilie globale de la résine. Ces copolymères sont de plus capables d'établir des interactions fortes avec les molécules d'eau ce qui favorise leur absorption au sein de la matrice. L'absorption en eau est alors régie par la structure du copolymère et la quantité introduite au sein du réseau. Ainsi la formulation EC294 qui possède la proportion la plus importante (20% en masse) présente la prise en eau la plus importante (jusqu'à 12% en masse). On obtient des valeurs légèrement moins importantes pour les autres formulations

avec environ 8,5% pour EC168 et 7% pour EC1104. L'écart observé entre ces deux derniers adhésifs est justifié par le fait que le copolymère PE 6800 possèdent 80% de blocs de POE contre seulement 40% pour PE 10400. Ce dernier absorbe donc une quantité d'eau moins importante. D'autres paramètres tels que la morphologie des nanostructures, leur répartition au sein du réseau notamment peuvent également influencer sur la prise en eau des différents réseaux. Néanmoins il est impossible, à partir de ces simples mesures gravimétriques, d'évaluer l'influence exacte.

Nous remarquons ensuite que pour de longs temps de vieillissement des pertes de masse sont observées pour EC294 et EC168. En revanche EC1104 présente une cinétique d'absorption d'eau conforme au modèle de Fick avec une absorption d'eau progressive avant d'atteindre un palier de saturation.

Nous observons pour EC168 et EC294 un changement d'aspect des réseaux vieillis pouvant expliquer les pertes de masses obtenues. Des clichés par loupe binoculaire, pris après 7000h de vieillissement, mettent en évidence la formation de craquelures au sein de ces adhésifs. L'exemple pour EC168 est représenté sur la **Figure 73**.

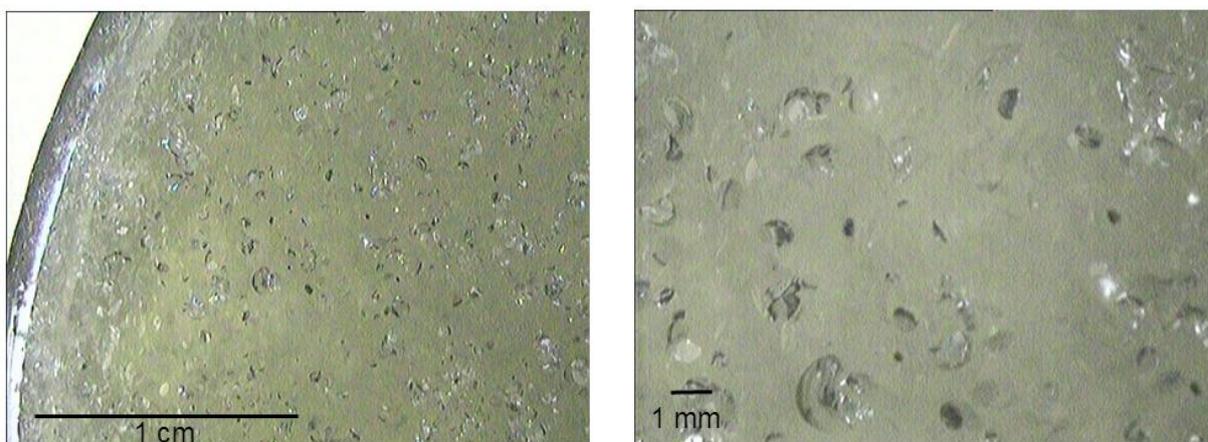


Figure 73 Observation à la loupe binoculaire d'EC168 après 7000h de vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

Avant vieillissement, les échantillons sont parfaitement homogènes sans signes de dégradations apparents. Ces détériorations se produisent donc au cours du vieillissement. Aucune dégradation n'étant visible pour E0, nous pouvons supposer que l'incorporation de copolymères est à l'origine de ce phénomène. En effet les nanostructures formées sont capables d'établir des interactions avec les molécules d'eau diffusantes. Ces dernières vont se lier de manière préférentielle avec les copolymères nanostructurés créant ainsi des zones très fortement chargées en eau au sein du réseau. Une pression osmotique importante est alors créée ce qui peut mener à des détériorations dans ces zones. On estime que l'interface entre les nanostructures et la matrice époxyde peut être fragilisée entraînant la perte d'une partie des copolymères au cours du vieillissement par lessivage expliquant ainsi la chute de masse observée pour EC294 et EC168. De plus, le réseau étant dans son état caoutchoutique, la mobilité des molécules d'eau est considérablement augmentée ce qui favorise la dégradation du réseau et plus particulièrement des zones fortement chargées en eau.

En revanche, les formulations E0 et EC1104 ne présente pas ces signes de dégradation comme nous pouvons le voir sur la **Figure 74** pour EC1104.

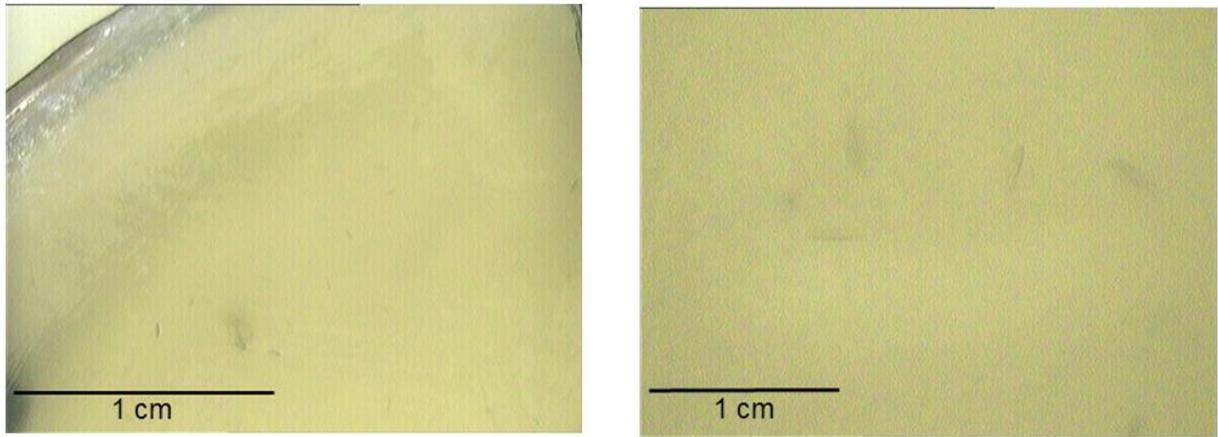


Figure 74 Observation à la loupe binoculaire d'EC1104 après 7000h de vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

L'absorption en eau de la formulation EC1104 est légèrement plus faible que celle des autres réseaux avec copolymères et n'entraîne donc pas de dégradation visible. Le réseau obtenu avec cette formulation semble donc être plus stable dans ces conditions.

Avec le durcisseur Jeffamine D230 (voir **Figure 75**), un comportement similaire est observé.

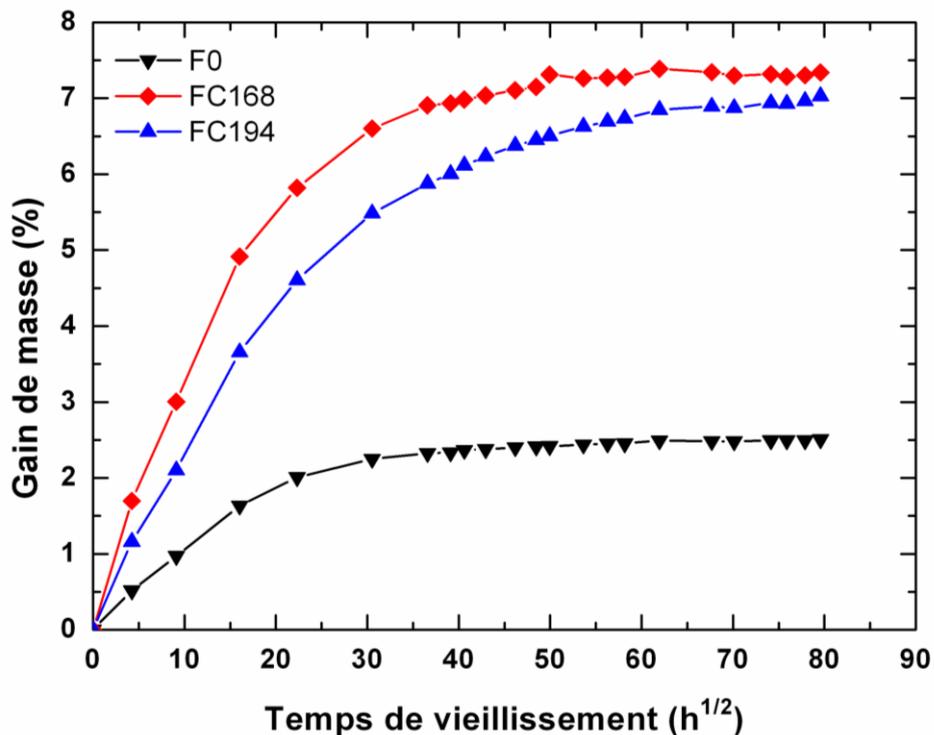


Figure 75 Gain en masse des réseaux avec Jeffamine D230 soumis à un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

Ces résines sont vieilles à une température inférieure à leur température de transition vitreuse (Tg comprise entre 76°C et 87°C avant vieillissement). Nous pouvons remarquer que les formulations avec copolymères à blocs présentent une absorption en eau accrue par rapport au réseau de référence (F0). Ainsi, FC168 absorbe environ 7,5% en masse d'eau et environ 7% pour FC194. Leur capacité d'absorption est donc environ 3 fois supérieure à celle de la résine de référence F0. FC168 présente une absorption légèrement plus importante que celle de FC194 à cause d'un pourcentage de POE plus important pour PE 6800 par rapport à PE 9400.

La cinétique d'absorption d'eau des réseaux reste néanmoins classique avec une absorption d'eau progressive jusqu'à atteindre une saturation après environ 9 mois de vieillissement. Aucune dégradation n'est visible sur les échantillons et aucune perte de masse n'est observée. Les réseaux polyépoxydes nanostructurés réalisés avec ce durcisseur aminé semblent donc être stables dans ces conditions.

Avec le durcisseur Jeffamine T403 (voir *Figure 76*), on observe un comportement similaire avec une absorption en eau considérablement accrue par l'incorporation de copolymères à blocs.

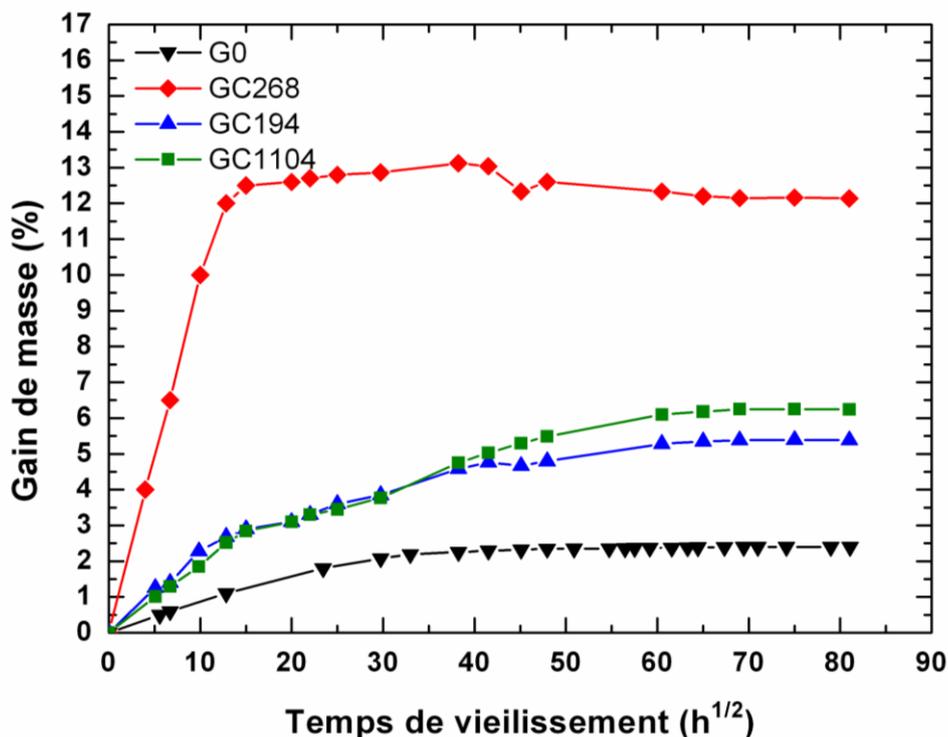


Figure 76 Gain en masse des réseaux avec Jeffamine T403 soumis à un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

Ces échantillons sont vieillis dans leur état vitreux (T_g comprises entre 76°C et 93°C avant vieillissement). Ainsi la formulation GC268 absorbe jusqu'à 13% en eau contre environ 6% pour GC1104 et 5% pour GC194. L'absorption en eau de ces résines est donc de 2 à 5 fois plus importante que celle de la formulation de référence. Une légère perte de masse est observée pour GC268 due vraisemblablement à la forte absorption d'eau qui entraîne un lessivage d'une partie des copolymères à blocs comme nous l'avons vu précédemment. Aucune dégradation n'est visible pour les autres formulations.

Par ailleurs, il est à noter que, pour certains réseaux modifiés, nous observons une opacification au cours du vieillissement. C'est le cas pour EC1104, FC194, GC268, GC194 GC1104. Une illustration de ce changement d'aspect avec l'exemple de la formulation EC1104 est visible sur la *Figure 77*.



Figure 77 Aspect macroscopique de la formulation EC1104 sur des échantillons de traction avant vieillissement (à gauche) et après saturation en eau (à droite)

Cette opacification peut être causée par le gonflement des nanostructures sous l'effet de l'absorption d'eau. La taille des nanostructures croît ainsi progressivement au cours du vieillissement jusqu'à atteindre la gamme de longueur d'onde du visible. Nous observons alors un changement d'aspect.

II.1.2.2 Vieillissement dans l'eau distillée à 20°C

Les échantillons avec Jeffamine D400 sont également vieillis à 20°C dans l'eau distillée. Dans ces conditions, les réseaux se trouvent tous dans leur état vitreux. Pour chaque formulation quatre échantillons sont immergés puis pesés. La formulation E0 sert de référence. Les résultats obtenus sont visibles sur la **Figure 78**.

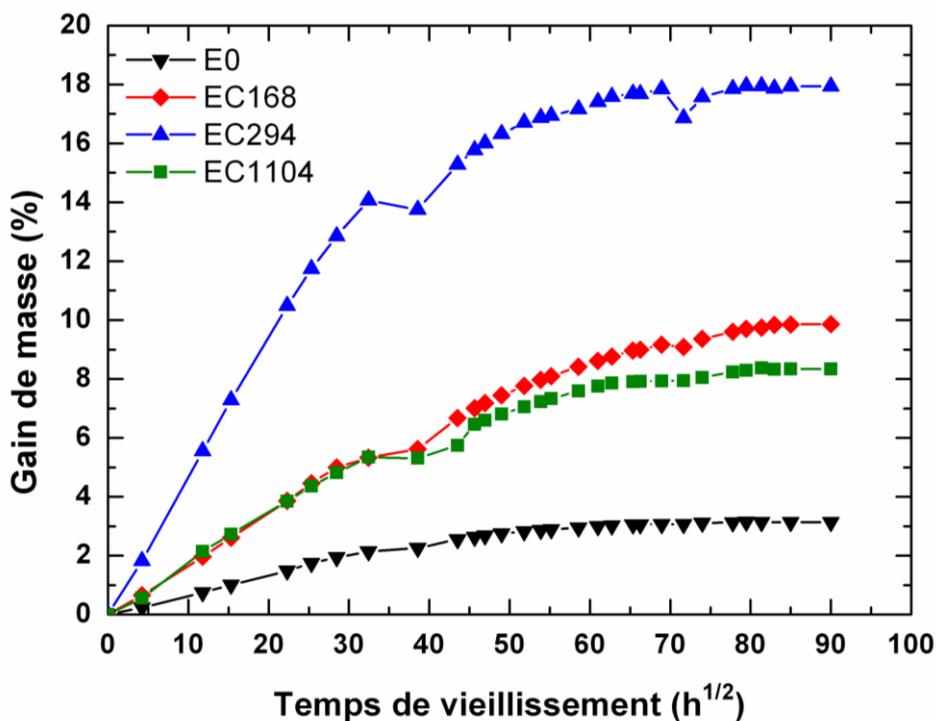


Figure 78 Gain en masse des réseaux avec Jeffamine D400 soumis à un vieillissement dans l'eau distillée à 20°C

Nous pouvons remarquer qu'aucune perte de masse n'est observée à cette température. En diminuant la température de vieillissement les réseaux passent donc d'un état caoutchoutique à un état vitreux ce qui entraîne une diminution du coefficient de diffusion des molécules d'eau. Dans ces conditions, à une température plus faible, on limite les dégradations du réseau. L'absorption en eau des différentes formulations reste très importante par rapport à la référence (E0). Ainsi EC294 absorbe environ 18% d'eau, environ 10% pour EC168 et un peu plus de 8% pour EC1104 soit une absorption entre 2,5 et 6 fois plus importante que celle de E0.

Dans ces mêmes conditions, nous avons souhaité réaliser des mesures de gonflement. Des mesures de densités sont effectuées avant et tout au long du vieillissement. Nous en déduisons alors des variations de volume liées à l'absorption en eau. Les résultats sont rassemblés sur la *Figure 79*.

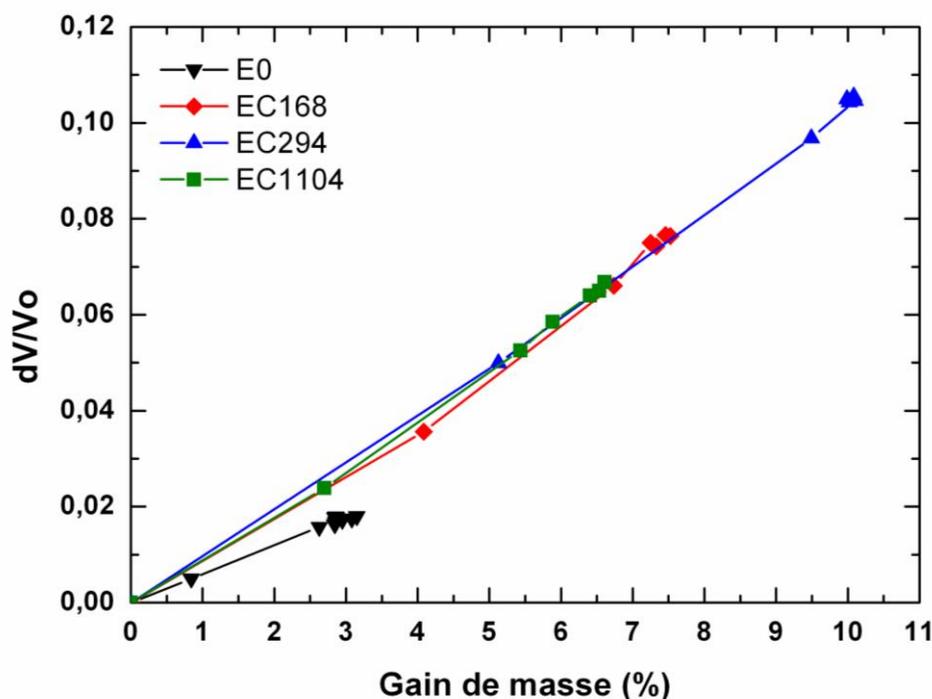


Figure 79 Gonflement des réseaux polyépoxydes avec copolymères au cours du vieillissement dans l'eau distillée à 20°C

Nous remarquons que les variations de volume sont directement proportionnelles à l'absorption en eau. L'ensemble des valeurs obtenues pour les différentes formulations avec copolymères à blocs se retrouve sur une même droite passant par l'origine. On obtient ainsi le gonflement le plus important pour EC294 suivi par EC168 et EC1104. E0 qui présente la variation de volume la plus faible.

Nous pouvons remarquer que la pente obtenue est plus accentuée pour les formulations avec copolymères à blocs que pour notre référence E0. Nous pouvons supposer que cet écart est dû à une proportion plus importante de molécules d'eau liées au sein des réseaux nanostructurés. En effet, l'eau liée provoque un gonflement des réseaux, tandis que l'eau libre n'a que peu d'influence sur ce paramètre. L'établissement d'un grand nombre de liaisons hydrogène entre l'eau et les nanostructures mène à un gonflement plus important des réseaux polyépoxydes nanostructurés par rapport à E0.

Grâce aux différents vieillissements réalisés nous avons pu remarquer que l'incorporation de copolymères à blocs entraîne une augmentation importante de la capacité d'absorption en eau des réseaux polyépoxydes. Les valeurs obtenues

sont dépendantes des conditions de vieillissement et notamment de l'état physique des réseaux vieillis, du pourcentage de copolymère, de sa composition et de la nature du durcisseur utilisé.

II.2. Modélisation de la diffusion

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de diffusion des molécules d'eau au sein des réseaux polyépoxydes nanostructurés, nous avons comparé les résultats expérimentaux avec les modèles théoriques de Fick et Carter et Kibler. Nous avons vu précédemment que l'absorption d'eau au sein de réseaux polyépoxydes non modifiés peut être modélisée par le modèle de Fick (avec quelques déviations néanmoins). Ce même modèle a donc été utilisé pour l'étude des réseaux nanostructurés. En raison de la dégradation avérée des réseaux avec Jeffamine D400 après une exposition à 50°C, la modélisation a été réalisée en prenant comme point de comparaison les valeurs expérimentales obtenues à 20°C. Pour les autres formulations les analyses sont faites sur les résultats obtenus à 50°C.

Pour les formulations avec Jeffamine D400, Jeffamine D230 et Jeffamine T403 les résultats sont rassemblés respectivement sur la **Figure 80**, **Figure 81** et **Figure 82**.

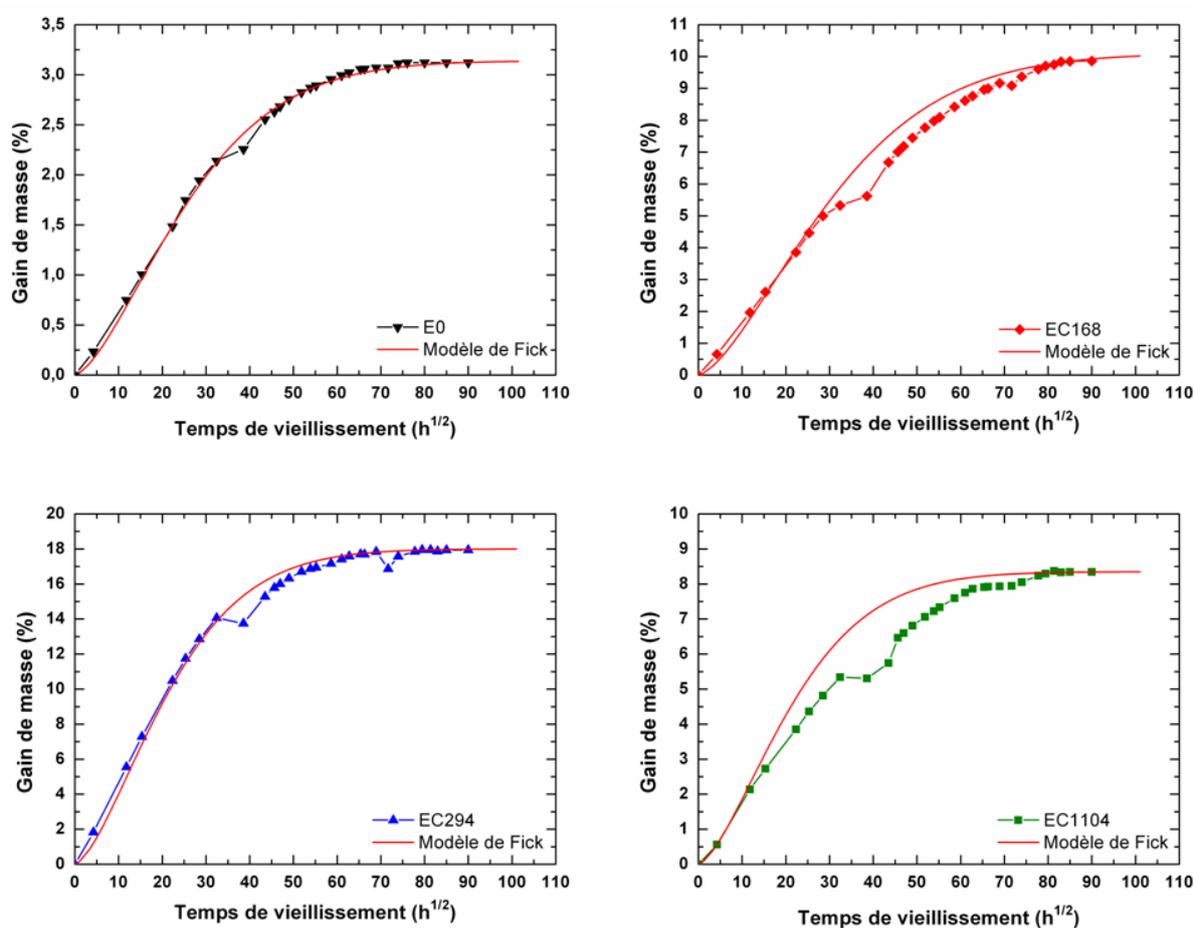


Figure 80 Comparaison entre le modèle de Fick et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 – température de vieillissement égale à 20°C

Pour les formulations avec Jeffamine D400, le modèle de Fick est en bonne adéquation avec les résultats obtenus pour E0 et EC294. En revanche des différences importantes sont obtenues pour EC168 et EC1104, ce qui indique que la présence de copolymères mais également la composition de ces derniers induit une modification du mécanisme de diffusion des molécules d'eau.

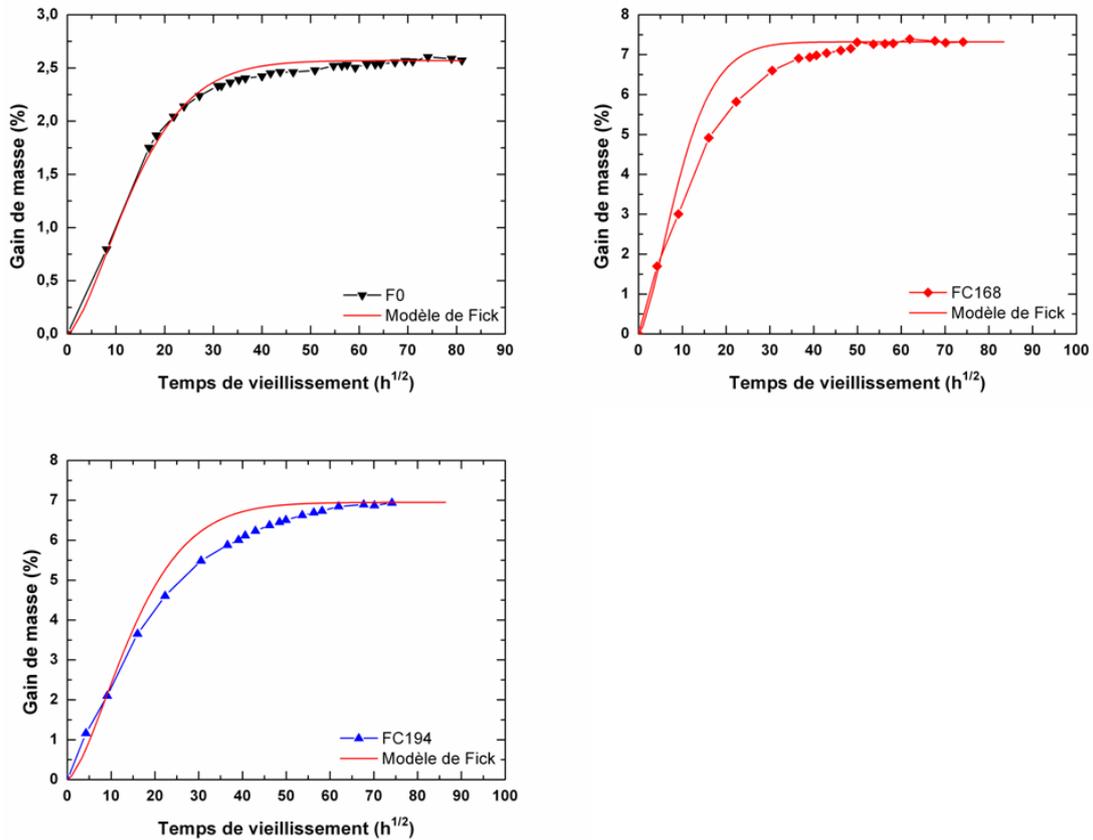


Figure 81 Comparaison entre le modèle de Fick et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 – température de vieillissement égale à 50°C

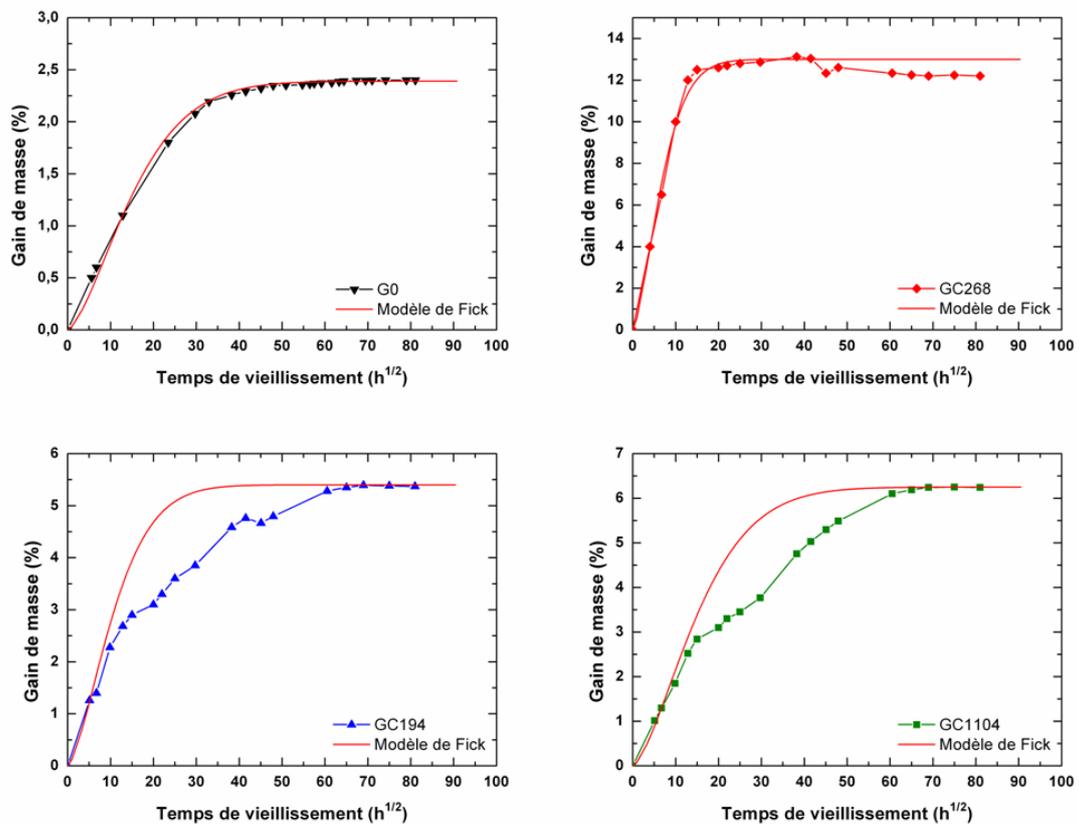


Figure 82 Comparaison entre le modèle de Fick et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 – température de vieillissement égale à 50°C

Pour les formulations avec Jeffamine D230, les résultats expérimentaux pour les réseaux modifiés présentent des divergences importantes par rapport au modèle de Fick. Les mêmes observations peuvent être faites pour les réseaux avec Jeffamine T403. Des différences importantes sont visibles pour GC194 et GC1104. La formulation GC268 est difficilement modélisable à cause des dégradations subies au cours du vieillissement.

Les différences observées entre les valeurs expérimentales et le modèle peuvent s'expliquer par l'établissement d'interactions entre les molécules d'eau et les copolymères à blocs nanostructurés. En effet, ces interactions ne sont pas prises en compte par le modèle de Fick qui se base sur une diffusion homogène des molécules d'eau au sein du réseau. Les résultats expérimentaux rassemblés dans la **Figure 80**, **Figure 81** et **Figure 82** confirment que la présence de copolymères induit une hétérogénéité aux toutes petites échelles, ce qui empêche une diffusion homogène de l'eau expliquant ainsi les déviations par rapport au modèle de Fick. C'est pourquoi nous avons utilisé le modèle développé par Carter et Kibler, qui est mieux adapté à cette situation puisqu'il considère la présence d'eau sous forme libre et liée. Les mêmes résultats expérimentaux ont donc été comparés aux résultats obtenus avec ce modèle. Les résultats pour les formulations avec Jeffamine D400, Jeffamine D230 et Jeffamine T403 sont rassemblés dans la **Figure 83**, la **Figure 84** et la **Figure 85**. Les données de modélisation sont résumées dans le **Tableau 26**.

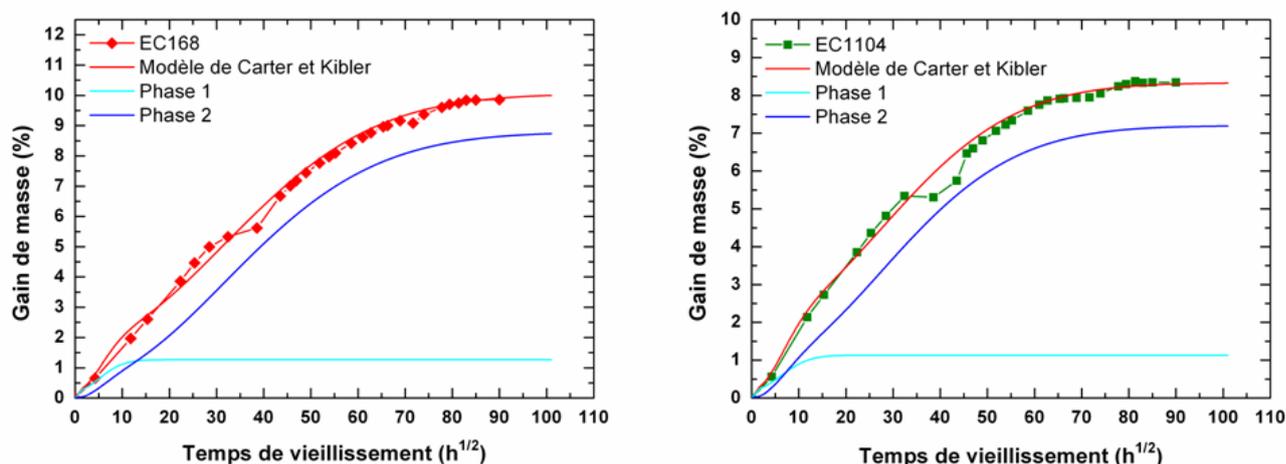


Figure 83 Comparaison entre le modèle de Carter et Kibler et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 – température de vieillissement égale à 20°C

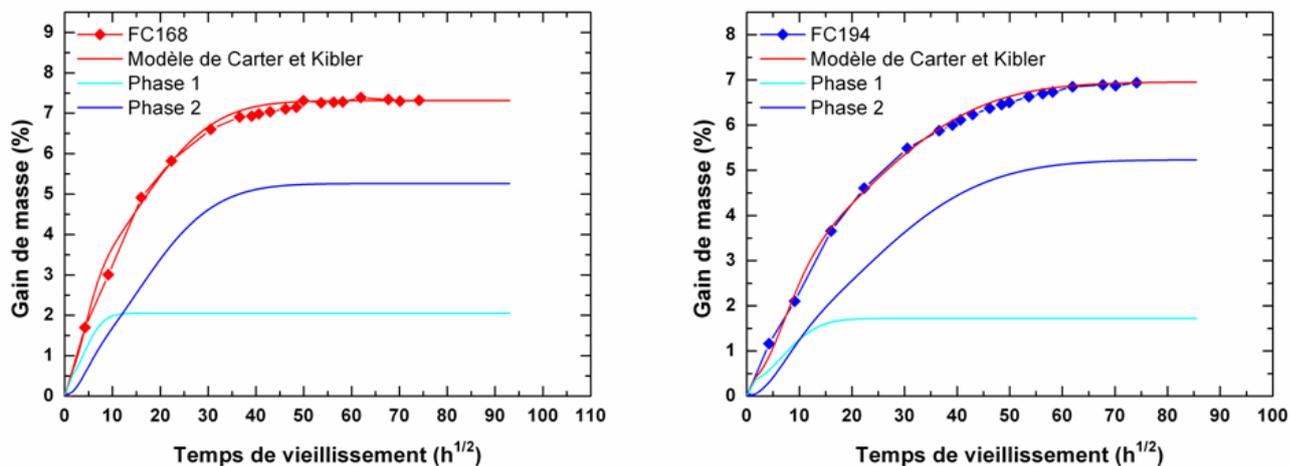


Figure 84 Comparaison entre le modèle de Carter et Kibler et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 – température de vieillissement égale à 50°C

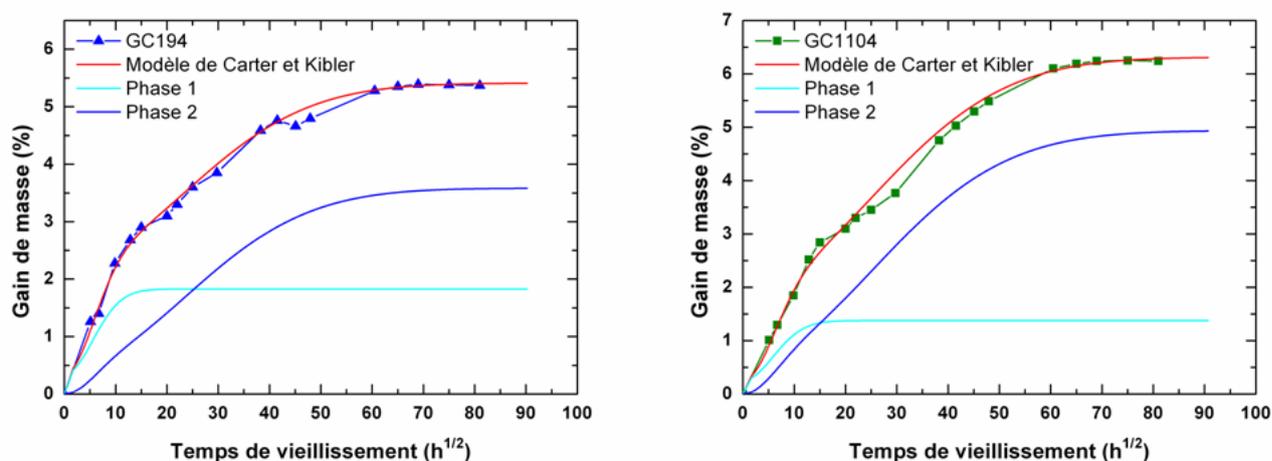


Figure 85 Comparaison entre le modèle de Carter et Kibler et les résultats expérimentaux pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 – température de vieillissement égale à 50°C

Tableau 26 Données de modélisation par le modèle de Carter et Kibler.

Formulation	D (m ² .s ⁻¹)	M _∞ (%)	M _{palier} (%)	β	γ
EC168	2,8.10 ⁻¹²	9,9	1,2	1,4.10 ⁻⁷	9,6.10 ⁻⁷
EC1104	1,5.10 ⁻¹²	8,3	1,1	1,8.10 ⁻⁷	9,8.10 ⁻⁷
FC168	4,6.10 ⁻¹²	7,3	2,0	5,9.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁶
FC194	1,6.10 ⁻¹²	6,9	1,7	2,8.10 ⁻⁷	8,5.10 ⁻⁷
GC194	2,4.10 ⁻¹²	5,4	1,8	2,5.10 ⁻⁷	4,8.10 ⁻⁷
GC1104	2,1.10 ⁻¹²	6,2	1,3	2,1.10 ⁻⁷	7,7.10 ⁻⁷

Ce modèle prend en compte la présence d'eau libre et d'eau liée. La courbe obtenue est alors la somme d'une phase 1 correspondant à la diffusion de molécules libres (on parle aussi de phase « mobile ») et d'une phase 2 représentant la diffusion de molécules liées. Nous remarquons que le modèle est en très bonne adéquation avec les résultats expérimentaux, ce qui nous permet de confirmer que l'établissement de liaisons entre les molécules d'eau et les copolymères nanostructurés se produit.

La phase 1 qui correspond à la diffusion des molécules libres, représente principalement la part des molécules d'eau présentes dans le réseau polyépoxyde en lui-même (correspondant à

M_{palier}). Cela représente un pourcentage relativement faible de la quantité totale des molécules d'eau absorbées par les échantillons: environ 10% pour EC168, 12% pour EC1104, entre 25 et 30% pour FC168 et FC194, 33% pour GC194 et 21% pour GC1104. Les molécules d'eau liées (phase 2) représentent donc la majeure partie des molécules d'eau absorbée par les réseaux.

En considérant que la phase 1 correspond uniquement à l'absorption au sein du réseau et la phase 2 à l'absorption au sein des nanostructures, on remarque que la prise en eau dans le réseau est considérablement diminuée par rapport à la résine de référence : on passerait ainsi de 3,1% d'eau sans copolymères à environ 1% d'eau avec copolymères pour les matériaux avec Jeffamine D400 et de 2,5% à moins de 2% avec Jeffamine D230 et Jeffamine T403.

On peut alors considérer que le mécanisme de diffusion de molécules au sein de ce type de réseau se produit suivant le principe décrit sur la **Figure 86**.

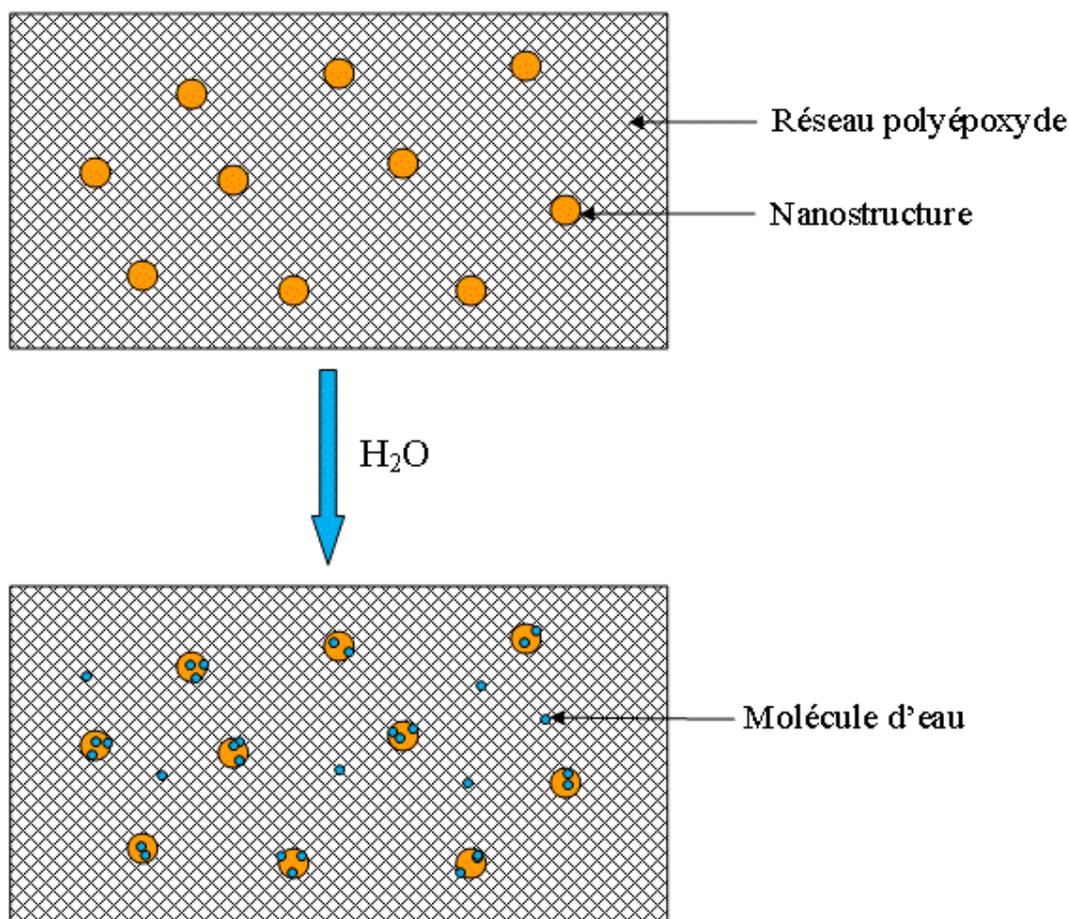


Figure 86 Mécanisme de diffusion d'eau au sein d'un réseau polyépoxyde nanostructuré

La majeure partie des molécules d'eau est captée au sein des nanostructures hydrophiles. Ainsi seule une faible proportion d'eau diffuse au sein de la matrice époxyde. On obtient alors globalement un pourcentage d'eau présent dans le réseau époxyde inférieur au cas de formulations sans copolymères à blocs. On voit ici la justification de l'utilisation du modèle de Carter et Kibler avec une diffusion de molécules « mobiles » au sein de la matrice époxyde et en parallèle une diffusion d'eau vers les nanostructures avec qui elle établit des liaisons faibles.

La modélisation permet de mettre en évidence l'établissement d'interactions entre les molécules d'eau et les copolymères nanostructurés au sein des réseaux polyépoxydes modifiés.

III. Mise en évidence des effets du vieillissement hygrothermique sur des réseaux polyépoxydes nanostructurés

Nous avons cherché à évaluer les effets du vieillissement hygrothermique sur les réseaux polyépoxydes nanostructurés. Nous avons suivi l'évolution des températures de transition vitreuse, de la structure chimique et des propriétés mécaniques tout au long du vieillissement.

III.1. Evolution des températures de transition

Le suivi de l'évolution des températures de transition, et notamment de la transition vitreuse, est réalisé par des analyses DSC et DMA. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux des réseaux de référence sans copolymères (E0, F0 et G0). Les valeurs obtenues pour les réseaux avec Jeffamine D400 respectivement à 50°C et 20°C sont visibles sur la **Figure 87** et la **Figure 88**. Le **Tableau 27** résume les variations de Tg obtenues après vieillissement par rapport à la valeur initiale. Les résultats obtenus à 50°C sont à prendre avec précaution à cause des dégradations qui se produisent au cours du vieillissement.

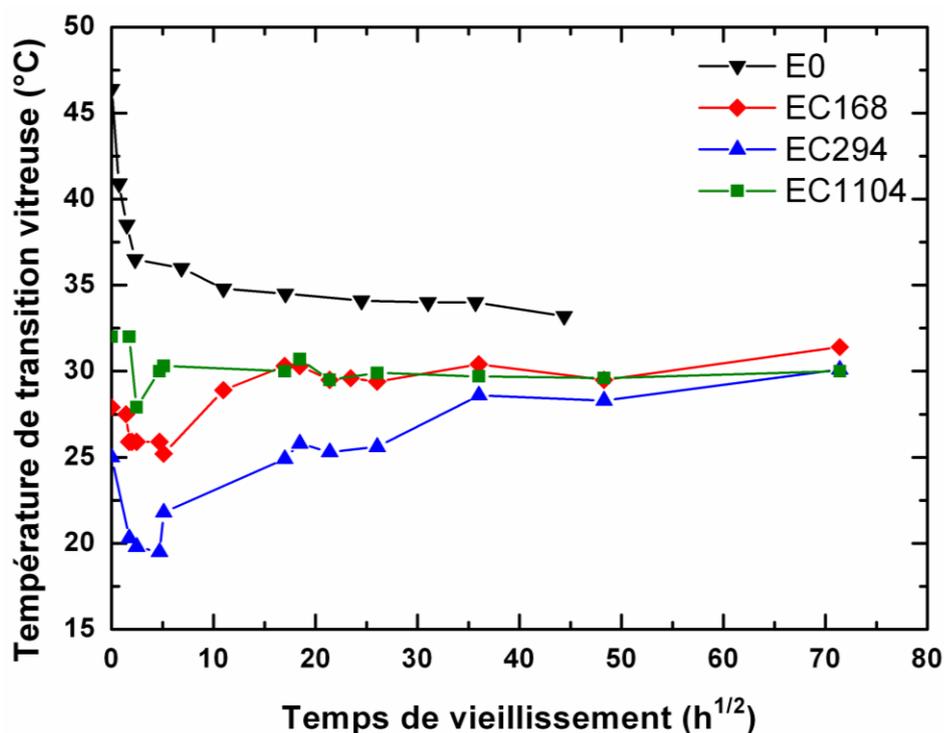


Figure 87 Evolution de la température de transition vitreuse pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 vieillis dans l'eau distillée à 50°C

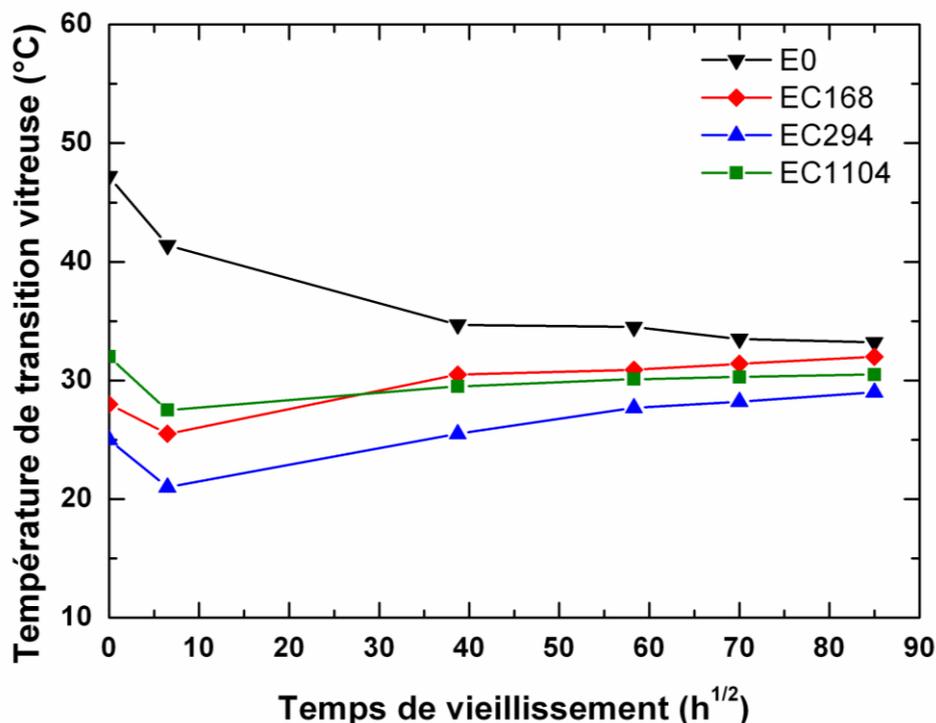


Figure 88 Evolution de la température de transition vitreuse pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 vieillis dans l'eau distillée à 20°C

Tableau 27 Variation de la température de transition vitreuse après vieillissement des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400

Formulation	Température de vieillissement (°C)	ΔT_g (°C)
E0	50	12
	20	12
EC168	50	-4
	20	-3
EC294	50	-5
	20	-3
EC1104	50	2
	20	2

Le comportement des formulations qui contiennent des copolymères à blocs est sensiblement différent de celui de la formulation de référence. En premier, comme nous l'avons vu précédemment, l'incorporation de copolymères à blocs entraîne une plastification du réseau à cause de la miscibilité des blocs de POE qui établissent des interactions intermoléculaires spécifiques avec la matrice époxyde. Nous obtenons alors des valeurs de Tg comprises entre 25°C et 32°C comparé à 46°C pour E0.

Au cours du vieillissement hygrothermique, nous pouvons remarquer que la diminution de la Tg pour ces réseaux est très faible dans les premiers temps de vieillissement (inférieure à 5°C) par rapport à celle de E0 (environ 12°C). Une augmentation est ensuite observée permettant ainsi d'atteindre une température égale voire supérieure à la valeur initiale. Ce comportement est observé pour l'ensemble des formulations avec copolymères. La variation de la Tg après vieillissement est alors très faible pour ces réseaux.

Nous pouvons supposer que la faible plastification induite au cours du vieillissement est due à l'établissement d'interactions entre les copolymères nanostructurés et les molécules d'eau. La quantité d'eau présente au sein du réseau en lui-même est alors fortement diminuée ce qui limite les ruptures de liaisons faibles entre chaînes et donc la chute de la Tg. Ces résultats sont

en accord avec les modélisations réalisées avec le modèle de Carter et Kibler qui nous indiquent une faible quantité de molécules d'eau libre au sein de la matrice époxyde. Ainsi les réseaux polyépoxydes nanostructurés absorbent une quantité d'eau très importante par rapport au réseau de référence (de 2 à 6 fois plus) mais la plastification observée est nettement inférieure. L'incorporation de copolymères à blocs permet donc de concentrer les molécules d'eau dans les nanostructures et de limiter fortement la quantité d'eau perturbant les liaisons faibles établies entre les mailles du réseau.

Pour les autres formulations le même type d'analyse a été réalisé. Les résultats pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 et Jeffamine T403 vieillissés dans l'eau distillée à 50°C sont rassemblés respectivement sur la **Figure 89** et la **Figure 90**. Les variations de Tg après vieillissement sont résumées dans le **Tableau 28** et le **Tableau 29**.

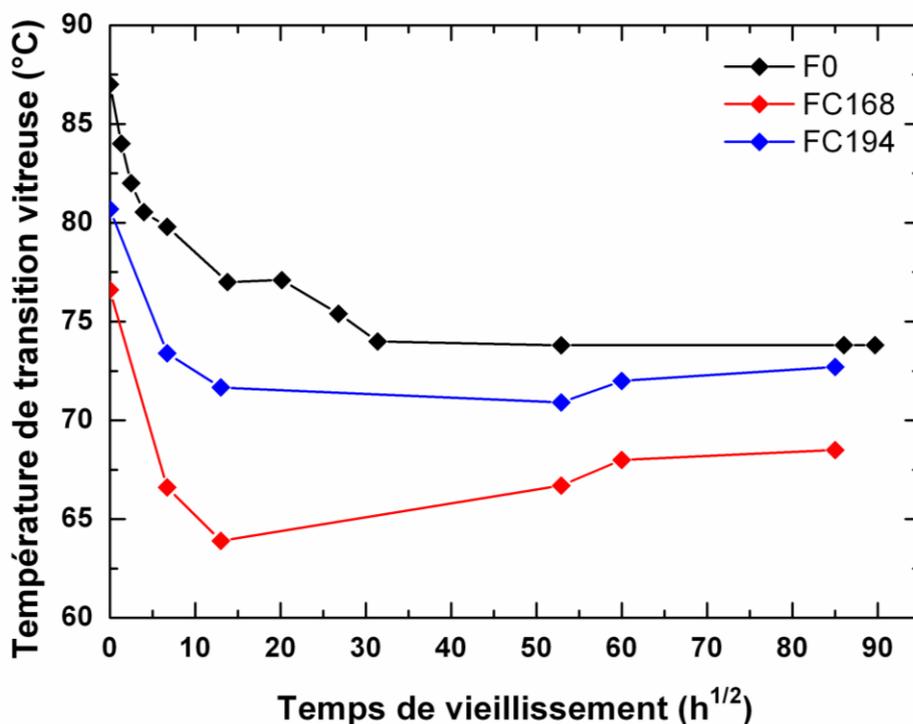


Figure 89 Evolution de la température de transition vitreuse pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 vieillissés dans l'eau distillée à 50°C

Tableau 28 Variation de la température de transition vitreuse après vieillissement des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230

Formulation	Température de vieillissement (°C)	ΔT_g (°C)
F0	50	13
FC168	50	8
FC194	50	8

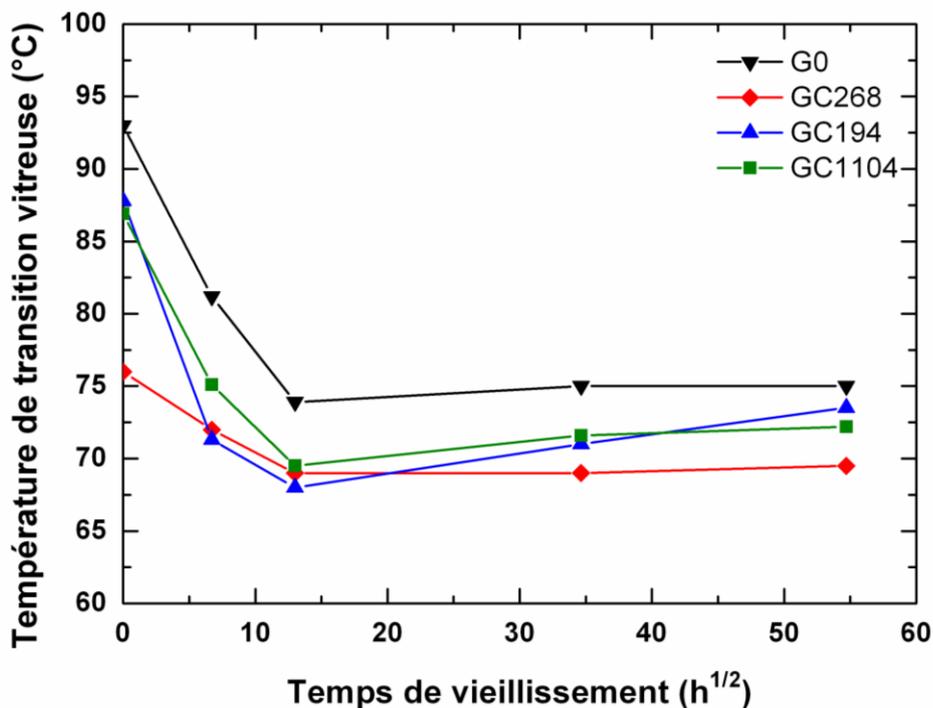


Figure 90 Evolution de la température de transition vitreuse pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 vieillies dans l'eau distillée à 50°C

Tableau 29 Variation de la température de transition vitreuse après vieillissement des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403

Formulation	Température de vieillissement (°C)	ΔT_g (°C)
G0	50	18
GC268	50	6
GC194	50	13
GC1104	50	14

La plastification engendrée par la présence de copolymères est clairement établie. Ainsi, nous observons une perte de Tg entre 5°C et 20°C suivant le copolymère utilisé et le pourcentage incorporé. Au cours du vieillissement, la diminution de la température de transition vitreuse est plus importante que dans le cas des résines avec Jeffamine D400. Les différences entre réseaux avec et sans copolymères sont beaucoup moins marquées. Nous pouvons tout de même noter que la chute de Tg est plus limitée pour les réseaux avec copolymères. Ainsi nous observons une diminution de Tg d'environ 8°C pour FC168 et FC194 contre 13 °C pour F0 et une diminution entre 6°C et 14°C pour GC268, GC194 et GC1104 contre 18°C pour G0. Ces résultats sont conformes aux modélisations réalisées avec le modèle de Carter et Kibler. Les résultats sont néanmoins plus nuancés que ceux obtenus avec le durcisseur Jeffamine D400.

Des résultats similaires sont obtenus par DMA confirmant la faible plastification induite au cours du vieillissement pour les réseaux avec copolymères.

Nous remarquons pour l'ensemble des réseaux polyépoxydes nanostructurés, dans un premier temps, au cours du vieillissement, une diminution de la Tg suivie d'une augmentation à des temps plus longs. Ce phénomène peut s'expliquer selon le principe décrit sur la **Figure 91**.

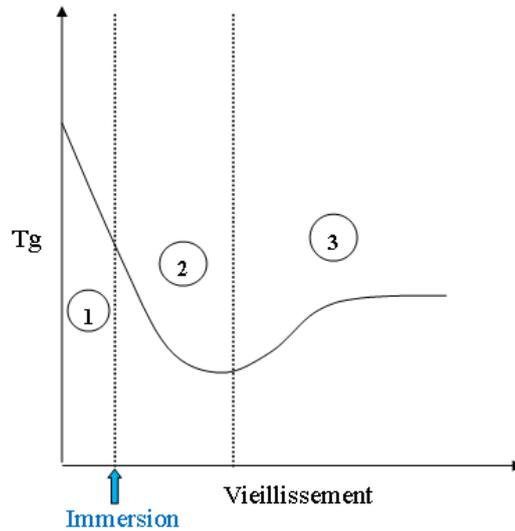


Figure 91 Evolution de la température de transition vitreuse d'un réseau polyépoxyde nanostructuré au cours d'un vieillissement en environnement humide

Dans un premier temps (1), nous observons une plastification initiale de la matrice à cause de l'incorporation des copolymères à blocs partiellement miscibles. La température de transition vitreuse voit donc sa valeur chuter.

Dans un second temps (2), le réseau est vieilli dans un environnement humide entraînant une absorption d'eau. Les molécules d'eau diffusent dans la matrice époxyde tandis que d'autres se retrouvent piégées au sein des nanostructures. La présence d'eau dans le réseau entraîne des ruptures de liaisons faibles entre les chaînes, on observe alors une diminution de la T_g jusqu'à atteindre une valeur minimale. Ce mécanisme est illustré sur la **Figure 92**.

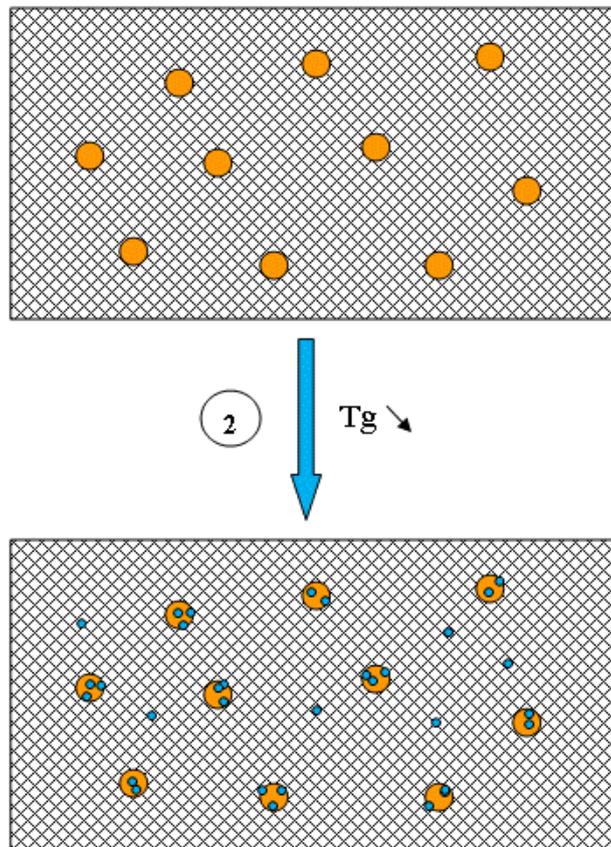


Figure 92 Première étape de l'absorption d'eau au sein d'un réseau polyépoxyde nanostructuré

Enfin, aux longs temps de vieillissement (3), une augmentation de la T_g est observée. Nous supposons que dans ce cas une partie des molécules présentes au sein de la matrice vont migrer vers les nanostructures chargées en eau. Il y a alors diminution de la quantité d'eau présente au sein de la matrice époxyde permettant de reformer des liaisons faibles entre chaînes. Cette dernière étape est illustrée par la **Figure 93**. On obtient alors le comportement général observé pour ce type de réseau.

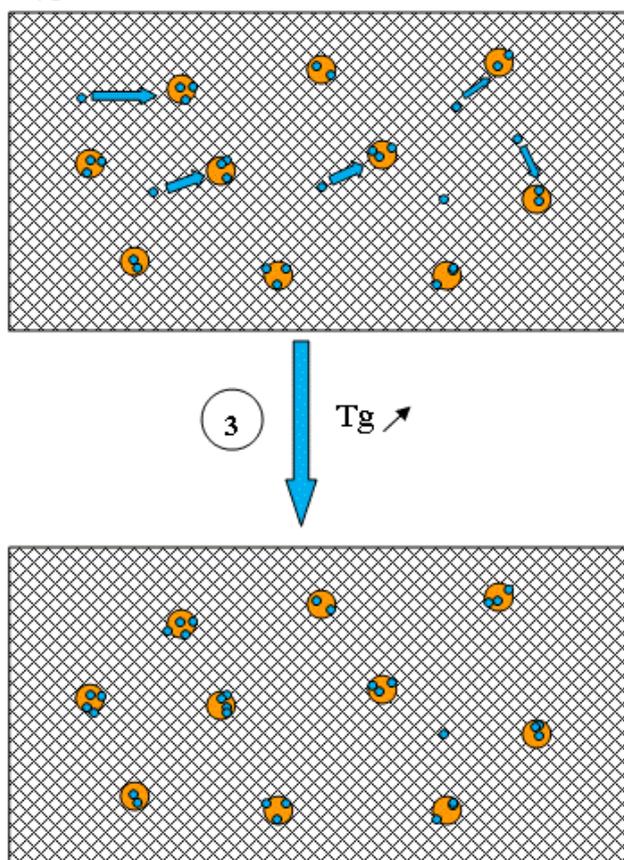


Figure 93 Deuxième étape de l'absorption d'eau au sein d'un réseau polyépoxyde nanostructuré

Il est important de noter que, sur les thermogrammes obtenus par DSC, nous observons l'apparition, après vieillissement, de la transition vitreuse du copolymère (vers -70°C) alors que celle-ci n'est pas visible initialement. L'exemple pour EC168 vieilli dans l'eau distillée à 20°C est présenté sur la **Figure 94**. Cela nous permet de confirmer la présence de nanostructures qui, au cours du vieillissement, vont interagir avec les molécules d'eau et gonfler, exaltant ainsi la mise en mouvement des chaînes au passage de leur T_g . L'absorption d'eau dans ces zones entraîne un accroissement de leur mobilité provoquant une augmentation du ΔC_p de la transition. Celle-ci est alors rendue visible par DSC. De plus, la température associée diminue légèrement au cours du vieillissement ce qui confirme qu'une partie des molécules d'eau interagissent avec les nanostructures. Ainsi, pour EC168, la T_g du copolymère passe de -68°C après 450h de vieillissement dans l'eau distillée à 20°C à -73°C après 1200h. Il est possible de corréler ces résultats à l'apparition d'une opacification de certains réseaux au cours du vieillissement. L'absorption d'eau par les nanodomains entraîne une augmentation de leur diamètre modifiant ainsi la diffusion.

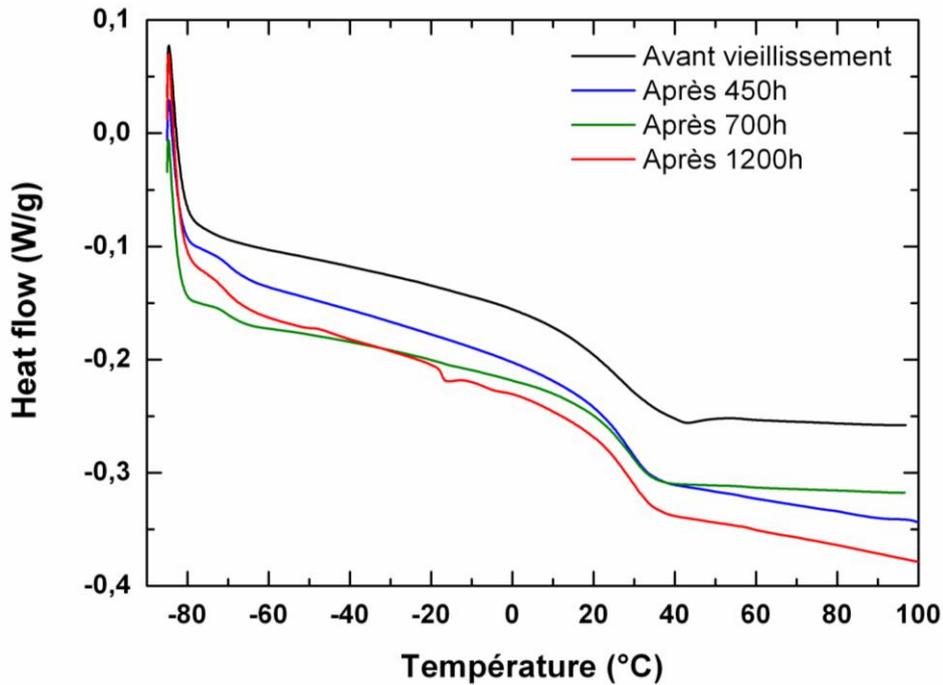


Figure 94 Thermogrammes obtenus par DSC pour EC168 à différents temps de vieillissement dans l'eau distillée à 20°C

L'apparition de cette transition vitreuse est aussi visible pour les autres réseaux polyépoxydes nanostructurés (voir Annexe 1).

Les mesures par DMA confirment l'apparition de la transition vitreuse des copolymères au cours des vieillissements. L'exemple de EC168 est présenté **Figure 95**.

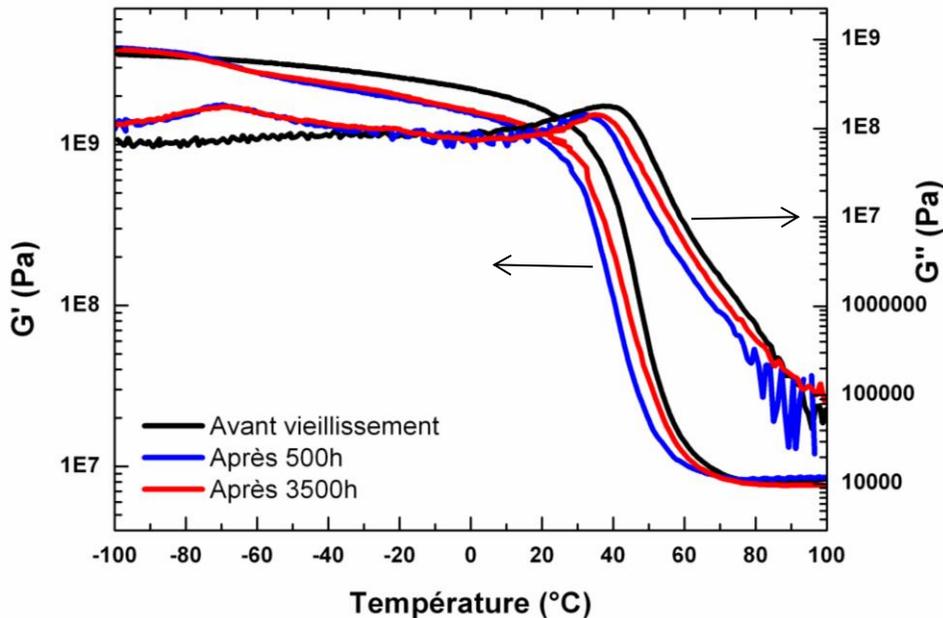


Figure 95 Analyses par DMA de EC168 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

Les analyses par DSC et DMA mettent en évidence l'effet des nanostructures dont la présence permet de limiter la diminution de la température de transition vitreuse malgré la forte absorption d'eau des réseaux. L'établissement d'interactions entre les molécules d'eau et les copolymères à blocs est vraisemblablement à l'origine de cet effet mais doit être confirmé par des analyses complémentaires.

III.2. Evolution de la structure chimique

Les réseaux polyépoxydes sont susceptibles de subir des modifications au cours du vieillissement. Nous avons alors réalisé un suivi par IRTF-ATR de l'évolution de la structure chimique des réseaux polyépoxydes.

La **Figure 96** représente les différentes analyses IRTF-ATR réalisées au cours d'un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C pour les adhésifs avec Jeffamine D400. Le **Tableau 30** détaille les bandes caractéristiques observables en IR pour les réseaux polyépoxydes étudiés.

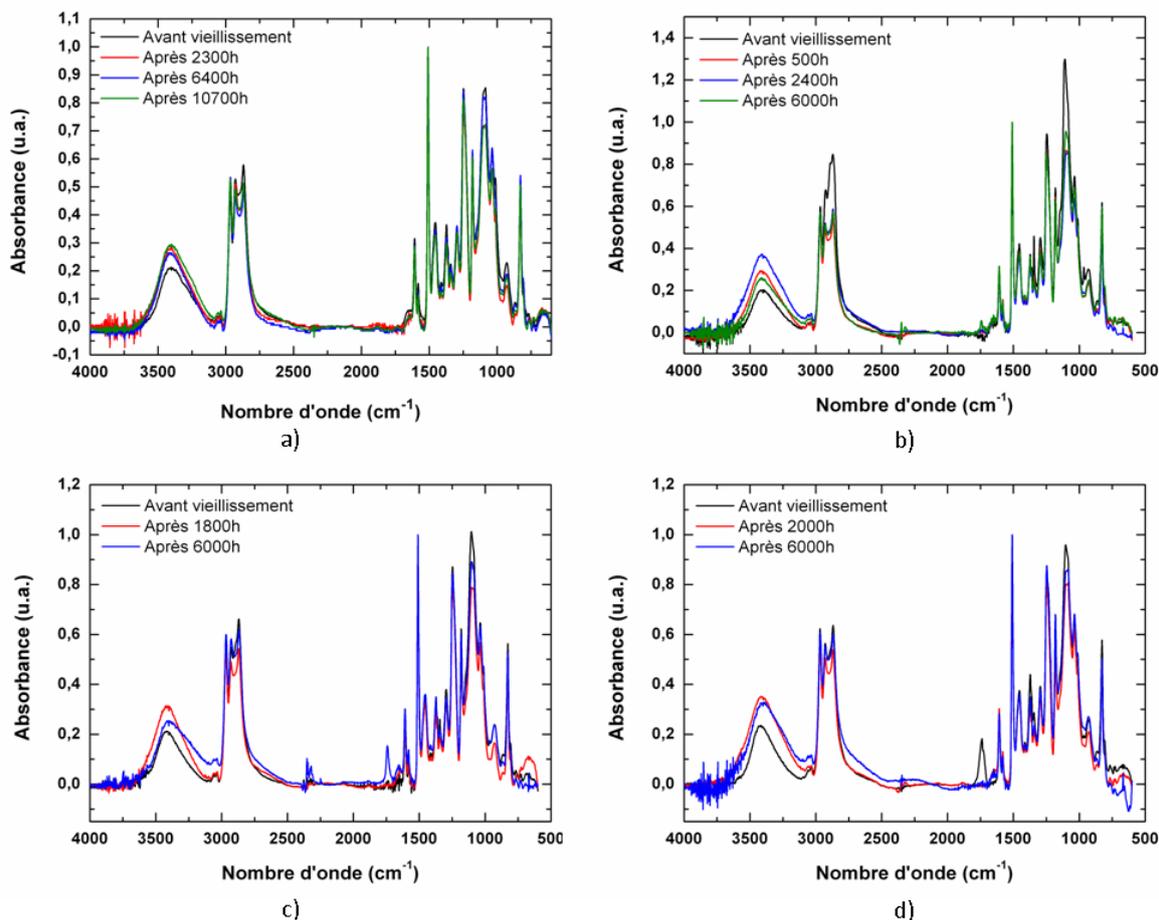


Figure 96 Analyse IRTF par ATR de a) E0 b) EC168 c) EC294 d) EC1104 vieillis dans l'eau distillée à 50°C

L'incorporation de copolymères n'induit pas d'apparition de nouvelle bande d'absorbance puisque ceux-ci possèdent les mêmes fonctions caractéristiques que les durcisseurs aminés utilisés. Ainsi, avant vieillissement, peu de différences sont observées entre les différentes formulations. Cependant, nous pouvons remarquer une augmentation de l'absorbance des pics à 1085 cm⁻¹ attribuable aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-O-C})$ aliphatique et à 2900 cm⁻¹ due aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C-H})$ aliphatique pour les formulations modifiées. Ces légères variations sont le signe de la présence des copolymères au sein des réseaux.

Tableau 30 Bandes caractéristiques observables en IR pour les réseaux polyépoxydes

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
830	γ (C-H) aromatique et γ (CH ₂) époxyde	1450	δ (CH) de CH ₂ et CH ₃
920	ν_{asym} du cycle oxirane	1510	ν (C=C) aromatique
1030	ν (C-C), ν (C-O-C) aromatique	1580	ν (C=C) aromatique
1085	ν (C-C), ν (C-O-C) aliphatique	1605	ν (C=C) aromatique
1180	ν (C-O) alcools secondaires	2870	ν (C-H) aliphatique
1245	ν (C-O) aromatique	2920	ν (C-H) aliphatique
1290	ν (C-O), ν (C-N)	2965	ν (C-H) aliphatique
1370	δ_{sym} (CH) gem-diméthyle	3400	ν (O-H)

En cours de vieillissement, nous observons une diminution de l'intensité de ces pics pouvant être attribuée à un lessivage des copolymères présents en surface du matériau avant vieillissement. Cette observation est conforme aux résultats obtenus par gravimétrie indiquant des pertes de masse pour les résines EC168 et EC294. La bande caractéristique des fonctions –OH centrée autour de 3400 cm⁻¹ voit son intensité augmenter au cours du temps à cause de l'absorption d'eau. Cette augmentation est plus marquée pour les formulations avec copolymères puisque celles-ci présentent une absorption plus importante. On remarque néanmoins qu'après environ 6000h de vieillissement l'absorbance de cette bande chute légèrement pour EC168 et EC294, vraisemblablement à cause de la dégradation que subissent ces matériaux.

Globalement les mesures par IR nous confirment donc la forte absorption d'eau des résines avec copolymères combinée avec un lessivage d'une partie des copolymères au cours du vieillissement pour EC168 et EC294.

Le même type d'analyse a été réalisé pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 et Jeffamine T403. Les analyses correspondantes sont visibles sur la **Figure 97** et la **Figure 98**.

Les variations d'intensité des pics caractéristiques sont relativement faibles. Aucune dégradation apparente n'est observée pour les différents adhésifs mis à part GC268 qui présente une diminution progressive de l'absorbance des pics vers 1085 cm⁻¹ et 2900 cm⁻¹, caractéristiques des copolymères introduits. L'hypothèse que nous formulons est que la très forte absorption d'eau obtenue pour cette formulation (13% en masse) provoque vraisemblablement une dégradation de la résine suivie par un lessivage d'une partie des copolymères à blocs.

La bande de vibration des fonctions hydroxyles voit son intensité augmenter au cours du temps à cause de l'absorption d'eau. Celle-ci semble dépendante de la résine utilisée ainsi que la composition et la quantité de copolymère incorporé.

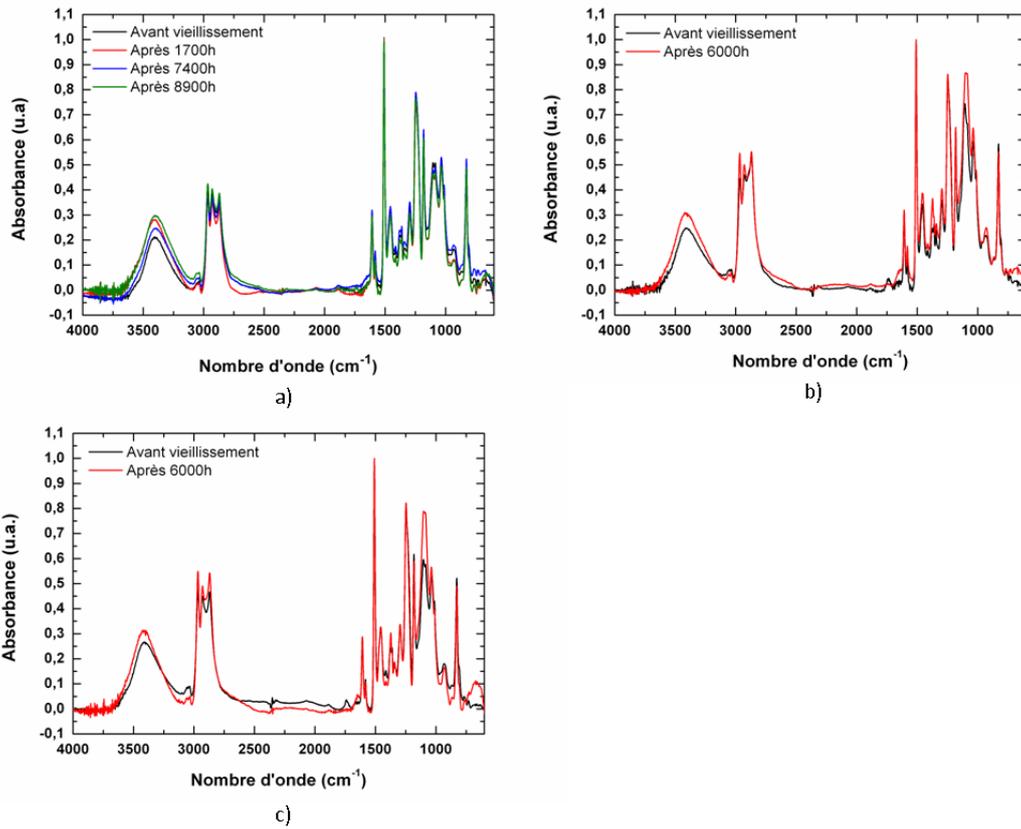


Figure 97 Analyse IRTF par ATR de a) F0 b) FC168 c) FC194 vieillis dans l'eau distillée à 50°C

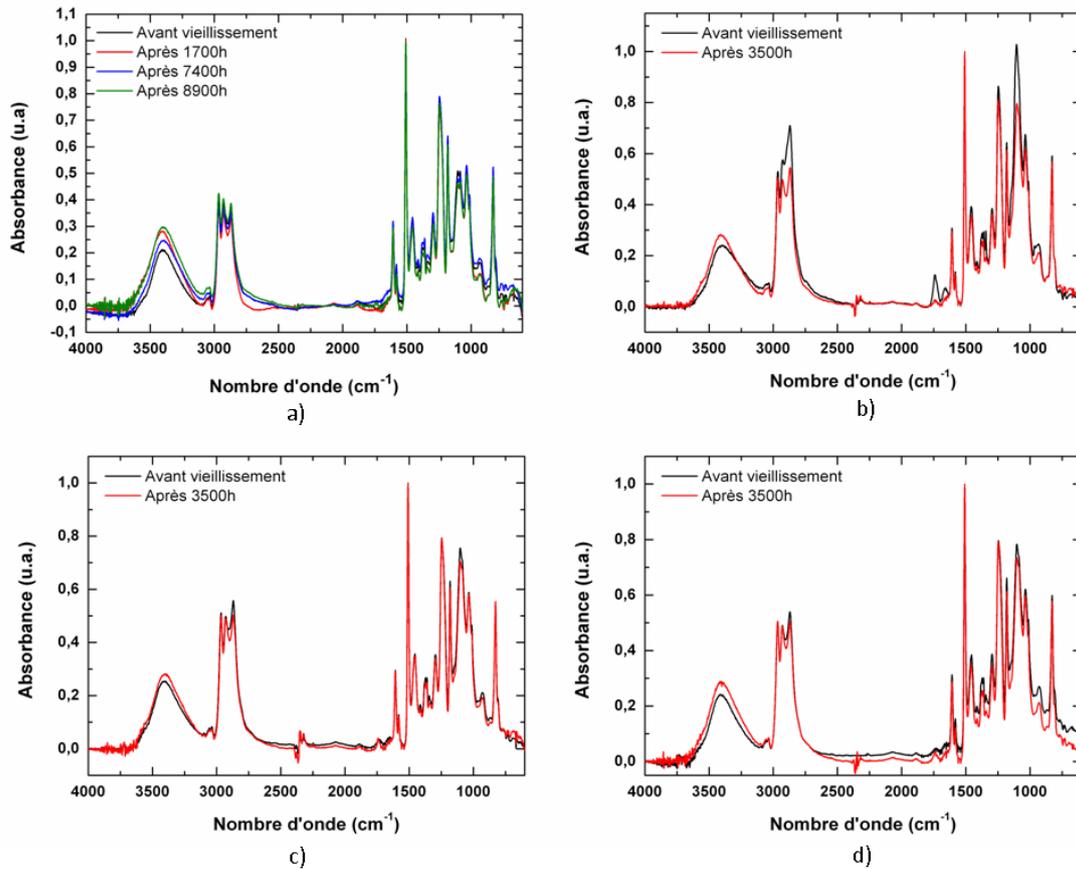


Figure 98 Analyse IR par ATR de a) G0 b) GC268 c) GC194 d) GC1104 vieillis dans l'eau distillée à 50°C

L'étude des spectres IR par déconvolution de la bande d'absorbance centrée à 3400 cm^{-1} nous permet également de mieux cerner la nature des interactions s'établissant entre la matrice époxyde et les molécules d'eau. Nous avons ainsi réalisé des déconvolutions pour chaque spectre obtenu pour les résines avec Jeffamine D400. Les résultats obtenus avec E0 (voir **Figure 99**) sont comparés avec ceux des réseaux nanostructurés.

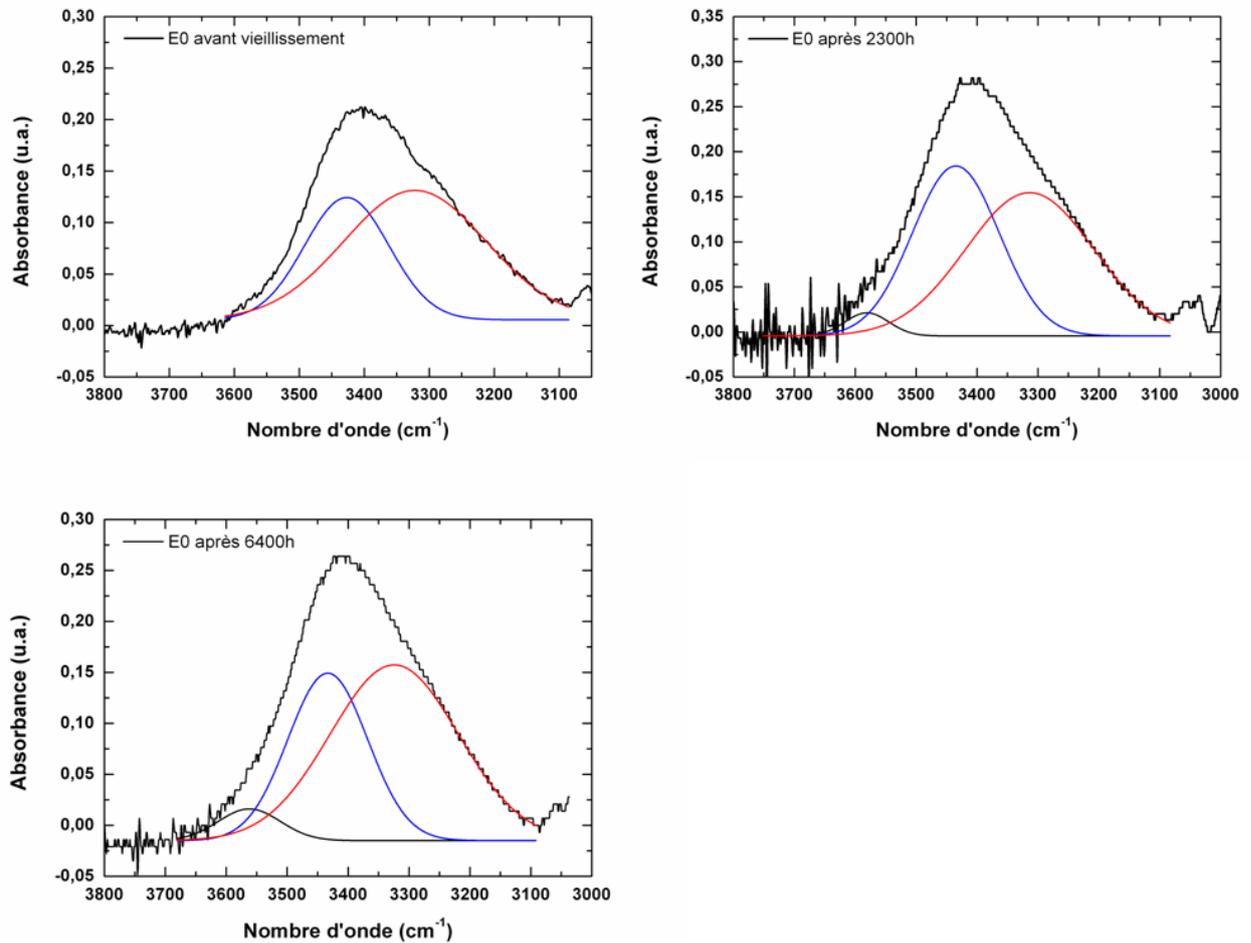


Figure 99 Déconvolution de spectres IR de E0 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

La bande d'absorbance attribuable aux vibrations des fonctions OH peut être déconvoluée en trois bandes principales. Celles-ci sont dues à la superposition de plusieurs types des liaisons faibles s'établissant entre les différentes fonctions du réseau elles mêmes ou avec les molécules d'eau. Ainsi nous pouvons identifier la contribution due aux fonctions hydroxyles du réseau et celle causée par les molécules d'eau absorbée au cours du vieillissement.

Pour le réseau polyépoxyde de référence E0, après vieillissement, nous pouvons expliquer l'origine des trois signaux :

- La bande centrée vers 3300 cm^{-1} est attribuable aux liaisons intra-segments I(OH---X) présentes au sein du réseau et à la présence de molécules d'eau liées par des liaisons hydrogènes multiples au réseau polyépoxyde.
- La bande centrée vers $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ est attribuable aux liaisons inter-segments E(OH---X) et aux molécules d'eau liées par liaison hydrogène simple au réseau polyépoxyde.
- Enfin la bande centrée vers 3600 cm^{-1} est due aux fonctions hydroxyles libres du réseau et aux molécules d'eau libres.

Nous remarquons ainsi au cours du vieillissement l'apparition d'une bande vers 3600 cm^{-1} due à la diffusion de molécules d'eau libres au sein du matériau. On observe également une augmentation de l'intensité des bandes vers 3450 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} du à la formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les fonctions polaires du réseau. Après 2300h la résine est saturée en eau. Les évolutions observées sont alors faibles. Les mêmes analyses sont réalisées sur les formulations avec copolymères.

Pour la formulation EC168 (voir **Figure 100**) on remarque l'apparition des mêmes bandes d'absorbance que pour E0. Ainsi avant vieillissement deux bandes sont apparentes. La première vers $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ est attribuable aux liaisons inter-segments E(OH---X) et la deuxième vers 3300 cm^{-1} est due aux liaisons intra-segments I(OH---X). Ensuite, nous remarquons au cours du vieillissement hygrothermique l'apparition des fonctions OH libres due à la diffusion de molécules d'eau libres. L'intensité de la bande centrée vers 3300 cm^{-1} augmente progressivement indiquant la formation de liaisons hydrogène multiples avec les molécules d'eau. Cette augmentation est bien plus conséquente que pour la formulation de référence. On voit ici l'influence des copolymères à blocs capables d'établir des interactions avec les molécules d'eau. Cette observation est à mettre en parallèle avec les résultats obtenus par DSC qui indiquent une plastification très faible du réseau au cours du vieillissement. Nous observons donc globalement un élargissement de la bande d'absorbance des fonctions -OH par rapport à E0 indiquant des interactions plus fortes entre les molécules d'eau et le réseau polyépoxyde et plus particulièrement avec les copolymères nanostructurés. Les analyses pour des temps de vieillissement plus longs ne sont pas prises en compte à cause de la dégradation du réseau dans ces conditions.

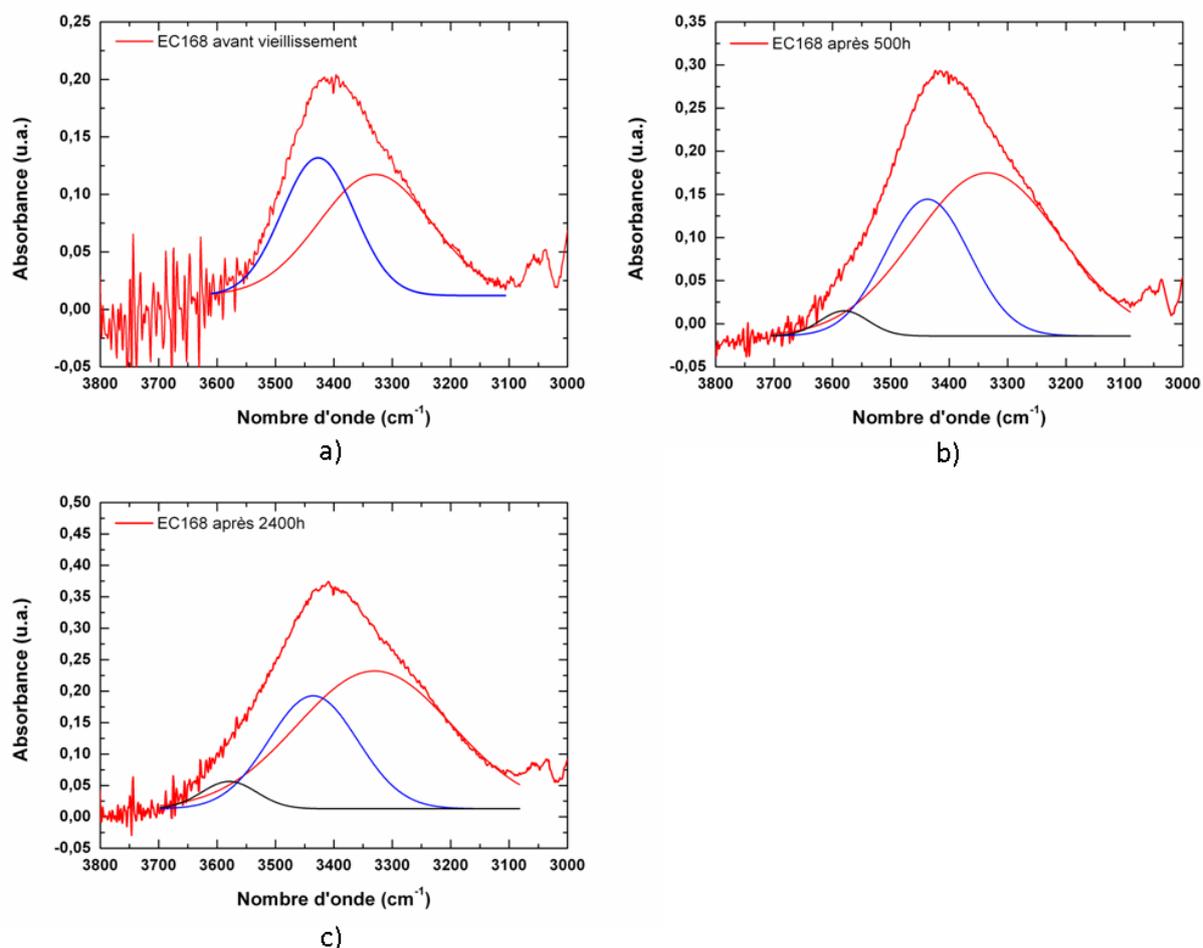


Figure 100 Déconvolution de spectres IR de EC168 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

Pour la formulation EC294 (voir **Figure 101**), nous observons un comportement similaire avec l'apparition d'une bande à 3600 cm^{-1} causée par la diffusion de molécules d'eau libres au cours du vieillissement. Néanmoins, les variations d'intensités des bandes sont faibles ce qui ne nous permet pas de conclure sur l'établissement de liaisons faibles entre les molécules d'eau et les nanostructures pour ce réseau. Cela semblerait indiquer que les nanostructures obtenues à partir du copolymère introduit (PE 9400) n'ont pas la même capacité à établir des liaisons multiples avec les molécules d'eau. Les résultats obtenus dans ce cas sont assez comparables à ceux obtenus avec E0.

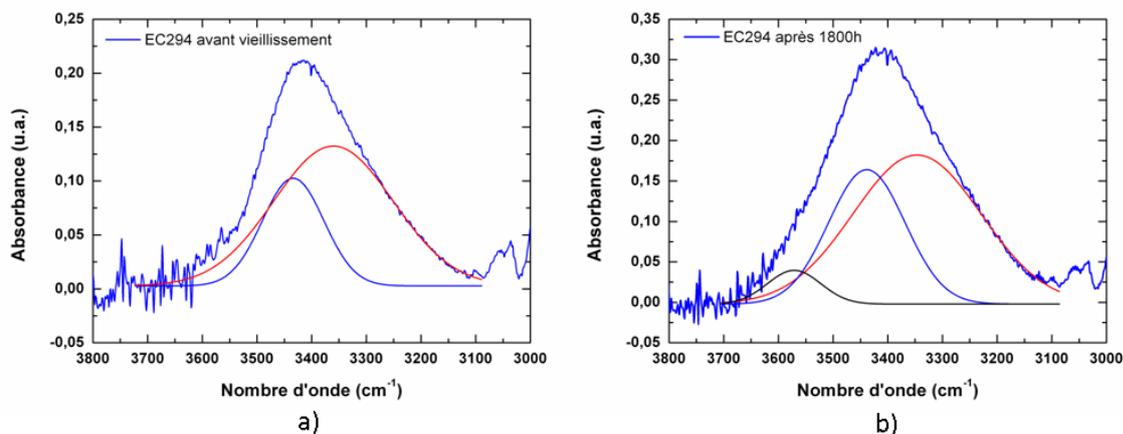


Figure 101 Déconvolution de spectres IR de EC294 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

Pour la formulation EC1104 nous retrouvons le même comportement que celui observé avec EC168 avec la présence marquée de liaisons hydrogène multiples (voir **Figure 102**). A nouveau dans ce cas la présence de copolymères nanostructurés permet de favoriser l'établissement d'interactions avec les molécules d'eau.

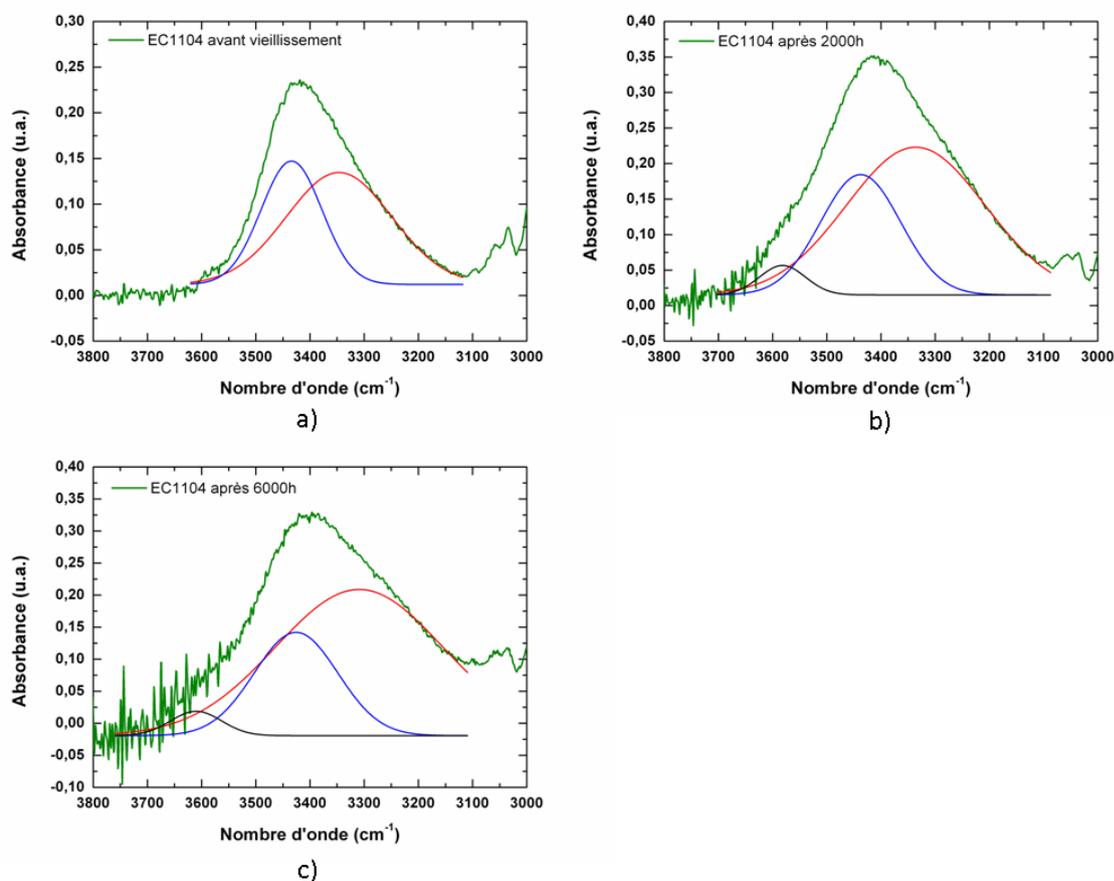


Figure 102 Déconvolution de spectres IR de EC1104 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

Pour les formulations avec Jeffamine D230 les analyses par déconvolution sont détaillées sur la *Figure 103* et la *Figure 104*.

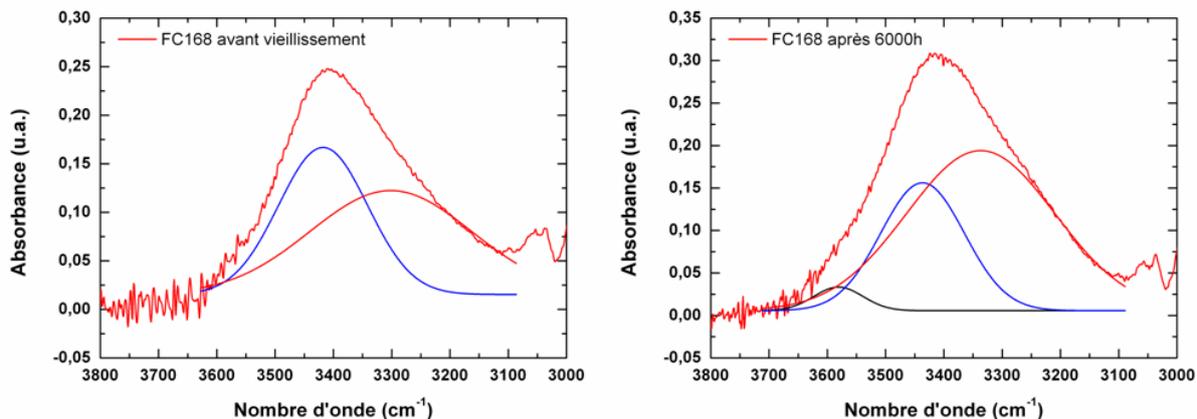


Figure 103 Déconvolution de spectres IR de FC168 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

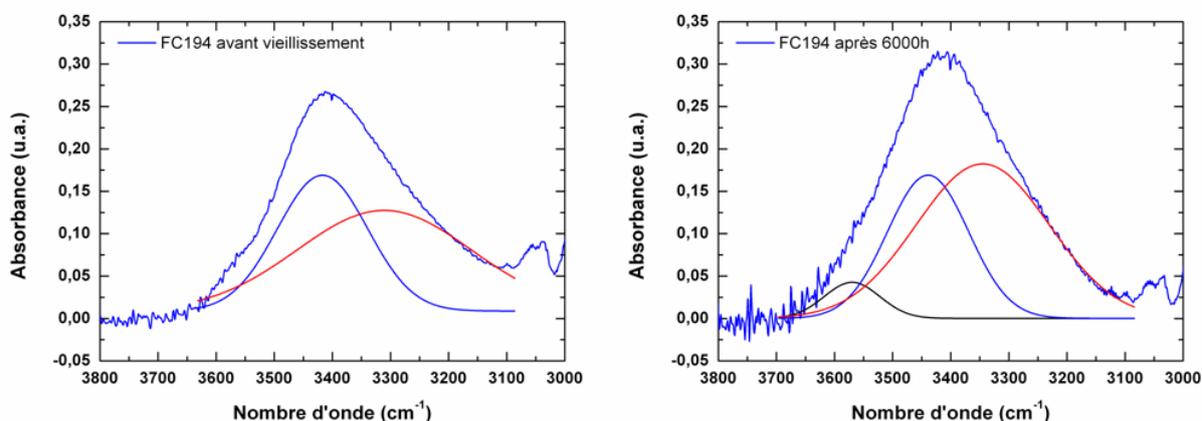


Figure 104 Déconvolution de spectres IR de FC194 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

Nous obtenons des résultats similaires à ceux obtenus avec la Jeffamine D400. En effet, au cours du vieillissement nous observons une augmentation de l'intensité de la bande à 3300 cm⁻¹ indiquant la formation de liaisons hydrogène multiple avec les molécules d'eau. Nous pouvons supposer que les nanostructures sont responsables de cet effet menant à un piégeage des molécules d'eau dans ces zones spécifiques.

Pour les formulations avec Jeffamine T403 les analyses par déconvolution sont décrites sur la *Figure 105*, la *Figure 106* et la *Figure 107*.

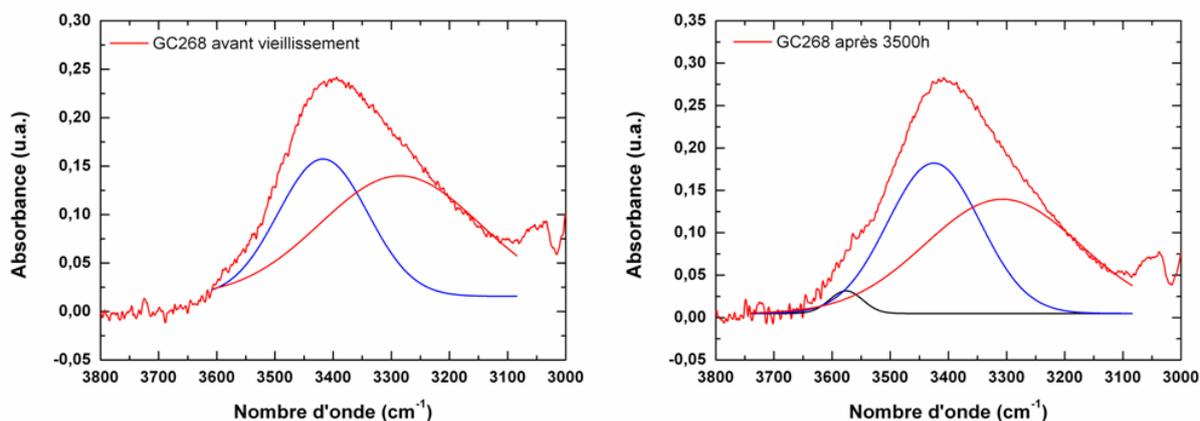


Figure 105 Déconvolution de spectres IR de GC268 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

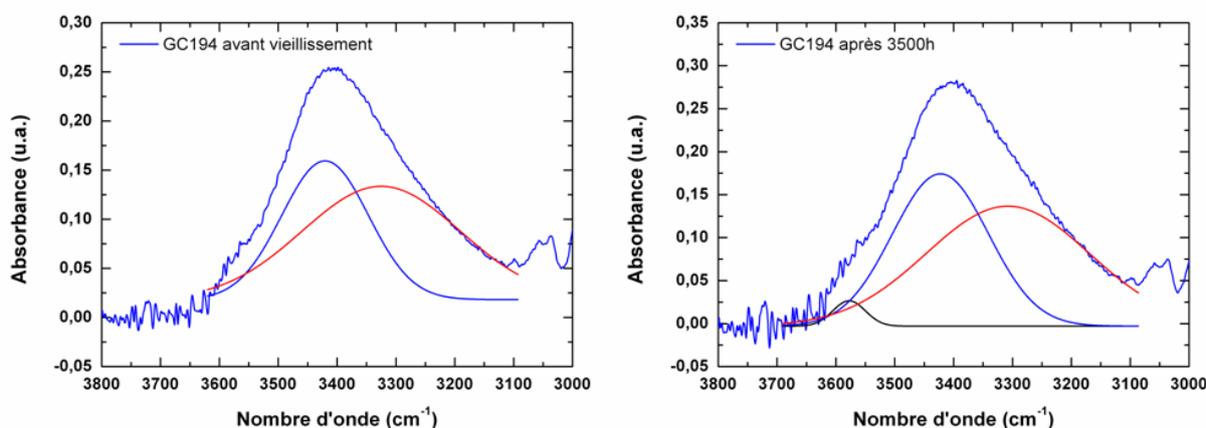


Figure 106 Déconvolution de spectres IR de GC194 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

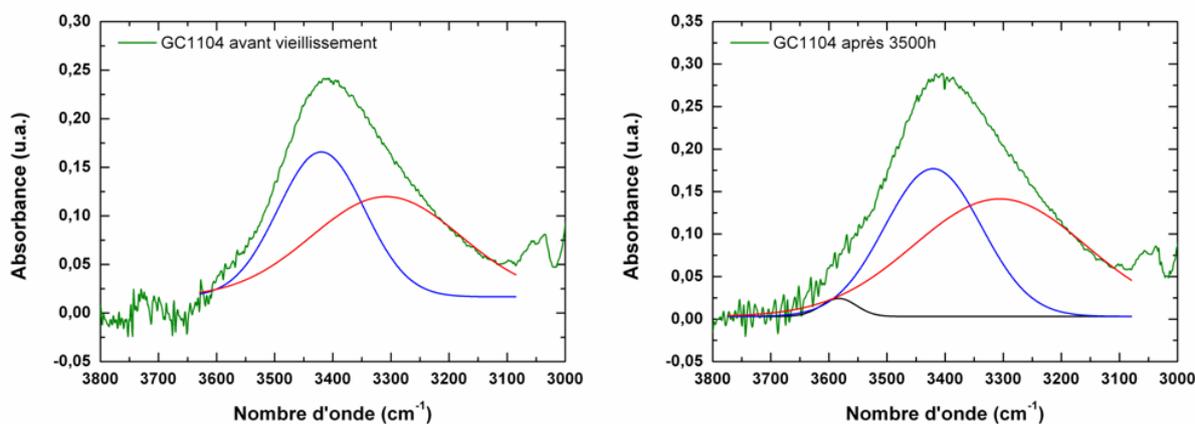


Figure 107 Déconvolution de spectres IR de GC1104 vieilli dans l'eau distillée à 50°C

Avec ce durcisseur les effets du vieillissement sont peu visibles. Seules de faibles variations d'intensité sont observées. La capacité des copolymères à blocs à établir des interactions avec les molécules d'eau n'est pas évidente pour ces réseaux polyépoxydes.

On voit ici toute l'importance du choix du copolymère à blocs incorporé en fonction de la nature de la matrice époxy. Ainsi pour un même type de copolymère on obtient des résultats très variables d'une matrice à une autre qui influe sur la capacité des nanostructures à établir des liaisons faibles avec les molécules d'eau.

L'ensemble des aires des bandes issues des déconvolutions sont disponibles dans l'Annexe 2.

Nous avons pu observer, au cours des mesures gravimétriques, des pertes de masses pour certaines formulations pour de longs temps de vieillissement (voir p.124-125). Nous avons donc réalisé une analyse par IRTF-ATR des résidus issus des eaux de vieillissement des formulations avec copolymères. Ces résidus sont séchés pendant 24h à 80°C de manière à éliminer toute trace d'eau superficielle. Nous obtenons le résultat présenté sur la **Figure 108**.

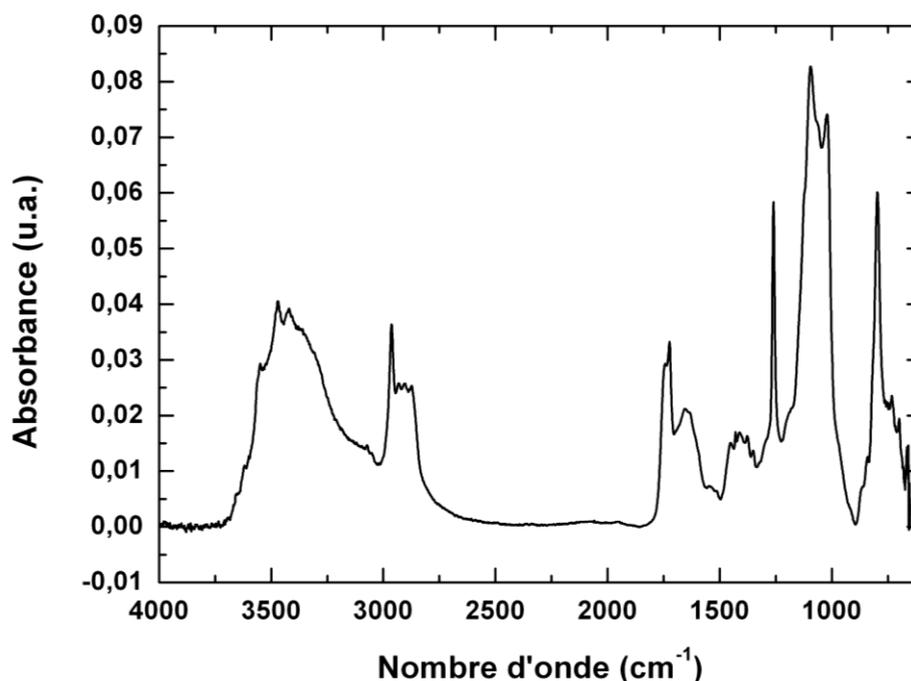


Figure 108 Analyse IRTF par ATR des résidus d'eau de vieillissement

On remarque la présence de plusieurs fonctions caractéristiques des copolymères à blocs et des durcisseurs aminés : les vibrations d'élongation $\nu(\text{C-C})$ et $\nu(\text{C-O-C})_{\text{aliphatique}}$ vers 1085 cm^{-1} et les vibrations d'élongation $\nu(\text{C-H})_{\text{aliphatique}}$ vers 2900 cm^{-1} . Les pics caractéristiques de la résine polyépoxyde (notamment les bandes d'absorbance liées aux cycles aromatiques) ne sont pas visibles sur ce spectre. Cela nous indique que les résidus de vieillissement sont principalement composés de copolymères à blocs POE-POP-POE et/ou de molécules de durcisseurs aminés n'ayant pas réagi. Ces composés sont lessivés au cours du vieillissement et se retrouvent dans le milieu de vieillissement. Nous pouvons cependant démontrer à partir des mesures gravimétriques et des analyses IRTF précédentes, qu'une majorité des produits lessivés au cours du vieillissement sont des copolymères à blocs. La formation d'interactions entre les copolymères et les molécules d'eau crée des nanostructures très fortement chargées en eau ce qui peut mener, pour certaines formulations, à un lessivage de ces composés à cause de la fragilisation de ces nanodomains. La forte proportion d'eau au sein de ces résidus de vieillissement est observable sur le spectre IR sur la bande centrée vers 3400 cm^{-1} qui présente une forte intensité.

Les analyses IRTF et les déconvolutions associées permettent de mettre en évidence l'apport de l'incorporation de copolymères à blocs au sein des réseaux qui entraîne une augmentation du nombre de liaisons hydrogène multiples. Ainsi les molécules d'eau diffusant au sein du matériau établissent des interactions avec les nanostructures et se retrouvent piégées dans ces zones.

III.3. Evolution des propriétés mécaniques

Les différentes formulations de réseaux polyépoxydes nanostructurés ont été testées en traction de manière à avoir accès à l'évolution des propriétés mécaniques au cours d'un vieillissement hygrothermique. Nous avons testé ces matériaux après vieillissement dans l'eau distillée à 50°C. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux des réseaux de référence.

III.3.1. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400

Les résultats pour les adhésifs avec Jeffamine D400 sont regroupés dans le **Tableau 31** et sur la **Figure 109**. Des exemples de courbes de tractions pour chaque formulation sont rassemblés sur la **Figure 110**.

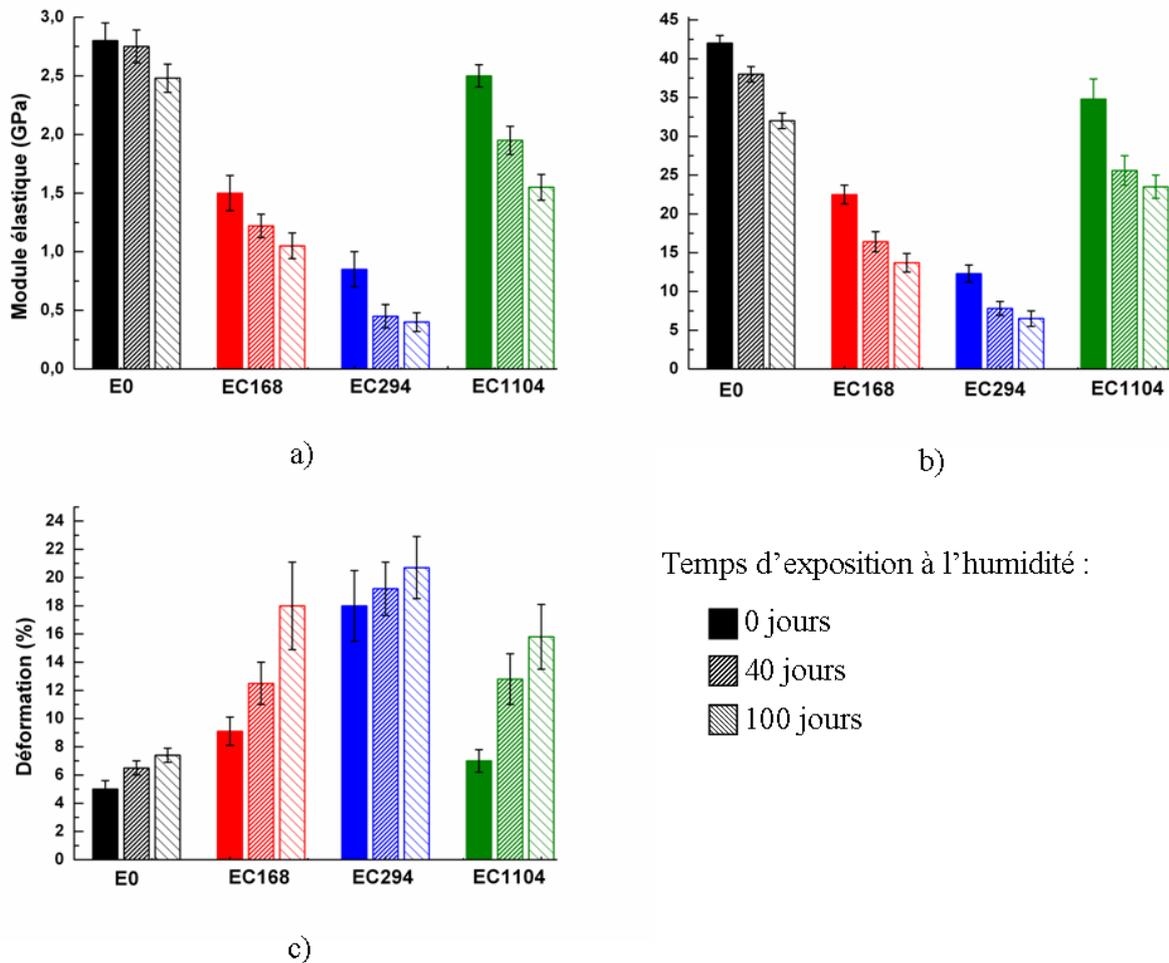


Figure 109 Evolution des propriétés mécaniques des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 vieillissant dans l'eau distillée à 50°C a) Module élastique b) Contrainte à la rupture c) Déformation

Tableau 31 Evolution des propriétés mécaniques de réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400

Formulation	Temps de vieillissement (h)	E (MPa)	σ_M (MPa)	ϵ_M (%)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
E0	0	2800 ± 150	66 ± 3,8	2,4 ± 0,3	42 ± 3,2	5,0 ± 0,6
	950	2750 ± 140	55 ± 3,2	2,8 ± 0,4	38 ± 2,8	6,5 ± 0,5
	2500	2480 ± 120	49 ± 2,8	3,4 ± 0,4	32 ± 2,1	7,4 ± 0,5
EC168	0	1500 ± 150	31,9 ± 2,0	4,2 ± 0,6	22,5 ± 1,2	9,1 ± 1
	920	1220 ± 100	-	-	16,4 ± 1,3	12,5 ± 1,5
	2460	1050 ± 110	-	-	13,7 ± 1,2	18 ± 3,1
EC294	0	850 ± 150	-	-	12,3 ± 1,1	18 ± 2,5
	920	450 ± 100	-	-	7,8 ± 0,9	19,2 ± 1,9
	2460	400 ± 80	-	-	6,5 ± 1	20,7 ± 2,2
EC1104	0	2500 ± 95	51,7 ± 1,0	2,6 ± 0,3	34,8 ± 2,6	7,0 ± 0,8
	920	1950 ± 120	-	-	25,6 ± 1,9	12,8 ± 1,8
	2460	1550 ± 110	-	-	23,5 ± 1,5	15,8 ± 2,3

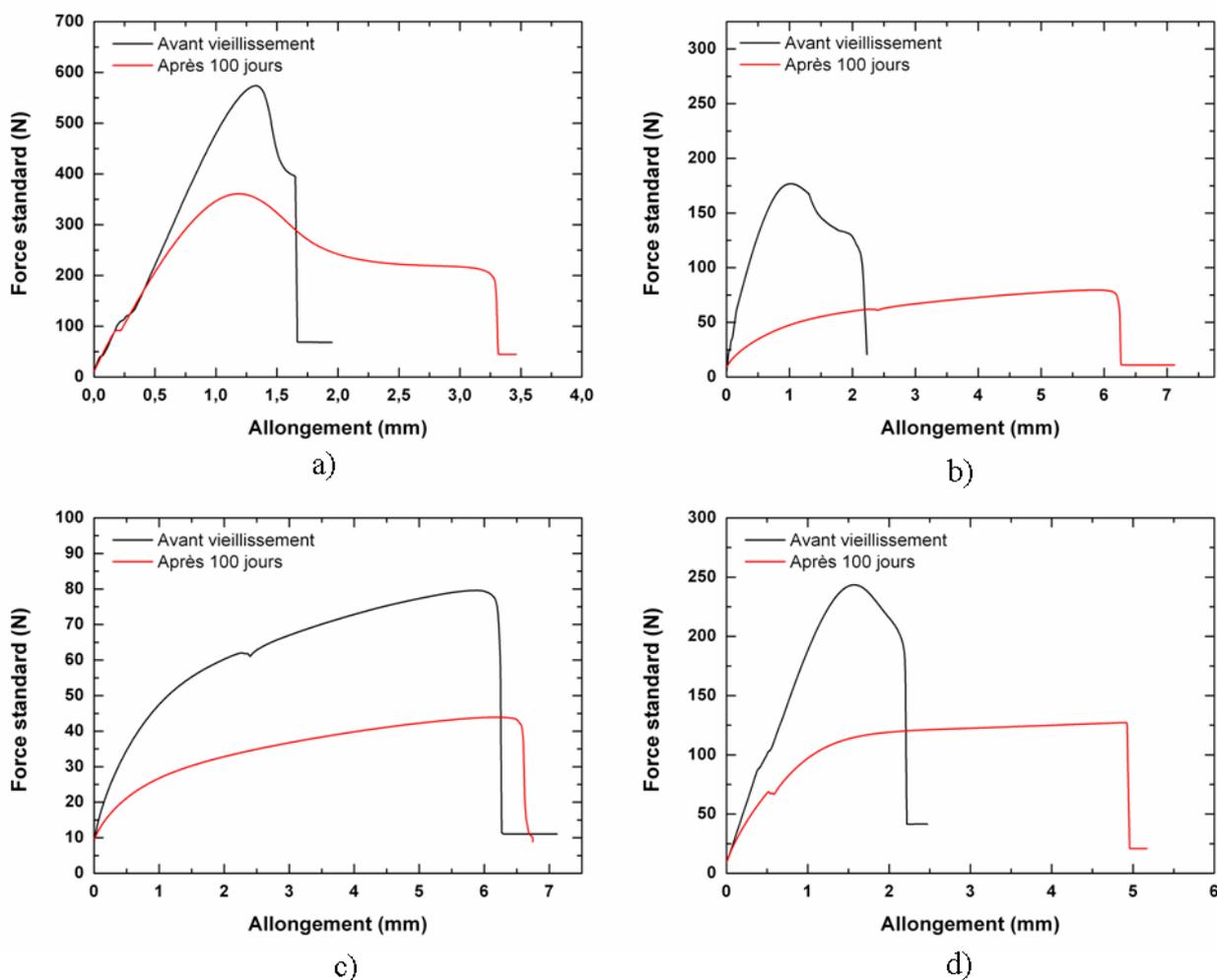


Figure 110 Courbes de traction des réseaux polyépoxydes a) E0 b) EC168, c) EC294 et d) EC1104

Dans le cas des réseaux avec Jeffamine D400, l'interprétation des résultats pour les réseaux nanostructurés est complexe. En effet, la température de transition vitreuse des différentes formulations est relativement proche de la température d'essai (23°C) : 28°C pour EC168, 25°C pour EC194 et 32°C pour EC1104. La plastification induite en début de vieillissement entraîne donc le passage progressif des réseaux d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Cela mène à des variations de propriétés importantes pas forcément liées aux dégradations causées par l'absorption d'eau au sein des réseaux.

Néanmoins, des différences remarquables sont observables entre les formulations avec et sans copolymères. Ainsi la plastification due à l'introduction de copolymères à blocs entraîne une diminution du module de Young et de la contrainte à la rupture ainsi qu'une augmentation de la déformation à la rupture par rapport à la référence E0.

- Ainsi pour EC168 nous observons une perte de 47% pour le module en traction et de 46% pour la contrainte à la rupture par rapport à E0.
- Pour EC294 les chutes de propriétés sont encore plus importantes à cause de l'incorporation d'une quantité de copolymère plus élevée qui mène à une plastification plus importante. On remarque alors une diminution de 70% du module en traction et de 71% pour la contrainte à la rupture.
- Enfin pour EC1104 on obtient des pertes plus restreintes avec - 11% pour le module en traction et -27% pour la contrainte à la rupture par rapport à la référence.

Par la suite au cours du vieillissement, pour l'ensemble des formulations, nous remarquons une diminution progressive des propriétés mécaniques. Les chutes de propriétés observées sont la combinaison de plusieurs phénomènes : le changement d'état physique des réseaux au cours du temps, la dégradation des adhésifs par la diffusion de molécules d'eau et le lessivage des copolymères au cours du vieillissement (comme observé sur les mesures gravimétriques dans ces conditions pour EC168 et EC294). Ainsi pour le module en traction, nous obtenons une perte de

- 12% pour E0,
- 30% pour EC168,
- 53% pour EC194,
- 38% pour EC1104.

Pour la contrainte à la rupture nous observons une chute de

- 24% pour E0,
- 39% pour EC168,
- 47% pour EC294,
- 33% pour EC1104.

Nous remarquons que les moins bonnes performances sont obtenues avec EC294. En effet ce réseau se dégrade fortement au cours du vieillissement. Globalement, pour les formulations avec copolymères, les résultats indiquent une chute de propriétés plus prononcée que pour E0. Ces résultats sont dus aux faibles valeurs de Tg qui induisent un changement d'état au cours du vieillissement. Il est alors impossible de discerner l'effet des nanostructures sur l'évolution des propriétés.

Après vieillissement les échantillons de EC294 et EC168 présentent le même aspect que celui observé au cours des mesures gravimétriques avec l'apparition de craquelures internes. L'exemple de EC294 est visible sur la *Figure 111*.



Figure 111 Echantillon de traction de EC294 vieilli 2460h dans l'eau distillée à 50°C

Nous ne pouvons pas conclure sur l'impact réel de l'incorporation de copolymères à blocs dans ces conditions. Les essais réalisés sur les autres résines doivent nous permettre d'obtenir plus d'informations.

Pour ces réseaux, l'apport de la nanostructuration sur la conservation des propriétés mécaniques est complexe du fait de la superposition de plusieurs phénomènes et de la Tg relativement proche de la température d'essai, engendrant ainsi des modifications de ces propriétés.

III.3.2. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230

Les résultats pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 sont visibles dans le **Tableau 32** et sur la **Figure 112**. Des exemples de courbes de tractions pour chaque formulation sont rassemblés sur la **Figure 113**.

Tableau 32 Evolution des propriétés mécaniques de réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230

Formulation	Temps de vieillissement (h)	E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
F0	0	3050 ± 150	52 ± 3,3	4,9 ± 0,7
	950	2960 ± 120	46 ± 2,5	4,1 ± 1,1
	2500	2800 ± 110	42 ± 1,9	3,8 ± 0,9
FC168	0	3020 ± 140	52 ± 3,5	5,2 ± 1,0
	920	3000 ± 120	51 ± 3,1	5,0 ± 0,8
	2460	2970 ± 100	48,5 ± 2,8	5,0 ± 0,8
FC194	0	3120 ± 170	53 ± 3,2	5,0 ± 0,7
	920	3150 ± 100	52 ± 3,5	6,2 ± 1,1
	2460	3100 ± 90	50 ± 2,9	8,8 ± 2,1

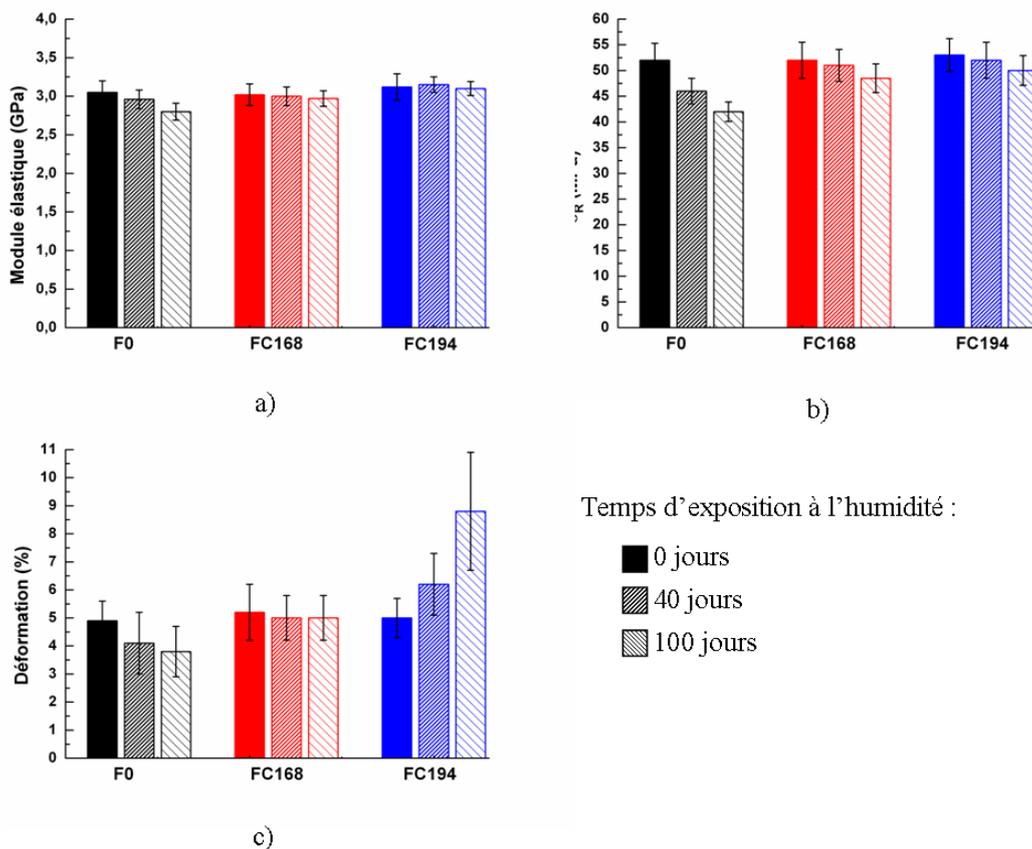


Figure 112 Evolution des propriétés mécaniques des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 vieillis dans l'eau distillée à 50°C a) Module élastique b) Contrainte à la rupture c) Déformation

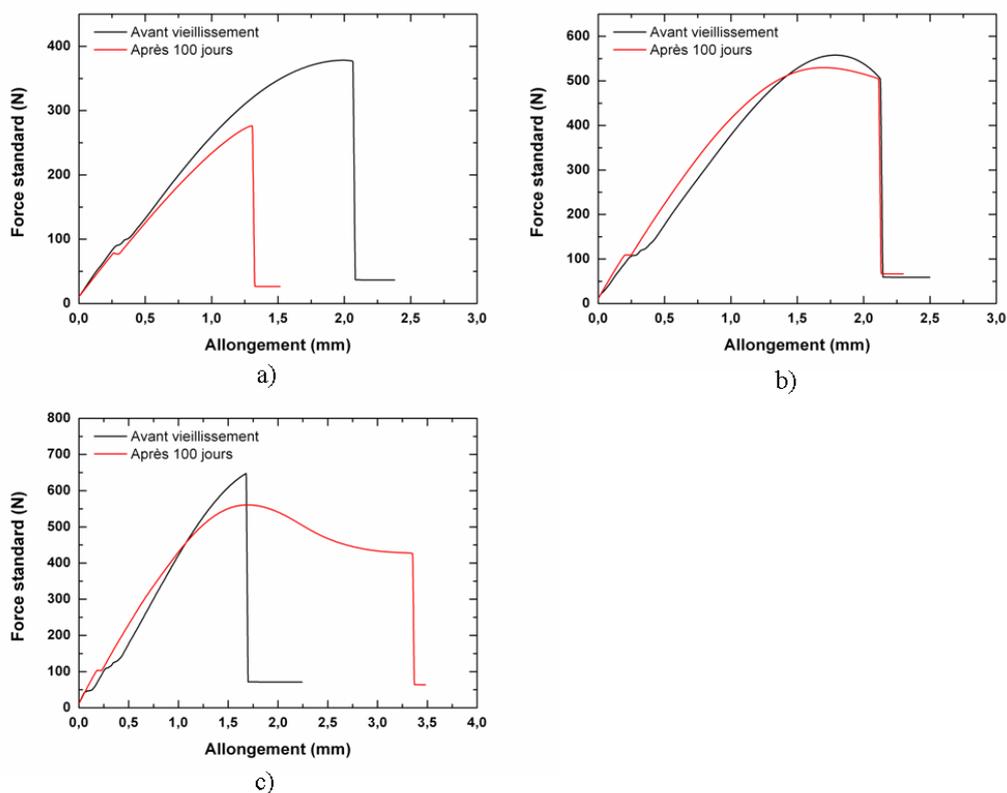


Figure 113 Courbes de traction des réseaux polyépoxydes a) F0 b) FC168 et c) FC194

Nous avons pu voir à partir des mesures réalisées par DSC que la diffusion de molécules d'eau entraîne une plastification de l'ensemble des réseaux (entre 8°C et 13°C suivant les cas). Or ici nous remarquons que ce changement de Tg ne produit que de très faibles variations de propriétés. Nous pouvons supposer que l'établissement d'interactions entre les blocs de POE et la matrice époxyde permet de combler en grande partie le volume libre présent au sein du réseau ce qui permet de compenser la perte de module causée par la plastification [146].

Dans ce cas la température d'essai (23°C) est largement inférieure à la Tg des réseaux (entre 76°C et 87°C), les polymères sont donc dans leur état vitreux tout au long du vieillissement. Nous observons donc uniquement l'effet dû à l'absorption d'eau au sein des adhésifs. Au cours du vieillissement nous remarquons ainsi une très faible diminution des propriétés mécaniques en traction des réseaux polyépoxydes nanostructurés.

Ainsi pour le module en traction nous obtenons une perte de :

- 8% pour F0,
- 2% pour FC168,
- 1% pour FC194.

Pour la contrainte à la rupture nous remarquons une diminution de :

- 19% pour F0,
- 7% pour FC168,
- 6% pour FC194.

L'incorporation de copolymères à blocs permet donc dans ce cas d'améliorer la tenue mécanique des réseaux polyépoxydes au cours d'un vieillissement en environnement humide. Nous pouvons supposer que l'établissement d'interactions fortes entre les molécules d'eau et les nanostructures, mises en évidence précédemment, permet de limiter la quantité d'eau libre responsable de la plastification et de la diminution des propriétés mécaniques.

III.3.3. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403

Les résultats pour les adhésifs avec Jeffamine T403 sont regroupés dans le **Tableau 33** et la **Figure 114**. Des exemples de courbes de tractions pour chaque formulation sont rassemblés sur la **Figure 115**.

Tableau 33 Evolution des propriétés mécaniques de réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403

Formulation	Temps de vieillissement (h)	E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
G0	0	3840 ± 100	65 ± 4,1	5,0 ± 0,8
	950	3700 ± 80	55 ± 3,6	4,8 ± 1,1
	2500	3570 ± 110	51 ± 2,7	4,5 ± 0,9
GC268	0	3780 ± 150	60 ± 3,4	6,1 ± 1,2
	920	3650 ± 150	52 ± 1,5	4,4 ± 0,5
	2460	3450 ± 110	47 ± 2	4,6 ± 0,6
GC194	0	3940 ± 200	63 ± 3,9	6,1 ± 1,1
	920	3750 ± 120	55 ± 3,7	5,2 ± 1,3
	2460	3670 ± 100	52 ± 3,2	4,7 ± 0,9
GC1104	0	3790 ± 100	62 ± 3,1	5,5 ± 1,2
	920	3750 ± 80	61 ± 3,5	5,3 ± 1,1
	2460	3700 ± 110	57 ± 4,0	5,4 ± 0,8

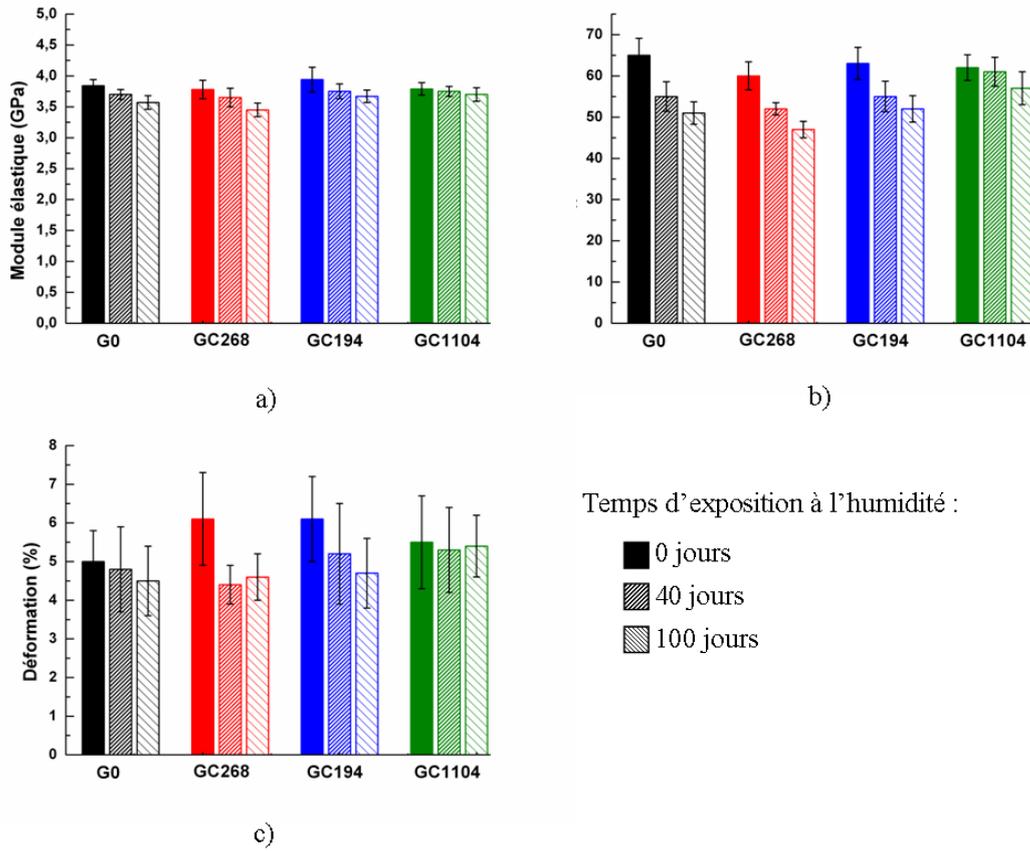


Figure 114 Evolution des propriétés mécaniques des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 vieillis dans l'eau distillée à 50°C a) Module élastique b) Contrainte à la rupture c) Déformation

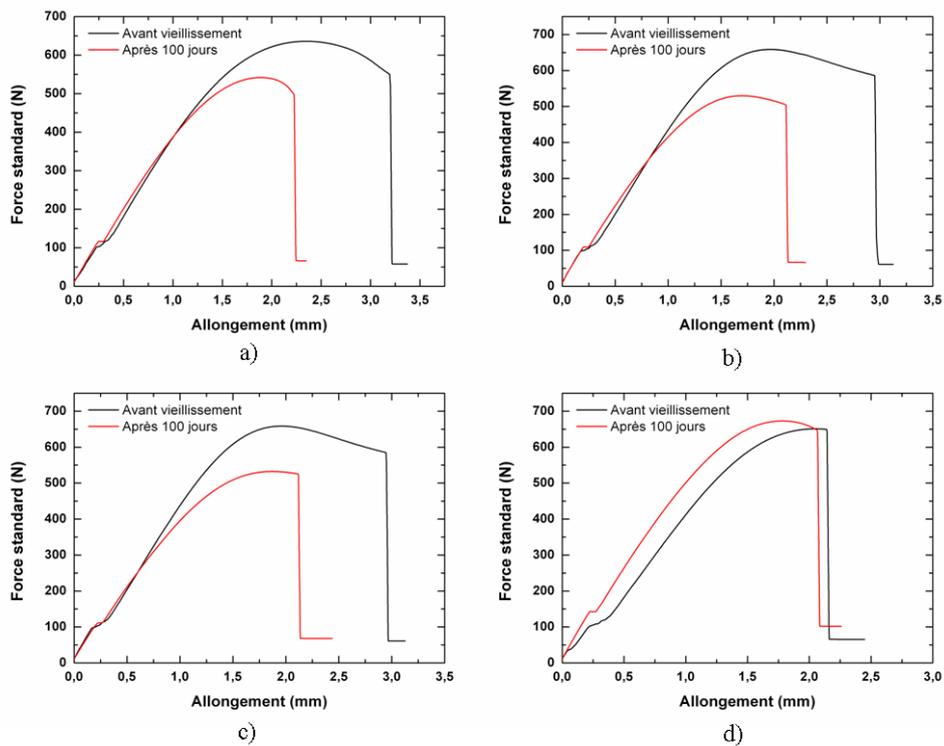


Figure 115 Courbes de traction des réseaux polyépoxydes a) G0 b) GC268, c) GC194 et d) GC1104

Pour ces derniers réseaux polyépoxydes, les résultats sont comparables à ceux obtenus avec Jeffamine D230. Les propriétés mécaniques des différentes formulations sont similaires avant vieillissement. L'incorporation de copolymères au sein des résines n'a donc pas d'influence majeure sur ce point. En revanche au cours du vieillissement, certaines différences sont visibles. Ainsi pour le module en traction, nous observons une diminution de :

- 7% pour G0,
- 9% pour GC268,
- 7% pour GC194,
- 3% pour GC1104.

Pour la contrainte à la rupture, nous obtenons une perte de :

- 22% pour G0,
- 22% pour GC268,
- 18% pour GC194,
- 8% pour GC1104.

On remarque alors que les meilleurs résultats sont obtenus pour les formulations avec copolymères GC194 et GC1104. Le réseau GC268 présente une forte absorption en eau qui ne permet d'assurer une bonne tenue mécanique durant le vieillissement hygrothermique.

Les résultats obtenus montrent une dégradation plus importante que pour les échantillons avec Jeffamine D230. Nous pouvons supposer que cette diminution de propriétés est causée par la faible capacité des copolymères à établir des interactions multiples avec les molécules d'eau au sein de ce type de réseau comme observé par IR.

Nous avons pu remarquer grâce à ces tests mécaniques par traction que l'incorporation de copolymères, dans certains cas, peut permettre d'améliorer la tenue mécanique des réseaux polyépoxydes au cours d'un vieillissement humide. Malgré la forte prise en eau des réseaux nanostructurés nous observons pour plusieurs formulations une diminution de la chute de propriétés par rapport à celle des réseaux de référence sans copolymères. Néanmoins dans certains cas la prise en eau est trop importante (EC294 et GC268 notamment) ce qui entraîne une fragilisation des adhésifs due à la présence de zones nanostructurées fortement chargées en eau. Les propriétés s'en trouvent alors fortement dégradées. Pour d'autres cas, notamment avec Jeffamine T403, l'apport de la nanostructuration n'est pas clairement visible. On peut alors supposer que la capacité d'interactions avec les molécules d'eau de ces domaines est moindre que pour les autres réseaux. Il y a donc un compromis à faire afin d'obtenir une résine nanostructurée capable d'établir des interactions avec les molécules d'eau sans pour autant surcharger le réseau en eau afin de conserver les propriétés mécaniques initiales.

III.4. Evolution de la ténacité

Nous avons ensuite cherché à évaluer l'évolution de la ténacité pour les différentes formulations avec copolymères au cours d'un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C. Nous avons réalisé pour cela des éprouvettes CT testées en traction à une vitesse de 0,5 mm/min.

III.4.1. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400

Les résultats obtenus avec Jeffamine D400 sont visibles sur la **Figure 116** et dans le **Tableau 34**.

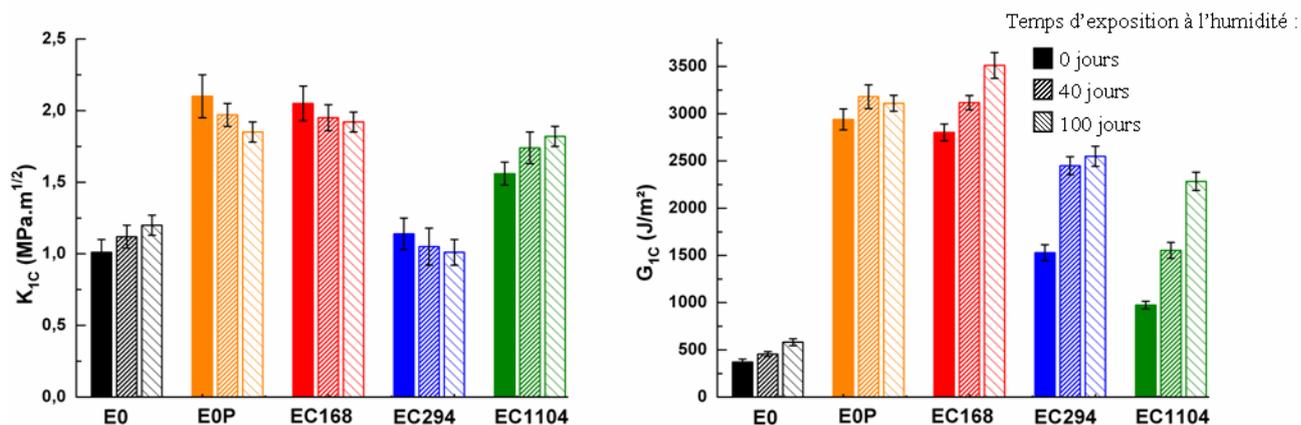


Figure 116 Evolution de K_{1C} et G_{1C} pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 vieilliss dans l'eau distillée à 50°C

Tableau 34 Evolution de K_{1C} et G_{1C} des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400 au cours d'un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

Formulation	Temps de vieillissement (h)	K_{1C} (MPa.m ^{1/2})	G_{1C} (J.m ⁻²)
E0	0	1,01 ± 0,09	371 ± 30
	1050	1,12 ± 0,08	456 ± 25
	2600	1,20 ± 0,07	581 ± 37
E0P	0	2,10 ± 0,15	2940 ± 110
	1000	1,97 ± 0,08	3181 ± 125
	2500	1,85 ± 0,07	3110 ± 84
EC168	0	2,05 ± 0,12	2802 ± 89
	1000	1,95 ± 0,09	3117 ± 75
	2500	1,92 ± 0,07	3511 ± 137
EC294	0	1,14 ± 0,11	1529 ± 85
	1000	1,05 ± 0,13	2450 ± 95
	2500	1,01 ± 0,09	2550 ± 107
EC1104	0	1,56 ± 0,08	973 ± 41
	1000	1,74 ± 0,11	1553 ± 85
	2500	1,82 ± 0,07	2284 ± 97

La ténacité est fortement affectée par la température de transition vitreuse. Les résines nanostructurées possèdent des T_g proches de la température d'essai (23°C) ce qui affecte grandement la valeur de ténacité obtenue. Nous avons donc choisi de tester en parallèle une formulation de la même composition que E0 plastifiée avec 7,5% en masse de POE à 1500 g.mol⁻¹ permettant ainsi d'atteindre une T_g proche de celle des formulations avec copolymères (environ 30°C). Nous avons nommé cette formulation E0P. Celle-ci nous sert donc de référence afin de discerner les effets liés au changement d'état de ceux liés au vieillissement hygrothermique et à l'absorption d'eau.

Avant vieillissement, pour E0 et EC1104 nous observons une rupture semi-fragile/fragile avec une rupture totale de l'échantillon au-delà de la force maximale enregistrée. Nous observons alors une surface de rupture parfaitement lisse. En revanche les formulations EC168 et EC294 présentent un comportement ductile/semi-fragile avec une propagation de fracture progressive après avoir atteint la force maximale au-delà de laquelle la fissure commence à se propager. Cela se traduit alors par la présence de déformations visibles à l'œil nu comme nous pouvons le voir sur la **Figure 117**.

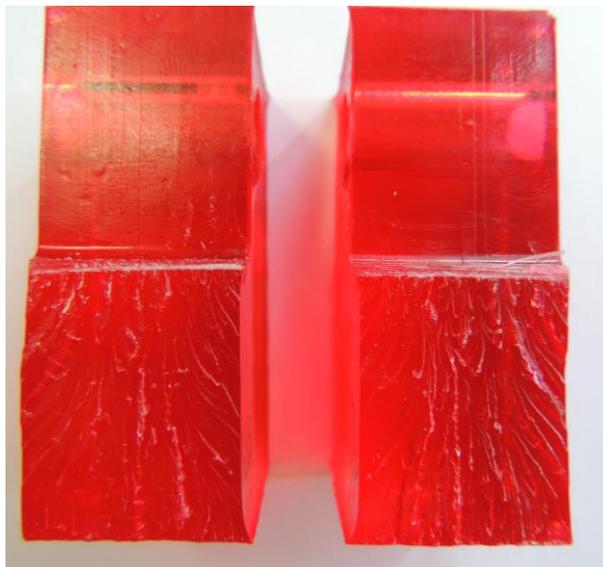


Figure 117 Faciès de rupture d'échantillons de EC168 avant vieillissement

La diminution de la T_g par rapport à E0 permet d'augmenter la ténacité. Ainsi pour la formulation E0P nous observons une augmentation de 108% de K_{IC} . L'incorporation de copolymères à blocs mène également à une amélioration de cette propriété. Ainsi nous remarquons une hausse de :

- 103% pour EC168,
- 13% pour EC294,
- 54% pour EC1104.

La séparation de phase des copolymères à blocs au sein de ces réseaux permet de renforcer la ténacité comme peuvent le faire des polymères thermoplastiques distribués de manière uniforme au sein d'une matrice époxyde [171]. L'augmentation de la ténacité est alors due à un effet de cavitation [172] et/ou une augmentation de la déformation plastique du réseau. La miscibilité partielle des blocs de POE dans la matrice permet de créer une zone interfaciale très cohésive indispensable pour l'amélioration de la ténacité.

Au cours du vieillissement, la plastification des réseaux par les molécules d'eau entraîne une augmentation de la ténacité pour E0. On observe un changement dans le faciès de rupture comme nous l'avons vu dans la partie III avec le passage progressif d'une rupture fragile à une rupture ductile. Nous observons alors une augmentation du K_{IC} de 19%. Les autres réseaux polyépoxydes (excepté EC1104) présentent une diminution de la ténacité de :

- 12% pour E0P,
- 6% pour EC168,
- 11% pour EC294.

Cette chute, causée par le vieillissement et plus particulièrement la prise en eau, est plus limitée pour EC168 et EC294. Nous pouvons y voir ici l'effet des nanostructures qui permettent de limiter les dégradations induites par le vieillissement. Le comportement de EC1104 est plus proche de celui obtenu avec E0. En effet ce réseau possède une T_g plus élevée que les autres formulations. La plastification par les molécules d'eau entraîne donc un changement de phase progressif au cours du vieillissement entraînant cette augmentation de la ténacité de 17%.

Les échantillons rompus sont ensuite observés par MEB. Les clichés obtenus après 2500h de vieillissement dans l'eau distillée à 50°C sont visibles sur la **Figure 118**.

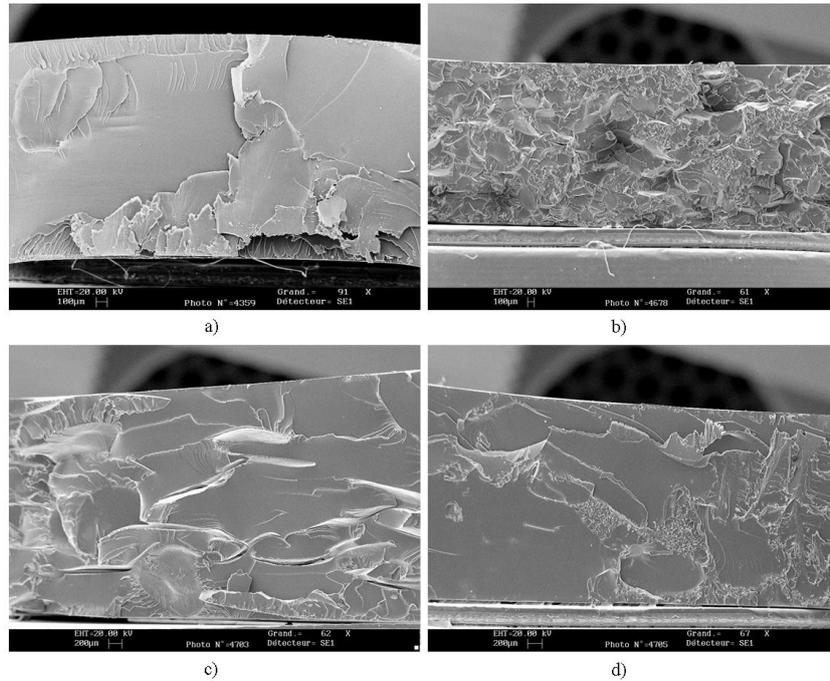


Figure 118 Clichés MEB des échantillons après rupture a) E0 b) EC168 c) EC294 d) EC1104 après 2500h de vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

Nous remarquons que la formulation E0 présente une surface relativement homogène et plane. En revanche les échantillons avec copolymères présentent une surface plus rugueuse. Cette différence est causée par la présence de copolymères à blocs dispersée dans la matrice époxyde. Les nanostructures formées sont capables de provoquer un effet de cavitation permettant de dévier la propagation de la fracture. Cela mène à une absorption d'énergie par augmentation de l'énergie de surface. On obtient alors une hausse de la ténacité par rapport à la formulation de référence (entre 13% et 100% suivant le copolymère à blocs utilisé et le pourcentage introduit).

III.4.2. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230

Les autres réseaux polyépoxydes sont testés dans ces mêmes conditions. Les résultats obtenus avec Jeffamine D230 sont détaillés sur la **Figure 119** et dans le **Tableau 35**. La formulation FOP est une formulation plastifiée de F0 présentant une Tg similaire à celle de FC168 et FC194 : environ 78°C. Elle nous sert de référence vis-à-vis des réseaux nanostructurés.

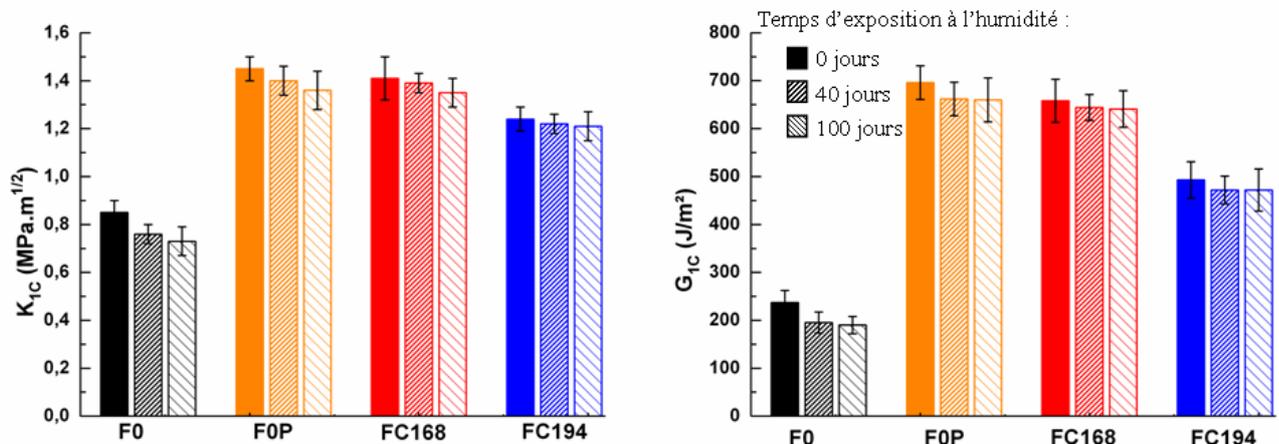


Figure 119 Evolution de K_{1C} et G_{1C} pour les réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 vieilliss dans l'eau distillée à 50°C

Tableau 35 Evolution de K_{IC} et G_{IC} des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230 au cours d'un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

Formulation	Temps de vieillissement (h)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	G_{IC} (J.m ⁻²)
F0	0	0,85 ± 0,05	237 ± 25
	1050	0,76 ± 0,04	195 ± 22
	2600	0,73 ± 0,06	190 ± 18
F0P	0	1,45 ± 0,05	696 ± 35
	1000	1,40 ± 0,06	662 ± 35
	2500	1,36 ± 0,08	660 ± 46
FC168	0	1,41 ± 0,09	658 ± 45
	1000	1,39 ± 0,04	644 ± 27
	2500	1,40 ± 0,06	641 ± 38
FC194	0	1,24 ± 0,05	493 ± 38
	1000	1,22 ± 0,04	472 ± 29
	2500	1,21 ± 0,06	472 ± 44

Nous remarquons une augmentation de la ténacité due à l'incorporation de copolymères à blocs. Ainsi nous obtenons, par rapport à F0, une augmentation de K_{IC} de :

- 66% pour FC168,
- 46% pour FC194,
- 70% pour F0P

Au cours du vieillissement nous pouvons remarquer une diminution de la ténacité pour F0 et F0P alors que les valeurs restent stables pour FC168 et FC194. La diffusion de molécules d'eau au sein de F0 et F0P mène à sa fragilisation par la rupture de liaisons inter et intramoléculaires. La ténacité est alors affectée. En revanche les résines avec copolymères sont stables dans ces conditions sans perturbation apparente causée par l'absorption d'eau. Nous pouvons supposer que les nanostructures formées sont responsables de cet effet en limitant les ruptures de liaisons faibles au sein des réseaux.

Nous observons une rupture semi-fragile/fragile pour l'ensemble des formulations dû à l'état vitreux des réseaux.

III.4.3. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403

Les résultats obtenus avec Jeffamine T403 sont regroupés dans le **Tableau 36** et la **Figure 120**. Pour ces formulations, GOP nous sert de référence avec une T_g de 79°C proche de celle des réseaux avec copolymères.

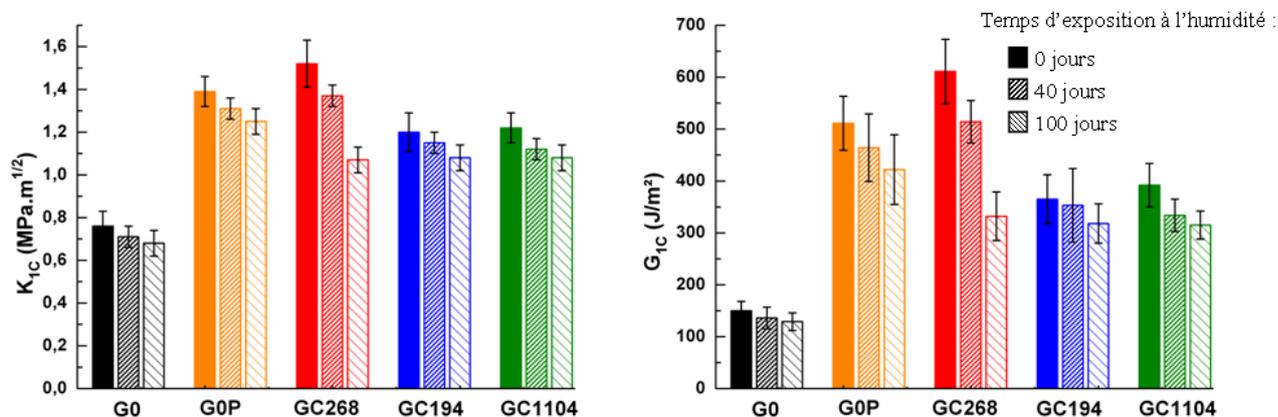


Figure 120 Evolution de K_{IC} et G_{IC} pour les résines polyépoxydes avec Jeffamine T403

Tableau 36 Evolution de K_{IC} et G_{IC} des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 au cours d'un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C

Formulation	Temps de vieillissement (h)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	G_{IC} (J.m ⁻²)
G0	0	0,76 ± 0,07	150 ± 18
	1050	0,71 ± 0,05	136 ± 21
	2600	0,68 ± 0,06	129 ± 17
GOP	0	1,39 ± 0,07	511 ± 52
	1050	1,31 ± 0,05	464 ± 65
	2600	1,25 ± 0,06	422 ± 67
GC268	0	1,52 ± 0,11	611 ± 62
	1000	1,37 ± 0,05	514 ± 41
	2500	1,07 ± 0,06	332 ± 47
GC194	0	1,20 ± 0,09	365 ± 47
	1000	1,15 ± 0,05	353 ± 71
	2500	1,08 ± 0,06	318 ± 38
GC1104	0	1,22 ± 0,07	392 ± 42
	1000	1,12 ± 0,05	334 ± 31
	2500	1,08 ± 0,06	315 ± 27

Comme précédemment l'incorporation de copolymères mène à une augmentation de la ténacité. Ainsi nous obtenons une hausse de K_{IC} de :

- 100% pour GC268,
- 58% pour GC194,
- 60% pour GC1104,
- 83% pour GOP.

Par la suite, au cours du vieillissement, l'ensemble des formulations présentent une diminution de ténacité au cours du temps. Les meilleurs résultats sont obtenus pour GC194 et GC1104 qui présentent une dégradation limitée. En revanche la plus forte détérioration est obtenue avec la formulation GC268. En effet celle-ci présente une très forte absorption en eau menant à une dégradation partielle du réseau néfaste pour ses propriétés.

Néanmoins nous remarquons qu'avec ce durcisseur les résultats ne montrent pas de véritable amélioration par rapport aux résines de référence G0 et GOP. Nous pouvons supposer que cela est dû à la faible capacité des copolymères à établir des interactions multiples avec les molécules d'eau au sein de ce réseau.

Nous observons un comportement semi-fragile/fragile pour l'ensemble des formulations.

Le principal mécanisme proposé pour expliquer l'augmentation de la résistance à la propagation de fissure par l'incorporation de copolymères à blocs est le « shear yielding » [154], [155], [141]. Cela consiste en une déformation de la matrice provoquée par un phénomène de « cavitation » des copolymères à blocs en réponse aux contraintes imposées dans la zone de propagation de la fissure [156]. Cette déformation plastique (on parle aussi de « shear banding » [156]) provoquée par la présence de ces composés au niveau du front de fissure permet de réduire la concentration locale des contraintes permettant au matériau de supporter une charge plus importante avant que la propagation de la fissure se produise. On peut supposer que les nanostructures agissent comme des nanocavités au sein du matériau permettant une déformation plus aisée de la matrice et contribuant ainsi à l'absorption d'énergie.

En terme de vieillissement, l'utilisation de copolymères à blocs apporte un grand avantage par rapport à l'incorporation de particules thermoplastiques ou caoutchoutiques notamment. En effet des études passées ont démontré que l'utilisation de thermoplastiques au sein de résines

polyépoxydes mène au cours du vieillissement à une dégradation importante des réseaux à cause de la faiblesse de l'interface entre les particules et la matrice. On observe alors une diminution de la ténacité [173]. Avec l'utilisation de copolymères à blocs, la miscibilité des blocs de POE au sein de la matrice époxyde permet de renforcer les interactions à l'interface entre les nanostructures et la matrice en elle-même menant à des performances optimales. Il y a alors conservation d'une grande partie de propriétés.

Les résultats obtenus sont en accord avec d'autres travaux réalisés sur des résines polyépoxydes nanostructurées [174], [152]. L'augmentation de la ténacité dépend principalement du type de morphologie des nanostructures obtenues [153]. La limitation de la plastification pour les réseaux polyépoxydes avec copolymères est un des paramètres important qui permet de diminuer les pertes de ténacité. Globalement nous obtenons ainsi de meilleures performances par rapport aux réseaux polyépoxydes sans ajout de copolymères.

L'utilisation de réseaux polyépoxydes nanostructurés permet d'augmenter la ténacité. Cette augmentation est due à la formation de nanostructures par séparation de phase des blocs de POP qui induit un mécanisme de « shear yielding » et de cavitation. La présence de nanostructures permet également de limiter les pertes de ténacité au cours du vieillissement en milieu humide.

III.5. Bilan

La présence de nano-domaines dans un réseau polyépoxyde réticulé, soumis à des contraintes hygrothermiques, influence les propriétés thermo-mécaniques mais de manière moins prononcée en comparaison avec des polyépoxydes simples. L'absorption d'eau, même en grande quantité, fait peu chuter la température de transition vitreuse. Il en va de même pour les propriétés mécaniques qui sont peu modifiées avant et au cours du vieillissement. On peut également conclure sur la capacité des nano-domaines à capter l'eau en créant différentes interactions (liaisons hydrogène simple ou multiples), ce qui limite leur diffusion dans le réseau. On peut même imaginer la migration continue d'eau de la matrice polyépoxyde vers les nano-domaines hydrophiles, limitant in fine la présence d'eau au sein même de la matrice.

Les résultats restent fortement dépendants de la formulation des réseaux. Ainsi, dans certains cas, l'eau absorbée par les nano-domaines est tellement importante qu'il se crée des zones de fragilité dans le réseau, impactant fortement la résistance mécanique du joint collé. Il y a donc un compromis à atteindre afin d'obtenir un réseau polyépoxyde nano-structuré, capable d'absorber une quantité d'eau raisonnable tout en maintenant les propriétés thermo-mécaniques initiales.

IV. Evaluation de la tenue au vieillissement des assemblages collés

En plus de l'étude des réseaux polyépoxydes, nous avons réalisé des analyses sur des assemblages collés avec ces adhésifs modifiés. Nous cherchons ici à évaluer l'effet de l'incorporation de copolymères à blocs sur la tenue au vieillissement de joints collés.

Nous avons utilisé comme substrat l'aluminium 5086 encollé en utilisant le montage décrit dans la deuxième partie. Comme précédemment les substrats sont traités avec un dégraissage au dichlorométhane suivi de l'enduction par un promoteur d'adhésion à base de silane. Nous utilisons une épaisseur d'adhésif de 450 μm .

L'évaluation de la tenue au vieillissement des formulations de réseaux polyépoxydes nanostructurés est réalisée par des essais de clivage au cours de vieillissements en

environnement humide. Les résultats obtenus sont comparés à ceux des formulations de référence.

IV.1. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D400

Nous avons tout d'abord testé les résines à base de Jeffamine D400.

Dans un premier les échantillons sont vieillis dans de l'eau distillée et clivés à différents temps de vieillissement. Les résultats obtenus pour les vieillissements dans l'eau distillée à 20°C et 50°C sont représentés respectivement sur la *Figure 121* et la *Figure 122*.

Nous représentons ici l'évolution de la longueur de fissure et de l'énergie de fracture en fonction du temps de vieillissement. Nous précisons ici que la rupture reste toujours interfaciale quelles que les conditions de vieillissement ou la composition de l'assemblage collé

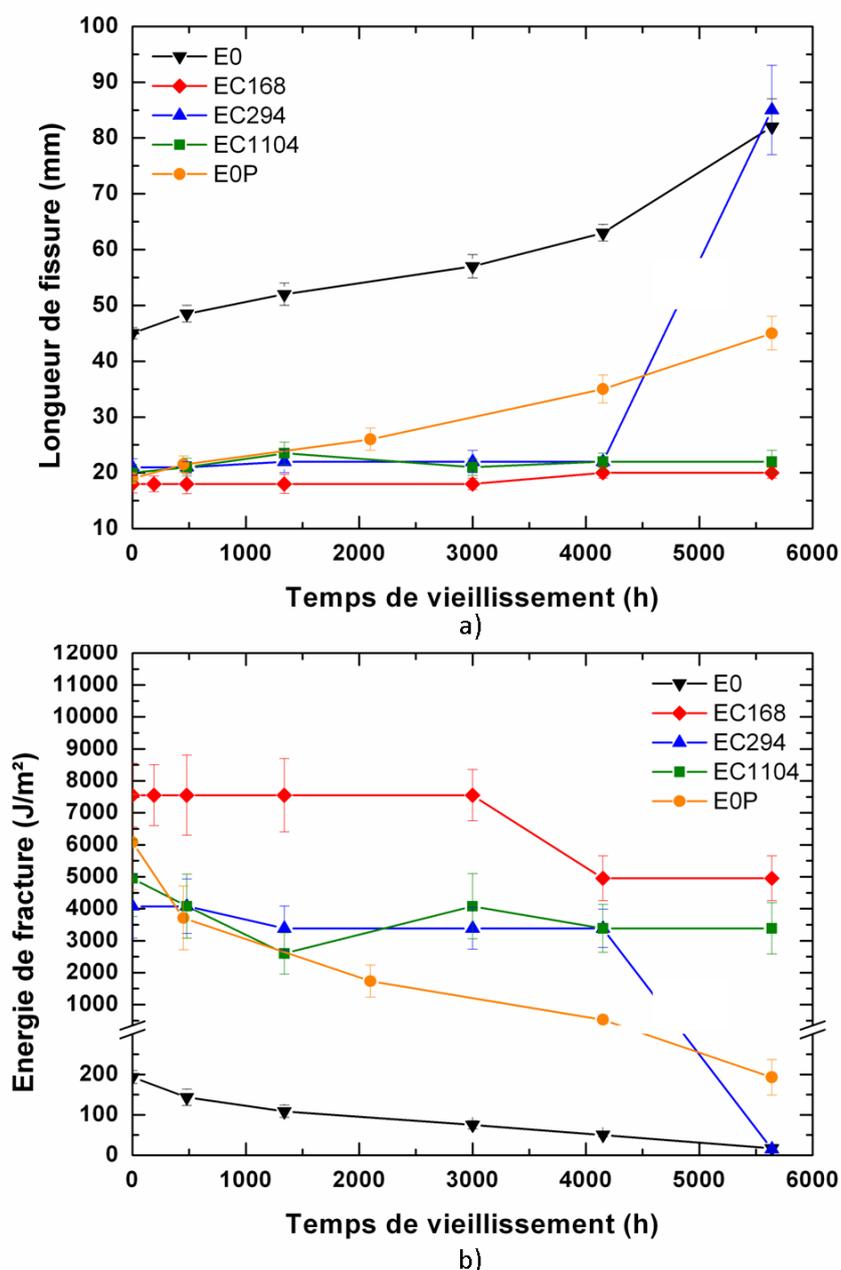
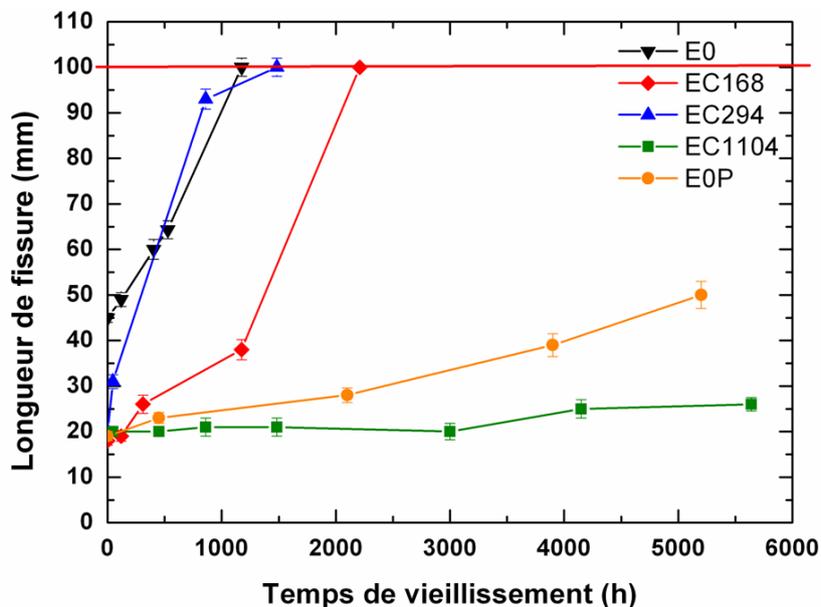
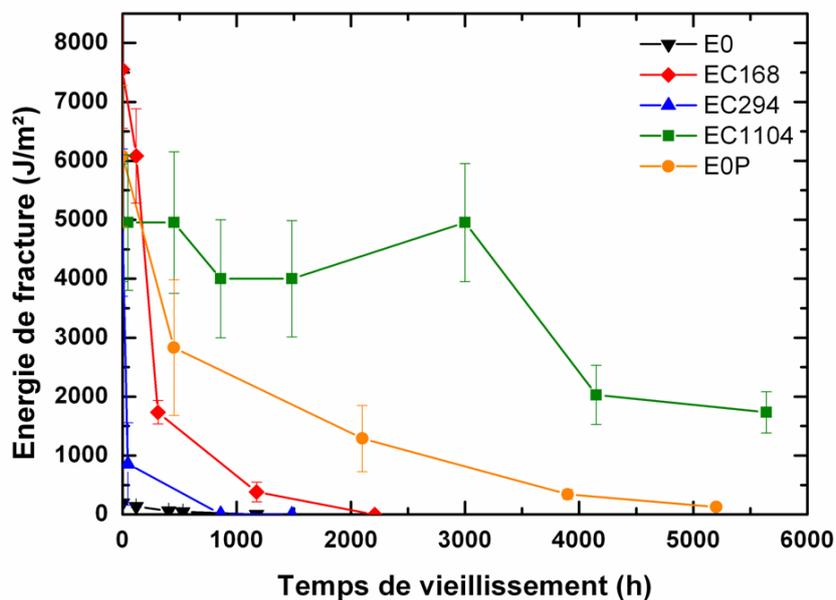


Figure 121 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de E0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 20°C



a)



b)

Figure 122 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base d'E0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C

Avant vieillissement, nous remarquons tout d'abord que les valeurs d'énergies de fractures sont plus élevées pour les formulations avec copolymère (entre 5000 et 7500 J/m² contre 200 J/m² pour E0). Une partie de cette hausse peut être attribuée à la diminution de la température de transition vitreuse due à l'incorporation de copolymères puisque nous remarquons que EOP (E0 plastifiée) présente une adhérence similaire à celle des formulations avec copolymères. L'incorporation de copolymères au sein des réseaux polyépoxydes peut également permettre d'augmenter leur affinité vis-à-vis du substrat et donc de renforcer l'adhérence à l'interface. Néanmoins la rupture reste toujours adhésive quelle que soit la formulation testée indiquant que la zone interfaciale reste toujours la zone de plus faible énergie.

Au cours du vieillissement à 20°C, nous remarquons une augmentation progressive de la longueur de fissure au sein des assemblages collés à base de E0 jusqu'à atteindre après plus de 5500h environ 80mm. Cela correspond à une propagation de 35mm de plus par rapport à la valeur initiale. La formulation EOP (résine polyépoxyde E0 plastifiée) présente également une

augmentation importante de la longueur de fissure dans des proportions similaires à celles de E0. Dans le cas de ces deux formulations, la pénétration d'eau dans l'assemblage entraîne une diminution importante de l'énergie de fracture par rupture de liaisons faibles au niveau de l'interface entre l'adhésif et le substrat. Dans le cas des formulations avec copolymères à blocs, EC168 et EC1104 la diminution de cette énergie est bien plus faible indiquant une meilleure durabilité des assemblages collés dans ces conditions. L'incorporation de copolymères à blocs permet donc de limiter fortement les pertes d'adhérence. L'établissement d'interactions avec les molécules d'eau au sein de la résine permet de limiter leur diffusion vers l'interface et la perturbation des liaisons faibles existant dans cette zone. Nous remarquons également que le gonflement important des adhésifs utilisés n'induit pas de perte d'adhérence importante comme nous pouvions le craindre. Néanmoins le réseau EC294 présente une propagation de fissure importante après plus de 5000h de vieillissement. Cette chute est due à la très forte absorption d'eau et la dégradation induite au sein de cet adhésif.

A 50°C les résultats obtenus sont sensiblement différents. En effet, nous remarquons une délamination complète avant la fin du cycle de vieillissement pour certains assemblages. En effet, après approximativement 1000h de vieillissement les assemblages collés avec E0 et EC294 sont totalement rompus. L'augmentation de la cinétique de diffusion des molécules d'eau par l'augmentation de la température de vieillissement accélère la dégradation des liaisons présentes à l'interface menant à une délamination lorsque ces adhésifs sont utilisés. La formulation EC168 rompt après 2000h environ pour la même raison. La stabilité est néanmoins légèrement accrue. En revanche la diminution d'adhérence des assemblages collés avec EC1104 est très faible même après plus de 5500h de vieillissement indiquant une bonne stabilité des liaisons à l'interface adhésif/aluminium. En comparant ces résultats avec les mesures gravimétriques réalisées dans ces conditions sur les résines polyépoxydes avec copolymères nous remarquons que les formulations présentant des pertes de masse au cours du vieillissement sont celles qui présentent la durabilité la plus faible au cours des essais de clivage. La dégradation des réseaux EC294 et EC168 à 50°C diminuent donc considérablement l'adhérence et ne permet pas d'amélioration significative de la durabilité par rapport à la référence. La raison de ce comportement est que le lessivage doit mener à une concentration importante de substances à l'interface, créant ainsi une zone de faible cohésion. En revanche EC1104 ne présente pas de perte de masse au cours du vieillissement et permet une amélioration considérable de la tenue au vieillissement.

Ainsi nous pouvons donc remarquer que la durabilité des assemblages collés est liée en grande partie à la stabilité des réseaux polyépoxydes dans les conditions de vieillissement définies. Au cours d'un vieillissement dans l'eau distillée à 20°C, les différentes formulations de réseaux polyépoxydes sont stables ce qui permet d'améliorer grandement leur tenue au vieillissement avec l'ajout de copolymères à blocs. Les nanostructures formées captent les molécules d'eau et limitent ainsi la dégradation des liaisons à l'interface. En revanche à 50°C dans l'eau distillée les réseaux EC294 et EC168 présentent des pertes de masse qui diminuent grandement la durabilité des assemblages collés réalisés. L'utilisation de résines nanostructurées n'est donc pas suffisante pour permettre une amélioration de l'adhérence à long terme. En effet, il est également important de sélectionner une formulation stable dans les conditions de vieillissement souhaitées.

Pour ces mêmes formulations nous avons également réalisé des mesures sur des assemblages collés avec coin inséré pour lesquels nous suivons la propagation de la fissure au cours du temps. Les résultats sont visibles sur la *Figure 123*.

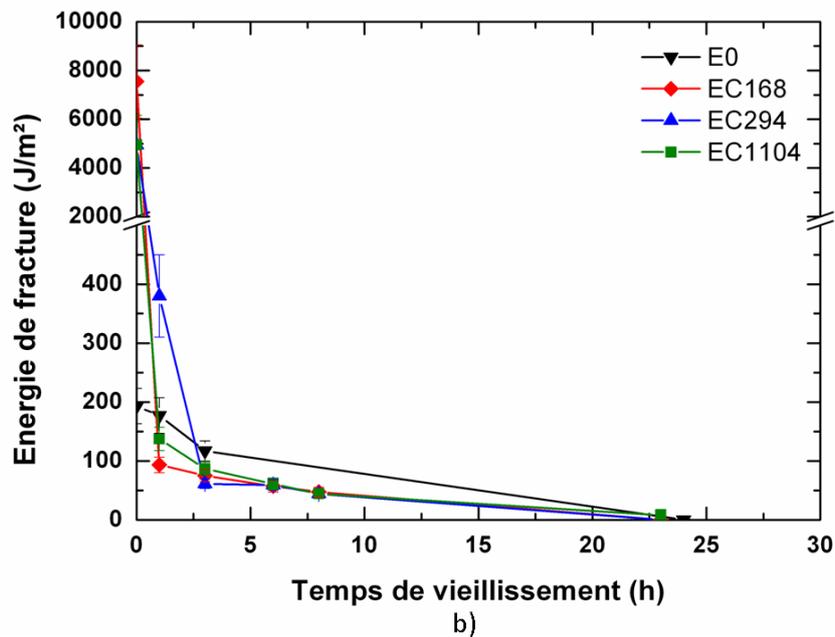
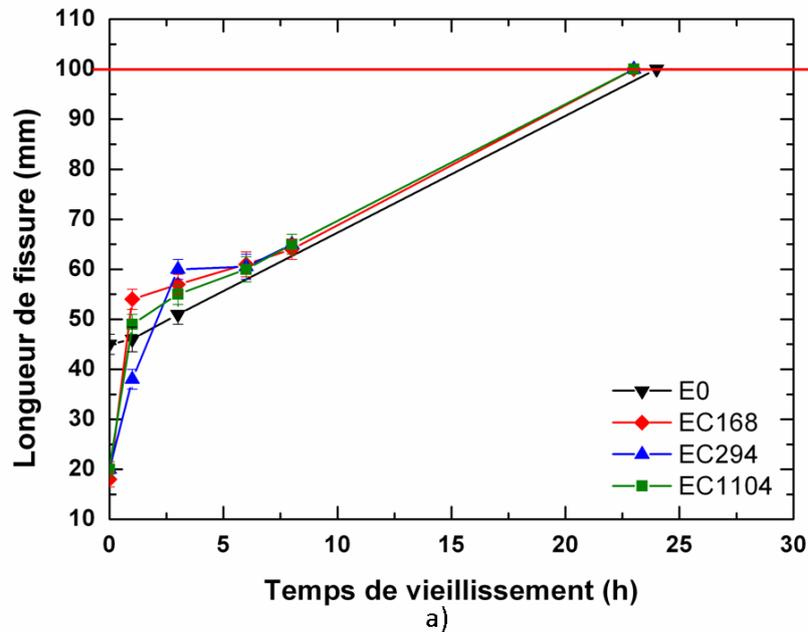
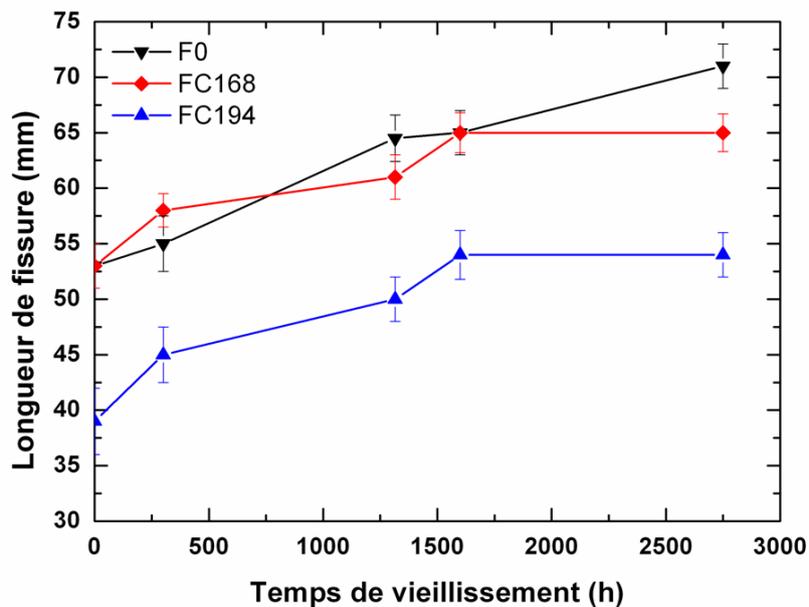


Figure 123 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base d'E0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C avec coin

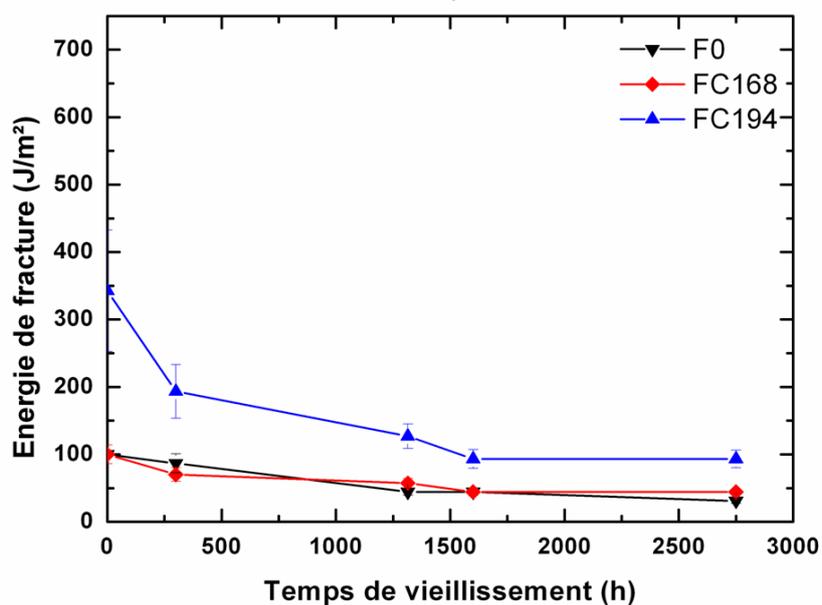
Nous remarquons que le fait d'imposer une contrainte aux assemblages collés entraîne une accélération importante des phénomènes de dégradation au niveau de l'interface entre l'adhésif et le substrat. Ainsi en moins de 24h l'ensemble des assemblages collés sont totalement rompus. La forte mobilité des molécules d'eau dans les réseaux à l'état caoutchoutique (mobilité similaire à celle de l'eau libre [68]), la contrainte imposée par la présence d'un coin ainsi que l'immersion dans l'eau distillée entraîne une diffusion très rapide de l'eau le long de l'interface. La perte d'adhérence devient catastrophique et l'incorporation de copolymères ne permet pas de limiter cet effet.

IV.2. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine D230

Nous avons réalisés les mêmes tests pour les résines avec Jeffamine D230. Les résultats sont visibles sur la **Figure 124**.



a)



b)

Figure 124 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de F0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C

Dans ces conditions, nous remarquons quelques différences entre les différentes formulations. Ainsi des pertes d'adhérence importantes sont observées pour F0 et FC168. En revanche FC194 présente une adhérence initiale supérieure et une meilleure durabilité. Dans le cas de FC168 l'incorporation de copolymères ne semble pas apporter d'amélioration significative sur la tenue au vieillissement. L'origine de l'écart observé entre les deux formulations de résines modifiées n'est pas identifiable à partir des analyses effectuées.

Pour ces mêmes formulations, nous avons également réalisé des mesures sur des assemblages collés avec coin inséré. Les résultats sont visibles sur la **Figure 125**.

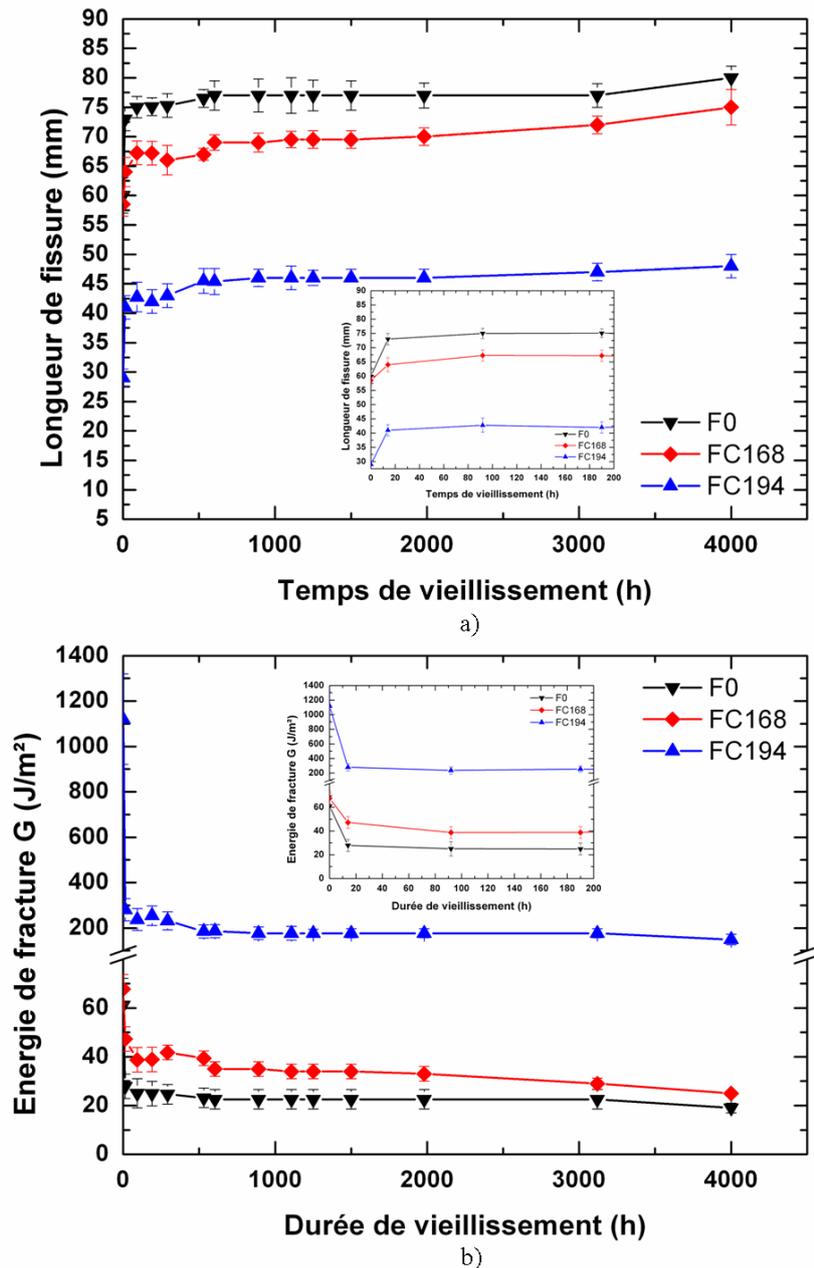


Figure 125 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de F0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C avec coin

Nous remarquons qu'une perte d'adhérence importante intervient très rapidement après la mise en vieillissement. Par la suite, nous atteignons une valeur palier au-delà de laquelle aucune diminution d'adhérence supplémentaire n'est observée. L'accélération de la dégradation par l'insertion d'un coin est clairement visible puisque la diminution de l'énergie de fracture est très largement supérieure à celle obtenue au cours du vieillissement sans coin. Les résultats sont par ailleurs comparables à ceux obtenus précédemment avec une tenue au vieillissement fortement améliorée avec la formulation FC194. Pour FC168 l'amélioration par rapport à la référence est très faible.

IV.3. Réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403

Enfin nous avons réalisé les mêmes tests pour les résines avec Jeffamine T403 au cours d'un vieillissement dans l'eau distillée à 50°C. Les résultats sont visibles sur la **Figure 126** (sans coin) et la **Figure 127** (avec coin).

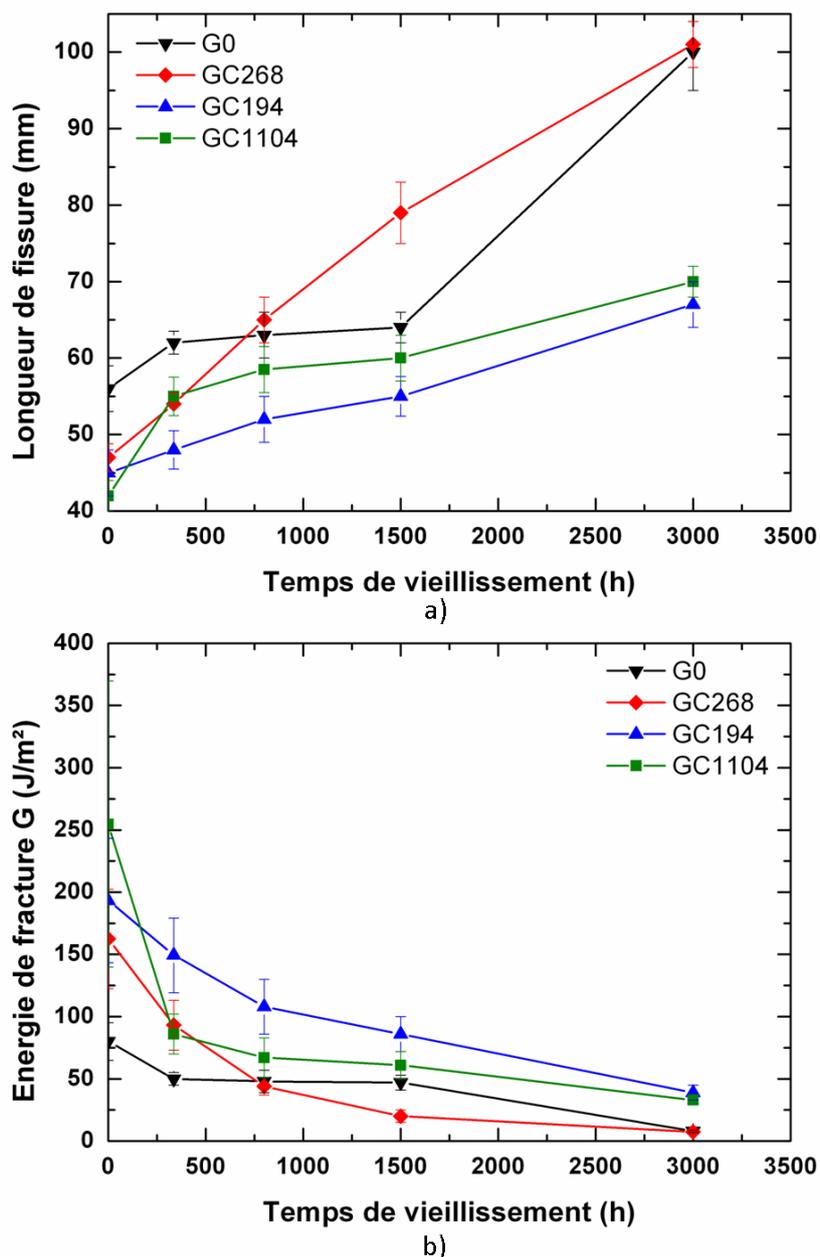


Figure 126 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de G0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C

L'incorporation de copolymères à blocs permet une amélioration de l'adhérence initiale des assemblages collés (entre 150 et 250 J/m² contre 75 J/m² pour G0). Au cours du vieillissement dans les deux conditions testées nous remarquons que les meilleurs résultats sont obtenus avec GC194 et GC1104 dans une moindre mesure. Les assemblages avec GC268 présentent des performances plus faibles que celles de la référence. Ces résultats sont vraisemblablement dus à une dégradation des réseaux dans ces conditions à cause de la forte absorption d'eau. L'amélioration apportée par l'incorporation de nanostructures reste tout de même plus faible que pour les autres résines (avec Jeffamine D400 et D230). La relative difficulté des copolymères à établir des liaisons faibles multiples avec les molécules d'eau au sein des réseaux polyépoxydes avec Jeffamine T403 peut expliquer cet écart. Cela confirme les résultats précédents obtenus par DSC et IR qui nous démontraient une faible capacité des nanostructures à piéger les molécules d'eau.

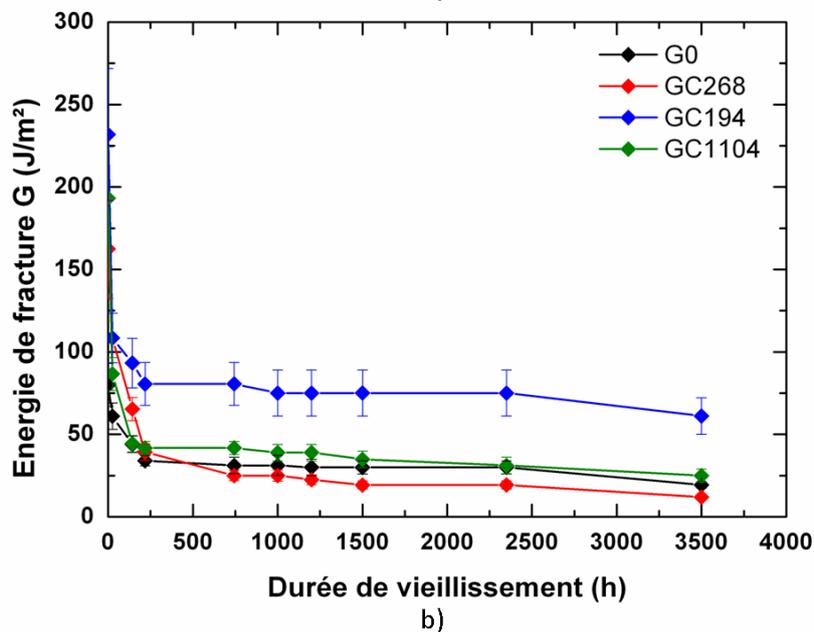
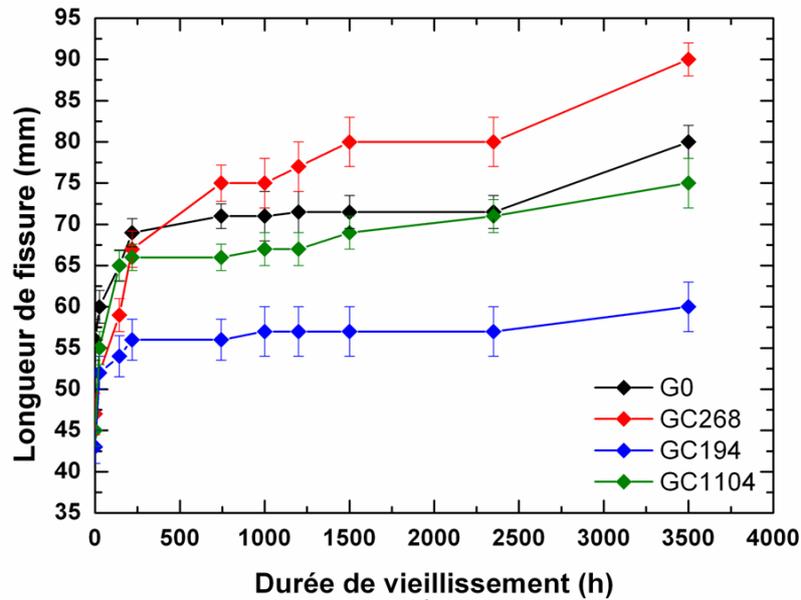


Figure 127 Evolution de a) la longueur de fissure et de b) l'énergie de fracture d'assemblages collés à base de G0 avec et sans copolymère vieillis dans l'eau distillée à 50°C avec coin

Pour l'ensemble des assemblages collés la rupture se situe à l'interface entre le substrat et l'adhésif indiquant que cette zone constitue la faiblesse des joints. L'utilisation d'un traitement de surface performant est donc indispensable afin de limiter au maximum la diffusion des molécules d'eau dans cette zone et éviter la perturbation des liaisons établies entre le substrat et le réseau époxyde.

Les résultats obtenus confirment que la présence de copolymères nanostructurés peut limiter les pertes d'adhérence en captant une partie non négligeable des molécules d'eau. Les performances observées sont cependant dépendantes de la composition de la formulation et des conditions de vieillissement imposées.

V. Conclusion

L'incorporation de copolymères à blocs au sein de réseaux polyépoxydes a été étudiée dans le but d'améliorer la tenue au vieillissement de ces matériaux et des assemblages collés. Les copolymères sélectionnés sont des copolymères triblocs POE-POP-POE. Des conditions opératoires ont été définies de manière à obtenir une nano-structuration de ces macromolécules au sein des matrices polyépoxydes. La réticulation mène à une séparation de phase des blocs de POP tout en conservant la miscibilité totale des blocs de POE jusqu'à la fin de la réaction.

Le vieillissement hygrothermique des matériaux obtenus permet de mettre en évidence une forte absorption en eau liée à la présence des copolymères sous forme de nano-domaines. Les valeurs obtenues sont toutefois dépendantes de la matrice polyépoxyde utilisée, la quantité de copolymères à blocs, la composition du copolymère ainsi que les conditions de vieillissement (température et degré d'humidité imposé). Les analyses réalisées par DSC et en IR-TF ainsi que les modélisations permettent de mettre en évidence la formation d'interactions entre les molécules d'eau et les nano-domaines. Ainsi une forte proportion en eau liée (liaisons de type I et II) est observable. L'établissement de ces interactions permet de limiter la présence d'eau libre dans la résine et les dégradations associées. Nous observons alors, au cours du vieillissement, malgré la forte absorption d'eau, une plastification plus restreinte par rapport aux formulations de référence. De la même manière les propriétés mécaniques et l'adhérence sont globalement moins affectées par le vieillissement lorsque des copolymères à blocs sont incorporés.

Dans le cas des assemblages collés, malgré la forte proportion d'eau diffusant le long de l'interface nous observons une amélioration considérable de la durabilité avec la plupart des réseaux polyépoxydes nanostructurés. Dans ce cas, l'eau diffusant au sein de l'adhésif et à l'interface avec le substrat est absorbée par la résine et piégée plus spécifiquement par les nanostructures grâce à la formation de liaisons hydrogène.

Les résultats sont tout de même variables suivant les formulations testées et ne mènent pas nécessairement à une amélioration par rapport aux formulations de référence. Pour certaines d'entre elles, des pertes de masse causées par le lessivage des copolymères sont observées (EC294 par exemple) menant une perte d'adhérence prématurée au cours des essais de clivage. Ces résultats nous démontrent qu'il est nécessaire de faire un compromis sur le choix du copolymère et du pourcentage incorporé au sein de la matrice afin d'obtenir une nanostructuration mais sans mener à une absorption en eau trop importante qui fragilise les nano-domaines et l'adhésif dans son ensemble.

Nous démontrons ici tout l'intérêt de la nanostructuration qui permet de limiter les dégradations subies au cours du vieillissement tout en conservant une grande partie des propriétés mécaniques initiales.

Conclusion générale

La nature polaire d'un réseau polyépoxyde lui confère naturellement une sensibilité particulière à l'eau. La diffusion des molécules d'eau au sein de ces matériaux est dépendante de plusieurs paramètres tels que la température de vieillissement, le degré d'humidité imposé, la composition de la résine ainsi que le rapport époxy/amine.

L'absorption d'eau au sein de ces matériaux est néfaste pour leurs propriétés mécaniques ainsi que pour leur tenue au vieillissement. Les molécules d'eau rompent des liaisons faibles entre chaînes entraînant des effets de plastification et la diminution des performances des matériaux. Les dégradations observées sont variables et dépendent de la nature de la matrice et des conditions de vieillissement.

Une partie de l'eau se trouve à l'état libre tandis que l'autre part établit des interactions avec les groupements polaires des matrices époxydes sous forme de liaisons hydrogène simples (type I) ou multiples (type II). Les liaisons de type I sont néfastes pour les propriétés mécaniques tandis que les liaisons de type II permettent de créer des interactions entre chaînes contrebalançant les effets des premières liaisons.

Le cas particulier du vieillissement des réseaux polyépoxydes avec excès de fonctions époxydes démontre toute l'importance de la maîtrise des conditions de cuisson et du respect des conditions stœchiométriques. En effet, l'exposition à un environnement humide de ces matériaux mène à des prises en eau importantes associées à des modifications de la structure chimique. Nous avons pu mettre en évidence des réactions d'hydrolyse et d'éthérification se produisant au cours du vieillissement. L'hydrolyse induit à elle seule une augmentation de la masse et de l'hydrophilie globale du réseau. La présence d'un excès de fonction amine est également délétère pour les matériaux puisqu'elle entraîne une augmentation de la fraction de volume libre et l'hydrophilie. L'absorption en eau est alors plus conséquente. On voit ici toute l'importance du choix d'un cycle de cuisson optimal et du respect des conditions stœchiométriques afin d'éliminer la présence de fonctions époxydes ou de molécules de durcisseur n'ayant pas réagi. On évite ainsi une prise en eau conséquente néfaste pour ces adhésifs.

L'étude du comportement d'assemblages collés permet de mettre en évidence une diffusion importante des molécules d'eau à l'interface entre le substrat et l'adhésif. La présence de défaut dans cette zone y favorise la diffusion. L'utilisation d'un traitement de surface à base de promoteur d'adhésion silane permet de renforcer les interactions à l'interface et lui confère un caractère hydrophobe limitant ainsi la diffusion de l'eau et la prise en eau globale de l'assemblage. L'utilisation de ce traitement de surface est primordial à la fois pour améliorer l'adhérence des joints et pour assurer la durabilité des assemblages. L'absorption en eau reste tout de même néfaste pour ces joints et entraîne une diminution progressive de l'adhérence des joints réalisés. La tenue au vieillissement de ces matériaux est alors dépendante des conditions de vieillissement imposées, de la nature de l'adhésif époxyde et de sa température de transition vitreuse.

L'incorporation de copolymères à blocs POE-POP-POE au sein de réseaux polyépoxydes a été testée dans le but d'améliorer la tenue au vieillissement de ces matériaux et des assemblages collés associés. La réticulation permet d'aboutir à la formation de nanostructures avec une séparation de phase des blocs de POP tout en conservant la miscibilité des blocs de POE au sein de la matrice.

Le vieillissement hygrothermique des matériaux obtenus permet de mettre en évidence une forte absorption en eau liée à la présence des copolymères. Les valeurs obtenues sont dépendantes de la matrice époxyde utilisée, la quantité de copolymères à blocs, la composition du copolymère ainsi que les conditions de vieillissement. Nous avons pu mettre en évidence la formation d'interactions entre les molécules d'eau et les copolymères nanostructurés au sein des réseaux avec une augmentation importante de la proportion en eau liée (liaisons de type I et II). Ainsi, les propriétés mécaniques et l'adhérence sont globalement moins affectées par le vieillissement lorsque des copolymères sont utilisés. Les molécules

d'eau sont piégées par les interactions établies avec les copolymères nanostructurés limitant les dégradations subies par les réseaux polyépoxydes au cours des vieillissements.

Les résultats obtenus nous démontrent qu'il est nécessaire de faire un compromis sur le choix du copolymère et du pourcentage incorporé au sein de la matrice afin d'obtenir une nanostructuration mais sans mener à une absorption en eau trop importante qui fragilise les nanostructures et l'adhésif dans son ensemble.

Cette voie d'amélioration diffère totalement des autres solutions envisagées par le passé portant sur l'incorporation de nanoparticules hydrophobes ou de nanoargiles. Ici nous ne cherchons pas à limiter l'absorption d'eau mais à la contrôler.

L'intérêt de la nanostructuration pour l'amélioration de la tenue au vieillissement est réel. Elle permet de limiter les dégradations subies au cours du vieillissement tout en conservant une grande partie des propriétés mécaniques initiales. Néanmoins, des améliorations sont envisageables pour accroître l'intérêt de cette voie de développement. En effet les copolymères à blocs utilisés ne sont pas utilisables pour l'ensemble des systèmes époxydes et sont spécifiquement utilisables avec des durcisseurs aminés de type poly(oxypropylène) diamine (Jeffamine). Le développement de copolymères à blocs utilisables pour un plus grand nombre de résines est envisageable. Nous pouvons ainsi envisager l'utilisation pour de prochaines études de copolymères de type POE-PAM ou POE-PAM-POE capables de répondre à l'objectif fixé pour un grand nombre de résines polyépoxydes.

Annexes

Annexe 1 : Analyses par DSC des réseaux polyépoxydes nanostructurés

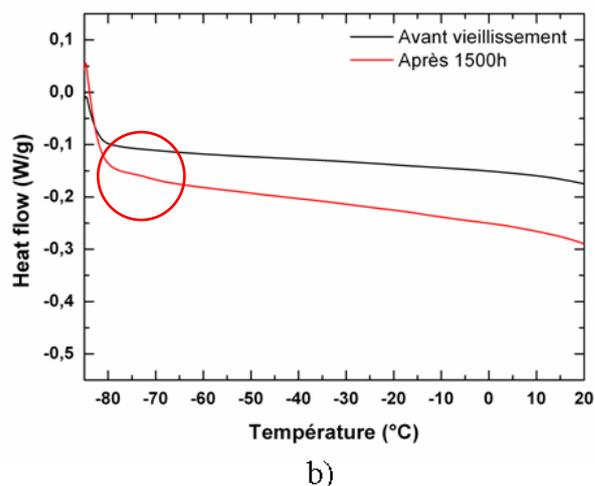
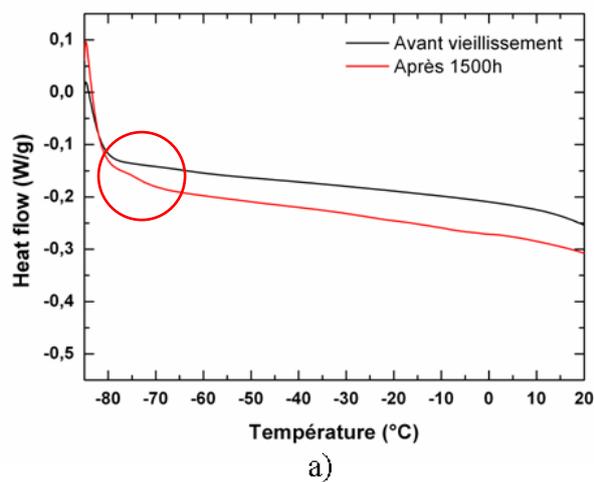


Figure A-1 Analyses par DSC des réseaux polyépoxydes a) EC294 et b) EC1104

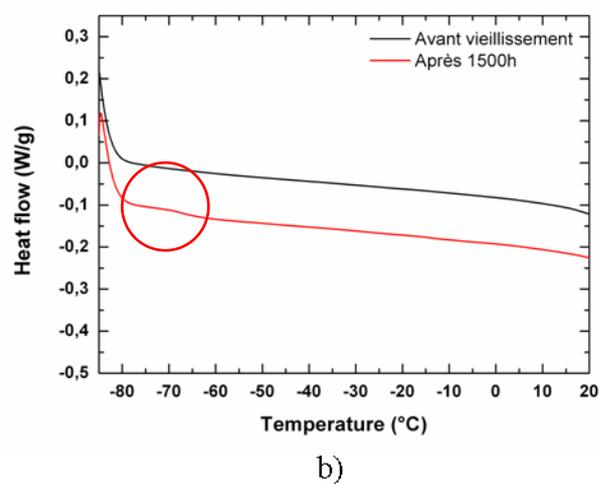
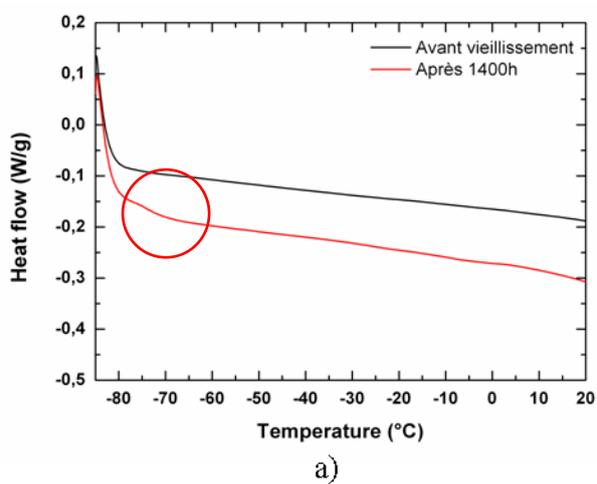
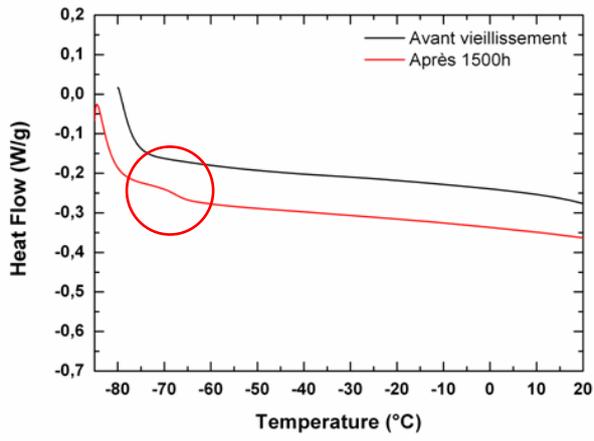
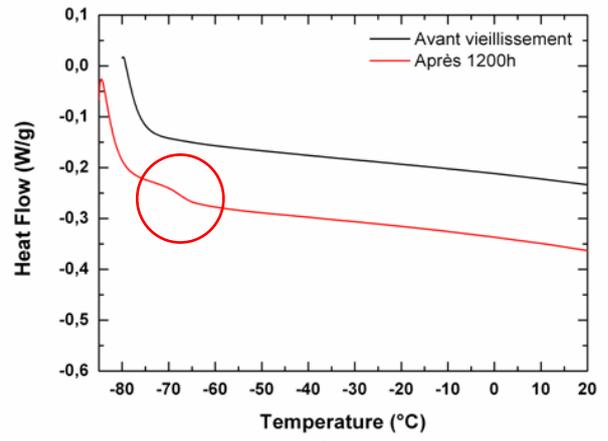


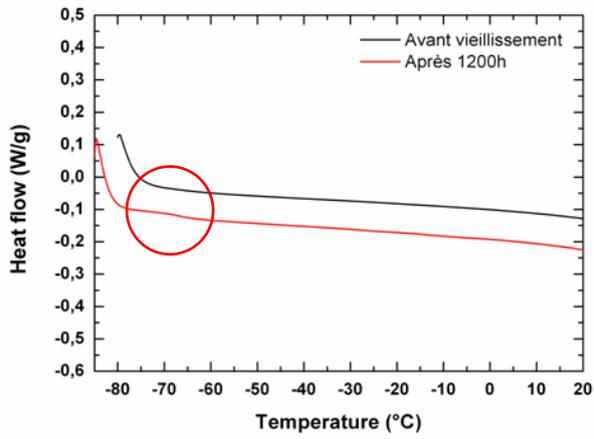
Figure A-2 Analyses par DSC des réseaux polyépoxydes a) FC168 et b) FC194



a)



b)



c)

Figure A-3 Analyses par DSC des réseaux polyépoxydes a) GC268, b) GC194 et c) GC1104

Annexe 2 : Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IRTF-ATR

Tableau A-1 Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IR du réseau E0

E0		
Nombre d'onde (cm⁻¹)	Temps de vieillissement (h)	Aire de la bande de déconvolution
3300	0	34
	2300	43
	6400	45
3450	0	19
	2300	32
	6400	27
3600	0	0
	2300	2
	6400	4

Tableau A-2 Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IR du réseau EC168

EC168		
Nombre d'onde (cm⁻¹)	Temps de vieillissement (h)	Aire de la bande de déconvolution
3300	0	25
	500	59
	2400	73
3450	0	19
	500	28
	2400	34
3600	0	0
	500	3
	2400	5

Tableau A-3 Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IR du réseau EC294

EC294		
Nombre d'onde (cm⁻¹)	Temps de vieillissement (h)	Aire de la bande de déconvolution
3300	0	35
	1800	54
3450	0	19
	1800	29
3600	0	0
	1800	5

Tableau A-4 Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IR du réseau EC1104

EC1104		
Nombre d'onde (cm⁻¹)	Temps de vieillissement (h)	Aire de la bande de déconvolution
3300	0	30
	1000	67
	6000	88
3450	0	19
	1000	31
	6000	31
3600	0	0
	1000	4
	6000	4

Tableau A-5 Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IR du réseau FC168

FC168		
Nombre d'onde (cm⁻¹)	Temps de vieillissement (h)	Aire de la bande de déconvolution
3300	0	37
	6000	60
3450	0	29
	6000	27
3600	0	0
	6000	2

Tableau A-6 Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IR du réseau FC194

FC194		
Nombre d'onde (cm⁻¹)	Temps de vieillissement (h)	Aire de la bande de déconvolution
3300	0	44
	6000	55
3450	0	31
	6000	29
3600	0	0
	6000	5

Tableau A-7 Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IR du réseau GC268

GC268		
Nombre d'onde (cm⁻¹)	Temps de vieillissement (h)	Aire de la bande de déconvolution
3300	0	42
	3500	44
3450	0	27
	3500	35
3600	0	0
	3500	2

Tableau A-8 Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IR du réseau GC194

GC194		
Nombre d'onde (cm⁻¹)	Temps de vieillissement (h)	Aire de la bande de déconvolution
3300	0	39
	3500	43
3450	0	26
	3500	36
3600	0	0
	3500	2

Tableau A-9 Aires des bandes d'absorbance issues de la déconvolution des spectres IR du réseau GC1104

GC1104		
Nombre d'onde (cm⁻¹)	Temps de vieillissement (h)	Aire de la bande de déconvolution
3300	0	33
	3500	51
3450	0	28
	3500	36
3600	0	0
	3500	2

Références

- [1] Bain J.W.M., Hopkins D.G., *Journal of Physical Chemistry*, 29 (1925) 188-204.
- [2] Sargent J.P., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 14 (1994) 21-30.
- [3] Bascom W.D., Patrick R.L., *Adhesive Age*, 17 (1974) 25-32.
- [4] Sharpe L.H., Schonhorn H., *Surface energetics, adhesion and adhesive joints*, Fowkes F.M. Washington: American Chemical Society ed., 1964.
- [5] Deryagin B.V., Krotova N.A., *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 61 (1948) 849.
- [6] Voyutskii S.S., *Rubber Chemistry and Technology*, 30 (1957) 531-43.
- [7] Gennes P.G.D., *Journal of Chemical Physics*, 55 (1971) 572-9.
- [8] Brown H.R., *Annual Review of Materials Science*, 21 (1991) 463-89.
- [9] Kinloch A.J., *Journal of Materials Science*, 15 (1980) 2141-66.
- [10] Brockmann H., *Journal of Adhesion*, 22 (1987) 71-6.
- [11] Kausch H.H., Plummer C.J., Heymans N., Decroly P., *Traité des Matériaux; Vol. 14*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ed., 2001.
- [12] Kinloch A.J., *Adhesion and Adhesives*, Chapman and Hall ed., 1987.
- [13] Bikerman J.J., *Industrial Engineering Chemistry*, 59 (1967) 40-4.
- [14] Shanahan M.E.R., Michel F., *International Journal of Adhesion and Adhesives* 11 (1991) 170-6.
- [15] Bardonnet P., *Résines époxydes EP - Mise en oeuvre*, *Techniques de l'ingénieur*, A 3466 (1992).
- [16] McAdams L.V., Gannon J.A., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1986.
- [17] Saunders T.F., Levy M.F., Serino J.F., *Journal of Polymer Science : Part A-1*, 5 (1967) 1609-17.
- [18] Horie K., Hiura H., Sawada M., Mita I., Kambe H., *Journal of Polymer Science*, 8 (1970) 1357-72.
- [19] Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J., *Thermosetting polymers*, Marcel Dekker, New York ed., 2002.
- [20] Riccardi C.C., Williams R.J.J., *Journal of Applied Polymer Science*, 36 (1986) 2481-92.
- [21] Gillham J.K., *Polymer Engineering and Science*, 26 (1986) 1429-33.
- [22] Mijovic J., Williams J.G., Donnellan T., *Journal of Applied Polymer Science*, 30 (1985) 2351-66.
- [23] Pearce P.J., Davidson R.G., Morris C.E.M., *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (1982) 4501-16.
- [24] Kaelble D.H., *Epoxy Resins*, C. A. May and Y. Tanaka, Marcel Dekker, New York ed., 1973.
- [25] Urbaczewski-Espuche E., Galy J., Gérard J.-F., Pascault J.-P., Sautereau H., *Polymer Engineering and Science*, 31 (1991) 1572-80.
- [26] Pangrle S., Wu C.S., Geil P.H., *Polymer Composites*, 10 (1989) 173-83.
- [27] Zinck P., Gérard J.-F., *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 1231-7.
- [28] Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D., *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955) 3701-7.
- [29] Xian G., Karbhari V.M., *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 1650-9.
- [30] Kinloch A.J., *Journal of Adhesion*, 10 (1979) 193-219.
- [31] Barthés-Labrousse M.-G., *Journal of Adhesion*, 57 (1996) 65-75.
- [32] Hong S.G., Cave N.G., Boerio F.J., *Journal of Adhesion*, 36 (1992) 265-79.
- [33] Tcharkhtchi A., Bronnec P.Y., Verdu J., *Polymer*, 41 (2000) 5777-85.
- [34] Billingham R.G., Boerio F.J., *Journal of Adhesion*, 24 (1987) 315-35.
- [35] Bockenheimer C., Valeske B., Possart W., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22 (2002) 349-56.
- [36] Brockmann W., *Journal of Adhesion*, 37 (1992) 173-9.

- [37] Montois P., Nassiet V., Petit J.A., Baziard Y., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26 (2006) 391-9.
- [38] Obreimov. J.W., *Proceeding of Royal Society*, A127 (1930) 290-7.
- [39] Marceau J.A., Moji Y., Millian J.C.M., *Adhesives Age*, 10 (1977) 28-34.
- [40] Cognard J., *Journal of Adhesion*, 20 (1986) 1-13.
- [41] Kinloch A.J., Lau C.C., Williams J.G., *Journal of Adhesion*, 59 (1996) 217-24.
- [42] Sharpe L.H., *Journal of Adhesion*, 6 (1974) 15-21.
- [43] De'Neve B., Delamar M., Nguyen T.T., Shanahan M.E.R., *Applied Surface Science*, 134 (1998) 202-12.
- [44] Cognard J., *Science et technologie du collage*, Presses polytechniques et universitaires romandes ed., 2000.
- [45] Kinloch A.J., Shaw S.J., *Journal of Adhesion*, 12 (1981) 49-57.
- [46] Kinloch A.J., Shaw S.J., *Journal of Adhesion*, 12 (1981) 59-67.
- [47] Jethwa J.K., Kinloch A.J., *Journal of Adhesion*, 61 (1997) 71-95.
- [48] Adams R.D., Comyn J., *Adhesive Bonding. Science, technology and applications. Chapter 6: Environmental (durability) effects*, 2005, pp. 123-42.
- [49] Adamson M.J., *Journal of Material Science*, 15 (1980) 1736-45.
- [50] De'Neve B., Shanahan M.E.R., *Polymer*, 34 (1993) 5099-105.
- [51] Bonniau P., Bunsell A.R., *Journal of Composites Materials*, 15 (1981) 272-93.
- [52] Zhou J., Lucas J.P., *Polymer*, 40 (1999) 5505-12.
- [53] Nogueira P., Ramirez C., Torres A., Abad M.J., Cano J., Lopez J., et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (2001) 71-80.
- [54] Morel E., Bellenger V., Verdu J., *Relations structure-hydrophilie des réticulats époxyde-amine*, Pluralis ed., 1984.
- [55] Diamant Y., Marom G., Broutman L.J., *Journal of Polymer Science*, 26 (1981) 3015-25.
- [56] Antoon M.K., Koenig J.L., Sarafini T., *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 19 (1981) 1567-75.
- [57] Zhou J., Lucas J.P., *Polymer*, 40 (1999) 5513-22.
- [58] Mijovic J., Miura N., Soni S., *Journal of Adhesion*, 76 (2001) 123-50.
- [59] Popineau S., *Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composites*, Ecole des mines de Paris, 2005.
- [60] Verdu J., Fayolle B., *Vieillissement physique des matériaux polymères*, *Techniques de l'ingénieur*, AM3150 (2005).
- [61] Bellenger V., Verdu J., Morel E., *Journal of Materials Science*, 24 (1989) 63-8.
- [62] Placette M.D., Fan X., Zhao J.H., Edwards D., *Microelectronics Reliability*, 52 (2012) 1401-8.
- [63] Bistac S., Vallat M.F., Schultz J., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18 (1998) 365-9.
- [64] Johncock P., Tudgey G.F., *British Polymer Journal*, 18 (1986) 292-302.
- [65] Tai R.C.L., Szklarska-Smialowska Z., *Journal of Materials Science*, 28 (1993) 6199-204.
- [66] Jelinski L.W., Dumais J.J., Cholli A.L., Ellis T.S., Karasz F.E., *Macromolecules*, 18 (1985) 1091-5.
- [67] Aleman J.V., Garcia-Fierro J.L., Legross R., Lesbats J.P., *Transport Properties of Epoxyde Prepolymers*, W. De Gruyter, Berlin ed., 1986.
- [68] Luo S., Leisen J., Wong C.P., *Journal of Applied Polymer Science*, 85 (2001) 1-8.
- [69] Loh W.K., Crocombe A.D., Wahab M.M.A., Ashcroft I.A., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25 (2005) 1-12.
- [70] Carter H., Kibler K., *Journal of Composites Materials*, 12 (1978) 118-31.
- [71] Wong T.C., Broutman L.J., *Polymer Engineering and Science*, 25 (1985) 521-8.
- [72] Wong T.C., Broutman L.J., *Polymer Engineering and Science*, 25 (1985) 529-34.
- [73] Xiao G.Z., Delamar M., Shanahan M.E.R., *Journal of Applied Polymer Science*, 65 (1997) 449-58.

- [74] Vrentas J.S., Vrentas C.M., *Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 30 (1992) 1005-11.
- [75] Xiao G.Z., Shanahan M.E.R., *Polymer*, 39 (1998) 3253-60.
- [76] Maggana C., Pissis P., *Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37 (1999) 1165-82.
- [77] Crank J., *The mathematics of diffusion*, Oxford Univ. Press, London ed., 1975.
- [78] Shen C.H., Springer G.S., *Journal of Composites Materials*, 10 (1976) 2-20.
- [79] Popineau S., Rondeau-Mouro C., Sulpice-Gaillet C., Shanahan M.E.R., *Journal of Polymer*, 46 (2005) 10733-40.
- [80] Ochi M., Iesako H., Nakajima S., *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 24 (1986) 251-61.
- [81] Ivanova K., Pethrick R.A., Affrossman S., *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (2001) 3477-85.
- [82] DeNeve D., Shanahan M.E.R., *Polymer*, 34 (1993) 5099-105.
- [83] Chateauminois A., Vincent L., Chabert B., Soulier J.P., *Polymer*, 35 (1994) 4766-74.
- [84] Cai L.W., Weitsman Y., *Journal of Composite Materials*, 28 (1994) 130-54.
- [85] Roy S., Xu W.X., Park S.J., Liechti K.M., *Journal of Applied Mechanics*, 67 (2000) 391-6.
- [86] Johncock P., *Journal of Applied Polymer Science*, 41 (1990) 613-8.
- [87] Xiao G.Z., Shanahan M.E.R., *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (1997) 363-9.
- [88] Huy L.M.L., *Vieillessement d'un réseau époxy-anhydride*, Ecole national d'arts et métiers, 1990.
- [89] Verdu J., *Action de l'eau sur les plastiques*, *Techniques de l'ingénieur*, AM 3165 (2000).
- [90] Cognard J., *Journal of Adhesion*, 47 (1994) 83-93.
- [91] Grave C., McEwan I., Pethrick R.A., *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (1998) 2369-76.
- [92] Chateauminois A., Chabert B., Soulier J.P., Vincent L., *Polymer Composites*, 16 (1995) 288-96.
- [93] Bockenheimer C., Fata D., Possart W., *Ageing Behaviour of Epoxy Networks in Water at Elevated Temperatures*, WCARP-II, Orlanda, Floride, 2002, pp. 11-3.
- [94] Perrin F.X., Nguyen M.H., Vernet J.L., *European Polymer Journal*, 45 (2009) 1524-34.
- [95] El-Sa'ad L., Darby M.I., Yates B., *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 3577-82.
- [96] Karad S.K., Jones F.R., Attwood D., *Polymer*, 43 (2002) 5643-9.
- [97] Ahmad Z., Ansell M.P., Smedley D., *Journal of Engineering Materials and Technology*, 132 (2010) 1-8.
- [98] De'Neve B., Shanahan M.E.R., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 12 (1992) 191-6.
- [99] Maggana C., Pissis P., *Journal of Macromolecular Science - Physics*, B36 (1997) 749-72.
- [100] Mikols W.J., Seferis J.C., Apicella A., Nicolais L., *Polymer Composites*, 3 (1982) 118-24.
- [101] Colombini D., Martinez-Vega J.J., Merle G., *Polymer*, 43 (2002) 4479-85.
- [102] Bao L.R., Yee A.F., *Polymer*, 42 (2001) 7327-33.
- [103] Zanni-Deffarges M.P., Shanahan M.E.R., *Journal of Adhesion*, 45 (1994) 245-57.
- [104] Parker B.M., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 14 (1994) 137-43.
- [105] Kaelble D.H., *Journal of Applied Polymer Science*, 18 (1974) 1869-89.
- [106] Vine K., Cawley P., Kinloch A.J., *Journal of Adhesion*, 77 (2001) 125-61.
- [107] Chipot E., Vallat M.F., *Mécanismes de Vieillessements d'Assemblages d'Aluminium Collés*, JADH, Le Cap Ferret, France, 2001, pp. 85-8.
- [108] Dubois P.E., Joud J.C., *Contribution à l'Etude de la Durabilité d'Assemblages Aciers Inoxydables / Adhésifs Epoxydes. Importance du Faciès de Rupture*, JADH, Le Cap Ferret, France, 2001, pp. 200-3.

- [109] Joshi S.B., Gray T.F., Banks W.M., Hayward D., Gilmore R., Yates L.W., et al., *Journal of Adhesion*, 62 (1997) 317-35.
- [110] Gledhill R.A., Kinloch A.J., Shaw S.J., *Journal of Adhesion*, 11 (1980) 3-15.
- [111] Arnott D.R., Kindermann M.R., *Journal of Adhesion*, 48 (1995) 85-100.
- [112] Harjopravitno W.W., Hadavinia H., Kinloch A.J., *Epoxy-Moulded products : Studying and Increasing the Interfacial Adhesion*, Cambridge ed., 1999.
- [113] Chen B., Dillard D.A., Dillard J.G., Clark J.R.L., *Journal of Adhesion*, 75 (2001) 405-34.
- [114] Brewis D.M., Comyn J., Cope B.C., Moloney A.C., *Polymer Engineering and Science*, 21 (1981) 797-803.
- [115] Bowditch M.R., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 16 (1996) 73-9.
- [116] Zanni-Deffarges M.P., Shanahan M.E.R., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 15 (1995) 137-42.
- [117] Cognard J., *Le Vide, les Couches Minces*, 251 (1990) 93-102.
- [118] Gledhill R.A., Kinloch A.J., *Journal of Adhesion*, 6 (1974) 315-21.
- [119] Prolongo S.G., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26 (2006) 125-32.
- [120] Bentadjine S., Petiaud R., Roche A.A., Massardier V., *Polymer*, 42 (2001) 6271-82.
- [121] Petit J.A., Baziard Y., Nassiet V., Hassoune-Rhabbour B., *Durabilité des assemblages collés. Etude, Techniques de l'ingénieur, COR160* (2005).
- [122] Bertho J., *Vieillissement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé /adhésif époxy : évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état physico-chimique de l'adhésif*, Ecole National Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- [123] Pethrick R.A., Boinard P., Banks W.M., *Journal of Adhesion*, 78 (2002) 1015-26.
- [124] Brewis D.M., Comyn J., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 10 (1990) 247-53.
- [125] Abel M.L., Digby R.P., Fletcher I.W., Watts J.F., *Surface Interface Analysis*, 29 (2000) 115-25.
- [126] Chipot E., *Mécanismes d'adhésion et de vieillissement d'assemblages collés*, Université de Haute Alsace, 2002.
- [127] Meiller M., Roche A.A., Sautereau H., *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13 (1999) 773-88.
- [128] Sener J.-Y., Ferracin T., Caussin L., Delannay F., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22 (2002) 129-37.
- [129] Lettieri M., Frigione M., *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (2011) 1635-45.
- [130] Wylde J.W., Spelt J.K., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18 (1998) 237-46.
- [131] Adams R.D., *Adhesion*, 15 (1991) 1-18.
- [132] Wang C., Zuo Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (2009) 2528-32.
- [133] Chen G.X., Si L., Lu P., Li Q., *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (2012) 3929-35.
- [134] Amkreutz M., Kolbe J., *Improving the barrier properties of UV-curing epoxy adhesives using silsesquioxanes*, EURADH, Friedrichshafen, 2012.
- [135] Delano C.B., *Low moisture absorption adhesives*, Ft Belvor Defense Technical Information Center, 1982.
- [136] Kim J.K., *Composites Science and Technology*, 65 (2005) 805-13.
- [137] Maksimov R.D., Gaidukov S., Zicans J., Jansons J., *Mechanics of composites materials*, 44 (2008) 505-14.
- [138] Alamri H., Low I.M., *Materials and Design*, 42 (2012) 214-22.
- [139] Xinying L., Rongguo W., Wenbo L., *Effects of nanoparticles on hygrothermal property of epoxy resin composites*, Second International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, Weihai, Chine, 2009.

- [140] Brun E., Rain P., Teissède G., Guillermin C., Rowe S., Hygrothermal aging of a filled epoxy resin: a physical and mechanical characterisation, International Conference on Solid Dielectrics, Winchester, UK, 2007.
- [141] Ruiz-Pérez L., Royston G.J., A. J.P., Ryan A.J., *Polymer*, 49 (2008) 4475-88.
- [142] Ritzenthaler S., Court F., Girard-Reydet E., Leibler L., Pascault J.P., *Macromolecules*, 36 (2003) 118-26.
- [143] Maeiz-Tribut S., Pascault J.P., Soulé E.R., Borrajo J., Williams R.J.J., *Macromolecules*, 40 (2007) 1268-73.
- [144] Meng F., Zheng S., Zhang W., Li H., Liang Q., *Macromolecules*, 39 (2006) 711-9.
- [145] Fan W., Zheng S., *Polymer*, 49 (2008) 3157-67.
- [146] Larranaga M., Serrano E., Martin M.D., Tercjak A., Kortaberria G., Caba K.D.I., et al., *Polymer International*, 56 (2007) 1392-403.
- [147] Mijovic J., Shen M., Sy J.W., Mondragon I., *Macromolecules*, 33 (2000) 5235-44.
- [148] Hillmyer M.A., Lipic P.M., Hajduk D.A., Almdal W., Bates F.S., *Journal of American Chemical Society*, 119 (1997) 2749-50.
- [149] Dean J.M., Verghese N.E., Pham H.Q., Bates F.S., *Macromolecules*, 36 (2003) 9268-78.
- [150] Urbas A., Fink Y., Thomas E.L., *Macromolecules*, 32 (1999) 4748-50.
- [151] Dean J.M., Lipic P.M., Grubbs R.B., Cook R.F., Bates F.S., *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 39 (2001) 2996-3002.
- [152] Rebizant V., Venet A.S., Tournillhac F., Girard-Reydet E., Navarro C., Pascault J.P., *Macromolecules*, 37 (2004) 8017-27.
- [153] Dean J.M., Grubbs R.B., Saad W., Cook R.F., Bates F.S., *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 41 (2003) 2444-56.
- [154] Kinloch A.J., Young R.J., *Fracture behavior of polymers*, London and New York: Applied Science Publishers Ltd, 1983.
- [155] Yee A.F., Pearson R.A., *Journal of Material Science*, 21 (1986) 2462-74.
- [156] Liu J., Sue H.J., Thompson Z.J., Bates F.S., Dettloff M., Jacob G., et al., *Macromolecules*, 41 (2008) 7616-24.
- [157] Fox T.G., *Bulletin of American Physical Society*, 1 (1956) 123-32.
- [158] Seki S., *Bulletin of Chemical Society Japan*, 41 (1968) 2586-91.
- [159] Angell C.A., Donnelly J., *Journal of Chemistry and Physics*, 57 (1977) 4560-3.
- [160] Wang J., Gong J., Gong Z., Yan X., Wang B., Wu Q., et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268 (2010) 2355-61.
- [161] Leger R., Roy A., Grandidier J.C., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30 (2010) 744-53.
- [162] Bellenger V., Verdu J., Francillette J., Hoarau P., Morel E., *Polymer*, 28 (1987) 1079-86.
- [163] Perret P., *Caractérisation des réseaux polyépoxy, Etude des zones interfaciales dans les composites unidirectionnelles fibres de carbone/matrice polyépoxy DGEBA-DDM*, Université Claude Bernard, Lyon I, 1988.
- [164] Choi S., Phantu A., Douglas E.P., *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (2012) 3778-87.
- [165] Lu M.G., Shim M.J., Kim S.W., *Journal of Applied Polymer Science*, 81 (2001) 2253-9.
- [166] Salazar A., Prolongo S.G., Rodriguez J., *Materials Letters*, 64 (2010) 167-9.
- [167] Kinloch A.J., *Durability of structural adhesives. Introduction.*, A.J. Kinloch. Applied Science Publishers, London and New York ed., 1983.
- [168] Krevelen D.W.V., Nijenkuis K.T., *Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier ed., Amsterdam, 2009.

- [169] Larranaga M., Martin M.D., Gabilondo N., Kortaberria G., Eceiza A., Riccardi C.C., et al., *Colloidal Polymer Science*, 284 (2006) 1403-10.
- [170] Larranaga M., Martin M.D., Gabilondo N., Kortaberria G., Corcuera M.A., Riccardi C.C., et al., *Polymer International*, 53 (2004) 1495-502.
- [171] Mimura K., Ito H., Fujioka H., *Polymer*, 42 (2001) 9223-33.
- [172] Gérard P., Boupat N.P., Fine T., Gervat L., Pascault J.P., *Macromolecular Symposium*, 256 (2007) 55-64.
- [173] Alessi S., Conduruta D., Pitarresi G., Dispenza C., Spadaro G., *Polymer Degradation and Stability*, 96 (2011) 642-8.
- [174] Gong W., Zeng K., Wang L., Zheng S., *Polymer*, 49 (2008) 3318-26.

Résumé

La recherche de solutions innovantes pour améliorer les performances des assemblages collés structuraux, particulièrement sensibles à l'humidité, est un défi académique à fort potentiel applicatif. Cette thèse s'inscrit donc dans ce contexte pour proposer l'élaboration de nouvelles formulations de résines polyépoxydes résistantes au vieillissement en environnement humide.

La diffusion de molécules d'eau au sein de réseaux polyépoxydes provoque une diminution de leurs propriétés thermo-mécaniques et de l'adhérence lorsqu'ils sont utilisés sous forme de joints collés. L'eau se trouve alors sous forme libre ou liée par une ou plusieurs liaisons hydrogène. Les dégradations induites sont dépendantes des conditions de vieillissement (température et degré d'humidité imposé), qui influencent la cinétique de diffusion de l'eau et la quantité totale absorbée. Ces dégradations sont également intimement liées à la nature de l'adhésif époxyde utilisé.

La deuxième partie de cette étude a consisté à développer des formulations de réseaux polyépoxydes permettant l'amélioration de la tenue au vieillissement grâce à l'incorporation de copolymères à blocs. Notre choix s'est porté sur des copolymères triblocs POE-POP-POE. Nous avons pu mettre en évidence la capacité des nanostructures obtenues à établir des interactions avec les molécules d'eau. Ces liaisons faibles multiples permettent de limiter les dégradations des propriétés mécaniques par l'eau. Le vieillissement des réseaux nanostructurés permet de souligner une amélioration significative de la durabilité avec une conservation des propriétés mécaniques.

Mots-clés: polyépoxyde, vieillissement, diffusion d'eau, copolymères à blocs, nanostructuration

Nano-structured epoxy networks with improved adhesion properties and aging resistance

Abstract

The research of innovations to improve the performance of structural bonded-joints, too much sensible to humid aging, is an academic key-lock with a huge impact on technologies. This thesis have been proposed within the scope of the development of new epoxy resins able to resist to aging in humid condition.

Diffusion of water is responsible of the decrease of mechanical properties and the loss of adhesion properties in many structural assemblies. In this kind of hydrophilic networks, water can be free or linked by one or several hydrogen bonds. We prove that the chemical and mechanical degradations depend on aging conditions (temperature and humidity level). The diffusion kinetics and the final amount of absorbed water is also strongly dependant on the chemical nature of epoxy resin.

The second part of this work deals with the development of new epoxy resins formulations allowing the improvement of durability thanks to the incorporation of blocks copolymers, such as POE-POP-POE triblocks copolymers. Their capacity to self-organize allows the creation of nanodomains capable to establish interactions with water molecules, acting as nano-tanks. The presence of water in nano-domains tends to limit the degradation of mechanical properties of the epoxy matrix. Aging of nanostructured epoxy resins emphasize considerable improvements on durability with conservation of mechanical properties.

Keywords: Epoxy, aging, water diffusion, block copolymers, nano-structuration

Laboratoires

Laboratoire de Synthèse et Transformation des Polymères, CEA Le Ripault, 37260 Monts
Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR CNRS 5629, ENSCBP, 16 avenue Pey-Berland, 33607 Pessac