

Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural epoxyde

Xavier Buch

▶ **To cite this version:**

Xavier Buch. Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural epoxyde. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000. Français. NNT : . tel-00005634

HAL Id: tel-00005634
https://pastel.hal.science/tel-00005634

Submitted on 5 Apr 2004

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.

ECOLE DES MINES DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□□□

THESE

présentée par

Xavier BUCH

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

DEGRADATION THERMIQUE ET FLUAGE D'UN ADHESIF STRUCTURAL EPOXYDE

Thèse soutenue le 18 décembre 2000

Membres du Jury

Pr.	R.	DELOBEL	Rapporteur
Pr.	J. F.	GERARD	Rapporteur
Dr.	F.	JOUBERT	Examinateur
Pr.	J.	VERDU	Examinateur
Pr.	M. E. R.	SHANAHAN	Directeur de thèse

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris
BP.87 91003 EVRY Cedex

RESUME

L'objet de ce mémoire de thèse est l'étude des propriétés de l'adhésif structural EA 9689 lors de son utilisation à température élevée. Cet adhésif époxyde est utilisé dans l'industrie aéronautique pour le collage des inverseurs de poussée et pour la réalisation de structures sandwichs. Notre étude porte principalement sur deux aspects, la dégradation thermique et le fluage.

L'étude du comportement en température nous a permis de proposer un schéma réactionnel de dégradation thermique impliquant différents mécanismes moléculaires. L'effet principal est une dépolymérisation thermolytique qui conduit à une plastification du réseau. Nous avons montré que les molécules plastifiantes avaient une structure très proche de celles des durcisseurs. Il y a ensuite migration de ces molécules plastifiantes du cœur vers la surface des échantillons. En surface, ces molécules ont un comportement différent selon les conditions de vieillissement. Parallèlement à ces phénomènes, il y aurait des recombinaisons moléculaires au sein du réseau qui conduisent à la formation d'une structure thermiquement plus stable. Cette espèce thermostable nécessite de l'oxygène pour être dégradée selon un mécanisme de thermo-oxydation. Notre étude a également porté sur l'évolution de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement thermique. Nous avons ainsi mis en évidence une évolution complexe caractérisée par une diminution de la T_g au cours du vieillissement suivie d'une augmentation.

L'étude du comportement mécanique de l'EA 9689 et d'assemblages collés acier/colle/acier nous a permis de mieux comprendre les potentialités de cet adhésif structural, mais aussi de proposer différentes hypothèses sur les mécanismes moléculaires responsables du fluage. Nous avons ainsi montré que les propriétés mécaniques de cet adhésif étaient très bonnes jusqu'à des températures d'environ 150°C. Au delà de cette température, on note une chute importante des propriétés mécaniques que l'on peut expliquer par un accroissement du caractère viscoélastique du polymère, et ceci alors même que la T_g est à une température bien supérieure (environ 230°C). Nous notons que les propriétés des assemblages collés sont intimement liées à la nature, et donc à la résistance, de l'interphase adhésif/substrat et qu'il est donc impossible de préjuger de la résistance de joints sans connaître au préalable celle de l'interphase formée. Nous nous sommes intéressé aux trois stades du comportement en fluage en portant une attention particulière sur le fluage stationnaire au cours duquel la vitesse de déformation est constante. Nous avons ainsi développé un modèle simple pour représenter l'évolution de la vitesse de fluage stationnaire avec la contrainte et la température. Ce modèle nous a permis de faire différentes hypothèses sur la nature des mécanismes de déformation par fluage. Nous postulons ainsi que dans des conditions "douces" (température et contrainte faibles), la déformation au cours du fluage stationnaire serait provoquée par des mouvements locaux des segments de chaînes identiques à ceux décrits pour expliquer la transition β. En conditions de fluage plus "sévères" (température et/ou contrainte élevée), la déformation stationnaire serait due à des mouvements des chaînes macromoléculaires sur de longues distances analogues à ceux proposés pour la transition vitreuse.

Mots clés : dégradation thermique, durcisseurs, époxyde, fluage, thermolyse, thermo-oxydation

ABSTRACT

The object of this thesis is the study of the properties of the structural adhesive EA 9689 when used at high temperatures. This epoxy adhesive is used in the aeronautical industry. Our study focuses on two main aspects, thermal degradation and creep, at constant load.

The study of the behaviour at various temperatures allowed us to propose a reaction schema concerning thermal degradation, which involves different molecular mechanisms. The major effect is a thermolytical depolymerisation, which leads to network plasticisation. We have shown that the plasticising molecules have a structure very close to that of the curing agents. There is migration of these plasticising molecules from the bulk to the surface of the samples. On the surface, these molecules show a different behaviour, according to the ageing conditions. In parallel with these phenomena, there are probably molecular recombinations in the bulk of the network, which lead to the formation of a thermally more stable compound. According to a thermo-oxidative mechanism, this compound requires oxygen to be degraded. Our study focuses also on the evolution of the glass transition temperature during thermal ageing. Thus, we have demonstrated a complex evolution characterised by the decrease of T_g with ageing time followed by an increase.

The study of the mechanical behaviour of the EA 9689 and of the steel/adhesive/steel joints allowed us to better understand the potential of this structural adhesive and also to propose different hypotheses concerning the molecular mechanisms responsible for the creep. We have also demonstrated that the mechanical properties of this adhesive are very good up to temperatures of about 150°C. For temperatures higher than 150°C, we note an important decrease of the mechanical properties, which can be explained by an increase of the visco-elastic aspect of the polymer despite a higher T_g (about 230°C). We may note that the strength of adhesive joints is closely related to the quality of the interphase adhesive/metal and thus it is impossible to predict behaviour without knowledge of this zone. We studied the three stages of creep and considered in particular secondary creep during which the deformation rate is constant. In order to represent the evolution of the rate of secondary creep with stress and temperature we have developed a simple model. This model has allowed us to make different suppositions about the nature of the mechanisms of deformation by creep. We suggest that in "gentle" conditions (low temperature and stress), deformation during secondary creep will be provoked by local movements of the segments of the chains which are identical with the ones described to explain the β transition. In more "severe" creep conditions (high temperature and/or stress), secondary deformation would be the result of the movements of macromolecular chains on a long scale similar to the ones proposed for the glass transition.

Key words: creep, curing agents, epoxy, thermal degradation, , thermolysis, thermo-oxidation

SOMMAIRE

Introduction Générale..... 1

Partie A. Matériaux, Techniques & Caractérisation..... 3

Chapitre 1. Adhésion & adhésifs : bibliographie..... 5

I. Les mécanismes d'adhésion..... 5
II. Adhésifs..... 6
II.1. Adhésifs structuraux époxydes..... 6
II.2. Constituants des adhésifs époxydes..... 7
II.3. Réticulation..... 9
II.4. Transitions moléculaires dans les résines époxydes..... 11
II.5. Lois de comportement avec la température..... 13
II.6. Assemblages collés..... 15

Chapitre 2. Matériaux & techniques..... 17

I. Présentation des matériaux..... 17
I.1. L'adhésif structural EA 9689..... 17
I.2. L'acier inoxidable Z10CNT18..... 17
II. Techniques d'analyses..... 18
II.1. Microscopie électronique à balayage..... 18
II.2. Microanalyse X..... 18
II.3. Analyses viscoélasticimétriques..... 19
II.4. Analyses thermiques..... 21
II.5. Spectrométrie I.R..... 22
II.6. Détection des volatils..... 23
III. Essais mécaniques..... 23
III.1. Traction sur l'adhésif massique..... 23
III.2. Cisaillement en torsion "dynamique"..... 24
III.3. Fluage des assemblages collés..... 25

Chapitre 3. Caractérisation des matériaux..... 27

I. Elaboration..... 27
II.1. Elaboration de l'adhésif à l'état massique..... 27
II.2. Elaboration des joints structuraux..... 27
II. Cycle de réticulation..... 30
II.1. Réticulation de l'adhésif..... 30
II.2. Intérêt d'une post-cuisson..... 32
III. Compositions..... 34
IV. Transitions de l'adhésif..... 37

Conclusions..... 40

Partie B. Dégradation Thermique..... 41

Chapitre 4. Dégradation thermique : bibliographie..... 43

I. Effets et mécanismes de la dégradation thermique..... 43
I.1. Effets de la dégradation thermique..... 43
I.2. Facteurs influençant la stabilité thermique..... 45
I.3. Détermination des paramètres cinétiques..... 46
I.4. Mécanismes et aspects chimiques..... 49
II. Prédictions de la durée de vie..... 52

Chapitre 5. Résultats expérimentaux : dégradation de l'adhésif..... 55

I. Analyses thermiques dynamiques..... 55
I.1. Résultats..... 55
I.2. Effets du vieillissement en surface..... 61
I.3. Discussion..... 68
II. Analyses thermiques isothermes..... 70
II.1. Résultats..... 70
II.2. Comportement à 150°C..... 77
II.3. Influence de l'oxygène..... 78
II.4. Comparaison des résultats isotherme et dynamique..... 81
II.5. Dégagement gazeux au cours du vieillissement thermique..... 81
II.6. Prédiction de durée de vie..... 82

Chapitre 6. Dégradation thermique des durcisseurs seuls..... 85

I. Analyses thermiques dynamiques..... 85
II. Analyses thermiques isothermes..... 86

Chapitre 7. Effets du vieillissement thermique sur la T_g..... 91

I. Evolution de la T_g..... 91
II. Modélisation de l'évolution de la T_g..... 92
III. Variation de tan(δ)..... 94

Conclusions..... 97

Partie C. Comportement Mécanique : Fluage..... 101

Chapitre 8. Propriétés mécaniques : bibliographie..... 103

I. Comportement mécanique des polymères réticulés..... 103
II. Fluage des polymères..... 105
II.1. Théories sur le fluage..... 105
II.2. Modélisation du fluage..... 109
II.3. Rupture en fluage..... 116
III. Comportement mécanique des assemblages collés..... 118

Chapitre 9. Comportement mécanique de l'adhésif massique..... 119

I. Traction "dynamique"..... 119
II. Fluage de l'adhésif massique en traction..... 123
II.1. Adhésif supporté..... 123
II.2. Adhésif non supporté..... 126
II.3. Discussion..... 127

Chapitre 10. Comportement mécanique des assemblages collés..... 129

I. Comportement en torsion "dynamique"..... 129
II. Comportement en fluage..... 132
II.1. Fluage des assemblages supportés non vieillis sous air..... 132
II.2. Influence du tissu de fibres..... 141
II.3. Influence de l'environnement..... 142
II.4. Influence d'un pré-vieillissement thermique..... 145

Conclusions..... 150

Conclusions Générales & Perspectives..... 153

Références Bibliographiques..... 155

Annexes..... 167

Annexe I. Méthode IKP..... 169
Annexe II. Comportement en milieu hygrothermique..... 173
Annexe III. Calcul des paramètres mécaniques de torsion..... 177
Annexe IV. Modélisation de la vitesse stationnaire par l'approche de Eyring..... 181
Annexe V. Publications..... 183

Introduction Générale

Le collage est une technique d'assemblage qui remonte à la plus haute antiquité. En effet, quinze siècles avant J.C., les Egyptiens employaient déjà des colles naturelles. Une révolution importante dans le domaine de l'adhésion se produit dans les années 40 avec l'utilisation du collage métal/métal en construction aéronautique et la découverte des résines époxydes en 1937 par P. Castan [Wake, 1984]. Ces résines jouent maintenant un rôle prépondérant dans le domaine du collage structural. Si le collage n'était initialement utilisé que pour les structures secondaires, son domaine d'utilisation s'est étendu. Ainsi, depuis plus de 50 ans, l'industrie aéronautique utilise le collage sur des structures primaires, et ceci au dépens d'autres techniques plus classiques tels le rivetage, la soudure ou le boulonnage. Les avantages du collage sont nombreux; dont un gain de masse, la possibilité d'assembler des matériaux différents, une meilleure répartition des contraintes ou encore l'absence de corrosion. De plus, le grand choix d'adhésifs présents aujourd'hui sur le marché permet de trouver une solution adéquate à de nombreux problèmes [Higgins, 2000; Palmer, 1999]. L'EA 9689 est l'un de ces adhésifs utilisés couramment par l'industrie aéronautique. Il est, en autre, employé par la société Hispano Suiza Aérostructures pour le collage des inverseurs de poussée ou la réalisation de structures sandwichs. Néanmoins, malgré leur utilisation industrielle, peu de données existent sur le comportement à long terme des adhésifs structuraux ou des assemblages collés. Il existe diverses explications à cet état de fait, une des plus importantes étant le caractère multidisciplinaire de la science de l'adhésion qui implique des domaines très variés telles la chimie (macromoléculaire, dégradation…), la physico-chimie (mécanismes d'adhésion, vieillissement…), la physique des surfaces, la rhéologie ou encore la mécanique ce qui complique considérablement l'étude des propriétés des adhésifs.

C'est dans ce contexte que se situe notre étude, menée en collaboration avec la Direction Générale de l'Armement et la société Hispano Suiza Aérostructures, qui s'intéresse aux propriétés et au comportement en température de l'adhésif EA 9689. Nous avons porté une attention toute particulière sur deux phénomènes très néfastes en température, à savoir la dégradation thermique et le fluage. Outre une description de ces phénomènes, notre étude a pour ambition de contribuer à la connaissance des mécanismes moléculaires qui en sont responsables. Dans ce but, ce mémoire de thèse se compose de trois parties :

La première partie présente l'état des connaissances concernant l'adhésion structurale et les adhésifs époxydes et décrit les matériaux et les techniques utilisés au cours de l'étude. Nous porterons une attention particulière sur les modes d'élaboration des éprouvettes ainsi que sur la composition de l'EA 9689.

La seconde partie est consacrée à la dégradation thermique de l'adhésif. Les mécanismes de dégradation ont été déterminés par une approche à la fois globale et locale. Nous suivrons également l'évolution de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement thermique.

La troisième partie de ce mémoire porte sur le comportement mécanique de l'adhésif massique et des assemblages collés. Nous nous intéresserons aux propriétés de l'adhésif et plus particulièrement au phénomène de fluage. Afin de pouvoir postuler des hypothèses sur la nature des mécanismes de déformation, nous étudierons l'influence de différents facteurs, dont la présence de fibres de verre ou la nature de l'environnement gazeux.

Partie A.

Matériaux, Techniques, & Caractérisation

Chap. 1. Adhésion & adhésifs : bibliographie……..5
Chap. 2. Matériaux & techniques……...17
Chap. 3. Caractérisation des matériaux…….27

Cette première partie est consacrée aux matériaux et aux techniques expérimentales de l'étude. Dans le premier chapitre, nous ferons le point sur les connaissances actuelles concernant l'adhésion et les adhésifs avant de décrire, dans le chapitre 2, les techniques expérimentales utilisées au cours de l'étude. Les techniques d'analyse physico-chimiques, thermiques et d'observations seront détaillées ainsi que les différents essais mécaniques. Le troisième chapitre portera sur la caractérisation expérimentale des matériaux utilisés au cours de cette étude, à savoir l'adhésif structural EA 9689 et les assemblages collés acier/colle/acier. Nous nous intéresserons aux modes d'élaboration des éprouvettes massiques et des assemblages collés, au cycle de réticulation optimal, à la composition de l'adhésif ainsi qu'aux transitions moléculaires intervenant à diverses températures.

Chapitre 1. Adhésion & adhésifs : bibliographie

Nous allons faire un rappel, dans un premier temps sur les mécanismes fondamentaux responsables de l'adhésion, puis sur la chimie et les propriétés des adhésifs.

I. Les mécanismes d'adhésion

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, le principal frein au développement du collage structural est sa nature pluridisciplinaire. On retrouve cette difficulté au niveau des considérations théoriques, puisqu'il n'existe pas de théorie unifiée de l'adhésion mais de nombreux modèles dans lesquels l'approche du problème est différente. Ainsi, si les chimistes, par exemple, justifient l'adhésion par la création de liaisons covalentes fortes, les physiciens considèrent, quant à eux, les dissipations d'énergie. Quelques auteurs ont essayé de regrouper ces modèles selon différentes approches [Kinloch, 1987; Shanahan, 1991]. Citons, par exemple, la revue de Shanahan qui a proposé une classification en considérant l'adhésion mécanique, spécifique et massique :

- **L'adhésion mécanique**

Cette théorie, également appelée théorie de "**l'ancrage mécanique**", propose que l'adhésion serait due à la pénétration et à l'ancrage de l'adhésif dans les pores et cavités du substrat avant durcissement. Cette théorie, initialement développée pour le bois, met donc en avant l'importance de la **rugosité** sur les phénomènes d'adhésion [Mc Bain, 1925].

- **L'adhésion spécifique**

  - **L'attraction électrostatique**

Ce modèle, proposé en 1948, assimile l'assemblage collé à un condensateur plan et suppose des dissipations de charges électriques entre les deux matériaux. Si ce modèle semble peu crédible aujourd'hui, il a le mérite d'introduire la notion de forces à longue distance, de nature dipolaire, susceptibles d'induire l'adhésion [Deryagin, 1957].

  - **L'adhésion chimique**

Cette théorie explique l'adhésion par la création de **liaisons covalentes** entre le substrat et l'adhésif. S'il est évident que cette contribution est majoritaire pour certains systèmes, lors de l'utilisation d'un primaire d'adhésion par exemple, cette théorie ne suffit pas à elle seule pour expliquer l'adhésion en général.

  - **Théorie de l'adsorption ou du mouillage**

Cette théorie repose sur le fait qu'une bonne adhésion implique un bon mouillage du substrat par l'adhésif et utilise les différentes équations de Young, Laplace ou Dupré. La détermination des énergies libres de surface peut permettre d'estimer le travail d'adhésion et donc la nature et l'intensité des interactions mises en jeu [Kinloch, 1987].

  - **La théorie de la diffusion**

Selon cette théorie, limitée essentiellement aux matériaux macromoléculaires, l'adhésion serait due à la diffusion de segments moléculaires de part et d'autre de l'interface. L'enchevêtrement des chaînes, qui peut aller jusqu'à la disparition de l'interface, assure la cohésion des deux solides. Cette théorie se limite évidemment au collage de polymères chimiquement compatibles [Voyutskii, 1963].

- **L'adhésion massique**

  - **La théorie de la "couche de faible cohésion"**

Cette théorie, appelée "Weak Boundary Layer Theory", a été initialement proposée par Bikermann en 1961 et propose une liste de défauts possibles dans lesquels la rupture est susceptible d'avoir lieu telles que des zones plus faiblement réticulées, des bulles d'air, des impuretés…[Bikermann, 1961].

  - **La théorie rhéologique**

Cette théorie prend en compte les phénomènes de dissipation d'énergie au cours des tests mécaniques, tel le pelage, et essaie de les quantifier afin de pouvoir revenir à l'énergie d'adhésion [Gent, 1969]. [Lake, 1967].

  - **La théorie de la dissipation moléculaire**

Notons la théorie de la dissipation moléculaire qui considère, elle aussi, les phénomènes de dissipation d'énergie mais, au contraire, de la théorie rhéologique, lorsque la vitesse de sollicitation est quasi-nulle (effet entropique) [Shanahan, 1991b].

Il existe de nombreux modèles et selon les systèmes envisagés, il faudra avoir recours à une, ou plus vraisemblablement à plusieurs, de ces théories pour expliquer l'adhésion. Signalons néanmoins les travaux de Chung qui a proposé de regrouper certaines des théories en une seule qui repose sur les interactions électroniques entre molécules [Chung, 1991].

II. Adhésifs

II.1. Adhésifs structuraux époxydes

Il existe de nombreuses familles d'adhésifs (ceux à base d'élastomères, telle la néoprène, les élastomères thermoplastiques, tel le SBS, les adhésifs thermofusibles, tels l'EVA ou les polyamides, les thermodurcissables, telles les résines époxydes …) mais pour remplir le rôle qui leur est demandé, à savoir joindre dans des conditions parfois sévères des substrats supportant d'importantes charges, les **adhésifs structuraux** se doivent d'être eux même mécaniquement résistants. Cette contrainte fait que la plupart des adhésifs structuraux sont à structure tridimensionnelle, il s'agit de produits réticulés. Dans la pratique, la majorité des adhésifs structuraux sont composés de résines époxydes. L'EA 9689, utilisé au cours de notre étude, appartient à la famille des polymères thermodurcissables et plus exactement à la sous-famille des adhésifs structuraux de type époxyde. Les **thermodurcissables** sont constitués d'un enchaînement covalent tridimensionnel de motifs moléculaires répétitifs. Sous l'action de la température, ils conservent un comportement solide, les chaînes macromoléculaires étant reliées entre elles par des nœuds de réticulation, puis, à température plus élevée, ils se dégradent sans fondre. Les polymères **époxydes** présentent généralement un bon comportement mécanique en traction, compression et flexion (classiquement en traction, contrainte à rupture, $\sigma_r \approx 60$ à 80 MPa, déformation à rupture, $\varepsilon_r \approx 2$ à 5%, module d'Young, $E \approx 3$ à 5 GPa, module de Poisson, $\nu \approx 0.35$, densité, $\rho \approx 1.1$ à 1.5 $g.cm^{-3}$ [Berthelot, 1992]), une tenue thermique satisfaisante jusqu'à des températures relativement élevées (de 100 à 180°C), de bonnes propriétés physiques (notamment en environnement humide) et une grande inertie chimique. Les principaux inconvénients sont leur ténacité limitée et leur ductilité faible.

II.2. Constituants des adhésifs époxydes

Les adhésifs époxydes sont constitués de :

- un ou plusieurs **pré-polymère(s) époxyde(s)** : composés moléculaires caractérisés par la présence d'au moins deux groupes époxydes, ou cycles oxirannes, en bout de chaîne. Un groupe époxyde est un hétérocycle composé de deux atomes de carbone liés à un atome d'oxygène (Figure A.1.).

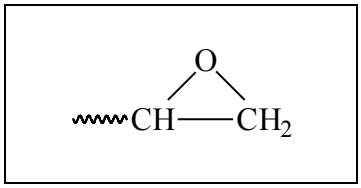


Figure A.1. : Structure chimique du groupe époxyde

Selon le nombre de fonctions époxydes que possède le pré-polymère (2, 3 ou 4), celui-ci est bi, tri ou tétra-fonctionnel. Il existe de nombreux pré-polymères époxydes, le plus connu d'entre eux étant la DGEBA ou DiGlycidylEther du Bisphénol A. Dans l'industrie aéronautique, le plus couramment utilisé est la TGMDA ou 4,4' TétraGlycidylMéthyléneDiAniline (TGDDM en anglais, pour 4,4' TetraGlycidylDiaminoDiphenylMethane). C'est un pré-polymère tétra-fonctionnel de formule chimique :

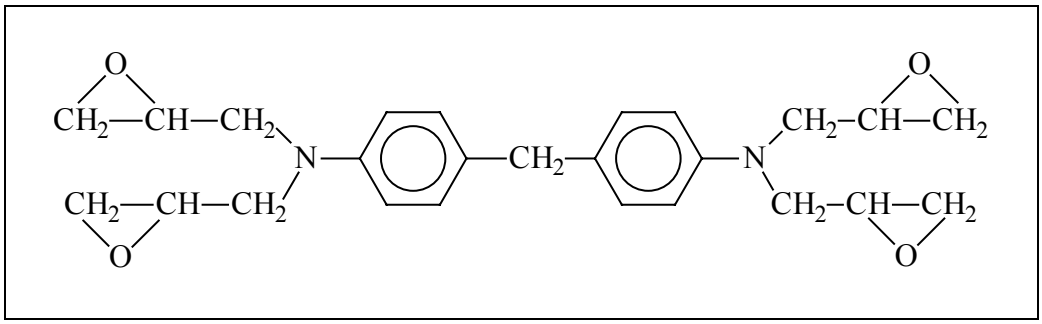
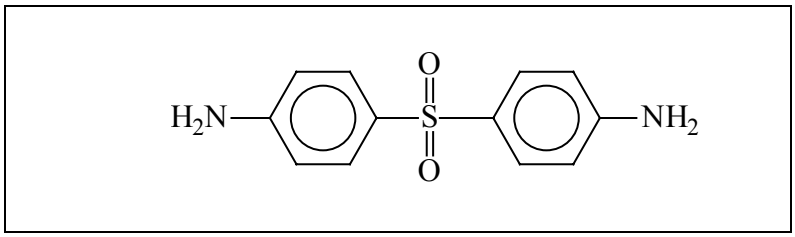
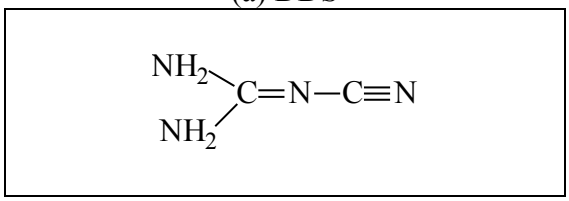


Figure A.2. : Structure chimique de la TGMDA

- un (ou des) **durcisseur(s)** ou agent(s) de réticulation : qui, par réaction chimique avec les groupements époxydes, permettent la formation du réseau tridimensionnel réticulé. Ils peuvent être de nature chimique très variable (amine, anhydride…). Les principaux durcisseurs employés sont la DDS, ou 4,4' DiaminoDiphénylSulfone, et la DDA, ou DicyanDiAmide. Les structures chimiques de ces deux composés sont représentées sur la Figure A.3. :



(a) DDS



(b) DDA

Figure A.3. : Structure chimique : (a) de la DDS, (b) de la DDA

Le tableau suivant regroupe quelques caractéristiques de la TGMDA, de la DDS et de la DDA.

	Masse molaire (g/mole)	**Aspect à température ambiante**	**Solubilité**
TGMDA	422	liquide visqueux jaune	très bonne dans CH_2Cl_2 et CH_3CN, presque insoluble dans H_2O et alcools
DDS	248	solide blanc cristallisé $T_f = 162°C$	soluble dans l'acétone, CH_2Cl_2 et les alcools, presque insoluble dans l'eau
DDA	84	solide blanc cristallisé, existe sous deux formes tautomères $T_f = 207°C$	peu soluble dans l'eau et les alcools

Tableau A.1. : Caractéristiques de TGMDA, DDA et DDS

Selon les propriétés physiques, chimiques et/ou mécaniques souhaitées, d'autres composants sont introduits qui peuvent être, par exemple, des charges minérales, des catalyseurs, des plastifiants, des antioxydants, des agents ignifuges…

- **charges minérales** : elles peuvent intervenir à des taux très importants, de l'ordre de 65% en masse de la formulation de la résine. Elles permettent d'augmenter la viscosité de la résine non réticulée, ainsi que la tenue thermique et les propriétés mécaniques du réseau réticulé. Enfin, elles baissent fortement le prix de la résine. Il s'agit généralement de particules de silice mais on trouve aussi des charges à base d'aluminium (Al pur, Al_2O_3, $Al(OH)_3$), de magnésium…

- **catalyseurs** : ils servent à augmenter la vitesse de réticulation. Leur nature dépend des constituants de la résine. Les catalyseurs généralement utilisés avec la TGMDA sont des composés de type BF_3 quand le durcisseur est la DDS et des méthylurées (Monuron et Diuron, respectivement 4-chlorophényle-1,1-diméthylurée et 3,4-dichlorophényle-1,1-diméthyurée) quand le durcisseur est la DDA [Wright, 1989].

- **plastifiants** ou diluants : employés modérément, de l'ordre de quelques pour cent, ils permettent de réduire la viscosité sans trop diminuer les caractéristiques mécaniques.

- **antioxydants** : comme leur nom l'indique, ils diminuent la vitesse de dégradation par oxydation. On distingue les stabilisants primaires, qui empêchent les scissions de chaînes par mécanismes radicalaires, des stabilisants secondaires, qui décomposent les hydropéroxydes. Citons comme exemples de stabilisants, le noir de carbone, certaines amines, des phosphites et des phénols encombrés comme le BHT.

- **agents ignifuges** : ils ralentissent les phénomènes de combustion. Il peut s'agir de charges minérales, qui vont agir comme des puits de chaleur, ou de composés plus spécifiques comme l'alumine tri-hydratée, $Al(OH)_3$, une autre charge minérale qui présente l'avantage de libérer de l'eau par une réaction fortement endothermique.

II.3. Réticulation

La synthèse d'un polymère époxyde est une réaction de **réticulation**, c'est à dire la formation d'une structure tridimensionnelle par réactions chimiques entre le pré-polymère époxyde et le, ou les, durcisseur(s). La réticulation peut être accélérée par l'ajout de catalyseurs. Gillham et al. ont largement étudié les phénomènes de réticulation et ont établi les diagrammes d'état Temps - Température - Transformation (TTT) [Gan, 1989; Pang, 1990]. Ces diagrammes (cf. Figure A.4.) permettent de suivre l'évolution du système en fonction du temps et de la température de réticulation.

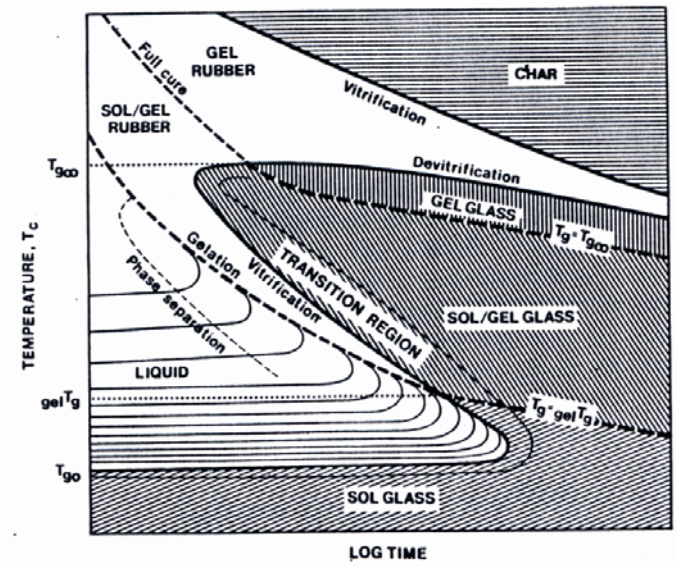


Figure A.4. : Diagramme TTT [Gillham, 1990]

Ils distinguent deux étapes importantes au cours de la cuisson :

- la **gélification** qui correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel infini et marque le passage de l'état liquide à l'état caoutchoutique.

- La **vitrification** qui se produit lorsque la température de transition vitreuse du système devient égale à la température de cuisson. Le système passe de l'état liquide ou caoutchoutique à l'état vitreux, ce qui s'accompagne d'une importante chute de la mobilité moléculaire et, par conséquent, d'un arrêt des réactions chimiques.

De plus, ces auteurs notent que pour les températures de réticulation élevées, il y a compétition entre la polymérisation et la dégradation thermique. Les mécanismes réactionnels gouvernant le processus de réticulation sont complexes et dépendent des conditions de températures, des proportions des différents intervenant chimiques et de la présence ou non d'un catalyseur. Les différentes réactions chimiques envisageables sont :

- attaque nucléophile de l'amine primaire ($R\text{-}NH_2$) sur le cycle époxyde
- attaque nucléophile par l'oxygène du groupement hydroxyle (-OH) sur le cycle époxyde
- attaque nucléophile de l'amine secondaire ($RR'NH$) sur le cycle époxyde
- attaque nucléophile de l'oxygène d'un cycle époxyde sur un autre cycle époxyde

Différentes études résumées par Wright concluent que la réaction principale est l'attaque nucléophile d'un groupement amine primaire sur le cycle oxiranne (époxyde) tant que la température de transition vitreuse du réseau formé reste inférieure à celle de réticulation (vitrification) [Wright, 1989]. Passé ce stade, la mobilité moléculaire est faible et la réaction hydroxyle/époxyde devient majoritaire. Les réactions époxyde/époxyde et amine secondaire/époxyde sont quasiment inexistantes. Néanmoins, la contribution de chaque type de réaction à la structure du réseau final dépend fortement des compositions relatives de chacun des constituants.

Morgan et al. observent que la T_g la plus élevée d'un mélange TGMDA/DDS est obtenue pour un taux de durcisseur qui implique théoriquement que seule la moitié des cycles oxirannes ont réagi au cours de la réticulation [Morgan, 1979]. Ils en concluent que les réactions secondaires jouent un rôle important lors de la réticulation ce qui permettrait d'expliquer qu'un réseau qui devrait être aussi *mal* réticulé possède des propriétés mécaniques remarquables. Morgan et Mones observent qu'il est impossible d'obtenir une réticulation complète d'une résine TGMDA/DDS à 180°C sans ajout d'au moins 5% de catalyseur de type BF_3 [Morgan, 1987]. Enfin, notons l'observation de Morgan qui, après réticulation d'une résine TGMDA/DDS en présence de catalyseur de type BF_3, obtient une structure fortement hétérogène avec des nodules. Comme le note Galy, il existe une controverse dans la littérature sur la morphologie nodulaire des résines époxydes [Galy, 1985]. Certains auteurs certifient l'existence de nodules au sein de la matrice alors que d'autre les attribuent à un artefact de la méthode d'observation optique. Pour Wright, même si ils existaient, il n'y a néanmoins aucune preuve que ces nodules soient des régions de degré de réticulation différent de celui de la matrice [Wright, 1989].

De nombreux auteurs ont étudié l'influence du substrat métallique sur les phénomènes de réticulation [cf., par exemple, Bentadjine, 2000; Pecheraux, 1990]. Pecheraux a montré une influence forte du métal sur les mécanismes réactionnels, elle montre aussi que la réticulation, avec un substrat en acier, près de l'interface (dans l'interphase) est plus importante que dans la

masse de l'adhésif. D'autres auteurs ont montré que pendant la réticulation, il y avait ségrégation de certains des constituants de l'adhésif vers la surface. De Vries et al. ont ainsi observé la ségrégation de la DDA à l'interface acier/adhésif ainsi qu'à l'interface air/adhésif [de Vries, 1989]. De même, Hong et al. ont observé un enrichissement en durcisseur à l'interface [Hong, 1992]

Il ressort de cette étude que du fait du grand nombre et de la complexité des réactions chimiques possibles, le réseau tridimensionnel formé sera difficilement descriptible. De plus, du fait de la multifonctionnalité des constituants, les réactions nucléophiles peuvent être inter ou intramoléculaires ce qui conduit, soit à la création de nœuds de réticulation, soit à la cyclisation.

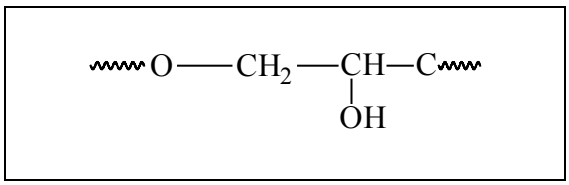
II.4. Transitions moléculaires dans les résines époxydes

Sous l'action de la température, un matériau polymère franchit un certain nombre de transitions caractéristiques qui se traduisent, dans le cas d'une température croissante, par une augmentation de la liberté de mouvement des chaînes macromoléculaires et une diminution de la rigidité du matériau. Ces transitions, qui mettent en œuvre des mouvements moléculaires spécifiques, sont, pour des résines époxydes, dans l'ordre des températures croissantes :

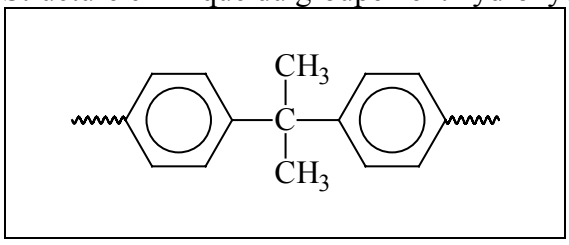
- la transition δ, à basse température (-270°C), qui est associée aux mouvements d'oscillation des unités structurales [Kaelble, 1973];

- la transition γ, aux environs de -120°C, qui est associée à des mouvements de rotation des groupements méthylène -CH_2- [Bershtein, 1999; Halary, 1989; Urbaczewski – Espuche, 1991];

- la transition β intervient pour -70°C<T<-40°C, elle est associée aux mouvements de chaînes flexibles possédant de petites ramifications comme les groupes hydroxyéther et/ou diphénylpropane (cf. Figure A.5.) [Gérard, 1992; Halary, 1989; Kaelble, 1973; Mijovic, 1981; Ochi, 1988].



(a) : Structure chimique du groupement hydroxyéther



(b) : Structure chimique du groupement diphénylpropane

Figure A.5. : Structures chimiques des groupes hydroxyéther (a) et diphénylpropane (b)

Pour de nombreux auteurs, la transition β est large car elle serait due à la somme des relaxations des groupements hydroxyéther, mais aussi à d'autres parties du réseau [Ochi, 1988; Pangrle, 1989; Sanz, 1995]. Pangrle et al. décomposent ainsi cette transition en quatre composantes, deux seraient dues aux mouvements des nœuds de réticulation, soit dans les nodules de haut degré de réticulation, soit dans la matrice (plus faiblement réticulée), une est attribuée aux interactions avec l'eau et ils attribuent la dernière aux groupements hydroxyéther. Ochi et Shimbo observent une forte influence de la réticulation sur la transition β. Cette transition devient de plus en plus importante lorsque le degré moyen de réticulation augmente.

- la transition ω, aussi appelée β', dont l'origine est beaucoup plus controversée, se situe entre 50 et 150°C. Pour certains auteurs, elle peut s'expliquer par le mouvement des segments moléculaires libres n'ayant pas réagi lors de la réticulation [Gupta, 1985], tandis que d'autres l'attribuent, soit à la structure inhomogène du réseau réticulé composé de nodules de haut degré de réticulation dans une matrice plus faiblement réticulée [Harismendy, 1997; Sanz, 1995], soit à la présence d'eau [Keenan, 1979; Wang, 1996]. Ainsi Keenan et al. observent une forte influence de l'absorption d'eau sur la transition ω avec, non seulement un décalage vers les basses températures, mais de plus un élargissement du pic. Pour Wang et Ploehn, l'amplitude de cette transition est corrélée avec la quantité d'eau absorbée par la résine. Ils envisagent cette transition comme la transition vitreuse d'une partie du réseau fortement plastifiée par l'eau. Pour Harismendy et al., la transition ω s'expliquerait par les mouvements locaux des groupements hydroxyéther dans les régions de haute densité de réticulation. Ochi et al. notent une forte influence des groupements phényles sur la transition ω, ils attribuent cette relaxation aux mouvements des noyaux aromatiques [Ochi, 1988]. Pour Maggana et Pissis, la transition ω serait un processus complexe qui consisterait en la superposition de 2 ou 3 mécanismes élémentaires de relaxation dont l'un serait le mouvement des noyaux aromatiques. Ils observent aussi une forte influence de l'eau sur cette transition [Maggana, 1997].

Les zones de température associées aux transitions sous-vitreuses (γ, β et ω) se caractérisent par un pic du facteur de perte tan(δ), c'est à dire du rapport entre les parties imaginaire et réelle du module d'Young complexe, ainsi que par une légère chute de ce module. Les relaxations sous-vitreuses affectent donc légèrement les propriétés mécaniques des matériaux.

- la transition α, ou **transition vitreuse**, marque le passage de l'état vitreux, état figé hors équilibre thermodynamique, à l'état caoutchoutique [Halary, 1989; Kaelble, 1973]. Elle intervient à une température, notée T_g (g pour "glass"), d'autant plus basse que les chaînes ont une grande mobilité. Elle est liée à un mouvement de longues chaînes macromoléculaires, typiquement les segments entre les nœuds de réticulation. Cette transition est très marquée et est caractérisée par une chute du module d'élasticité d'environ une décade. Comme cela est détaillé, entre autres, par Ward, elle est influencée par de nombreux facteurs [Ward, 1983]. Deux approches existent pour décrire les effets de ces différents facteurs qui modifient, soit la **mobilité moléculaire** et donc la facilité avec laquelle les changements conformationnels peuvent se produire, soit le **volume libre,** notion complexe que l'on peut représenter, au moins qualitativement, comme le volume du polymère qui n'est pas occupé

par de la matière. L'influence de la nature et de la structure chimique du polymère sur la T_g a été largement étudiée car ce sont des facteurs primordiaux dans le choix d'un polymère pour une application donnée :

- Influence de la nature chimique et de la stœchiométrie des composants :

La T_g d'un système époxyde/durcisseur est fortement influencée par la nature chimique des deux constituants [Halary, 1989]. De même, Morgan et al. observent que la structure et les propriétés d'une résine TGMDA/DDS dépendent fortement du taux de durcisseur utilisé [Morgan, 1979].

- Effets de géométrie des constituants :

L'introduction d'un groupement chimique flexible a pour conséquence d'augmenter la mobilité moléculaire du réseau et donc de réduire la T_g. De même, la présence de longues chaînes aliphatiques augmente cette mobilité et donc réduit la T_g. Au contraire, les cycles aromatiques, relativement rigides, tendent à augmenter la T_g.

- Effets des liaisons secondaires :

La création au sein du réseau de liaisons secondaires (liaisons hydrogènes ou de type Van der Waals) provoquent un arrangement des chaînes dans une conformation donnée, ce qui aboutit à une baisse de la mobilité moléculaire et donc à une augmentation de la température de transition vitreuse.

- Effet de la réticulation :

L'augmentation du degré de réticulation provoque une augmentation de la T_g par baisse de la mobilité moléculaire au sein du réseau [Halary, 1989; Harismendy, 1997; Wolfrum, 1999].

En résumé, on peut dire qu'une T_g élevée sera obtenue dans un réseau fortement réticulé, contenant de petites chaînes rigides susceptibles de créer entre elles des liaisons secondaires.

II.5. Lois de comportement avec la température

Le comportement d'un polymère dépend un fois de la vitesse, espace ou fréquence, de sollicitation et de la température. A température élevée, du fait de la mobilité moléculaire accrue, on observe qu'une sollicitation rapide donne un effet comparable a celui observée a température plus basse, mais avec une vitesse plus faible. Il y a donc une certaine équivalence entre la température et la fréquence de sollicitation. Les deux méthodes les plus largement utilisées sont celles d'Arrhenius et de Williams, Landel et Ferry (WLF).

Méthode d'Arrhenius

La méthode d'Arrhenius, qui est très largement utilisée, repose sur une loi d'évolution d'une grandeur G avec la température définie par l'expression :

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad \text{Equation (A.1.)}$$

avec E_a, l'énergie d'activation du processus et R, la constante des gaz parfaits. Les mécanismes impliqués dans le comportement des polymères sont complexes et résultent généralement de la combinaison d'une multitude de processus élémentaires dont les constantes de vitesse sont rarement déterminées, il existe donc de nombreuses raisons pour que la loi d'Arrhenius ne s'applique pas. Malgré cela, cette loi est souvent transformée en modèle physique, dont la validité pour chaque cas particulier n'est pas prouvée, et est utilisée pour la prédiction des durées de vie.

Equivalence temps/température WLF

L'équivalence temps/température, définie initialement par Williams, Landel et Ferry [Williams, 1955], suppose que la propriété du matériau après un temps t à la température T_0 est égale à celle obtenue après un temps t/a_T à la température T, avec a_T, un facteur de décalage dépendant de la température. On aurait donc :

$$R(T_0, t) = R(T, \frac{t}{a_T}) \qquad \text{Equation (A.2.)}$$

Les courbes d'évolution de R en fonction de ln(t) à différentes températures sont donc superposables par un décalage horizontal d'une grandeur a_T. Si la température de référence, T_0, est prise égale à la température de transition vitreuse T_g, l'expression du facteur de décalage peut être définit par :

$$\lg a_T = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \qquad \text{Equation (A.3.)}$$

avec C_1 et C_2, des constantes supposées universelles et indépendantes du matériau valant respectivement –17,44 et 51,60. Les auteurs observent que la concordance entre les résultats expérimentaux et la prédiction est bonne tant que l'on reste dans la gamme de température [T_g-50°C, T_g+100°C]. Pour des températures inférieures, leur théorie ne prévoit pas les discontinuités généralement observés au passage de la transition vitreuse. De même, au dessus de T_g, ils observent une divergence entre la théorie et l'expérience. Une étude récente de Halary et al. a montré qu'il était possible d'utiliser l'approche WLF pour de nombreux systèmes époxydes mais ils observent néanmoins une variation importante des coefficients C_1 et C_2 selon la nature du système [Halary, 1989].

Ayant décrit la nature des adhésifs structuraux, ainsi que quelques une de leurs propriétés, nous allons maintenant nous intéresser aux assemblages collés.

II.6. Assemblages collés

De nombreux types d'assemblages collés ont été étudiés afin de tester leurs propriétés mécaniques et donc la résistance des adhésifs en situation réelle. Citons par exemple les joints à simple et double recouvrement ("single and double lap joints" en anglais), les joints massiques et annulaires en torsion ("torsion butt joint and napkin ring test") et les joints massiques sollicités en traction ("butt joints"). Le choix de la géométrie utilisée correspond à un compromis entre la simplicité d'élaboration, le type de sollicitation envisagé, la nature des résultats souhaités, qualitative ou quantitative. Ainsi, on s'attachera moins aux problèmes de répartition de contraintes si on ne souhaite faire que du comparatif. Le choix du type d'assemblage peut aussi être dicté par l'utilisation, soit d'une méthodologie industrielle, soit d'une méthode standardisée et référencée par "the American Society for Testing and Materials (ASTM)", par exemple.

L'évaluation des performances et de la durabilité d'un assemblage collé s'effectue :

- soit par des **tests mécaniques destructifs**. Il s'agit alors de mesurer un paramètre de force ou de déplacement maximal à la rupture. Le paramètre mesuré sera représentatif de l'**adhérence** (force ou travail qu'il faut fournir au système pour en séparer les deux constituants) si la rupture est **adhésive**, c'est à dire si elle se produit à l'interface adhésif/substrat. Si la rupture est **cohésive**, c'est à dire si elle survient au sein de l'adhésif (ou du substrat), la valeur mesurée est caractéristique des propriétés intrinsèques du matériau dans lequel à eu lieu la rupture. Les principales sollicitations mécaniques sont la traction, le cisaillement, le clivage ou le pelage.
- soit par des **Contrôles Non Destructifs** (CND) qui, du fait de l'intérêt que leurs portent les industriels, se développent considérablement même si ils ne sont pas encore totalement fiables. Citons, par exemple, la caractérisation d'assemblages collés par ultrasons [Fraisse, 1991].

Un des éléments importants de la réalisation d'assemblages collés est le traitement de surface du substrat. De nombreuses études ont été réalisées sur l'influence du traitement de surface sur la tenue mécanique des assemblages collés [Adams, 1984; Kinloch, 1987]. Le but des traitements est multiple, il s'agit :

- de dégraisser la surface du substrat
- d'éliminer les couches de contamination en surface qui sont faiblement adhérentes
- de changer la composition chimique superficielle pour former une couche de haute réactivité chimique
- de modifier la morphologie de la surface en augmentant la rugosité

Il ressort de ces études que le traitement de surface est primordial pour obtenir une bonne tenue mécanique. Les traitements de surface les plus couramment utilisé sont l'ablation mécanique tel le sablage, les traitements chimiques et/ou électrochimiques, les dépôts plasma ou l'utilisation de primaire d'adhérence [Kinloch, 1987].

Défauts dans les assemblages collés

Lors de la réalisation d'un assemblage collé, de nombreux types de défauts sont susceptibles d'être créés. Ces défauts sont évidemment des sites préférentiels pour l'amorçage de la rupture. La Figure A.6. représente les défauts typiques d'un assemblage collé [Adams, 1984].

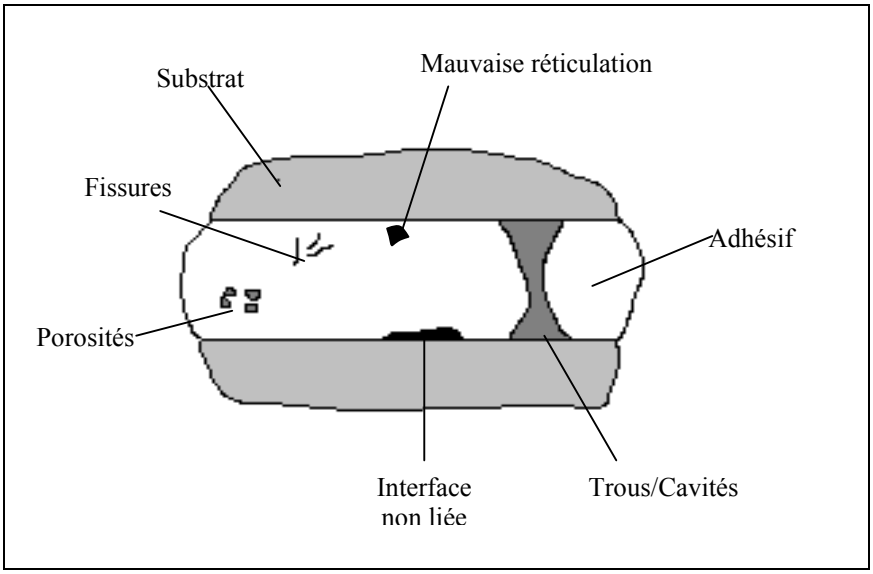


Figure A.6. : Défauts typiques d'un assemblage collé [Adams, 1984]

La **porosité** est causée par le départ de produits volatils et l'existence de bulles d'air au cours de la réticulation. La mise sous pression de l'adhésif au cours du cycle de cuisson est censée réduire ce phénomène. De même, la formulation des adhésifs *modernes* permet de réduire la quantité de volatils créés au cours de la réticulation avec, par exemple, moins de 0.30% pour l'EA 9689 et 0.15% pour une autre colle à base de DGEBA, DDA et DDS. La concentration, en une région donnée, de porosités peut conduire à la création de **trous** ou **cavités**. Ces trous peuvent aussi s'expliquer par une quantité insuffisante d'adhésif. Si elles sont localisées à l'interface, les cavités créent des **interfaces non liées** qui peuvent aussi s'expliquer par une mauvaise préparation de surface du substrat. Il est évident que ces types de défauts sont des *zones privilégiées* pour la dégradation de l'interface par l'eau ou par l'oxygène. Les **fissures** au sein de l'adhésif sont dues à l'action de contraintes thermiques au cours de la réticulation. Enfin, les zones de **mauvaise réticulation** peuvent s'expliquer soit par un temps de réticulation insuffisant, soit par une composition inhomogène de l'adhésif. On obtient alors des zones plus faiblement réticulées au sein de l'assemblage collé.

Chapitre 2. Matériaux & techniques

I. Présentation des matériaux

Ce paragraphe regroupe les "données fournisseurs" dont nous disposions au début de l'étude concernant l'adhésif structural, le EA 9689, et le substrat choisi pour la réalisation des assemblages, l'acier Z10CNT18.

I.1. L'adhésif structural EA 9689

L'adhésif structural EA 9689 est à base de résine époxyde modifiée, il est commercialisé en France par la société Structil et produit par la société Hysol. Cet adhésif se présente sous la forme d'un pré-imprégné supporté ou non par un tissu en fibres de verre (EA S ou NS). Ce tissu, qui permet une mise en œuvre plus aisée, est composé de torons orientés à 0 et 90°. D'après les données du fournisseur, l'adhésif EA 9689 présente de bonnes performances mécaniques jusqu'à des températures de 180°C et peut supporter de courtes expositions à 215°C. Le cycle de réticulation préconisé par Hysol est constitué d'un palier d'une heure à 180°C avec des rampes de montée et de descente en température comprises entre 2 et 4°C/min. Une pression comprise entre 2 et 3.5 bars est appliquée aux assemblages au cours du cycle de réticulation afin d'améliorer le contact entre le substrat et l'adhésif.

I.2. L'acier inoxydable Z10CNT18

Le substrat utilisé pour la réalisation des assemblages collés est l'acier inoxydable Z10CNT18 (ou type AISI 321). Sa composition chimique, déterminée par la société Snecma est résumée dans le tableau suivant :

Eléments	Min. en %	Max. en %
Fe	-	64
C	-	0,08
Mn	-	2
Si	-	1
Cr	17	19
Ni	8	13
Ti	-	0,8
S	-	0,03
P	-	0,04

Tableau A.2. : Composition chimique de l'acier inoxydable Z10CNT18

Cet acier possède une structure austénitique et n'a pas subi de traitement thermique particulier. Nous donnons ici quelques-unes de ses propriétés physiques :

- Masse volumique : 7900 kg/m^3
- Module d'Young à 20°C : 200 GPa
- Module de Coulomb à 20°C : 84 GPa
- Coefficient de Poisson à 20°C : $\approx$0,19
- Coefficient de dilatation linéique à 100°C : 1,75x10^{-5}.°C^{-1}

II. Techniques d'analyses

II.1. Microscopie électronique à balayage

Cette technique est basée sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés par un potentiel fixé (10kV, dans notre cas) qui vient exciter la surface de l'échantillon. Les interactions de ces électrons primaires avec la matière conduisent à l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, de rayons X et d'électrons Auger. Les électrons secondaires possèdent une énergie relativement faible et proviennent de la surface du matériau analysé. Ils "contiennent" donc des informations topographiques. Les électrons rétrodiffusés, quant à eux, sont des électrons primaires qui ont été diffusés élastiquement par les noyaux des atomes de l'échantillon avant d'être extraits de la surface. Ils ont une énergie proche de celle des électrons incidents. L'image formée à partir de ces électrons possède un contraste de composition chimique.

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope Leo Gemini DSM 982. Les échantillons sont revêtus d'un dépôt or-palladium afin d'éviter les effets de charge en surface.

II.2. Microanalyse X

La microanalyse par sonde électronique et émission de rayons X, ou Microanalyse X, est une méthode de quantification des compositions chimiques très précise.

Principe de la microanalyse X

Le principe de base de cette technique repose sur le bombardement de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés et la mesure des rayons X caractéristiques du matériau qui en résultent. En effet, lorsqu'un électron incident entre en collision avec un autre électron de la matière, il se produit un choc inélastique, c'est à dire qu'il y a transfert partiel ou total de l'énergie cinétique de l'électron incident vers l'électron de la matière. Ce transfert d'énergie s'accompagne d'une transition électronique de l'électron de la matière, soit vers l'extérieur (ionisation), soit vers un niveau vacant d'énergie supérieure à celui qu'il occupait initialement. La désexcitation se produit par passage d'un électron d'un niveau moins profond vers le niveau initial d'énergie plus faible et se caractérise par une libération d'énergie par émission d'un photon X dont l'énergie est caractéristique du niveau et donc de l'atome qui lui a donné naissance. Les interactions électron-matière ne sont pas limitées à la surface seule, les électrons incidents peuvent aussi pénétrer dans la matière, ils sont alors déviés, subissent des collisions et finissent, soit par sortir, soit par être absorbés. La profondeur de pénétration varie suivant de nombreux facteurs tels que la tension accélératrice, le numéro atomique ou la masse volumique du matériau analysé. Ainsi, une augmentation de

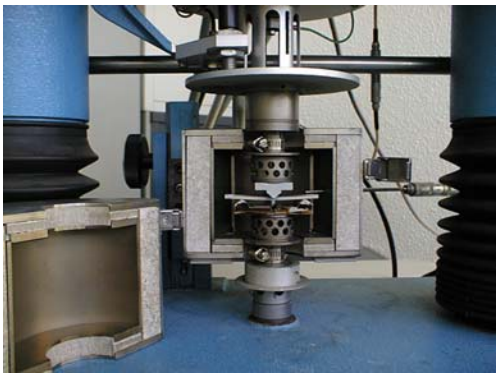
la tension accélératrice accroît la profondeur de pénétration; inversement une augmentation du numéro atomique ou de la masse volumique du matériau à analyser diminue la profondeur de pénétration car les interactions électron-matière sont plus probables.

Mode opératoire

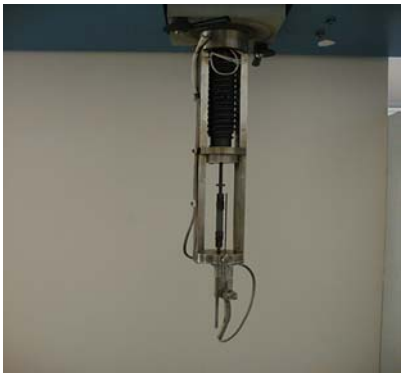
L'analyse a été réalisée au moyen d'un spectromètre de rayon X à dispersion de longueurs d'ondes CAMECA SX50. Cette technique a été abondamment utilisée afin de déterminer la profondeur de la dégradation du polymère massique, ainsi que les profils de concentration de certains éléments dans le polymère au cours du vieillissement thermique. Après divers temps de vieillissement, les échantillons d'observation ont été découpés puis enrobés dans une résine époxyde et polis jusqu'au quart de micron, l'analyse étant sensible aux défauts de surface. Les échantillons ont subi une métallisation par un dépôt de carbone, ce métal permettant l'évacuation des électrons en surface sans pour autant absorber notablement le rayonnement provenant des éléments à doser. Ce dépôt a une épaisseur d'environ 30nm. L'analyse est réalisée avec une tension accélératrice de 15 kV et une intensité du faisceau électronique de 30 nA. La profondeur de pénétration des électrons est alors d'environ 1,5 µm. Nous nous sommes principalement attachés au dosage de l'azote, de l'oxygène, du souffre, de l'aluminium et du silicium. Cette technique ne permet pas d'observer, et *a fortiori* pas de doser, les éléments atomiques plus légers que le bore, dont l'hydrogène.

II.3. Analyses viscoélasticimétriques : Viscoanalyseur et Pendule de torsion

La majorité des analyses viscoélasticimétriques ont été réalisées sur un **Viscoanalyseur** METRAVIB. Celui-ci est équipé d'un système de chauffage par air et refroidissement par azote liquide, permettant des mesures dans une gamme de température allant de –150 à 500°C. De plus, cet appareil possède une gamme de balayage en fréquence allant de 5 à 1000 Hz. Pour des observations plus fines des relaxations sous vitreuse, nous avons utilisé un **Pendule de torsion** inversé fonctionnant en régime harmonique forcé dans le domaine des basses fréquences (10^{-5} à 1 Hz) de type Micromécanalyseur METRAVIB. La Figure A.7. représente des photographies (plan général et gros plan) du viscoanalyseur en mode flexion 3 points (A.7.a.) et du pendule de torsion (A.7.b.).

Photographies du viscoanalyseur (a)

Photographies du pendule de torsion (b)

Figure A.7. : Photographies du viscoanalyseur (a) et du pendule de torsion (b)

Ces techniques d'analyses permettent la détermination des caractéristiques dynamiques de l'adhésif (module ou viscosité complexe, facteur d'amortissement…), ainsi que de ses températures de transition.

Principe des mesures viscoélasticimétriques

Le principe de l'analyse consiste à mesurer la réponse mécanique d'un matériau soumis à une déformation sinusoïdale, à une fréquence et une température données. On impose une déformation ε s'exprimant sous la forme :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin\omega t$$

ou, sous forme complexe : $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$ Equation (A.4.)

où ω, représente la pulsation, t, le temps et ε_0, l'amplitude de déformation maximale. La contrainte, σ, nécessaire à la création de cette déformation est également sinusoïdale mais déphasée par rapport à la déformation d'un angle δ :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

ou, sous forme complexe : $\sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$ Equation (A.5.)

où σ_0, représente la contrainte maximale. Le module complexe d'élasticité, E^*, s'exprime par :

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos\delta + i\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta = E' + iE'' \qquad \text{Equation (A.6.)}$$

Le module, E', appelé module de conservation ou module réel, est la composante de E^* en phase avec la déformation, et caractérise l'énergie accumulée sous forme élastique et récupérable. Le module E'', appelé module de perte, de dissipation ou module imaginaire, est la composante de E^* en déphasage avec la déformation. Il caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus au caractère visqueux des matériaux viscoélastiques. On définit le facteur de perte, ou d'amortissement, par le rapport :

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \qquad \text{Equation (A.7.)}$$

Le facteur de perte traduit l'amortissement au sein du matériau. La température de transition vitreuse a été déterminée à partir de l'évolution de tan(δ) et correspond à la température pour laquelle tan(δ) est maximale. L'analyse viscoélasticimétrique nous permet d'aboutir à la valeur du module d'Xoung dynamique avec une incertitude relative de 10%.

Conditions opératoires

Les conditions opératoires retenues sont les suivantes :

- pour le viscoanalyseur :

Sollicitation en flexion 3 points, éprouvette parallélépipédique de 60x10x2.5 mm^3, fréquence de 5 Hz, rampes de température de 3°C/min, gamme de température de –120 à 300°C.

- pour le pendule de torsion :

Eprouvette parallélépipédique de 50x8x2 mm^3, fréquence 10^{-3} à 1 Hz, rampes de température de 3°C/min, gamme de température de -140 à 350°C, asservissement en déformation.

II.4. Analyses thermiques

Analyses enthalpiques différentielles (DSC & MDSC)

Des mesures calorimétriques ont été réalisées sur une DSC (Differential Scanning Calorimeter) SETARAM DSC 92. Le principe consiste à mesurer la différence calorifique entre l'échantillon et une référence alors que ces derniers sont tous deux soumis à une même rampe de température. Le domaine d'utilisation, de -120 à 600°C, est adapté à l'étude de la majorité des phénomènes connus, transformation, transition, cinétique… Dans le cas des polymères, la DSC est un bon moyen d'analyse de la cristallisation, de la réticulation ou de l'oxydation. Nous avons utilisé cette technique d'analyse pour étudier la réticulation et caractériser l'oxydation de l'adhésif massique. Nous avons utilisé des échantillons de 30 mg, placés dans des creusets en aluminium percés pour favoriser l'échange d'air entre l'intérieur

et l'extérieur. Les échantillons ont été chauffés de 25 à 400°C, avec des rampes de montée en température allant de 1 à 15°C/min, sous air ou sous azote.

D'autres observations, plus fines, ont été réalisées sur une DSC modulée (MDSC) 2920CE de TA Instruments. En utilisant une vitesse de chauffe, non pas constante, comme en DSC conventionnelle, mais de forme sinusoïdale autour d'une valeur imposée, la DSC Modulée permet de séparer les phénomènes thermiques réversibles de ceux non réversibles. De plus, la MDSC permet une observation plus aisée des phénomènes de transition car elle élimine les pics de relaxation de volume ainsi que les défauts de ligne de base. Les essais ont été réalisés avec des échantillons de 10-20 mg, une vitesse de chauffe moyenne de 5°C/min avec une amplitude et une période d'oscillation valant respectivement 1°C et 60 s.

Analyses thermiques dynamiques (ATG)

Des analyses thermogravimétriques dynamiques, ou conditions non–isothermes, ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance MTB 10-8 SETARAM avec différentes vitesses de montée en température (de 2 à 10,5°C/min) sous un débit d'air synthétique ou de gaz inerte (N_2). Les analyses sont réalisées sur des échantillons de 60 mg environ. La précision sur la mesure de température est de ±1,5°C dans l'intervalle de température de 20 à 700°C, zone dans laquelle la dégradation des matériaux est étudiée. L'acquisition des données s'effectue à l'aide d'un ordinateur.

Analyses thermiques isothermes

Des échantillons ont été vieillis thermiquement, sans contrainte mécanique appliquée, sous différentes pressions, températures et natures de l'environnement gazeux. Les échantillons sont ramenés à température ambiante dans un dessiccateur avant d'être pesés sur une balance Mettler AT 250 avec une précision de 210^{-5}g. Les vieillissements thermiques ont été réalisés :

- soit sous air à pression atmosphérique à 150, 180, 215, 230, 250, 280 et 300°C dans des étuves ventilées Memmert et Prolabo. Les échantillons ont été placés directement dans les étuves chaudes.

- soit sous vide (0.4 mbar et 4 mbar) à 230, 250, 280 et 300°C dans un four tubulaire équipé d'une pompe à vide. Les échantillons ont été placés dans les étuves froides et le vide a été réalisé avant que l'opération de chauffage soit initiée.

II.5. Spectrométrie I.R.

Des analyses Infra-Rouge ont été réalisées sur un spectromètre à Transformée de Fourier de type Avatar 360 ESP de Nicolet. Cet appareil permet d'obtenir une résolution de 0.9 cm^{-1}. Les spectres ont été réalisés en transmission par accumulation de 32 scans sur des pastilles de KBr (environ 2 mg de polymère dans 150 mg de KBr anhydre).

II.6. Détection des volatils

Les espèces volatiles formées au cours de la dégradation thermique ont été identifiées et quantifiées par des tubes détecteurs de la société Gastec. Ces tubes, spécifiques pour chaque composé, contiennent des réactifs chimiques qui changent de couleur en présence du gaz ciblé. Nous avons utilisé ces tubes afin d'essayer de détecter l'acétaldéhyde (CH_3CHO), l'acide cyanhydrique (HCN), l'acroléine (CH_3CHCHO), l'ammoniac (NH_3), l'aniline ($C_6H_5NH_2$), le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x), le propane (C_3H_8) et la pyridine (C_5H_5N). Ces tubes ont des limites de détection qui varient selon les espèces et qui sont comprises entre 0.04 et 1000 ppm.

III. Essais mécaniques

III.1 Traction sur l'adhésif massique

Essais de traction

Des essais de traction ont été réalisés sur une machine INSTRON équipée d'une cellule de mesure de charge d'une capacité maximale de 2000 N. Avant les essais, des talons en aluminium ont été collés aux extrémités des échantillons d'adhésif massique afin d'éviter toute détérioration de l'éprouvette liée à la fixation sur les mors (concentration de contraintes). Les essais ont été réalisés avec une vitesse de déplacement de la traverse de 0,1 cm/min, soit à température ambiante, soit à chaud, jusqu'à 250°C, grâce à un four ventilé MTS (CE42). Le module d'Young a été déterminé à température ambiante grâce à des jauges de déformation collées sur les éprouvettes. L'incertitude de mesure de la force est estimée à $\Delta F = \pm 15N$. De même, l'incertitude absolue liée à la détermination de la déformation est de $\Delta\varepsilon = \pm 1{,}4.10^{-2}\%$.

Essais de fluage massique en traction

Les essais de fluage en traction sur éprouvettes massiques ont été réalisés sur des éprouvettes parallélépipédiques de 60x10x2.5 mm^3 avec une machine de fluage en traction MAYES équipée d'un four tubulaire à trois zones de chauffage permettant des essais en température avec un écart de ± 2°C. La contrainte est appliquée électroniquement par un vérin. La déformation résultant du fluage est mesurée au moyen de deux capteurs LVDT avec une incertitude de ± 5µm.

III.2. Cisaillement en torsion "dynamique"

Ces tests de cisaillement en torsion "dynamique" sont réalisés à vitesse de déformation constante jusqu'à la rupture de l'assemblage collé.

Dispositif expérimental

La machine d'essai utilisée pour tester les assemblages collés en cisaillement par torsion est représentée sur la photographie de la Figure A.8.

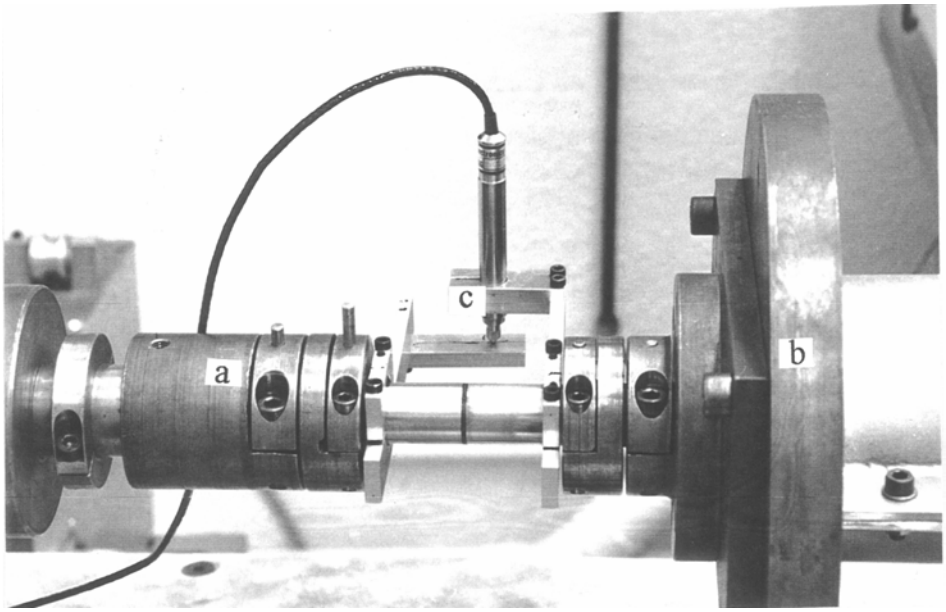


Figure A.8. : Photographie du dispositif de torsion à vitesse imposée

(a) : partie mobile de la machine de torsion à l'extrémité de laquelle est appliqué le couple.
(b) : disque fixe liée au bâti de la machine.
(c) : capteur de déplacement LVDT.

Cette machine, conçue et développée au Centre des Matériaux, nous permet de déterminer, in situ, c'est à dire au sein de l'assemblage collé, le module de cisaillement de l'adhésif (G) par mesures simultanées de la déformation angulaire de l'assemblage (θ) et du couple (M) auquel il est soumis. D'autre part, ce dispositif, équipé pour fonctionner en température, de 20 à 250°C, permet de déterminer la contrainte (τ_r) et la déformation à rupture (γ_r) du joint.

Principe de l'essai

On fixe une extrémité de l'assemblage collé sur le disque de la machine (b) et l'autre sur la partie mobile (a). Le couple de torsion est appliqué, par l'intermédiaire d'un bras de levier, à vitesse constante grâce à un moteur pas à pas. Des jauges de déformation situées à l'intérieur du disque fixe permettent de mesurer le couple de torsion tandis qu'un capteur de déformation linéaire LVDT (c) (Linear Voltage Differential Transformer) permet de mesurer le déplacement δ. La vitesse de rotation de l'arbre au cours de ces essais est de $\approx$1 rad.s^{-1}, ce

qui conduit à une vitesse de déformation angulaire en torsion des assemblages collés de ≈ 5.10^{-5} dans le domaine élastique, pour une épaisseur de joint ≈1.2 mm. Le système d'acquisition utilisé pour ces essais nous a permis de mesurer le couple appliqué avec une incertitude absolue estimée à $\Delta M = \pm 0.2$ N.m. L'incertitude absolue liée à la mesure du déplacement par le LVDT est estimée à $\Delta\delta = \pm 7$ µm. Un four peut être associé à la machine de torsion pour réaliser des essais en température. Afin d'obtenir la température la plus homogène possible dans l'ensemble du joint, le chauffage est réalisé simultanément de façon externe, par un four tubulaire, et de façon interne, par une résistance placée à l'intérieur du joint. La température obtenue est régulée à ±3°C par rapport à la consigne imposée avec une variation maximale de ±1°C en tout point du joint. La méthode de calcul des paramètres de torsion, tels le module de cisaillement ou la déformation, est donnée en Annexe III.

III.3. Fluage des assemblages collés

Les assemblages collés ont été testés en fluage à différentes températures, de 20 à 250°C, sous air et sous atmosphère inerte (azote). La Figure A.9. présente la machine de fluage spécialement développée au laboratoire pour réaliser ces essais.

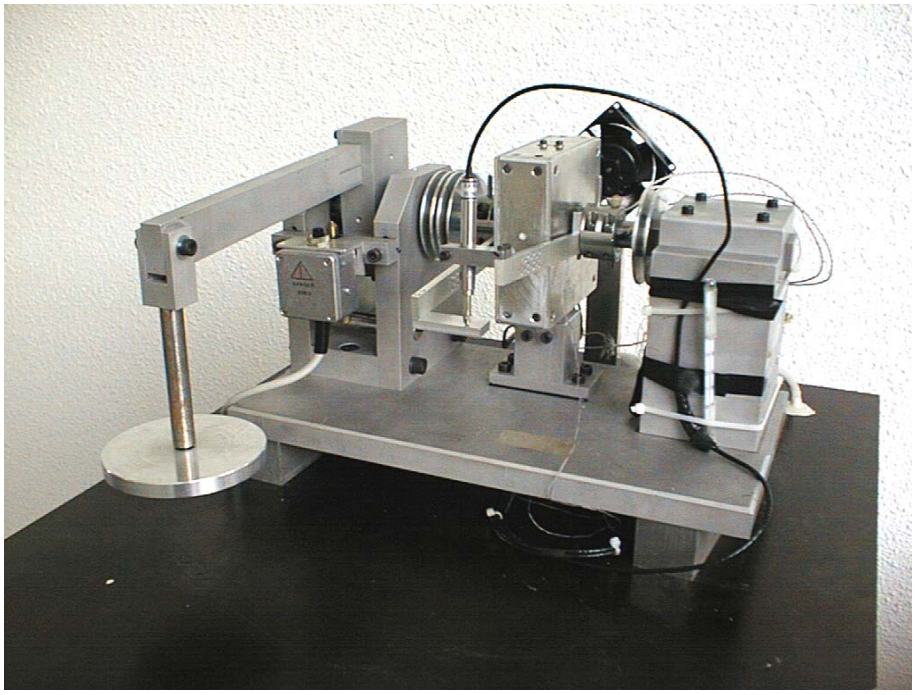


Figure A.9. : Machine de fluage en torsion des assemblages collés

Ce dispositif est constitué :

- d'un bras de levier mobile qui permet l'application d'une contrainte par utilisation de poids étalons.
- d'un bras fixe ayant un degré de liberté en translation afin d'empêcher la rupture de l'éprouvette au cours du chauffage par d'éventuelles contraintes de dilatation thermique. Ce degré de liberté limite aussi les contraintes de traction pouvant être initiées au cours de l'essai de torsion du joint d'adhésif (ces efforts de traction sont toutefois faibles compte tenu des petites déformations mesurées en cisaillement).
- d'un capteur LVDT qui mesure le déplacement angulaire au cours du temps entre la partie fixe et la partie mobile de l'assemblage collé.
- d'un système de chauffage (four tubulaire externe et résistance interne)
- d'une enceinte étanche (non représentée sur la Figure A.9.) permettant des essais sous azote. Le chauffage n'est initié qu'après l'opération de purge sous balayage d'azote. Un dosage du taux d'oxygène résiduel au cours des essais de fluage a montré que ce dernier était inférieur à 0.1%.

Chapitre 3. Caractérisation des matériaux

Du fait des informations limitées dont nous disposions sur la nature et la composition de l'adhésif (cf. chapitre 2 §I.1.), nous avons essayer d'affiner nos connaissances sur ce matériau. Le but de ce chapitre est donc la caractérisation de l'adhésif à l'état initial. Dans un premier temps, nous allons décrire les protocoles d'élaboration utilisés pour l'adhésif massique et pour les assemblages collés. Nous étudierons ensuite le cycle de réticulation optimal, la composition de l'adhésif et détaillerons les phénomènes de transitions moléculaires intervenant à diverses températures.

I. Elaboration

Deux types de mise en forme ont été utilisées au cours de la thèse, à savoir la réalisation, soit de plaques massiques constituées uniquement d'adhésif, soit d'assemblages collés acier/adhésif/acier. Les plaques massiques ont servi à l'étude du comportement de l'adhésif en tant que matériau (cycle de réticulation, vieillissement thermique, propriétés mécaniques …), tandis que les joints collés ont permis l'étude du comportement mécanique de l'adhésif dans des conditions proches de celles rencontrées industriellement.

I.1. Elaboration de l'adhésif à l'état massique

Les plaques d'adhésif massique sont obtenues par empilement successif, soit de 7 plis de pré-imprégné supporté, soit de 10 plis de non-supporté, ce qui permet d'obtenir une épaisseur finale d'environ 2,5 mm. Les plis d'adhésif, découpés aux dimensions du cadre en acier, à savoir, 80x80 mm^2, sont empilés entre deux feuilles de polytétrafluoroéthylène (PTFE). L'ensemble est ensuite fixé sur un support en acier recouvert d'une plaque en silicone par l'intermédiaire d'un cadre métallique. Le silicone recouvrant le moule en acier assure l'étanchéité du montage et supprime les pertes d'adhésif au cours de la réticulation, ce dernier passant par une phase quasi-liquide. La pression de 3 bars est appliquée au début de la réticulation par un ressort taré, comprimé et placé sur le montage. Elle est maintenue jusqu'à la fin du cycle de réticulation. Les plaques d'adhésif sont élaborées avec une orientation du tissu de verre de ±90°.

I.2. Elaboration des joints structuraux

Les joints structuraux ont été sollicités en cisaillement par torsion. La géométrie retenue est celle du "Napkin Ring", [de Bruyne, 1951] : 2 cylindres creux sont collés bout à bout par un anneau d'adhésif (cf. Figure A.10.).

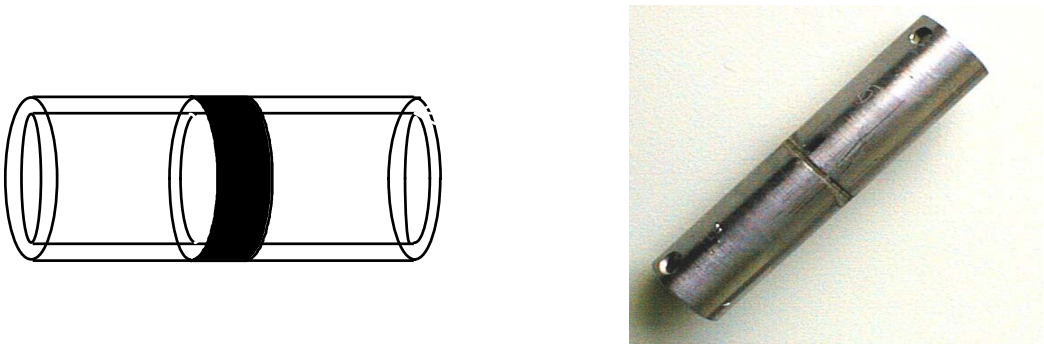


Figure A.10. : Schéma et photographie d'un assemblage collé

Les rayons internes (r_i) et externes (r_e) de ces cylindres sont respectivement de 7,00 et 9,75 mm. Ces dimensions ont été déterminées suivant un compromis entre trois critères :

- $r_e \approx r_i$ afin d'aboutir à la distribution de contrainte la plus homogène possible sur l'ensemble du joint,
- $r_e \approx r_i$ afin de minimiser les gradients thermiques dans la largeur du joint de colle,
- $(r_e - r_i)$ suffisant pour que l'élaboration soit aisée.

Le protocole de préparation des assemblages collés a été développé lors d'une étude précédente [Piccirelli, 1997]. La méthode adoptée pour le traitement de surface du substrat est le **sablage** qui est couramment employée dans l'industrie dans le cas des collages des aciers inoxydables. Le schéma de préparation de surface des cylindres en acier est représenté sur la Figure A.11.

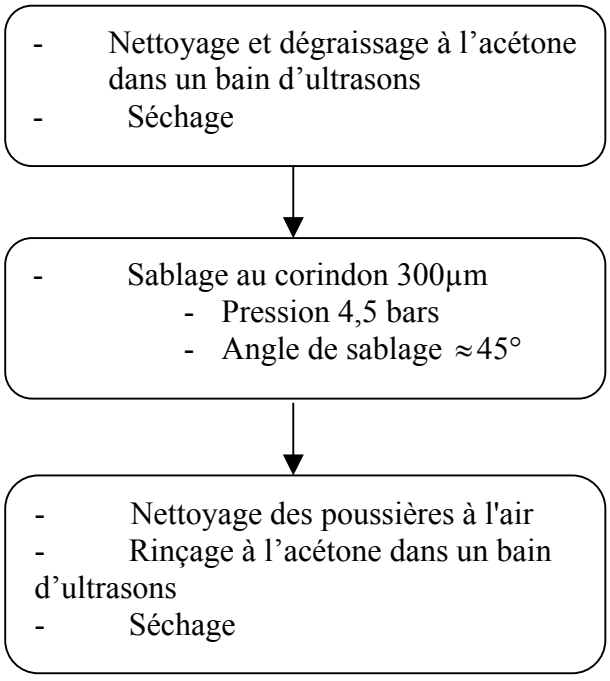


Figure A.11. : Préparation de surface de l'acier inoxydable Z10CNT18

Effet du sablage sur la résistance mécanique des assemblages collés

Lors de la mise au point du protocole de réalisation des assemblages collés, nous avons testés deux types de sablage afin, non seulement de vérifier l'utilité de ce traitement, mais aussi de choisir le plus efficace. Des joints ont ainsi été réalisés selon les conditions suivantes :

- sans sablage préalable des cylindres d'acier
- après sablage des cylindres avec des billes de verre de 50 µm sous une pression de 3 bars à 45°
- après sablage avec des particules de corindon (Al_2O_3 anguleux) de 300 µm sous une pression de 4,5 bars à 45°.

Le tableau suivant regroupe la rugosité moyenne ainsi que la contrainte à rupture en cisaillement par torsion des assemblages collés ainsi réalisés.

Conditions	**Rugosité Ra (µm)**	**Contrainte à rupture (MPa)**	**Nature de la rupture**
Sans sablage	0.16 ± 0.04	25.2 ± 8.4	interfaciale
Billes de verre (50 µm, 3 bars)	0.60 ±0.06	39.8 ±7.2	interfaciale
Corindon (300 µm, 4,5 bars)	1.81 ± 0.14	64.0 ± 3.1	cohésive

Tableau A.3. : Valeurs des rugosités et des contraintes à rupture obtenues en cisaillement par torsion en fonction des conditions de sablage

On s'aperçoit que, non seulement le sablage augmente la résistance des assemblages collés, mais surtout, qu'il permet d'obtenir une rupture de type cohésive, c'est à dire que l'on teste l'adhésif et non l'interface acier/colle. Ces résultats illustrent bien l'importance de l'adhésion par **ancrage mécanique** sur la résistance des assemblages collés. Il convient de noter aussi que le sablage au corindon permet d'obtenir une bien meilleure reproductibilité des résultats du fait que la rupture de type cohésive soit moins sensible aux défauts du joint que la rupture interfaciale. Au cours de l'étude, nous avons donc utilisé le sablage au corindon. Le collage a été réalisé dans les 2 heures suivant le sablage.

Préparation des assemblages collés

Les cylindres, d'une longueur de 40 mm, sont percés à leur extrémité d'un trou de 4 mm de diamètre pour permettre la fixation des joints sur les machines d'essais. L'alignement des cylindres au cours du collage est primordial afin de ne pas induire de contraintes de clivage au cours des essais de torsion. En conséquence, nous avons développé un montage permettant la réalisation des joints de torsion en tenant compte de l'alignement des éprouvettes. Un cylindre, placé sur le support du montage, reçoit l'anneau d'adhésif constitué de 4 plis. On met alors en place le second cylindre. L'alignement des deux cylindres est obtenu par deux guides en acier. Une bague et un cylindre en PTFE, placés respectivement à l'extérieur et l'intérieur des cylindres assurent l'étanchéité de l'ensemble et empêchent la formation de bourrelets ou la perte d'adhésif. Avant serrage de la bague, on applique la

pression de 3 bars par le biais du ressort taré. Après réticulation, les joints structuraux sont démontés et stockés en atmosphère sèche avant d'être testés. L'épaisseur du joint est contrôlée par le nombre de plis d'adhésif et les pièces de PTFE qui évitent le départ de résine au cours de la réticulation. Par empilement de 4 plis d'adhésif, on obtient une épaisseur d'environ 1 mm ce qui permet d'optimiser la reproductibilité des résultats sans trop masquer les effets des interphases sur le comportement mécanique des assemblages collés. Enfin, nous éliminons les bourrelets d'adhésif formés pendant la réticulation car ces derniers pourraient fausser les résultats en modifiant la distribution de contraintes dans le joint [Adams, 1984].

II. Cycle de réticulation

Comme nous l'avons vu précédemment, le cycle de réticulation préconisé par le fabriquant Hysol est très simple et est constitué d'un palier d'une heure à 180°C avec des rampes de montée et de descente en température de 2 à 4°C/min. Pour la plupart de ses utilisations, la société Hispano Suiza Aérostructures utilise ce cycle de réticulation mais, quand il s'agit de réaliser un assemblage collé dont l'un des substrats est en BMI (BisMaléImide), elle y adjoint une post-cuisson de 6 heures à 230 – 240°C. Nous avons donc réalisé l'étude du cycle de cuisson et l'intérêt d'y adjoindre ou non une post-cuisson. Une première partie de l'étude a été réalisée par DSC sur des petits échantillons (30 mg), puis nous avons vérifié la validité du cycle de réticulation choisi sur des plaques d'adhésif massique. Nous avons ensuite étudié l'influence d'une post-cuisson sur la réticulation de l'adhésif.

II.1. Réticulation de l'adhésif

L'analyse de la réticulation par DSC a été réalisée entre 50 et 300°C avec une vitesse de montée en température de 3°C/min. On observe nettement, sur le thermogramme de la Figure A.12., un pic de réticulation exothermique commençant vers 110°C et s'achevant vers 240°C environ.

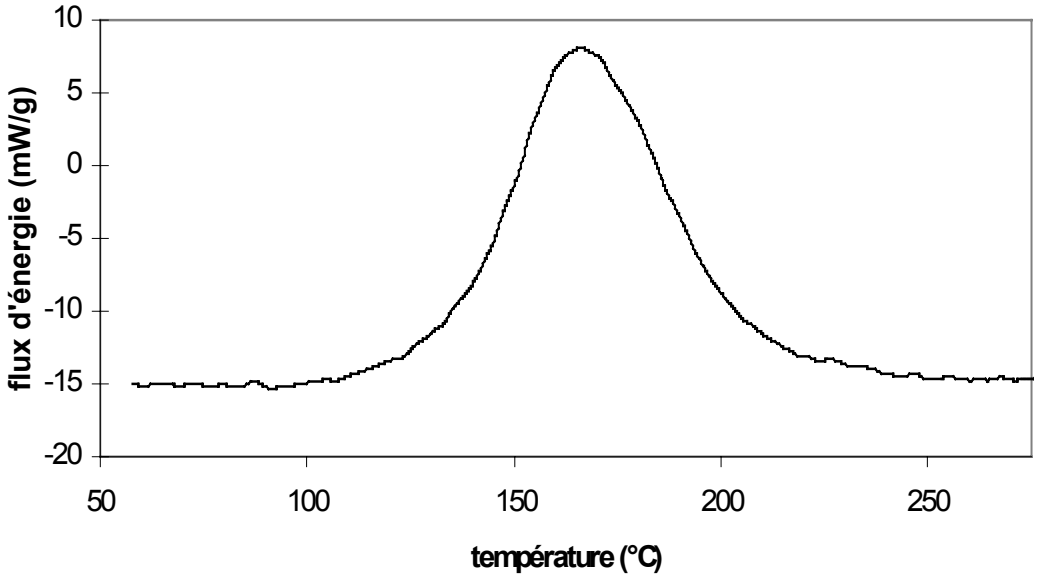


Figure A.12. : Thermogramme de réticulation de l'adhésif

Les caractéristiques principales du pic de réticulation obtenu avec les deux versions de l'adhésif sont résumées dans le Tableau A.4.

	Energie moyenne du pic de réticulation (J/g)	Début du pic de réticulation (°C)	Maximum du pic de réticulation (°C)	Fin du pic de réticulation (°C)
EA 9689 **NS**	255 ± 20	106 ± 4	166 ± 1	243 ± 5
EA 9689 **S**	245 ±10	110 ± 3	166 ± 1	238 ± 3

Tableau A.4. : Caractéristiques des pics de réticulation pour les deux versions de l'adhésif

Notons que la différence d'énergie de réticulation observée entre les deux versions, de l'ordre de 4%, s'explique par la présence du tissu de fibres de verre. L'énergie de réticulation de la résine polymère constituant l'adhésif est d'environ 450 J/g de résine. Cette valeur est concordante avec celles déterminées pour d'autres adhésifs époxydes modifiés, à savoir 450 J/g pour une colle à base de DGEBA/DDA/DDS, 445 J/g pour une autre à base de DGEBA/DDA et 525 J/g pour une résine TGMDA/DDS [de Nève, 1993; Piccirelli, 1997; Woo, 1987]

Réticulation des plaques d'adhésif massique

Il s'est avéré que le cycle préconisé par Hysol ne permettait pas d'obtenir une réticulation complète des plaques d'adhésif massique. En effet, une étude par DSC sur des échantillons prélevés sur des plaques réticulées selon ce cycle met en évidence un pic de réticulation résiduelle. La durée du palier a donc été allongée à 90 minutes. Une cuisson de 90 minutes à 180°C permet d'obtenir un degré de réticulation moyen d'environ 98% (quantifié par DSC). Une nouvelle augmentation de la durée du palier ou de la température n'a pas permis d'améliorer cette valeur. Le cycle retenu est donc de 90 minutes à 180°C avec des rampes de montée et de descente en température de 3°C/min. Il est intéressant de noter que nous obtenons une réticulation quasi complète malgré une température de cuisson relativement basse. Cette observation, en désaccord avec les travaux de Morgan et Mones sur une résine modèle TGMDA/DDS, nous laisse penser que, soit la formulation contient un catalyseur, soit il y a augmentation de la vitesse de réticulation du fait de la présence de DDA [Morgan, 1987].

II.2. Intérêt d'une post-cuisson

Comme nous l'avons indiqué précédemment, pour certaines de ces applications industrielles, telle la réalisation de composite époxyde/BMI, la société Hispano Suiza Aérostructures adjoint au cycle de réticulation une post-cuisson. Nous avons donc étudié l'influence et l'intérêt d'une post-cuisson sur la réticulation de l'adhésif. Pour cela, des échantillons réticulés suivant le cycle précédent ont ensuite été post-cuits sans pression à 200 et 230°C selon des temps plus ou moins longs. Le degré de réticulation obtenu a été déterminé par mesure de la température de transition vitreuse (T_g), puisqu'il est maintenant bien admis que la réticulation a une influence forte sur les propriétés mécaniques et la T_g [Wolfrum, 1999]. Les vitesses de chauffe et de refroidissement utilisées pour la post-cuisson sont de 3°C/min. Le Tableau A.5. regroupe les différents résultats obtenus en fonction des conditions de post-cuisson. L'indication d'une durée de post-cuisson de 0 min signifie qu'il y a eu montée à la température indiquée puis re-descente immédiate sans effectuer de palier.

Durée et température du palier de post-cuisson	T_g (°C) de l'adhésif post-cuit sous air
Sans post-cuisson	228
0 min à 200°C	229
60 min à 200°C	232
120 min à 200°C	230
240 min à 200°C	227
360 min à 200°C	224
0 min à 230°C	227
60 min à 230°C	225
120 min à 230°C	218
240 min à 230°C	207
360 min à 230°C	206

Tableau A.5. : Valeurs de T_g en fonction des conditions de post-cuisson

Nous avons représenté, sur la Figure A.13., l'évolution de la T_g avec la durée de post-cuisson.

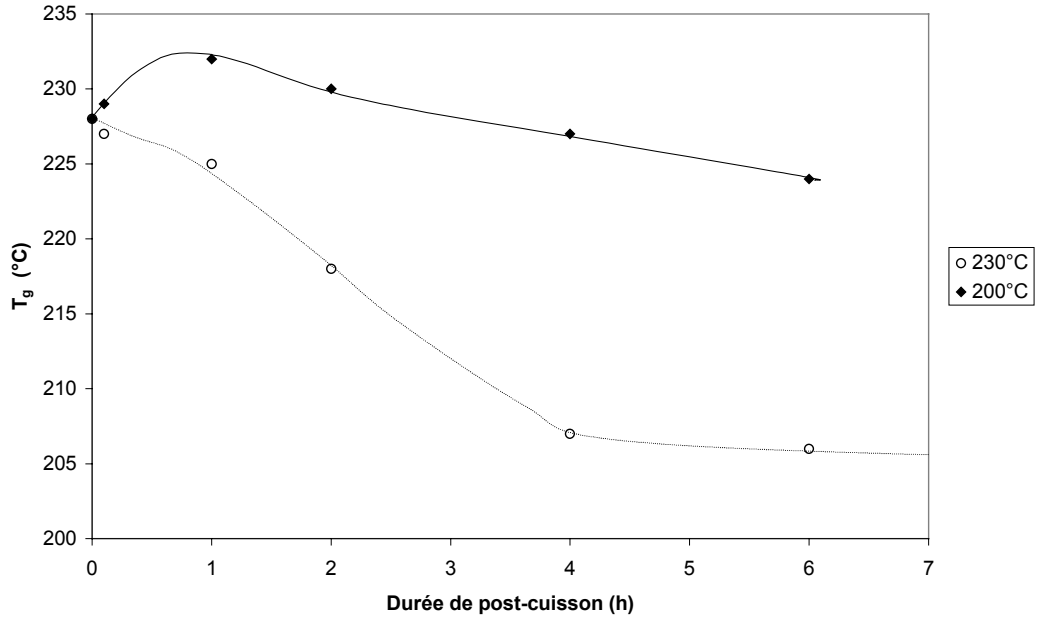


Figure A.13. : Evolution de la T_g en fonction des conditions de post-cuisson

On s'aperçoit qu'une post-cuisson de courte durée permet d'augmenter le degré de réticulation moyen du réseau, ce qui se traduit par une augmentation de la T_g. Néanmoins, il apparaît que cette **augmentation du degré de réticulation est en compétition avec la dégradation thermique** du réseau qui s'accompagne d'une baisse de T_g. Cette compétition entre deux phénomènes antagonistes est très claire sur la courbe relative à la post-cuisson menée à 200°C. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Pang et Gillham qui observent eux aussi une compétition entre la réticulation et la dégradation thermique [Pang, 1990]. Ainsi, il ressort de cette étude qu'une courte post-cuisson a un effet bénéfique qui est rapidement en compétition avec la dégradation thermique, phénomène particulièrement néfaste que nous traiterons en détail dans la partie B. En fait, l'augmentation observée de la T_g après post-cuisson peut avoir (au moins) deux origines, soit, comme nous venons de le dire, une polymérisation complémentaire du réseau liée à l'augmentation de mobilité moléculaire du fait de la température importante, soit une **déplastification** liée au départ de segments moléculaires de faible poids. Ces segments pouvant être, soit des molécules de durcisseurs n'ayant pas réagi au cours de la réticulation, soit des molécules libérées par scissions de chaînes sous l'effet de la température. Observons l'effet particulièrement néfaste de la post-cuisson utilisée par Hispano Suiza (6 heures à 230°C) qui provoque une chute de la température de transition vitreuse d'au moins 25°C. On se rend ainsi compte de la difficulté pour l'industriel d'essayer de concilier les cycles de cuisson de l'époxyde et de la BMI.

L'effet bénéfique de la post-cuisson étant relativement faible, nous avons choisi de ne pas en utiliser au cours de l'étude afin non seulement de réduire les temps de mise en œuvre, mais aussi d'utiliser les mêmes conditions que notre partenaire industriel. Le cycle de réticulation utilisé pour la suite de l'étude est donc un palier de 90 minutes à 180°C avec des rampes de montée et de descente en température de 3°C/min sous une pression de 3 bars.

III. Compositions

Compositions massiques

La pyrolyse à 400°C de l'adhésif réticulé supporté et non supporté a permis de déterminer le pourcentage massique de charges minérales et de fibres de verre contenues dans les deux versions de l'adhésif. Le pourcentage obtenu pour les fibres a été vérifié par la comparaison des énergies de réticulation déterminées par DSC. Les compositions massiques et les masses surfaciques (données fabriquant) des deux versions sont rassemblées dans le Tableau A.6.

	Masse surfacique (g/m^2)	Polymère (% massique)	Charges minérales (% massique)	Fibres de verre (% massique)
EA 9689 **S**	490 ± 25	55	41	4
EA 9689 **NS**	290 ± 25	57	43	

Tableau A.6. : Compositions massiques des deux versions de l'adhésif

Composition chimique

Une étude, menée par la société Hispano Suiza Aérostructures, a permis de dénombrer sept constituants dans la formulation de l'adhésif qui contiendrait, au moins, deux pré-polymères époxydes, un couple de durcisseurs et des charges minérales. Les autres constituants de l'adhésif n'ont pas pu être identifiés. Il est probable que la formulation contienne plus de sept constituants puisqu'il n'est pas rare que les colles industrielles en contiennent plus de vingt. Certains des constituants organiques de l'adhésif ont pu être identifiés par chromatographie liquide (HPLC) couplée avec un spectromètre UV. Un des pré-polymères serait donc la **TGMDA**, et le couple de durcisseurs serait la **DDA** et la **DDS**. La nomenclature et la structure chimique de ces composés sont données dans le chapitre 1 §II.2. La grande majorité des charges minérales sont en aluminium, les autres étant à base de silice.

Observations microscopiques

Sur la microphotographie de la Figure A.14., obtenue en MEB au grossissement x1000 sur un échantillon d'adhésif supporté réticulé, on peut observer l'importance des charges minérales, leur dispersion en taille ainsi que les fibres de verre et la matrice polymère.

Une analyse d'images sur des microphotographies MEB nous a permis de déterminer la répartition statistique de la taille des charges minérales. En moyenne, les charges mesurent 11x7 μm^2 mais les tailles peuvent aller jusqu'à 60x30 μm^2. Les charges n'ont pas d'orientation privilègiée. De plus, il est intéressant de noter la structure apparemment **homogène** du réseau polymère puisque, même à un grossissement plus important, aucun nodule ne peut être observé. Cette observation est contraire aux résultats de nombreux auteurs qui, après réticulation, observent des nodules de taille microscopiques (10 nm à quelques µm) [Mijovic, 1981; Pangrle, 1989; Wright, 1989].

De même, sur le cliché MEB de la Figure A.15.(a), on retrouve les charges minérales et les fibres de verre. Notons la présence d'un toron de fibres orientées à 0° et d'un autre contenant des fibres à 90°. Les cartographies en silicium (c) et en oxygène (d) sur la même zone de l'échantillon permettent de confirmer la nature chimique de type SiO_2 des fibres. Les cartographies en Al (b) et en oxygène (d) prouvent la composition de type aluminium pur des charges minérales majoritaires, confirmant ainsi qu'il ne s'agit ni d'alumine (Al_2O_3), ni de tri-hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$).

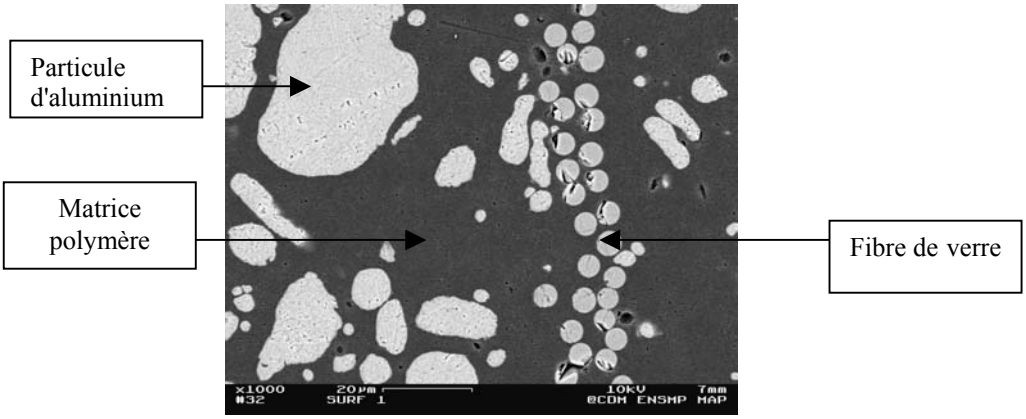
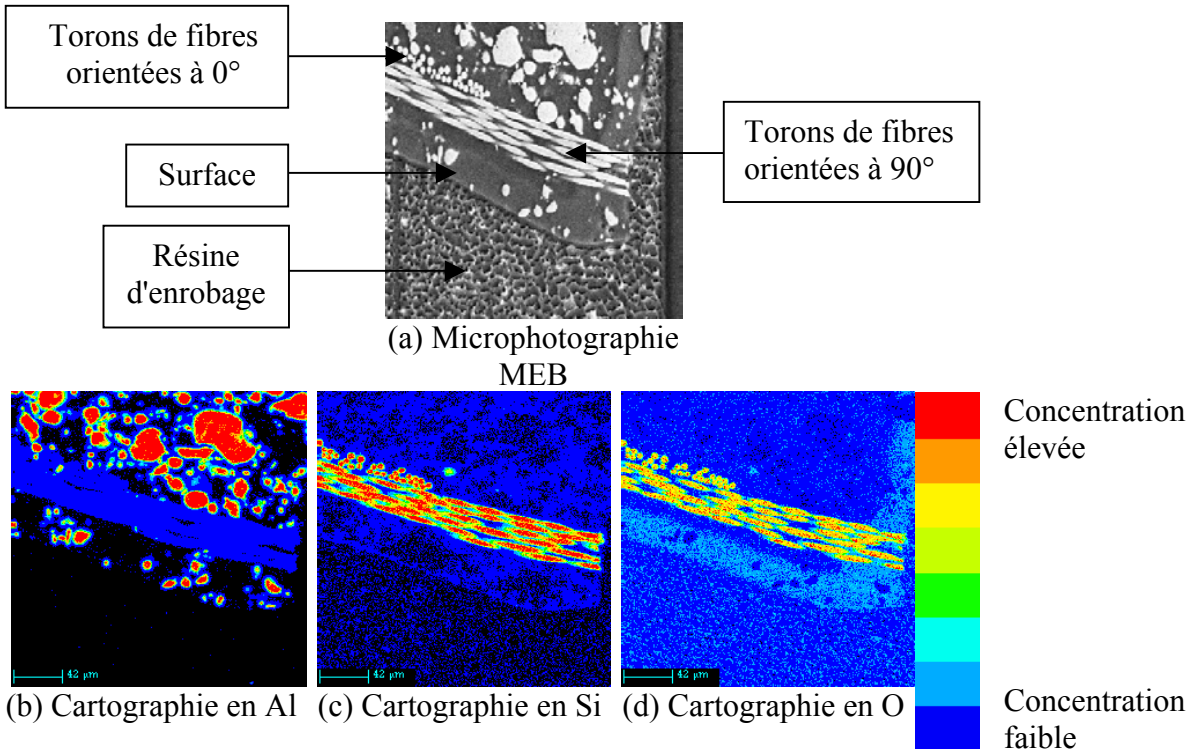


Figure A.14. : Photo MEB au grossissement x1000 d'un échantillon d'adhésif supporté



(a) Microphotographie MEB

(b) Cartographie en Al (c) Cartographie en Si (d) Cartographie en O

Figure A.15. : Microphotographie (a) et des cartographies X (b-d) d'une même zone d'un échantillon supporté

La microphotographie (a) et la cartographie en oxygène (d) permettent de visualiser une zone dégradée en surface de l'échantillon caractérisée, entre autre, par un enrichissement en oxygène. Ces phénomènes, observés après vieillissement thermique, seront décrits en détails dans la partie B.

Observations I.R.

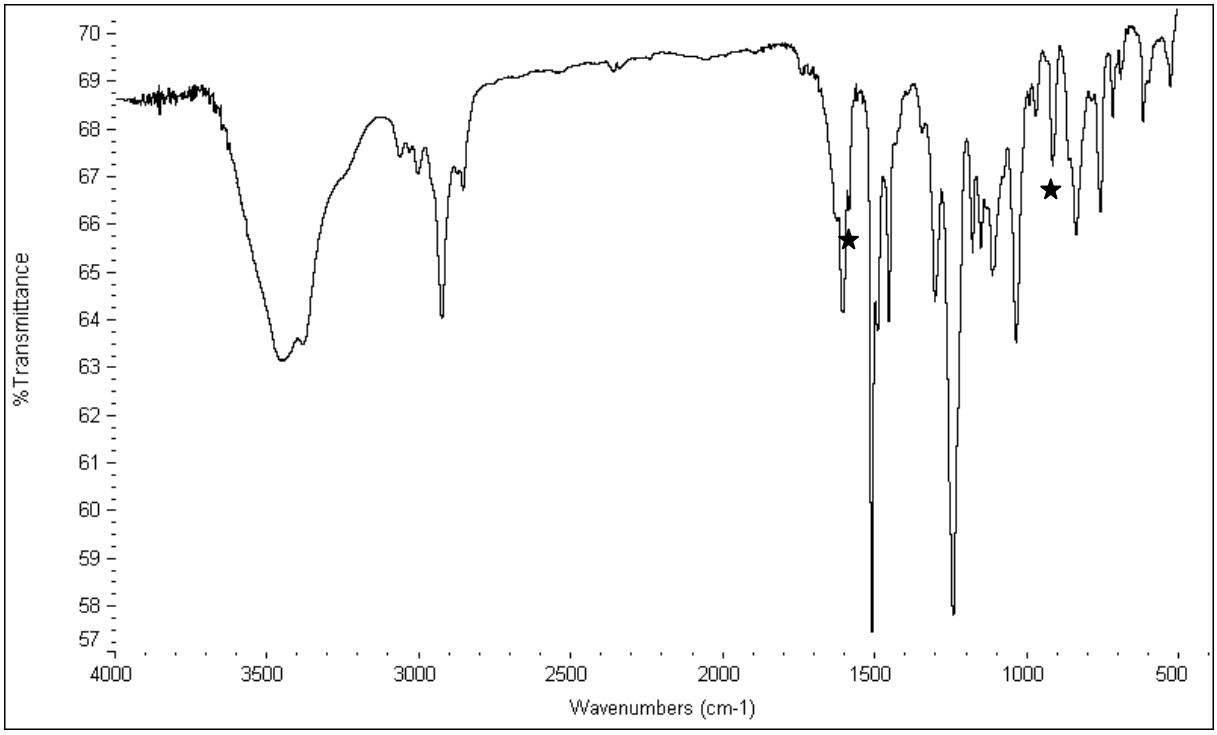


Figure A.16. : Spectre I.R. de l'adhésif non polymérisé.

Le spectre IR de la résine non réticulée est représenté sur la Figure A.16. L'attribution de la majorité des bandes est regroupée dans le Tableau A.7. Notons les bandes vers 2900 cm^{-1} attribuées au groupements CH_2 et CH_3 et les deux pics très intenses à 1240 et 1510 cm^{-1} attribués aux cycles aromatiques de la TGMDA et de la DDS. Il est intéressant de noter que la réticulation modifie très faiblement la structure chimique puisque le spectre de l'adhésif réticulé (non représenté) est quasi superposable à celui obtenu avant cuisson. En fait, seules deux bandes, matérialisées par une étoile sur le spectre de la Figure A.16., disparaissent après réticulation, l'épaulement à 1585 et la bande à 915 cm^{-1}. La disparition de ces bandes est aisément explicable puisqu'elles correspondent respectivement aux amines secondaires et aux cycles oxirannes qui sont "consommés" pendant la polymérisation. Le tableau suivant regroupe les différentes bandes infrarouges observées sur les spectres de l'adhésif non réticulé et réticulé.

Bande (cm^{-1})	**Attributions**
3060	ν CH aromatique
3030	ν CH aromatique
2923	ν CH de CH_3
2880	ν CH de CH_2
1735	ν C=O de cétone de dégradation
1670	ν C=O d'amide de dégradation
1650	ν C=O de cétone ϕ-CO-ϕ de dégradation
1600	ν C=C para substitué
1585 ★	δ NH d'une amine secondaire
1510	ν C=C para substitué
1492	ν C=C aromatique
1452	δ CH_2 groupement aliphatique
1350	ν CH alcool secondaire aliphatique
1300	ν CH_2 du méthylène central de la TGMDA
1240	ν CH aromatique
1150	ν S de SO_2
1105	ν ϕH et ν CO d'un alcool secondaire
1032	δ CH aromatique
1000	δ CH aromatique
915 ★	δ cycle époxyde
831	aromatique para substitué de la TGMDA (et de la DDS)

Tableau A.7. : Attributions des bandes I.R.

IV. Transitions de l'adhésif

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement thermomécanique de l'adhésif réticulé, et plus particulièrement aux différents phénomènes de transitions intervenant avec la température. Nous avons donc étudié, par pendule de torsion à 1 Hz, l'évolution de la tangente de l'angle de perte avec la température (Figure A.17.). Nous mettons ainsi en évidence l'existence de trois transitions dans l'intervalle de –100 à 300°C. Ces transitions sont appelées respectivement β, ω et α dans l'ordre croissant des températures.

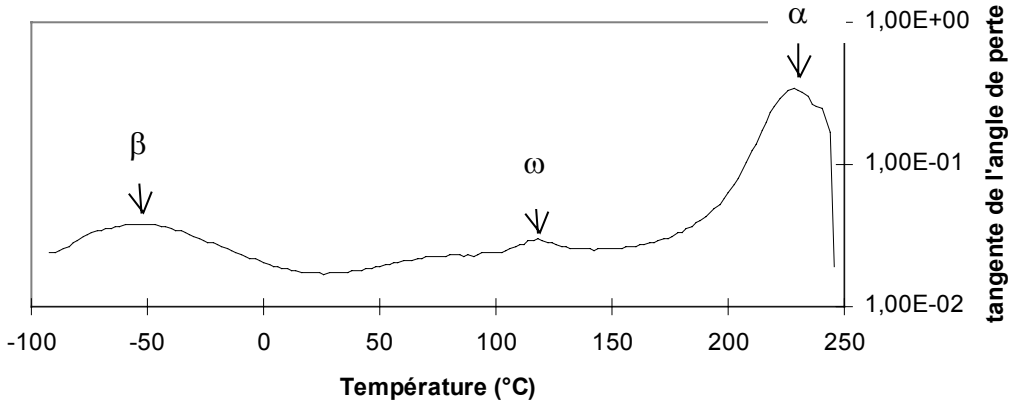


Figure A.17. : Evolution de la tangente de l'angle de perte avec la température par pendule de torsion à la fréquence de 1 Hz

La transition β est centrée vers –55°C, elle est généralement attribuée, d'après la littérature, aux mouvements des groupements hydroxyéther.

L'attribution de la transition ω, vers 120°C, est plus délicate. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, plusieurs explications sont proposées dans la littérature. Certains auteurs incriminent, en effet, la présence d'eau dans le réseau ou des segments moléculaires non réagis tandis que d'autres évoquent des inhomogénéités de réticulation du réseau avec des nodules hautement réticulés dans une matrice de moindre degré de réticulation. Nous avons réalisé différentes expériences afin d'essayer de comprendre l'origine de ce phénomène de relaxation :

- Dans un premier temps, nous avons étudié l'importance de la présence ou non d'**eau** dans le réseau sur cette transition. Différents échantillons d'EA 9689 issus de la même plaque, et ayant donc subit le même traitement thermique, ont été, soit immergés dans de l'eau à 90°C, soit séchés en étuve à 90 °C, soit pour les derniers, analysés en l'état. Une étude par DMTA a mis en évidence le peu (voire l'absence) d'effet de la présence ou non d'eau sur la transition ω. En fait, seul un élargissement du pic est observé avec les échantillons immergés. Notons que les échantillons immergés présente un début de dédoublement du pic de transition vitreuse. Ce phénomène, déjà observé, s'expliquerait par la présence au sein du réseau de deux types de régions, des régions gorgées d'eau responsables du pic α à la plus faible température et des régions séchées au cours de l'essai qui présentent un pic à plus haute température [Zanni-Deffarges, 1994]. **Cette observation rend peu probable l'hypothèse de Wang et Ploehn qui envisagent la transition ω comme la transition vitreuse du réseau plastifié par l'eau [Wang, 1996].**
- Dans un second temps, nous avons étudié l'influence possible des **segments moléculaires non réagis** sur la transition ω. Pour cela, des échantillons d'adhésifs ont été post-cuits plusieurs heures à températures élevées, typiquement trois heures à 200°C, afin d'obtenir un degré de réticulation moyen du réseau plus important et donc une baisse du nombre de segments n'ayant pas réagis. Après analyse de ces échantillons par DMTA, nous n'avons pas observé de diminution de l'importance du pic ω. L'origine de cette transition ne semble donc pas être non plus la présence de molécules non liées au réseau. La même conclusion est obtenue par Mikolajczak et al. [Mikolajczak, 1987].

- Nous avons ensuite fait varier les vitesses de montée en température lors de la réticulation, espérant ainsi obtenir des structures du réseau tridimensionnel très **inhomogènes** (montée en température rapide) ou relativement homogènes (montée lente). Les échantillons ainsi obtenus ont été testés au pendule de torsion. Nous pensions obtenir une transition ω d'intensité très importante sur le matériau supposé inhomogène et, au contraire, une baisse de l'importance du pic de tan(δ) pour les échantillons réticulés lentement. Les résultats sont peu convaincants puisqu'une seule éprouvette supposée "très inhomogène" sur une dizaine nous a donné une transition ω d'intensité remarquable.

Aucune des hypothèse formulées dans la littérature ne semble donc convaincante dans notre cas. Une autre hypothèse envisageable est que cette transition soit la relaxation vitreuse du réseau formé par réticulation du pré-polymère 2 (non identifié) avec le couple de durcisseurs DDA/DDS.

Le dernier pic, α, vers 220°C, est dû à la **transition vitreuse**, c'est à dire au passage du polymère amorphe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux.

Il faut noter que lors de la même expérience réalisée sous azote, nous avons obtenu les mêmes transitions ce qui semble indiquer que, au cours de l'essai, l'effet de l'oxygène est négligeable.

Energie d'activation des transitions

En admettant la validité d'une relation de type Arrhenius, nous avons calculé les énergies d'activation associées aux trois transitions β, ω et α pour les deux versions de l'adhésif, S et NS. Cette détermination des énergies d'activation a été effectuée en mesurant par pendule de torsion la valeur de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour trois fréquences différentes (0.01, 0.1 et 1 Hz) sur un même échantillon. Nous obtenons les mêmes résultats par DMTA en utilisant cinq fréquences différentes et trois échantillons par fréquence. La relation utilisée est :

$$f = f_o \exp.(-E/RT_m) \qquad \text{Equation (A.8.)}$$

où T_m représente la température du maximum de tan(δ) obtenue pour la fréquence f. Le Tableau A.8. regroupe les caractéristiques des trois phénomènes de relaxation moléculaire obtenus avec l'adhésif EA 9689 dans l'intervalle de température de –100 à 300°C.

	T_β (°C à 1 Hz)	T_ω (°C à 1 Hz)	T_α (°C à 1 Hz)	E_β (kJ/mole)	E_ω (kJ/mole)	E_α (kJ/mole)
Adhésif **non supporté**	-59	120	220	45	616	615
Adhésif **supporté**	-50	120	220	42	619	596

Tableau A.8. : Caractéristiques des trois phénomènes de relaxation

Il faut noter que les énergies d'activation obtenues (environ 43 kJ/mole pour β et environ 600 kJ/mole pour T_g) sont en accord avec les résultats de Gérard et al. [Gérard, 1992] qui ont obtenu des valeurs comprises entre 40 et 60 kJ/mole pour la transition β et entre 400 et 1000 kJ/mole pour la transition vitreuse.

Conclusions

Dans cette partie, nous avons présenté brièvement les connaissances actuelles dans les domaines de l'adhésion et des adhésifs, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude. Les méthodes et protocoles de préparation des éprouvettes massiques et des assemblages collés ont été étudiés car, rappelons le, leur maîtrise constitue une condition indispensable à la reproductibilité de nos résultats. Nous avons ainsi déterminé le cycle de réticulation optimal ou encore l'influence du traitement de surface des substrats sur la résistance mécanique des assemblages collés. Nous avons également caractérisé l'adhésif EA 9689 avant et après réticulation. Nous avons ainsi montré que cette résine semblait contenir deux pré-polymères époxydes, dont un est la TGMDA, et un couple de durcisseurs, la DDA et la DDS. De même, les compositions massiques des deux versions de l'adhésif ont été déterminées.

Dans la gamme de température de –100 à 300°C, l'EA 9689 présente trois transitions moléculaires. L'origine de la seconde transition sous-vitreuse, ou transition ω, vers 120°C, n'a pas pu être déterminée. Il existe, dans la littérature, plusieurs hypothèses sur l'origine de cette transition mais aucune ne s'est avérée satisfaisante dans notre cas. La transition vitreuse, ou transition α, se situe à environ 230°C.

Partie B.
Dégradation Thermique

Chap. 4. Dégradation thermique : bibliographie……..43
Chap. 5. Résultats expérimentaux : dégradation de l'adhésif…..…55
Chap. 6. Dégradation thermique des durcisseurs seuls……85
Chap. 7. Effet du vieillissement thermique sur la T_g……...…91

Dans la partie précédente, nous avons montré qu'une température de réticulation, ou de post-cuisson, élevée pouvait conduire à la dégradation thermique de l'adhésif. Etant donné l'importance potentielle de ce phénomène sur le comportement en service des assemblages, nous nous proposons maintenant de l'étudier en détails. Le but de cette partie est la détermination de la nature des mécanismes de dégradation thermique et de leurs effets sur la température de transition vitreuse. Nous nous intéresserons aussi à l'influence de l'oxygène sur ces mécanismes de dégradation thermique et nous étudierons la faisabilité de prédictions de durée de vie de l'adhésif. Pour cela, nous nous proposons de commencer cette partie par une étude bibliographique sur la dégradation thermique avant de déterminer, dans le chapitre 5, la nature des mécanismes de dégradation de l'adhésif. Afin d'obtenir un maximum d'informations, cette étude sera réalisée en utilisant des conditions dynamiques, c'est à dire avec une température croissante jusqu'à 700°C, et des conditions isothermes, c'est à dire à température constante. Dans ce chapitre, 5, nous nous intéresserons aussi aux prédictions de durée de vie. Nous analyserons les résultats de thermogravimétrie et tenterons d'expliquer les processus intervenant en surface des échantillons au cours de la dégradation. Afin de vérifier certaines des hypothèses postulées, le chapitre 6 sera consacré au comportement thermique des durcisseurs seuls, avant d'aborder, dans le chapitre 7, les effets du vieillissement sur les propriétés de l'adhésif. Nous conclurons ensuite cette partie sur la dégradation thermique. Mais intéressons nous, dans un premier temps, aux études déjà réalisées sur le vieillissement thermique.

Chapitre 4. Dégradation thermique : bibliographie

Nous décrirons, dans un premier temps, les effets possibles de la dégradation thermique sur un polymère en précisant la nature des mécanismes mis en jeu ainsi que l'influence de l'oxygène sur ces mécanismes. Nous nous intéresserons ensuite aux prédictions de durée de vie réalisées dans la littérature.

I. Effets et mécanismes de la dégradation thermique

I.1. Effets de la dégradation thermique

Comme nous l'avons vu précédemment, un adhésif subit des phénomènes de dégradation thermique lorsqu'il est porté à température élevée. Cette dégradation est un **vieillissement chimique** qui s'accompagne de modifications structurales irréversibles du réseau macromoléculaire (par opposition au vieillissement physique, majoritairement réversible). Les effets de la dégradation thermique sont nombreux et varient fortement en fonction du polymère et des conditions de vieillissement considérées [Turi, 1997]. Selon l'environnement gazeux considéré, il faudra tenir compte de la dégradation par **thermolyse**, processus purement thermique et, en présence d'oxygène, de la **thermo-oxydation**, qui implique les effets combinés de la température et de l'oxydation. Les effets potentiels de la dégradation thermique sont :

- **L'oxydation surfacique** du polymère

Ce phénomène de thermo-oxydation s'accompagne généralement d'un changement de couleur en surface du polymère [Tsotsis, 1995]. Il s'explique par la diffusion de l'oxygène de l'air au sein du polymère suivi par des réactions d'oxydation qui conduisent à la formation d'une couche oxydée en surface (Thin Oxidized Layer, TOL) [Hilaire, 1991; Nelson, 1983; Piccirelli, 2000]. Les travaux de Verdu, sur lesquels nous reviendrons, permettent d'estimer l'épaisseur de la TOL en considérant les vitesses respectives de diffusion de l'oxygène au sein du polymère et de consommation de cet oxygène par des réactions d'oxydation. Cette épaisseur est généralement une fonction décroissante de la température, mais l'observation inverse peut être réalisée si l'énergie d'activation des réactions d'oxydation est inférieure à l'énergie d'activation de diffusion [Audouin, 1994]. Il est évident que ce processus d'oxydation n'a pas lieu lors de vieillissement sous atmosphère inerte.

- **Scissions de chaînes & réticulation**

Verdu distingue quatre familles de processus pouvant avoir lieu lors du vieillissement thermique sous atmosphère inerte, à savoir les **coupures statistiques** de chaînes, qui interviennent aléatoirement le long du réseau, la **dépolymérisation**, c'est à dire la reformation des unités structurales initiales, la **réticulation** et les **réactions au niveau des groupements latéraux** [Verdu, 1992]. D'après Van Krevelen, les effets les plus importants de la dégradation thermique sont la dépolymérisation et les coupures statistiques de chaînes [Van Krevelen, 1990]. De même, différents auteurs mettent en évidence la fragilité des nœuds de réticulation et donc l'importance du mécanisme de dépolymérisation [Hilaire, 1991; Patterson-Jones, 1968]. Les avis divergent sur l'importance relative à accorder aux mécanismes purement thermiques de **thermolyse**. Pour Marais et al., ces phénomènes sont négligeables pour des températures inférieures à T_g alors qu'au contraire, d'autres auteurs observent d'importantes scissions de chaînes après vieillissement sous azote à des températures modérées [Dyakonov, 1996; Marais, 1998; Pogany, 1969]. Pour Pogany, la dégradation thermique est même plus sévère sous atmosphère inerte qu'elle ne l'est sous air

puisque l'effet néfaste des coupures de chaînes n'est même pas partiellement compensé par la re-réticulation qu'il observe après vieillissement en présence d'oxygène. En effet, le vieillissement thermique peut conduire à la formation de **radicaux libres** susceptibles de se recombiner et donc d'augmenter le degré de réticulation du réseau [Patterson-Jones, 1975]. De nombreux auteurs pensent que ces recombinaisons couplées avec des **réarrangements moléculaires** aboutissent à la formation d'un résidu chimique thermiquement plus stable [Patterson-Jones, 1975; Rose, 1993 et 1995]. Selon eux, ce résidu aurait une structure chimique complexe, fortement insaturée et cyclique. Dans le cas de résine TGMDA/DDA et TGMDA/DDS, Rose postule une condensation des structures poly-aromatiques par carbonisation radicalaire [Rose, 1995]. Au contraire des résultats de Pogany, Tudgey observe, lors de l'étude du comportement d'une résine époxyde, une diminution de la température de transition vitreuse après vieillissement sous air et une augmentation après vieillissement sous azote [Tudgey, 1998]. Ces deux études, aux résultats à priori opposés, mettent en évidence la **complexité du rôle de l'oxygène** lors du vieillissement thermique qui aura, selon les composés et les conditions, soit un effet bénéfique, en permettant une sur-réticulation radicalaire, soit un effet dégradant par oxydation. Ces deux effets peuvent même être simultanés comme le prouvent les résultats de Lazzari et Chiantore sur des résines acryliques qui observent une perte de masse consécutive à des scissions de chaînes et, dans le même temps, une réticulation du réseau [Lazzari, 2000].

Perte de masse

Verdu note que la majorité des processus de dégradation s'accompagne de dégagement gazeux et qu'il est donc possible d'utiliser des critères gravimétriques (vitesse de perte de poids due à l'émission de volatils) pour réaliser un classement des stabilités. Au contraire, Dyakonov et al. concluent que, si les produits de dégradation formés sont non volatils, il peut se produire de nombreuses coupures de chaînes sans pour autant observer une importante perte de masse [Dyakonov, 1996]. Cette opinion est partagée par Hilaire qui rappelle qu'il existe de nombreux mécanismes de dégradation qui, par scissions de chaînes sans production de volatils, conduisent à une baisse des propriétés mécaniques sans pour autant s'accompagner d'une perte de masse [Hilaire, 1991]. Pour lui, les produits de dégradation seront, soit volatils, soit dissous dans la matrice et éliminés lentement par diffusion. Pour ces auteurs, il est donc délicat de tirer des conclusions sur les mécanismes de thermodégradation seulement à partir de données gravimétriques [Dyakonov, 1996; Hilaire, 1991; Tsotsis, 1995]. Néanmoins, la majorité des études de la littérature utilisent les techniques gravimétriques afin d'expliquer les mécanismes de vieillissement thermique [Bowles, 1986 et 1992; Budrugeac, 2000; Dyakonov, 1996; Tsotsis, 1995]. Les auteurs comparent la stabilité thermique, soit de différents polymères, soit du même produit sous différentes conditions. Ainsi Dyakonov et al. comparent les énergies d'activation obtenues avec différents époxydes à base de DGEBA afin de déterminer les facteurs déterminants de la stabilité thermique. Rao et Rao déterminent une corrélation entre l'énergie d'activation de dégradation et la microstructure chimique d'une famille de thermoplastiques [Rao, 1999]. Rose compare la stabilité thermique de réseaux TGMDA/DDA et TGMDA/DDS et obtient des énergies d'activation respectives de 124 ± 3 et 128 ± 3 kJ/mole, elle conclue donc aux mêmes mécanismes de dégradation thermique quel que soit le système étudié [Rose, 1995]. Marais et al. expliquent l'évolution de masse au cours du vieillissement thermique sous air d'une résine bismaléimide en décomposant la dégradation thermique en trois stades [Marais, 1998], une perte de masse initiale et rapide causée par le départ des produits volatils dont l'eau, suivi d'une prise de poids par diffusion de l'oxygène au sein du polymère, cet oxygène pouvant, soit se lier chimiquement au réseau, soit être piégé dans le volume. Enfin, une perte de masse par rupture des chaînes et départ des produits de dégradation volatils ainsi formés.

Tudgey explique la prise de poids initiale par une oxydation des atomes d'hydrogène tertiaire en fonction hydroxyle [Tudgey, 1998].

Influence sur les propriétés mécaniques

Les scissions de chaînes s'accompagnent généralement de pertes de masse mais aussi d'importantes chutes du degré de réticulation, du module caoutchoutique (E_c) et de la T_g [Patterson-Jones, 1975; Pogany, 1969]. Différentes études à caractère mécanique cherchent à "quantifier" la dégradation thermique en suivant les propriétés de l'adhésif au cours du vieillissement. Citons, par exemple, Pogany, qui suit l'évolution de la T_g et du module caoutchoutique de résines époxydes par pendule de torsion, ou encore Tsotsis qui suit l'évolution des propriétés en compression de composites à base époxyde [Tsotsis, 1995]. Néanmoins, certains auteurs estiment que la mesure de la T_g n'est pas un bon indicateur de la dégradation thermique car elle ne donne accès qu'au "taux relatif de scissions de chaînes" qui prend en compte non seulement les scissions de chaînes par dégradation mais aussi les recombinaisons [Patterson-Jones, 1975; Tsotsis, 1999]. La recombinaison peut même faire croître initialement certaines propriétés (E_c, T_g ,…) du polymère [Tsotsis, 1999]. Enfin, au cours du vieillissement, de nombreux phénomènes sont susceptibles d'avoir lieu qui vont modifier les propriétés mécaniques dans un sens ou dans un autre; ainsi, Hilaire observe une augmentation de la T_g au cours du vieillissement thermique d'une résine poly-imide et l'attribue à la post-réticulation et à l'élimination des structures les plus souples du réseau [Hilaire, 1991].

Comme nous venons de le voir, les effets de la dégradation sont très complexes et majoritairement néfastes, c'est pourquoi de nombreuses études ont été menées pour déterminer les facteurs influençant la stabilité en température.

I.2. Facteurs influençant la stabilité thermique

Le facteur primordial influençant la stabilité thermique d'un polymère est sa nature chimique. Néanmoins, d'autres facteurs peuvent entrer en compte telles la géométrie des échantillons ou la présence de fibres dans le cas des composites.

Nature chimique du polymère

Pour Patterson-Jones, Smith et Dyakonov et al., la stabilité thermique d'une résine dépend essentiellement des natures chimiques du pré-polymère et du durcisseur [Dyakonov, 1996; Patterson-Jones, 1968]. Ils observent ainsi que les polymères à base de résine Novolac sont plus résistants que ceux à base de DGEBA et que les réseaux réticulés par un durcisseur anhydride semblent plus stables que ceux réticulés par une amine. De même, Rao et Rao établissent une corrélation entre l'énergie d'activation de dégradation et la structure chimique d'une famille de poly-éther sulfones [Rao, 1999]. Dyakonov et al. notent que pour une composition chimique donnée, le réseau le plus stable thermiquement sera le plus réticulé. Enfin, ils notent que le polymère présentant la plus haute valeur de T_g ne sera pas nécessairement le plus stable thermiquement.

Géométrie des échantillons et renforts

Différentes études mettent en évidence l'importance de la "surface exposée" lors des processus de dégradation thermique en notant par exemple une perte de masse relative plus conséquente des échantillons de petite taille par rapport à ceux de plus grande taille [Bowles, 1986; Nelson, 1983; Piccirelli, 2000].

De même, de nombreux travaux menés par Bowles [cf., par exemple, Bowles, 1986 et 1992] mettent en évidence la différence de comportement vis à vis de la dégradation thermique d'un composite renforcé par des fibres d'une part et de la résine de la matrice d'autre part. Il attribue la différence de comportement à l'interface fibre/matrice qui constitue un chemin de diffusion privilégié pour l'oxygène, mais aussi pour le départ des produits de dégradation. La séparation de l'interface est expliquée par la fragilité des liaisons fibre/matrice et par des contraintes thermiques dues aux coefficients de dilatation différents. De plus, il observe une énergie d'activation de dégradation thermique du composite différente de celle de la résine pure et en conclue que les mécanismes prédominant sont vraisemblablement différents. Pour Bowles, le composite le plus stable thermiquement sera obtenu non pas avec la fibre la plus stable, mais avec la fibre développant les liaisons les plus fortes à l'interface fibre/matrice.

I.3. Détermination des paramètres cinétiques

La détermination des paramètres cinétiques, et principalement de l'énergie d'activation de la dégradation thermique, à partir de données gravimétriques en conditions dynamiques ou isothermes s'appuie sur différents modèles. Parmi ces modèles, citons ceux remarquables de Kissinger [Kissinger, 1957], de Flynn, Wall et Ozawa [Flynn, 1966; Ozawa, 1965], la méthode isotherme et la méthode des paramètres cinétiques invariants (Invariant Kinetic Parameter, IKP) que nous avons utilisés car ils permettent de réaliser les calculs des paramètres cinétiques sans faire la moindre hypothèse sur la forme mathématique de la fonction d'avancement. Le modèle IKP ne nécessite pas d'hypothèse sur la nature de la fonction cinétique d'avancement, mais s'avère très lourd mathématiquement puisqu'il utilise 17 fonctions cinétiques possibles! Nous avons, néanmoins, décidé d'utiliser ce modèle car, non seulement il permet d'obtenir une énergie d'activation qualifiée d'*invariante*, et donc indépendante des conditions d'expérience, au contraire des autres modèles qui fournissent des paramètres qu'il faudrait qualifier *d'apparents,* mais aussi, et surtout, car il s'agit du modèle utilisé par Rose pour caractériser la dégradation thermique de résines modèles TGMDA/DDA et TGMDA/DDS [Rose, 1995 et 1996]. Tous ces modèles considèrent la réaction chimique :

$$A_{(solide)} \longrightarrow B_{(solide)} + C_{(gaz)}$$

qui est caractérisée par un degré d'avancement α. Ils supposent que la vitesse de réaction, $d\alpha/dt$ est une fonction, f, de l'avancement α, donc :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \qquad \text{Equation (B.1.)}$$

où k est une constante de vitesse, à une température donnée. Cette constante de vitesse suit une loi de variation avec la température de type Arrhenius, soit :

$$k = A\exp(\frac{-E}{RT}) \qquad \text{Equation (B.2.)}$$

où A et E représentent respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation. Dans le cas d'une vitesse de chauffe, β, c'est à dire $dT/dt=\beta$, la combinaison des Equations (B.1.) et (B.2.) donne l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\exp(\frac{-E}{RT})dT \qquad \text{Equation (B.3.)}$$

Considérons maintenant les modèles spécifiques utilisés au cours de notre étude.

Méthode de Kissinger

Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle, au cours de la montée en température, la vitesse de réaction passe par un maximum avant de décroître quand l'ensemble du réactif est consommé. L'Equation (B.3.) est dérivée, $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est rendu égal à zéro, ce qui correspond au maximum de la vitesse de réaction, puis l'expression obtenue est réarrangée pour obtenir :

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \frac{-E}{RT_m} + \ln[\, - f'(\alpha_m)\frac{AR}{E}\,] \qquad \text{Equation (B.4.)}$$

avec T_m la température pour laquelle la vitesse est maximale et f'(α_m) la dérivée de f par rapport à α en α_m. L'obtention de cette équation suppose que la quantité (2RT/E) soit négligeable devant 1. L'évolution de ln $\frac{\beta}{T_m^2}$ en fonction de $\frac{1}{T_m}$ est donc linéaire avec une pente de $\frac{-E}{R}$. L'avantage évident de cette méthode est sa simplicité puisqu'elle ne nécessite aucune connaissance, ni même hypothèse sur la fonction cinétique d'avancement. Notons d'ailleurs que la méthode de Kissinger est la méthode préconisée par "The American Society for Testing and Materials" (ASTM).

Les deux autres méthodes utilisées pour déterminer l'énergie d'activation sont des méthodes dites intégrales.

Méthode de Flynn, Wall et Ozawa

Cette méthode, mise au point par Flynn et Wall [Flynn, 1966] et indépendamment par Ozawa [Ozawa, 1965], utilise l'intégration de l'Equation (B.3.) par la méthode de Coats et Redfern [Coats, 1964], ce qui permet d'obtenir, pour une vitesse donnée :

$$\log(\frac{g(\alpha_i)}{T_i^2}) = \log(\frac{AR}{\beta E}) - \frac{E}{2.3RT_i} \qquad \text{Equation (B.5.)}$$

avec $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha'}{f(\alpha')}$ une forme intégrale de la fonction cinétique d'avancement.

L' indice i représente le $i^{ième}$ point de la courbe α=f(T) discrétisée. Une approximation linéaire de cette équation nous donne :

$$\log\beta = \log[\frac{AE}{g(\alpha)R}] - 2.315 - 0.457\frac{E}{RT} \qquad \text{Equation (B.6.)}$$

avec T la température à laquelle la valeur de g(α), et donc le taux de conversion α, est atteinte lorsque l'expérience est menée à la vitesse de chauffe β. La linéarisation de l'équation n'est

valable que si (E/RT) est supérieur à 20. A cette condition, cette méthode permet de déterminer l'énergie d'activation à partir d'un graphe $\log\beta = f(1/T)$ pour chaque valeur de α, la pente d'un tel graphe valant $-0.457\frac{E}{R}$.

Méthode IKP

Cette méthode des **paramètres cinétiques invariants** (Invariant Kinetic Parameters) ne fait pas, a priori, d'hypothèse sur la nature de la fonction cinétique d'avancement, mais en utilise 17 différentes! Elle modélise l'évolution du coefficient d'avancement, α, avec la température par les différentes fonctions cinétiques proposées, ce qui permet d'obtenir 17 couples (E, A) par vitesse de chauffe, avec E, l'énergie d'activation et A, le facteur pré-exponentiel. Ces 17 couples (E, A) permettent de calculer les paramètres cinétiques invariants. De plus, cette méthode permet de déterminer la fonction cinétique de dégradation la plus probable parmi les 17 utilisées. La liste des fonctions, le mode opératoire détaillé et l'application de cette méthode au cas de l'EA 9689 sont regroupés dans l'Annexe I.

Pour analyser les données expérimentales obtenues en conditions isothermes, nous avons utilisé le modèle suivant.

Méthode isotherme

En combinant et en réarrangeant les Equations (B.1.) et (B.2.), nous obtenons la relation suivante :

$$\ln(t) = \ln[\frac{g(\alpha)}{A}] + \frac{E}{RT} \qquad \text{Equation (B.7.)}$$

avec t, le temps de vieillissement nécessaire à la température T pour obtenir le taux de conversion α. L'Equation (B.7.) permet de déterminer l'énergie d'activation, E, en traçant l'évolution de ln(t) en fonction de 1/T pour un α donné, et donc pour un $g(\alpha)$ donné, et ceci sans faire d'hypothèse sur la nature de la fonction cinétique de dégradation g.

Après avoir rappelé les facteurs influençant la stabilité thermique, ses effets potentiels et les différentes méthodes permettant de calculer les paramètres cinétiques, intéressons nous maintenant aux mécanismes chimiques de dégradation.

I.4. Mécanismes et aspects chimiques

De nombreuses études ont été menées dans le but de déterminer la nature des mécanismes chimiques de dégradation thermique. La plupart de ces études sont relatives à la DGEBA mais quelques unes s'intéressent au comportement de la TGMDA [Grayson, 1984; Luoma, 1986; Rose, 1995]. Il ressort de ces études que le produit majoritaire de dégradation est **l'eau** par des mécanismes de **déshydratation**. Il peut s'agir, soit d'une réaction intramoléculaire selon le mécanisme suivant :

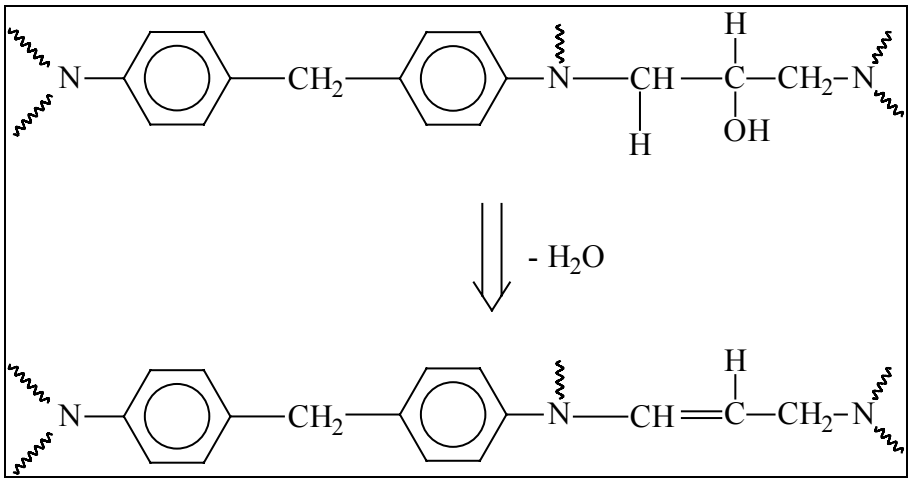


Figure B.1. : Schéma du mécanisme réactionnel de la déshydratation intramoléculaire

soit, d'une réaction intermoléculaire avec condensation de deux fonctions alcools pour former une liaison éther (-O-) avec élimination d'eau.

Pour Grayson et Wolf, le produit de décomposition majoritaire de la résine TGMDA/DDS à des températures inférieures à 215°C est l'acroléine ou propenal (CH_2CHCHO) [Grayson, 1984]. Ils ont détecté d'autres aldéhydes mais ils pensent qu'ils sont formés pendant la réticulation et ne sont donc pas des produits de dégradation. Ils attribuent la formation de l'acroléine à la décomposition thermique d'espèces cycliques obtenues par polymérisation de la TGMDA sur elle même. Tudgey a observé une variation du spectre IR d'une résine TGMDA/DDS vieillie à 150°C. Il y a apparition/renforcement des bandes dues aux groupements carbonyles. Comme cette oxydation semble se faire sans scission de chaînes (T_g constante), il en conclut qu'il y a majoritairement formation d'une amide (1670 cm^{-1}) à partir du groupement méthyle adjacent à l'azote et formation d'une cétone (1720 cm^{-1}) par déshydrogénation de l'hydroxyméthyle (cf. Figure B.2.) [Tudgey, 1998].

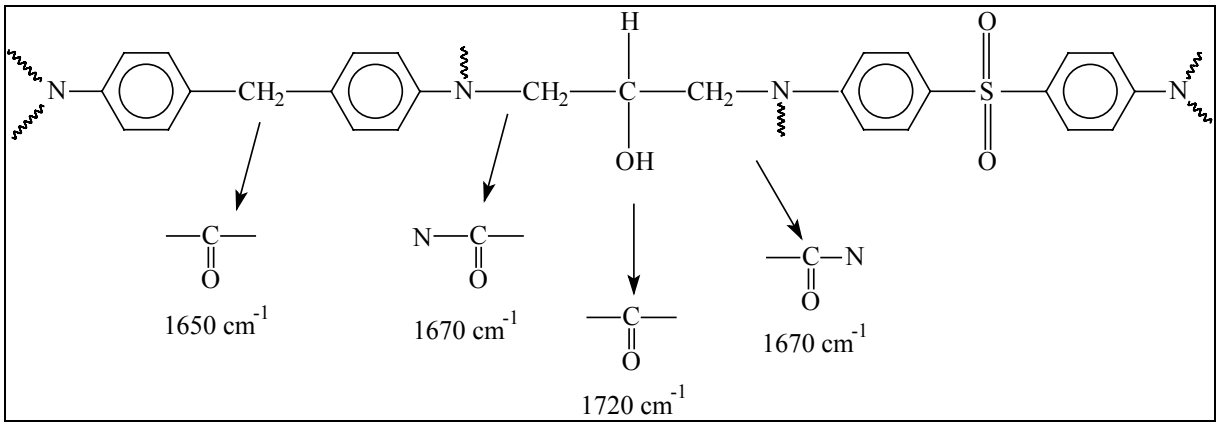


Figure B.2. : Effets possibles de l'oxydation sur le réseau TGMDA/DDS [Tudgey, 1998]

De même, l'oxydation en cétone (1650 cm^{-1}) du groupement méthyle portant les deux phényles semblent participer activement au spectre obtenu après vieillissement.

Rose et al. ont montré que la dégradation thermique de la résine TGMDA/DDS à des températures supérieures à 310°C conduit à la formation de SO_2 et s'accompagne de réactions de déshydrogénation [Rose, 1993]. Enfin, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, certains auteurs pensent que lors de la dégradation thermique, il se produit des phénomènes de réarrangements moléculaires qui conduisent à la formation d'une structure chimique plus stable thermiquement [Patterson-Jones, 1975; Rose, 1993 et 1995].

Dégradation de la DDA

Différents auteurs ont étudié le comportement thermique des constituants des résines pris séparément afin d'essayer, par la suite, de relier ces observations au comportement global du matériau réticulé. Notons, par exemple, les travaux de Stoner et Brill sur la thermodégradation de la DDA sous atmosphère inerte [Stoner, 1991]. Ils observent la formation de mélamine selon le schéma réactionnel suivant :

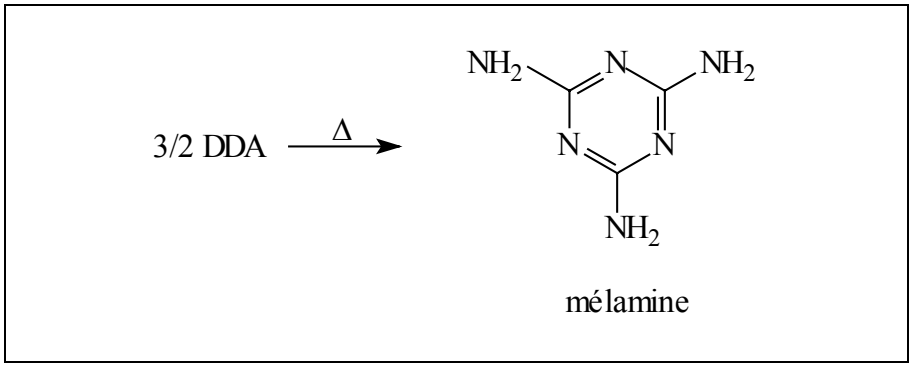


Figure B.3. : Schéma réactionnel de formation de la mélamine

En absence d'oxygène, la mélamine est thermostable jusqu'à 450°C environ. Il est intéressant de noter que, bien que cela ne soit pas prévu par le schéma réactionnel proposé, les auteurs observent un important dégagement d'ammoniac. Aux températures plus élevées, ils observent la formation du melem et du melon par les réactions chimiques décrites sur la figure suivante :

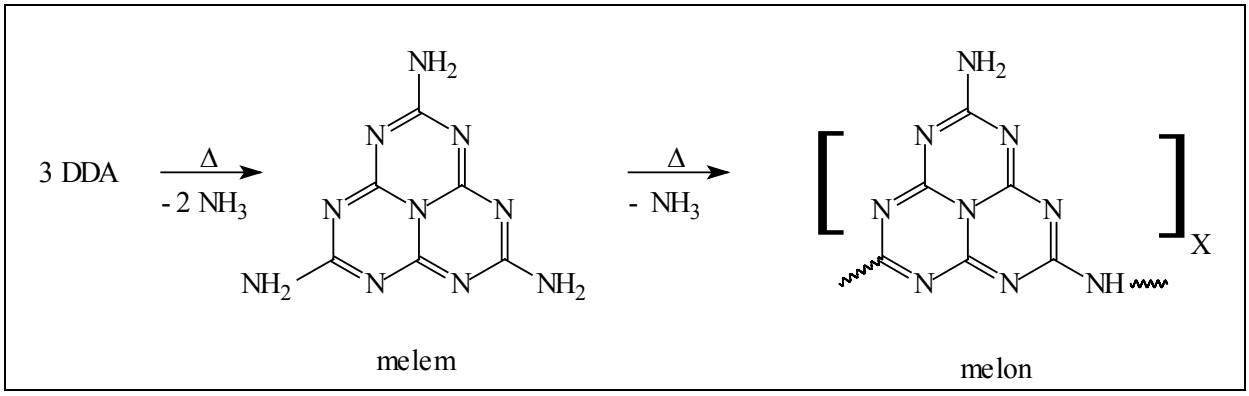


Figure B.4. : Schéma réactionnel de formation du melem et du melon

Sous atmosphère inerte, le melon est décrit comme étant stable jusqu'à 750°C.

Schéma réactionnel de thermodégradation

Enfin, citons les travaux de Verdu qui étudie la thermodégradation des polymères en s'appuyant sur le schéma réactionnel suivant [Verdu, 1992] :

Initiation :

$POOH \rightarrow 2P° + H_2O$ + volatils	k_1

Propagation :

$P° + O_2 \rightarrow PO_2°$	k_2
$PO_2° + PH \rightarrow POOH + P°$	k_3

Terminaison :

$P° + P° \rightarrow$ espèces inactives	k_4
$P° + PO_2° \rightarrow$ espèces inactives	k_5
$PO_2° + PO_2° \rightarrow O_2$ + espèces inactives	k_6

Avec X°, le radical libre de l'espèce X, et k_i, la constante de vitesse de la réaction i. La simulation numérique de ces différentes réactions permet de suivre les évolutions de concentrations des espèces chimiques (polymère intact, hydropéroxydes, radicaux libres…) et donc de modéliser l'évolution de la masse puisque le modèle prévoit le départ de produits volatils. Comme nous l'avons déjà mentionné, ce modèle permet également de prédire l'épaisseur de la couche oxydée [Audouin, 1994]. Les développements récents apportés par Colin permettent de prendre en compte plus spécifiquement les réactions de thermolyse et de déshydratation [Colin, 2000].

II. Prédictions de la durée de vie

La majorité des études réalisées sur la dégradation thermique ont pour but, soit la **prédiction de durée de vie** des composites ou des polymères, soit **l'extrapolation des propriétés** après un temps donné d'utilisation. Ainsi, par exemple, dans le cadre du projet sur le futur avion de transport civil à grande vitesse (High Speed Civil Transport, HSCT), de nombreux matériaux sont testés et doivent conserver de bonnes propriétés après une exposition de 60000 heures à des températures jusqu'à 230°C [Tsotsis, 1999]. La prédiction de la durée de vie, ou l'extrapolation des propriétés, sont réalisées grâce à des essais de **vieillissement accéléré** menés dans des conditions sévères (température, pression …) pendant des temps courts. Ces essais permettent de modéliser l'évolution des propriétés et de déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation thermique, dont l'énergie d'activation, afin d'extrapoler ces résultats pour des temps plus longs. La majorité des prévisions supposent une variation des propriétés avec la température selon une loi de type Arrhenius.

Si de nombreuses études ont réalisées le vieillissement accéléré en travaillant à haute température [cf., par exemple, Barral, 1998], plusieurs auteurs critiquent cette pratique, car pour eux, il peut y avoir changement de mécanisme avec la température et non-linéarité des phénomènes quand la température de vieillissement est proche, voire supérieure à T_g [Gillen, 1997; Lu, 2000; Tsotsis, 1999]. Ainsi, Patterson-Jones a observé une variation des produits de dégradation avec la température de vieillissement qu'il explique par des changements de mécanisme. Il pense qu'un mécanisme minoritaire à une température donnée peut devenir majoritaire à une autre température [Patterson-Jones, 1975]. Pour Audouin et al., l'extrapolation de résultats obtenus après vieillissement à une température supérieure à T_g est très délicate car ils observent une forte discontinuité possible des effets de la dégradation thermique de part et d'autre de T_g [Audouin, 1994]. Cette discontinuité peut être très importante surtout si les étapes déterminantes du processus envisagé sont gouvernées par la mobilité moléculaire. Pour palier à ces inconvénients, certains auteurs conseillent de réaliser les vieillissements accélérées, non pas à pression ambiante et haute température, mais à température modérée sous **forte pression partielle en oxygène** [Ciutacu, 1991; Tsotsis, 1999]. Gillen et al. pensent que l'utilisation de fortes pressions partielles en oxygène peut perturber la nature des mécanismes de dégradation [Gillen, 1997]. De même, ces auteurs rappellent que quelles que soient les conditions utilisées, il faut de toute façon se méfier des extrapolations, car du fait de l'emploi de modèles de variation avec des lois exponentielles, de légères erreurs sur les énergies d'activation déterminées peuvent conduire à des incertitudes importantes sur la grandeur extrapolée. De plus, ils soulignent que le vieillissement naturel peut conduire à des processus qui n'avaient pas du tout été envisagés par vieillissement accéléré tel l'érosion en surface. Enfin, pour Tsotsis, il ne faut surtout pas fonder des prédictions sur des données gravimétriques sans les coupler avec l'évolution d'une autre propriété [Tsotsis, 1995].

L'utilisation des différentes méthodes d'analyses des données thermogravimétriques permet de déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation dont, le plus important, l'énergie d'activation (E_a). Cependant, la comparaison des valeurs expérimentales avec celles de la littérature n'est pas aisée car les valeurs obtenues différent selon la méthode choisie. Pour Barral et al., il y a néanmoins, une assez bonne concordance des valeurs déterminées par les différentes méthodes à condition de comparer seulement les valeurs obtenues avec un certain type de fonction de dégradation [Barral, 1998]. Dans un article récent, Budrugeac [Budrugeac, 2000] rappelle les conditions nécessaires afin de pouvoir réaliser des prédictions de durée de vie pertinentes : un seul mécanisme doit prédominer à une température donnée et l'évolution de la propriété observée doit être directement reliée à ce mécanisme. De plus, les mécanismes aux températures étudiées doivent être identiques à ceux à température plus faible. L'énergie d'activation doit être constante sur la gamme de degré de dégradation considérée. Il a étudié les erreurs commises lors de la prédiction de durées de vie par un modèle simplifié ne comportant qu'une étape de dégradation alors même que les mécanismes réels en comportent plusieurs, il conclut que l'utilisation d'un tel modèle simplifié est possible et donne même de bons résultats, à condition de ne pas faire des prédictions à une température différente de plus de 20°C de celles étudiées [Budrugeac, 2000].

Cette étude bibliographique nous a permis de mettre en évidence la complexité des mécanismes de dégradation thermique ainsi que l'influence généralement importante de l'oxygène sur ces mécanismes. Il ressort de cette étude qu'il est préférable d'associer l'étude de l'évolution des propriétés du matériau aux techniques d'analyses gravimétriques. Fort de ces conclusions, nous allons maintenant essayer de déterminer la nature des mécanismes mis en jeu lors du vieillissement. Pour cela, nous réaliserons des vieillissements thermiques de l'adhésif EA 9689 sous différents environnements gazeux et nous suivrons l'évolution, non seulement de la masse, mais également de la température de transition vitreuse. De plus, afin de bien comprendre la nature des mécanismes, nous adopterons une approche à la fois globale et locale pour cette étude. Nous analyserons ainsi l'effet du vieillissement à l'échelle macroscopique sur la masse ou les propriétés de l'adhésif, et à l'échelle microscopique sur les concentrations locales en éléments chimiques.

Chapitre 5. Résultats expérimentaux : dégradation de l'adhésif

Afin d'essayer de comprendre la nature du processus de dégradation thermique de l'adhésif, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques en conditions dynamiques et isothermes. Nous avons aussi étudié les effets de la dégradation en surface des échantillons ainsi que les dégagements gazeux intervenant au cours du vieillissement. Nous allons, dans un premier temps, reporter les résultats obtenus en conditions dynamiques.

I. Analyses thermiques dynamiques

I.1. Résultats

Les évolutions de la masse et de la vitesse de dégradation (dérivée de la masse par rapport à la température) d'un échantillon d'adhésif de 2x2x2 mm^3 en fonction de la température sous air avec une vitesse de chauffe de 9°C/min sont représentées sur la Figure (B.5.).

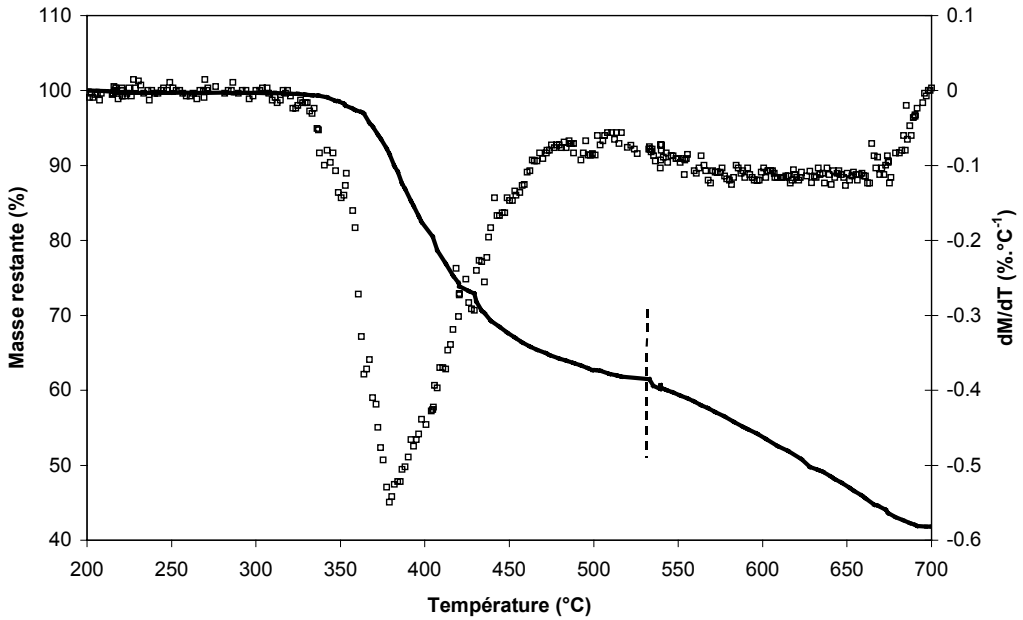


Figure B.5. : Evolutions de la masse d'un échantillon d'adhésif (ligne continue) et dérivée de la masse par rapport à la température (points), en fonction de la température avec une vitesse de chauffe de 9°C/min

Il apparaît clairement qu'il y a dégradation de l'adhésif et ceci jusqu'à la disparition totale de la résine organique. En effet, il ne reste plus que les charges minérales à 700°C. On note aussi que la dégradation semble se faire en deux étapes principales, la première s'achevant par un pseudo-palier vers 550°C et une masse restante d'environ 60%, la seconde conduisant à la dégradation totale de la résine. L'évolution de la vitesse de dégradation passe par un maximum (pour une température T_m d'environ 380°C) lors de la première étape, alors qu'il n'y a pas de maximum pour la seconde étape, il est possible que les mécanismes cinétiques gouvernant cette seconde étape soient plus complexes.

Nous avons ensuite étudié les influences respectives de la vitesse de chauffe et de l'oxygène sur les processus de dégradation thermique.

Influence de la vitesse de chauffe

Des analyses thermogravimétriques dynamiques ont été réalisées à différentes vitesses de chauffe (de 2 à 10°C/min). La Figure (B.6.) représente l'évolution de la masse en fonction de la température pour des vitesses de chauffe β, de 4, 7 et 10°C/min.

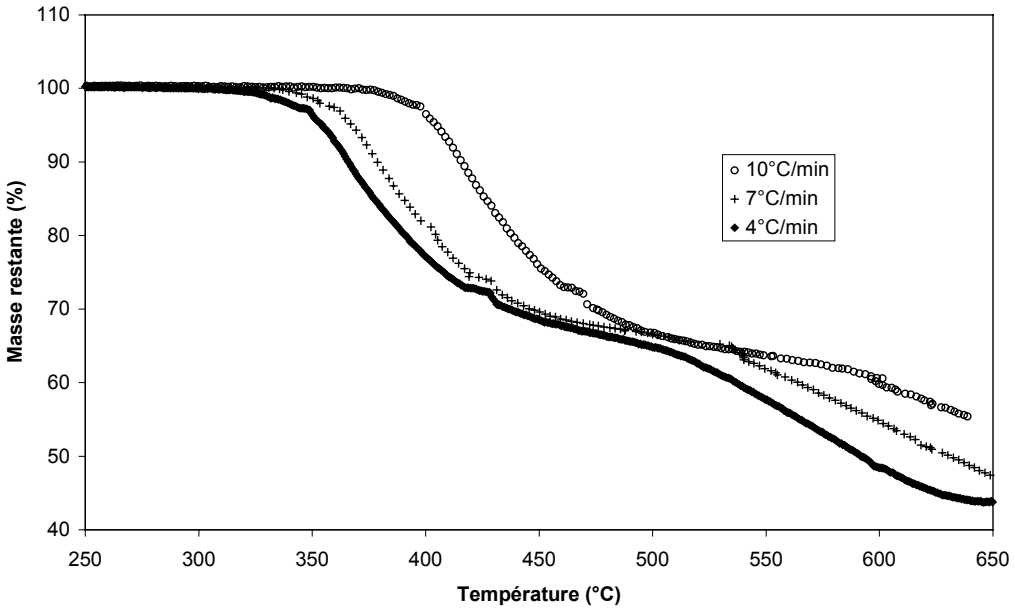


Figure B.6. : Effet de la vitesse de chauffe sur les courbes d'évolution de masse en fonction de la température

On retrouve bien l'idée intuitive selon laquelle une augmentation de la vitesse de chauffe provoque un décalage des phénomènes vers des températures plus élevées. De même, il y a décalage vers les valeurs plus élevées de la température, T_m, pour laquelle la vitesse de dégradation de la 1ère étape est maximale. Il est très intéressant de noter que la masse restante au niveau du pseudo-plateau est très semblable quelle que soit la vitesse de chauffe considérée, ce qui peut laisser supposer que **la cinétique de dégradation est modifiée mais pas la nature des mécanismes mis en jeu ni des espèces créées**.

Nous avons ensuite cherché à déterminer l'influence de l'oxygène sur les processus de dégradation thermique en conditions anisothermes.

Influence de l'oxygène

Pour étudier l'influence de l'oxygène, nous avons suivi l'évolution de la masse restante en fonction de la température pour une vitesse de chauffe de 9°C/min sous air et sous azote (Figure B.7.).

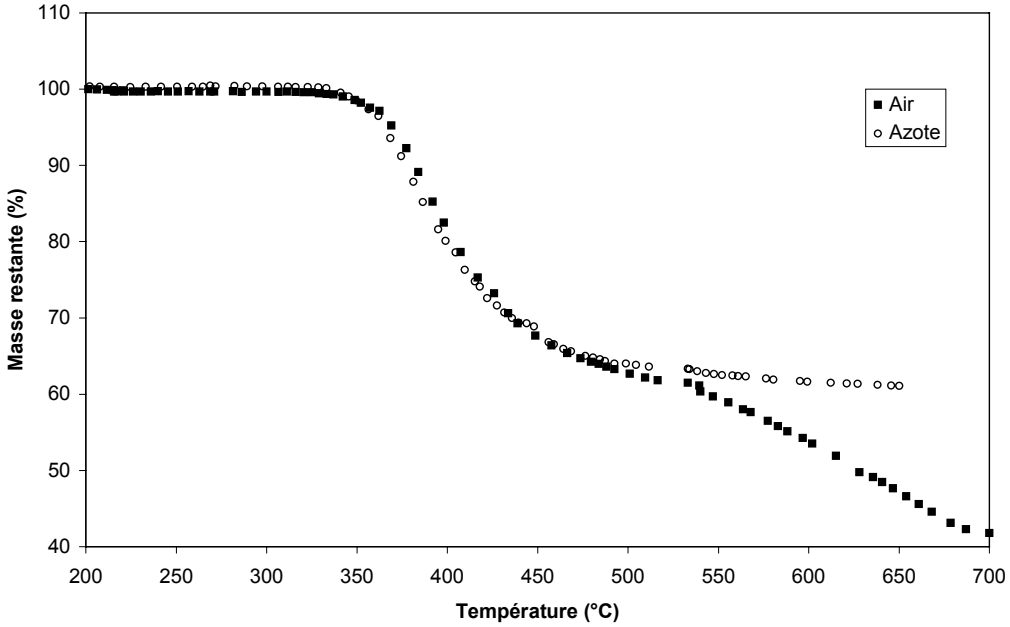


Figure B.7. : Evolution de la masse restante d'adhésif en fonction de la température sous air (■) et sous azote (○)

On s'aperçoit que sous azote, seule la 1ère étape de dégradation est observée. La 2nde étape nécessite donc de l'oxygène. Au contraire, les courbes étant initialement superposables, on peut penser que la première étape de dégradation est purement thermique. Les mêmes observations ont été réalisées quelle que soit la vitesse de chauffe. Ces résultats nous permettent de postuler un processus de dégradation thermique en deux étapes :

- Une première étape qui ne semble pas influencée par la présence d'oxygène, puisque l'on obtient des courbes superposables sous air et sous azote. On peut donc penser à un mécanisme purement thermique de type **thermolyse**. La première étape s'achève par un "pseudo-palier" pour lequel la vitesse de dégradation thermique est quasi nulle. Au niveau de ce "palier", il ne subsiste plus que 60% de la masse initiale de l'échantillon, soit moins de 30% de la masse initiale de résine (les charges étant supposées stables aux températures considérées).
- Une seconde étape qui nécessite de l'oxygène ce qui permet de penser à un mécanisme de type **thermo-oxydation**, c'est à dire dégradation par effets combinés de la chaleur et de l'oxygène. Cette étape conduit à la dégradation totale de la résine et, à 700°C, le résidu obtenu est constitué uniquement des charges minérales.

Lors de l'étude de la dégradation thermique de résines modèles TGMDA réticulées avec la DDA ou la DDS, Rose a obtenu les mêmes allures de courbe et conclut aussi à un processus en deux étapes [Rose, 1995]. Elle a observé, en revanche, un effet de l'oxygène dès la première étape de dégradation thermique, ce qui pourrait laisser supposer que l'EA 9689

contient des **anti-oxydants**. En effet, ces composés bloqueraient l'oxydation de la résine, ce qui permettrait d'expliquer le peu d'effet de l'oxygène pendant la première étape de dégradation. L'allure de la courbe obtenue sous azote a déjà été reportée par Verdu, dans le cas de poly-imides ou d'autres polymères riches en structures aromatiques, et il l'explique par la dégradation du polymère avec formation d'un résidu charbonneux thermostable ("char") [Verdu, 1992]. D'après Arnold et al., on obtient ce type de courbe lorsque la réaction de dégradation, soit ne conduit pas à l'équilibre ou est suivie par une réaction consécutive, soit lorsque la réaction devient contrôlée par la diffusion du fait de la formation d'une nouvelle phase compacte difficilement franchissable par les produits de dégradation [Arnold, 1979]. **Dans notre cas, nous pensons qu'il y a formation d'un résidu de type "char" avec une vitesse de dégradation contrôlée par des processus de diffusion.**

Afin de mieux comprendre l'influence de l'oxygène, nous avons cherché à déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation thermique au cours de la première étape sous air et sous azote.

Détermination des paramètres cinétiques

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons utilisé trois méthodes de détermination des paramètres cinétiques en conditions dynamiques. Les fondements théoriques de ces méthodes sont rappelés dans le chapitre 4 § I.3.

Méthode de Kissinger

Pour chaque vitesse de montée en température, sous air et sous azote, nous avons déterminé la température T_m pour laquelle la vitesse de dégradation est maximale dans la première étape. L'évolution de $\ln \beta/T_m^2$ en fonction de $1/T_m$ pour les expériences menées sous air et sous azote est représentée sur la Figure (B.8.).

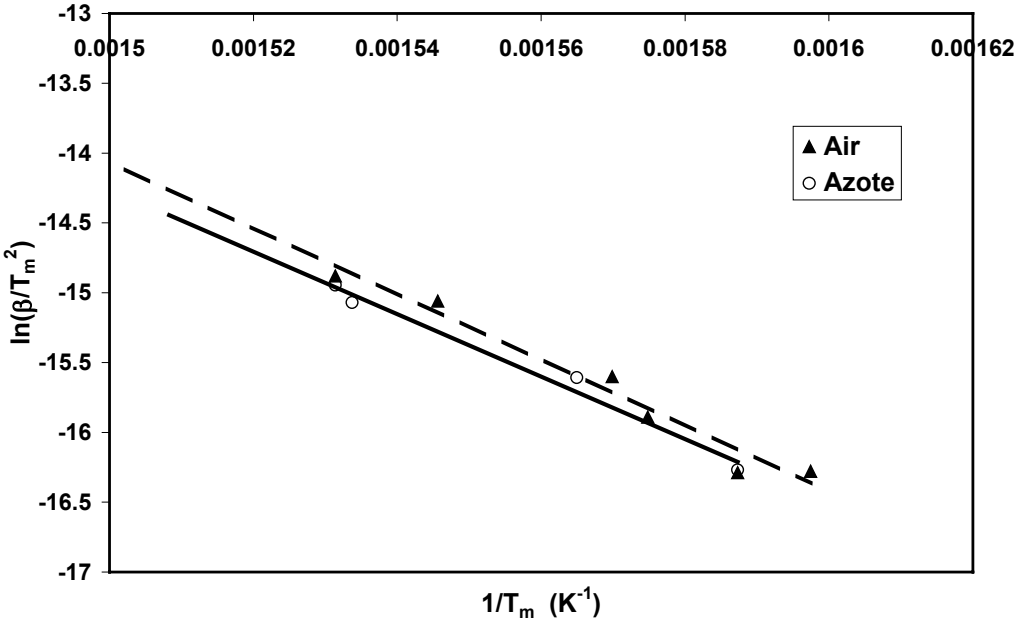


Figure B.8. : Evolution de $\ln \beta/T_m^2$ en fonction de $1/T_m$ sous air et sous azote

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la pente dans ces droites vaut $\frac{-E}{R}$. Les deux droites étant pratiquement parallèles, nous pouvons en conclure que l'énergie d'activation est semblable quel que soit l'environnement gazeux, avec des valeurs de 186 ± 17 kJ/mole sous azote et 196 ± 19 kJ/mole sous air. Notons que ces résultats remplissent la condition (2RT/E) négligeable devant 1.

Méthode de Flynn, Wall et Ozawa

Nous avons représenté, sur la Figure (B.9.), l'évolution de log β en fonction de 1/T pour différents taux de conversion, sous air et sous azote.

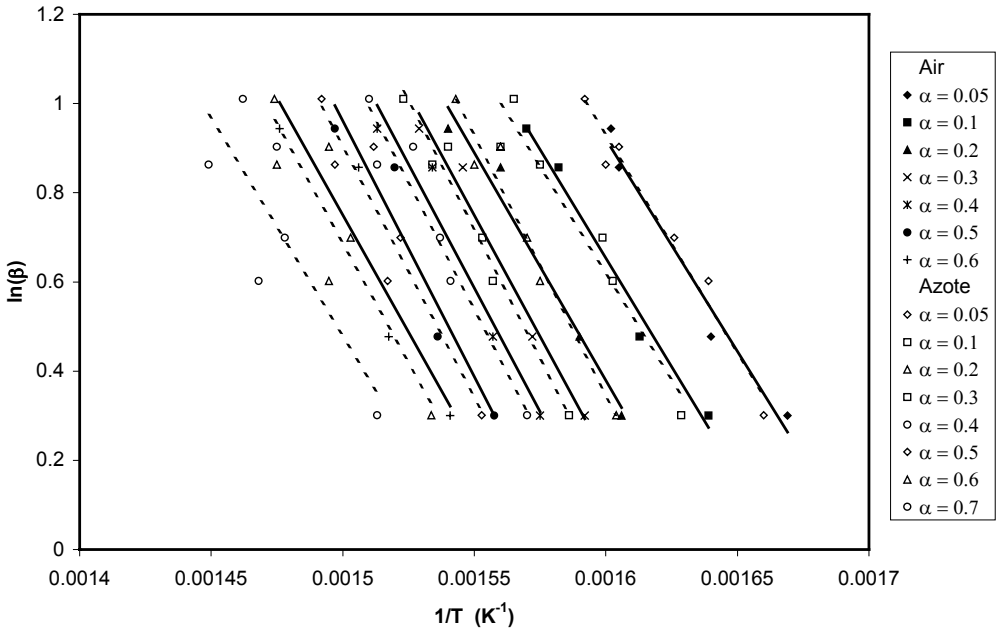


Figure B.9. : Evolution de log β = f(1/T) pour différents taux de conversion sous air et sous azote

Par détermination des droites de ces pentes, nous avons calculé les énergies d'activation qui valent respectivement 193 ± 16 kJ/mole sous azote et 191 ± 12 kJ/mole sous air. Ces valeurs remplissent la condition (E/RT) supérieur à 20. A la vue de la Figure (B.9.), on peut tirer deux conclusions importantes :

- **L'énergie d'activation semble constante dans une large gamme de taux de conversion, ce qui revient à dire que le mécanisme prépondérant resterait le même tout au long de la première étape.**
- **L'énergie d'activation est identique quel que soit l'environnement gazeux.**

Méthode IKP

L'application de cette méthode à nos résultats expérimentaux est décrite dans l'Annexe I. Elle nous a permis de déterminer les énergies d'activation de dégradation thermique qui valent respectivement 125 ± 75 kJ/mole sous azote et 124 ± 53 kJ/mole sous air. Malgré de fortes incertitudes sur les valeurs obtenues, notons néanmoins que les valeurs moyennes sont concordantes avec celles déterminées par Rose qui obtient 124 kJ/mole avec une résine TGMDA/DDA et 128 kJ/mole avec TGMDA/DDS [Rose, 1995]. Nous avons également déterminé que la fonction cinétique de dégradation la plus probable était une fonction de **diffusion** et ceci, quel que soit l'environnement gazeux. Ce résultat sous-entend que **la dégradation thermique en conditions dynamiques serait limitée par un processus diffusionnel**.

Conclusions

La conclusion primordiale que l'on peut tirer de l'utilisation de ces différentes techniques est la **non-influence à l'échelle macroscopique de l'oxygène sur la première étape de dégradation thermique**. Le processus semble le même en présence ou non d'oxygène. Il s'agit donc d'un processus purement **thermique**. Il est très intéressant de noter que les méthodes de Kissinger et de Flynn, Wall et Ozawa sont, non seulement très simples, mais qu'elles donnent des résultats concordants. Au contraire, la méthode IKP nécessite un temps d'analyse plus conséquent et nous donne une forte incertitude sur les résultats. Il nous semble important d'utiliser ces méthodes de calcul des paramètres cinétiques uniquement pour réaliser des **comparaisons dans des conditions données** sans espérer tirer une signification universelle des résultats obtenus. Nous ne saurions que trop conseiller l'utilisation de la méthode de Kissinger qui s'avère de loin la plus simple d'utilisation en conditions dynamiques. Notons néanmoins que la méthode IKP nous a permis de confirmer l'analogie de nos résultats avec ceux obtenus par Rose et de définir la loi cinétique de dégradation comme étant une **loi de diffusion** [Rose, 1994 et 1995]. **En conditions anisothermes, l'étape limitant la dégradation thermique serait donc la diffusion des segments volatils du cœur vers la surface des échantillons.**

A ce stade, il est déjà possible de décomposer le phénomène macroscopique de dégradation thermique en **deux étapes** :

- Une première étape purement **thermique** indépendante de la présence ou non d'oxygène qui peut donc être associée à des mécanismes de scissions de chaînes par **thermolyse**. L'utilisation des différentes techniques d'analyses des données cinétiques nous a permis de confirmer que le mécanisme de dégradation majoritaire était le même quel que soit l'environnement gazeux (E_a identiques). De plus, l'utilisation de la méthode IKP nous a permis de montrer que la loi cinétique de dégradation était de type **loi de diffusion**, ce qui revient à dire **que l'étape limitante, en conditions dynamiques, serait la diffusion hors de l'échantillon des produits de dégradation**. A la fin de cette première étape de dégradation, plus de 70% de la partie organique de la résine a déjà été dégradé. Le résidu obtenu est thermostable jusqu'à 700°C en absence d'oxygène. On peut penser que cette première étape s'accompagne de **réarrangements moléculaires** et conduit à la formation d'une structure de type carbonée ("**char**") thermostable. Cette hypothèse a déjà été suggérée par d'autres auteurs [Rose, 1995].

- Une seconde étape nécessitant de l'oxygène qui, par un processus de **thermo-oxydation**, conduit à la dégradation totale de la partie organique de l'adhésif.

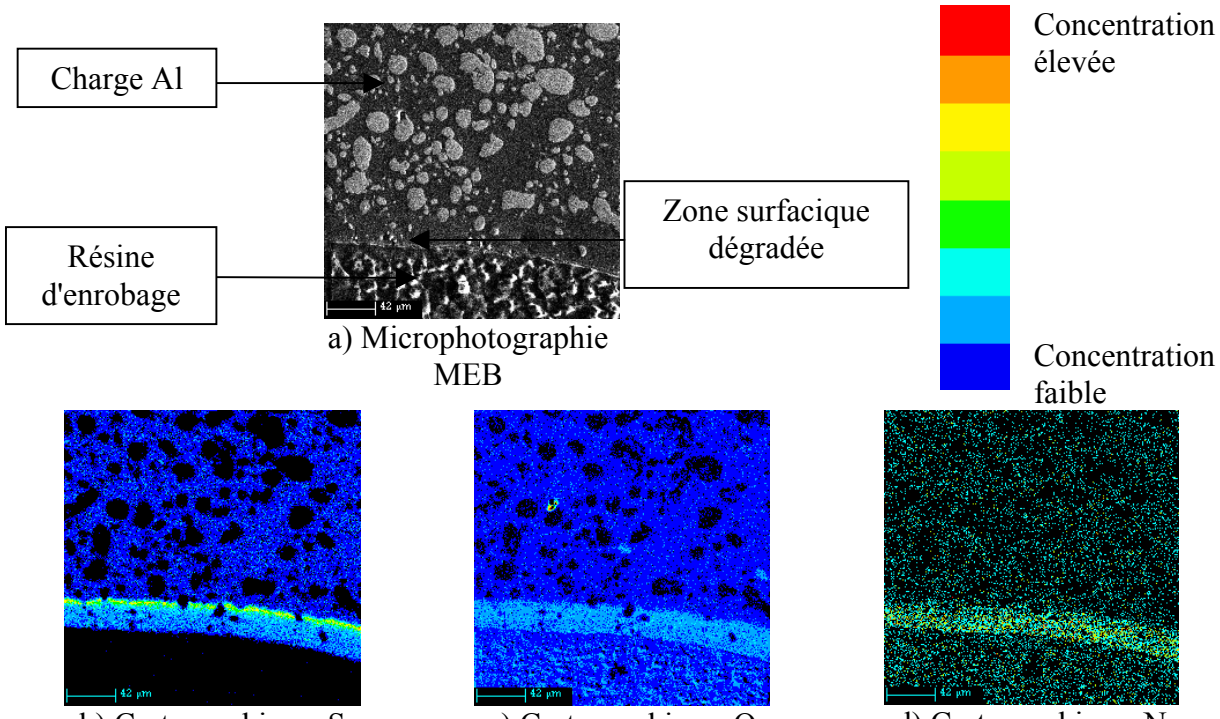
Ayant déterminé la nature “macroscopique” des processus de dégradation thermique, nous avons ensuite cherché à comprendre la nature des phénomènes ayant lieu en surface des échantillons.

I.2.Effets du vieillissement en surface

Pour cela, nous avons suivi par microanalyse X l’évolution de la concentration de différents éléments en surface d’échantillons au cours du vieillissement thermique.

Evolution des concentrations en surface

Une microphotographie (a) et des cartographies X (b-d) d'une même zone d'un échantillon vieilli 310 h. à 250°C sous air sont représentées sur la Figure (B.10.).



a) Microphotographie MEB

b) Cartographie en S c) Cartographie en O d) Cartographie en N

Figure B.10. : Microphotographie (a) et des cartographies X (b-d) d'une même zone d'un échantillon vieilli 310 h. à 250°C sous air

On observe nettement un **enrichissement en azote, en oxygène et en soufre près de la surface de l’échantillon sur des épaisseurs d'environ 40 µm** (couleurs plus claires). Notons que le maximum en soufre, représenté par un liseré jaune sur la cartographie (B.10.b.), n’est pas situé exactement en surface de l’échantillon, mais est légèrement décalé par rapport à la surface. Essayons maintenant de déterminer la nature des mécanismes qui provoquent cet enrichissement au cours du vieillissement pour chaque élément chimique, en commençant par l’oxygène.

Oxygène

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique de cette partie, différents auteurs ont déjà reporté des phénomènes **d'oxydation surfacique** au cours du vieillissement thermique sous air. On parle alors de **"TOL"** (Thin Oxidized Layer) pour cette couche dégradée en surface qui serait due, d'une part à la diffusion de l'oxygène de l'air vers le cœur du polymère et, d'autre part, à la fixation de cet oxygène sur le réseau par des réactions d'oxydation. Cette oxydation en surface permet d'expliquer le changement de couleur des échantillons au cours du vieillissement thermique qui passent du gris initial au vert puis au marron pour finir noir. Comme ce fut le cas pour Hilaire, il ne nous a pas été possible de suivre l'évolution des spectres I.R. avec le vieillissement [Hilaire, 1991]. En effet, le matériau noircit, ce qui se traduit par une diminution importante des intensités transmises et donc par l'impossibilité d'obtenir des spectres exploitables. Sur la Figure (B.11.), nous avons représenté l'évolution de la concentration massique en oxygène en fonction de la distance par rapport à la surface, pour un échantillon vieilli 115 h. à 250°C sous air (ligne continue), et pour un échantillon non vieilli (pointillés).

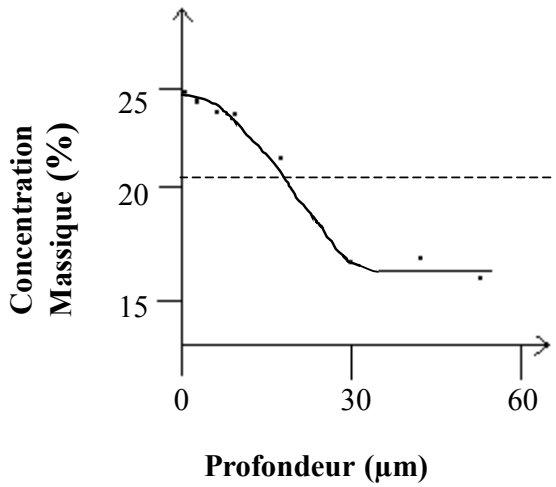


Figure B.11. : Evolution de la concentration massique en O en fonction de la distance par rapport à la surface d'un échantillon vieilli 115 h. à 250°C sous air (ligne continue) et d'un échantillon non vieilli (pointillés)

On observe qu'avant vieillissement, la concentration en oxygène est homogène et vaut environ 21%. Après vieillissement thermique sous air, il y a enrichissement en oxygène en surface de l'échantillon et formation de la TOL. L'épaisseur de cette couche a été définie comme la valeur pour laquelle la concentration en oxygène est identique à celle au cœur, ainsi, sur l'exemple de la Figure (B.11.), nous avons considéré que la TOL s'étendait sur 30 µm environ. L'évolution de l'épaisseur de cette couche oxydée en fonction du temps de vieillissement à 250°C sous air est représentée sur la Figure (B.12.).

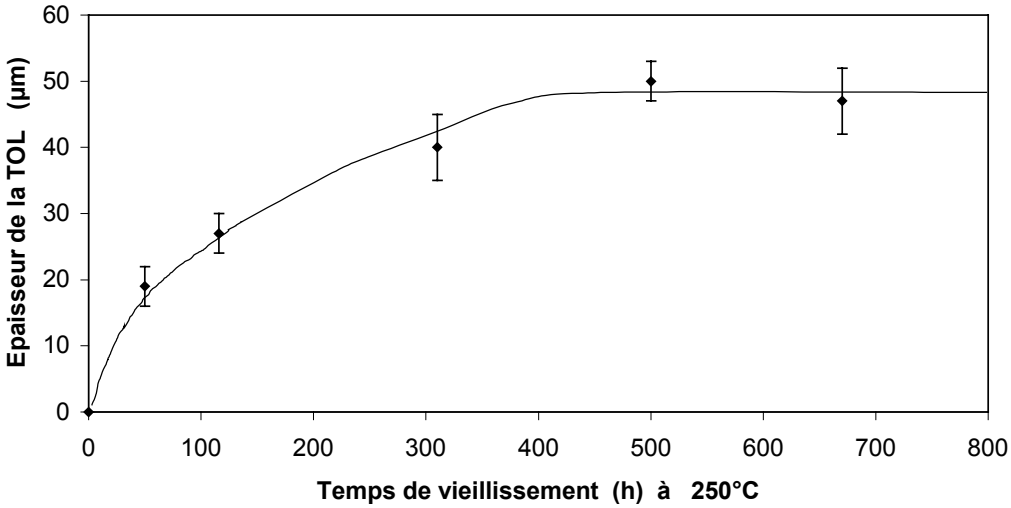


Figure B.13. : Evolution de l'épaisseur de la TOL en fonction du temps de vieillissement à 250°C sous air

On s'aperçoit qu'il y a initialement croissance de la couche oxydée, puis que l'épaisseur devient constante et vaut environ 50 µm après environ 450 h. de vieillissement à 250°C. L'épaisseur de la TOL est sensiblement identique après vieillissement thermique sous air à 180 et 230°C.

Il est intéressant de noter sur la Figure (B.11.) que s'il y a enrichissement en surface, il y a, au contraire, **diminution de la concentration massique en oxygène dans le cœur du polymère au cours du vieillissement**. Ainsi, la concentration massique au cœur passe de 21% initialement à 10% après 500 heures de vieillissement à 250°C sous air. Elle est déjà réduite à 17% après un vieillissement de 115 h. à 250°C sous air (Figure B.11.). On peut expliquer cette observation, soit par la migration du cœur vers la surface de molécules contenant de l'oxygène, ce qui permettrait aussi d'expliquer l'enrichissement observé en surface, soit par des réactions de **déshydratation** s'accompagnant du départ de molécules d'eau (cf. Figure B.1.). Cette réaction, très courante dans les résines époxydes, conduit, par création d'une double liaison, à la formation d'une structure plus conjuguée et permet d'expliquer, au moins partiellement, la perte de masse.

Soufre

S'il est possible d'expliquer l'enrichissement en oxygène par une diffusion de l'air environnant dans l'échantillon, suivi de réactions d'oxydation, le soufre ne peut provenir que du cœur de l'échantillon, et plus exactement de la DDS, seul composé organique connu de la formulation contenant cet élément chimique. Cette conclusion suppose la migration du cœur vers la surface de segments moléculaires soufrés, segments qui pourraient être libérés du réseau par scissions de chaînes au cours de l'étape de thermolyse. Les nœuds de réticulation étant connus pour être des maillons faibles du réseau macromoléculaire [Hilaire, 1991; Patterson-Jones, 1968], il est possible que l'étape de thermolyse conduise à un processus de **dépolymérisation** avec libération de molécules qui auraient une structure chimique proche de celle des durcisseurs initiaux. La concentration massique en soufre en fonction de la distance par rapport à la surface d'un échantillon vieilli 115 h. à 250°C sous air est représentée sur la Figure (B.13.).

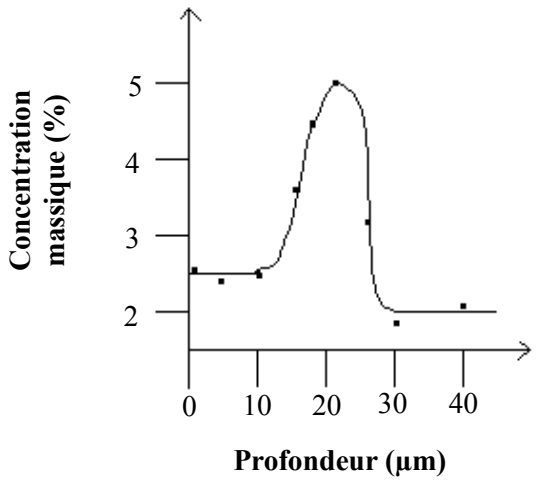


Figure B.13. : Evolution de la concentration massique en S en fonction de la distance par rapport à la surface d'un échantillon vieilli 115 h. à 250°C sous air

La concentration massique en surface est de 2.5%, puis on observe le maximum situé à environ 20 µm du bord de l'échantillon qui est caractérisé, dans ces conditions, par une concentration de 5%. En profondeur, la concentration au cœur, d'environ 2%, est identique à la valeur avant vieillissement. Afin d'essayer d'expliquer l'existence et la position de ce maximum, nous avons suivi la concentration en soufre d'échantillons vieillis thermiquement, 230 h. à 250°C, sous différents environnements gazeux (air, vide primaire (0.4 mbar) et "argon", l'utilisation de guillemets signifiant que lors du vieillissement sous argon, la pression partielle résiduelle en oxygène n'est pas négligeable). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Conditions de vieillissement	sans vieillissement	230 h. à 250°C sous **vide**	230 h. à 250°C sous **air**	230 h. à 250°C sous "**argon**"
Concentration du maximum (%)	pas de maximum, valeur constante 2%	pas de maximum, valeur constante <2%	5	13
Position du maximum			décalé par rapport à la surface	en surface

Tableau B.1. : Caractéristiques des maximum de concentration en S en fonction des conditions de vieillissement

Il est possible d'expliquer ces observations par une première étape de thermolyse qui libérerait, par scissions de chaînes, des segments soufrés dont la structure chimique pourrait être proche de celle de la DDS et qui **migreraient** vers la surface. Sous vide primaire à 250°C, ces segments seraient volatils en surface, ce qui permet d'expliquer que l'on n'observe pas de maximum en soufre dans ces conditions. Au contraire, sous pression atmosphérique,

ces segments ne seraient majoritairement pas volatils à cette température et auraient donc tendance à **s'accumuler en surface**. Cet effet permet d'expliquer le maximum élevé situé en surface de l'échantillon après vieillissement sous "argon". A pression atmosphérique sous air, les segments auraient aussi tendance à s'accumuler mais, par des réactions de **thermo-oxydation** avec l'oxygène ambiant, il y aurait dégradation supplémentaire de ces segments en espèces volatiles. Cette hypothèse de dégradation par thermo-oxydation en espèces volatiles a en partie été confirmée par la détection de dioxyde de soufre (SO_2) dans l'atmosphère de vieillissement thermique sous air. Le maximum en soufre, observé après vieillissement sous air, serait donc dû à deux phénomènes, d'une **part la migration vers la surface de segments moléculaires soufrés**, d'autre part **leur dégradation par thermo-oxydation en espèces volatiles**, dont du SO_2. Ce processus de thermo-oxydation permet d'expliquer, non seulement la position *décalée* du pic, puisque juste en surface de l'échantillon il y aurait "consommation" des segments soufrés et formation de volatils, mais aussi la valeur du maximum observé après vieillissement sous air qui est plus faible que celle observée après vieillissement sous "atmosphère inerte". De façon analogue à nos observations, Damian a observé que la perte de masse au cours du vieillissement thermique en conditions dynamiques sous vide d'une résine époxyde était provoquée par la diffusion hors du réseau de molécules plastifiantes, de masses moléculaires relativement élevée (278 g/mole), et par leur évaporation [Damian, 1999].

Une autre explication possible serait qu'il y ait, non pas enrichissement en soufre, mais disparition des autres éléments ce qui provoquerait une augmentation de la concentration massique en soufre. Nous reviendrons plus tard sur cette hypothèse en montrant qu'elle ne permet pas d'expliquer nos différentes observations.

Azote

Nous avons également étudié l'influence des conditions de vieillissement sur la concentration massique en azote en surface des échantillons. Le Tableau (B.4.) regroupe les caractéristiques des maxima de concentration en azote en fonction des conditions de vieillissement.

<table>
<tr><td>Conditions de vieillissement</td><td>sans vieillissement</td><td>230 h. à 250°C sous vide</td><td>230 h. à 250°C sous air</td><td>230 h. à 250°C sous "argon"</td></tr>
<tr><td>Concentration du maximum (%)</td><td rowspan="2">pas de maximum, valeur constante 2%</td><td rowspan="2">pas de maximum, valeur constante <2%</td><td>8</td><td>24</td></tr>
<tr><td>Position du maximum</td><td>en surface</td><td>en surface</td></tr>
</table>

Tableau B.2. : Caractéristiques des maxima de concentration en N en fonction des conditions de vieillissement

Les observations réalisées sont qualitativement proches de celles obtenues pour le soufre (pas de maximum sous vide, maxima sous pression atmosphérique…) Nous pensons que des mécanismes identiques à ceux postulés dans le cas du soufre permettent d'expliquer

ces observations. La seule différence notable réside dans le fait que le maximum en azote obtenu après vieillissement sous air est situé exactement en surface de l'échantillon (cf. Figure B.10.d.). **Or, la position de ce maximum est contrôlée par la différence entre la vitesse de migration des segments et leur vitesse de dégradation**. Dans le cas des segments azotés, la vitesse de diffusion serait supérieure à celle de dégradation, ce qui provoquerait une accumulation au cours du temps, comme le suggère l'épaisseur de la couche enrichie en azote qui, initialement nulle (concentration homogène), passe respectivement de 21 µm à 35 µm après vieillissement de 120 h. et 310 h. à 250°C sous air. On comprend alors que la position décalée du maximum en soufre peut s'expliquer par la vitesse de dégradation par thermo-oxydation qui serait plus faible dans le cas des segments azotés que dans le cas des segments soufrés, et/ou par la vitesse de migration des segments azotés qui serait plus importante que celle des segments soufrés. Si nous considérons que les segments accumulés en surface ont une structure chimique proche de celle des deux durcisseurs, on peut aisément concevoir, en première approximation que, du fait de leurs tailles respectives, la vitesse de **diffusion** des molécules de DDA au sein du réseau devrait être plus rapide que celle des molécules de DDS beaucoup plus volumineuses [Crank, 1968]. Ces considérations pourraient permettre d'expliquer la position en surface de l'échantillon du pic d'azote. Le vieillissement thermique sous air s'accompagne d'un dégagement gazeux de NH_3 et de HCN qui peut s'expliquer par la dégradation des molécules azotées.

Composition chimique de la surface

L'importance du maximum en azote observé après vieillissement sous "argon" est remarquable puisque dans ces conditions, 25% de la concentration massique en surface de l'échantillon sont dus à l'azote contre 2% initialement. Dans les mêmes conditions, 13% de la concentration massique seraient dus au soufre, soit près de 40% pour les seuls éléments chimiques N et S. Le Tableau (B.3.) regroupe les concentrations massiques en azote et en soufre des durcisseurs de l'adhésif, ces pourcentages ont été calculés sans tenir compte des atomes d'hydrogène puisqu'ils ne sont pas pris en compte dans les mesures par microanalyse X.

	DDA	DDS
S (%)	0	13.5
N (%)	70	12

Tableau B.3. : Pourcentages massiques en S et N de la DDA et de la DDS

On s'aperçoit que l'obtention d'un maximum de 13% en soufre nécessite l'accumulation de nombreuses molécules de DDS. En toute rigueur, il faudrait même que la surface ne soit pratiquement plus constituée que de DDS mais le taux observé en azote serait alors trop faible (12% contre 24% mesurés expérimentalement). Si, pour simplifier, nous considérons que la surface de l'échantillon après un vieillissement de 230 h. à 250°C sous "argon" n'est plus constitué que de DDA et de DDS, nous pouvons relier la concentration massique en élément i mesurée en surface, S_i, au pourcentage de chacun des durcisseurs par :

$$X A_i + (1 - X)B_i = S_i \qquad \text{Equation (B.8.)}$$

avec X, la fraction massique en DDA en surface de l'échantillon, (1 – X) celle en DDS, A_i et B_i, les concentrations massiques respectives en élément i (i = N ou S) de la DDA et de la DDS. Les grandeurs A_i et B_i ont été calculées et sont regroupées dans le Tableau (B.3.). La résolution de l'Equation (B.8.) pour l'azote, avec une concentration surfacique mesurée de 24%, donne X = 21%. En injectant cette valeur de X = 21% dans l'Equation (B.8.) pour i = S, nous obtenons une concentration massique en surface en soufre de 11%, valeur proche de celle de 13% obtenue expérimentalement. Ces calculs, qui reposent sur l'hypothèse que les segments libérés auraient une structure chimique proche de celle des durcisseurs, montrent qu'il est possible, aux erreurs expérimentales près, d'estimer les concentrations des espèces chimiques présentes en surface de l'échantillon (profondeur d'environ 20 μm). **La surface obtenue après un vieillissement thermique de 230 h. à 250°C sous "argon" serait donc constituée, en première approximation, de 21% en poids de DDA et de 79% en poids de DDS, c'est à dire de 44% en molaire en DDA et 56% en molaire de DDS. Dans ces conditions de vieillissement, nous aurions donc une surface de l'échantillon constituée uniquement des durcisseurs dans des proportions 1/1**.

Intéressons nous maintenant au rôle de l'oxygène à l'échelle microscopique sur les différents mécanismes postulés.

Rôle de l'oxygène

Lors de l'étude de gravimétrie en conditions dynamiques, nous avons vu que l'influence de l'oxygène était négligeable à l'échelle macroscopique lors de la première étape de dégradation thermique. Au contraire, nous venons de voir qu'à l'échelle microscopique, l'oxygène avait un double rôle d'oxydation surfacique de l'adhésif, avec formation de la couche dégradée (TOL), et de thermo-oxydation des segments accumulés en surface en espèces volatiles. Afin de comprendre l'importance relative de ces deux phénomènes, nous avons étudié l'effet en surface de l'adhésif d'un vieillissement réalisé sous faible pression partielle en oxygène. Une microphotographie (a) et des cartographies X (b-d) d'une même zone d'un échantillon vieilli 230 h. à 250°C sous atmosphère "argon" (pression partielle en oxygène résiduelle non négligeable) sont représentées sur la Figure (B.14.).

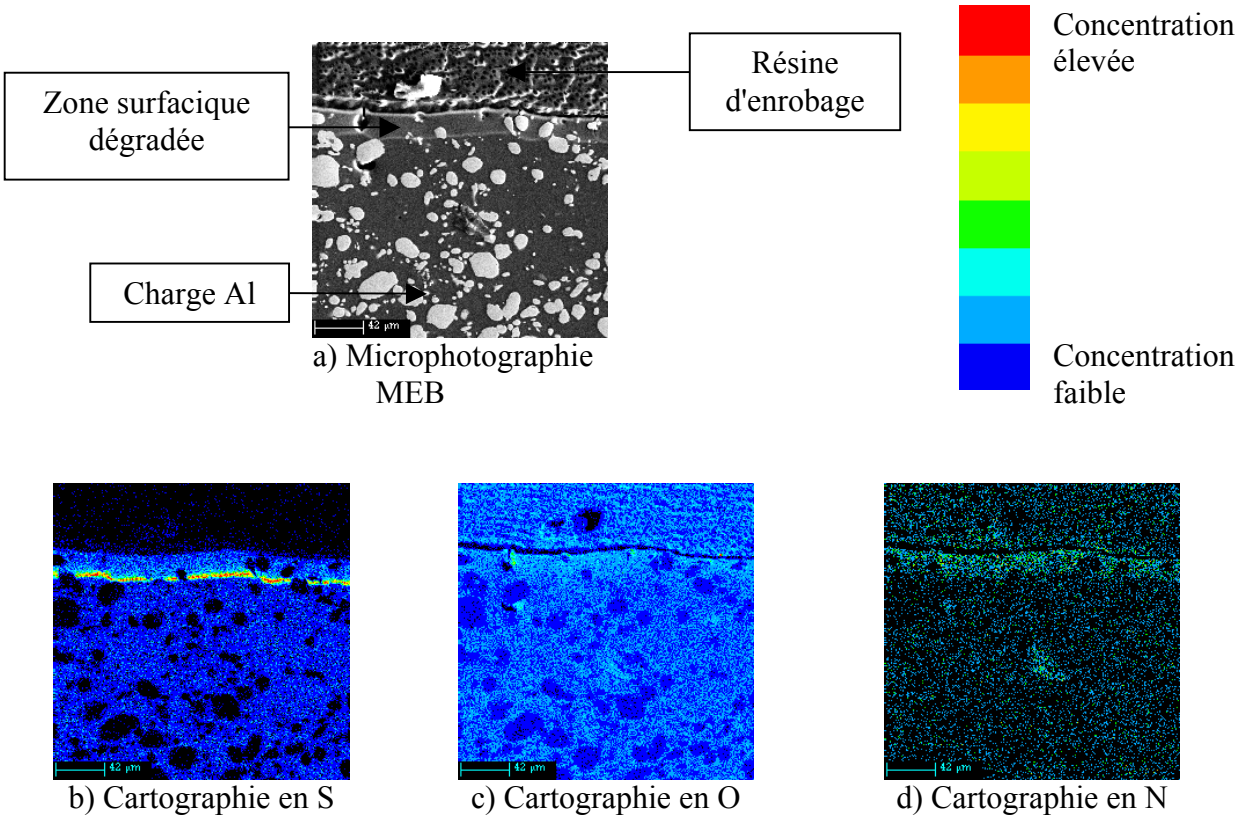


Figure B.14. : Microphotographie (a) et cartographies X (b-d) d'une même zone d'un échantillon vieilli 230 h. à 250°C sous atmosphère "pseudo-inerte"

Il est possible d'observer la zone dégradée même sur le cliché MEB (a) obtenu en électrons secondaires. On note que, bien qu'il subsiste de l'oxygène dans l'atmosphère "pseudo-inerte", on observe peu d'enrichissement surfacique en oxygène en surface sur la cartographie (B.14.c.). Néanmoins, le maximum en soufre est décalé par rapport à la surface (B.14.b.) ce qui est le signe d'une concentration non négligeable en oxygène "consommant" le soufre par des réactions de thermo-oxydation. Il semble donc, à la vue de ces résultats, que lorsqu'il se trouve en concentration réduite, **l'oxygène dégrade préférentiellement les segments accumulés en surface plutôt que de se fixer sur le réseau par oxydation**.

I.3. Discussion

Ces résultats nous ont permis de mettre en évidence la complexité des processus de thermodégradation et de faire des hypothèses sur la nature des mécanismes mis en jeu. Dans un premier temps, il y aurait **thermolyse**, ce qui conduirait à des scissions de chaînes situées principalement au niveau des **nœuds de réticulation**. Ce phénomène de dépolymérisation s'accompagnerait de la "libération" de segments contenant du soufre et de l'azote dont la structure chimique pourrait être proche de celle des durcisseurs DDA et DDS. Il y aurait alors migration des segments azotés et soufrés ainsi libérés du cœur vers la surface des échantillons. Dans le même temps, il y aurait formation d'une couche oxydée en surface (TOL) par thermo-oxydation par l'oxygène de l'air. En surface de l'échantillon, en fonction des conditions de pression et de température, les segments seraient volatils ou non : à 250°C, ils seraient volatils sous vide mais ne le seraient pas sous pression atmosphérique. Il n'y aurait

donc pas de maximum en soufre et en azote après vieillissement à 250°C sous vide. Au contraire, en surface des échantillons vieillis sous pression atmosphérique, on observe des maxima de concentration provoqués par l'**accumulation** des segments non volatils. Néanmoins, **en présence d'oxygène, il y aurait thermo-oxydation de ces segments en molécules volatiles**. Ces hypothèses, en partie mises en évidence par la formation de SO_2, de HCN et de NH_3 au cours du vieillissement, expliqueraient non seulement la valeur plus faible des maxima de concentration observés sous air par rapport à ceux observés sous "argon", mais aussi la position décalé du pic de concentration en soufre après vieillissement sous air. Enfin, nous avons montré que l'hypothèse selon laquelle les segments libérés par thermolyse auraient une structure chimique proche de celle des durcisseurs permet d'estimer des concentrations en azote et en soufre en surface cohérentes avec les valeurs expérimentales. Dans ces conditions, la surface de l'échantillon vieilli 230 h. à 250°C sous "argon" serait constituée essentiellement de DDA et de DDS dans un rapport de concentrations d'environ 1. L'enrichissement en oxygène observé en surface pourrait être attribué, non seulement à un processus de thermo-oxydation comme nous l'avons décrit précédemment, mais aussi à une migration de la DDS, qui contient deux atomes d'oxygène, du cœur vers la surface.

Comme nous l'avons déjà mentionné, une autre approche possible pour expliquer ces observations serait, non pas de considérer un enrichissement par migration de molécules azotées et soufrées vers la surface, mais, au contraire, une stabilité de ces composés et une érosion des autres constituants organiques de l'adhésif, ce qui provoquerait, par disparition de la TGMDA, un enrichissement relatif en DDA et en DDS. Cette explication supposerait néanmoins une stabilité thermique des durcisseurs supérieure à celle de la TGMDA ce qui n'est pas le cas [Rose, 1995]. De plus, cela ne permettrait, ni d'expliquer la position décalé du maximum en soufre après vieillissement sous air, ni le dégagement de SO_2, de HCN et de NH_3 qui attestent de la dégradation des durcisseurs.

Nous avons ensuite cherché à déterminer la nature des phénomènes intervenant lors du vieillissement isotherme. En effet, il apparaît dans la littérature que selon les conditions utilisées, les mécanismes limitant peuvent être différents. Nous avons donc cherché à obtenir des informations complémentaires sur la nature des mécanismes de dégradation thermique de l'adhésif en étudiant son comportement en conditions isothermes.

II. Analyses thermiques isothermes

II.1. Résultats

Nous avons suivi l'évolution de la masse d'échantillons d'adhésif EA 9689 en fonction de la durée de vieillissement thermique sous air pour des températures comprises entre 150 et 300°C (Figure B.15.).

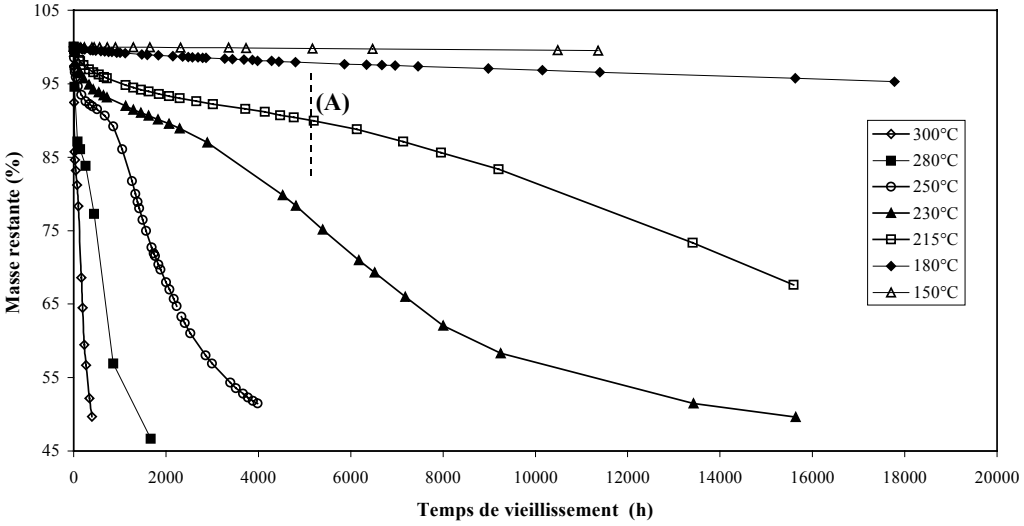


Figure B.15. : Evolution de la masse en fonction du temps et de la température de vieillissement sous air

Comme pour les essais dynamiques, la dégradation thermique est évidente et importante puisqu'elle conduit à la disparition totale de la résine organique après seulement 3800 heures, soit moins de 6 mois, à 250°C. De même, comme nous l'avons déjà observé en conditions dynamiques, le processus de dégradation semble se réaliser en deux étapes (fin de la première étape en A). La première conclusion évidente à la vue de cette figure est la nature **thermiquement activé** du processus. En effet, il apparaît clairement que l'élévation de température accélère les processus de dégradation thermique. De même, il est intéressant de noter que, **contrairement aux observations réalisées en conditions anisothermes, la dégradation thermique commence dès 180°C. Nous mettons ainsi en évidence le risque de prédire des températures maximales d'utilisation à partir de données dynamiques seules**. Avec l'EA 9689, Bard observe une perte de masse d'environ 1.3% après 3 mois de vieillissement thermique à 180°C [Bard, 1996], cette valeur est totalement concordante avec nos propres observations. En toute rigueur, il y a dégradation dès 150°C, mais les variations sont tellement faibles que nous pouvons considérer ces phénomènes comme négligeables dans un premier temps. Nous reviendrons néanmoins en détails sur la nature des processus observés à 150°C puisqu'il s'agit de la température d'utilisation industrielle de l'adhésif. De plus, l'EA 9689 est avant tout une colle et il est fort probable que les propriétés adhésives soient fortement diminuées avant qu'une perte de masse macroscopique soit observée. Nous avons ensuite cherché à déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation thermique en conditions isothermes.

Détermination des paramètres cinétiques

Nous avons utilisé deux méthodes pour déterminer les paramètres cinétiques, la méthode "isotherme", en considérant chaque étape de dégradation indépendamment, et une méthode basée sur la construction d'une courbe "maîtresse".

Méthode "isotherme"

Il s'agit, dans cette méthode, de considérer un coefficient d'avancement, α_1, pour la première étape de dégradation thermique et un autre, α_2, pour la seconde. Le coefficient α_1 est défini par :

$$\alpha_1 = \frac{M(t) - M_0}{M_p - M_0} \qquad \text{Equation (B.9.)}$$

avec M(t), la masse de l'échantillon à l'instant t, M_0, sa masse initiale, et M_p, sa masse au niveau de la fin de la première étape de dégradation thermique, à savoir au niveau du point (A) sur la figure (B.15.). Nous avons utilisé l'Equation (B.7.) du chapitre 4. Le tracé de ln(t) en fonction de 1/T pour différentes valeurs du taux de conversion α_1 est représenté sur la figure suivante :

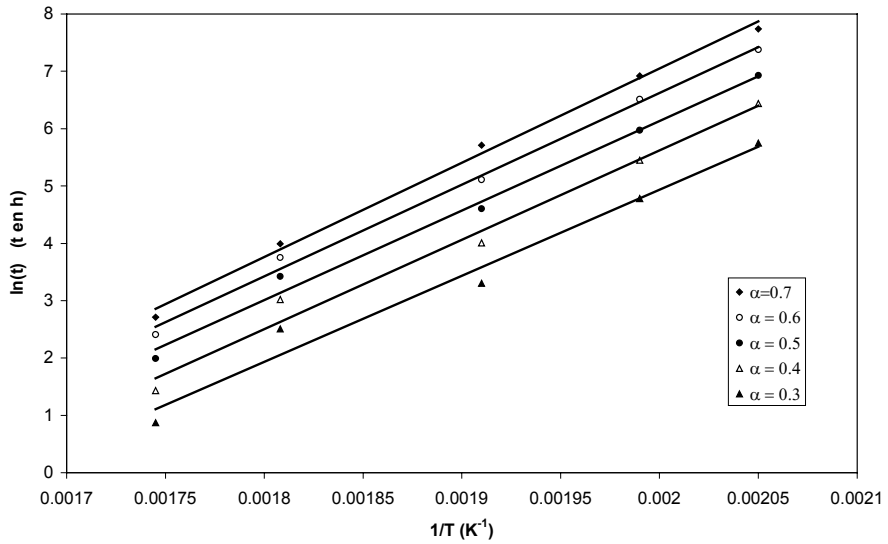


Figure B.16. : Evolution de ln(t) en fonction de 1/T pour différentes valeurs de α_1

Les droites étant sensiblement parallèles, on peut penser que le(s) mécanisme(s) de dégradation reste(nt) identique(s) tout au long de la première étape. Par cette méthode, on détermine une énergie d'activation de dégradation durant la première étape de 130 ± 4 kJ/mole. De même, pour la seconde étape, le coefficient α_2 est défini par :

$$\alpha_2 = \frac{M(t) - M_p}{M_\infty - M_p} \qquad \text{Equation (B.10.)}$$

avec M_∞, sa masse lorsque l'ensemble de la partie organique a été dégradée, soit $M_\infty = 0.45 M_0$. Le tracé de ln(t) en fonction de 1/T pour différents taux de conversion α_2 est représenté sur la figure suivante :

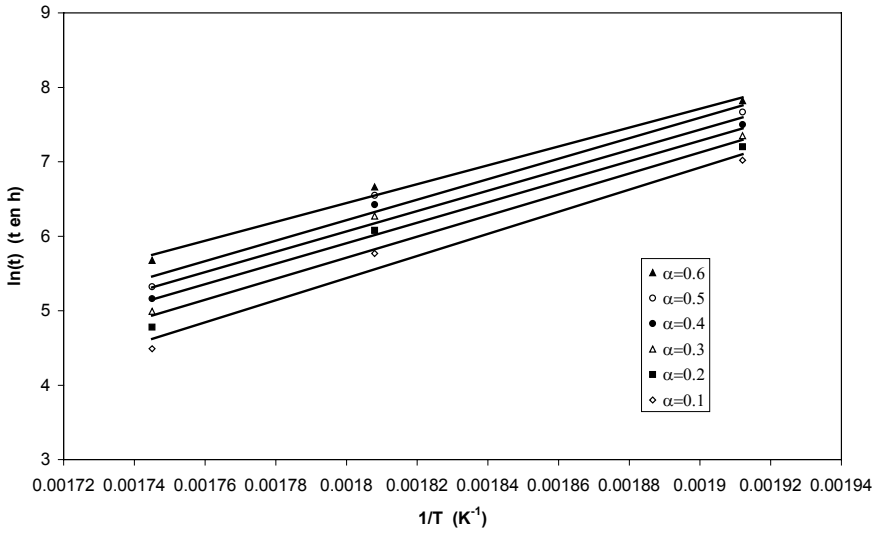


Figure B.17. : Evolution de ln(t) en fonction de 1/T pour différentes valeurs de α_2

On observe à nouveau que les droites sont sensiblement parallèles. On détermine une énergie d'activation pour cette seconde étape valant 115 ± 5 kJ/mole.

Le processus de dégradation thermique en conditions isothermes sous air semble se décomposer en deux étapes caractérisées respectivement par des énergies d'activation de 130 ± 4 kJ/mole pour la première étape, et 115 ± 5 kJ/mole pour la seconde.

Méthode de la "courbe maîtresse"

Cette méthode est inspirée des travaux de Salin et al. [Salin, 1992]. Pour construire notre courbe "maîtresse", nous avons utilisé les données gravimétriques obtenues par vieillissement isotherme sous air. La figure suivante représente l'évolution du logarithme népérien de la perte de masse relative, $\ln(\Delta M/M_0)$, avec ΔM, la perte de masse, et M_0, la masse initiale, en fonction de ln(t) aux différentes températures étudiées.

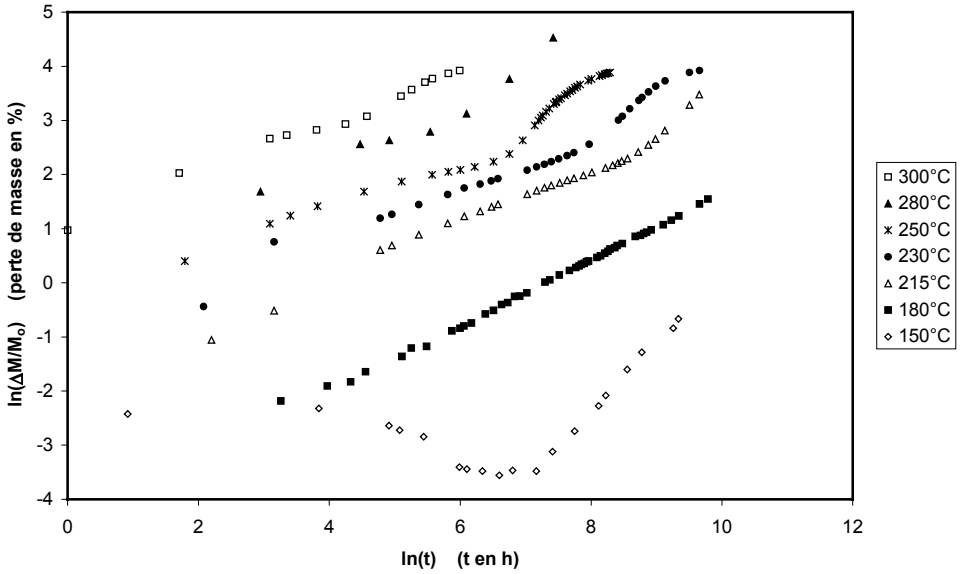


Figure B.18. : Evolution de $\ln(\Delta M/M_o)$ en fonction de ln(t) aux différentes températures

On peut noter que, à l'exception des courbes relatives à la perte de masse à 150 et 180°C, toutes les courbes ont une allure proche constituée d'une première partie quasi-linéaire suivie d'une seconde partie asymptotique. La partie linéaire correspond à la perte de masse jusqu'au niveau du point (A) de la Figure (B.15.). Si nous considérons que, comme nous l'avons montré pour les conditions dynamiques, la première étape de dégradation (jusqu'en A) correspond à un mécanisme par thermolyse, alors que la seconde est associée à un mécanisme par thermo-oxydation, on voit que **la partie linéaire des courbes de la figure (B.18.) serait donc due à la perte de masse par thermolyse et la partie asymptotique à la thermo-oxydation**. De plus, en considérant la courbe obtenue à 230°C comme courbe référence, on s'aperçoit qu'il est possible de faire coïncider toutes les autres courbes sur celle ci en effectuant un simple décalage sur l'axe temporel des abscisses. La Figure (B.19.) représente l'ensemble des courbes précédentes, exceptée celle à 150°C, une fois décalées sur l'axe des abscisses d'une grandeur $\ln(b_T)$ dépendant de la température.

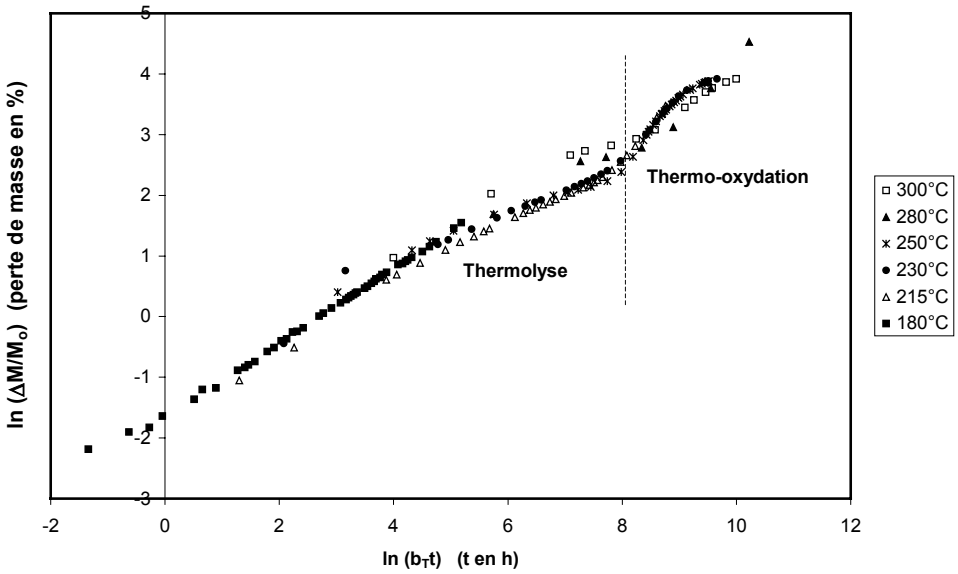


Figure B.19. : Evolution de $\ln(\Delta M/M_o)$ en fonction de $\ln(b_T t)$ aux différentes températures

Ce décalage permettant de superposer l'ensemble des courbes, on peut donc considérer la courbe à 230°C comme une courbe "maîtresse" puisqu'elle permet, en connaissant la loi de variation de $\ln(b_T)$ avec la température, de déterminer les courbes de perte de masse à toutes les températures dans l'intervalle de 180 à 300°C. Le Tableau (B.4.) regroupe l'ensemble des valeurs de $\ln(b_T)$ utilisées aux différentes températures.

Température(°C)	180	215	230	250	280	300
$\ln(b_T)$	-4.6	-0.9	0	1.2	2.8	4.0

Tableau B.4. : Valeurs de $\ln(b_T)$ aux différentes températures

Nous avons ensuite déterminé une expression mathématique du facteur de décalage. La perte de masse relative, $\Delta M/M_o$, peut être modélisée par une loi empirique en puissance du type :

$$\frac{\Delta M}{M_0} = kt^n \qquad \text{Equation (B.11.)}$$

avec n, une constante, et k, la constante de vitesse qui varie avec la température suivant une loi de type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp(\frac{-E}{RT}) \qquad \text{Equation (B.12.)}$$

En combinant les deux équations précédentes, et en prenant le logarithme népérien du résultat, nous obtenons :

$$\ln(\frac{\Delta M}{M_0}) = \ln k_0 - (\frac{E}{RT}) + n \ln t \qquad \text{Equation (B.13.)}$$

Si nous considérons que la perte de masse obtenue après un temps vieillissement t_0 à la température de référence, T_0=230°C, est égale à la perte de masse obtenue à la température T après un temps t, nous obtenons, après simplification :

$$-(\frac{E}{RT_0}) + n \ln t_0 = -(\frac{E}{RT}) + n \ln t \qquad \text{Equation (B.14.)}$$

si de plus, nous exprimons t sous la forme $t=t_0/b_T$, nous avons alors :

$$\ln t = \ln t_0 - \ln b_T \qquad \text{Equation (B.15.)}$$

ce qui conduit à l'expression :

$$\ln b_T = \frac{E}{nR}(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}) \qquad \text{Equation (B.16.)}$$

Le fait que les courbes puissent être superposées implique que n est constant sur la gamme de températures étudiée pour une perte de masse donnée. En fait, dans la partie initiale des courbes, n est constant jusqu'à $\Delta M/M_o$= 20 %, et vaut n= 0.50 ± 0.02. **La perte de masse de l'adhésif en conditions isothermes varie donc initialement avec la racine carrée du temps de vieillissement**. L'évolution de $\ln(b_T)$ avec la température est représentée sur la Figure (B.20.), les symboles représentant les points expérimentaux (cf. Tableau B.4.) et la courbe, la modélisation par l'Equation (B.16.).

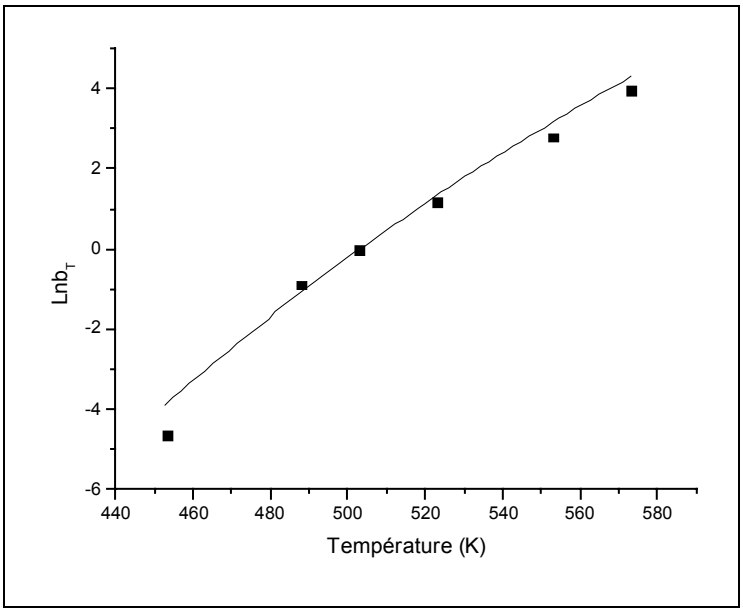


Figure B.20. : Evolution de ln(b_T) avec la température
(points expérimentaux et modélisation par l'Equation B.16.)

On observe que la modélisation est très bonne, on obtient ainsi une énergie d'activation du processus de dégradation thermique en conditions isothermes sous air valant 73 ± 4 kJ/mole (E/n = 147 ± 9 kJ/mole). Notons néanmoins que le point à 180°C (453K) est légèrement décalé par rapport à la courbe modélisée. Cela s'explique vraisemblablement par le fait qu'à cette température, l'adhésif est vitreux alors qu'il est caoutchoutique aux autres températures de vieillissement (cf. le chapitre 7 sur l'influence du vieillissement sur la T_g). Néanmoins, la modélisation reste très convaincante ce qui semble montrer la faible influence de la transition vitreuse, et donc de la mobilité moléculaire, sur l'étape limitant la dégradation thermique en conditions isothermes sous air. Nous pensons que dans ces conditions, **l'étape limitant la dégradation thermique serait la thermo-oxydation des segments en surface** et non la diffusion de ces segments du cœur vers la surface. En effet, le processus de diffusion serait vraisemblablement fortement influencé par le passage de la transition vitreuse. Le fait que cette modélisation ne soit pas valable à 150°C peut s'expliquer, soit par l'importance à cette température des phénomènes d'oxydation qui provoquent même une prise de masse initiale, soit par le peu de scissions de chaînes par thermolyse à cette température.

Nous nous proposons maintenant de revenir sur le comportement thermique à 150°C.

II.2. Comportement à 150°C

Les variations relatives de masse sont trop faibles pour pouvoir être observées sur la Figure (B.15.), c'est pourquoi nous avons utilisé une l'échelle dilatée sur la Figure (B.21.) qui représente l'évolution de la masse en fonction de la durée de vieillissement à 150°C sous air.

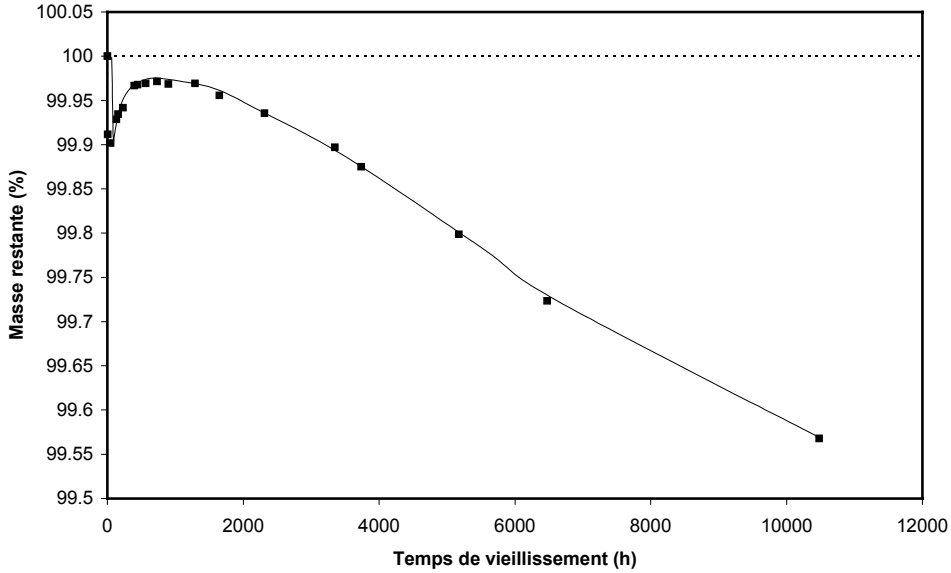


Figure B.21. : Evolution de la masse en fonction de la durée de vieillissement à 150°C sous air

Comme cela a été décrit par Marais et al. [Marais, 1998], il est possible de décomposer ce comportement en trois processus :

- initialement, une perte de volatils dont vraisemblablement des molécules d'eau;
- puis une oxydation en surface qui s'accompagne d'un brunissement des échantillons et d'une reprise de poids;
- enfin une perte de masse très lente, vraisemblablement causée par le départ des molécules volatiles libérées par scissions de chaînes.

Cette température illustre parfaitement la complexité des mécanismes de dégradation thermique. On retrouve aussi le double rôle de l'oxygène, à savoir l'oxydation surfacique et la dégradation des segments en surface. A température plus élevée, la perte de masse est très importante et masque donc l'étape de prise de poids par oxydation.

Il est intéressant de noter que, contrairement à nos observations, Thoseby et al. et Tudgey reportent des pertes de masse non négligeables lors du vieillissement de résines TGMDA/DDS à 150°C, à savoir entre 0.6 et 1.1% après 4300 h. pour Thoseby et al. et environ 3.5% après 3600 h. pour Tudgey [Thoseby, 1986; Tudgey, 1998]. La différence observée entre nos résultats et ceux reportés dans la littérature illustre la **très bonne tenue thermique de l'EA 9689**. Cette différence peut s'expliquer par la présence vraisemblable d'anti-oxydants mais sûrement aussi d'autres adjuvants non déterminés.

Nous avons ensuite cherché à mettre en évidence le rôle de l'oxygène sur la dégradation thermique en conditions isothermes.

II.3. Influence de l'oxygène

Les évolutions de la masse d'échantillons en fonction de la durée de vieillissement à 250°C sous air et sous vide primaire sont représentées sur la Figure (B.22.).

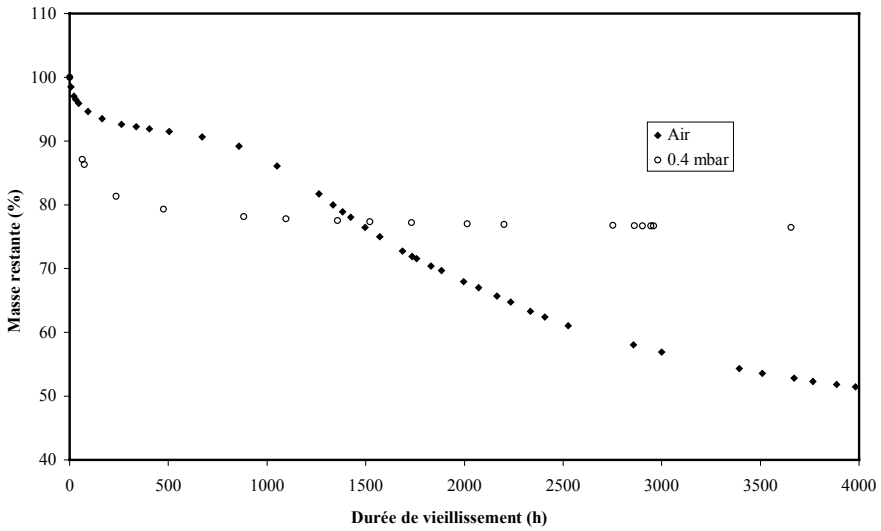


Figure B.22. : Masse restante en fonction du temps de vieillissement à 250°C sous air (■) et sous vide primaire (○)

On retrouve les conclusions établies en conditions dynamiques, à savoir que la seconde étape de dégradation, qui aboutit à la disparition totale de la résine organique, nécessite de l'oxygène pour avoir lieu, et qu'il semble y avoir formation d'un composé thermostable au cours de la première étape de dégradation. Observons néanmoins une différence notable par rapport aux observations faites en conditions dynamiques, les deux courbes ne sont pas superposables dans la première étape et les valeurs de masse restante au palier sont différentes, à savoir, environ 75% après vieillissement sous vide primaire, et environ 90% après vieillissement sous air. La perte de masse au cours du vieillissement isotherme sous air à pression atmosphérique s'explique par la superposition de trois phénomènes, la scission de chaînes par thermolyse, la migration des segments du cœur vers la surface et leur dégradation en espèces volatiles par thermo-oxydation. Lors du vieillissement thermique sous vide, les segments sont déjà volatils en surface et il est donc possible de modéliser le comportement avec seulement une étape de thermolyse et une étape de migration. Si, en première hypothèse, nous négligeons le temps nécessaire à la thermolyse devant le temps de migration, on voit qu'il devrait être possible de modéliser la perte de masse par un processus de diffusion. La Figure (B.23.) représente l'évolution de la masse perdue (en %) au cours du temps à différentes températures sous vide primaire.

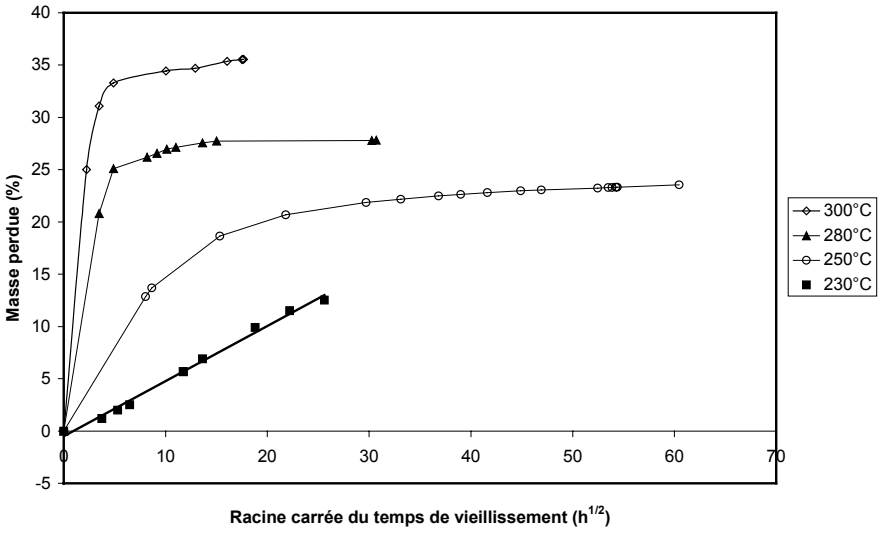


Figure B.23. : Evolution de la masse perdue en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement à différentes températures sous vide primaire

On observe que la courbe est initialement linéaire en fonction de la racine du temps puis que l'on atteint un palier, il s'agit d'un comportement de type "**diffusion Fickienne**", ce qui semble légitimer notre hypothèse selon laquelle**, sous vide primaire, la perte de masse serait gouvernée par la vitesse de diffusion des segments du cœur vers la surface des échantillons**. Notons que la valeur au palier augmente avec la température de vieillissement, ce qui semble indiquer que **le nombre de scissions de chaînes par thermolyse augmente avec la température.** D'après les théories de Fick [cf., par exemple, Crank, 1968], il est possible de modéliser la partie linéaire de la courbe par l'equation :

$$\frac{\Delta m}{m_\infty} = \frac{4}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \text{ pour } \frac{\Delta m}{m_\infty} \leq 0.6 \qquad \text{Equation (B.17.)}$$

avec m_∞, la masse au palier, h, l'épaisseur de l'échantillon, et D, le coefficient de diffusion. La détermination de la pente nous permet de calculer le coefficient D pour chaque température (h = 2.5 mm). Le Tableau (B.5.) regroupe les valeurs de coefficient obtenues aux différentes températures.

Température	230°C	250°C	280°C	300°C
D (m^2/s)	$3.50\ 10^{-10}$	$2.71\ 10^{-9}$	$3.85\ 10^{-8}$	$1.34\ 10^{-7}$

Tableau B.5. : Coefficient de diffusion en fonction de la température

En traçant (Figure B.24.) l'évolution de ln(D) en fonction de l'inverse de la température absolue, on s'aperçoit que D suit une loi de variation avec la température de type Arrhenius.

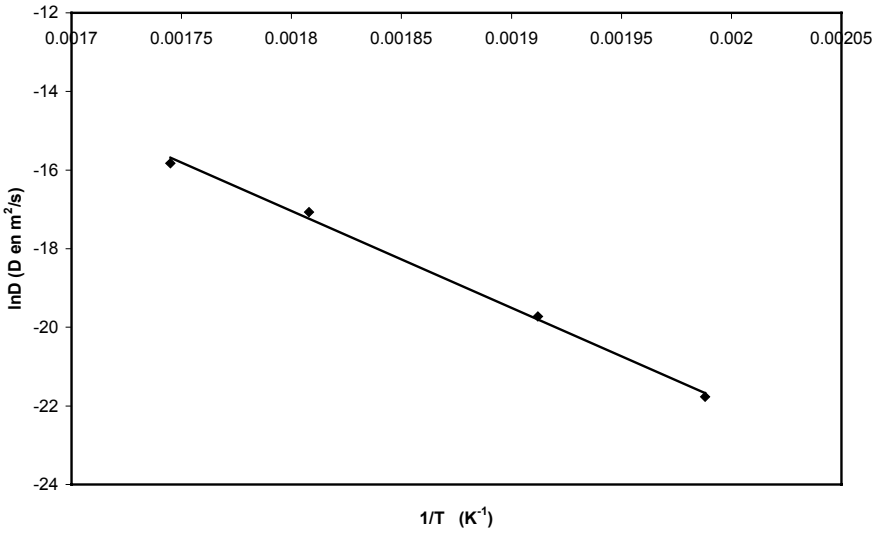


Figure B.24. : Evolution de ln(D) avec 1/T

Nous avons alors $D = D_0 \exp(\frac{-E_a}{RT})$ Equation (B.18.)

avec E_a, l'énergie d'activation du processus de diffusion et D_0, le facteur pré-exponentiel. Nous avons calculé $E_a = 205 \pm 8$ kJ/mole et $\ln D_0 = 27.4 \pm 1.8$ (D_0 en m^2/s). Le fait que la valeur d'énergie d'activation soit très proche de celle déterminées en conditions dynamiques par les méthodes de Kissinger et de Flynn, Wall et Ozawa peut difficilement être considéré comme un hasard. En effet, lors des expériences d'ATG, la température est importante et les segments libérés sont donc vraisemblablement volatils en surface, ce qui revient à dire que, **en conditions dynamiques, la perte de masse serait gouvernée par la vitesse de diffusion des segments du cœur vers la surface**. **L'énergie d'activation déterminée par ATG serait donc l'énergie d'activation du processus de diffusion**. De même, notons que si la valeur d'énergie d'activation déterminée par la méthode IKP est différente (avec une très forte incertitude), cette méthode nous indique néanmoins que la loi cinétique de dégradation est une loi de type diffusion. On peut donc penser que **l'énergie d'activation d'environ 200 kJ/mole correspond à un processus de diffusion moléculaire des segments libérés par scissions de chaînes du cœur vers la surface**.

Il est intéressant de noter que l'énergie d'activation obtenue pour la migration des segments est largement supérieure à celle déterminée pour la diffusion de l'eau, environ 50 kJ/mole (cf. Annexe II). Pour Park, l'énergie d'activation dépend de la facilité à laquelle la mobilité moléculaire à lieu, il semble donc raisonnable de penser que du fait de leurs tailles respectives, les molécules d'eau migreront beaucoup plus facilement que les molécules de durcisseurs [Park, 1968].

II.4. Comparaison des résultats isotherme et dynamique

Comme nous l'avons noté précédemment, la valeur de la masse restante au palier de la première étape de dégradation dépend fortement des conditions expérimentales. Il est néanmoins possible d'expliquer, au moins qualitativement, ces différences. La différence entre les résultats obtenus par ATG, avec une masse restante de 60% environ, et les résultats isothermes à 250°C sous vide (environ 75%), s'explique par le fait qu'en conditions dynamiques, la température devient beaucoup plus importante et il y a plus de scissions de chaînes par thermolyse qu'à 250°C, la masse restante est donc plus faible. Cette dépendance de la valeur du palier avec la température a d'ailleurs été montrée dans le paragraphe précédent. Cette différence serait moins importante si l'on considérait les résultats de vieillissement isotherme sous vide à des températures plus élevées pour lesquelles il y aurait d'avantage de scissions de chaînes ; ainsi, à 300°C, la masse restante au palier est d'environ 65%. Lorsque les essais sont menés en isotherme à 250°C *sous air*, la masse au palier est de 90% environ. Cette valeur élevée peut s'expliquer par trois effets additifs. Comme nous l'avons indiqué précédemment, à cette température *relativement* faible de 250°C, il y a moins de scissions de chaînes qu'en conditions dynamiques. De plus, les segments en surface ne sont majoritairement pas volatils sous pression atmosphérique, ils ont tendance à s'accumuler, ce qui provoque une masse supplémentaire par rapport au cas sous vide pour lequel ces segments sont volatils. Enfin, travaillant en température en présence d'oxygène, il y a un processus de thermo-oxydation qui, par incorporation d'atomes d'oxygène au réseau, provoque une prise de masse.

Il est donc tout a fait possible d'expliquer, au moins qualitativement, ces différences à condition de prendre en considération l'ensemble des mécanismes intervenant au cours du vieillissement thermique.

II.5. Dégagement gazeux au cours du vieillissement thermique

Afin de mieux comprendre la nature des mécanismes de dégradation, nous avons cherché à connaître la nature des volatils formés au cours du vieillissement thermique de l'adhésif, et pour cela, nous avons suivi l'évolution des dégagements gazeux. Nous avons utilisé des réactifs permettant l'identification de gaz. Il ressort de cette étude que la dégradation en conditions isothermes à 250°C sous air s'accompagne du dégagement de SO_2, de NH_3 et de HCN.

Il est intéressant de noter que nous n'avons pas détecté d'acroléine (CH_2CHCHO) (sensibilité de notre détecteur : 3.3 ppm), ce qui est contraire aux observations de Grayson et al. qui l'attribuent à la décomposition des chaînes formées par homopolymérisation de la TGMDA [Grayson, 1984]. Nous pouvons donc penser que le mécanisme de réticulation par homopolymérisation du pré-polymère époxyde est négligeable dans le cas de l'EA 9689.

De même, nous n'avons pas détecté d'oxydes d'azote (concentration inférieure à 0.04 ppm), nous pensons que la température de 250°C est trop faible pour que la décomposition des espèces azotées se poursuive jusqu'à ce stade ultime.

Au cours du vieillissement thermique, **le dégagement de SO_2 n'est pas immédiat**, il faut un temps de latence avant de pouvoir détecter ce gaz **ce qui semble accréditer nos hypothèses selon lesquelles il y aurait diffusion des segments, puis, en surface, thermo-oxydation en espèces volatiles**. Ainsi, au cours du vieillissement à 250°C sous air, il faut attendre plus de 500 h. pour détecter 4 ppm de SO_2.

Comme nous l'avons suggéré précédemment, **il est possible d'expliquer le dégagement de SO_2, de HCN et de NH_3 par la dégradation des durcisseurs en surface**.

Enfin, il faut noter que la dégradation de l'adhésif s'accompagne d'une forte odeur caractéristique que l'on retrouve lors de la décomposition de la DDA. Même si le composé responsable de cette odeur n'a pas pu être identifié (mélamine ? cyanamide (NH_2CN)?), cette observation renforce encore notre hypothèse selon laquelle la perte de masse de l'adhésif serait due à la décomposition thermique des durcisseurs en surface.

II.6. Prédictions de durée de vie

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, l'enjeu de la majorité des études sur la dégradation thermique est la prédiction de la durée de vie. Hispano Suiza Aérostructures s'intéresse au temps nécessaire à différentes températures pour obtenir une perte de masse de 3%, valeur considérée comme étant la limite supérieure acceptable industriellement. Dans cette partie, notre but est plus de montrer la faisabilité de ces prédictions plutôt que de les réaliser puisqu'au cours de notre étude, nous avons déterminé expérimentalement le temps nécessaire à 180°C, température d'utilisation maximale en condition industrielle, pour obtenir une perte de masse de 3%; ce temps est d'environ 9500 heures, c'est à dire un peu plus d'un an. De même, si le temps nécessaire pour obtenir cette perte de masse à 150°C n'a pas pu être déterminé expérimentalement, nous avons néanmoins pu extrapoler cette durée entre 40000 et 90000 heures, c'est à dire entre 4, 5 et 10 ans. Nous avons utilisé deux méthodes différentes pour essayer de réaliser ces prédictions, une méthode par construction d'une courbe "maîtresse", et une méthode basée sur l'utilisation des énergies d'activation.

Méthode par courbe "maîtresse"

Disposant de la courbe "maîtresse" de la perte de masse en fonction de la durée de vieillissement à 230°C et de la loi de variation de $\ln(b_T)$ avec la température (cf. § II.1.), il est possible de réaliser des prédictions de durée de vie. Le temps nécessaire à 230°C pour obtenir une perte de masse de 3% est d'environ 100 h., c'est à dire $\ln(t) = 4{,}60$. En utilisant l'expression de $\ln(b_T)$ donnée par l'Equation (B.16.), nous pouvons calculer $\ln(b_{(180°C)})$ et $\ln(b_{(150°C)})$ qui valent respectivement 4,60 et 8,68. En utilisant ces valeurs de décalage, nous pouvons prédire les temps de vieillissement nécessaires pour obtenir une perte de masse de 3% à 180 et à 150°C qui vaudraient respectivement 9900 h. et 585000 h., c'est à dire environ 1 et 67 ans. On observe que si la prédiction est quasi-parfaite à 180°C (valeur expérimentale de 9500 h.), elle est totalement erronée à 150°C (valeur inférieure à 100000 h.). Ce résultat est intuitif à la vue de la Figure (B.18.) puisque si l'on arrive à superposer la courbe relative aux données à 180°C, il n'en est pas de même avec la courbe à 150°C qui présente une allure très différente. Cette méthode par construction d'une courbe "maîtresse" semble donc être un **outil puissant de prédiction** à condition de rester dans les limites (180, 300°C), c'est à dire **dans la gamme de température de T_g-50°C à T_g+100°C**.

Méthode "isotherme"

En utilisant la méthode " isotherme" définie précédemment, on peut déterminer les temps nécessaires pour obtenir $\alpha_1 = 0.05$, soit une perte de masse de 3%, à toute températures. Pour cela, il suffit d'utiliser les modélisations linéaires des couples (ln(t), 1/T) avec t, le temps nécessaire pour obtenir une perte de masse donnée à la température T (cf. Figure B.16.). La loi de variation du temps de vieillissement pour obtenir une perte de masse de 3% en fonction de la température de vieillissement est donnée par :

$$t_{(3\%)} = 1.42 \times 10^{-14} \times \exp\left(\frac{-1.83 \times 10^{4}}{T}\right) \qquad \text{Equation (B.19.)}$$

Nous pouvons ainsi prédire les temps de vieillissement nécessaire à 180 et 150°C pour obtenir une perte de masse de 3% qui seraient respectivement de 5800 h. et de 100000 h. On s'aperçoit que la prédiction à 150°C semble sur-estimée tandis que celle à 180°C serait sous-estimée, néanmoins, dans les deux cas, les ordres de grandeur sont respectés.

Nous venons de voir qu'il est possible de réaliser des prédictions de durée de vie, même si, quelle que soit la méthode utilisée, on observe une incertitude sur les résultats. La méthode par courbe "maîtresse" s'avère excellente dans la gamme de 180 à 300°C mais est totalement inadaptée pour d'autres températures. En effet, **si le mécanisme prépondérant semble rester le même entre 180 et 300°C, l'oxydation en surface devient importante à des températures plus faibles ce qui empêche toute extrapolation à ces températures**. Le fait que le mécanisme prépondérant de dégradation thermique en conditions isothermes sous air ne soit pas influencé par le passage de la transition vitreuse renforce l'hypothèse selon laquelle l'étape limitante serait la thermo-oxydation des segments accumulés en surface. La seconde méthode utilisée s'avère plus générale, puisqu'elle donne des résultats raisonnables même à 150°C, mais est également moins précise avec une incertitude relative importante sur la prédiction à 180°C.

Il est intéressant de noter que contrairement à l'avis de certains auteurs, dont Tsotsis [Tsotsis, 1999], nous avons montré qu'il est possible de réaliser des prédictions de durée de vie par vieillissement accéléré à température élevée. Notons de plus qu'il serait totalement inapproprié dans notre cas de réaliser un vieillissement accéléré à température modérée mais pression partielle en oxygène élevée puisque l'oxygène à un effet négligeable sur la première étape de dégradation thermique qui est une étape de thermolyse. **Nous mettons ainsi en évidence la nécessité de connaître la nature des mécanismes élémentaires avant d'utiliser un vieillissement accéléré par pression en oxygène élevée**.

Une des hypothèses les plus importantes de cette partie est la nature des segments libérés par thermolyse. Nous avons supposé qu'ils avaient une structure proche de celles de la DDA et de la DDS. Afin d'essayer de confirmer cette hypothèse, qui repose sur la fragilité reconnue des nœuds de réticulation ainsi que sur la présence après vieillissement de soufre et d'azote en surface des échantillons, nous avons étudié le comportement en température des deux durcisseurs seuls.

Chapitre 6. Dégradation thermique des durcisseurs seuls

Le but de ce chapitre est de comparer le comportement thermique de l'adhésif EA 9689 avec celui de ces deux durcisseurs afin d'essayer de vérifier les différentes hypothèses postulées. La première partie de ce chapitre sera consacrée au comportement thermique des durcisseurs en conditions dynamiques puis nous nous intéresserons aux résultats obtenus en conditions isothermes.

I. Analyses thermiques dynamiques

Nous allons donc, dans un premier temps, étudier le comportement des durcisseurs en température sous air et sous azote. La Figure (B.25.) représente l'évolution de la masse de DDS avec la température à 6°C/min sous air et sous azote.

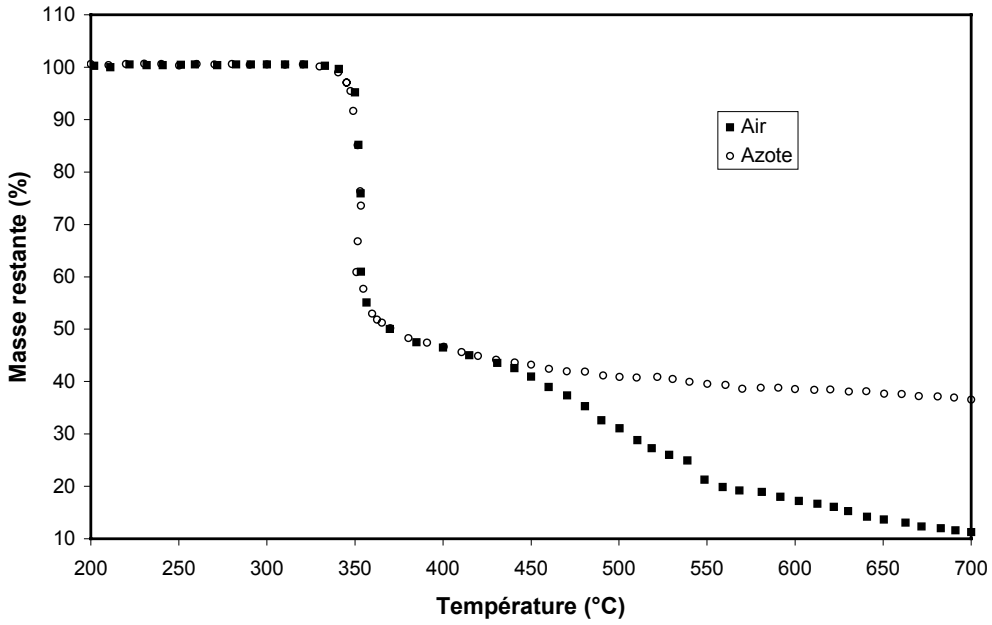


Figure B.25. : Evolution de la masse restante de DDS en fonction de la température sous air (■) et sous azote (○) (6°C/min)

Comme pour l'adhésif EA 9689, la dégradation thermique de la DDS semble pouvoir se décomposer en deux étapes consécutives, la première indépendante de l'environnement gazeux et qui serait donc due à des phénomènes de thermolyse, la seconde nécessitant de l'oxygène. Il est d'ailleurs très frappant de noter la similitude de cette figure avec la Figure (B.7.) relative à l'adhésif. Comme nous pouvons le voir sur la Figure (B.26.), le comportement de la DDA semble beaucoup plus complexe. Il faut noter que l'évolution de la masse est identique quel que soit l'environnement gazeux si ce n'est la dégradation finale, intervenant après 500°C, qui est légèrement plus rapide en présence d'oxygène.

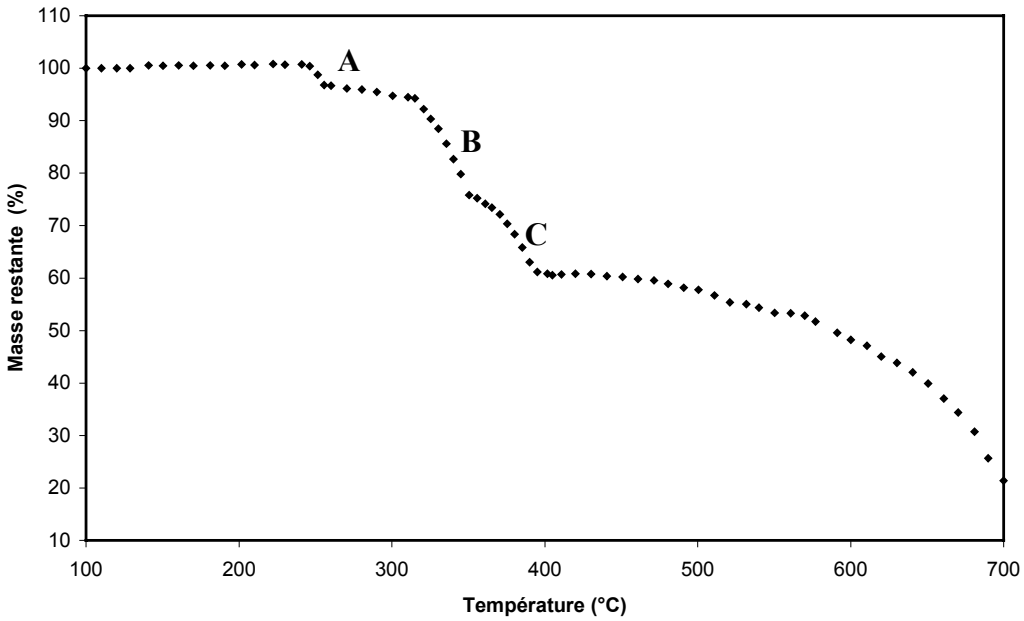


Figure B.26. : Evolution de la masse restante de DDA en fonction de la température sous azote (4°C/min)

Il est difficile de relier les observations réalisées en conditions anisothermes aux différents schémas réactionnels proposés dans la littérature (cf. chapitre 4 § I.4.). En utilisant la méthode de Kissinger, nous avons calculé les énergies d'activation de dégradation. Pour la DDS, l'énergie d'activation de la première étape (indépendante de l'environnement) vaut 220 ± 10 kJ/mole. Pour la DDA, il faut considérer au moins trois étapes de dégradation en dessous de 500°C notées A, B, et C et caractérisées par des énergies d'activation respectives de 58 ± 5, 123 ± 10 et 292 ± 15 kJ/mole.

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement thermique des durcisseurs en conditions isothermes.

II. Analyses thermiques isothermes

Nous avons postulé que les segments qui migrent en surface de l'adhésif au cours du vieillissement thermique seraient volatils sous vide primaire tandis qu'ils auraient tendance à s'accumuler sous pression atmosphérique. Nous avons donc étudié le comportement en conditions isothermes des deux durcisseurs. A **250°C sous vide**, **les deux durcisseurs sont volatils**. En température sous air à pression atmosphérique, ils ne sont pas volatils mais sont lentement dégradés au cours du temps comme le montre l'évolution de la perte de masse de DDS en fonction du temps de vieillissement à différentes températures sous air (Figure B.27.).

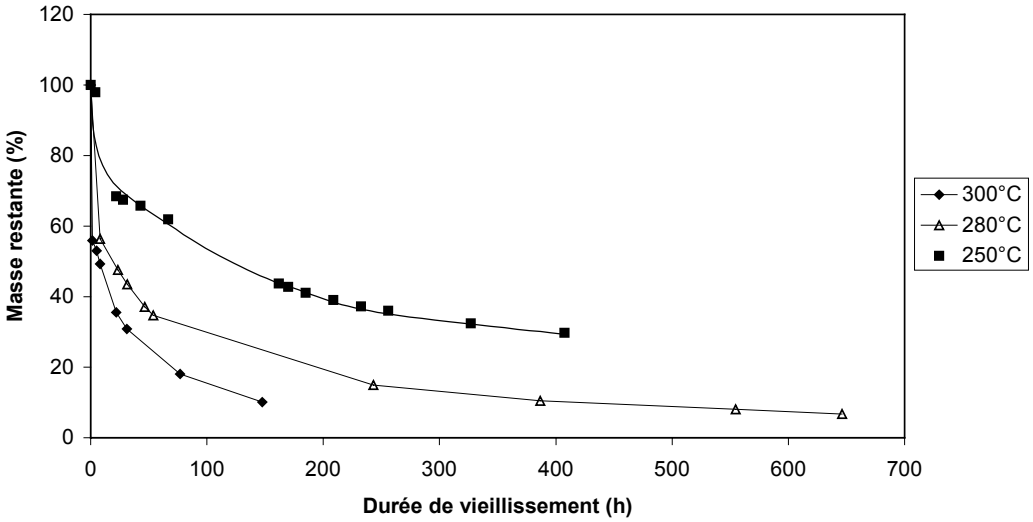


Figure B.27. : Evolution de la masse restante de DDS en fonction de la durée de vieillissement à différentes températures sous air

Le comportement de la DDA est qualitativement identique comme le montre la figure suivante qui représente l'évolution de la masse au cours du vieillissement.

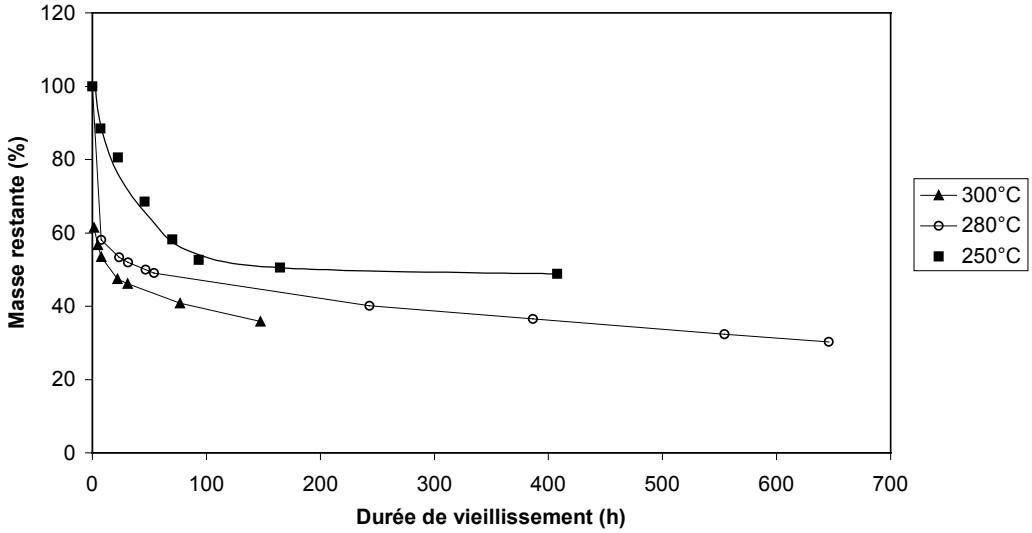


Figure B.28. : Evolution de la masse restante de DDA en fonction de la durée de vieillissement à différentes températures sous air

La dégradation de ces composés s'accompagne d'un important dégagement gazeux, de SO_2 et de HCN dans le cas de la DDS, et de NH_3 avec la DDA. On s'aperçoit donc que **le comportement thermique des durcisseurs est semblable à celui des segments accumulés en surface.**

Nous avons ensuite déterminé les paramètres cinétiques de la dégradation des durcisseurs en utilisant deux méthodes.

Méthode "isotherme"

Comme nous l'avons réalisé précédemment avec l'adhésif massique, il est possible de déterminer l'énergie d'activation de dégradation thermique en traçant l'évolution du logarithme népérien du temps de vieillissement en fonction de l'inverse de la température absolue pour différents taux de conversion. La figure suivante représente cette évolution pour la dégradation thermique de la DDS.

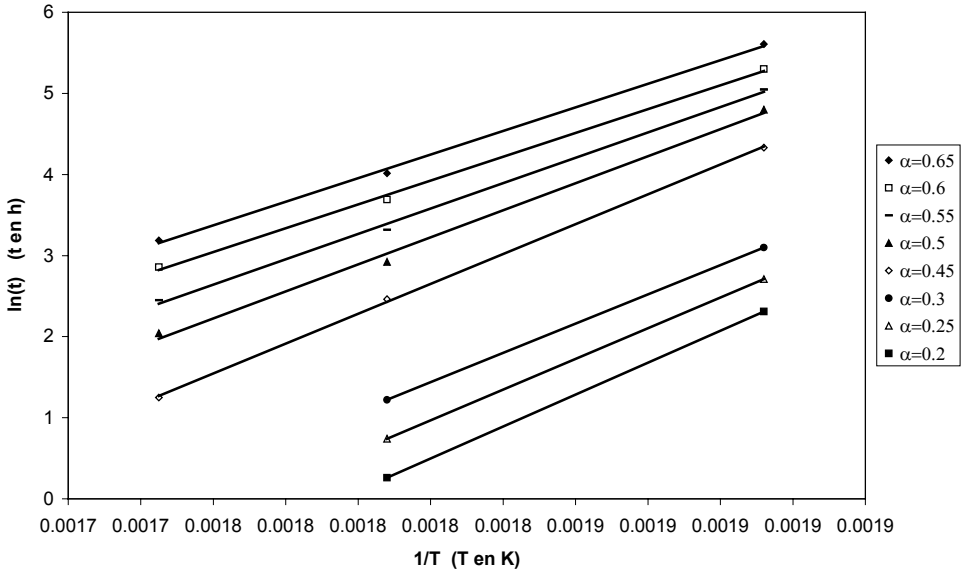


Figure B.29. : Evolution de ln(t) avec 1/T pour la dégradation isotherme de la DDS

Les courbes étant parallèles pour un taux de conversion allant de 0.20 à 0.65, on peut penser que le(s) mécanisme(s) de dégradation prépondérant reste(nt) le(s) même(s) sur toute cette gamme. La pente de ces droites nous permet de déterminer une énergie d'activation de 142 ± 15 kJ/mole. Le même type de figure avec la DDA (non représentée) nous donne une énergie d'activation de 140 ± 15 kJ/mole. Pour les deux durcisseurs, l'énergie d'activation de dégradation thermique en conditions isothermes sous air est d'environ 140 ± 15 kJ/mole ce qui est concordant avec la valeur de 130 ± 4 kJ/mole déterminée pour l'adhésif massique (première étape). Ces résultats renforcent notre hypothèse selon laquelle **l'étape limitant la dégradation de l'adhésif en conditions isothermes serait la thermo-oxydation des durcisseurs en surface des échantillons.**

Méthode par courbes "maîtresses"

Comme nous l'avons fait pour l'adhésif, nous avons ensuite cherché à construire des courbes "maîtresses" pour représenter l'évolution de la masse des durcisseurs au cours du vieillissement thermique. La Figure (B.30.) représente le logarithme népérien de la perte de masse relative de DDA, $\ln\Delta M/M_0$, en fonction de ln(t), à différentes températures.

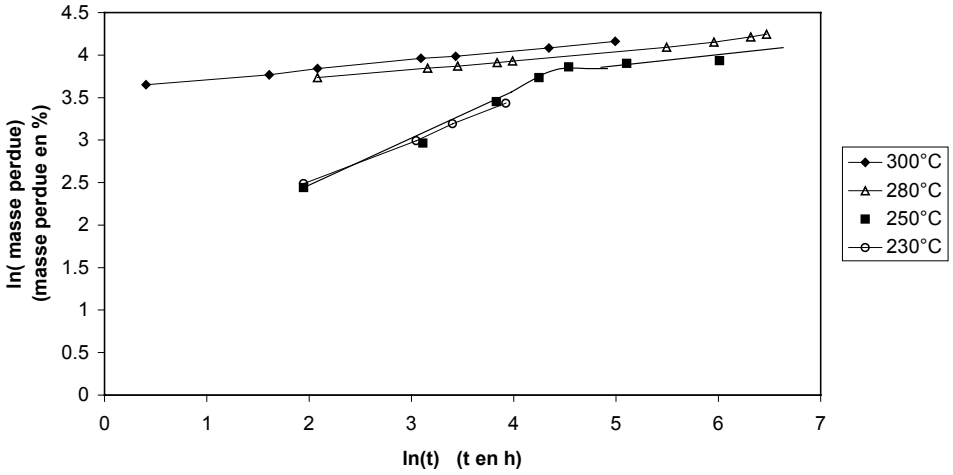


Figure B.30. : Evolution du logarithme népérien de la perte de masse relative de DDA en fonction de ln(t) à différentes températures

Par décalage des courbes sur l'axe des abscisses d'une grandeur $\ln(b_T)$, il est possible de les superposer en une seule, représentée sur la figure suivante.

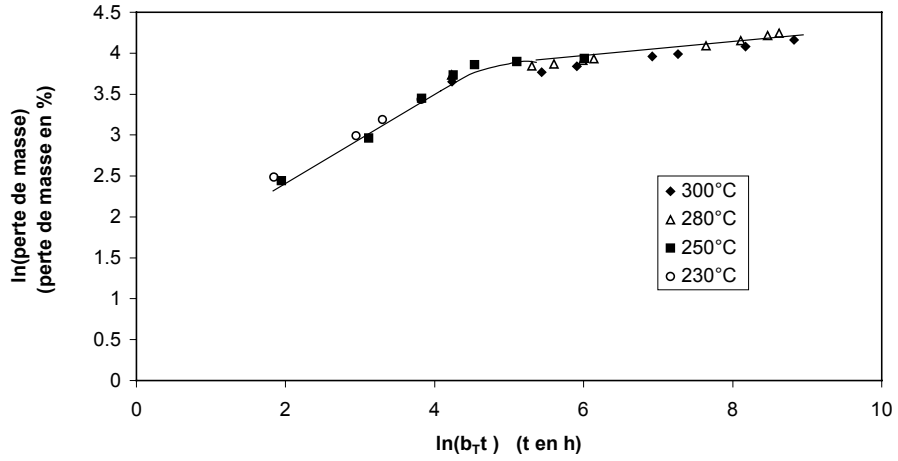


Figure B.31. : Courbes $\ln(\Delta m/M_o)$ en fonction de $\ln(b_T t)$

Le même type de figures, non représentées, peut être obtenu avec la DDS. La modélisation de l'évolution de $\ln(b_T)$ avec la température par l'Equation (B.16.) permet de calculer la grandeur E_a/n pour les deux durcisseurs qui vaut respectivement 132 ± 2 kJ/mole pour la DDS et 186 ± 6 kJ/mole pour la DDA. Ces valeurs sont relativement proches de celle obtenue pour l'adhésif (147 ± 9 kJ/mole).

Il est remarquable de noter qu'en faisant l'hypothèse de l'additivité des énergies d'activation lorsque les mécanismes sont simultanés, nous pouvons calculer le rapport E/n d'un échantillon constitué en masse de 79% en DDS et 21% en DDA. Le rapport E/n d'un tel matériau vaudrait alors :

$$E/n = 0,79x132 + 0,21x186 = 143 \text{ kJ/mole} \qquad \text{Equation (B.20.)}$$

Cette valeur est quasiment identique à celle obtenue pour la dégradation de l'adhésif en conditions isothermes (147 ± 9 kJ/mole)! Or, nous avons déterminé précédemment (cf. chapitre 5 § I.2.) qu'au cours du vieillissement, la surface de l'adhésif était constituée des seuls durcisseurs avec des fractions massiques en DDS et en DDA respectives de 0,79 et 0,21. Nous pouvons donc penser que **la perte de masse de l'adhésif est due à la dégradation thermique des durcisseurs qui migrent en surface des échantillons**.

Cette étude sur la dégradation thermique des durcisseurs seuls montre qu'ils ont un comportement totalement similaire à celui des segments moléculaires migrant en surface des échantillons au cours du vieillissement (volatils sous vide primaire, lentement dégradés sous air à pression atmosphérique). De plus, les énergies d'activation déterminées pour la dégradation des durcisseurs sont concordantes avec celles obtenues pour l'adhésif, et ceci, quelle que soit la méthode utilisée. Ces conclusions confirment notre hypothèse selon laquelle les segments en surface seraient des molécules de DDA et de DDS.

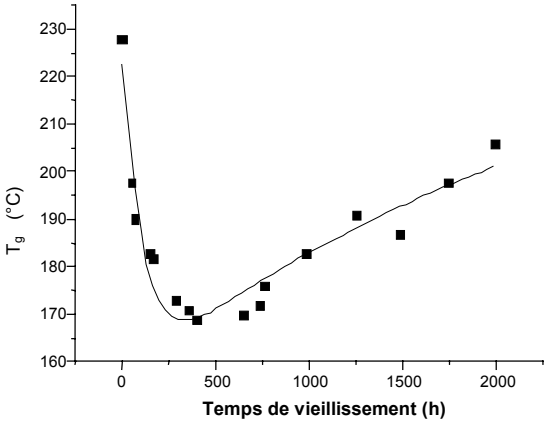
Nous nous sommes ensuite intéressés aux effets de la dégradation thermique sur les propriétés de l'adhésif, et plus particulièrement sur sa température de transition vitreuse.

Chapitre 7. Effets du vieillissement thermique sur la T_g

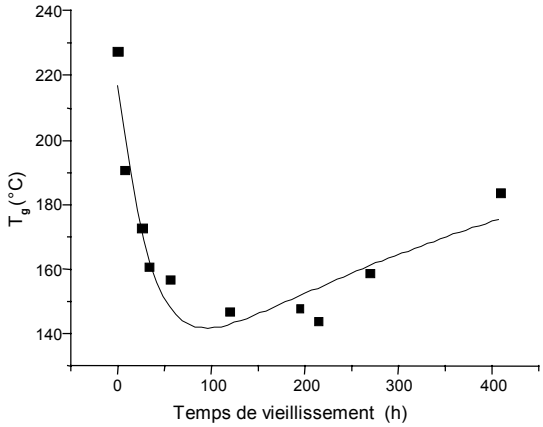
Afin de rendre compte de l'évolution des propriétés de l'adhésif au cours du vieillissement thermique, nous avons étudié l'influence de ce vieillissement sur la température de transition vitreuse, T_g. De plus, afin de comprendre les effets respectifs de la thermolyse, de la migration des molécules de durcisseurs et de leur thermo-oxydation, nous avons réalisé cette étude en conditions isothermes sous air et sous vide primaire.

I. Evolution de la T_g

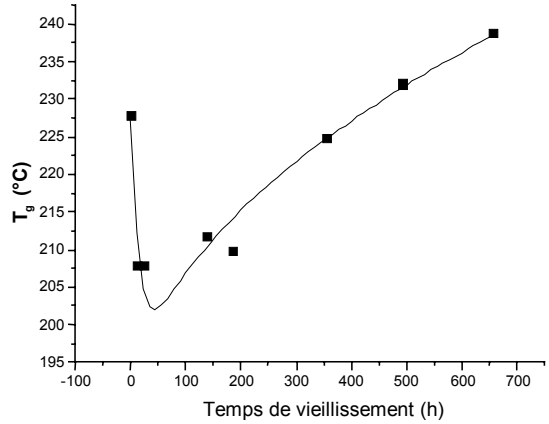
L'évolution de la T_g au cours du vieillissement à 230 et 250°C sous air et sous vide primaire est représentée sur la Figure (B.32.). Les points représentent les données expérimentales et les courbes leur lissage par la modélisation proposée dans la partie suivante. Les essais ont été réalisés jusqu'à une durée de vieillissement au delà de laquelle il n'est plus possible de mesurer expérimentalement la T_g.



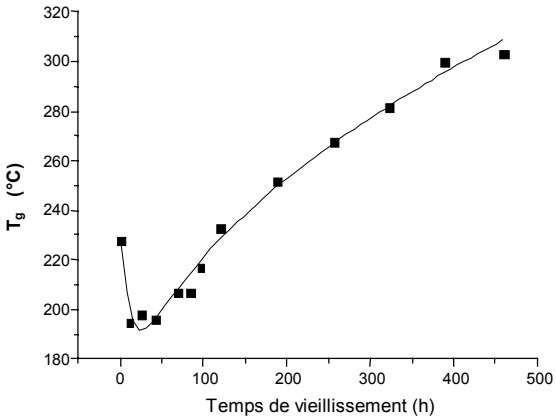
(a) : 230°C sous air



(b) : 250°C sous air



(c) : 230°C sous vide



(d) : 250°C sous vide

Figure B.32. : Evolution de la T_g en fonction de la durée de vieillissement (points expérimentaux et modélisation)

L'évolution de la T_g avec la durée de vieillissement est très complexe avec une **chute initiale** suivie d'une **remontée** plus lente. Il est intéressant de noter que, même si l'allure reste la même, l'évolution de la T_g est néanmoins fortement influencée par l'environnement gazeux dans lequel a lieu le vieillissement thermique. En effet, après vieillissement sous vide primaire, la remontée intervient beaucoup plus rapidement et peut conduire à des T_g supérieure à la valeur initiale.

La chute initiale s'explique vraisemblablement par deux phénomènes dus aux scissions de chaînes par thermolyse dont les effets s'ajoutent, à savoir**, l'augmentation de la mobilité moléculaire** du fait de la diminution du degré moyen de réticulation, et la **plastification du réseau** par les segments de faible poids moléculaire ainsi libérés. De même, la remontée avec le temps de la T_g peut aussi s'expliquer par (au moins) deux phénomènes, à savoir la migration vers la surface et la dégradation des segments qui provoquent un phénomène de **déplastification**, et les **recombinaisons moléculaires** qui conduisent à une re-réticulation du réseau et donc à une baisse de la mobilité moléculaire. Cette augmentation de la T_g par départ des molécules plastifiantes a déjà été observée par Damian [Damian, 1999]. L'évolution de la T_g au cours du vieillissement est en accord avec les considérations théoriques de Gillham et al. qui postulent que la dégradation thermique se caractérise par deux phénomènes consécutifs, à savoir une dévitrification, caractérisée par une baisse de la T_g, suivie d'une revitrification qui conduit à la formation d'une structure carbonée de type "char" [Gan, 1989; Pang, 1990].

II. Modélisation de l'évolution de la T_g

Pour modéliser l'évolution de la T_g au cours du vieillissement thermique, nous avons cherché à prendre en compte les différents phénomènes, à savoir, la plastification par scissions de chaînes, la migration et la dégradation des segments de faibles poids moléculaires ainsi que les recombinaisons. Pour simplifier, nous avons considéré que la chute de T_g était principalement provoquée par la plastification et nous avons donc négligé l'augmentation de mobilité moléculaire causée par les scissions de chaînes.

Nous avons modélisé la création de molécules plastifiantes par scissions de chaînes par un processus du premier ordre, soit :

$$\frac{dN_L}{dt} = c(N_\infty - N_L) \qquad \text{Equation (B.21.)}$$

avec N_L, le nombre de molécules diluantes "libérées" à l'instant t, N_∞, le nombre maximal susceptible d'être produit, et C, la constante de vitesse des mécanismes de scissions de chaînes. Par intégration de l'Equation (B.21.), nous obtenons :

$$N_L = N_\infty(1 - \exp(-ct)) \qquad \text{Equation (B.22.)}$$

Une modélisation idéale de l'accroissement de la T_g au cours du vieillissement devrait prendre en compte au moins trois phénomènes à savoir, la migration des segments vers la surface, leur dégradation en espèces volatiles et enfin, les processus de recombinaisons. Nous avons vu, au cours des chapitres précédents, que la diffusion des segments (cf. chapitre 5 § II.3.) ainsi que leur dégradation en conditions isothermes (cf. chapitre 5 § II.1.) pouvaient être initialement modélisées en racine carrée du temps de vieillissement. Ne connaissant pas les lois d'évolution des processus de recombinaison, nous avons également considéré des variations avec la racine carrée du temps. Fort de cette hypothèse, nous considérons donc que l'ensemble des mécanismes responsables de l'augmentation de la T_g évoluent avec la racine carrée du temps de vieillissement. De plus, nous avons considéré que la température de transition vitreuse était directement proportionnelle au nombre de molécules diluantes, N, soit :

$$T_g = T_g(0) - K_1 N + K_2\sqrt{t} \qquad \text{Equation (B.23.)}$$

avec $T_g(0)$, la température de transition vitreuse avant vieillissement, et N, le nombre de molécules plastifiantes, qui prend en compte la production par scissions de chaînes mais aussi la dégradation. K_1 et K_2 sont des constantes relatives respectivement, à la proportionnalité de la T_g avec la concentration en molécules diluantes, et à l'évolution de T_g du fait des recombinaisons. Le nombre de molécules plastifiantes N peut se définir par :

$$N = N_L - N_v \qquad \text{Equation (B.24.)}$$

avec N_L le nombre de molécules diluantes "libérées" par thermolyse, et N_v, le nombre de segments volatilisés. Il convient de rappeler que l'étape limitante de la disparition de ces molécules diluantes sera, sous vide, la diffusion de ces segments en surface, et sous air à pression atmosphérique, leur dégradation. On peut définir N par :

$$N = N_\infty(1 - \exp(-ct)) - K_3\sqrt{t} \qquad \text{Equation (B.25.)}$$

avec K_3, une constante prenant en compte les phénomènes de diffusion et de dégradation. En combinant les Equations (B.23) et (B.25), et en les arrangeant, nous obtenons :

$$T_g(t) = T_g(0) + a\sqrt{t} + b(\exp(-ct) - 1) \qquad \text{Equation (B.26)}$$

avec a et b des constantes valant respectivement $a = (K_1K_3 + K_2)$ et $b = (K_1N_\infty)$. Cette expression peut donc se décomposer en deux parties, une partie décroissante en exponentielle, qui rend compte des scissions de chaînes relativement rapides, et une autre partie, en racine carrée rendant compte de l'accroissement de la T_g (déplastification et recombinaisons). La Figure (B.32.) illustre le bon accord entre l'expérience et la modélisation ce qui est

remarquable du fait de la simplicité du modèle, qui ne contient que 4 paramètres, et des hypothèses postulées. Le Tableau (B.6.) regroupe les valeurs des paramètres du modèle utilisé pour lisser les données pour les différentes conditions de vieillissement.

Température/environnement	$T_g(0)$ (°C)	a (°C.h^{-1})	b (°C)	c (h^{-1})
250°C/air	216 ± 9	3.8 ± 1.7	-119 ± 26	0.030 ± 0.008
250°C/vide	227 ± 5	7.7 ± 0.3	-83 ± 6	0.090 ± 0.010
230°C/air	222 ± 5	1.4 ± 0.2	-83 ± 7	0.009 ± 0.001
230°C/vide	227 ± 3	2.2 ± 0.3	-45 ± 5	0.048 ± 0.010

Tableau B.6. : Valeurs des paramètres du modèle d'évolution de T_g

Il est relativement difficile de commenter les valeurs obtenues pour ces paramètres, remarquons néanmoins, qu'à l'exception de $T_g(0)$, relativement constant, elles augmentent toutes avec la température ce qui semblent indiquer que les processus considérés sont thermo-activés. On peut noter également que ces paramètres varient en fonction de l'environnement gazeux de vieillissement. L'évolution de c, par exemple, est très intéressante puisque ce paramètre est directement relié à la vitesse de scissions de chaînes par thermolyse. Cette vitesse semble plus faible sous air que sous vide, et ceci pour les deux températures. On peut vraisemblablement expliquer cette observation par le fait qu'après vieillissement sous air, la vitesse mesurée prend non seulement en compte les scissions de chaînes mais aussi les recombinaisons radicalaires rendues possibles par la présence d'oxygène. On a accès à un "taux apparent de scissions". Au contraire, après vieillissement sous vide, on a seulement accès aux scissions de chaînes d'où des valeurs plus importantes de vitesses.

III. Variation de tan(δ)

Afin de vérifier certaines de nos hypothèses, dont la plastification-déplastification, nous avons suivi l'évolution au cours du vieillissement de la valeur maximale de tan(δ) (à T_g). En effet la valeur de tan(δ) peut rendre compte des phénomènes déplastification. La Figure (B.33.) représente l'évolution de tan(δ) avec la température pour différents temps de vieillissement à 230°C sous vide. Toutes les courbes sont décalées de +0.1 sur l'axe des ordonnées.

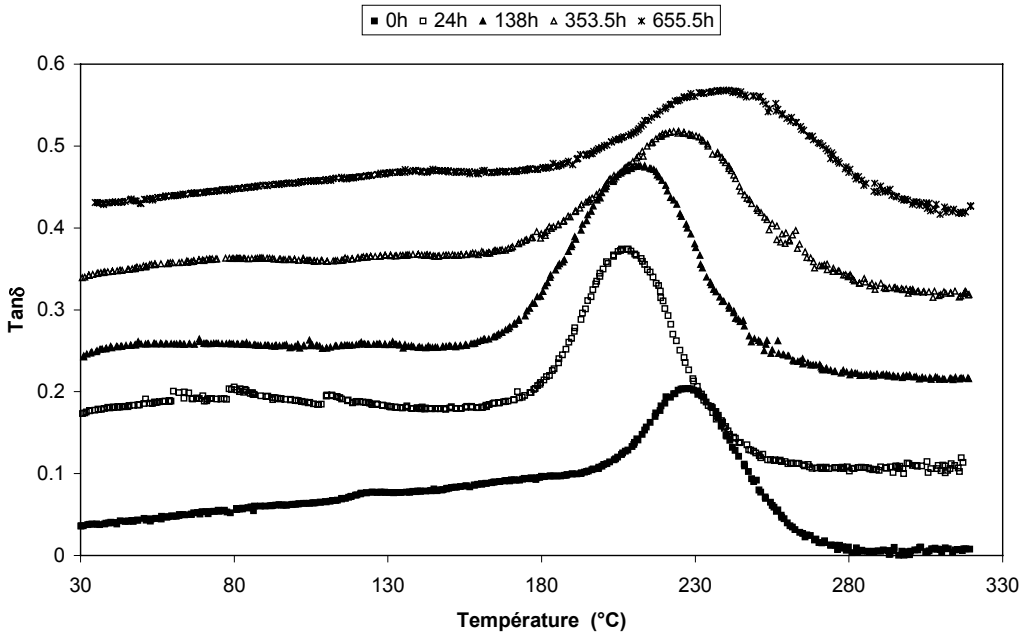
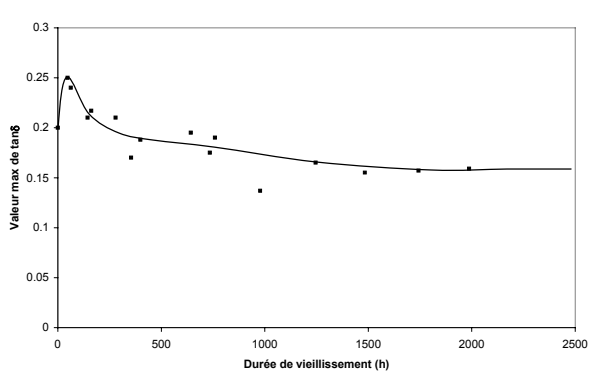
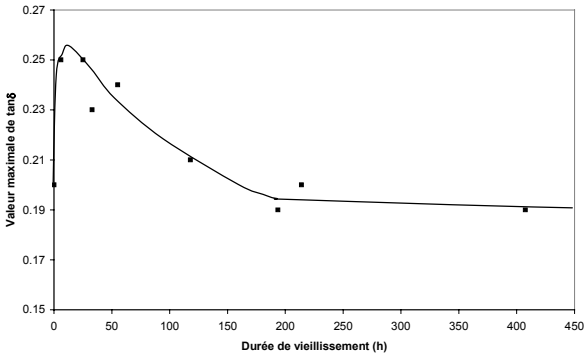


Figure B.33. : Evolution des courbes tan(δ) = f(T) avec la durée de vieillissement thermique à 230°C sous vide

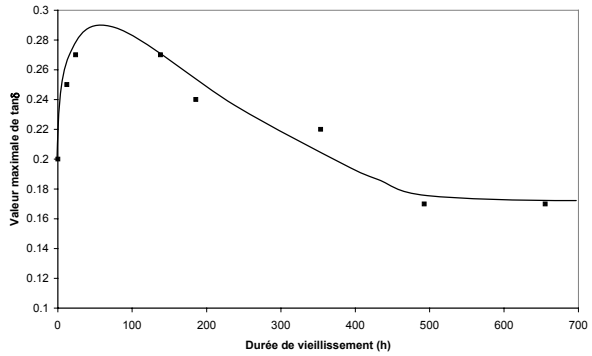
L'évolution de la position du maximum au cours du vieillissement thermique met en évidence la diminution initiale de la valeur de T_g suivi de sa remontée. Notons l'élargissement du pic de tan(δ) qui indique que la structure du réseau devient de plus en plus inhomogène. L'évolution de la valeur maximale de tan(δ) au cours du temps permet de mettre en évidence des phénomènes de plastification, nous avons représenté cette évolution, pour les différentes conditions de vieillissement, sur la figure suivante :



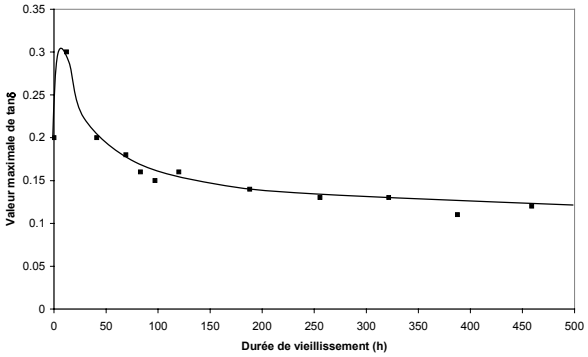
(a) : 230°C sous air



(b) : 250°C sous air



(c) : 230°C sous vide



(d) : 250°C sous vide

Figure B.34. : Evolution du maximum de tan(δ) en fonction de la durée de vieillissement

On s'aperçoit que, quelles que soient les conditions de vieillissement, la valeur maximale de tan(δ) augmente fortement initialement puis qu'elle décroît progressivement ce qui semble confirmer nos hypothèses selon lesquelles il y aurait **initialement une forte plastification du réseau par libération de segments de faibles poids moléculaires puis, un phénomène de déplastification par disparition de ces molécules**.

Conclusions

Cette partie a permis d'identifier les mécanismes de dégradation thermique de l'adhésif grâce à une approche simultanée locale et globale. Nous avons ainsi montré que ce processus pouvait être décomposé en deux étapes complexes.

La première étape de dégradation est caractérisée par des scissions de chaînes par thermolyse qui auraient lieu majoritairement au niveau des nœuds de réticulation, maillons les plus faibles du réseau. Ces scissions provoqueraient un phénomène de dépolymérisation et donc la libération de molécules dont la structure chimique pourrait être proche, voire identique, à celle des durcisseurs DDA et DDS. Des études sur la composition chimique de ces segments ainsi que sur leur comportement thermique sous air et sous vide primaire ont permis de confirmer qu'il s'agissait vraisemblablement de molécules de durcisseurs. Il y aurait ensuite migration de ces segments du cœur vers la surface des échantillons. En surface, selon les conditions de température et de pression, le comportement de ces segments serait différent. Ainsi, ils seraient volatils sous vide ou sous pression atmosphérique à température élevée. Au contraire, sous pression atmosphérique à température modérée, ces segments ne seraient majoritairement pas volatils et ils s'accumuleraient en surface créant ainsi des maxima de concentration en soufre et en azote. Nous avons observé que le maximum en soufre était décalé par rapport à la surface ce qui n'est pas le cas de celui en azote. Nous avons vu qu'il était possible d'expliquer ces observations, d'une part par la vitesse de migration de la DDA qui est vraisemblablement supérieure à celle de la DDS, d'autre part, par le fait que la DDS se dégrade légèrement plus rapidement que la DDA. Les molécules de DDA auraient donc tendance à s'accumuler plus rapidement en surface que celles de DDS et seront de plus dégradé moins rapidement. Nous avons montré que sous atmosphère inerte, les premiers 20µm de la surface de l'échantillon ne seraient plus constitué que de DDA et de DDS dans un rapport de concentration molaire valant environ 1. A pression atmosphérique en présence d'oxygène, il y a thermo-oxydation des segments accumulés en surface en espèces volatiles telles SO_2, HCN et NH_3. Nous avons montré que ces gaz étaient formés au cours de la dégradation thermique des durcisseurs. Dans le même temps, en présence d'oxygène, il y a thermo-oxydation en surface avec formation d'une couche dégradée (TOL) et changement de couleur de l'échantillon. Cette première étape de dégradation thermique se caractérise également par des recombinaisons moléculaires qui conduisent à la formation d'une structure chimique qui, en absence d'oxygène, est thermostable jusqu'à 700°C.

La seconde étape de dégradation thermique nécessite de l'oxygène et aboutit, le cas échéant, à la disparition totale des constituants organiques de la résine par thermo-oxydation de l'espèce préalablement formée.

Les mécanismes de dégradation thermique que nous proposons supposent la migration de molécules de taille relativement importante, dont la DDS, au sein du réseau réticulé. Il est intéressant de noter que d'autres auteurs ont déjà observés la migration de telles molécules dans des réseaux polymères. Citons, par exemple, les travaux de Rajagopalan et al. qui ont étudié et modélisé la diffusion de monomères DGEBA au sein d'un réseau polyéthersulfone [Rajagopalan, 2000].

Bien que notre travail se soit limité à l'étude d'une seule résine, nous pensons que les mécanismes proposés, et plus particulièrement la migration des durcisseurs au cours du vieillissement et leur dégradation en surface, sont généralisables à d'autres formulations. Cette idée est renforcée par le fait que d'autre auteurs ont observés, sans les expliquer, des enrichissements en soufre et en azote en surface des échantillons [cf., par exemple, Piccirelli, 1997]. Il serait néanmoins très intéressant de confirmer nos idées par l'étude de la dégradation thermique de résines modèles TGMDA/DDA et TGMDA/DDS, par exemple. De même, nous

pourrions vérifier, en utilisant un spectromètre de masse couplé à une enceinte de vieillissement, que les produits gazeux issus de la dégradation thermique sous vide primaire sont bien les durcisseurs eux mêmes.

A la lumière de nos résultats, il nous semble également possible de proposer une explication originale aux observations réalisées par de Vries et al. qui observent un enrichissement en azote en surface des échantillons à l'interface adhésif/air et à l'interface adhésif/métal [de Vries, 1989]. La concentration massique initiale en azote de 0,8% passe à 1,9% à l'interface adhésif/air et à environ 4,5% à l'interface adhésif/acier. Si, au contraire de nos expériences, les échantillons observés par ces auteurs n'ont pas été vieillis thermiquement, nous pensons que les mêmes processus que ceux que nous avons décrits sont susceptibles d'intervenir au cours de la réticulation de leur échantillons à 150°C. Il y aurait migration de la DDA vers la surface et accumulation. La concentration importante mesurée à l'interface adhésif/métal peut s'expliquer par deux phénomènes, soit au contact de l'air, il y a thermo-oxydation de la DDA ce qui expliquerait que le pourcentage observé à l'interface adhésif/air soit plus faible que celui observé à l'interface adhésif/métal pour laquelle il y a juste accumulation, soit, comme le suggèrent les auteurs, la DDA a une affinité particulière pour le zinc de l'acier galvanisé utilisé.

Au cours de cette partie, nous avons également montré que selon la méthode d'analyse thermique utilisée, nous n'avons pas accès aux mêmes informations, ce qui permet d'expliquer des disparités dans les résultats obtenus avec des techniques différentes que plusieurs auteurs observent sans expliquer. En effet, les méthodes d'analyses thermiques donnent accès aux paramètres cinétiques, dont l'énergie d'activation, de l'étape limitante du processus de dégradation thermique. Or cette étape peut varier selon les conditions de pression, température et d'environnement gazeux. Ainsi, nous avons montré qu'en conditions dynamiques et en conditions isothermes sous vide, l'étape limitante est la diffusion des segments vers la surface et dans ces conditions, l'énergie d'activation obtenue, de l'ordre de 200 kJ/mole, correspond à ce processus de diffusion. Au contraire, en conditions isothermes sous air à pression atmosphérique, l'étape limitant la perte de masse n'est pas la diffusion des durcisseurs en surface mais leur dégradation en espèces volatiles. L'énergie d'activation obtenue dans ces conditions correspond donc à la thermo-oxydation isotherme des durcisseurs. De même, cette étude a permis de montrer qu'il n'était pas raisonnable de réaliser des vieillissements accélérés en utilisant une température ou une pression en oxygène élevée sans connaître au préalable la nature des mécanismes de dégradation. Dans notre cas, il serait inutile et inapproprié de travailler à pression élevée puisque la première étape de dégradation thermique est une étape de thermolyse sur laquelle l'oxygène a peu d'influence.

L'étude de l'évolution de la température de transition vitreuse a confirmé la complexité des processus intervenant au cours du vieillissement thermique ainsi que l'importance des phénomènes de plastification sur le comportement de l'adhésif. Le modèle que nous avons développé permet, malgré sa simplicité mathématique, une bonne prise en compte de l'ensemble des mécanismes dont les scissions de chaînes ou encore la déplastification. Cette étude confirme également la nature relativement rapide des scissions de chaînes en comparaison des processus de diffusion ou de dégradation des segments. De plus, il ressort que l'oxygène à une influence sur l'ensemble des mécanismes intervenant au cours du vieillissement thermique. Nous avons ainsi montré, par exemple, qu'en présence d'oxygène, il y avait des processus de recombinaisons radicalaires qui avaient un effet inverse à celui des scissions de chaînes.

Plus généralement, un des objectifs de cette partie était la détermination de l'influence de l'oxygène sur les processus de dégradation thermique. Nous avons montré que

l'oxygène avait un rôle important au niveau de la première étape de dégradation, puisqu'il permettait non seulement l'oxydation surfacique mais aussi la thermo-oxydation des durcisseurs en surface, mais que surtout il était nécessaire durant la seconde étape. Notons néanmoins que contrairement à de nombreux autres polymères, l'adhésif EA 9689 peut subir des dommages importants par effet de la température seule. En effet, comme nous l'avons vu, le mécanisme principal de dégradation thermique est la scission de chaînes par thermolyse.

Néanmoins, différentes questions restent posées dont la nature chimique de l'espèce thermostable formée au cours de la première étape de dégradation thermique pour laquelle Rose postule la formation d'une espèce carbonée condensée de type turbostratique [Rose, 1995]. De même, il serait intéressant de déterminer la nature des mécanismes de thermo-oxydation de la seconde étape de dégradation ainsi que de la force motrice provoquant la migration des molécules de durcisseurs du cœur vers la surface (minimisation de l'énergie de surface ?). Enfin, comme nous l'avons déjà mentionné, il serait intéressant de confirmer les différents schémas réactionnel de dégradation proposés en étudiant des résines modèles.

Partie C.
Comportement Mécanique : Fluage

Chap. 8. Propriétés mécaniques : bibliographie……..……103
Chap. 9. Comportement mécanique de l'adhésif massique……..119
Chap. 10. Comportement mécanique des assemblages collés…….129

Le but de cette partie est d'obtenir, non seulement une description des propriétés mécaniques de l'adhésif et des assemblages collés mais, surtout, une meilleure compréhension des mécanismes moléculaires responsables des phénomènes de fluage. Pour cela, nous nous proposons de commencer par une étude bibliographique dans le chapitre 8 sur les propriétés mécaniques des polymères et des assemblages collés. Ce chapitre sera constitué de trois paragraphes. Le premier sera consacré aux propriétés mécaniques des résines thermodurcissables en général, alors que le second portera plus spécifiquement sur les phénomènes de fluage. Le troisième paragraphe de ce chapitre traitera du comportement mécanique des assemblages collés. Le chapitre 9 portera sur les propriétés mécaniques de l'adhésif massique. Nous nous intéresserons au comportement en traction et en fluage et nous observerons l'influence des fibres sur ces phénomènes. Le chapitre 10 sera consacré au comportement mécanique des assemblages collés avec un intérêt plus spécifique pour le fluage. Nous étudierons l'influence de la température et de la contrainte appliquée sur le fluage des assemblages collés, mais aussi celle de l'environnement gazeux, des fibres de verre et d'un pré-vieillissement thermique. L'ensemble de ces études nous permettra de mieux connaître les propriétés mécaniques de l'adhésif EA 9689, et surtout de contribuer à une meilleure compréhension de la nature des mécanismes moléculaires responsables du fluage.

Chapitre 8. Propriétés mécaniques : bibliographie

Ce chapitre bibliographique sera constitué de trois paragraphes. Le premier portera sur les propriétés mécaniques des polymères thermodurcissables. Nous décrirons dans le second paragraphe les phénomènes de fluage et les paramètres qui le contrôlent, ainsi que les différents modèles proposés dans la littérature pour décrire et expliquer le fluage. Nous porterons une attention toute particulière sur les travaux cherchant à déterminer les origines moléculaires de la déformation en fluage. Nous nous intéresserons ensuite aux différents modèles utilisés dans la littérature pour prédire la rupture en fluage. Le troisième paragraphe de ce chapitre s'intéressera au comportement mécanique des assemblages collés.

I. Comportement mécanique des polymères réticulés

Comme nous l'avons rappelé dans la partie A de ce mémoire, les résistances en traction, flexion et en compression, ainsi que le module d'Young, des résines époxydes sont généralement très élevés [Bardonnet, 1996]. Ainsi, en traction à température ambiante, on obtient classiquement des valeurs de contrainte à rupture comprises entre 60 et 80 MPa, et un module d'Young, E, valant entre 3 et 5 GPa [Berthelot, 1992]. Le point faible de ces résines demeure leur résistance au choc. Néanmoins, il faut noter que **les propriétés mécaniques d'une résine époxyde dépendent fortement de sa nature chimique et de sa structure (composition, degré de réticulation, liaisons secondaires…)** [Jeandrau, 1985; Stringer, 1987].

Il convient de distinguer l'étude des propriétés des résines pures de celle des composites pour lesquels les renforts jouent un rôle essentiel. Le comportement des résines pures dépend fortement de la densité de réticulation. Typiquement, plus la réticulation est dense, plus la tendance à un comportement fragile est importante, mais bien entendu, la température et le mode de sollicitation jouent également un rôle majeur.

Une des caractéristiques principales du comportement mécanique des polymères est leur nature **viscoélastique**, c'est à dire que sous l'action d'une contrainte, ils sont susceptibles de se déformer, non seulement de manière instantanée, mais également au cours du temps. La viscoélasticité peut se définir comme la déformation au cours du temps qui, au contraire de la viscoplasticité, ne présente pas d'irréversibilité. Les origines des travaux sur la viscosité ou la viscoélasticité remontent au 19ème siècle; Maxwell et Boltzmann observèrent le comportement dépendant du temps de certains matériaux tel le verre (Boltzmann, 1874; Kelvin, 1875; Maxwell, 1868; Volterra, 1909). Elle peut être associée à des mouvements réversibles de plus grande amplitude que ceux des atomes ou des molécules dans le cas de l'élasticité (comme les mouvements de chaînes macromoléculaires) [Lemaitre, 1988]. Le comportement des polymères devient de plus en plus viscoélastique lorsque l'on s'approche de la température de transition vitreuse (T_g) [Mc Murray, 1999].

Les propriétés mécaniques des résines thermodurcissables sont fortement influencées par les **transitions moléculaires** et plus particulièrement par la transition vitreuse, ou transition α. Ainsi, comme cela est illustré sur la Figure (C.1.), réalisée au cours de notre étude sur l'adhésif EA 9689, le passage de la T_g s'accompagne d'une chute importante du module d'Young. Notons que dans notre cas, la transition ω, vers 120°C, s'accompagne également d'une baisse du module. Nous y reviendrons dans le chapitre suivant, mais notons

néanmoins les bonnes propriétés mécaniques de cet adhésif qui présente un module d'Young à plus de 7 GPa en dessous de 50°C.

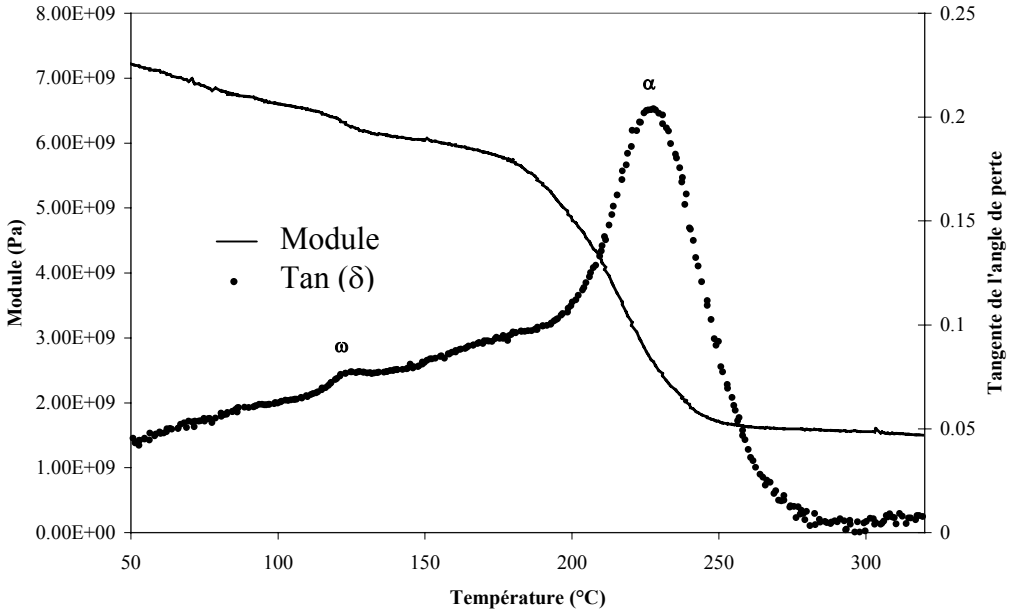


Figure C.1. : Evolution du module d'Young et de la tangente de l'angle de perte de l'adhésif EA 9689 en fonction de la température par DMTA en flexion à 5 Hz

L'influence de la température sur les propriétés mécaniques du polymère est très forte comme le montrent, par exemple, les travaux de Pink et Campbell qui ont mis en évidence l'existence de trois mécanismes de déformation différents pour une résine époxyde entre 77K et sa T_g [Pink, 1974]. De même, Morgan et al. ont étudié le comportement mécanique en traction d'une résine TGMDA/DDS en fonction de la température, ils observent une importante chute des propriétés mécaniques dès 130°C, alors que la T_g est à plus de 200°C [Morgan, 1979]. Foulkes et al. attribuent cette chute "prématurée" à un **changement de mécanisme de rupture avec la température** [Foulkes, 1970].

Du fait de leurs propriétés viscoélastiques, les polymères ont une réponse mécanique qui dépend non seulement de la contrainte et de la température, mais aussi de la vitesse et de la fréquence de sollicitation.

On trouve peu d'études dans la littérature traitant de l'influence de la contrainte sur la température de transition vitreuse d'un polymère. Il ressort néanmoins de ces études que cette influence existe et que la T_g d'un polymère sollicité mécaniquement sera différente de celle du même matériau en absence de contrainte. Notons, par exemple, les travaux de Piccirelli et Shanahan qui ont montré que la T_g d'une résine époxyde sollicitée mécaniquement en température avait tendance à augmenter au cours du temps, du fait de l'orientation des segments qui provoque une baisse de la mobilité moléculaire, puis à diminuer par scissions de chaînes [Piccirelli, 1999]. Pour Van Krevelen, il y a abaissement de la T_g sous contrainte [Van Krevelen, 1990].

Intéressons nous maintenant plus particulièrement au fluage des polymères.

II. Fluage des polymères

Après avoir rappelé la définition du fluage et les différentes théories cherchant à l'expliquer, nous détaillerons les différents facteurs qui contrôlent ce phénomène ainsi que les modèles utilisés dans la littérature pour le prédire.

II.1. Théories sur le fluage

Le **fluage**, synonyme savant d'écoulement, est la capacité de certains matériaux, dont les polymères, **à se déformer au cours du temps sous l'action d'une sollicitation mécanique constante**. La Figure (C.2.) schématise l'évolution de la déformation en fonction du temps d'application de la contrainte.

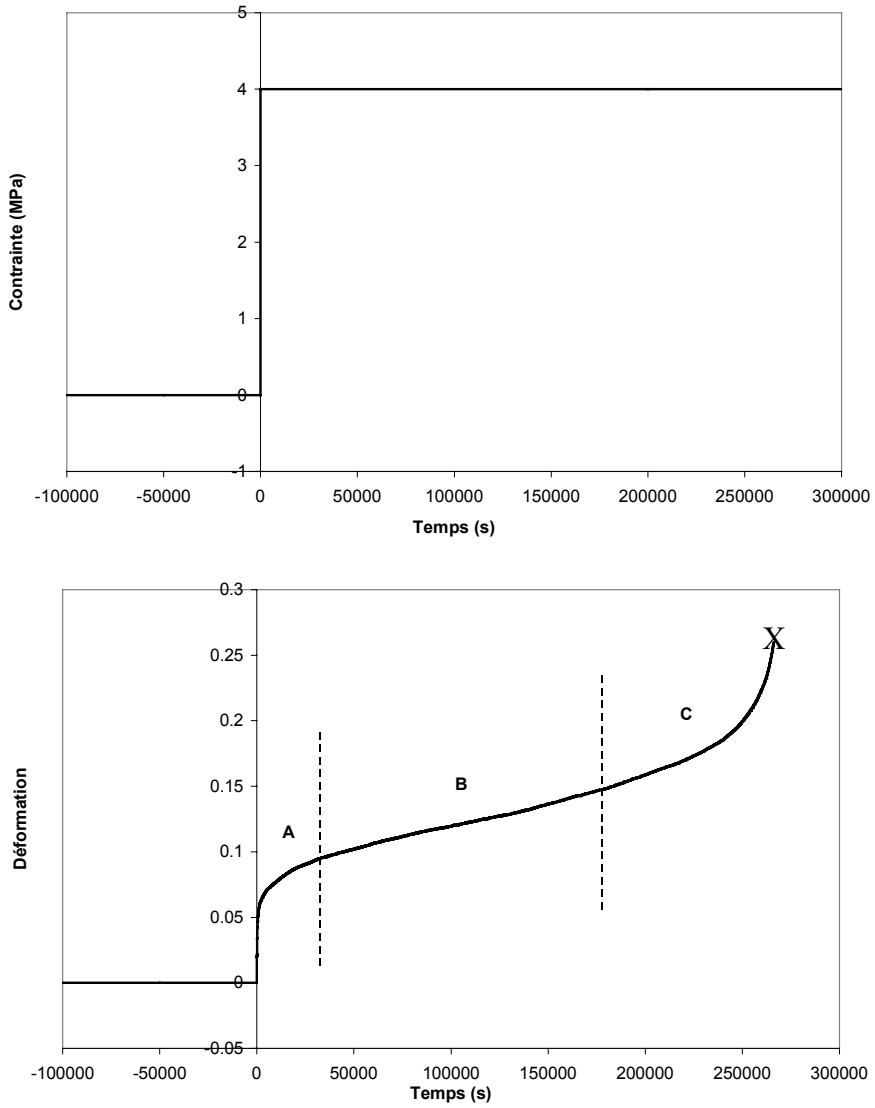


Figure C.2. : Evolution typique de la déformation en fonction du temps d'application de la contrainte

On observe que l'application de la contrainte (t=0) provoque une déformation instantanée (réponse élastique), suivie d'une déformation dépendant du temps avec une vitesse de déformation, $\dot{\varepsilon}^{o}$, décroissante (courbe concave vers la bas) (zone A). Il s'agit de la zone de "**fluage primaire**". Shen et Rutherford expliquent ce phénomène par le fait qu'initialement, les liaisons du réseau macromoléculaire ne sont pas orientées, il y a donc peu de restriction de mouvement ce qui explique que la vitesse de fluage primaire soit importante [Shen, 1972]. Ensuite, lorsque les liaisons ont été orientées, les chaînes interfèrent entres elles, la résistance au fluage devient donc plus importante ce qui provoque une baisse de la vitesse de déformation. Au cours du **fluage "primaire"**, il y aurait également rupture des liaisons secondaires telles les liaisons hydrogène ou celles de van der Waals. Dans la zone (B), appelée zone de **"fluage stationnaire"** ou de **"fluage secondaire"**, la déformation varie linéairement en fonction du temps ce qui est la caractéristique d'une **vitesse de déformation constante**. Lorsque les chaînes sont tendues, Shen et Rutherford pensent que la déformation serait causée par des mécanismes "locaux" tels la rotation des segments ou des déplacements de faibles amplitudes. Les mécanismes de la zone de fluage "secondaire" seraient donc caractérisés par de faibles volumes d'activation. La zone de **"fluage tertiaire"**, (C), est caractérisée par une augmentation de la vitesse de déformation (courbe convexe vers le bas), et précède de peu **la rupture**, (X). Si l'élasticité est en partie responsable du fluage primaire, les fluages secondaires et tertiaires peuvent s'expliquer par le comportement viscoélastique ou viscoplastique du polymère. La viscoélasticité peut être *linéaire*, la déformation est alors directement proportionnelle à la contrainte, ou *non linéaire*.

Plusieurs mécanismes de rupture sont proposés dans la littérature, que ce soit à l'échelle microscopique (rupture des liaisons secondaires, scission de chaînes…) ou à l'échelle macroscopique (fissuration …). Différentes études ont mis en évidence la **formation de radicaux libres** au cours de la rupture ce qui implique un mécanisme à l'échelle moléculaire par scissions de chaînes [Kausch, 1987]. A l'échelle microscopique, la rupture peut être due à la propagation de fissures ou encore à la déformation viscoélastique. La rupture d'une liaison primaire implique qu'elle soit totalement tendue, et ceci au delà de sa limite thermomécanique. Lorsqu'une contrainte est appliquée, seules certaines chaînes ont l'orientation favorable pour subir l'intégralité de cette sollicitation; ce sont ces chaînes qui vont rompre les premières. La contrainte, qui va se répartir sur les segments subsistant, va provoquer des déformations viscoélastiques par transition conformationnelle ou rotation des liaisons. Lorsqu'elles auront l'orientation adéquate, ces liaisons subiront l'ensemble de la contrainte appliquée ce qui provoquera leur rupture [Raghavan, 1997].

Au contraire du cas des métaux, pour lesquels de nombreux mécanismes de déformation on été identifiés (mouvement des lacunes, des dislocations, des joints de grains …) [Poirier, 1981], il existe peu d'articles dans la littérature qui tentent d'expliquer les mécanismes moléculaires provoquant la déformation en fluage des polymères, on trouve, en revanche, différentes théories sur la déformation de plasticité ("Yield" en anglais) [Ward, 1983]. Nous présentons ces théories car il nous semble probable que les mécanismes responsables de la déformation en fluage soient proche de ceux provoquant la déformation de plasticité.

Théories de la déformation de plasticité

La théorie de Robertson

Cette approche est fondée sur la théorie de la viscosité de Eyring (détaillée dans ce chapitre en § II.2.) [Eyring, 1936], et utilise l'équivalence temps/température (équation WLF). Robertson simplifie le problème en ne considérant que deux conformations rotationnelles possibles, une de basse énergie et une de haute énergie. L'application d'une contrainte modifie la répartition à l'équilibre entre ces deux états avec une vitesse de déformation fortement influencée par la température. Selon cette théorie, la résistance à la déformation de plasticité serait due principalement aux forces **intramoléculaires**.

La théorie de Argon

Pour Argon, la déformation de plasticité au niveau moléculaire s'explique par l'orientation des chaînes dans la direction d'application de la contrainte. La résistance à cette déformation provient des interactions élastiques entre une chaîne moléculaire et ses voisines, c'est à dire des forces **intermoléculaires** [Ward, 1983].

Théories sur le volume libre

Certains auteurs ont proposé que la déformation de plasticité serait due à une augmentation du volume libre (cf. chapitre 1) sous l'action de la contrainte; le volume libre augmenterait jusqu'à sa valeur à T_g [Ward, 1983].

Intéressons nous maintenant aux facteurs influençant les phénomènes de fluage. Nous décrirons dans un premier temps les facteurs intrinsèques au polymère puis ceux externes fixés par les conditions de sollicitation.

Facteurs influençant le fluage

Structure du polymère

Comme le montre les différentes théories exposées précédemment, la résistance au fluage serait due aux forces **intramoléculaires** et/ou **intermoléculaires**. Ainsi, un réseau avec une faible mobilité moléculaire, c'est à dire des chaînes rigides reliées entre elles par des liaisons secondaires fortes, devrait subir de faibles déformation en fluage. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude systématique de la comparaison entre la résistance au fluage et la température de transition vitreuse d'un polymère mais, il nous semble pourtant que ces grandeurs sont liées. La théorie du "volume libre" renforce cette idée puisqu'elle associe au fluage la notion de volume libre qui est intimement liée avec la T_g. Ainsi, toute modification de la structure du réseau (post-cuisson, dégradation, changement du taux de cristallinité …) devrait entraîner une variation du comportement en fluage du polymère.

Li et al. relient le comportement en fluage observé d'un polymère thermodurcissable à la structure inhomogène du réseau qui serait constitué de régions fortement réticulées dans une matrice de plus faible degré de réticulation [Li, 2000]. Plus précisément, ils attribuent le fluage à la déformation des interfaces entre les nodules hautement réticulés et la matrice.

De nombreuses études mettent en évidence une augmentation de la vitesse de déformation en fluage lors du franchissement des températures de **transitions moléculaires** [Bershtein, 1999; Shanahan, 1974]. Les auteurs définissent différents mécanismes de fluage qu'ils relient plus ou moins aux transitions du polymère. Ainsi, pour Raghavan et Meshii, la déformation en fluage est due à des mécanismes analogues à ceux provoquant la transition vitreuse [Bauwens-Crowet, 1969; Raghavan, 1994 et 1995]. De même, avec une résine phénol-formaldéhyde, Shanahan obtient une variation de la vitesse de fluage avec la contrainte, différente de part et d'autre de la température de transition vitreuse [Shanahan, 1974]. A basse température, les processus moléculaires mis en jeu seraient liés à la transition β et concerneraient des mouvements locaux de segments de chaînes, tandis qu'à hautes températures, ces processus seraient liés à la transition vitreuse et concerneraient des déplacements de chaînes sur une plus grande échelle [Piccirelli, 1997].

Un autre facteur important est le **"vieillissement physique "** du polymère, c'est à dire son retour lent à l'équilibre thermodynamique. Ce vieillissement, qui est d'autant plus marqué que la température est importante, peut influencer fortement les résultats de fluage et fausser les prédictions à long terme [Aniskevich, 1999; Struik, 1978].

La déformation en fluage des composites renforcés par des fibres de verre ou de carbone est gouvernée par les propriétés viscoélastiques de la matrice puisque l'on peut considérer que les fibres ne fluent pas. Au contraire, la distribution statistique de contraintes à rupture des fibres permet d'expliquer la dispersion observée sur les caractéristiques à rupture (temps, contrainte) en fluage des composites [Raghavan, 1997].

Conditions de sollicitation

Les autres facteurs qui contrôlent les phénomènes de fluage sont les conditions de sollicitation. Comme nous l'avons vu, le caractère viscoélastique des polymères augmente avec la **température** ce qui accroît la déformation en fluage. Un second paramètre primordial est évidemment la **contrainte** appliquée. Plus elle sera importante, plus la déformation en fluage sera marquée. Notons également qu'un matériau viscoélastique *linéaire* peut devenir *non-linéaire* sous l'effet d'une contrainte importante. Enfin, Raghavan et Meshii notent une influence de l'**environnement** sur le comportement en fluage [Raghavan, 1997].

Intéressons nous maintenant aux différents modèles utilisés dans la littérature pour prédire le comportement en fluage.

II.2. Modélisation du fluage

Il est classique de distinguer les modèles décrivant un comportement viscoélastique linéaire de ceux utilisés pour la viscoélasticité non linéaire. Il s'avère en fait que peu de polymères ont un comportement viscoélastique rigoureusement linéaire, la majorité déviant de la linéarité pour des contraintes importantes, c'est pourquoi la plupart des modèles linéaires ont été améliorés au fil des années afin de prendre en compte la non-linéarité. Nous avons donc choisi de ne pas faire cette distinction dans la présentation des différents modèles de la littérature et de présenter :

-le principe de superposition de Boltzmann, écritures intégrale et différentielle
-l'équivalence temps/température
-les lois empiriques
-l'approche moléculaire

Nous nous proposons donc de commencer cette description par le **principe de superposition de Boltzmann** qui régi les matériaux ayant un comportement viscoélastique linéaire. Ce principe est donné par les deux équations suivantes :

$$F[aQ_1(\sigma)] = aF[Q_1(\sigma)] \qquad \text{Equation (C.1.)}$$

$$F[Q_1(\sigma) + Q_2(\sigma)] = F[Q_1(\sigma)] + F[Q_2(\sigma)] \qquad \text{Equation (C.2.)}$$

avec Q, la sollicitation et F, la réponse. La première équation, également appelée *principe d'homogénéité*, traduit la proportionnalité entre la sollicitation et la réponse, tandis que la suivante traduit l'indépendance de la réponse par rapport à l'ordre des sollicitations. Du fait de la proportionnalité entre la contrainte et la déformation, on peut considérer, non plus la déformation, ε, mais directement la complaisance en fluage, J, qui est le rapport de la déformation sur la contrainte.

Nombreux sont les modèles sur la viscoélasticité qui s'appuient directement sur le principe de superposition de Boltzmann; citons, par exemple, les écritures "intégrale" et "différentielle". Graindorge a montré que ces deux écritures pouvaient être utilisées pour la modélisation numérique du comportement viscoélastique linéaire et qu'elles étaient totalement équivalentes [Graindorge, 1998].

Ecriture intégrale

Le principe de superposition de Boltzmann est un point de départ pour une théorie de la viscoélasticité linéaire. On parle alors **d'écriture intégrale ou fonctionnelle** car ce principe définit une équation sous la forme d'une intégrale. La déformation, à un instant donné, n'est pas seulement due à la charge appliquée à cet instant mais aussi aux différentes charges appliquées précédemment, on définit alors la notion "d'histoire de chargement" du matériau. La déformation en fluage s'exprime par la relation :

$$\varepsilon(t) = J_0\sigma + \int_0^t J(t-\tau)\frac{d\sigma(\tau)}{d\tau}d\tau \qquad \text{Equation (C.3.)}$$

avec J_0, la complaisance instantanée, $J(t-\tau)$, la complaisance en fluage, t, le temps, et τ, le temps d'application de la contrainte σ.

Lors de l'étude du fluage de fibres textiles, Leaderman observa en 1962 une variation de la complaisance différée non seulement avec la température mais aussi avec la contrainte, il proposa donc une modification de l'intégrale de superposition afin de prendre en compte la non-linéarité selon [Leaderman, 1962] :

$$\varepsilon(t) = \left(\frac{\sigma}{E}\right) + \int_0^t \frac{df(\sigma)}{d\tau}(t-\tau)d\tau \qquad \text{Equation (C.4.)}$$

dans laquelle f est une fonction de la contrainte. Il s'agit en fait d'une première extension de l'intégrale d'hérédité de Boltzmann. Ce modèle fractionne la déformation en une partie élastique et une partie visqueuse; il découple aussi l'influence du temps et de la contrainte sur la réponse viscoélastique non linéaire du matériau. Cette relation sera modifiée par la suite par Schapery qui introduira des termes liés à la variation des grandeurs thermodynamiques. En 1971, Lou et Schapery définissent un seuil de contrainte au-delà duquel le comportement d'un composite époxy/carbone n'est plus linéaire. Ils modélisent le comportement du matériau à long terme grâce à des essais de courtes durées en utilisant une courbe maîtresse obtenue à partir de l'équivalence temps/température. Les équations constituant ce modèle ont été utilisées pour identifier le comportement en fluage de matériaux polymères [Schapery, 1969] et de composites verre/époxyde [Lou, 1971].

Ecriture différentielle

L'écriture différentielle consiste à exprimer la sollicitation et sa réponse sous la forme d'une équation différentielle linéaire et s'appuie sur des équivalents mécaniques. Basés initialement sur les modèles rhéologiques de Maxwell et Kelvin-Voigt, ces équivalents mécaniques sont constitués de ressorts et de pistons imaginaires qui permettent de simuler le comportement des polymères. La figure ci-dessous donne la représentation schématique des modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt.

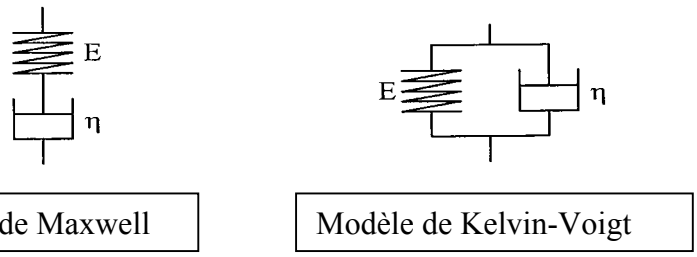


Figure C.3. : Représentation des modèles rhéologiques de Maxwell et de Kelvin-Voigt

Les ressorts sont supposés suivre la loi de Hooke, $\sigma = E\varepsilon$, avec E, le module d'Young et ε, la déformation, et les pistons obéir à la loi de la viscosité de Newton, $\sigma = \eta(\frac{d\varepsilon}{dt})$, avec η, la viscosité. Les équations mathématiques décrivant la déformation en fonction du temps, sous contrainte, σ, constante, des modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt sont regroupées dans le tableau suivant.

Modèle de Maxwell	Modèle de Kelvin-Voigt
$\varepsilon=\frac{\sigma}{\eta}t+\frac{\sigma}{E}$	$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}\left[1 - \exp(-\frac{Et}{\eta})\right]$

Tableau C.1. : Equations des modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt (contrainte constante)

Dans le modèle de Kelvin-Voigt, la grandeur η/E est généralement appelée "retardation time" ou temps "caractéristique". Ce temps, qui augmente avec la viscosité, est le temps nécessaire au modèle pour atteindre environ 63% (1-exp(-1) = 0.63) de son élongation à l'équilibre. Dans le modèle de Maxwell, le rapport η/E est appelé temps de "relaxation" et correspond au temps nécessaire au système pour partiellement se relaxer. En première approximation, le modèle de Maxwell, qui se comporte comme un fluide Newtonien, décrit la relaxation d'un solide viscoélastique tandis que celui de Kelvin-Voigt, qui rend compte d'une déformation différée, décrit le comportement en fluage [Ward, 1983]. Cependant, ces deux modèles sont à temps de "relaxation" ou "caractéristique" uniques ce qui se révèle simpliste et ne permet pas de décrire correctement le comportement des polymères complexes. Il convient alors d'utiliser des modèles plus sophistiqués, modèles dits "généralisés", qui combinent en série et/ou en parallèle un nombre fini voire infini d'éléments de Maxwell et/ou de Kelvin-Voigt. Lorsque le nombre d'éléments est infini, on parle de distribution des temps "caractéristiques". L'un des modèles généralisés le plus utilisé est celui de **Bürgers** qui associe en série un modèle de Maxwell et un modèle de Kelvin-Voigt [Althof, 1982; Piccirelli, 1997]. La complaisance en fluage d'un modèle de Bürgers est donnée par :

$$J = J_1 + J_2 = \frac{1}{E_1} + \frac{t}{\eta_1} + \frac{1}{E_2}(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}) \qquad \text{Equation (C.5.)}$$

avec E_1 et η_1, les caractéristiques du modèle de Maxwell et, E_2 et τ, avec $\tau=\eta_2/E_2$, celles du modèle de Kelvin-Voigt. La déformation totale en fluage, $\varepsilon = J\sigma$, s'exprime par la somme des déformations des deux éléments en série. Ce modèle permet une assez bonne modélisation car il prend en compte une déformation élastique et une déformation résiduelle permanente, ε_1, ainsi qu'une composante viscoélastique, ε_2. Ce modèle a été largement utilisé dans la littérature avec des succès divers. Ainsi, par exemple, sur des résines époxydes, Piccirelli obtient des résultats satisfaisants alors que ceux d'Althof ne le sont pas [Althof, 1982; Piccirelli, 1997]. Marais et Villoutreix ont simulé le fluage d'une résine PMR-15 en utilisant ce modèle qu'ils ont amélioré en considérant non pas un seul temps "caractéristique" mais une fonction de Kohlrausch [Marais, 1998]. La complaisance en fluage s'exprime alors par :

$$J = \frac{1}{E_1} + \frac{t}{\eta_1} + \frac{1}{E_2}\left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_m}\right)^b\right) \qquad \text{Equation (C.6.)}$$

avec b, le coefficient de Kohlrausch qui varie de 0 à 1, et τ_m, le temps "caractéristique" moyen. Brüellers a, quant à lui, décrit le comportement viscoélastique non linéaire d'un PVC par des modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt généralisés grâce à l'ajout de variables qui dépendent de la contrainte [Brüellers, 1987].

Nous nous proposons de continuer cette présentation des modèles utilisés dans la littérature pour décrire le fluage par l'équivalence temps/température que nous avons déjà présentée mais qui peut être utilisée plus spécifiquement pour modéliser la complaisance en fluage.

Equivalence temps/température

Pour modéliser l'évolution de la complaisance en fluage, certains auteurs ont cherché à utiliser **l'équivalence temps/température WLF** déjà décrite dans la partie A de ce mémoire [Chen, 1999]. Ceci impose évidemment une parfaite linéarité du comportement viscoélastique du polymère, c'est à dire qu'il y ait proportionnalité entre la déformation et la contrainte et ceci quelle que soit la contrainte. La méthode consiste donc à définir une courbe "maîtresse" de la complaisance en fonction du temps à une température donnée et de déterminer les courbes aux autres températures par un décalage sur l'axe des abscisses. Marais et Villoutreix ont testé sans succès cette approche pour modéliser le fluage d'une résine PMR-15 [Marais, 1998b]. Au contraire, Mc Murray et Amagi ont utilisé avec succès cette approche pour décrire le fluage de résines époxydes [Mc Murray, 1999]. Ces résines ayant un comportement viscoélastique non linéaire, ils ont défini une "courbe maîtresse" par niveau de contrainte. Hutchinson et al. ont également utilisé cette approche mais, afin de prendre en compte la viscoélasticité non linéaire, ils y ont ajouté un facteur de décalage sur l'axe des ordonnées [Hutchinson, 1999]. Cette modification conduit à la réalisation d'un **principe d'équivalence temps/température/contrainte**. Notons les travaux de Aniskevich et Hristova qui ont utilisé l'équivalence WLF en y ajoutant une fonction prenant en compte le "vieillissement physique" [Aniskevich, 1999].

De nombreux auteurs ont proposé des expressions mathématiques pour modéliser le fluage qui ne s'appuient sur aucune base théorique. Nous nous proposons de présenter quelques uns de ces modèles dits "empiriques" les plus utilisés.

Lois empiriques

Cette approche, qui consiste à modéliser la déformation en fluage par des lois empiriques en puissance en fonction du temps, présente l'intérêt évident de sa simplicité mais à le défaut majeur de ne pas pouvoir être généralisée, les relations établies ne restant valables que pour un matériau donné dans certaines conditions. Findley fut l'un des premiers à utiliser cette approche pour décrire le comportement en fluage des polymères [Findley, 1960], il utilisa la relation suivante pour modéliser la déformation :

$$\varepsilon = \varepsilon_0(\sigma) + m(\sigma)t^n \qquad \text{Equation (C.7.)}$$

avec ε_0 et m des grandeurs dépendantes de la contrainte, σ, tandis que n en est indépendant. Des études plus récentes utilisèrent une loi en sinus hyperbolique pour modéliser la déformation en fluage :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sinh(\frac{\sigma}{\sigma_e}) + m' t^n \sinh(\frac{\sigma}{\sigma_m}) \qquad \text{Equation (C.8.)}$$

ou ε_0', σ_e, σ_m, m' et n sont des constantes. Ce modèle a été utilisé pour la modélisation du comportement en fluage de matériaux composites à base époxyde [Donoghue, 1992] ou pour la modélisation du comportement à long terme avec l'introduction du principe de superposition temps/température/contrainte [Pang, 1997].

D'autres modèles existent pour prédire le fluage des polymères, même si ils sont moins utilisés, citons, par exemple, le **modèle "universel"** qui exprime la complaisance en fluage, J, par [Arnold, 1995] :

$$J = J_0 \exp(Bt)^{1/3} \qquad \text{Equation (C.9.)}$$

avec b, une constante, ou encore **le concept θ**, utilisé en métallurgie, qui exprime la déformation en fluage, ε, sous la forme [Arnold, 1995] :

$$\varepsilon = \theta_1[1 - \exp(-\theta_2 t)] + \theta_3[\exp(\theta_4 t - 1)] \qquad \text{Equation (C.10.)}$$

avec $\theta_{i=1\text{-}4}$, des constantes.

Si ces modèles, simples ou généralisés, permettent une bonne simulation mathématique du comportement en fluage des polymères, ils n'ont aucune réalité physique et **n'apportent aucun renseignement sur les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du fluage** [Ward, 1983]. L'approche "moléculaire" essaie de combler cette lacune en reliant la déformation observée à des mouvements moléculaires.

Approche moléculaire

Cette approche est fondée sur les travaux de Eyring [Eyring, 1936]. **La déformation macroscopique du polymère serait liée à un mouvement des segments de chaînes macromoléculaires de part et d'autre d'une barrière de potentiel**. En absence de sollicitation, les segments se déplacent aléatoirement de part et d'autre de cette barrière avec une fréquence k_0 dépendant de la température. La probabilité des sauts, donnée par l'Equation (C.11.) est isotrope, il n'y a donc pas de déformation macroscopique.

$$k_0 = \gamma_0 \exp(-\frac{\Delta H}{RT}) \qquad \text{Equation (C.11.)}$$

avec γ_0, un terme qui prend en compte la fréquence fondamentale de vibration des segments et la variation d'entropie du système. ΔH est l'enthalpie d'activation du processus, T, la température absolue et R la constante des gaz parfaits. Sous l'action d'une contrainte imposée, σ, une direction de propagation du mouvement serait favorisée ce qui provoquerait la déformation macroscopique. En effet, la contrainte aurait pour effet de rendre dissymétrique la barrière de potentiel, fournissant ainsi au système un apport d'énergie égale à $\upsilon\sigma$, où υ est le volume d'activation. Eyring exprime la vitesse de déplacement d'un segment moléculaire de l'état 1 à l'état 2 par la relation :

$$k_{1\to 2} = \gamma_0 \exp(-\frac{\Delta H + \upsilon\sigma}{RT}) \qquad \text{Equation (C.12.)}$$

à l'inverse, dans la direction d'application de la contrainte, la vitesse vaut :

$$k_{2\to 1} = \gamma_0 \exp(-\frac{\Delta H - \upsilon\sigma}{RT}) \qquad \text{Equation (C.13.)}$$

La vitesse moyenne de passage d'une molécule de 1 en 2 s'exprime par :

$$k = k_{1\to 2} - k_{2\to 1} \qquad \text{soit :}$$

$$k = \gamma_0 \exp(-\frac{\Delta H}{RT})[\exp(\frac{\upsilon\sigma}{RT}) - \exp(-\frac{\upsilon\sigma}{RT})] = 2\gamma_0 \exp(-\frac{\Delta H}{RT})\sinh(\frac{\upsilon\sigma}{RT}) \qquad \text{Equation (C.14.)}$$

En considérant que la déformation macroscopique est provoquée uniquement par le déplacement des segments de chaînes, on peut alors assimiler k à la vitesse de déformation, $\dot{\varepsilon}$. Les travaux ultérieurs de Ree and Eyring ont montré que le mouvement des polymères est

en fait souvent gouverné par la superposition de plusieurs mécanismes [Ree, 1955]. La vitesse de déformation en fluage serait alors exprimée par une relation du type :

$$\dot{\varepsilon} = \sum_i (\dot{\varepsilon}_0)_i \exp(-\frac{\Delta H_i}{RT}) \sinh(\frac{\upsilon_i \sigma}{RT}) \qquad \text{Equation (C.15.)}$$

avec i, variant en fonction du mécanisme considéré, et $(\dot{\varepsilon}_0)$, une constante. Cette approche moléculaire de Eyring a été largement utilisée car elle présente l'énorme avantage de relier la déformation observée à des grandeurs caractéristiques des **mécanismes moléculaires** mis en jeu, tels le volume ou l'énergie d'activation [Bonner, 1999; Piccirelli, 1997; Rumzan, 2000; Ward, 1984]. Si rien dans la littérature ne permet de prouver que ce volume d'activation soit réellement un volume au sens physique du terme, il est généralement défini comme le produit de la surface d'application de la contrainte par la distance de déplacement du segment moléculaire. Il peut même, dans certains cas, être directement relié à la structure moléculaire. On peut également représenter le "volume d'activation" comme le volume des segments ou chaînes de polymères qui doivent changer de position pour créer une déformation plastique [Rumzan, 2000]. Selon Pink et Campbell, le volume d'activation serait lié à la taille statistique des segments dans le polymère [Pink, 1974]. Dans le cas du polyéthylène, le volume d'activation du processus est identique au volume d'une cellule unité cristallographique [Rasburn, 1994]. Ward et Wilding ont utilisé un modèle de Eyring à deux mécanismes pour simuler le fluage d'un poly-éthylène [Ward, 1984]. Ils associent le premier mécanisme aux régions cristallines du polymère et le second à la structure moléculaire du réseau.

Raghavan et Meshii ont modifié le modèle de Eyring. Ils ne considèrent pas plusieurs mécanismes de déformation comme la majorité des autres auteurs, mais un seul dont le nombre de segments susceptibles de passer de l'état 1 à l'état 2, ainsi que l'incrément de déformation causé par cette transition, peuvent varier au cours du fluage [Raghavan, 1995]. De plus, ils ont intégré à ce modèle le concept de contraintes "internes". La contrainte "interne", σ_i, peut se définir par :

$$\sigma_i = \sigma_a - \sigma_e \qquad \text{Equation (C.16)}$$

avec σ_a, la contrainte appliquée et σ_e, la contrainte "effective" subit par le polymère. La contrainte interne, qui s'oppose à la charge appliquée et en minimise les effets, serait une combinaison de la contrainte résiduelle et des efforts induits par la déformation en fluage. Au cours du fluage, la contrainte "interne" va, soit diminuer vers une valeur constante, on atteint alors la zone de fluage secondaire à vitesse constante, soit tendre vers la valeur de la contrainte appliquée, ce qui sous-entend que la contrainte effective s'annule, et ce qui conduit à une vitesse de déformation nulle [Raghavan, 1997]. Pour ces auteurs, le volume d'activation du processus varie avec la contrainte "effective". Leur approche permet de séparer la partie d'énergie stockée de celle dissipée, ils définissent ainsi un critère selon lequel la rupture interviendra lorsque la quantité d'énergie élastique stockée aura atteint une valeur critique.

En 1950, Findley observe qu'une loi du type $\overset{0}{\varepsilon} = a\sinh(b\sigma)$ permet une bonne modélisation des données expérimentales de fluage obtenues avec un polystyrène [Findley, 1950]. Il note de plus qu'une telle loi en sinus hyperbolique possède une base théorique grâce aux travaux de Eyring.

Enfin, il convient de citer les travaux théoriques de Drozdov qui propose différents modèles pour expliquer la viscoélasticité des polymères basés sur le concept de réseau par chaînes "actives" qui peuvent se rompre ou se reformer du fait des mouvements browniens [Drozdov, 1998 et 1998b].

Il apparaît qu'aucun modèle ne semble universel et qu'il convient donc d'en tester plusieurs afin de trouver le plus approprié pour un matériau donné dans des conditions définies. La tendance actuelle est clairement à l'enrichissement (ou à la complication) de ces différents modèles par ajout de distribution de temps "caractéristiques" ou encore par la prise en compte des contraintes "internes" au polymère.

Intéressons nous maintenant aux différents modèles proposés dans la littérature pour prédire les temps de rupture.

II.3. Rupture en fluage

Différents auteurs ont proposé des modèles pour la prédiction de la durée de vie en fluage. On peut classer ces modèles selon trois types d'approche :

-l'approche empirique
-l'approche moléculaire
-l'approche massique ("continuum")

L'approche empirique

Comme son nom l'indique, cette approche regroupe différents modèles **empiriques** qui se sont avérés satisfaisants dans des conditions données. Citons, par exemple, l'équation de Mac Abee [Mac Abee, 1970] :

$$\log\frac{t_r T^2}{\sigma} = c + \frac{E_a}{2.3RT} - D\frac{\sigma}{T} \qquad \text{Equation (C.17.)}$$

avec t_r, le temps à rupture et E_a, D et c, des constantes. E_a représente l'énergie d'activation du processus gouvernant la rupture.

Les modèles empiriques de la rupture en fluage ont le défaut de ne pas prendre en compte les changements possibles de mécanisme de rupture avec le temps comme ceux observés, par exemple, avec le PVC [Raghavan, 1997].

Les deux autres approches, "moléculaire" et "massique", sont basées sur la combinaison d'un ou de plusieurs mécanismes de rupture (scission de chaînes, fissuration…), qui permettent la création de fissures, et d'un modèle de propagation qui prend en compte le caractère viscoélastique du polymère. **Les théories "moléculaires" considèrent que les ruptures de liaisons ou de chaînes se font de façon homogène sur l'ensemble du polymère, alors que pour les théories "massiques" ("continuum"), la rupture est amorcée sur un défaut ou une hétérogénéité du réseau.**

L'approche moléculaire

La théorie développée par Zhurkov considère que la rupture est causée par la scission des chaînes primaires, l'accumulation de ces scissions au cours du fluage provoquant la rupture ultime [Zhurkov, 1965]. En appliquant la théorie des vitesses des processus thermiquement activés développée par Eyring, on peut exprimer le temps à rupture sous la forme :

$$t_r = t_0 \exp\left(\frac{U_0 - \upsilon\sigma}{RT}\right) \qquad \text{Equation (C.18.)}$$

υ est le volume d'activation et Zhurkov détermine que t_0 vaut environ 10^{-13} s quel que soit le matériau considéré. U_0 a les dimensions d'une énergie et Zhurkov pense qu'il s'agirait de la barrière d'activation qu'il faut franchir pour provoquer la rupture. Il observe que pour de nombreux polymères, U_0 est à peu près égale à l'énergie d'activation de rupture thermique des liaisons. De plus, il observe la création de radicaux libres au cours de la rupture des polymères et établit des corrélations entre la vitesse de formation des radicaux et le temps à rupture ce qui suggère la validité de l'hypothèse de rupture par scissions des chaînes primaires. Cette théorie a été utilisée avec succès pour de nombreux polymères mais présente néanmoins quelques limitations. Ainsi, elle prévoit que le graphe contrainte/logarithme népérien du temps à rupture présente une pente constante ce qui n'est pas le cas si le mécanisme change en fonction des conditions de fluage. De même, l'hypothèse selon laquelle la rupture de la liaison se fait de manière aléatoire sur l'ensemble du réseau est peu vraisemblable, il paraît plus réaliste de considérer des défauts qui joueraient le rôle d'amorceur.

Rappelons que le modèle de fluage développé par Raghavan et Meshii permet la prédiction du temps à rupture en considérant une valeur d'énergie élastique stockée critique [Raghavan, 1997].

L'approche massique

Ces théories, fondées sur la mécanique de la rupture, considèrent que le matériau contient différents défauts qui sont susceptibles de croître sous l'effet d'une contrainte. Il y a rupture lorsque l'un de ces défauts atteint une taille critique. Ces théories considèrent donc que le temps de fluage est égal au temps de propagation des fissures avant qu'elles deviennent instables. L'utilisation de ces méthodes nécessitent la connaissance de grandeurs telle K_c, le facteur d'intensité de contrainte [Phoenix, 1988].

III. Comportement mécanique des assemblages collés

Comme nous l'avons mentionné dans la partie A de ce mémoire, il existe de nombreux types d'assemblages collés qui varient par la géométrie retenue (rappelons que dans notre cas, il s'agit du "Napkin Ring" qui permet d'obtenir un test en cisaillement pur [Bryant, 1965]), par la nature du substrat (polymère, acier, aluminium…), par le type de traitement de surface (sablage, traitement chimique, plasma…) et évidemment par la nature de l'adhésif et l'épaisseur du joint. Il est possible de distinguer au moins trois facteurs primordiaux pour rendre compte des propriétés mécaniques d'un assemblage collé.

L'**épaisseur** du joint influence fortement les propriétés mécaniques. Chai a montré, avec des assemblages époxyde/aluminium, que la résistance du joint diminuait lorsque son épaisseur augmentait [Bryant, 1965; Chai, 1993], ce qu'il explique par la présence de défauts (trous, fissures…) dans les assemblages les plus épais. Zanni-Deffarges a montré une forte influence du traitement de surface sur les propriétés mécaniques d'assemblages collés acier/époxyde [Zanni-Deffarges, 1994b].

Il ressort également de la littérature qu'un autre facteur primordial est la nature, et donc la résistance, de l'**interphase (ou interface)**. Knollman et Hartog ont observé que le module de cisaillement d'une interphase époxyde/aluminium était plus faible que celui de la résine pure [Knollman, 1985]. Ils expliquent cette différence par l'existence de contraintes résiduelles au niveau de l'interphase. Au contraire, Bentadjine a montré que le module d'interphases époxy/métal était supérieur à celui au cœur de l'adhésif [Bentadjine, 2000]. Elle l'explique par une réticulation au sein de l'interphase qui serait plus importante qu'au cœur car elle serait catalysée par des ions métalliques.

Enfin, la résistance d'un joint dépend fortement de la nature de la rupture qui sera, **adhésive,** si elle se produit à l'interface substrat/adhésif, **cohésive**, si elle se produit au sein de la colle, ou **mixte**. Foulkes et al. ont montré que la variation de la contrainte à rupture avec la température pouvait être indépendante du substrat lorsque la rupture était cohésive [Foulkes, 1970].

Fluage sur les assemblages collés

Les travaux les plus anciens sur le fluage d'assemblages collés sont ceux de Gillespie et Rideal [Gillespie, 1956]. Shen et Rutherford furent parmi les premiers à utiliser l'approche moléculaire pour étudier le fluage de joints [Shen, 1972]. Ils ont observé trois étapes distinctes au cours du fluage, chacune étant associée avec un mode différent de mouvement moléculaire. Ils furent suivi par Shanahan et Allen qui observèrent que la déformation en fluage n'intervenait qu'après un temps d'induction qu'ils associent à la rupture des chaînes primaires [Allen, 1975 et 1976; Shanahan, 1974].

Nous avons vu, au cours de ce chapitre, que les facteurs influençant le fluage sont des paramètres intrinsèques au polymère ou relatifs aux conditions de sollicitation. La composition de notre adhésif, et donc sa nature chimique et sa structure, étant fixées pour l'ensemble de notre étude, nous avons axé notre travail sur l'influence des conditions de sollicitation sur la réponse en fluage. Nous avons ainsi étudié les effets respectifs de la température et de la contrainte, mais aussi de la nature de l'environnement gazeux afin d'essayer de déterminer l'effet de l'oxygène sur les mécanismes de fluage. De même, nous avons cherché à comprendre l'influence d'un pré-vieillissement thermique sur le comportement en fluage.

Après ce rapide aperçu de la littérature sur le comportement mécanique des résines thermodurcissables, intéressons nous maintenant aux propriétés mécaniques de l'adhésif massique.

Chapitre 9 : Comportement mécanique de l'adhésif massique

Afin d'essayer de comprendre le comportement mécanique des assemblages collés, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, aux propriétés intrinsèques de l'adhésif. Pour cela, nous avons étudié le comportement de l'adhésif massique en traction "dynamique" et en fluage par traction avec une vitesse de déformation de 1 mm/min.

I. Traction "dynamique"

Nous nous sommes intéressés aux propriétés de l'adhésif massique en traction. La Figure (C.4.) représente une courbe déformation/contrainte obtenue à 180°C sur une éprouvette d'adhésif massique supporté de 70x10x2 mm^3.

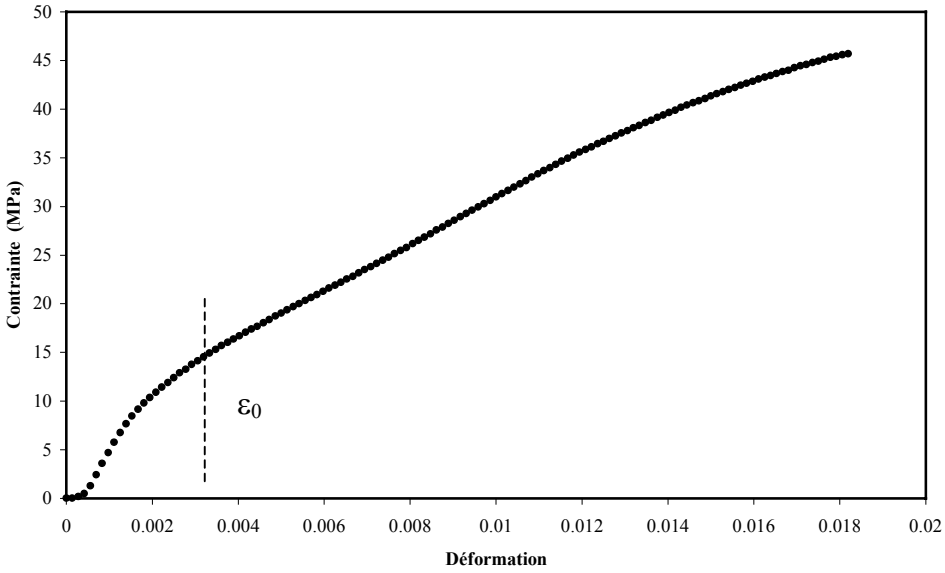


Figure C.4. : Courbe déformation/contrainte obtenue en traction sur un échantillon d'adhésif supporté à 180°C.

Après la mise en place de l'ensemble mécanique (machine de traction, mors, …), pour une déformation supérieure à ε_0, on observe que la courbe est linéaire jusqu'à une déformation de 0.013 environ, ce qui traduit l'**élasticité** de l'adhésif. La pente de cette partie linéaire permet d'obtenir le module d'Young. Ne disposant pas de jauges de déformation utilisables en température, le module d'Young n'a été déterminé avec précision qu'à température ambiante. Le module d'Young de l'EA 9689 supporté vaut 6850 ± 350 MPa. Cette valeur, d'environ 7 GPa, est remarquablement élevée en comparaison des valeurs typiques de la littérature comprises entre 3 et 5 GPa.

Influence de la température

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'effet de la température sur les propriétés mécaniques en traction, et plus particulièrement sur la valeur de contrainte à rupture. La Figure (C.5.) représente l'évolution de la contrainte à rupture en fonction de la température à laquelle ont été réalisés les essais.

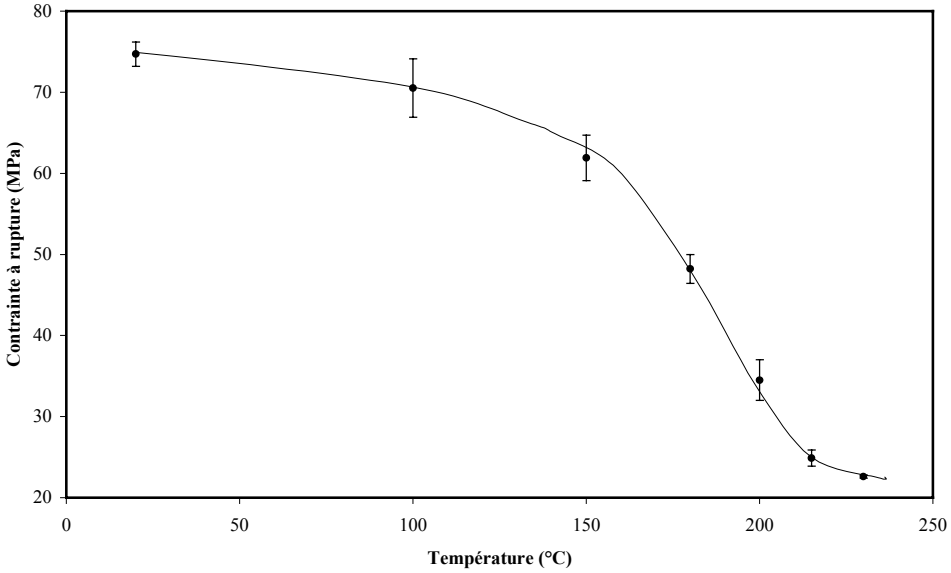


Figure C.5. : Evolution de la contrainte à rupture en traction d'adhésif massique supporté en fonction de la température de test

On observe que la contrainte à rupture évolue peu jusqu'à 150°C puis qu'elle chute rapidement après cette température. A 180°C, la contrainte à rupture ne vaut déjà plus que 65% de la valeur à température ambiante. Cette observation est analogue aux résultats de Morgan et al. avec des résines TGMDA/DDS qui ont observé une chute des propriétés en traction dès 130°C alors même que la T_g est à plus de 200°C [Morgan, 1979]. Néanmoins, en comparant sur la Figure (C.6.) les évolutions avec la température du module d'Young, E, (ligne continue), mesuré par DMTA (cf. Figure C.1. au chapitre 8), et de la contrainte à rupture en traction (pointillés), nous remarquons qu'elles sont très proches ce qui suggère qu'**il est possible s'expliquer la chute des propriétés par une augmentation du caractère visqueux du polymère**. **Nous mettons ainsi en évidence l'importance de la transition vitreuse sur les propriétés mécaniques. Or, cette transition s'étale sur environ 90°C, de 180 à 270°C, et il ne faut donc pas seulement considérer la température pour laquelle la tangente de l'angle de perte est maximale mais également la température pour laquelle le module commence à chuter.**

Ces résultats mettent en évidence la faiblesse relative de l'adhésif en cas d'utilisation à des températures supérieures à 150°C alors même qu'il est donné pour une utilisation en continue à 180°C avec des courts séjours jusqu'à 215°C. Observons néanmoins qu'à 215°C, la contrainte à rupture vaut environ 25 MPa ce qui reste remarquable. Ainsi, si la valeur de contrainte à rupture reste relativement élevée à haute température, on observe néanmoins une chute importante des propriétés mécaniques lorsque l'on s'approche de la transition vitreuse. Une température de transition vitreuse plus élevée permettrait de décaler la température à laquelle commence la chute des propriétés. C'est le cas de l'adhésif FM 32 à base de résine

époxyde modifiée BMI (bismaléimide) qui reste très performante à 240°C avec une contrainte à rupture en traction valant encore 37 MPa alors même qu'elle vaut seulement 49 MPa à température ambiante [Piccirelli, 1997].

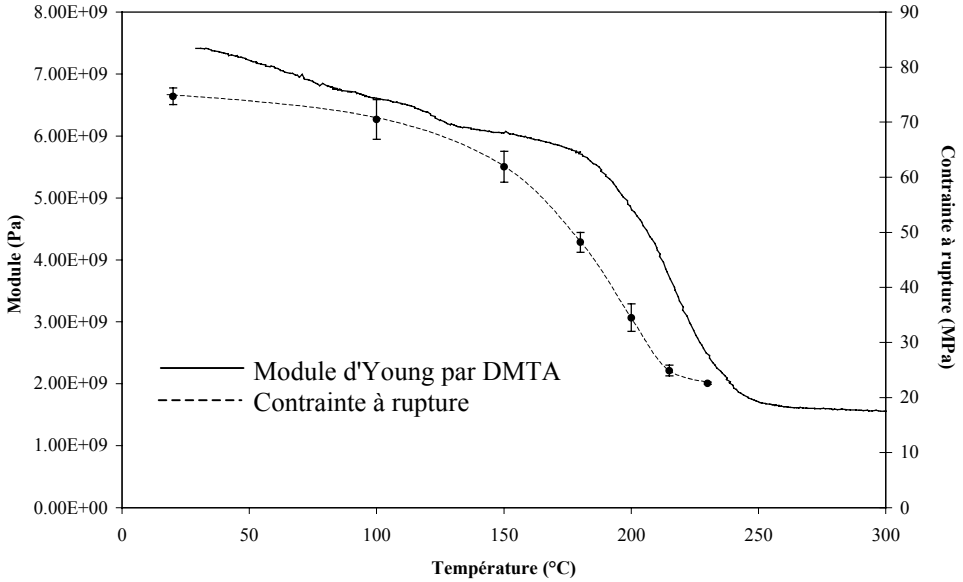


Figure C.6. : Evolutions du module d'Young mesuré par DMTA et de la contrainte à rupture en traction en fonction de la température

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la dégradation thermique sur les propriétés mécaniques de l'adhésif.

Influence du vieillissement thermique

Afin de rendre compte de l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques de l'adhésif, nous avons étudié l'évolution de la contrainte à rupture en traction en fonction de la température de test avec des éprouvettes d'adhésif supporté préalablement vieillies 26 h. à 230°C sous air. La Figure (C.7.) représente cette évolution pour l'adhésif avant (ligne continue), et après vieillissement (pointillés).

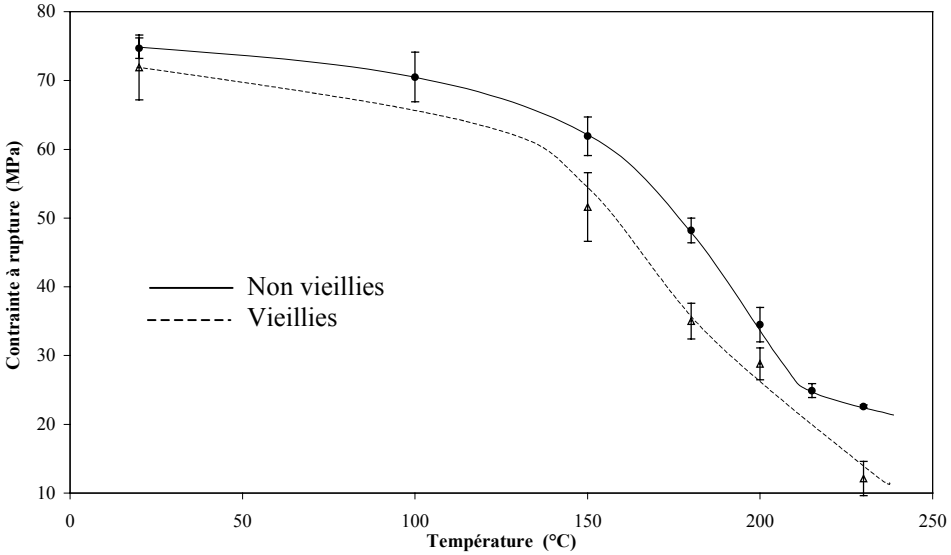


Figure C.7. : Evolutions de la contrainte à rupture en fonction de la température d'essai pour des éprouvettes d' EA 9689 S vieillies 26 h. à 230°C sous air et non vieillies

A la vue de la figure précédente, nous pouvons conclure que l'influence de la dégradation thermique causée par un vieillissement de 26 h. à 230°C sous air est relativement faible. En effet, on observe seulement un léger décalage de la courbe en abscisse et en ordonnée. Le décalage en abscisse est de 20°C environ ce qui correspond plus ou moins à la baisse de T_g provoquée par un tel vieillissement (cf. partie B); cette observation renforce notre idée selon laquelle **la cause principale de la chute des propriétés est le passage de la transition vitreuse**.

Influence des fibres

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la valeur moyenne du module d'Young de l'adhésif supporté est de 6850 MPa alors que celle de la version non supportée est de 6250 MPa. Cette différence s'explique évidemment par la présence du tissu de fibres de verre dont le module est très élevé. Si nous utilisons une loi des mélanges ($E = \sum \nu_i E_i$, avec E, le module d'Young total, ν_i, la fraction volumique en i et E_i, le module d'Young de i) en considérant que la fraction volumique de fibres vaut 2.5% (calculée en considérant que la fraction massique vaut 4% et que les densités respectives de la résine et du verre valent 1.56 et 2.50), nous obtenons un module pour les fibres d'environ 30 GPa ce qui est environ la moitié de la valeur généralement admise de 70 GPa. On peut expliquer cette différence, au moins qualitativement, en rappelant que le tissu de fibres est orienté à 0 et 90° et que donc, seule la moitié des fibres présentes participent activement au renforcement, les fibres perpendiculaires à la sollicitation mécanique ayant une action de renfort beaucoup plus faible.

A température ambiante, l'adhésif EA 9689 supporté présente un module d'Young valant 6850 ± 350 MPa et une contrainte à rupture de 74.7 ± 1.5 MPa. Il faut noter que ces valeurs sont remarquablement élevées pour une résine époxyde. Avec une colle à base de DGEBA/TGMDA réticulée avec de la DDA, Zanni-Deffarges obtient un module de 2400 MPa seulement et une contrainte à rupture de 55 MPa [Zanni-Deffarges, 1994]. De même, avec une résine époxyde modifiée BMI supportée par des fibres de verre, Piccirelli mesure un module d'Young de 5400 MPa environ et une contrainte à rupture de 49 MPa [Piccirelli, 1997]. Ces deux exemples illustrent les très bonnes propriétés mécaniques de l'EA 9689.

II. Fluage de l'adhésif massique en traction

Le fluage de l'adhésif massique a été étudié en traction. Il faut noter que le système de mesure de la déformation dont nous disposions avait tendance à comprimer les éprouvettes et à concentrer localement les contraintes. La contrainte subit par l'adhésif était donc vraisemblablement supérieure à celle appliquée ce qui a provoqué des ruptures prématurées et ce qui explique que nous n'avons testé que des conditions "douces", à savoir contraintes et températures modérées. Pour la même raison, il ne nous a pas été possible d'étudier l'évolution de la contrainte à rupture avec la contrainte appliquée. Au cours du chapitre 8, nous avons pu voir qu'il existait de nombreux modèles pour prédire le fluage. Notre but étant de contribuer à la compréhension des mécanismes moléculaires responsables du fluage, nous avons utilisé l'approche "moléculaire". Comme nous le verrons lors de l'étude du fluage des joints, nous avons utilisé deux modélisations inspirées de cette approche, le modèle de Eyring, qui associe plusieurs mécanismes en série, et un second modèle, que nous avons développé, qui s'inspire des travaux de Findley et qui lui aussi repose sur la théorie de Eyring. Les résultats obtenus avec ce second modèle s'étant avéré beaucoup plus intéressant, c'est celui que nous avons utilisé sur l'ensemble de l'étude. De plus, afin de comparer les résultats obtenus avec l'adhésif massique de ceux obtenus avec les assemblages collés, nous avons utilisé ce second modèle dans les deux cas.

II.1. Adhésif supporté

Les éprouvettes d'adhésif supporté ont été sollicitées dans une des directions principales du tissu de fibres de verre (orientation 0°) ce qui explique que les déformations observées sont faibles. La Figure (C.8.) représente l'évolution de la déformation au cours du temps pour une éprouvette d'adhésif supporté sollicitée en traction à 150°C sous 18 MPa (environ 30% de la contrainte à rupture à cette température).

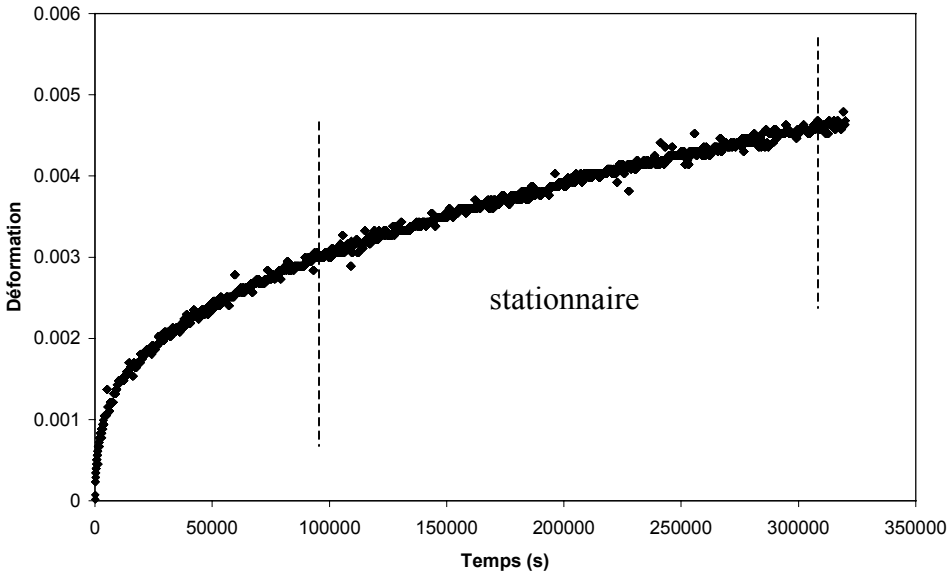


Figure C.8. : Evolution de la déformation au cours du temps pour un échantillon d'adhésif supporté sollicité en traction à 150°C sous 18 MPa

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la vitesse de déformation au cours du fluage stationnaire et à son évolution avec la température et la contrainte. La Figure (C.9.) représente l'évolution de la vitesse stationnaire de fluage en traction de l'adhésif supporté en fonction de la contrainte, à trois températures différentes. Les points représentent les résultats expérimentaux et les lignes la modélisation proposée ci-dessous.

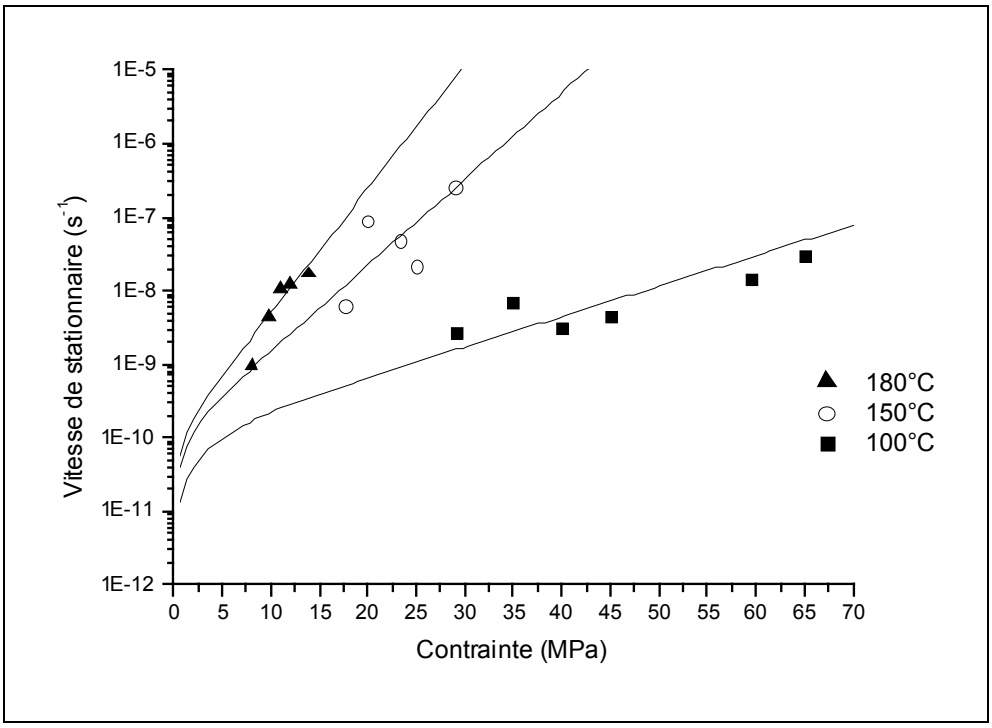


Figure C.9. : Evolution de la vitesse de fluage stationnaire de l'adhésif supporté avec la contrainte à 100, 150 et 180°C

On s'aperçoit qu'il y a **augmentation de la vitesse de fluage stationnaire avec la température et la contrainte**. Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous avons essayé deux modèles pour analyser l'évolution de la vitesse de déformation stationnaire avec la contrainte et la température. Le modèle de Eyring ne s'étant pas avéré satisfaisant pour l'analyse des données obtenues avec les assemblages collés (cf. Annexe IV), nous avons utilisé un second modèle. Il prévoit une évolution de la vitesse de fluage secondaire avec la contrainte selon la loi :

$$\dot{\varepsilon}^{0} = a \sinh(b\sigma) \qquad \text{Equation (C.19.)}$$

avec a et b des constantes fonction de la température . En s'inspirant des travaux de Eyring, on peut définir b par $\frac{\upsilon}{RT}$ avec υ, le volume d'activation du processus considéré [Eyring, 1936]. En utilisant l'Equation (C.19.), nous avons modélisé l'évolution de la vitesse de fluage secondaire avec une valeur de a constante dans la gamme de températures et de contraintes considérées et en ne faisant varier que la valeur de b (Figure C.9.). La valeur utilisée de a vaut

2.10^{-10} s^{-1}, et b augmente avec la température. Le Tableau (C.2.) contient les valeurs du volume d'activation, υ, calculées à partir de b, aux trois températures considérées.

Température (°C)	100	150	180
b (MPa^{-1})	0.09	0.27	0.39
υ (m^3/mole)	300	945	1470

Tableau C.2. : Valeur du volume d'activation en fonction de la température (version S)

On s'aperçoit que le volume "impliqué" par le phénomène de fluage augmente avec la température. Rien ne prouve dans la littérature que ce volume d'activation soit réellement un volume au sens physique du terme. Après avoir essayé différentes approches mathématiques, il s'est avéré que seule une loi de type Arrhenius permettait de modéliser l'évolution du volume d'activation avec la température dans la gamme de températures considérées. La Figure (C.10.) représente ln(υ) en fonction de l'inverse de la température absolue.

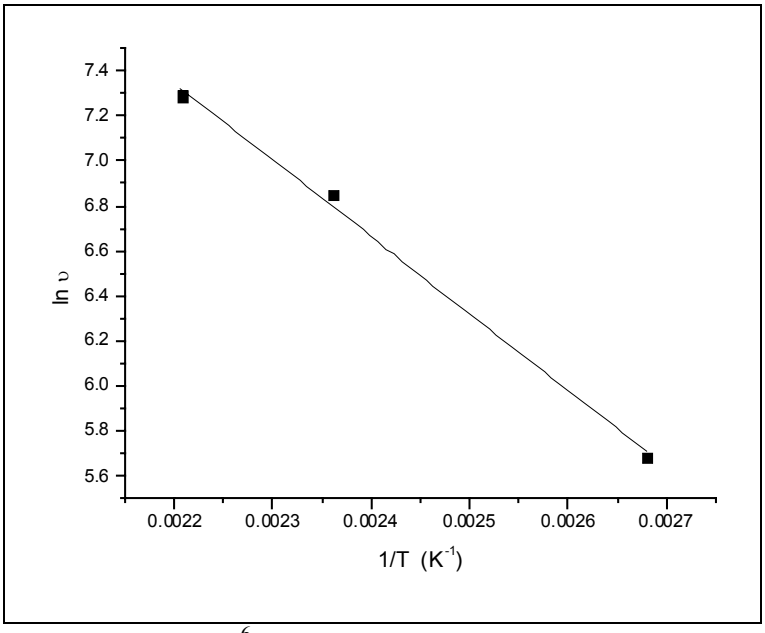


Figure C.10. : Evolution de $\ln(10^6 \upsilon)$ en fonction de 1/T pour l'adhésif massique supporté

Cette modélisation, purement mathématique, nous a permis de déterminer une énergie d'activation de 28 ± 2 kJ/mole. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la transition β (environ 43 kJ/mole). Ce résultat, conforme à différentes études de la bibliographie, semble suggérer que la déformation en fluage dans des conditions "douces' serait due aux mouvements locaux responsables de la transition β [Bershtein, 1999; Piccirelli, 1997; Raghavan, 1994 et 1995].

Afin d'étudier l'influence des fibres, nous nous sommes ensuite intéressés au comportement de l'adhésif non supporté en fluage.

II.2. Adhésif non supporté

La déformation provoquée par fluage sur l'adhésif non supporté est très importante en comparaison de celle observée dans les mêmes conditions avec la version supportée. Ainsi, par exemple, les conditions qui ont permis d'obtenir la Figure (C.8.) avec l'adhésif supporté, à savoir une contrainte de 18 MPa à 150°C, provoque une rupture très rapide (inférieure à 500s) de la version sans fibre. **Ces observations illustrent parfaitement la forte influence des renforts sur la résistance au fluage**. Comme précédemment avec la version supportée, nous avons étudié l'évolution de la vitesse secondaire en fluage avec la contrainte et la température.

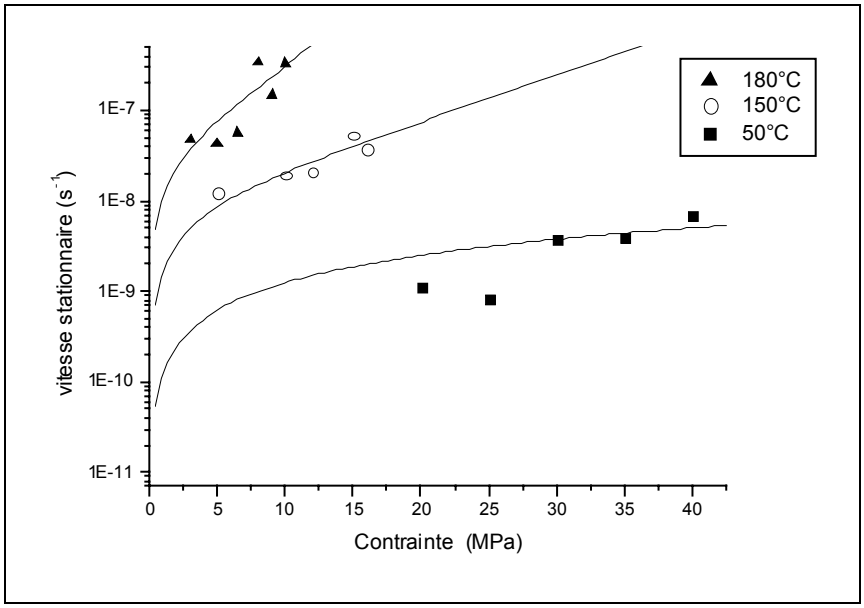


Figure C.11. : Evolution de la vitesse de fluage stationnaire de l'adhésif non supporté avec la contrainte à 50, 150 et 180°C

Nous avons modélisé la vitesse stationnaire de fluage par l'Equation (C.19.). La variable a est constante à $2.7.10^{-8}$ s^{-1}, et le facteur b varie avec la température. On peut noter que cette modélisation n'est pas très satisfaisante à 50°C. Il est très intéressant de remarquer que la valeur de a obtenue pour la version non supportée, à savoir $2.7.10^{-8}$ s^{-1}, est presque cent fois supérieure à celle obtenue avec la version supportée, 2.10^{-10} s^{-1}. Cette différence au niveau de la vitesse de fluage illustre l'importance du renfort de fibres sur la déformation en traction. Le Tableau (C.3.) regroupe les valeurs des volumes d'activation aux différentes températures pour les deux versions de l'adhésif. On s'aperçoit que les volumes impliqués dans la déformation seraient plus importants avec la version supportée dans cette gamme de température. Nous pensons que cela s'explique par des erreurs expérimentales.

Température (°C)	50	100	150	180
b (MPa^{-1}) NS	0.006	/	0.120	0.390
υ (m^3/mole) NS	15	/	420	1020
υ (m^3/mole) S	/	300	945	1470

Tableau C.3. : Valeur du volume d'activation en fonction de la température

De nouveau, à défaut d'une autre approche mathématique, et afin de pouvoir comparer ce résultat à celui obtenu en présence de fibres, nous avons modélisé l'évolution du volume d'activation avec la température par une loi de type Arrhenius. La figure suivante représente l'évolution de ln(υ) avec l'inverse de la température absolue.

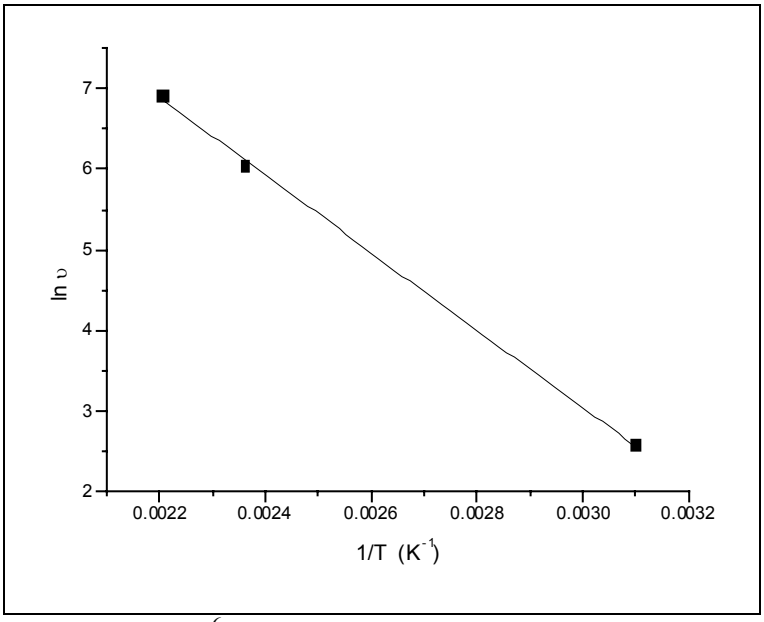


Figure C.12. : Evolution de ln(10^6υ) en fonction de 1/T pour l'adhésif massique non supporté

Nous obtenons ainsi une énergie d'activation de 40 ± 2 kJ/mole. Cette valeur est à la fois proche mais différente de celle obtenue pour la version supportée (28 ± 2 kJ/mole). A ce stade, il nous est difficile de conclure si les mécanismes de déformation en fluage sont les mêmes dans les deux cas, avec une énergie d'activation qui serait de l'ordre de 30 à 40 kJ/mole, ou si ils différent en présence de fibres.

II.3. Discussion

Nous avons montré que les propriétés mécaniques de l'EA 9689 massique étaient excellentes jusqu'à une température de 150°C. Au delà de cette limite, il y a une chute des propriétés mais elles restent globalement supérieures à la moyenne des autres colles de cette catégorie.

Nous avons observé que le phénomène de fluage était important en traction mais que ce dernier était largement diminué par la présence du tissu de fibres de verre.

Le modèle proposé pour la modélisation de la vitesse de fluage secondaire avec la contrainte et la température s'est avéré globalement satisfaisant. Nous avons modélisé l'évolution du volume d'activation avec la température par une loi de type Arrhenius. Les valeurs d'énergies d'activation obtenues sont proches de celle de la transition β, de l'ordre de 43 kJ/mole pour l'EA 9689 (cf. partie A chapitre 3 § IV). Nous pouvons donc supposer que **la déformation en fluage de l'adhésif massique pourrait être provoquée par des mouvements de segments de chaînes locaux identiques à ceux responsables de la transition β.**

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement mécanique des assemblages collés.

Chapitre 10 : Comportement mécanique des assemblages collés

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons dans un premier temps au comportement mécanique des assemblages collés en torsion "dynamique", ou torsion à vitesse de déformation constante jusqu'à rupture, puis au comportement en fluage.

I. Comportement en torsion "dynamique"

Les assemblages collés ont été testés en torsion grâce aux dispositifs expérimentaux présentés dans la partie A de ce mémoire. Comme cela est détaillé dans l'Annexe III, ces essais nous ont permis d'obtenir le module de cisaillement, l'évolution de la déformation avec le temps (fluage) ou avec la contrainte (torsion dynamique), ainsi que la contrainte ou le temps et la déformation à rupture. Nous avons représenté, sur la Figure (C.13.), l'évolution des courbes déformation/contrainte aux différentes températures.

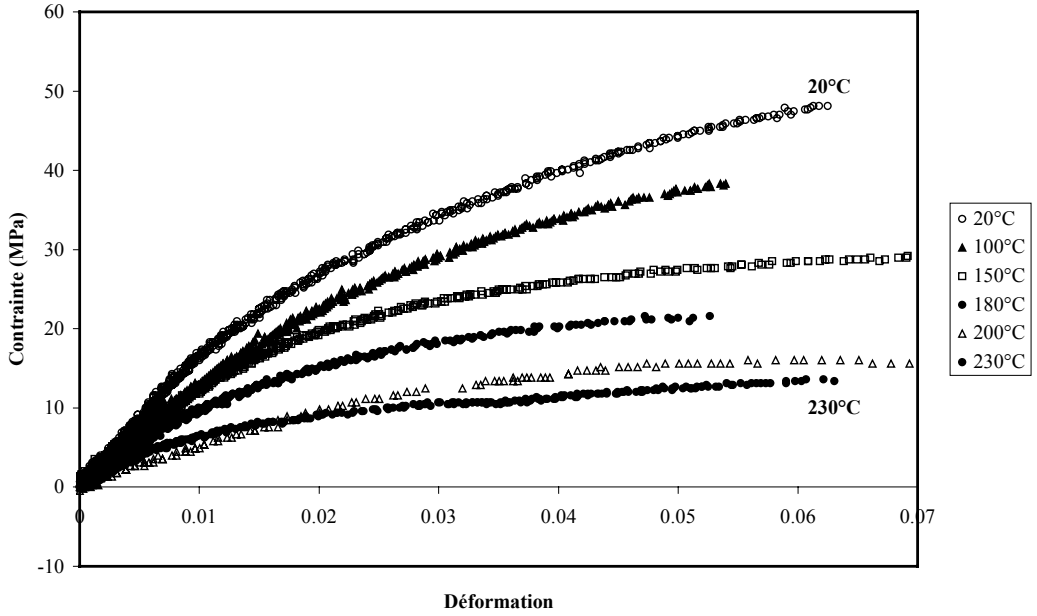


Figure C.13. : Courbes déformation/contrainte des assemblages collés sollicités en cisaillement à différentes températures

Il est frappant de noter la similarité d'allure des courbes aux différentes températures, le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique n'étant pas évident à la vue de cette figure. On s'aperçoit que même à température ambiante, l'adhésif présente une déformation plastique importante. Il faut noter aussi que l'ensemble des **faciès de rupture observés sont de type mixte avec un fort pourcentage adhésif**, c'est à dire que la rupture a lieu préférentiellement à l'interface (ou à l'interphase) acier/adhésif. Les caractéristiques mécaniques des assemblages collés à chaque température, à savoir la contrainte et la déformation à rupture ainsi que le module de cisaillement, sont regroupées dans le Tableau (C.4.).

Température (°C)	Contrainte à rupture (MPa)	Module de cisaillement (MPa)	Déformation à rupture
20	44.4 ± 4.4	2370 ± 290	0.067 ± 0.012
100	34.5 ± 1.7	1530 ± 100	0.090 ± 0.040
150	28.4 ± 5.0	1160 ± 190	0.084 ± 0.022
180	16.4 ± 3.2	1010 ± 170	0.055 ± 0.003
200	15.4 ± 1.4	820 ± 110	0.069 ± 0.010
230	13.0 ± 2.4	600 ± 220	0.059 ± 0.004

Tableau C.4. : Caractéristiques mécaniques des assemblages collés sollicités en cisaillement à différentes températures

Comme nous avons pu le noter sur les courbes de la Figure (C.13.), il n'y a pas d'évolution notable de la déformation à rupture avec la température, celle ci restant plus ou moins constante. Au contraire, on observe sur la Figure (C.14.) une baisse importante de la contrainte à rupture lorsque la température augmente.

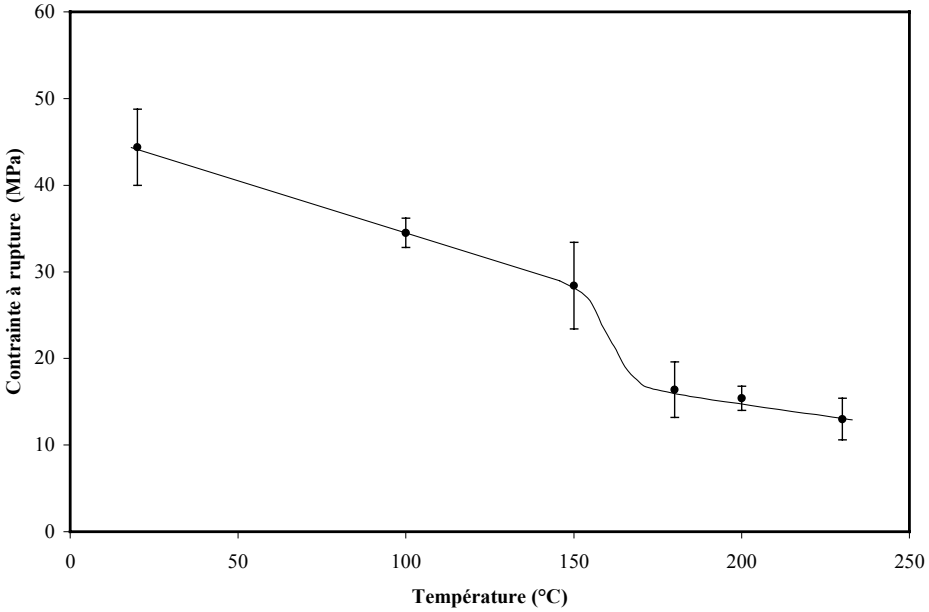


Figure C.14. : Evolution de la contrainte à rupture des assemblages collés sollicités en cisaillement avec la température

On observe une diminution nette de la contrainte à rupture dès que la température augmente. Il est intéressant de rapprocher cette figure de la Figure (C.5., page 120) relative à l'évolution de la contrainte à rupture en traction de l'adhésif massique en fonction de la température. En effet, on peut représenter la résistance globale d'un assemblage collé comme la somme de deux composantes, une partie liée à la résistance de l'interface et l'autre partie liée à la résistance intrinsèque de l'adhésif. On peut considérer que la Figure (C.5.) représente l'évolution de la résistance intrinsèque de l'adhésif avec la température; on observe alors qu'il y a peu d'effet de la température sur la résistance intrinsèque de l'adhésif jusqu'à 150°C, puis que passé cette température, il y a une chute de la contrainte à rupture. Au contraire, la Figure

(C.14.), relative aux assemblages collés, présente une diminution importante des propriétés dès que la température augmente. Cette observation, qu'il ne semble pas possible de relier aux propriétés intrinsèques de l'adhésif, serait donc due à une **fragilisation des liaisons métal/polymère par la température**. De même, la chute très marquée des propriétés intrinsèques de l'adhésif massique lorsque la température excède 150°C est beaucoup moins visible avec les assemblages collés, ce qui semble indiquer que **l'influence des propriétés intrinsèques de l'adhésif sur l'évolution de la résistance des assemblages collés avec la température est relativement faible**. **Cette évolution semble gouvernée par la résistance de l'interphase.** Cette conclusion est renforcée par la nature des faciès de rupture qui, comme nous avons indiqué précédemment, sont majoritairement adhésifs.

La figure suivante représente l'évolution du module de cisaillement des assemblages collés, G, avec la température. On s'aperçoit que la diminution du module avec la température est quasi-linéaire, et qu'il n'y a pas de chute au passage de la T_g. Cette observation est contraire aux résultats d'autres auteurs qui observent cette chute pour des températures d'environ T_g –50°C et qui l'expliquent par l'augmentation du caractère visqueux du polymère [Piccirelli, 1997]. De nouveau, il semble que ce soit l'interphase, et non l'adhésif, qui gouverne les propriétés des assemblages collés.

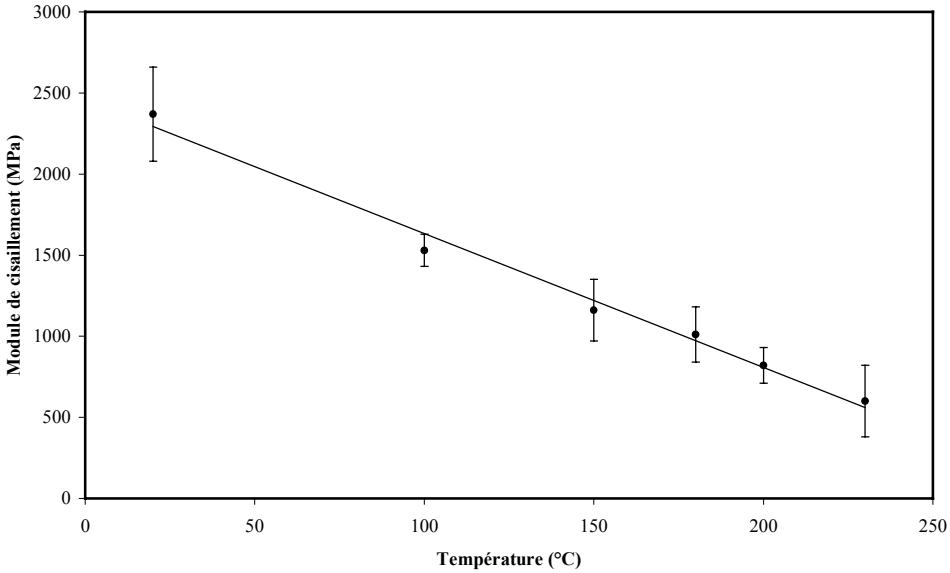


Figure C.15. : Evolution du module de cisaillement des assemblages collés avec la température

Enfin, au même titre que ce que nous avons fait avec l'adhésif massique, il est intéressant de comparer les propriétés mécaniques de l'EA 9689 avec d'autres colles à base époxyde. Avec une colle DGEBA/TGMDA réticulée par de la DDA, c'est à dire un adhésif structural pour des utilisations à températures modérées, Zanni-Deffarges obtient une contrainte à rupture moyenne en torsion de 40 MPa [Zanni-Deffarges, 1994]. Avec un adhésif haute température, Piccirelli obtient une contrainte à rupture moyenne de 34 MPa seulement, et une valeur de 15 MPa à 225°C [Piccirelli, 1997]. Ces valeurs, à comparer avec celles que nous avons obtenues, à savoir 44 et 15 MPa respectivement à 20 et 230°C, illustrent la bonne tenue mécanique en torsion de l'EA 9689. Il faut noter aussi que la valeur moyenne du module de cisaillement de l'adhésif est remarquable puisqu'elle vaut 2370 MPa à température

ambiante contre seulement 1240 MPa pour l'adhésif "hautes températures" utilisé par Piccirelli ou 950 MPa pour la résine DGEBA/TGMDA réticulée DDA.

Il apparaît donc que les propriétés mécaniques de l'EA 9689 sont aussi bonnes que celles d'un adhésif époxyde prévu pour travailler à températures modérées mais qu'en plus, elles restent parfaitement satisfaisantes à températures élevées. Comparées avec celles d'un adhésif de la gamme "haute température", les propriétés mécaniques de l'EA 9689 sont nettement supérieures. Néanmoins, nous avons montré que **le paramètre important de la résistance des assemblages collés acier/adhésif était la nature de l'interphase et nous voyons donc qu'il n'est pas possible de préjuger des propriétés d'un adhésif sans connaître le substrat auquel il sera associé.**

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement en fluage des assemblages collés.

II. Comportement en fluage

Notre étude sur le comportement en fluage des assemblages collés a porté sur l'influence de la température et de la contrainte. Nous nous sommes également intéressés à l'influence des fibres sur ce comportement ainsi qu'à celle de l'environnement et d'un pré-vieillissement thermique. Notre but est d'essayer de comprendre la nature des mécanismes moléculaires mis en jeu et l'influence sur ces mécanismes de paramètres tels que l'oxygène, la présence de fibres, ou encore des scissions de chaînes. Bien que nous nous soyons intéressés aux trois stades du fluage, l'étude porte plus particulièrement sur la vitesse de fluage stationnaire. Nous nous proposons de commencer ce paragraphe par l'étude des conditions que nous avons considéré comme références, à savoir le fluage sous air de joints non vieillis constitués d'adhésif supporté.

II.1. Fluage des assemblages supportés non vieillis sous air

Nous avons représenté, sur la Figure (C.16.), l'évolution de la déformation en fluage d'un assemblage collé sollicité en torsion sous 4 MPa à 215°C. Notre étude a porté sur les trois zones de fluage avec une attention toute particulière sur la zone de fluage stationnaire.

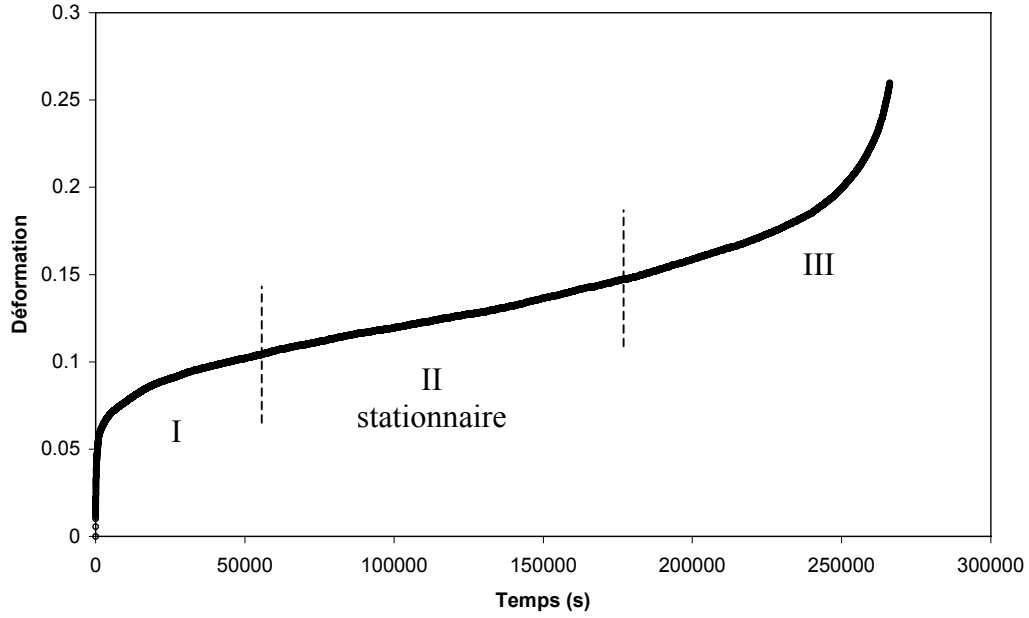


Figure C.16. : Evolution de la déformation en fluage au cours du temps pour un assemblage collé sollicité en torsion sous 4 MPa à 215°C

La déformation totale en fluage a été modélisée par le modèle de Bürgers, à savoir :

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{\sigma}{G}(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}) + \dot{\varepsilon}^0 t \qquad \text{Equation (C.20.)}$$

avec γ_0, correspondant à la déformation initiale et $\dot{\varepsilon}^0$, à la vitesse stationnaire de fluage. Cette équation est identique à celle présentée dans la partie bibliographique (Equation C.5.) avec $\gamma_0=\sigma/G$, et $\dot{\varepsilon}^0=\sigma/\eta$, avec η, la viscosité.

Fluage primaire

En soustrayant à la déformation totale, γ, la déformation instantanée, γ_0, et la déformation lors du fluage stationnaire, $\dot{\varepsilon}^0 t$, nous avons calculé la déformation "primaire", γ_p. Cette déformation a été modélisée par l'Equation (C.21.).

$$\gamma_p = \frac{\sigma}{G}(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}) \qquad \text{Equation (C.21.)}$$

avec G, le module de cisaillement et τ, le temps "caractéristique" qui peut s'exprimer par η/G, avec η, la viscosité. Pour chaque condition de fluage (température, contrainte), nous avons déterminé les valeurs du module et de la viscosité.

Module

Aux incertitudes expérimentales près, le module déterminé en utilisant le modèle de Bürgers a semblé indépendant de la contrainte appliquée. Le tableau suivant regroupe ces valeurs de module aux différentes températures.

Température (°C)	50	100	150	180	215	230
Module de cisaillement (MPa)	5330 ± 390	4400 ± 2200	895 ± 200	670 ± 80	560 ± 490	520 ± 170

Tableau C.5. : Valeurs du module de cisaillement obtenues par le modèle de Bürgers

Malgré une très forte dispersion des résultats, il apparaît que les valeurs de module obtenues en utilisant la modélisation de Bürgers sont proches de celles déterminées en torsion "dynamique" (cf. Tableau C.4.). Cette observation pourrait suggèrer que le paramètre G du modèle de Bürgers correspondrait au module de cisaillement de l'assemblage collé.

Viscosité

La Figure (C.17.) représente l'évolution de la viscosité apparente avec la contrainte aux différentes températures. Les points représentent les données expérimentales et les lignes la modélisation proposée ci-dessous.

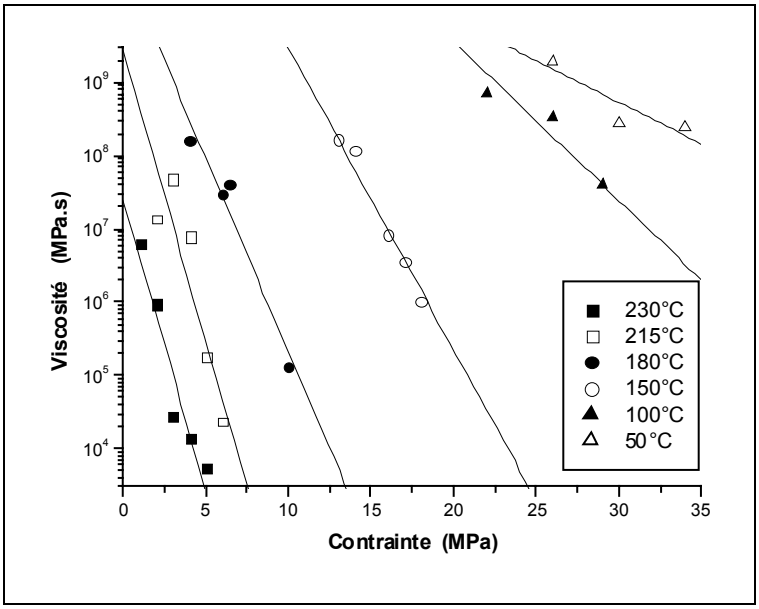


Figure C.17. : Evolution de la viscosité avec la contrainte aux différentes températures

On observe que **la viscosité décroît fortement lorsque la température et/ou la contrainte augmentent**. Nous avons modélisé l'évolution de la viscosité avec la contrainte à une température donnée par l'équation suivante :

$$\eta = C\exp(-D\sigma) \qquad \text{Equation (C.22.)}$$

La Figure (C.17.) permet d'observer que la modélisation est plutôt satisfaisante sur l'ensemble de la gamme de températures et de contraintes considérées à l'exception des données à 50 et 100°C sur lesquelles il y a une forte incertitude. Le Tableau (C.6.) regroupe les caractéristiques des fonctions utilisées pour la modélisation. En s'inspirant des travaux de Eyring, nous avons considéré D comme étant égal à $\frac{\upsilon}{RT}$ avec υ, le volume d'activation du processus responsable de l'évolution de la viscosité.

Température (°C)	50	100	150	180	215	230
C (MPa.s)	$1.3\text{x}10^{12}$	$8.0\text{x}10^{13}$	$4.0\text{x}10^{13}$	$4.2\text{x}10^{10}$	$2.8\text{x}10^{9}$	$2.6\text{x}10^{7}$
D (MPa^{-1})	0.26	0.50	0.95	1.22	1.83	1.83
υ (m^3/mole)	700	1550	3340	4595	7425	7650

Tableau C.6. : Caractéristiques des fonctions utilisées pour modéliser la viscosité

Nous avons représenté, sur la Figure (C.18.), l'évolution du coefficient pré-exponentiel C avec la température.

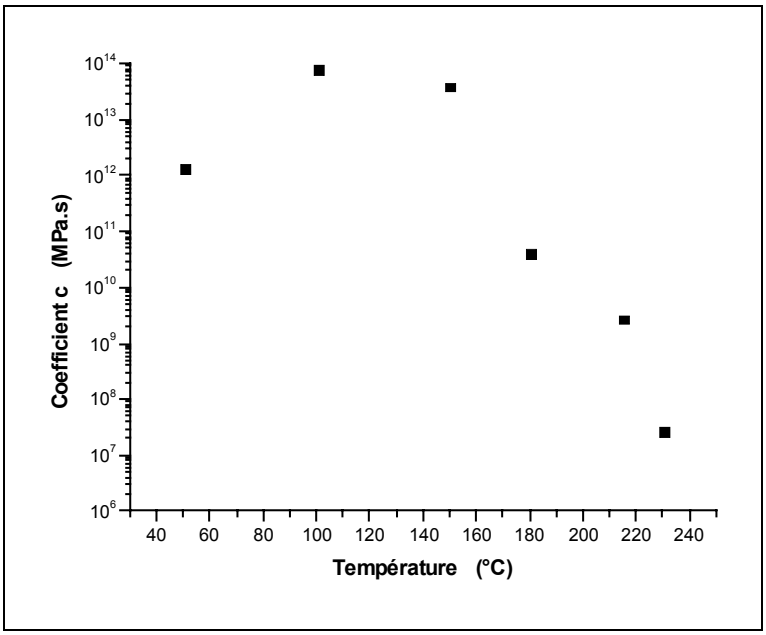


Figure C.18. : Evolution du coefficient pré-exponentiel C avec la température

On peut penser que C est quasi-constant jusqu'à 150°C (l'incertitude sur la modélisation à 50°C nous permettant de penser que la valeur de C obtenue à cette température peut être erronée), puis décroît lorsque la température augmente. Cette évolution rend compte de la diminution de la viscosité lorsque la température augmente. Il est intéressant de noter que cette chute intervient dès que la température excède 150°C, c'est à dire près de 80°C avant la température de transition vitreuse. On se rappelle que lors de l'étude de l'adhésif massique (chapitre 9), nous avions observé que la chute des propriétés mécaniques intervenait elle aussi au dessus de 150°C. La similarité de ces différentes observations semble confirmer notre hypothèse selon laquelle **la chute des propriétés mécaniques avec la température serait due à l'augmentation du caractère visqueux du polymère**.

En suivant l'évolution du volume d'activation avec la température (Tableau C.6.), on observe que celui augmente avec la température jusqu'à 215°C, puis semble quasi-constant. L'évolution du volume d'activation avec la température a pu être modélisée par une loi de type Arrhenius. La Figure (C.19.) représente l'évolution de ln(υ) en fonction de 1/T.

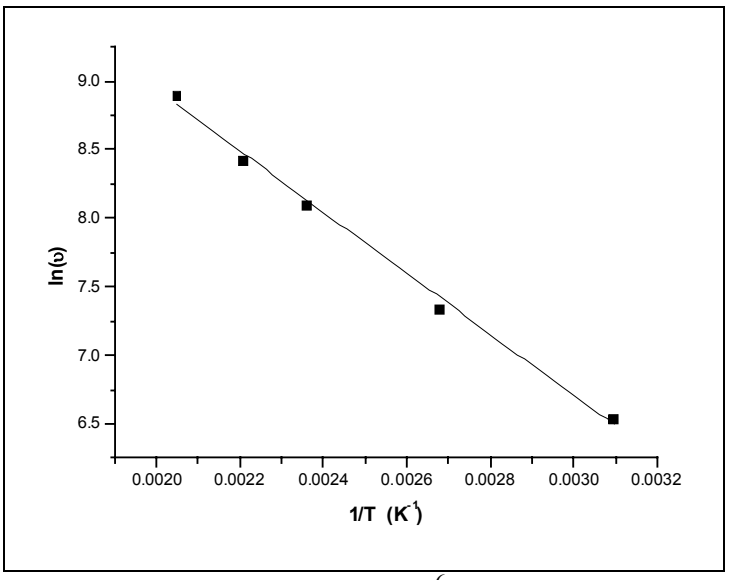


Figure C.19. : Evolution de $\ln(10^6\upsilon)$ en fonction de 1/T

Cette modélisation s'avère satisfaisante et permet d'obtenir une énergie d'activation de 19 ± 2 kJ/mole. Cette valeur d'énergie relativement faible pourrait suggérer que **l'évolution de la viscosité avec la température serait provoquée par des mouvements de chaînes locaux identiques à ceux responsables de la transition β**.

Fluage stationnaire

Afin de pouvoir émettre des hypothèses sur la nature des mécanismes de déformation, nous avons cherché a modéliser l'évolution de la vitesse de déformation stationnaire par l'approche moléculaire. Dans ce but, le modèle de Eyring ne s'est pas avéré satisfaisant (cf. Annexe IV). Nous avons donc dû développer un autre modèle. Nous avons utilisé l'expression en asinh(bσ) (Equation C.19.) que nous avons déjà présentée au chapitre 9. La Figure (C.20.) montre l'évolution de la vitesse avec la contrainte à différentes températures, les points représentent les données expérimentales et les lignes correspondent à la modélisation proposée.

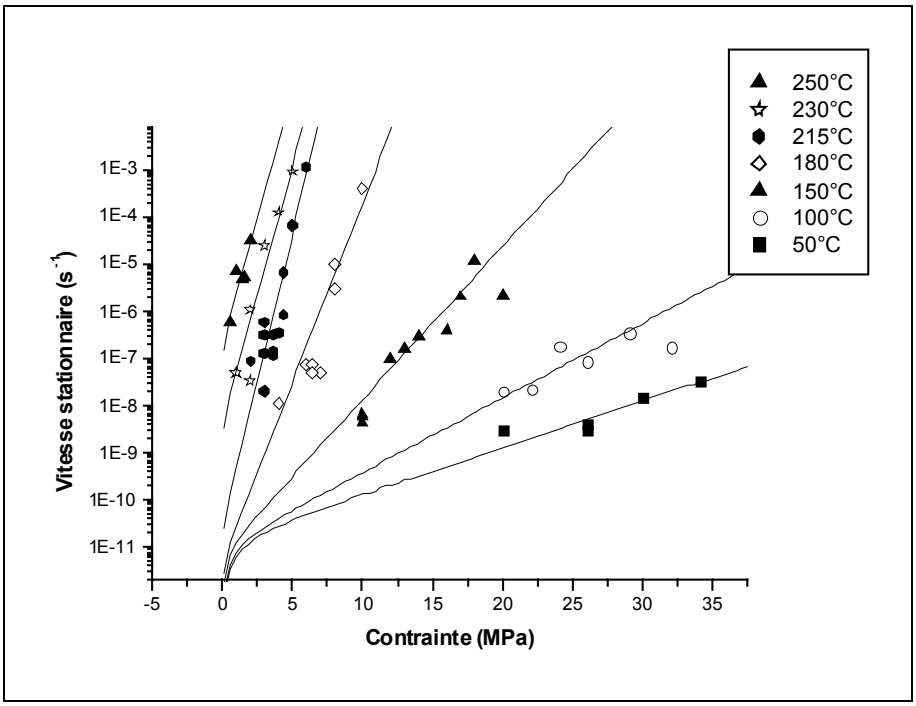


Figure C.20. : Evolution de la vitesse stationnaire en fonction de la contrainte à différentes températures (joints supportés, non vieillis, sous air)

On s'aperçoit qu'il y a un bon accord entre la modélisation proposée et les points expérimentaux. Le Tableau (C.7.) regroupe les caractéristiques des fonctions utilisées pour la modélisation, le volume d'activation ayant été calculé à partir de b.

Température (°C)	50	100	150	180	215	230	250
a (s^{-1})	$2.7x10^{-11}$	$2.0x10^{-11}$	$1.5x10^{-11}$	$1.0x10^{-11}$	$5.8x10^{-11}$	$9.1x10^{-9}$	$3.9x10^{-7}$
b (MPa^{-1})	0.23	0.36	0.75	1.75	2.85	2.50	2.50
υ (m^3/mole)	620	1130	2640	6590	11560	10450	10870

Tableau C.7. : Caractéristiques des courbes utilisées pour modéliser la vitesse stationnaire

Nous avons représenté, sur la Figure (C.21.), l'évolution du facteur a avec la température. Il apparaît très clairement que a est quasi-constant jusqu'à une température de 180°C, avec une valeur moyenne de $(1.80 \pm 0.63)x10^{-11}$ s^{-1}, puis qu'il y a une augmentation rapide de la valeur de a avec la température.

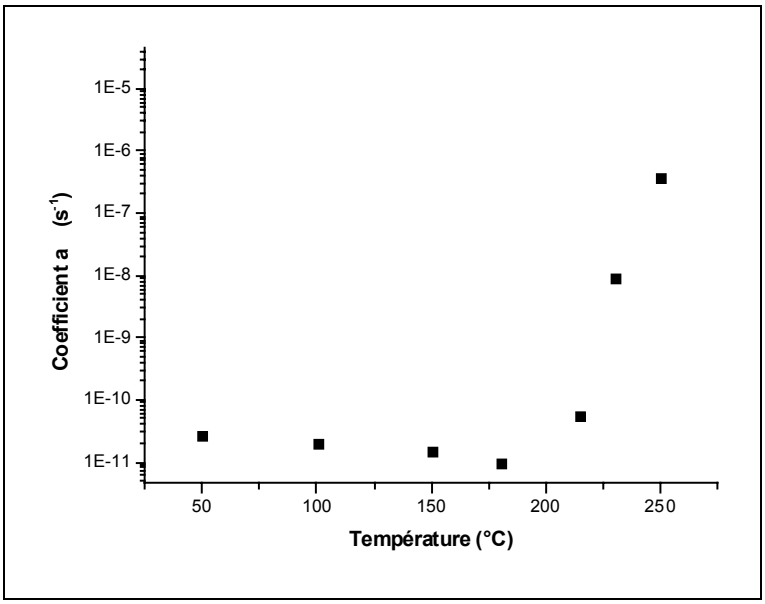


Figure C.21. : Evolution de la valeur du coefficient a avec la température

Il semble plausible d'associer cette augmentation du coefficient a avec le passage de la transition vitreuse et donc un accroissement du caractère visqueux de l'adhésif [de Nève, 1995]. Il est intéressant de rappeler que lors de l'étude du fluage de l'adhésif massique, nous avons également observé que le coefficient a était constant lorsque le polymère était vitreux. L'évolution du coefficient a avec la température a pu être modélisée par une loi du type Arrhenius dans la gamme de 215 à 250°C. Nous avons ainsi obtenu une énergie d'activation de variation de a de 530 ± 80 kJ/mole. Cette valeur est très proche de celle déterminée pour la transition vitreuse, à savoir 596 kJ/mole. **Nous pouvons donc penser qu'au dessus de 180°C, l'évolution de la vitesse de déformation en fluage serait gouvernée par les mêmes mécanismes que ceux responsables de la transition vitreuse**.

L'évolution du coefficient b est l'inverse de celle de a, à savoir que b augmente initialement avec la température, puis devient constant à partir de 215°C. Cette observation est similaire à celle de Piccirelli qui observe que le volume d'activation est constant pour les température élevées [Piccirelli, 1997]. A défaut d'une autre approche mathématique, l'évolution du volume d'activation avec la température a été modélisée par une loi de type Arrhenius. La Figure (C.22.) représente l'évolution du logarithme népérien du volume d'activation avec l'inverse de la température absolue dans la gamme de 50 à 215°C.

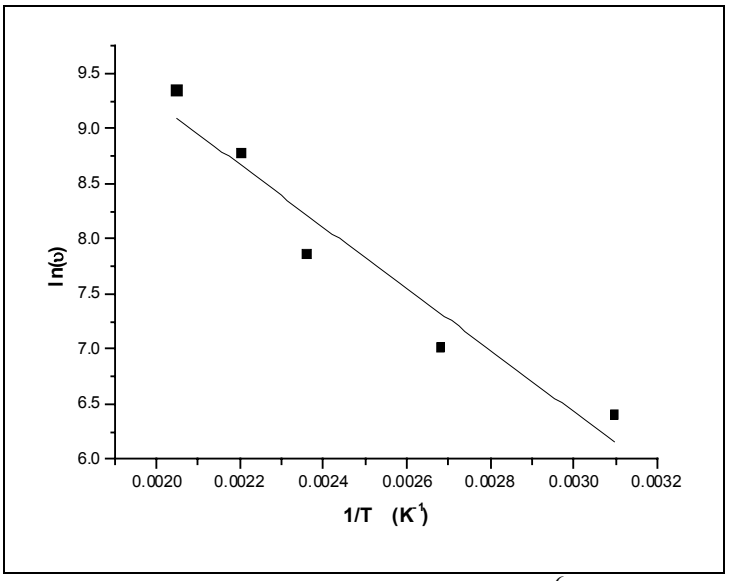


Figure C.22. : Evolution de $\ln(10^6\upsilon)$ avec 1/T

On obtient ainsi une énergie d'activation de 23 ± 3 kJ/mole. Cette valeur est très proche de celle obtenue avec l'adhésif massique ce qui pourrait **suggérer que les mêmes mécanismes seraient responsables de la déformation en fluage de l'adhésif massique en traction et des assemblages collés en torsion**.

En résumé, nous avons vu qu'il était possible de modéliser l'évolution de la vitesse de déformation stationnaire par une loi du type asinh(bσ), avec a qui reste constant jusqu'à 180°C puis augmente ensuite avec la température, et b, dont la valeur augmente avec la température jusqu'à 215°C, et est constant après. En modélisant l'évolution des coefficients a et υ avec la température par des lois de type Arrhenius, nous avons pu calculé les énergies d'activation qui valent respectivement 23 ± 3 kJ/mole pour υ lorsque l'adhésif est vitreux, et 530 ± 80 kJ/mole pour a lorsque la température est supérieure à 215°C. Ces valeurs sont proches des énergies d'activation respectives de la transition β et de la transition vitreuse. Nous pouvons donc penser que **la déformation stationnaire en fluage pourrait être due à des mouvements locaux similaires à ceux responsables de la transition β lorsque l'adhésif est vitreux, et à des mécanismes analogues à ceux postulés pour la transition vitreuse, à savoir des mouvements de chaînes sur de longues distances, lorsque le polymère est caoutchoutique**.

Fluage tertiaire et rupture

La durée de fluage pour laquelle débute la zone de fluage tertiaire étant très proche du temps à rupture, nous n'avons étudié que l'évolution du temps à rupture avec la température et la contrainte. La première remarque qu'il convient de faire est la très grande dispersion des résultats ce qui limite considérablement les analyses possibles ainsi que la confiance que nous pouvons placer dans ces analyses. Cette observation est en accord avec celles de Raghavan qui observe une dispersion très importante des temps à rupture et l'attribue à la distribution statistiques des contraintes à rupture des fibres [Raghavan, 1997].

Nous avons modélisé l'évolution du temps à rupture par la relation de Mc Abee. A une température donnée, cette relation (Equation C.17.) peut se simplifier en :

$$\log \frac{t_r}{\sigma} = A - B\sigma \qquad \text{Equation (C.23.)}$$

avec $B = D/T$ et $A = C - \log T^2 + \frac{E_a}{2.3RT}$

En utilisant l'équation précédente pour modéliser l'évolution des temps à rupture en fonction de la contrainte et de la température, nous avons obtenu les coefficients A et B à chaque température. Le tableau suivant regroupe les valeurs de A, B et de D (calculées) aux différentes températures.

Température (°C)	A	B (MPa^{-1})	D ($KMPa^{-1}$)
50	28.8	7.26	234
100	7.55	1.93	72
150	8.88	3.21	136
180	8.86	4.60	208
215	12.8	2.04	995
230	5.33	8.77	441
250	6.44	1.69	477

Tableau (C.8.) : Valeurs de A, B et D utilisées pour la modélisation de l'évolution du temps à rupture avec la contrainte aux différentes températures

En traçant l'évolution de $A+\log T^2$ en fonction de 1/T (non représentée), nous obtenons une droite qui nous permet de calculer l'énergie d'activation du processus de rupture des assemblages collés et la valeur de la constante C qui valent respectivement environ 370 kJ/mole et -28. La similarité de cette valeur d'énergie d'activation avec l'énergie des liaisons covalentes pourrait laisser penser qu'il y aurait **rupture de l'assemblage collé par scission des liaisons primaires de type liaisons covalentes**. Cette conclusion, qui nécessite que la valeur d'énergie d'activation d'un mécanisme soit égale à l'énergie des liaisons rompues par ce mécanisme, est en accord avec les travaux de Kausch qui explique la rupture en fluage par une scission radicalaire des liaisons primaires [Kausch, 1987].

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence du tissu de fibres de verre sur la déformation en fluage.

II.2. Influence du tissu de fibres

Afin d'estimer l'influence des fibres sur la résistance au fluage, nous avons étudié l'évolution de la déformation au cours du temps de joints réalisés avec l'adhésif non supporté. La Figure (C.23.) représente l'évolution de la déformation au cours du temps pour deux joints, un supporté (S) et un non supporté (NS), sollicités dans les mêmes conditions (3 MPa, 230°C sous air). L'incrustation représente les mêmes courbes sur une échelle de temps beaucoup plus courte afin d'observer la déformation du joint non supporté. Dans le cas de l'assemblage (NS), on observe que la rupture est beaucoup plus rapide puisqu'elle se produit après 10s seulement contre environ 900s pour le joint renforcé par des fibres. Cette différence illustre parfaitement l'influence des fibres sur la résistance en fluage. De même, on peut noter que la déformation initiale est plus importante dans le cas de l'assemblage (NS) ($\gamma_{0(NS)}$ = 0.090 et $\gamma_{0(S)}$ = 0.065), ce que l'on peut expliquer par la valeur du module de cisaillement qui est plus forte en présence de fibres. Il est intéressant de noter que la vitesse secondaire de fluage est également influencée par la présence de fibres avec une valeur de $3{,}5\text{x}10^{-3}$ s^{-1} pour la version (NS) contre seulement $2{,}4\text{x}10^{-5}$ s^{-1} en présence de fibres. On peut noter que, de façon similaire aux résultats obtenus avec l'adhésif massique, la vitesse de déformation obtenue en présence de fibres est cent fois plus faible que celle pour la version non supportée. Cet exemple, représentatif de l'ensemble des résultats obtenus avec la version (NS), montre que **le renfort n'intervient pas seulement au niveau de la déformation initiale et de la rupture mais également sur la vitesse de déformation stationnaire**. Cette conclusion est identique à celle que nous avions formulé lors de l'étude de l'adhésif massique.

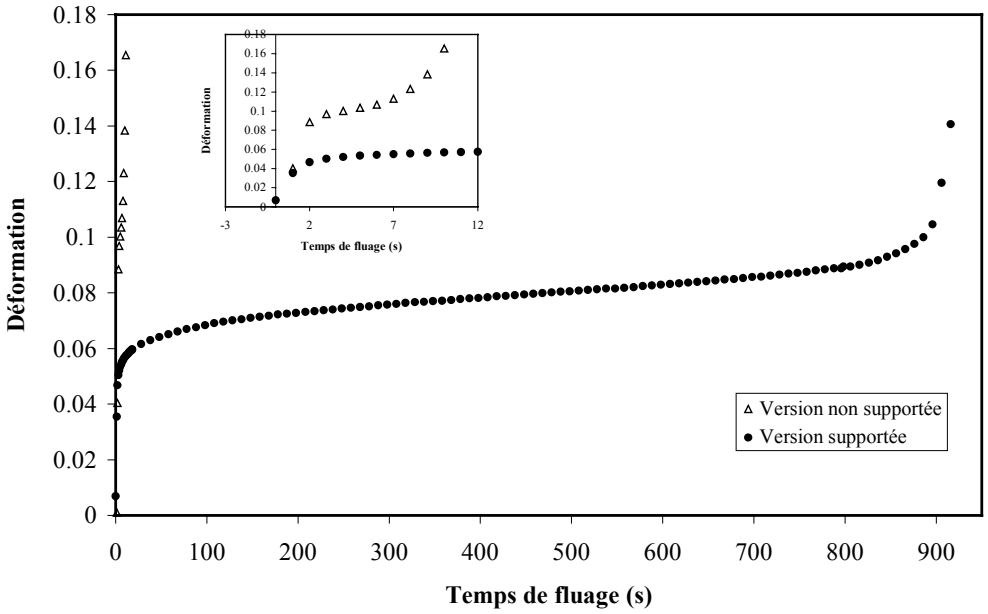


Figure C.23. : Comparaison des courbes de fluage en torsion d'un assemblage constitué d'adhésif supporté et d'un autre constitué d'adhésif non supporté sollicités en torsion, 3 MPa à 230°C sous air

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de l'environnement gazeux sur le comportement en fluage des assemblages collés.

II.3. Influence de l'environnement

Afin de déterminer le rôle de l'oxygène sur le processus de fluage, nous avons étudié le comportement en fluage d'assemblages collés sous atmosphère inerte, et plus exactement sous azote (pourcentage d'oxygène résiduel inférieur à 0.1%). Les courbes de déformation en fonction du temps sont similaires à celles obtenues en présence d'oxygène, **il ne semble donc pas y avoir d'effet de l'oxygène sur le comportement en fluage**. Afin de confirmer, ou d'infirmer, cette observation, nous avons étudié la variation de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte à différentes températures (Figure C.24.). Les points de la Figure (C.24.) représentent les données expérimentales et les lignes la modélisation en sinus hyperbolique. On s'aperçoit qu'il y a une dispersion importante des résultats et que la modélisation n'est pas très satisfaisante à 215°C. Nous pensons que la dispersion des résultats obtenus sous atmosphère inerte peut s'expliquer par une mauvaise homogénéité de la température au cours des essais de fluage. En effet, nous avons utilisé une circulation d'azote tout au long des essais ce qui a pu perturber l'établissement de l'équilibre thermique.

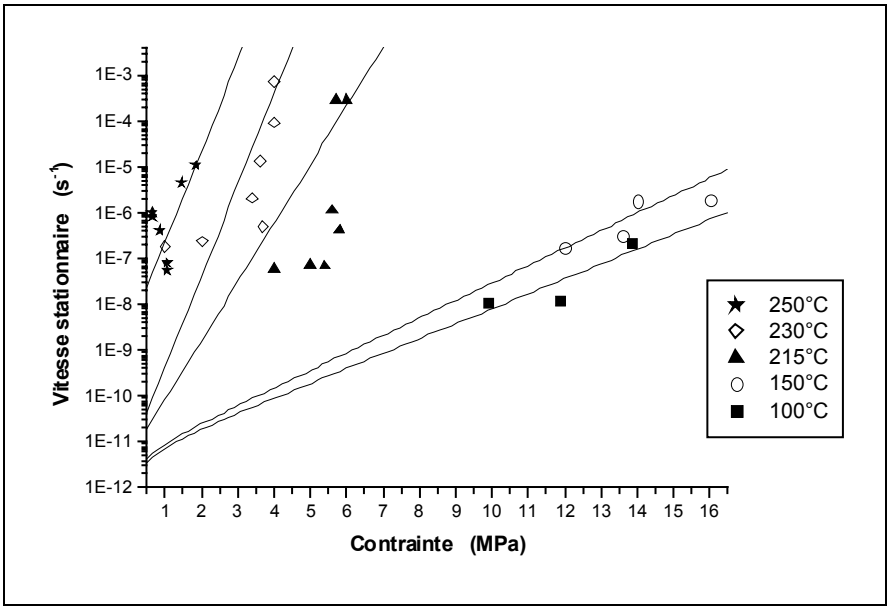


Figure C.24. : Evolution de la vitesse stationnaire en fonction de la contrainte à différentes températures (joints supportés, non vieillis, sous **azote**)

Afin de comparer les résultats obtenus sous air et sous azote, nous avons représenté sur la Figure (C.25.) l'évolution du coefficient a avec la température pour les essais de fluage réalisés sous air et sous azote.

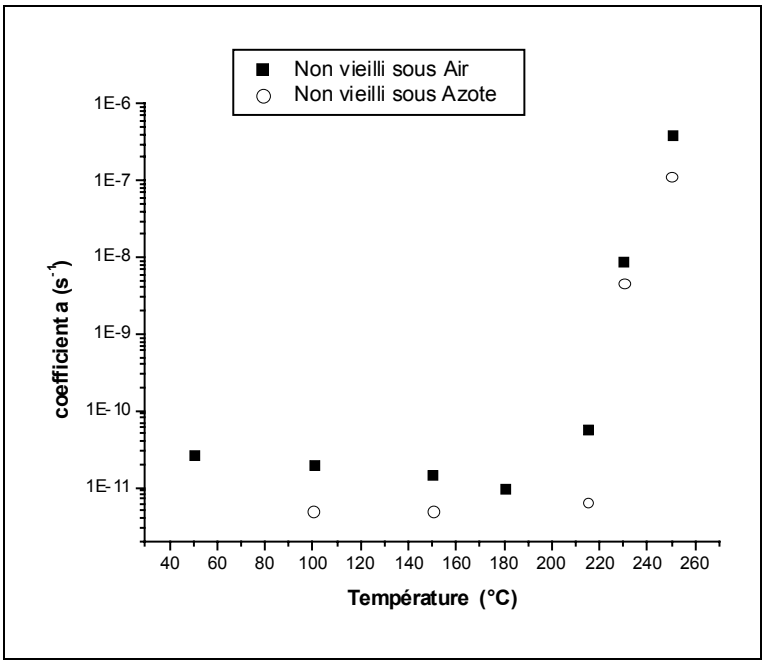


Figure C.25. : Evolution de la valeur du coefficient a avec la température pour des assemblages collés fluant sous air et sous azote

On peut noter que, non seulement l'évolution est identique sous air et sous azote, mais aussi que les valeurs sont également proches, ce qui semble confirmer le peu d'influence de l'oxygène sur les mécanismes de fluage. Néanmoins, les valeurs obtenues sous azote sont toutes légèrement inférieures à celles sous air ce qui peut laisser penser qu'il y a malgré tout une faible influence de l'oxygène sur la déformation en fluage. **Dans les mêmes conditions, la vitesse de déformation par fluage sous air est légèrement plus importante que celle sous azote. Il est possible que sous air, des scissions de chaînes par thermo-oxydation augmentent la mobilité moléculaire du réseau et donc la vitesse de fluage ou encore qu'il y ait une dégradation de l'interface par thermo-oxydation qui, elle aussi, augmenterait la vitesse de déformation**.

Nous avons ensuite représenté l'évolution du volume d'activation avec la température sous air et sous azote (Figure C.26.).

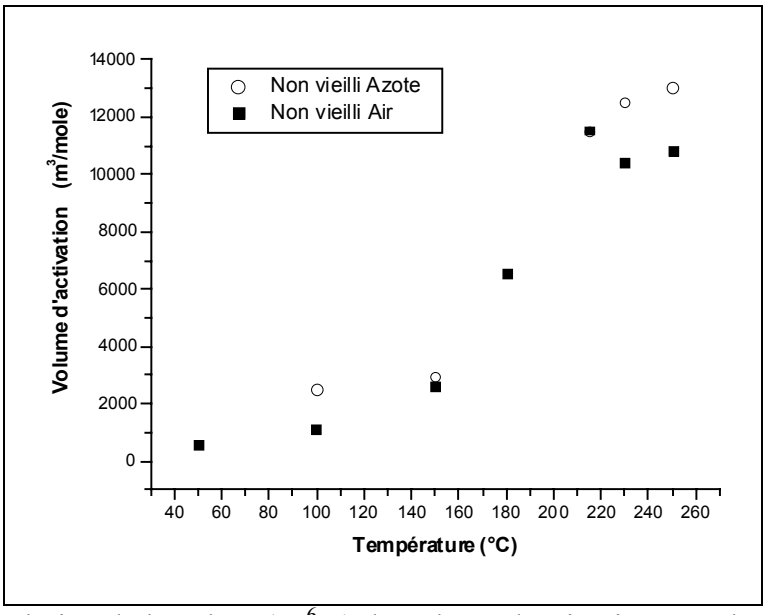


Figure C.26. : Evolution de la valeur ($10^6\upsilon$) du volume d'activation avec la température pour des assemblages collés fluant sous air et sous azote

Les valeurs des volumes d'activation sont très proches sous air et sous azote. Afin de comparer ces résultats à ceux obtenus précédemment, nous avons modélisé l'évolution du volume d'activation avec la température par une loi de type Arrhenius. Dans la gamme de température de 215 à 250°C, le coefficient a varie avec une énergie d'activation valant 585 ± 155 kJ/mole, tandis que υ varie avec une énergie d'activation de 20 ± 9 kJ/mole dans la gamme de 50 à 215°C. Malgré de fortes incertitudes, on peut noter que les valeurs moyennes sont proches de celles obtenues après fluage sous air ce qui accrédite notre conclusion selon laquelle **l'oxygène à une très faible influence sur le fluage dans la gamme de temps étudiée**. Cette conclusion est à rapprocher des résultats de la partie B de ce mémoire qui montrent que le temps nécessaire pour observer une influence de l'oxygène sur la dégradation thermique de l'adhésif est relativement important. En effet, la dégradation intervient dans un premier temps par thermolyse puis seulement après par thermo-oxydation. Si nous notons t_0, le temps nécessaire à l'oxygène pour dégrader l'adhésif par thermo-oxydation, nous comprenons aisément que pour déterminer l'influence de l'environnement gazeux, il convient de calculer le rapport $D = t_f/t_0$, avec t_f, le temps de fluage. Ce rapport est similaire à un nombre de Deborah [Reiner, 1964]. Si D est très inférieur à 1, c'est à dire si le temps de fluage est court devant celui nécessaire à la thermo-oxydation, ce qui correspond au cas que nous avons étudié, nous n'observons pas d'effet de l'oxygène. Dans ces conditions, le fluage est quasi-identique sous air et sous azote. Au contraire, si ce rapport est très grand, nous pensons qu'il y aurait dégradation du réseau par thermo-oxydation et donc forte influence de l'oxygène sur le comportement en fluage. Lorsque ce rapport vaut environ 1, il y a interférence entre le fluage et la dégradation thermique par thermo-oxydation. Dans notre cas, à la température la plus élevée considérée, 250°C, on peut estimer que t_0 vaut environ 11000 h. (cf. Figure B.19. de la partie B) tandis que le temps moyen de fluage, d'environ une semaine, correspond à un t_f de 170 h., soit un rapport D valant environ 0,15. Ce rapport serait encore plus faible pour les températures plus basses. **Ce calcul très simple confirme que nous avons travaillé dans le cas ou D est inférieur à 1 ce qui permet d'expliquer le peu d'influence de l'oxygène sur le fluage.**

Il faut noter qu'à l'issu de ces tests de fluage sous azote, les joint ont tous conservé leur couleur verte initiale ce qui sous-entend qu'il n'y a pas eu de processus de thermo-oxydation notable en surface comme ce fut le cas après fluage sous air (joints noirs). Cette observation renforce notre idée selon laquelle **la légère augmentation de la vitesse de déformation sous air par rapport à celle sous azote pourrait s'expliquer par une dégradation thermo-oxydative de la partie de l'interface au contact de l'air.**

Il est intéressant de noter que la température à laquelle le coefficient a n'est plus constant est identique quel que soit l'environnement gazeux, or nous avons associé cette température au passage de la transition vitreuse ce qui revient à dire que l'oxygène aurait peu d'influence sur la température de transition vitreuse et ceci tant que la durée d'exposition reste courte. Cette observation est en accord avec une étude que nous avons réalisée par DMTA qui montre que la température de transition vitreuse est identique lorsque l'essai est réalisé sous air ou sous azote. Au cours du chapitre précédent, nous avons montré qu'à long terme, l'oxygène pouvait avoir un effet bénéfique sur la T_g en dégradant les molécules plastifiantes libérées par thermolyse.

Ainsi, pour les temps de fluage considérés, généralement inférieurs à une semaine, l'oxygène a un effet négligeable sur les mécanismes de déformation par fluage. Nous pouvons néanmoins penser qu'à plus long terme, l'oxygène pourrait avoir un effet néfaste sur la résistance au fluage de l'adhésif.

Nous avons ensuite étudié l'influence d'un pré-vieillissement thermique sur le comportement en fluage des assemblages collés.

II.4. Influence d'un pré-vieillissement thermique

Afin d'étudier l'influence d'un pré-vieillissement thermique sur le fluage, des assemblages collés ont été vieillis *sans contrainte* 25 h. à 250°C puis ont été testés en fluage. Ce pré-vieillissement a été choisi car il permet d'obtenir rapidement un bon compromis entre une dégradation thermique conséquente et la conservation de bonnes propriétés à l'adhésif. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution de la vitesse de fluage stationnaire avec les conditions de sollicitation. La Figure (C.27.) représente l'évolution de la vitesse stationnaire avec la contrainte et la température.

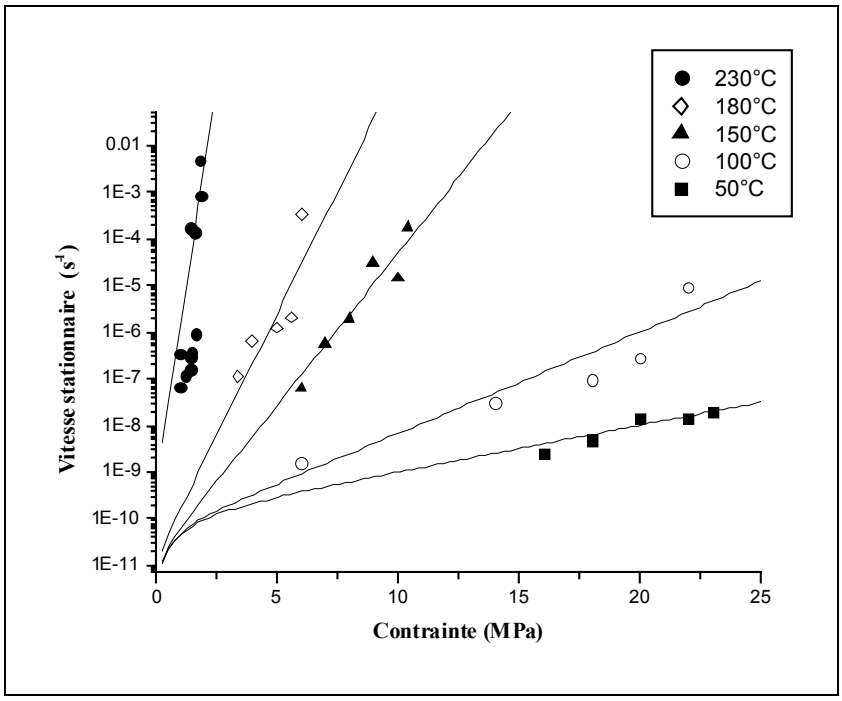


Figure C.27. : Evolution de la vitesse stationnaire en fonction de la contrainte à différentes températures (joints supportés, **vieillis**, sous air)

La modélisation de la vitesse stationnaire en asinh(bσ) s'est avéré satisfaisante sur l'ensemble de la gamme de températures et de contraintes considérées. Les caractéristiques des fonctions utilisées pour modéliser l'évolution de la vitesse sont regroupées dans le Tableau (C.9.).

Température (°C)	50	100	150	180	230
a (s^{-1})	$2.0x10^{-10}$	$9.0x10^{-11}$	$2.9x10^{-11}$	$3.0x10^{-11}$	$1.3x10^{-9}$
b (MPa^{-1})	0.23	0.50	1.50	2.40	7.70
$10^6\upsilon$ (m^3/mole)	620	1550	5275	9040	32200

Tableau C.9. : Caractéristiques des courbes utilisées pour modéliser la vitesse stationnaire

L'évolution de la valeur du coefficient a avec la température pour les assemblages vieillis ou non est représentée sur la Figure (C.28.), on observe que l'écart entre les valeurs est relativement faible.

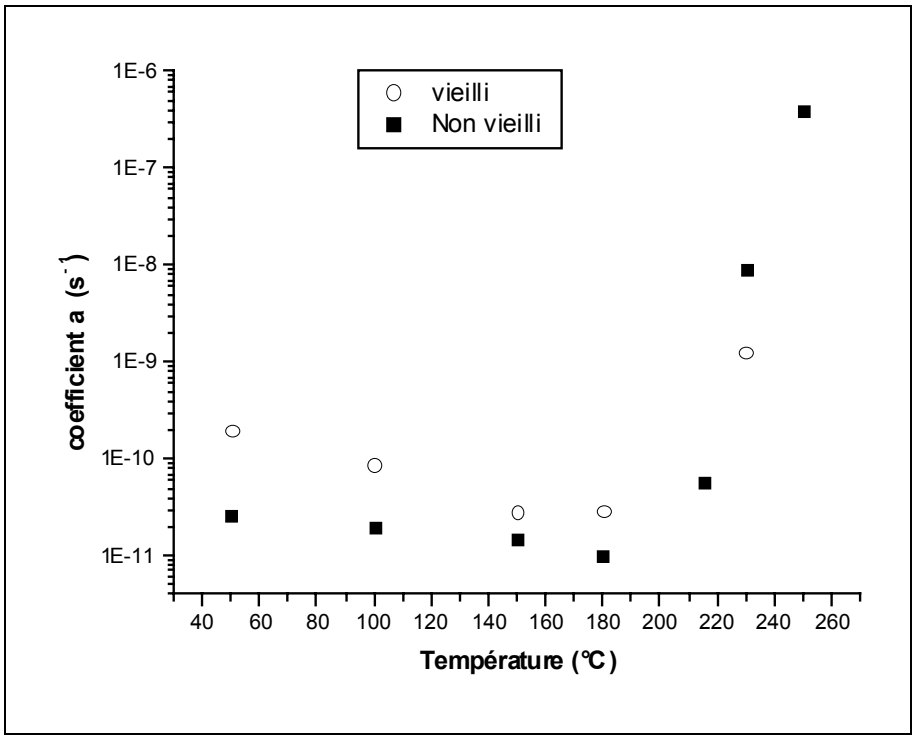


Figure C.28. : Evolution de la valeur du coefficient a avec la température pour des assemblages collés vieillis et non vieillis

Après un pré-vieillissement thermique, les valeurs de a sont légèrement supérieures à celles obtenues sans vieillissement. Nous pensons que **les scissions de chaînes provoquées par thermolyse au cours du pré-vieillissement thermique (cf. partie B) diminuent le degré moyen de réticulation ce qui augmente la mobilité moléculaire et donc la déformation en fluage**. Néanmoins, il est intéressant de noter que la température à partir de laquelle le coefficient a, initialement à peu près constant, augmente semble peu modifiée par le pré-vieillissement, or nous avons associé cette température à la transition vitreuse ce qui reviendrait à dire que la T_g serait peu modifiée par un pré-vieillissement thermique. Ce résultat semble contradictoire avec les conclusions que nous avons établies au cours de la partie B qui montrent une chute initiale de la T_g du fait de la dégradation thermique. En nous référant aux résultats du chapitre 7 sur des éprouvettes parallélépipédiques, nous attendions une chute de la T_g d'environ 50°C. Ces conclusions suggèrent, soit que ce changement dans l'évolution du paramètre a n'est pas due au passage de la T_g, soit qu'il y aurait une influence importante de la géométrie des éprouvettes sur la T_g. Nous avons montré, dans la partie précédente, que si les scissions de chaînes provoquaient une baisse de la T_g par plastification du réseau, il y avait, au contraire, augmentation de la température de transition vitreuse par diffusion des molécules plastifiantes. Nous pensons qu'avec la géométrie "Napkin Ring" des assemblages collés, la diffusion des molécules plastifiantes pourrait être plus conséquente, et donc l'augmentation de T_g plus rapide. En effet, cette géométrie présente un rapport (surface de diffusion/volume) qui est proportionnellement plus grand que celui des éprouvettes parallélépipédiques car il faut considérer une diffusion des molécules plastifiantes du cœur non seulement vers la surface libre, mais également vers le substrat métallique [de Vries, 1989, Hong, 1992]. Il serait évidemment intéressant de vérifier ces hypothèses en étudiant d'autres conditions de pré-vieillissement, et/ou d'autres géométries.

La Figure (C.29.) représente l'évolution du volume d'activation avec la température.

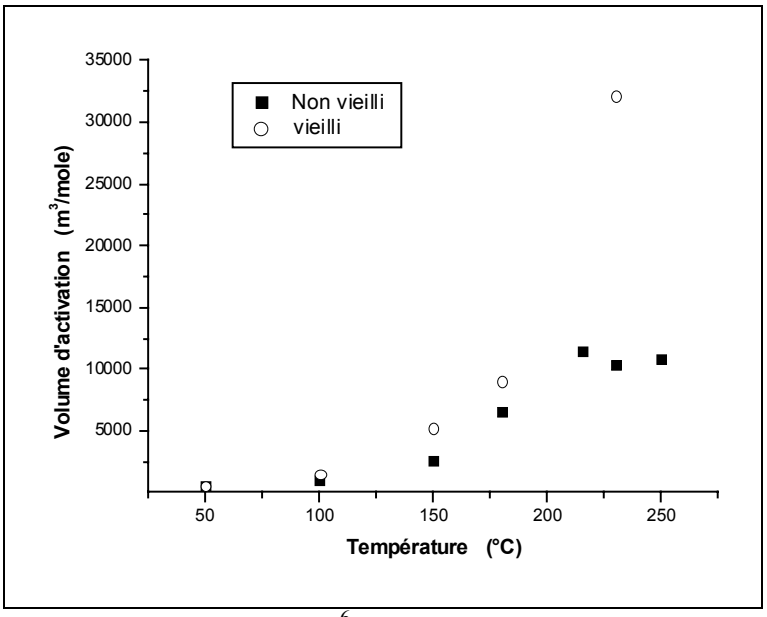


Figure C.29. : Evolution de la valeur ($10^6\upsilon$) du volume d'activation avec la température pour des assemblages collés vieillis et non vieillis

On observe que la différence est faible lorsque l'adhésif est vitreux, qu'elle augmente avec la température et devient très conséquente après franchissement de la T_g. En considérant que l'effet le plus important d'un pré-vieillissement thermique est la diminution du degré moyen de réticulation, nos résultats suggèrent que **le degré de réticulation aurait peu d'influence sur le comportement en fluage aux faibles températures mais deviendrait très important lorsque le caractère visqueux augmente** [de Nève, 1995].

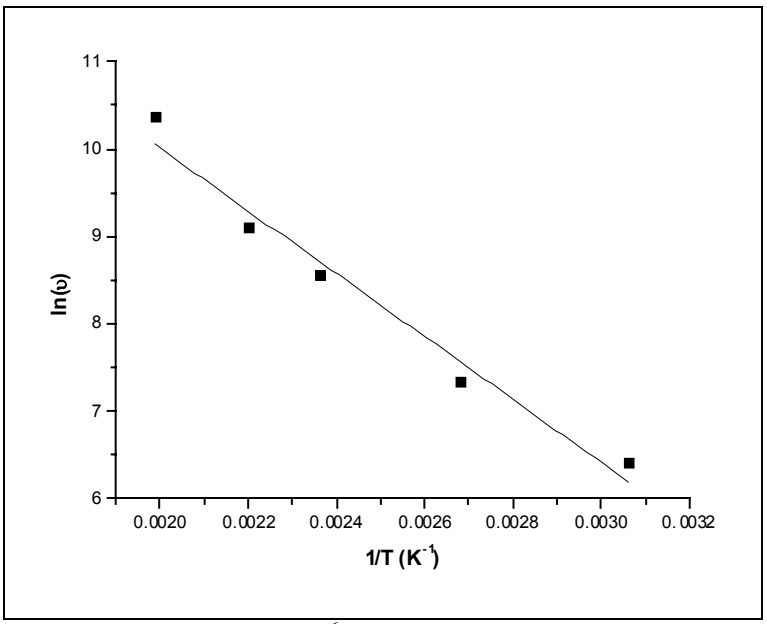


Figure C.30. : Evolution de $\ln(10^6\upsilon)$ avec 1/T pour le fluage d'assemblages collés vieillis thermiquement

De nouveau, nous avons modélisé l'évolution du volume d'activation avec la température par une loi de type Arrhenius dans la gamme de 50 à 215°C. Nous obtenons ainsi une énergie d'activation de 30 ± 3 kJ/mole. Cette valeur est très proche de celle obtenue précédemment ce qui suggère que **le pré-vieillissement thermique modifierait l'amplitude du phénomène de fluage mais pas la nature des mécanismes**.

Conclusions

L'étude du comportement mécanique de l'adhésif EA 9689 nous a permis de mieux comprendre les potentialités de cet adhésif structural, mais aussi de proposer différentes hypothèses sur les mécanismes moléculaires responsables du fluage.

En effet, nous avons montré que les propriétés mécaniques de cet adhésif étaient largement supérieures à celles des autres colles de la même gamme jusqu'à des températures d'environ 150°C. Ces propriétés sont caractérisées, entre autre, par un module d'Young à température ambiante d'environ 7 GPa et une contrainte à rupture en traction à plus de 70 MPa. Au delà de 150°C, on note une chute importante des propriétés mécaniques que l'on peut expliquer par un accroissement du caractère visqueux du polymère, et ceci alors même que la T_g est à une température bien supérieure (environ 230°C). De même, les assemblages collés présentent de très bonnes propriétés mécaniques jusqu'à des températures élevées. Nous avons néanmoins noté que les propriétés de ces assemblages étaient intimement liées à la nature, et donc à la résistance, de l'interphase adhésif/substrat et qu'il nous était donc impossible de préjuger de la résistance de joints sans connaître au préalable celle de l'interphase formée.

L'étude réalisée sur le comportement en fluage porte principalement sur l'évolution de la vitesse stationnaire avec les conditions de température et de contrainte. Nous avons, dans un premier temps, utilisé le modèle de Eyring à plusieurs mécanismes mais il nous a fournit des résultats aberrants c'est pourquoi nous avons développé un autre modèle. Ce modèle très simple que nous proposons pour modéliser l'évolution de la vitesse de fluage stationnaire avec la contrainte et la température s'est avéré très satisfaisant et ceci quelles que soient les conditions de fluage. Il nous a permis de faire différentes hypothèses sur la nature des mécanismes de déformation par fluage. Nous postulons ainsi que **la déformation stationnaire, dans des conditions "douces" (température et contrainte faibles), serait provoquée par des mouvements locaux des segments de chaînes identiques à ceux décrits pour expliquer la transition β. En conditions de fluage plus "sévères" (température et/ou contrainte élevée), la déformation serait due à des mouvements des chaînes macromoléculaires sur de longues distances analogues à ceux proposés pour la transition vitreuse**. Ce modèle, que nous avons développé en asinh(bσ), ne comporte que deux paramètres. Le paramètre a est constant lorsque le polymère est vitreux puis augmente avec la température. Au contraire, b augmente initialement avec la température puis devient constant après T_g.

Afin de mieux comprendre la nature des mécanismes responsables du fluage, nous avons étudié l'influence de différents facteurs, tels qu'un pré-vieillissement thermique, l'environnement gazeux ou encore la présence de fibres, sur ces mécanismes. Nous avons montré que l'influence sur le fluage d'un pré-vieillissement thermique était faible lorsque les conditions étaient "douces" mais devenait important lorsque la température augmentait. La principale conséquence d'un tel pré-vieillissement thermique étant la diminution du degré de réticulation moyen (scissions de chaînes), nos résultats suggèrent que le degré de réticulation a peu d'influence sur la déformation en fluage dans des conditions "douces" mais en a beaucoup plus lorsque la température est importante. **Nous pensons donc qu'à température faible, lorsque le polymère est vitreux, la déformation serait contrôlée par la force des liaisons secondaires, tandis qu'à plus haute température, lorsque le caractère viscoélastique est plus marqué, la résistance au fluage dépendrait de la rigidité des chaînes et du degré de réticulation**. Ces hypothèses sont à rapprocher des conclusions de Gupta et al. selon lesquelles le comportement mécanique des résines époxydes à haute

température serait gouverné par la densité de réticulation alors qu'à température ambiante, ce comportement dépendrait du volume libre et de l'arrangement intermoléculaire [Gupta, 1985]. Les travaux de Bershtein et al., sur des résines époxydes à base DGEBA, renforcent ces idées puisqu'ils n'observent pas d'effet de la densité de réticulation sur la vitesse de déformation en fluage dans la gamme de température 120-150K [Bershtein, 1999].

L'étude du comportement de l'adhésif massique d'une part et des assemblages collés d'autre part a permis de montrer que les mêmes mécanismes semblaient être responsables de la déformation en fluage, et ceci alors même que nous avons montré que les propriétés mécaniques des assemblages collés étaient fortement influencées par l'interphase. Cette étude a également permis de montrer que la présence de fibres ne modifiait pas la nature des mécanismes de déformation par fluage mais en diminuait fortement l'amplitude. De même, nous avons mis en évidence le peu d'influence de l'oxygène sur les mécanismes de déformation par fluage de l'EA 9689. Enfin, conformément aux résultats de la littérature, nos résultats suggèrent que la rupture des assemblages collés au cours du fluage est provoquée par la scission des liaisons primaires.

Il serait maintenant intéressant d'étudier l'influence de la nature du substrat sur les propriétés mécaniques des assemblages collés. En effet, selon de nombreux auteurs, la résistance de l'interphase varie avec le substrat et nous avons observé que l'évolution de la contrainte à rupture avec la température était principalement due à la résistance de cette interphase. De même, nous avons mis en évidence, dans la partie précédente, la nature des différents mécanismes de dégradation thermique et il serait maintenant intéressant de faire varier les conditions de pré-vieillissement afin d'étudier l'influence de ces différents mécanismes sur le fluage. Nous avons vu que le pré-vieillissement que nous avons réalisé sous air avait peu modifié la température de transition pour laquelle il y a changement du comportement du paramètre a, mais semblait avoir diminué de façon notable le degré moyen de réticulation. Il conviendrait alors de vérifier que cette transition correspond bien à la T_g.

Conclusions Générales & Perspectives

L'objectif de cette étude était non seulement d'évaluer les propriétés et les potentialités de l'adhésif structural EA 9689, mais aussi d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes moléculaires responsables de la dégradation thermique et du fluage. Afin de distinguer les effets de l'adhésif massique de ceux de l'interphase substrat/colle, nous avons étudié en parallèle le comportement des assemblages collés et celui de la résine seule.

La première partie de ce mémoire de thèse est consacrée aux matériaux et techniques expérimentales de l'étude. Nous avons ainsi caractérisé en détail l'adhésif EA 9689, s'intéressant non seulement à sa structure mais également aux transitions moléculaires intervenant avec la température. Nous avons ainsi montré qu'avant vieillissement, la transition vitreuse de cet adhésif était à une température élevée de l'ordre de 230°C. Nous avons mis en évidence l'existence d'une seconde transition sous-vitreuse, ou transition ω, vers 120°C. Il existe, dans la littérature, plusieurs hypothèses sur l'origine de cette transition mais aucune ne s'est avérée satisfaisante dans notre cas. Les méthodes et protocoles de préparation des éprouvettes massiques et des assemblages collés ont été décrits car, rappelons le, leur maîtrise constitue une condition indispensable à la reproductibilité de nos résultats. Nous avons ainsi, par exemple, déterminé le cycle de réticulation optimal de l'adhésif et analysé l'influence du traitement de surface des substrats sur la résistance mécanique des assemblages collés. Enfin, une description des techniques d'élaboration, de caractérisation et d'essai a été effectuée.

Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés au comportement en température de l'adhésif massique. En utilisant, de façon originale et complémentaire, différentes techniques d'analyses globales (ATG, DSC, DMTA…) et locales (analyses X, MEB…), nous avons pu déterminer la nature des mécanismes de thermodégradation. En résumé, nous pouvons dire que l'effet principal est une dépolymérisation thermolytique qui conduit à une plastification du réseau. Nous avons montré que les molécules plastifiantes avaient une structure très proche de celles des durcisseurs. Il y a ensuite migration de ces molécules plastifiantes du cœur vers la surface des échantillons. En surface, ces molécules ont un comportement différent selon les conditions de vieillissement. Parallèlement à ces phénomènes, il y aurait des recombinaisons moléculaires au sein du réseau qui conduisent à la formation d'une structure thermiquement plus stable. Cette espèce thermostable nécessite de l'oxygène pour être dégradée selon un mécanisme de thermo-oxydation. Bien que notre travail se soit limité à l'étude d'un seul adhésif, nous pensons que les mécanismes proposés, et plus particulièrement la migration des durcisseurs au cours du vieillissement et leur dégradation en surface, sont généralisables à d'autres formulations. Notre étude a également porté sur l'évolution de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement thermique. Nous avons ainsi mis en évidence une évolution complexe caractérisée par une diminution de la T_g au cours du vieillissement suivie d'une augmentation. Nous avons expliqué, et modélisé, ces observations par différents mécanismes complémentaires ou antagonistes dont la plastification du réseau par scission de chaînes ou les recombinaisons moléculaires.

La troisième partie de ce mémoire est consacrée à l'étude du comportement mécanique de l'adhésif et des assemblages collés. Nous avons ainsi mis en évidence les très bonnes propriétés mécaniques de l'EA 9689 jusqu'à 150°C. Au delà de cette température, il y a une chute des propriétés mécaniques provoquée par une augmentation du caractère visqueux

du polymère. Au cours de l'étude du phénomène de fluage, nous avons employé une expression mathématique très simple pour modéliser l'évolution de la vitesse stationnaire avec la température et la contrainte. Ce modèle nous a permis de montrer que les mêmes mécanismes semblaient être à l'origine de la déformation des assemblages collés et de l'adhésif massique. Nos résultats nous permettent également de supposer que la déformation stationnaire, dans des conditions "douces" (température et contrainte faibles), serait provoquée par des mécanismes de mouvements locaux des chaînes identiques à ceux décrits pour expliquer la transition β. En conditions de fluage plus "sévères" (température et/ou contrainte élevée), la déformation stationnaire serait due à des mouvements des chaînes macromoléculaires sur de longues distances analogues à ceux proposés pour la transition vitreuse. Cette étude a également montrée que la présence d'un renfort de fibres ne semblait pas modifier la nature des mécanismes de déformation mais en diminuait fortement les amplitudes.

Un des objectifs de notre étude était la détermination de l'influence de l'oxygène sur le comportement en température de l'adhésif. Il ressort que dans la gamme de temps considérée, cette influence est faible sur les propriétés mécaniques mais plus importante sur la dégradation thermique. En effet, nous avons mis en évidence l'existence de plusieurs mécanismes de thermo-oxydation que ce soit des molécules plastifiantes en surface des échantillons ou encore de l'espèce thermostable formée par recombinaisons moléculaires. Nous pensons néanmoins que sur une échelle de temps plus importante, l'oxygène aurait également un effet au niveau du comportement en fluage.

Cette étude a donc permis de déterminer la nature des mécanismes de thermodégradation et de postuler différentes hypothèses sur ceux responsables de la déformation en fluage. De nombreuses questions restent néanmoins posées. Ainsi, si nous pensons que les mécanismes que nous avons déterminés pour expliquer la dégradation thermique sont généraux, il serait très intéressant de le vérifier en utilisant différentes résines modèles. Une autre voie possible pour poursuivre ce travail serait de déterminer la nature de la force motrice de la migration des molécules plastifiantes du cœur vers la surface des échantillons. De même, il nous paraîtrait intéressant d'étudier la structure de l'espèce thermostable formée par recombinaisons du réseau. Une autre question non élucidée est l'origine de la transition sous-vitreuse ω. Il serait possible de mener différentes expériences sur des résines modèles afin de déterminer la nature et l'origine de cette transition sous-vitreuse. Enfin, les perspectives sont nombreuses en ce qui concerne le fluage tant la littérature est limitée. Notre étude a permis de postuler plusieurs hypothèses sur la nature des mécanismes de déformation, il conviendrait maintenant de les confirmer, ou de les infirmer.

Bibliographie

[Adams, 1984] – "Structural adhesive joints in engineering", R. D. Adams et W. C. Wake, 1984, Elsevier Appl. Sci. Publishers, London.

[Allen, 1975] – "The creep behaviour of structural adhesive joints-I", K. W. Allen et M. E. R. Shanahan, J. Adhesion, 1975, **7**, 161-174.

[Allen, 1976] – "The creep behaviour of structural adhesive joints-II", K. W. Allen et M. E. R. Shanahan, J. Adhesion, 1976, **8**, 43-56.

[Althof, 1982] – "Creep, recovery and relaxation of shear-loaded adhesive bondlines", W. Althof, J. Reinf. Plast. Comp., 1982, **1**, 29-39.

[Aniskevich, 1999] – "Prediction of creep of polymer concrete", K. Aniskevich et J. Hristova, J. Appl. Polym. Sci., 1999, **71**, 1949-1952.

[Arnold, 1979] – "Problems of the characterization of thermoanalytical processes by kinetic parameters : Part I", M. Arnold, G. E. Veress, J. Paulik et F. Paulik, J. Thermal Anal., 1979, **17**, 507-528.

[Arnold, 1995] – "Predictive models for the creep behaviour of PMMA", J. C. Arnold et V. E. White, Mat. Sci. Eng., 1995, **A197**, 251-260.

[Audouin, 1994] – "Review, role of oxygen diffusion in polymer aging : kinetic and mechanical aspects", L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu et J. C. M. de Bruijn, J. Mater. Sci., 1994, **29**, 569-583.

[Bard, 1996] – "Etude rhéologique d'adhésifs époxyde par analyse mécanique dynamique", F. Bard, Rapport interne Hispano Suiza Aérostructures, 1996, AZF 96, 313-01.

[Bardonnet, 1996] – "Résines époxydes, composants et propriétés", P. Bardonnet, Techn. Ing., 1996, **A3465**, 1-16.

[Barral, 1998] – "Thermogravimetric study of the tetrafunctional/phenol novolac epoxy mixtures cured with a diamine", L. Barral, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, P. Nogueira, C. Ramirez et M. J. Abad, J. Therm. Anal., 1998, **51**, 489-501.

[Bauwens-Crowet, 1969] – "Tensile yield stress behavior of glassy polymers", C. Bauwens-Crowet, J. C. Bauwens et G. Homes, J. Polym. Sci., 1969, **7**, 735-742.

[Beijer, 2000] – "Modelling of creep behaviour in injection-moulded HDPE", J. G. J. Beijer et J. L. Spoormaker, Polymer, 2000, **41**, 5443-5449.

[Bentadjine, 2000] – "Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases époxy-diamine/métal", S. Bentadjine-Benyahia, Thèse de Doctorat de l'Institut Nat. Sci. Appl., Lyon, 2000.

[Bershtein, 1999] – "The sub-T_g relaxations in pure and antiplasticized model epoxy networks as studied by high resolution creep rate spectroscopy", V. A. Bershtein, N. N. Peschanskaya, J. L. Halary et L. Monnerie, Polymer, 1999, **40**, 6687-6698.

[Berthelot, 1992] – "Matériaux composites – Comportement mécanique et analyse des structures", J. M. Berthelot, 1992, Ed. Masson.

[Bikermann, 1961] – "The science of adhesive joints", J. J. Bikermann, 1961, Academic Press.

[Bonner, 1999] – "The creep behaviour of isotropic polyethylene", M. Bonner, R. A. Duckett et I. M. Ward, J. Mat. Sci., 1999, 34, 1885-1897.

[Bourbigot, 1992] – "Relation between limiting oxygen index and invariant activation energy. Application to the PP - Ammonium polyphosphate – pentaerythritol system", S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras et Y. Schmidt, J. Chim. Phys., 1992, **89**, 1835–1852.

[Bourbigot, 1993] – "Comparative study of the integral TG methods used in the IKP method. Application to the fire-retordant PP ", S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras et D. Normand, J. Chim. Phys., 1993, **90**, 1909–1928.

[Bowles, 1986] – "Specimen geometry effects on graphite/PMR 15 composites during thero-oxidative aging", K. J. Bowles et A. Meyers, 31st Int. SAMPE Symp., 1986, 1285-1299.

[Bowles, 1992] – "Effect of fiber reinforcements on thermo-oxidative Stability and mechanical properties of polymer matrix composites", K. J. Bowles, Sampe Quaterly, 1992, **23** (2), 2-12.

[Browning, 1978] – "The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments", C. E. Browning, Polym. Eng. Sci., 1978, **18** (1), 16-24.

[Bryant, 1965] – "The measurement of the shear strength of adhesive joints in torsion", R. W. Bryant et W. A Dukes, J. Appl. Phys., 1965, **16**, 101-108.

[Budrugeac, 2000] – "On the evaluation of the thermal lifetime of polymeric materials which exhibit a complex mechanism of thermal degradation consisting of two successive reactions", P. Budrugeac, Polym. Degrad. & Stab., 2000, **67**, 271-278.

[Bueche, 1962] – "Physical properties of polymers", F. Bueche, Intersci. Publishers, London, 1962.

[Brüellers, 1987] – "On the non-linear characterization of the long term behavior of polymeric materials", O. S. Brüellers, Polym. Eng. Sci., 1987, **27** (2), 144–148.

[Chai, 1993] – "Deformation and failure of adhesive bonds under shear loading", H. Chai, J. Mat. Sci., 1993, **28**, 4944-4956.

[Chen, 1999] – "Creep behaviour of amorphous ethylene-styrene interpolymers in the glass transition region", H. Y. Chen, E. V. Stepanov, S. P. Chum, A. Hiltner et E. Baer, J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys., 1999, **37**, 2373-2382.

[Chung, 1991] – "Unified theory and guidelines on adhesion", F. H. Chung, J. Appl. Polym. Sci., 1991, **42**, 1319-1331.

[Ciutacu, 1991] – "Accelerated thermal aging of glass-reinforced epoxy resin under oxygen pressure", S. Ciutacu, P. Budrugeac et I. Niculae, Polym. Degrad. & Stab., 1991, **31**, 365-372.

[Coats, 1964] – "Kinetic parameters from thermogravimetric data", A. W. Coats et J. P. Redfern, Nature, 1964, **201**, 68–69.

[Colin, 2000] – "Kinetic modelling of weight changes during the isothermal oxidative ageing of bismaleimide matrix", X. Colin, C. Marais, J. L. Cochon et J. Verdu, Proceedings of 4th Int. Conf. on Durability Analysis of Comp. Systems (Duracosys 99), 1999, Brussels Belgium, 49-55.

[Crank, 1968] – "Diffusion in polymers", J. Crank et G. S. Park, 1968, Ed. Acad. Press, London.

[Damian, 1999] – "Réseaux polyépoxydes utilisés pour l'enrobage des déchets radioactifs : Analyse du vieillissement en conditions de stockage et effets sur les propriétés diffusionnelles des matériaux", C. Damian-Pellissier, Thèse de Doctorat de l'université C. Bernard, Lyon, 1999.

[de Bruyne, 1951] – "Adhesion and adhesives", N. A. de Bruyne, 1951, Ed. N. A. De Bruyne, R. Houwink, Elsevier Amsterdam.

[de Nève, 1993] – "Etude du vieillissement hydrothermique de joints collés adhésif époxydique/acier : relations entre l'évolution des propriétés mécaniques et les modifications physico-chimiques de l'adhésif et de l'interface", B. de Nève, Thèse de Doctorat de l'E.N.S.M.P., Paris, 1993.

[de Nève, 1995] – "Physical and chemical effects in an epoxy resin exposed to water vapour", B. de Nève et M. E. R. Shanahan, J. Adhesion, 1995, **49**, 165-176.

[Deryagin, 1957] – B. V. Deryagin, N. A. Krotova, V. V. Karassev, Y. M. Kirillova et I. N. Aleinikova, Proc. 2nd Int. Cong. Surf. Act., London, 1957, 417.

[de Vries, 1989] – "Interfacial chemistry of epoxy-modified poly(vinylchloride) adhesive on cold-rolled and galvanised steels", J. E. de Vries, L. P. Haack, J. W. Holubka et R. A. Dickie, J. Adh. Sci. Technol., 1989, **3**, 203-211.

[Donoghue, 1992] – "The influence of mechanical conditioning on the viscoelastic behaviour of short-fibre glass reinforced epoxy resin", R. D. Donoghue, P. W. M. Peters et G. Marci, Comp. Sci. Technol., 1992, **44**, 43-55.

[Drozdov, 1998] – " A model for the thermoviscoelastic behavior of physically aged polymers ", A. D. Drozdov, Polym. Engin. Sci., 1998, **38** (5), 793-808.

[Drozdov, 1998b] – "A Model for the long-term viscoelastic behavior of aging polymers", A. D. Drozdov, Polymer, 1998, **39**, 1327-1337.

[Dyakonov, 1996] – "Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems – II : Residues of degradation", T. Dyakonov, P. J. Mann, Y. Chen et W. T. K. Stevenson, Polym. Degrad. & Stab., 1996, **54**, 67-83.

[Eyring, 1936] – "Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reactions rates", H. Eyring, J. Chem. Phy., 1936, **4**, 283–291.

[Findley, 1950] – "Comments on creep and damping properties of polystyrene", W. N. Findley, J. Appl. Phys., 1950, **21**, 258-260.

[Findley, 1960] – "Creep and relaxation of plastics", N. N. Findley, Machine design, 1960, **32**, 205-208.

[Flynn, 1966] – "A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data", J. H. Flynn et L. A. Wall, Polym. Let., 1966, **4**, 323–328.

[Foulkes, 1970] – "The variation of bond strength with temperature: a preliminary study of metal-to-metal adhesion", H. Foulkes, J. Shields et W. C. Wake, J. Adhesion, 1970, **2**, 254–269.

[Fraisse, 1991] – "Caractérisation mécanique et ultrasonore de structures collées : cas des assemblages verre - époxy", Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI, 1991.

[Galy, 1985] – "Mécanisme de réaction entre un prépolymère époxyde et un durcisseur cyanoguanidine : caractérisation des réseaux obtenus", J. Galy, Thèse de Doctorat de l'Inst. Nat. des Sci. Appl. de Lyon., Lyon, 1985.

[Gan, 1989] – "A Methodology for characterizing reactive coatings: time-temperature-transformation (TTT). Analysis of the competition between cure, evaporation and thermal degradation for an epoxy-phenolic system", S. Gan, J. K. Gillham et R. B. Prime, J. Appl. Polym. Sci., 1989, **37**, 803-816.

[Gent, 1969] – "Adhesion of viscoelastic materials to rigid substrates", A. N. Gent et R. P. Petrich, Proc. Roy. Soc., London, 1969, **A310**, 433.

[Gerard, 1992] – "Dynamic mechanical measurement : comparison between bending and torsion methods on a graphite reinforced and a rubber-modified epoxy", J. F. Gerard, S. J. Andrews et C. W. Macosko, Polym. Comp., 1992, **11** (2), 90-97.

[Gillen, 1997] – "Extrapolation of accelerated aging data – Arrhenius or erroneous ? ", K. T. Gillen, M. Celina, R. L. Clough et J. Wise, Trends Polym. Sci., 1997, **5** (8), 250-257.

[Gillespie, 1956] – "The deformation of strength of Napkin Ring metal adhesive joints", T. Gillespie et E. Rideal, J. Colloids Sci., 1956, 732-747.

[Graindorge, 1998] – "Etude expérimentale et théorique du comportement viscoélastique non-linéaire des matériaux composites", S. Graindorge, Thèse de Doctorat de l'E.N.S.M.P., Paris, 1998.

[Grayson, 1984] – "Low temperature thermal decomposition of an epoxy resin", M. A. Grayson et C. J. Wolf, J. Polym. Sci. : Part A :Polym. Chem., 1984, **22**, 1897-1907.

[Gupta, 1985] – "The temperature dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system", V. B. Gupta, L. T. Drzal, C. Y. C. Lee et M. J. Rich, Polym. Eng. Sci., 1985, **25** (13), 812-823.

[Halary, 1989] – "Relations entre structure chimique et propriétés mécaniques dans les réseaux époxydes", J. L. Halary, S. Cukierman S. et L. Monnerie, Bull. Soc. Chem. Belg., 1989, **98** (9-10), 623-634.

[Harismendy, 1997] – "Strain rate and temperature effects on the mechanical behaviour of epoxy mixtures with different crosslink densities", I. Harismendy, R. Miner, A. Valea, R. Llano-Ponte, F. Mujika et I. Mondragon, Polymer, 1997, **38** (22), 5573-5577.

[Higgins, 2000] – "Adhesive bonding of aircraft structures", A. Higgins, Int. J. Adhes. Adhes., 2000, **20**, 367-376.

[Hilaire, 1991] – "Etude du vieillissement thermique d'une résine polyimide thermostable, l'IP 960", B. Hilaire, Thèse de Doctorat de l'E.N.S.A.M., Paris, 1991.

[Hong, 1992] – "The modification of epoxy/metal interphases by adsorbed contaminants", S. G. Hong, N. G. Cave et F. J. Boerio, J. Adhesion, 1992, **36**, 265-279.

[Hutchinson, 1999] – "Physical aging of polycarbonate : enthalpy relaxation, creep response, and yielding behavior", J. M. Hutchinson, S. Smith, B. Horne et G. M. Gourlay, Macromolecules, 1999, **32**, 5046-5061.

[Jeandrau, 1987] – "Analysis and design of adhesive-bonded structural joints : new tools for engineers", J. P. Jeandrau, Mechanical behaviour of adhesive joints, Ed G. Verchery et A. H. Cardon, Pluralis, 1987, 493-507.

[Kaelble, 1973] – "Physical and chemical properties of cured resins", D. H. Kaelble, Epoxy Resins Chemistry and Technology, Ed C.A. May et Y. Tanaka, 1973, 327-371.

[Kausch, 1987] – "Polymer fracture", H. H. Kausch, 1987, Ed. Springer-Verlag.

[Keenan, 1979] – "Effects of moisture and stoichiometry on the dynamic mechanical properties of a high performance structural epoxy", J. D. Keenan, J. C. Seferis et J. T. Quinlivan, J. Appl. Polym. Sci., 1979, **24**, 2375-2387.

[Kinloch, 1979] – "Interfacial fracture mechanical aspects of adhesive bonded joints : a review", A. J. Kinloch, J. Adhesion, 1979, **10**, 193-219.

[Kinloch, 1987] – "Adhesion and adhesives", A. J. Kinloch, 1987, Ed. Chapman and Hall, London.

[Kissinger, 1957] – "Reaction kinetics in differential thermal analysis", H. E. Kissinger, Anal. Chem., 1957, **29**, 1702–1706.

[Knollman, 1985] – "Experimental determination of the variation in shear modulus through the interfacial zone of an adhesive", G. C Knollman et J. J. Hartog, J. Adhesion, 1965, **17**, 251-272.

[Lake, 1967] – G. J. Lake et A. G. Thomas, Proc. Roy. Soc. London, 1967, **A300**, 108.

[Lazzari, 2000] – "Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers", M. Lazzari, et O. Chiantore, Polymer, 2000, **41**, 6447-6455.

[Leaderman, 1962] – "Large longitudinal retarded elastic deformation of rubberlike network polymers", H. Leaderman, Trans. Soc. Rheol., 1962, **6**, 361-382.

[Lemaitre, 1988] – "Mécanique des matériaux solides, 2 éd.", J. Lemaitre et J. L. Chaboche, 1988, Ed Dunod, Paris.

[Lesnikovich, 1983] – "A method of finding invariant values of kinetic parameters", A. I. Lesnikovich et S. V. Levchik, J. Therm. Anal., 1983, **27**, 89–94.

[Li, 2000] – "Fish oil thermosetting polymers: creep and recovery behaviour", F. Li, R. C. Larock et J. U. Otaigbe, Polymer, 2000, **41**, 4849-4862.

[Lou, 1971] – "Viscoelastic characterization of a nonlinear fiber-reinforced plastic", Y. C. Lou et R. A. Schapery, J. Comp. Mat., 1971, **5**, 208–234.

[Lu, 2000] – "Thermal degradation of LC epoxy thermosets", M. G. Lu, M. J. Shim et S. W. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 2000, **75**, 1514-1521.

[Luoma, 1986] – "Environmental degradation of an epoxy resin matrix", G. A. Luoma et R. D. Rowland, J. Appl. Polym. Sci., 1986, **32**, 5777-5790.

[Maggana, 1997] – "TSDC studies of the effects of plasticizer and water on the sub-T_g relaxations of an epoxy resin system", C. Maggana et P. Pissis, J. Macromol. Sci. – Phys., 1997, **B36** (6), 749-772.

[Marais, 1998] – "Relation entre perte masse d'un composite et thermo-oxydation de la résine : approches locale et globale", C. Marais, X. Colin, J. P. Favre et H. Levadoux, Proceedings 11th J. Nat. Comp., 1998, 227-234.

[Marais, 1998b] – "Analysis and modeling of the creep behavior of the thermostable PMR-15 polyimide", C. Marais et G. Villoutreix, J. Appl. Polym. Sci., 1998, **69**, 1983-1991.

[Mc Abee, 1970] – E. Mc Abee, W. C. Tanner et D. W. Levi, J. Adhesion, 1970, **2** (2), 106.

[Mc Bain, 1925] – J. W. Mc Bain et D. G. Hopkins, J. Phys. Chem., 1925, **29**, 188.

[Mc Murray, 1999] – "The effect of time and temperature on flexural creep and fatigue strength of a silica particle filled epoxy resin", M. K. Mc Murrray et S. Amagi, J. Mat. Sci., 1999, **34**, 5927-5936.

[Mijovic, 1981] – "Correlation between dynamic mechanical properties and nodular morphology of cured epoxy resins", J. Mijovic et L. Tsay, Polymer, 1981, **22**, 902-906.

[Mikolajczak, 1987] – "Dynamic mechanical behaviour and its dependence on preparation method of structural epoxy resin", G. Mikolajczak, J. Y. Cavaillé et G. P. Johari, Polymer, 1987, **28**, 2023-2031.

[Morgan, 1979] – "The structure, modes of deformation and failure, and mechanical properties of DDS cured TGDDM epoxy", R. J. Morgan, J. E. O'Neal et D. B. Miller, J. Mat. Sci., 1979, **14**, 109-124.

[Morgan, 1987] – "The cure reactions, network structure, and mechanical response of DDS cured TGDDM epoxies", R. J. Morgan et E. T. Mones, J. Appl. Polym. Sci., 1987, **33**, 999-1020.

[Musto, 1998] – "An interpenetrated system based on a tetrafunctional epoxy resin and a thermosetting bismaleimide : structure - properties correlation", P. Musto, E. Martuscelli, G. Ragosta, P. Russo et G. Scarinzi, J. Appl. Polym. Sci., 1998, **69**, 1029-1042.

[Nadaï, 1931] – "Plasticity : a mechanism of the plastic state of matter", A. Nadaï, 1931, Ed. Mc Graw Hill.

[Nelson, 1983] – "Thermal aging of graphite/polyimide composites in long term behavior of composites", J. B. Nelson, ASTM, 1983, Ed. T. K. O'Brien, 206-221.

[Ochi, 1986] – "Mechanical and dielectric relaxations of epoxy resins containing spiro-ring structure", M. Ochi et M. Shimbo, J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys., 1986, **24**, 2185-2195.

[Ochi, 1988] – "Mechanical and dielectric relaxations of poly (hydroxy ethers) : 1. Low temperature relaxations", M. Ochi, H. Kageyama et M. Shimbo, Polymer, 1988, **29**, 320-324.

[Ozawa, 1965] – T. Ozawa, Bull. Chem Soc., Japan, 1965, **38**, 1881.

[Palmer, 1999] – "3M Aerospace repair system", S. J. Palmer, Int. J. Adhes. Adhes., 1999, **19**, 209-216.

[Pang, 1990] – "Competition between cure and thermal degradation in a high T_g epoxy system : effect of time and temperature of isothermal cure on the glass transition temperature", K. P. Pang et J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., 1990, **39**, 909–933.

[Pang, 1997] – "Creep response of woven-fibre composites and the effects of stitching", F. Pang, C. H. Wang et R. G. Bathgate, Comp. Sci. Technol., 1997, **57**, 91–98.

[Pangrle, 1989] – "Low temperature relaxation of DGEBA epoxy resins : a thermally stimulated discharge current (TSDC) study", S. Pangrle, C. S. Wu et P. H. Geil, Polym. Comp., 1989, **10** (3), 173-182.

[Park, 1968] – "Diffusion in polymers", G. S. Park, 1968, Ed. J. Crank.

[Patterson-Jones, 1968] – "The thermal degradation of an amine cured epoxy resin at temperature between 200 and 310°C", J. C. Patterson-Jones et D. A. Smith, J. Appl. Polym. Sci., 1968, **12**, 1601-1620.

[Patterson-Jones, 1975] – "The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine cured glycidyl ether type epoxy resins", J. C. Patterson-Jones, J. Appl. Polym. Sci., 1975, **19**, 1539-1547.

[Pecheraux, 1990] – "Influence de la nature de la surface métallique sur la formation d'une interphase dans un système métal-époxyde. Conséquence sur le comportement des joints collés", V. Pecheraux, Thèse de Doctorat de l'Université de Haute Alsace, 1990.

[Phoenix, 1988] – "Statistics for the strength and lifetime in creep-rupture of model carbon/epoxy composites", S. L. Phoenix, P Schwartz et H. H. Robinson IV, Comp. Sci. Technol., 1988, **32**, 81-120.

[Piccirelli, 1997] – "Propriétés mécaniques et physico-chimiques d'un adhésif structural thermostable : fluage et oxydation", N. Piccirelli, Thèse de Doctorat de l'E.N.S.M.P., Paris, 1997.

[Piccirelli, 1998] – "Creep behaviour at high temperature of epoxy-imide/steel joints – Influence of environment on creep rate", N. Piccirelli, Y. Auriac et M. E. R. Shanahan, J. Adhesion, 1998, **68**, 281-300.

[Piccirelli, 1999] – "The influence of creep conditions on the macromolecular structure of an epoxy-imide", N. Piccirelli et M. E. R. Shanahan, Polymer, 1999, **40**, 1333-1340.

[Piccirelli, 2000] – "Thermal ageing of a supported epoxy-imide adhesive", N. Piccirelli et M. E. R. Shanahan, Polymer, 2000, **41**, 4077-4087.

[Pink, 1974] – "Deformation characteristics of reinforced epoxy resin : Part 2, An analysis of thermally activated deformation", E. Pink et J. D. Campbell, J. Mat. Sci., 1974, **9**, 665-672.

[Pogany, 1969] – "Heat resistance of epoxy resins", G. A. Pogany, Brit. Polym. J., 1969, **1**, 177-179.

[Poirier, 1981] – "Fluage, action de l'environnement", J. P. Poirier, Ann. Chim. Fr., 1981, **6**, 31-36.

[Raghavan, 1994] – "Activation theory for creep of matrix resin and carbon fibre-reinforced polymer composite", J. Raghavan et M. Meshii, J. Mat. Sci., 1994, **29**, 5078-5084.

[Raghavan, 1995] – "Prediction of creep rupture of unidirectional carbon fiber reinforced polymer composite", J. Raghavan et M. Meshii, Mat. Sci. Eng., 1995, **A197**, 237-249.

[Raghavan, 1997] – "Fracture criteria to predict creep rupture of polymers and polymer composites", J. Raghavan, Trends Polym. Sci., 1997, **5** (4), 116-122.

[Rajagopalan, 2000] – "Diffusion and reaction of epoxy amine in polysulfone studied using Fourier transform infrared spectroscopy: experimental results", G. Rajagopalan, K. M. Immordino, J. W. Gillepsie Jr., S. H. Mc Knight, Polymer, 2000, **41**, 2591-2602.

[Rao, 1999] – "Microstructure and thermal degradation of poly(etherketone sulfone) copolymers : ^{13}C NMR and thermo-gravimetry studies", M. R. Rao et V. L. Rao, J. Appl. Polym. Sci., 1999, **74**, 3425-3431.

[Rasburn, 1994] – "The influence of short chain branching on the creep behavior of oriented polyethylene and its effects on the efficiency of crosslinking by electron irradiation", J. Rasburn, P. G. Klein et I. M. Ward, J. Polym. Sci.: Part B :Polym. Phy., 1994, **32**, 1329–1338.

[Ree, 1955] – "Theory of non Newtonian flow in solid plastic systems", T. Ree et H. Eyring, J. Appl. Phy., 1955, **26** (7), 793–800.

[Reiner, 1964] – "The Deborah number", M. Reiner, Physics Today, 1964, 62.

[Rose, 1993] – "Thermal oxidative degradation of an epoxy resin", N. Rose, M. Le Bras, R. Delobel, B. Costes et Y. Henry, Polym. Degrad. & Stab., 1993, **42**, 307-316.

[Rose, 1994] – "Thermal oxidative degradation of epoxy resins : evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters", N. Rose, M. Le Bras, S. Bourbigot et R. Delobel, Polym. Degrad. & Stab., 1994, **45**, 387–397.

[Rose, 1995] – "Etude de la dégradation thermique et du comportement au feu de résines époxydes utilisées dans l'aéronautique", N. Rose, Thèse de Doctorat de l'Univ. des Sci. et Technol. de Lille, 1995.

[Rumzan, 2000] – "Compressive stress-strain properties of automotive paints over a range of strain rates and temperatures", I. Rumzan et J. G. Williams, Polymer, 2000, **41**, 4291-4307.

[Salin, 1992] – "Time-temperature equivalence in thermogravimetry for BMI composites", I. M. Salin, J. C. Seferis, C. L. Loechelt et R. Rothschilds, J. Sampe Quaterly, 1992, 54-63.

[Sanz, 1995] – "Dependence of dynamic mechanical behavior of DGEBA/DDM stoichiometric epoxy systems on the conditions of curing process", G. Sanz, J. Garmendia, M. A. Andres et I. Mondragon, J. Appl. Polym. Sci., 1995, **55**, 75-87.

[Schapery, 1969] – "On the characterization of non linear viscoelastic materials", R. A. Schapery, Polym. Eng. Sci., 1969, **9** (4), 295-310.

[Shanahan, 1974] – "The creep behaviour of structural adhesive joints", M.E.R. Shanahan, PhD The City University, London, 1974.

[Shanahan, 1991] – "Adhesion and wettings : similarities and differences", M.E.R. Shanahan, Rubber World, 1991, 23-28.

[Shanahan, 1991b] – "Physical adhesion of rubber to glass : cross-link density effects near equilibrium", M.E.R. Shanahan et F. Michel, Int. J. Adhes. Adhes., 1991, **11(3)**, 170-176.

[Shaw, 1996] – "Influence of stoechiometry and toughness modification on the bulk mechanical and adhesive joint properties of a high temperature epoxy adhesive ", S. J. Shaw et D. A. Tod, proceedings of EURADH 96, 1996, 131-136.

[Shen, 1972] – "Flow behavior of nylon-epoxide adhesive", H. K. Shen et J. L. Rutherford, Mat. Sci. Eng., 1972, **9**, 323-331.

[Shen, 1981] – "Moisture absorption and desorption of composite materials", C. H. Shen et G. S. Springer, dans "Environmental effects on composites materials", Ed. G. S. Springer Technomic, 1981, 15-33.

[Stoner, 1991] – "Thermal decomposition of energetic materials 46. The formation of melanine-like cyclic azines as a mechanism for ballistic modification of composites propellants by DCD, DAG and DAF", C. E. Stoner et T. B. Brill, Combustion and Flame, 1991, **83**, 302-308.

[Stringer, 1985] – "Comparison of the shear stress-strain behaviour of some structural adhesives", L. G. Stringer, J. Adhesion, 1985, **18**, 185-196.

[Struik, 1978] – "Physical aging in amorphous polymers and other materials", L. C. E. Struik, 1978, Ed. Elsevier, Amsterdam.

[Thoseby, 1986] – "Recent advances with glycidylamine resins", M. R. Thoseby, B. Dobinson et C. H. Bull, Brit. Polym. J., 1986, **18** (5), 286-291.

[Tsotsis, 1995] – "Thermo-oxydative aging of composite materials", T. K. Tsotsis, J. Comp. Mat., 1995, **29** (3), 410-422.

[Tsotsis, 1999] – "Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites", T. K. Tsotsis, S. Keller, J. Bardis et J. Bish, Polym. Degrad. & Stab., 1999, **64**, 207-212.

[Tudgey, 1998] – "The effects of oxidative and hygrothermal ageing on carbon fibre composites comprising hydrophobically enhanced epoxy matrices", G. F. Tudgey, Ph D University of Surrey, U.K., 1998.

[Turi, 1997] – "Thermal characterization of polymeric materials, 2nd Ed.", E. A. Turi, 1997, Ed. Acad. Press, San Diego.

[Urbaczewski-Espuche, 1991] – "Influence of chains flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy/amine networks", E. Urbaczewski-Espuche, J. Galy, J. F. Gerard, J. P. Pascault et H. Sautereau, Polym. Eng. and Sci., 1991, **31** (22), 1572-1580.

[Van Krevelen, 1990] – "Properties of polymers : their correlation with chemical structure", D. W. Van Krevelen, 1990, Ed. Elsevier, Amsterdam.

[Verdu, 1990] – "Plastiques, vieillissement physique", J. Verdu, Techniques de l'Ingénieur, 1990, **A3150**.

[Verdu, 1992] – "Matériaux polymères, relations structure-propriétés", J. Verdu, Cours ENSAM, Paris, 1992.

[Voyutskii, 1963] – "Autohesion and adhesion of high polymers", S. S. Voyutskii, 1963, Wiley and Sons.

[Wang, 1996] – "Dynamic mechanical analysis of the effect of water on glass bead-epoxy composites", J. Y. Wang et H. Ploehn, J. Appl. Polym. Sci., 1996, **59**, 345-357.

[Ward, 1983] – "Mechanical properties of solid polymers, 2nd ed.", I. M. Ward, 1983, Ed. Wiley Intersci., Chichester, U.K.

[Ward, 1984] – "Creep behaviour of ultrahigh-modulus polyethylene: influence of draw ratio and polymer composition", I. M. Ward et M. A. Wilding, J. Appl. Polym. Sci., 1984, **22**, 561-575.

[Williams, 1955] – "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids", M. L. Williams, R. F. Landel et J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 3701-3707.

[Wolfrum, 1999] – "Interdependence between the curing, structure and the mechanical properties of phenolic resins", J. Wolfrum et G. W. Ehrenstein, J. Appl. Polym. Sci., 1999, **74**, 3173–3185.

[Woo, 1987] – "Characterization of epoxy – bismaleimide network matrices", E. M. Woo, L. B. Chen et J. C. Seferis, J. Mat. Sci., 1987, **22**, 3665-3671.

[Wright, 1989] – "TGDDM – based epoxy resin systems for aerospace applications. A review part I", W. W. Wright, 1989, Comp. Polym., **2**, 275-324.

[Zanni-Deffarges, 1994] – "Bulk and interphase effects in aged structural joints", M. P. Zanni-Deffarges et M. E. R. Shanahan, J. Adhesion, 1994, **45**, 245-257.

[Zanni-Deffarges, 1994b] – "Assemblage s'acier inoxydable par un adhésif structural époxydique : effets du vieillissement hygrothermique", M.-P. Zanni-Deffarges, Thèse de Doctorat de l'E.N.S.M.P., Paris, 1994.

[Zhou, 1999] – "Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy & Part II: variations of glass transition temperature", J. Zhou et J. P. Lucas, Polymer, 1999, **40**, 5513-5522.

[Zhurkov, 1965] – "Kinetic concept of the strength of solids", S. N. Zhurkov, Int. J. Fracture Mech., 1965, **1**, 311-323.

Annexes

Annexe I. Méthode IKP……169
Annexe II. Comportement en milieu hygrothermique…….……..……...173
Annexe III. Calcul des paramètres mécaniques de torsion.…….……...177
Annexe IV. Modélisation de la vitesse stationnaire par l'approche de Eyring…...181
Annexe V. Publications……..……...183

Annexe I

Méthode IKP

Cette annexe précise les fondements de la méthode des **paramètres cinétiques invariants,** ou méthode **IKP** ("Invariant Kinetic Parameters") et en donne son application dans le cas de l'adhésif EA 9689.

Principe

Cette méthode, initialement proposée par Lesnikovich [Lesnikovich, 1983] puis développée par Bourbigot et al. et Rose [Bourbigot, 1992; Rose, 1994 et 1995], ne fait pas, a priori, d'hypothèse sur la nature exacte de la fonction cinétique d'avancement de la dégradation. Par contre, 17 fonctions cinétiques plausibles, qui sont regroupées dans le Tableau (I.1.), sont postulées.

Modèles cinétiques	$f(\alpha)$	$g(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha'}{f(\alpha')}$	
Processus de nucléation et croissance	$(1/n)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-n}$	$(-\ln(1-\alpha))^n$	S_1 : n=1/4
			S_2 : n=1/3
			S_3 : n=1/2
			S_4 : n=2/3
			S_5 : n=1
Réaction à étape limitante	$(1-\alpha)^{1-n}$	α	S_6 : symétrie plane
		$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	S_7 : symétrie cylindrique
		$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	S_8 : symétrie sphérique
Diffusion	$(1/2)\alpha^{-1}$	α^2	S_9 : symétrie plane
	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	S_{10} : symétrie cylindrique
	$(3/2)(1-\alpha)^{1/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$[(1-\alpha)^{1/3}-1]^2$	S_{11} : type Jander
Fonction potentielle	$(1/n)\,\alpha^{1-n}$	α^n $(0<n<2)$	S_{12} : n=1/4
			S_{13} : n=1/3
			S_{14} : n=1/2
			S_{17} : n=3/2
Réaction d'ordre	$(1/n)(1-\alpha)^{1-n}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	S_{15} : n=1/2
		$1-(1-\alpha)^{1/3}$	S_{16} : n=1/3

Tableau I.1. : Fonctions cinétiques utilisées dans le modèle IKP

Le principe de cette méthode est d'utiliser ces 17 fonctions pour déterminer les couples de paramètres cinétiques (E, A), avec E, l'énergie d'activation, et A, le facteur pré-exponentiel. Il s'avère que les valeurs de ces couples diffèrent selon la fonction utilisée; Néanmoins, ces couples sont des variables non indépendantes qui sont liées par **l'effet de compensation** ce qui permet d'obtenir les **paramètres cinétiques invariants**. De plus, cette méthode permet de déterminer les fonctions cinétiques de dégradation les plus probables.

Méthode

Le point de départ de cette méthode est l'équation différentielle (Equation B.3.) obtenue dans la partie B, à savoir :

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\exp(\frac{-E}{RT})dT \qquad \text{Equation (I.1.)}$$

La méthode utilisée pour approximer cette équation est celle de Coats et Redfern car Bourbigot et al. ont montré qu'elle permettait d'obtenir la meilleure discrimination possible du processus de dégradation [Bourbigot, 1993]. Cette méthode permet de remplacer l'Equation (I.1.) par :

$$\log(\frac{g(\alpha_i)}{T_i^2}) = \log(\frac{AR}{\beta E}) - \frac{E}{2.3RT_i} \qquad \text{Equation (I.2.)}$$

avec : $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha'}{f(\alpha')}$ une forme intégrale de la fonction cinétique d'avancement (voir Tableau I.1.). L' indice i représente le $i^{ième}$ point de la courbe $\alpha=f(T)$ discrétisée. Le tracé de $\log(\frac{g(\alpha_i)}{T_i^2})$ en fonction de $1/T_i$, pour chaque fonction cinétique, g, et chaque vitesse de chauffe nous donne 17 couples (E, A) par vitesse. Les valeurs des couples obtenus (E, A) varient fortement selon la fonction utilisée et les variables E et A sont dépendantes. A une vitesse de chauffe donnée, les 17 couples sont liés entre eux par l'équation :

$$\log A = B + lE \qquad \text{Equation (I.3.)}$$

avec B=log(k) et l=1/(2.3RT), où K, est la constante de vitesse invariante à la température T. En faisant varier les conditions expérimentales (p vitesses de chauffe), on obtient donc p couples (B, l). Les paramètres cinétiques invariants E_{inv} et A_{inv} peuvent être déterminer en traçant la droite :

$$B = \log A_{inv} - E_{inv}l \qquad \text{Equation (I.4.)}$$

Ainsi, le tracé de la courbe B=f(l) pour les différentes vitesses de chauffe permet d'obtenir les paramètres cinétiques invariants.

La méthode IKP permet aussi de déterminer les fonctions cinétiques de dégradation les plus probables. En utilisant les valeurs de E_{inv} et $\log A_{inv}$ obtenues, les 17 fonctions $g(\alpha)$ peuvent être discriminées. La somme résiduelle des carrés de la dispersion pour chaque fonction $g(\alpha)$ et pour chaque vitesse de chauffe β peut être calculée par :

$$(n-1)S_{jv}^2 = \sum_{i=1}^{n} \left| (\frac{d\alpha}{dT})_i - \frac{A_{inv}}{\beta}\exp(\frac{-E_{inv}}{RT_i})g_j(\alpha_i) \right|^2 \qquad \text{Equation (I.5.)}$$

i représentant le $i^{ième}$ point de la courbe $\alpha=f(T)$ qui est discrétisée en n points, et j variant de 1 à 17, la fonction cinétique considérée. La fonction la plus probable est alors choisie par la valeur minimale S_j définie par la relation :

$$S_j = \frac{1}{p}\sum_{v=1}^{p} S_{jv}$$ Equation (I.6.)

Application à l'EA 9689

Comme décrit précédemment, nous avons déterminé les 17 couples (E, A) pour les 5 vitesses de chauffe utilisées sous air et sous azote. Nous avons alors tracé l'évolution de logA en fonction de E pour chaque vitesse de chauffe (Figures I.1. et I.2.).

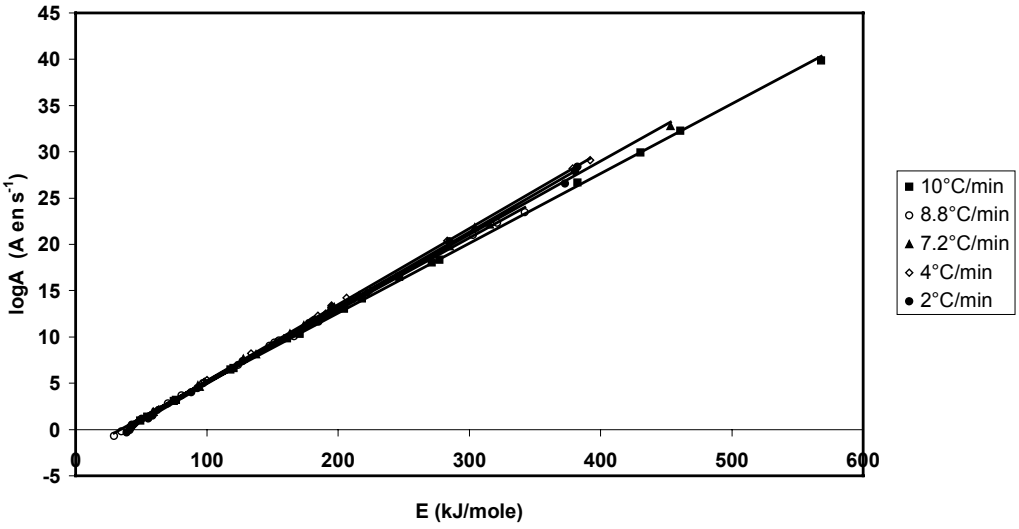


Figure I.1. : Evolution de logA en fonction de E sous air pour les différentes vitesses de chauffe utilisées

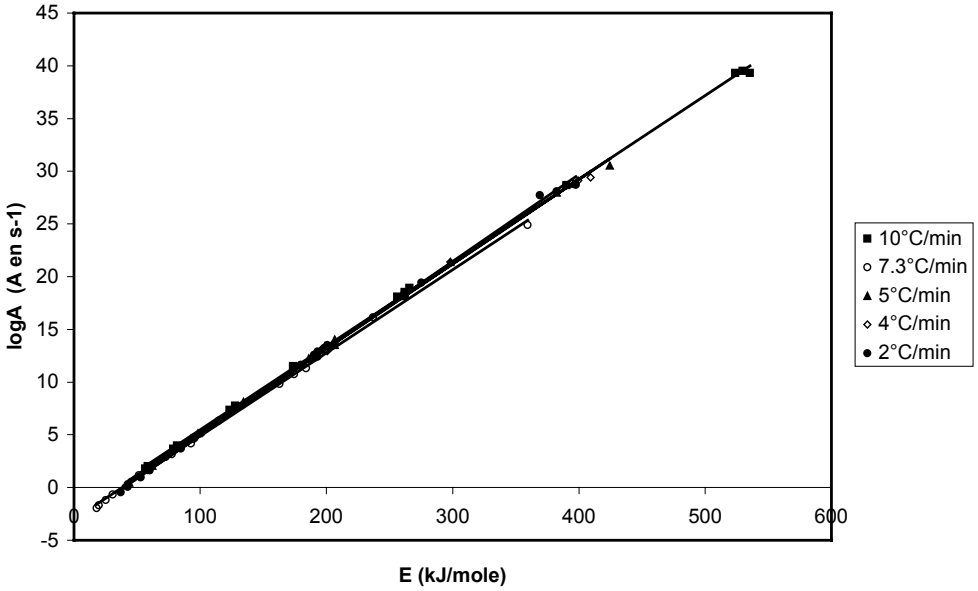


Figure I.2. : Evolution de logA en fonction de E sous azote pour les différentes vitesses de chauffe utilisées

On observe que les variables E et A sont liées quels que soient la vitesse de chauffe et l'environnement gazeux utilisés. En traçant l'évolution de logB en fonction de 1/T (non représenté), nous avons déterminé les énergies d'activation de dégradation thermique qui valent respectivement 125 ± 75 kJ/mole sous azote et 124 ± 53 kJ/mole sous air. Notons que l'on obtient une forte incertitude sur nos résultats dont l'origine n'a pas pu être déterminée. Nous avons également déterminé la nature des fonctions cinétiques de dégradation les plus probables. Le Tableau (I.2.) regroupe les valeurs de S_j déterminées pour chaque fonction cinétique j sous azote et sous air.

	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9
Azote	0.215	0.240	0.300	0.376	0.593	0.149	0.259	0.328	0.144
Air	0.259	0.291	0.367	0.464	0.747	0.176	0.311	0.400	0.169

	S_{10}	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{15}	S_{16}	S_{17}
Azote	0.134	0.080	0.153	0.153	0.152	0.129	0.109	0.147
Air	0.163	0.095	0.182	0.181	0.180	0.150	0.127	0.172

Tableau I.2. : Valeurs de S_j pour les 17 fonctions cinétiques d'avancement sous air et sous azote

Quel que soit l'environnement gazeux, on s'aperçoit que les fonctions cinétiques les plus probables, c'est à dire celles qui ont les valeurs de S_j les plus faibles, sont S_{11} et, dans une moindre mesure, S_{16}, à savoir une fonction de **diffusion** et une fonction de réaction d'ordre.

Annexe II.
Comportement de l'adhésif en milieu hygrothermique

Cette annexe présente les résultats obtenus lors de l'étude du comportement en immersion de l'adhésif EA 9689.

Des échantillons d'adhésif massique de différentes tailles ont été placés en immersion dans des flacons d'eau distillée, ces flacons étant ensuite régulés en température à 20, 40, 60, 75 et 90°C. Chaque échantillon a été pesé périodiquement afin de suivre l'évolution de sa prise de masse avec la durée de vieillissement.

La Figure (II.1.) représente l'évolution de $\frac{\Delta M}{\Delta M_\infty}$ en fonction de la racine carrée du temps d'immersion, avec $\Delta M = M(t) - M(t=0)$ et $\Delta M_\infty = M_\infty - M(t=0)$. Dans ces formules, M(t) représente la masse de l'échantillon après une durée d'immersion t, M(t=0), la masse initiale de l'échantillon et M_∞, sa masse à saturation.

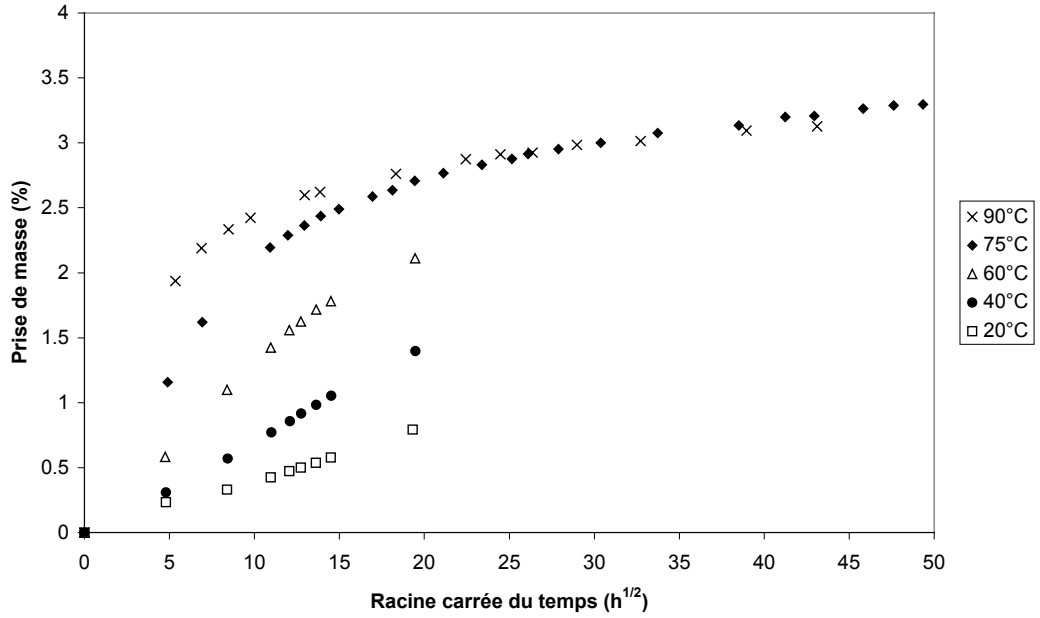


Figure II.1. : Evolution de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement

On remarque que les courbes sont initialement assez linéaires en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement puis que l'on semble s'approcher d'un palier de saturation. Ces deux observations suggèrent un mécanisme de prise de poids par **diffusion Fickienne**. Les résultats à 75 et 90°C semblent indiquer que la valeur du plateau de saturation est indépendante de la température de vieillissement, soit une prise de masse à saturation, de 3 à 3.5 %, ce qui est relativement faible en comparaison avec la valeur d'environ 6% généralement observée avec une résine TGMDA/DDS [Browning, 1978; Musto, 1998; Shaw, 1996; Zhou, 1999]. Il semble donc que l'adhésif EA 9689 soit plus résistant vis à vis de l'infiltration d'eau que ne peut l'être une résine TGMDA pure. Cette valeur est en accord avec les résultats de Bard qui observe une prise de masse de 3.5 % pour l'EA 9689 après 48 h. en

immersion dans de l'eau à 100°C [Bard, 1996]. Cette prise de masse s'accompagnerait d'une chute de la température de transition vitreuse de 20°C environ.

En modélisant la partie linéaire des courbes de la Figure (II.1.) par les équations de Fick, il nous a été possible d'estimer le coefficient de diffusion pour chaque température. La pente de la partie linéaire peut s'exprimer par $\frac{4}{e}\sqrt{\frac{D}{\pi}}$, avec e, l'épaisseur de l'échantillon. En toute rigueur, il aurait fallu tenir compte des corrections dues aux effets de bords [Shen, 1981]. Néanmoins, le but de cette annexe étant seulement d'avoir une idée sur le comportement de l'EA 9689 en milieu hygrothermique, nous n'avons pas tenu compte des facteurs correctifs pour calculer les coefficients de diffusion. Le Tableau (II.1.) regroupe les coefficients de diffusion obtenus en fonction de la température.

Température (°C)	20	40	60	75	90
$Dx10^{14}$ (m^2/s)	2.20±0.02	9.40±0.20	20.00±1.50	37.50	83.10

Tableau II.1. : Valeurs du coefficient de diffusion aux différentes températures

Ces valeurs sont proches mais inférieures à celles généralement observées avec des époxydes, à savoir un coefficient de diffusion en immersion à 25°C variant de 2 à $8x10^{-13}$ m^2/s [Kinloch, 1979]. Cette comparaison illustre la bonne résistance de l'EA 9689 vis à vis de l'absorption d'eau en immersion.

Afin de voir si que les coefficients de diffusion déterminés suivaient une loi de variation avec la température de type Arrhénius, nous avons représenté, sur la Figure (II.3.), l'évolution de ln D en fonction de 1/T.

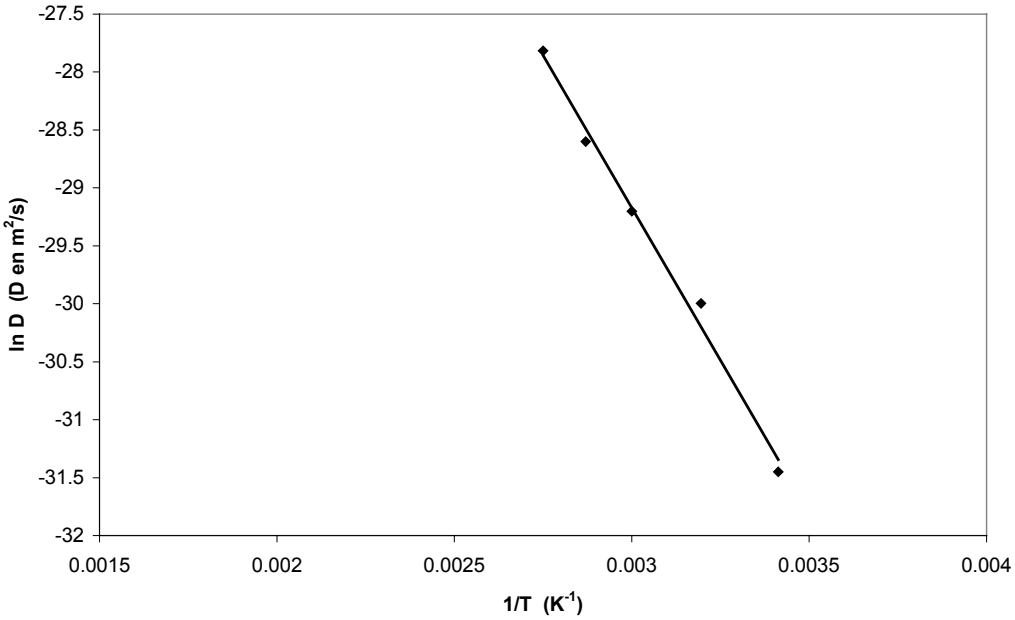


Figure II.3. : Evolution du logarithme népérien des coefficients de diffusion en fonction de l'inverse de la température absolue

La courbe obtenue étant linéaire, nous pouvons modéliser l'évolution du coefficient de diffusion avec la température par une loi du type $D=D_0\exp(-Ea/RT)$,

avec D_0, une constante, R la constante des gaz parfaits et E_a, l'énergie d'activation de la diffusion. Nous obtenons E_a = 44 kJ/mole et $\ln D_o$ = -13.4 (D_0 en m^2/s). Les énergies d'activation calculées sont comprises dans l'intervalle généralement observées avec les résines époxy à savoir 30-65 kJ/mole [Verdu, 1990]. Pour Park, l'énergie d'activation dépend de la mobilité des chaînes; une augmentation de cette mobilité pouvant entraîner une baisse de l'énergie d'activation de diffusion [Park, 1968].

Annexe III

Calcul des paramètres mécaniques de torsion

La description suivante du comportement mécanique d'un cylindre circulaire soumis à un couple de torsion nécessite quatre hypothèses, à savoir :

- le matériau est supposé homogène et isotrope,
- le matériau obéit à la loi de Hooke, $\tau=G\gamma$, avec τ, la contrainte de cisaillement, G, le module et γ, la déformation
- chaque section plane du cylindre reste circulaire au cours de la sollicitation,
- les sections sont considérées comme rigides au cours de la rotation, chaque diamètre tournant avec le même angle.

Les informations "brutes" enregistrées au cours de l'essai de torsion, à savoir le déplacement du LVDT, δ, et le couple appliqué, M, (voir Partie A du mémoire) permettent d'avoir accès à différentes grandeurs caractéristiques de l'adhésif et de l'adhésion (la contrainte, τ, la déformation, γ, et le module de cisaillement apparent, G_{app}) en leur appliquant respectivement le traitement suivant :

Déformation γ

Comme illustré sur la Figure (III.1.), le déplacement δ du LVDT situé à la distance l de l'axe de sollicitation permet de déterminer la rotation θ par la relation suivante (approximation des petits angles) :

$$\theta \approx \tan\theta = \frac{\delta}{l} \qquad \text{Equation (III.1.)}$$

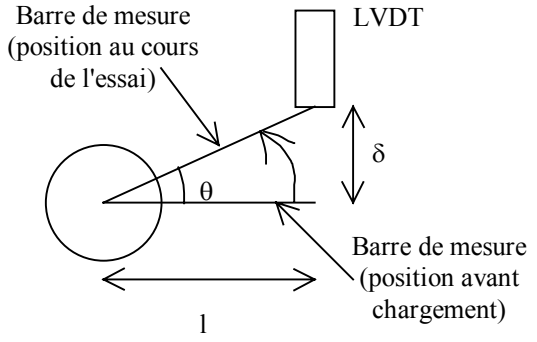


Figure III.1. : Dispositif de mesure de la rotation θ par la machine de torsion

La Figure (III.2.) représente l'épaisseur d'un joint d'adhésif sollicité en torsion. La déformation maximale en cisaillement, notée γ_m, est obtenue au rayon externe, r_e, et s'exprime simplement en fonction de la rotation par l'équation suivante :

$$\gamma_m = \frac{\theta . r_e}{e} \qquad \text{Equation (III.2.)}$$

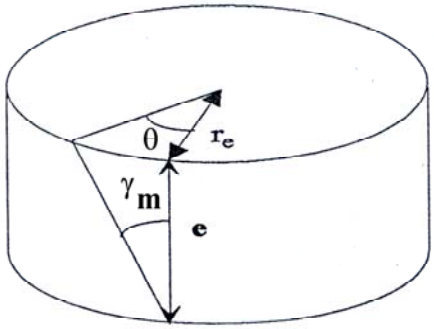


Figure III.2. : Schéma d'un joint sollicité en torsion

Contrainte de cisaillement τ

La connaissance du couple M permet de remonter à la contrainte au sein du joint structural :

- si les déformations sont considérées comme étant élastiques, la contrainte maximale τ_m est obtenue en r_e par la relation suivante [Bryant, 1965] :

$$\tau_m = \frac{2.r_e.M}{\pi.(r_e^4 - r_i^4)} \qquad \text{Equation (III.3.)}$$

- si la plastification est importante, la contrainte maximale vaut [Nadaï, 1931] :

$$\tau_m = \frac{3.M}{2.\pi.(r_e^3 - r_i^3)} \qquad \text{Equation (III.4.)}$$

Les expressions (III.3.) et (III.4.) donnent des résultats très proches lorsque (r_e-r_i) est faible devant r_e. Nous avons utilisé l'Equation (III.3.) pour le calcul du module de cisaillement dans la zone élastique, et l'Equation (III.4.) pour le calcul de la contrainte à rupture.

Module de cisaillement apparent G_{app}

Dans le domaine de déformation élastique, les Equations (III.2.) et (III.3.) permettent de déduire le module apparent de l'assemblage G_{app} :

$$G_{app} = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{2.M.e}{\pi.(r_e^4 - r_i^4).\theta_T} \qquad \text{Equation (III.5.)}$$

La déformation et le module de cisaillement ainsi déterminés par les relations précédentes ne sont qu'apparents et ne correspondent pas aux valeurs de l'adhésif seul. En

effet la rotation θ_T mesurée inclut à la fois celle de l'adhésif et celle des substrats, aussi est-il nécessaire de corriger cette valeur pour aboutir au θ_a de l'adhésif seul.

Correction des grandeurs mécaniques mesurées

La rotation θ_T mesurée est déduite du déplacement du capteur LVDT fixé sur les cylindres à une distance d de l'adhésif. Par conséquent, θ_T mesuré correspond à la rotation de l'ensemble adhésif, θ_a, et cylindre, θ_c, ce qui peut s'écrire sous la forme :

$$\theta_T = \theta_a + 2\theta_c \qquad \text{Equation (III.6.)}$$

La tige du capteur LVDT étant fixée sur le cylindre à une distance d du joint collé, l'angle de rotation du cylindre est de :

$$\theta_c = \frac{2.M.d}{\pi.(r_e^4 - r_i^4).G_s} \qquad \text{Equation (III.7.)}$$

avec G_S, le module de cisaillement du substrat.

De la mesure de θ_T et du calcul de θ_c, l'Equation (III.6.) permet de déduire θ_a et par voie de conséquence le module de cisaillement G_a de l'adhésif :

$$G_a = \frac{2.M.e}{\pi.(r_e^4 - r_i^4).\theta_a}$$

Annexe IV.
Modélisation de la vitesse stationnaire par l'approche de Eyring

Par analogie avec de nombreux travaux de la littérature, nous avons cherché à modéliser l'évolution de la vitesse de fluage stationnaire avec la température et la contrainte par l'approche "moléculaire" de Eyring. Ce modèle associe plusieurs mécanismes de déformation en série. Dans notre cas, cette approche s'est avérée satisfaisante pour modéliser le fluage sous air d'assemblages supportés non vieillis en utilisant deux mécanismes en série dont les caractéristiques principales sont regroupées dans le tableau suivant (Equation C.15. du chapitre 8).

Mécanisme	Volume d'activation (m^3/mole)	Energie d'activation (kJ/mole)
1	600	77
2	14300	520

Tableau V.1. : Caractéristiques des fonctions utilisées pour modéliser l'évolution de la vitesse de fluage avec la contrainte et la température d'assemblages collés non vieillis sous air

On s'aperçoit que, conformément aux travaux de Piccirelli avec une résine époxyde modifiée, il serait possible de relier le second mécanisme, celui relatif aux vitesses de déformation élevées, à la transition vitreuse car l'énergie d'activation de ce mécanisme et celle de la transition vitreuse sont proches [Piccirelli, 1998]. Au contraire, le premier mécanisme est caractérisé par une énergie d'activation de 77 kJ/mole et il est donc délicat d'essayer de le relier à la transition sous vitreuse β ou aux liaisons secondaires qui sont caractérisées par des énergies d'activation de 20 à 40 kJ/mole. De même, Piccirelli a obtenu pour ce premier mécanisme une énergie d'activation (92 kJ/mole) supérieure à celle de la transition β (44 kJ/mole), il a expliqué cette différence en faisant l'hypothèse d'un processus mixte entre la transition vitreuse et la transition β.

Nous avons ensuite utilisé la même approche pour modéliser l'évolution de la vitesse de fluage après vieillissement thermique. Pour être satisfaisante, cette modélisation a nécessité l'utilisation de trois fonctions différentes dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant.

Mécanisme	Volume d'activation (m^3/mole)	Energie d'activation (kJ/mole)
1'	1000	74
2'	6600	515
3'	38000	1500

Tableau V.2. : Caractéristiques des fonctions utilisées pour modéliser l'évolution de la vitesse de fluage avec la contrainte et la température d'assemblages collés **vieillis** sous air

Le fait que nous ayons dû utilisé trois fonctions différentes pour modéliser un nombre de points expérimentaux limité montre la faiblesse de cette approche dans notre cas. De plus, nous pouvons observer que la troisième fonction est caractérisée par une énergie d'activation très importante et qu'il est donc impossible de la relier à une quelconque transition moléculaire de la résine.

Nous nous sommes ensuite intéressés au fluage sous azote. Le Tableau (V.3.) regroupe les caractéristiques des deux fonctions utilisées pour modéliser l'évolution de la vitesse stationnaire de fluage sous azote.

Mécanisme	Volume d'activation (m^3/mole)	Energie d'activation (kJ/mole)
1"	2600	128
2"	53000	4420

Tableau V.3. : Caractéristiques des fonctions utilisées pour modéliser l'évolution de la vitesse de fluage avec la contrainte et la température d'assemblages collés non vieillis sous **azote**

La valeur d'énergie d'activation du mécanisme 2" semble aberrante ce qui suggère **que cette modélisation n'est pas adaptée et que surtout qu'elle ne rend pas réellement compte du mécanisme moléculaire mis en jeu au cours du fluage**. Devant l'échec de cette approche pour analyser nos résultats et permettre de postuler des hypothèses sur la nature des mécanismes responsables de la déformation en fluage, nous avons développé un second modèle en asinh($b\sigma$).

Annexe V.
Publications

"Influence of the gaseous environment on the thermal degradation of a structural epoxy adhesive", X. Buch et M. E. R. Shanahan, J. Appl. Polym. Sci., 2000, **76**, 987-992.

"Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive", X. Buch et M. E. R. Shanahan, Polym. Deg. & Stab., 2000, **68**, 403-411.

"Thermal degradation of a structural epoxy adhesive", X. Buch et M. E. R. Shanahan, Proceedings 6th Int. Conf. Adhes. Surf. Anal., 2000, Loughborough Univ., U. K., 25-28.

"Migration of cross-linking agents to the surface during ageing of a structural epoxy adhesive", X. Buch et M. E. R. Shanahan, Int. J. Adhes. Adhes., soumis pour publication.

Seuls les deux premiers articles sont reproduits dans cette annexe.

Influence of the Gaseous Environment on the Thermal Degradation of a Structural Epoxy Adhesive

X. BUCH,[1] M. E. R. SHANAHAN[1,2]

[1] Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre des Matériaux P.M. Fourt, B.P. 87, 91003 Evry Cédex, France

[2] Université d'Evry Val d'Essonne, Boulevard François Mitterand, 91025 Evry, France

Received 5 April 1999; revised 29 May 1999; accepted 5 September 1999

ABSTRACT: A structural epoxy-based adhesive cured with dicyandiamide (DDA) and 4,4′ diaminodiphenylsulphone (DDS) has been aged at elevated temperatures under various gaseous environments. Weight loss was accompanied by enrichment of oxygen, sulfur, and nitrogen, near the polymeric surface, after aging in oxygen containing atmospheres, as shown by X-ray analysis. Sulfur dioxide was detected in the aging environment. Results strongly suggest chain scission by thermolysis combined with thermo-oxidative degradation occurring near the exposed surface. © 2000 John Wiley & Sons, Inc. J Appl Polym Sci 76: 987–992, 2000

Key words: aging; chain scission; degradation; elevated temperature; epoxy resin; oxidation; sulfur; thermal aging

INTRODUCTION

Cross-linking, or thermoset, polymers play an important role in structural applications both as adhesives and as matrices for fiber-reinforced composite materials. They are becoming widespread in many industries, including use in aerospace, automotive, and marine equipment. As far as thermoset resin-based adhesives are concerned, considerable advantages are manifest compared with more conventional methods of assembly such as bolting and riveting: reduction of weight and stress concentrations (around holes) are but two examples. Notwithstanding, a structural adhesive must often withstand deleterious conditions over long periods during its service life (constant or cyclic loads, changes in temperature, aggressive environments such as water or kerosene, etc.) and these may lead to marked degradation and reduction of mechanical properties. Over a considerable period, effects of water, or atmospheric humidity, constituted the primary goal of studies on adhesive aging due to the ubiquity of moisture.[1–4] Modern structural adhesives, however, tend not only to present higher resistance to effects of humidity, but are also often conceived for use at temperatures well in excess of 100°C where, under usual (exposed) conditions, the presence of moisture may generally be neglected. Other deleterious factors may nevertheless intervene. Contrary to intuition, cross-linked adhesives may creep under constant load,[5,6] and adhesives destined to withstand elevated service temperatures (ca. 200°C), such as polyimides, bismaleimides, and modified epoxies, are clearly more exposed to the potential consequences of time-dependent strain due to increased thermal molecular motion.[7]

Another factor related to higher service temperatures is the enhanced rate of (potential) chemical reactions occurring between an adhesive and its (gaseous) environment—oxygen clearly representing the primary threat leading to poly-

Correspondence to: M. E. R. Shanahan, at the Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 76, 987–992 (2000)
© 2000 John Wiley & Sons, Inc.

meric degradation. Several studies have been effected in order to explain thermal degradation mechanisms and weight loss,[8–12] and also reduction of strength.[13–15] Recent studies in this group have demonstrated how a *bulk* thermoset resin (epoxy), when exposed to a water environment at elevated temperatures, may initially absorb water leading to mass gain but, at a later stage, lose mass due to hydrolysis and leaching of macromolecular chain segments severed by water molecules.[16] Mass changes subsequent to exposure to air at elevated temperature may be expected to be somewhat analogous to those observed due to water exposure at more moderate temperatures. In this context, we have recently undertaken an investigation of the behavior, at elevated temperatures, of a modified epoxy resin.

EXPERIMENTAL

The material studied is a modified epoxy resin cured with a combination of two cross-linking agents: dicyandiamide (DDA), and 4,4′ diaminodiphenylsulphone (DDS). For commercial reasons, further details of the chemical formulation of the adhesive are unavailable.

Samples of the adhesive in the form of rectangular blocks of dimensions $70 \times 10 \times 2$ mm^3 were made by the compression of superimposed films of adhesive in a polytetrafluoroethylene (PTFE)-lined steel mold and curing at 177°C for 90 min under a pressure of two bars with both temperature increase and decrease between ambient and the cure temperature at 3°C per min. It was shown in our preparatory work using differential scanning calorimetry (DSC) that this curing regime leads to complete exhaustion of cross-linking agents (no residual enthalpy peaks). For this cross-linking cycle, the resultant glass transition temperature, T_g, before aging is 225°C. The cured adhesive was aged without applied stress at temperatures in the range of 180–250°C for up to 5000 h. This thermal aging was effected in environments of air (in an oven at atmospheric pressure), primary vacuum (0.5 mbar in an oven coupled to a vacuum pump), and low oxygen partial pressure (total pressure equal to atmospheric).

Gravimetric studies were undertaken (and, in fact, are still in progress in order to study long-term behavior), corresponding to simple periodic weighing of adhesive samples after various aging times at several temperatures. Samples were allowed to cool to room temperature in a desiccator before weighing on a Mettler AT250 (Mettler Instrumente A.G., Greifensee, Switzerland) balance with a precision of 2×10^{-5} g. After weighing, samples were returned to their aging environments. Results given are the mean of three samples. Reproducibility was good with variations being less than 2% between samples. As will be seen below, mass loss accompanies exposure to elevated temperatures.

Techniques of X-ray analysis and elemental identification were used to obtain depth profiles of the concentrations in oxygen, sulfur, and nitrogen near the (exposed) adhesive surface. The apparatus used was a CAMECA SX 50 microprobe (Cameca S.A., Courbevoie, France), a wavelength dispersion spectrometer (WDS). Before analysis, adhesive samples were encapsulated and polished to a finish of 0.25 μm. The acceleration voltage used was 15 kV and a current of 30 mA was employed. Depth profiling was effected up to the first 100 μm in depth (every 3 μm). Quantitative reproducibility was of the order of 0.1%.

As described below, results showed clear effects of weight loss and molecular migration. We therefore attempted to detect the presence of gaseous sulfur and nitrogen oxides in the surrounding environment after aging of the adhesive, believing such by-products to be possibly released from the polymeric surface during the degradation process. This was accomplished by using gas detector tubes obtained from Gastec Corporation, Kanagawa, Japan

RESULTS AND DISCUSSION

After thermal aging in air, color changes appeared in the resin of the samples. The initial gray coloration changed successively to green, then brown, and finally black. This observation, previously reported by others,[14,15] is indicative of chemical modification occurring in the resin due to thermo-oxidation (aging in vacuum leads to no color change). It is also of interest to note that the initial T_g of the adhesive, of 225°C, decreased very rapidly in initial stages of aging in air, suggesting strongly a rapid process of molecular chain scission. (This aspect will be discussed at a later date.)

Gravimetry

Examples of mass loss in air and in primary vacuum, as a function of the square root of the expo-

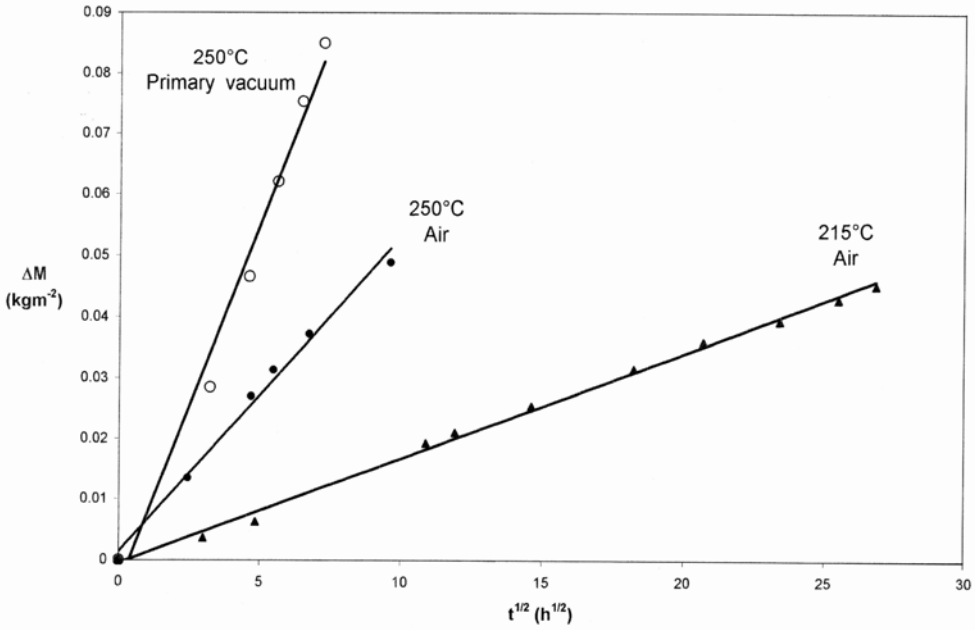


Figure 1 Mass loss per unit of surface, ΔM, vs square root of time, $t^{1/2}$, for adhesive exposed to air at 215°C and 250°C, and in a primary vacuum at 250°C.

sure time, at two test temperatures, are shown in Figure 1 with regression lines. Degradation is evident. The results suggest Fickian behavior.[17] In the ranges of time so far studied, mass loss, ΔM, is a linear function of the square root of aging time, t, for the various atmospheres and temperatures. However, mass loss is clearly more rapid in a primary vacuum, the inference being that the presence of oxygen inhibits dynamic (net) mass loss. We suggest that this effect is a result of oxygen reacting with the polymer, combining with it chemically, and thus causing a partial mass *increase,* which at least to some extent offsets global mass loss during the early stages of aging.[14,18,19] From the observed behavior in an oxygen-containing atmosphere, it may be considered either that degradation rate is determined by diffusion of oxygen from the surface into the bulk polymer, in an apparently Fickian manner, or alternatively, that diffusion of degradation byproducts leaving the adhesive constitutes the rate determining step. However, because mass loss during initial aging in a primary vacuum is also linear with the square root of time, this would suggest some form of thermolysis and clearly in this case, (apparently) Fickian behavior corresponds to the departure of degradation products.

Figure 1 also shows clearly how the rate of mass loss is a thermally activated process, as may be expected.[20,21]

Elemental Analysis and Gas Detection

Figure 2 presents typical results of depth profiles of concentration by weight of oxygen, sulfur, and nitrogen with the origin of the abscissa corresponding to the surface of the adhesive. Results shown indicate the profiles for the unaged adhesive (dotted lines), the adhesive aged for 115 h at 250°C in air (solid lines), and in vacuum (dashes and dots).

These distributions are of considerable interest. The depth profile for oxygen (Fig. 2a) is not particularly surprising: due to air diffusion and oxidation, we would expect a superficial layer rich in oxygen (thick oxidized layer, or TOL[18,19,22,23]) with a decreasing concentration towards the bulk material. During thermal aging, the depth of this layer increases up to a maximum of ca. 50 μm at 250°C. (Definition of the depth at which the transition between TOL and unmodified adhesive occurs is, of course, a little arbitrary. We took the estimated value of the onset of the unmodified plateau as a criterion.) Growth in the thickness, δ,

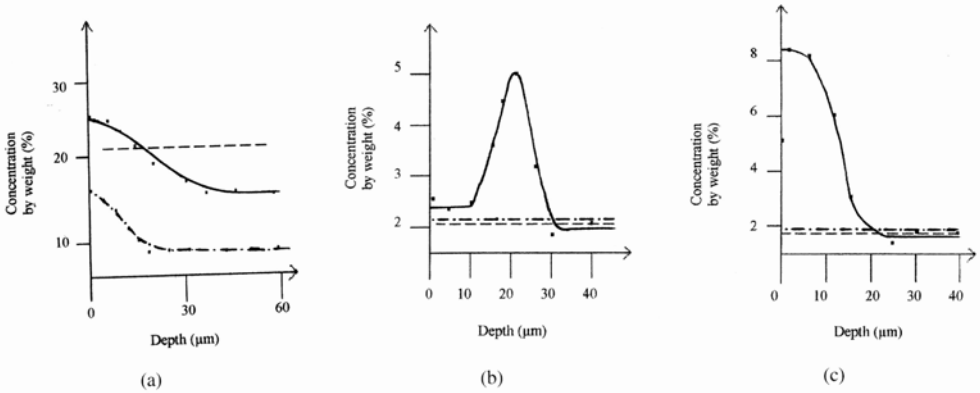


Figure 2 Depth profiles of concentration by weight of (a) oxygen, (b) sulfur, and (c) nitrogen from adhesive surface (on left). – – – = unaged adhesive; —— = adhesive aged for 115 h at 250°C (in air); and — · — · = (in vacuum).

of the TOL as a function of aging time is shown in Figure 3, corresponding to aging in air at 250°C. As may be expected, the behavior is (apparently) asymptotic.

Perhaps somewhat surprising is the fact that the oxygen concentration towards the bulk of the adhesive becomes diminished after aging in air or in vacuum, when compared with the results obtained with the unaged polymer. These results are quite reproducible. (It is of interest to note that our measurements were continued to a depth of 100 μm, yet no return to a value of oxygen concentration corresponding to the unaged polymer was observed.) This would tend to suggest that at least some of the degradation products leaving the bulk contain oxygen intrinsically present in the adhesive formulation before aging. It may be envisaged that the oxygen maximum observed near the sample surface is due not only to air oxidation but also to mi-

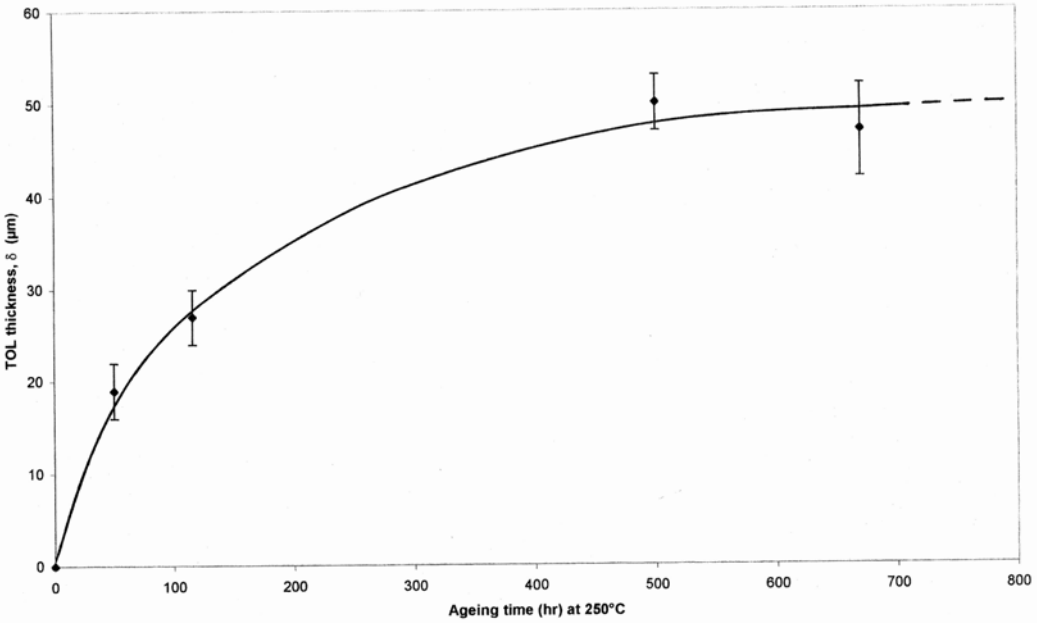


Figure 3 Thickness, δ, of thick oxidized layer (TOL) as a function of aging time in air at 250°C.

gration of oxygen containing products from the bulk.

If the oxygen distribution reasonably seems clear, what about sulfur and nitrogen? In particular, the depth profile for sulfur seems strange (Fig. 2b). This, together with the detection of sulfur dioxide in the aging environment, described below, is the central result of this article. Firstly, why do we obtain an increase in sulfur concentration near the surface? Potential sources of contamination have been checked and eliminated and thus we must conclude that there is some sort of migration of sulfur-containing entities from the bulk to the superficial region due, presumably, to thermodynamic segregation, although the mechanism is unclear. The source of sulfur will be the hardener DDS, but whether DDS itself or some cross-linking or aging by-product(s) (after molecular scission) migrate(s) is unknown. Secondly, the enrichment in sulfur does not continue right up to the adhesive surface. We therefore hypothesize that sulfur in the immediate vicinity of the surface, after migration, becomes oxidized in air at elevated temperature, and then leaves the polymer in the form of (a) gaseous sulfur oxide(s), thus reducing concentration locally. By using gas detector tubes (Gastec Corporation), it was possible to detect sulfur dioxide in the aging environment. This result would seem to confirm our hypothesis. As a result, the shape of the curve in Figure 2b corresponds to the superposition of two phenomena: the diffusion of sulfur-containing entities from the bulk of the adhesive towards the surface exposed to air and the subsequent (and partially concomitant) consumption and transformation of these molecules into volatiles. We believe that in the presence of a high oxygen concentration, the diffusion of sulfur-containing molecules to the surface is slower than the rate of oxidation, and subsequent liberation of sulfur dioxide. This could explain an observed shift of the maximum of sulfur concentration away from the polymer surface with higher oxygen content in the environment. Samples aged under low oxygen partial pressure exhibited a relatively high sulfur concentration (ca. 13% by weight, compared with ca. 5% after aging in air under identical time and temperature conditions). This lends supporting evidence in favor of the hypothesis of oxidative consumption of sulfur-containing entities. Our hypothesis is similar to that proposed by Tsotsis.[14] Using gaseous chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) to try to identify thermal degradation by-products, Tsotsis observed *only* CO_2 and H_2O following aging of an epoxy resin in air or oxygen, whereas numerous other by-products were detected after aging in nitrogen. Tsotsis believed that volatile by-products produced after aging in nitrogen were oxidized in the presence of oxygen in order to give CO_2 and H_2O, and other small molecules too difficult to be detected.

Aging in a primary vacuum led to no observed maximum in sulfur concentration. We hypothesize, in this case, the scission of macromolecular chains by thermolysis (without the intervention of oxygen) and the subsequent migration of sulfur-containing species from the bulk towards the surface, as is observed for aging in air. At the surface, these degradation products may then be already sufficiently volatile to leave the polymer without further degradation because the local atmosphere is at much reduced pressure (primary vacuum). Under these conditions, further degradation into lower molecular weight species would (by hypothesis) be unnecessary before leaving the polymer. The volatile nature of the degradation products could explain why no maxima in the concentration profiles are observed near the surface after thermal aging in a primary vacuum. Equivalently, this hypothesis is capable of explaining mass loss under these conditions (see Fig. 1).

Although the evidence is less convincing, we suggest that (a) similar mechanism(s) exist(s) for nitrogen (Fig. 2c). Samples aged in air led to a weight percentage maximum of ca. 8% of nitrogen compared with ca. 24% after aging under the same conditions but in a low partial pressure of oxygen. However, no displacement of the peak towards the bulk was observed. This may be due to a higher diffusion rate of nitrogen containing molecules towards the surface. As in the case of sulfur, no peak was obtained after aging in primary vacuum. As yet, nitrogen oxides have not been detected in the aging environment, but this may be due to masking in the presence of sulfur dioxide reacting with the gas detector. Despite the less marked evidence in the case of nitrogen, we believe that molecular scission is occurring and is also due to thermolysis (as opposed to thermo-oxidation).

CONCLUSION

We have undertaken a study of the thermal degradation of a modified epoxy resin cured with a

combination of DDA and DDS as cross-linking agents. Using various environments and aging temperatures in the range 180–250°C, we have observed reproducible mass loss of the adhesive, which is more rapid in a low-oxygen-content environment. Gravimetric results suggest Fickian behavior. A parallel study of elemental concentration depth profiles, both before and after aging, indicated that oxygen, sulfur, and nitrogen concentrations become increased near the surface after aging in air. Although results for oxygen are not surprising, the fact that the maximum for sulfur was observed *near* but not *at* the surface appears strange initially. We hypothesize that low molecular weight sulfur-containing compounds, originating from the cross-linking agent DDS, migrate towards the surface after thermolytic degradation and that the absence of a maximum in sulfur *at* the surface is due to the disappearance of volatile sulfur-containing gases after further oxidation. This, combined with the detection of sulfur dioxide in the aging environment—a fact tending to confirm the validity of our hypothesis—constitutes the central result of this investigation. (No other sources of sulfur are available in the vicinity.)

Similar reasoning has been applied to nitrogen-based compounds and, although the evidence is less clear cut, the hypothesis is consistent with our observations.

Finally we suggest that during the thermal aging *under air* of this epoxy material, degradation occurs essentially by three steps:

1. initially, the presence of oxygen (air) leads to the formation of a surface oxidized layer (TOL)[18,19,22,23];
2. subsequently (and to some extent concomitantly), there is diffusion of sulfur- and nitrogen-containing molecules towards the surface, following chain scission occurring by thermolysis, (as inferred from the decrease in T_g);
3. finally, oxidation of these species occurs and they are transformed into sulfur (and probably nitrogen) oxides that leave the polymer as volatiles.

The authors thank G. Frot for his aid with X-ray analysis, the Direction Générale de l'Armement (DGA) for its financial support (X. B.), and the Société Hispano Suiza Aérostructures for material aid.

REFERENCES

1. Gledhill, R. A.; Kinloch, A. J. J Adhes 1974, 6, 315.
2. Brewis, D. M.; Comyn, J.; Tredwell, S. T. Int J Adhes Adhes 1987, 7, 30.
3. Parker, B. M. Int J Adhes Adhes 1993, 13, 47.
4. Zanni-Deffarges, M. P.; Shanahan, M. E. R. Int J Adhes Adhes 1995, 15, 137.
5. Allen, K. W.; Shanahan, M. E. R. J Adhes 1975, 7, 161.
6. Allen, K. W.; Shanahan, M. E. R. J Adhes 1976, 8, 43.
7. Piccirelli, N.; Shanahan, M. E. R. Polymer 1999, 40, 1333.
8. Patterson-Jones, J. C.; Smith, D. A. J Appl Polym Sci 1968, 12, 1601.
9. Patterson-Jones, J. C. J Appl Polym Sci 1975, 19, 1539.
10. Luoma, G. A.; Rowland, R. D. J Appl Polym Sci 1986, 32, 5777.
11. Fodor, Z.; Iring, M. J Macromol Sci Chem 1991, 28(7), 641.
12. Dyakonov, T.; Mann, P. J.; Chen, Y.; Stevenson, W. T. K. Polym Degrad Stab 1996, 54, 67.
13. Gillen, K. T.; Celina, M.; Clough, R. L.; Wise, J. Trends Polym Sci 1997, 5, 250.
14. Tsotsis, T. K. J Comp Mat 1995, 29, 3, 410.
15. Greer, R. H. Nat SAMPE Symposium Exhib., Covina, California Proceedings, 1979, Book 2, 1039.
16. Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R. J Polym Sci: Part B: Polym Phys 1997, 35, 2659.
17. Crank, J. The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed.; Oxford University Press: London, 1975.
18. Abdeljaoued, K.; Bellenger, V.; Desarmot, G.; Favre, J. P.; Verdu, J. Proceedings J Nat Composites 1998, 275. AMAC, Paris
19. Marais, C.; Colin, X.; Favre, J. P.; Levadoux, H. Proceedings J Nat Composites 1998, 227. AMAC, Paris
20. Bowles, K. J.; Jayne, D.; Leonhardt, T. A. SAMPE Quarterly 1993, 24(2), 2.
21. Bowles, K. J.; Nowak, G. J Comp Mat 1988, 22, 966.
22. Hilaire, B. Ph.D. Thesis, ENSAM, Paris 1991.
23. Audouin, L.; Langlois, V.; Verdu, J.; De Bruijn, J. C. M. J Mat Sci 1994, 29, 275.

ELSEVIER

Polymer Degradation and Stability 68 (2000) 403–411

Polymer Degradation and Stability

Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive

X. Buch, M.E.R. Shanahan *

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Université d'Evry Val d'Essonne, Centre Des Matériaux P.M. Fourt, BP 87, 91003 Evry Cedex, France

Received 15 December 1999; accepted 2 January 2000

Abstract

The thermal and thermo-oxidative degradation of a structural epoxy adhesive based on TGDDM and cured with DDA and DDS has been studied using thermogravimetric techniques. Both dynamic, or non-isothermal, and isothermal heating modes have been used and ageing has been undertaken in air at atmospheric pressure, primary vacuum and low pressure nitrogen. Degradation and weight loss of the material occur in two principal stages. In the first stage, weight loss occurs independently of the environment used. In addition, the activation energies calculated by three methods are very close for ageing in the various media. We conclude that this stage corresponds to thermolysis. The second stage exists only in the presence of oxygen, the material remaining relatively stable in nitrogen. This thermo-oxidative process leads to virtually total disappearance of the material with time, leaving only fillers behind. © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Degradation; Epoxy; Thermogravimetry; Thermal ageing; Thermo-oxidation

1. Introduction

Crosslinking, or thermoset, polymers play an important role in structural applications both as adhesives and as matrices for fibre-reinforced composite materials. They are becoming widespread in many industries, including aerospace, automotive and marine equipment. As far as thermoset resin based adhesives are concerned, considerable advantages are manifest compared to more conventional methods of assembly such as bolting and riveting: reduction of weight and stress concentrations (around holes) being but two examples. Notwithstanding, a structural adhesive must often withstand deleterious conditions over long periods during its service life (constant or cyclic loads, changes in temperature, aggressive environments such as water or kerosene, etc...) and these may lead to marked degradation and reduction of mechanical properties.

Modern structural adhesives are often conceived for use at high temperatures. Contrary to intuition, crosslinked adhesives may creep under load [1], and adhesives destined to withstand elevated service temperatures (ca. 200°C), such as polyimides, bismaleimides and modified epoxies, are clearly more exposed to the potential consequences of time dependent strain due to increased thermal molecular motion [2]. Research in thermal degradation of epoxy systems is of great interest because this is an outstanding problem in the application of these systems in different types of environments and for the wide usage of these materials. It appears that a factor related to higher service temperatures is the enhanced rate of (potential) chemical reactions occurring between an adhesive and its (gaseous) environment — oxygen clearly representing the primary threat leading to polymeric degradation.

Several studies have been effected in order to explain thermal degradation mechanisms and weight loss [3–10], and also reduction of strength [11–13]. In this context, we have recently undertaken an investigation of the behaviour, at elevated temperatures, of a modified epoxy resin. In a previous paper [14], we illustrated the complexity of thermodegradation mechanisms and suggested a process occurring in three stages. Initially, due to high temperature, some chain scission occurs in the sample by thermolysis. The liberated segments containing sulphur and nitrogen atoms (as shown by X-ray analysis) migrate towards the surface of the sample. At the same time, the presence of oxygen (for ageing under air) leads to the formation of a surface oxidized layer (thick oxidized layer, TOL [15–18]). Then, near the surface, there is degradation of the liberated segments by thermo-oxidation into volatiles, which leave the polymer.

In polymer science, thermal methods of analysis have found important applications, among them the

* Corresponding author. Tel.: +33-1-60-76-3022; fax: +33-1-60-76-31-50.

E-mail address: martin.shanahan@mat.ensmp.fr (M.E.R. Shanahan).

0141-3910/00/$ - see front matter © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.
PII: S0141-3910(00)00028-8

determination of kinetics parameters (e.g. Ref. [10]). For this purpose, thermogravimetric techniques (TG) are widely used because of their relative simplicity. In TG, the mass as a function of time and temperature is used to assess the thermal stability and degradation of polymers, which include the generation of kinetic data such as activation energies. The aim of this paper is to contribute to a better comprehension of the degradation mechanisms by a comparison of the behaviour under isothermal and dynamic [non-isothermal, dynamical thermal analysis (DTA)] conditions under various gaseous environments.

2. Experimental

2.1. Materials and preparation

The material studied is based on *N,N,N′,N′*-tetraglycidyl-4-4′-diaminodiphenylmethane (TGDDM) cured with a combination of two crosslinking agents: dicyandiamide, or DDA, and 4-4′-diaminodiphenylsulfone, or DDS. The weight composition of the adhesive is 57% of polymeric resin and 43% of inorganic fillers. For commercial reasons, further details of the chemical formulation of the adhesive are not available.

Samples of the adhesive in the form of rectangular blocks of dimensions $70\times70\times2$ mm^3 were made by the compression of superimposed films of adhesive in a PTFE lined steel mould and curing at 177°C for 90 min under a pressure of 2 bars with both temperature increase and decrease between ambient and the cure temperature at 3°C per min. For isothermal experiments (see below), samples of dimensions $70\times10\times2$ mm^3 were cut. In the case of dynamic experiments, sample dimensions were $8\times3.5\times2$ mm^3. It was shown in our preparatory work using DSC that this curing regime leads to complete exhaustion of crosslinking agents (no residual enthalpy peak).

2.2. Methods

The isothermal ageing was undertaken, corresponding to simple periodic weighing of adhesive samples after various ageing times at temperatures in the range of 180°C to 250°C for up to 11000 h in an oven, without applied stress. This thermal ageing was effected in environments of air (in an oven at atmospheric pressure) and primary vacuum (0.4 mbar in an oven coupled to a vacuum pump and 4 mbar in the same conditions with a slow nitrogen flow to avoid the presence of oxygen). Samples were allowed to cool to room temperature in a desiccator before weighing on a Mettler AT250 balance with a precision of 2×10^{-5} g. After weighing, samples were returned to their ageing environments. Results given are the mean of three samples. Reproducibility was good with variations being less than 2% between samples. As will be seen below, mass loss accompanies exposure to elevated temperatures.

The dynamic (non-isothermal) DTA experiments were conducted on a Setaram microbalance with a heating rate between 2 and 10°C per minute. Each experiment was accomplished under a light flow of gas, either synthetic air or nitrogen (Air Liquide U grade). Very good reproducibility was obtained for these experiments.

3. Results

After thermal ageing in air, colour changes appeared in the samples. The initial grey colouration changed successively to green, then brown and finally black. This observation, previously reported by others [12,13], is indicative of chemical modification occurring at the surface of the resin due to thermo-oxidation (ageing in vacuum leads to no colour change). It is also of interest to note that the initial glass transition temperature, T_g, of the adhesive, of 225°C, decreased very rapidly in the initial stages of ageing in air, suggesting strongly a rapid process of molecular chain scission.

3.1. Non-isothermal results

3.1.1. Results under air

Fig. 1 shows an example of the typical evolution of the residual weight, M (%), as a function of temperature and its derivative with respect to temperature, (dM/dT), for a DTA experiment under air with a heating rate of 9°C per min. We can decompose this evolution into two stages, a first rapid degradation starting from 340°C and ended by a pseudo-plateau (considerably lower gradient). At this stage, the residual weight is ca. 60% of the initial weight. Allowing for the fact that the inorganic fillers are still present, we determined that only ca. 30% of the organic material is still present after this first stage. The second stage leads to complete degradation of the polymeric part of the adhesive. At 700°C, the sample is only constituted of the inorganic fillers. The temperature derivate of the weight evolution allows us to determine the temperature (T_m) for which the rate of mass loss is maximum during the first stage of degradation, for this example, T_m is 380°C.

3.1.2. Influence of heating rate

We realized the DTA experiments at different heating rates (2,4,7,9,10°C/min). Fig. 2 shows the evolution of the residual weight vs. temperature at different heating rates (4, 7 and 10°C/min) under air. We observe that the higher the heating rate, the higher the temperature at which (significant) degradation commences. A hysteresis

effect is apparent. However, the pseudo-plateaux are similar, irrespective of temperature. This suggests that the heating rate modifies the kinetics of the process, as expected, but not the nature of the compound formed after the first stage of degradation.

3.1.3. Influence of oxygen

Fig, 3 shows two DTA curves obtained at the same heating rate (9°C/min), one under air and the other under nitrogen. It appears that under nitrogen only the first step of degradation occurs. The same observation was also made at the other heating rates. We can conclude from these experiments that the second stage of degradation needs oxygen to occur. It seems that the oxygen has little influence on the first stage of degradation. The residual weight at the pseudo-plateau is ca. 60% of the initial value which is the same value as that obtained under air.

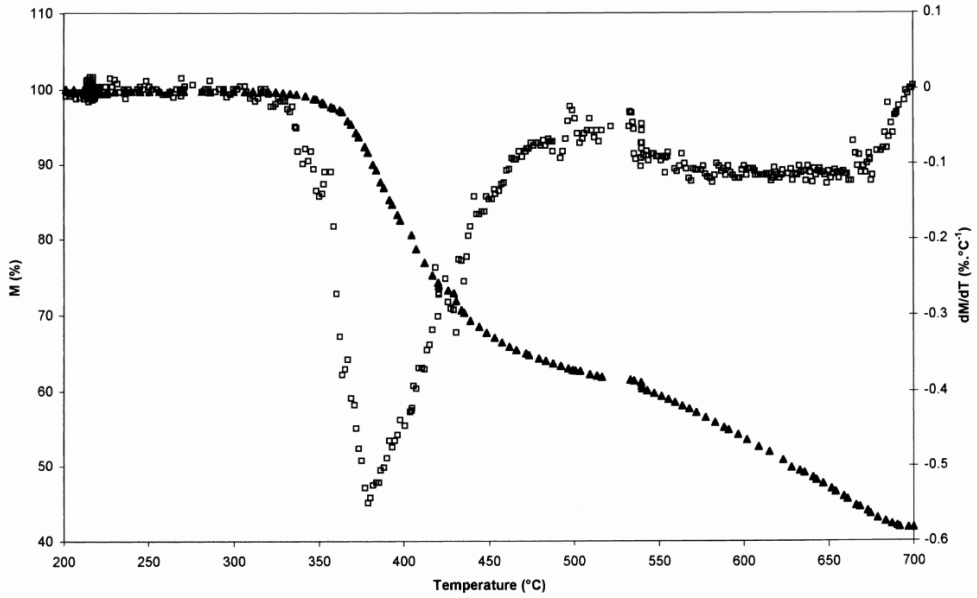


Fig. 1. Residual mass, M, of material (▲) and derivative, dM/dT (□), during non-isothermal heating in air at 9°C min^{-1} vs. temperature.

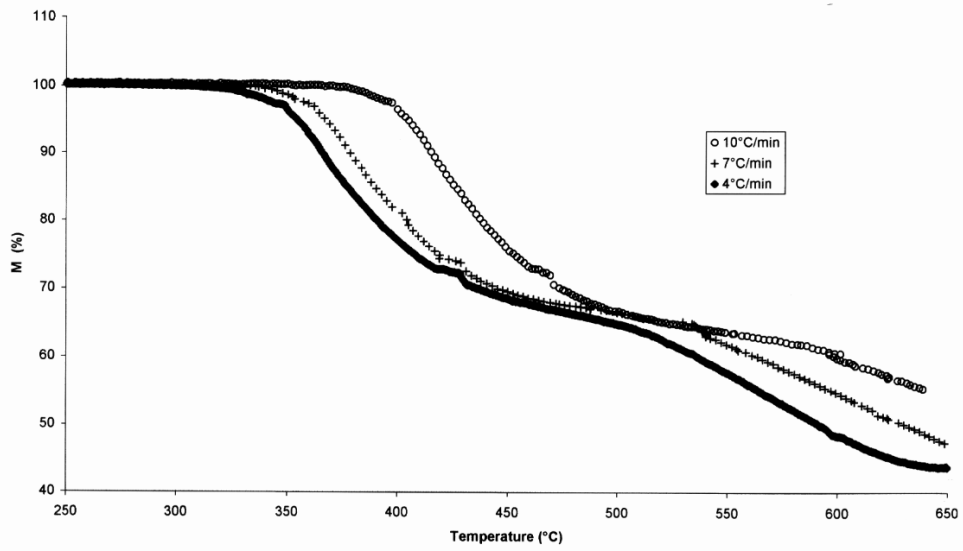


Fig. 2. Residual mass, M, of material during non-isothermal heating in air vs. temperature. Heating rates: (◆) 4°C min^{-1}, (+) 7°C min^{-1} and (○) 10°C min^{-1}.

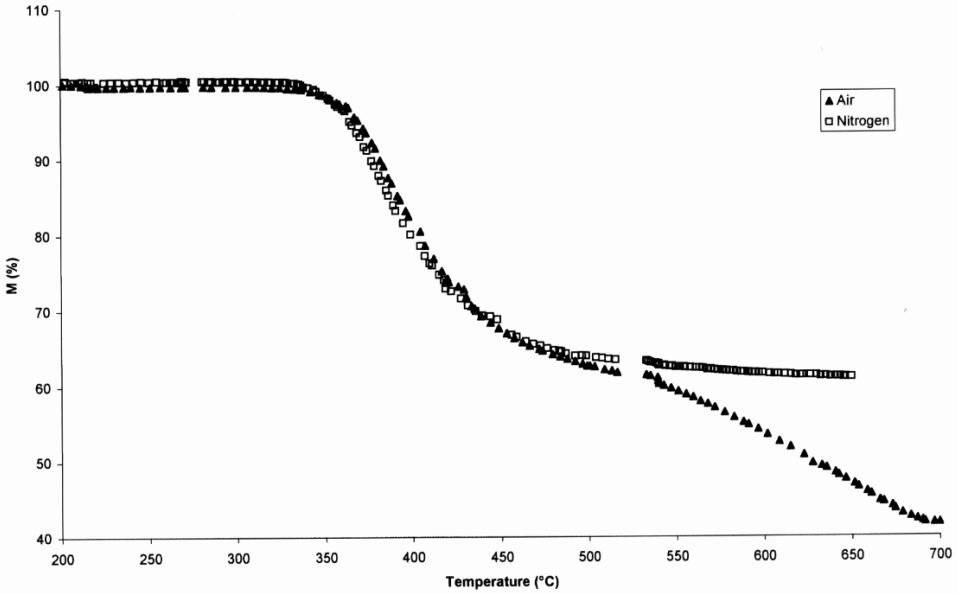


Fig. 3. Residual mass, M, of material during non-isothermal heating at 9°C min^{-1} vs. temperature (▲) in air and (□) in nitrogen.

3.1.4. Determination of kinetic parameters

Analysis has been performed on the results corresponding to the temperature range 300 to 450°C in order to study the first stage of the degradation. The rate of a reaction can generally be expressed by means of the general law:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{1}$$

where t is time, α the state of conversion or degree of advancement of the reaction, $k(T)$ the rate constant and $f(\alpha)$ the conversion dependence function. An integrated form of the Eq. (1) often appears as:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha'}{f(\alpha')} = k(T)t \tag{2}$$

where $g(\alpha)$ is the integrated form of the conversion dependence function. The temperature dependence of the rate constant, $k(T)$, may be described by the Arrhenius expression:

$$k(T) = A \exp\frac{-E}{RT} \tag{3}$$

where A is the pre-exponential factor, E is the activation energy, R is the gas constant and T is (absolute) temperature.

Three methods of analysis have been used: the method due to Kissinger [19], the one due to Flynn and Wall [20], and Ozawa [21] (FWO) and the Invariant Kinetic Parameter (IKP) technique [9,22]. They all present the advantage of being able to be used to calculate the kinetic parameters without involving any consideration of the reaction mechanism(s) directly.

In Kissinger's method, the activation energy, E, can be obtained as follows. Combining Eqs. (1) and (3), we differentiate to obtain $d^2\alpha/dt^2$. Setting the result to zero, corresponding to the maximum of reaction rate, $d\alpha/dt$, we obtain after some algebra:

$$\ln\frac{\phi}{T_m^2} = \frac{-E}{RT_m} + \ln\left[-f'(\alpha_m)\frac{AR}{E}\right] \tag{4}$$

where ϕ is heating rate (dT/dt), the prime represents differentiation with respect to α, and suffix m corresponds to values at maximum reaction rate. A plot of $\ln(\phi/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ gives the activation energy, since the slope of such a line is given by $-E/R$, without any assumption of the conversion dependent function [10,19]. This plot is shown in Fig. 4 with the results obtained under air and nitrogen. It is clear from this figure that the activation energy is similar for both gaseous environments. We obtained 180 kJ/mol under nitrogen and 196 kJ/mol under air.

The FWO method, due to Flynn and Wall, and independently Ozawa, is an integral method for determining the activation energies in dynamic heating experiments. They determined a linear approximation leading to the expression [20,21]:

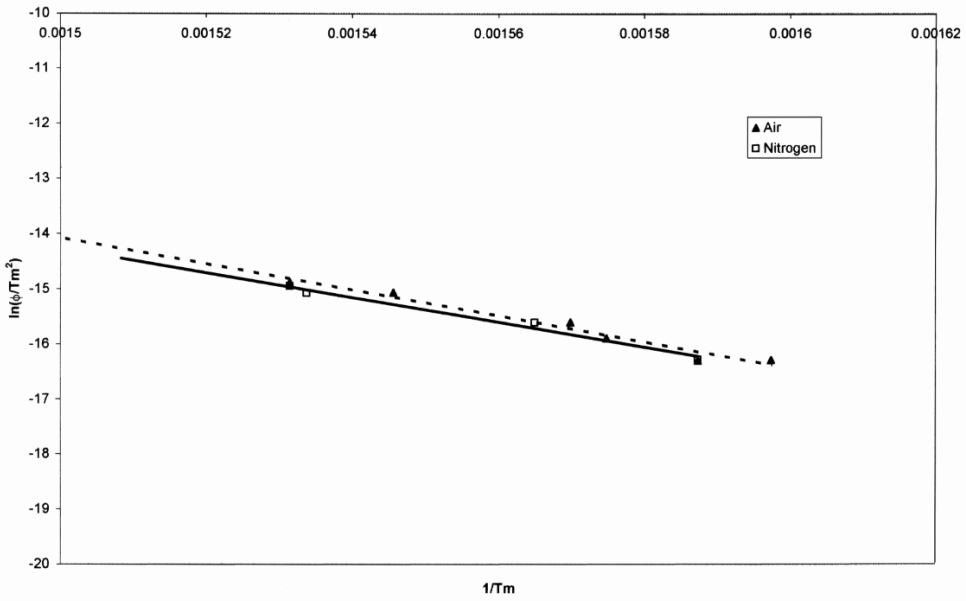


Fig. 4. $\ln(\phi/T_m^2)$ vs. T_m^{-1} for interpretation of Kissinger. (▲) In air and (□) in nitrogen.

$$\log(\phi) = \left[\frac{AE}{g(\alpha)R}\right] - 2.315 - \frac{0.457E}{RT} \quad (5)$$

This method allowed us to determine the activation energy from a plot of logarithms of heating rates, ϕ, as a function of the reciprocal of temperature, $1/T$, for a constant $g(\alpha)$ [Eq. (2)] (consequently for a constant α), since the slope of such a line is given by $-0.457(E/R)$. This plot is given in Fig. 5 for the different degrees of conversion α and both gaseous environments. The method yields an average value of 193 kJ/mol under nitrogen and 191 kJ/mol under air; we may conclude that the activation energy is the same with or without oxygen.

The last method used is the IKP method. This method, more complex, allows the computation of kinetic parameters considering only residual weight values acquired in the corresponding temperature range. This method was reported in detail in the Appendices of Ref. [22]. We obtained an activation energy of 125 kJ/mol under nitrogen and 124 kJ/mol under air. The value under air is in good agreement with those determined by Rose with TGDDM/DDA (124 kJ/mol) and with TGDDM/DDS (128 kJ/mol) [9]. However, the most interesting result is that the values obtained under air and under nitrogen are similar.

The evidence strongly suggests that the same mechanism(s) occur(s) in the first stage of thermal degradation, at least for the gaseous environments employed here.

3.2. Isothermal results

3.2.1. Influence of oxygen

Examples of mass loss in air and in primary vacuum (0.4 mbar), as a function of the exposure time at 250°C are shown in Fig. 6. Initial mass loss is clearly more rapid in a primary vacuum. We previously suggested [14] that the segments liberated by chain scission need thermo-oxidation to become volatiles under air although they are already volatile under primary vacuum (lower external pressure). These different types of behaviour can explain the difference observed in the mass loss rates. We suggested also that this effect can be partially explained as a result of oxygen reacting at the surface of the polymer, combining with it chemically, and thus causing a partial mass increase, which at least to some extent offsets global mass loss during the early stage of ageing [12,15,16]. It is also interesting to notice that the shapes of the curves of Fig. 6 are similar to the curves obtained under dynamic conditions. We can suppose that the degradation mechanisms are the same.

3.2.2. Determination of kinetic parameters

In order to determine the activation energy of the thermal degradation process under air at atmospheric pressure, we studied the mass loss at different temperatures. Fig. 7 represents the residual weight vs. time at 180, 215, 230 and 250°C. Eqs. (2) and (3) may be combined and arranged as:

$$\ln t = \ln\left[\frac{g(\alpha)}{A}\right] + \frac{E}{RT} \quad (6)$$

According to this expression, the activation energy can be obtained from the slope of the $\ln t$ vs. $1/T$ plot at a constant conversion level, α, without any specific assumption concerning the conversion dependence function. This plot is shown in Fig. 8. The average value obtained for the activation energy of the first stage of degradation under air is $E = 162 \pm 5$ kJ/mol. This value is quite close to those calculated above for non-isothermal conditions.

4. Discussion

The synthesis of our results for both isothermal and dynamic ageing leads us to suggest possible mechanisms for degradation. Let us first consider the non-isothermal

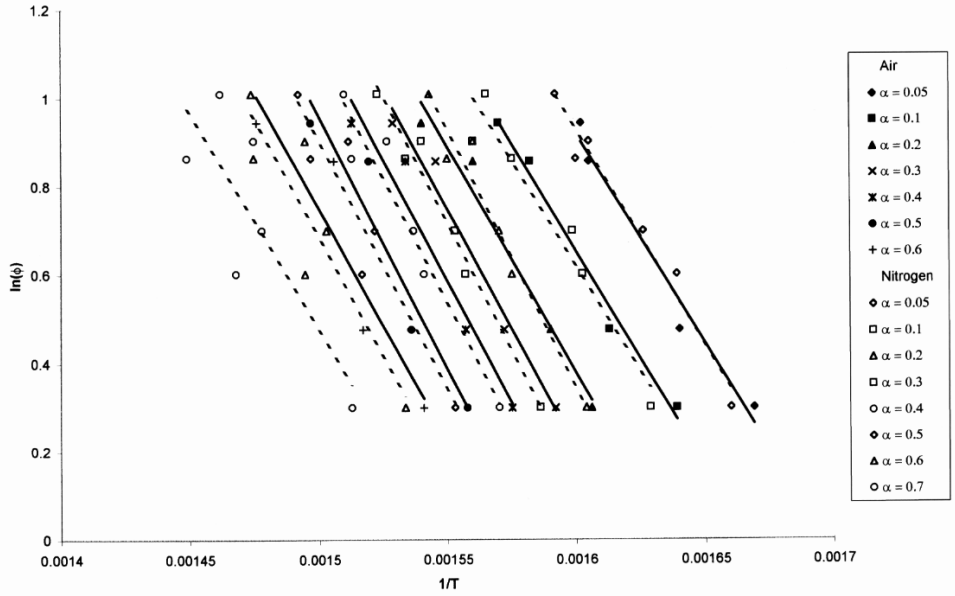


Fig. 5. $\ln\phi$ vs. T^{-1} for different degrees of conversion, α, for FWO interpretation. Full symbols and open symbols represent, respectively, ageing in air and in nitrogen.

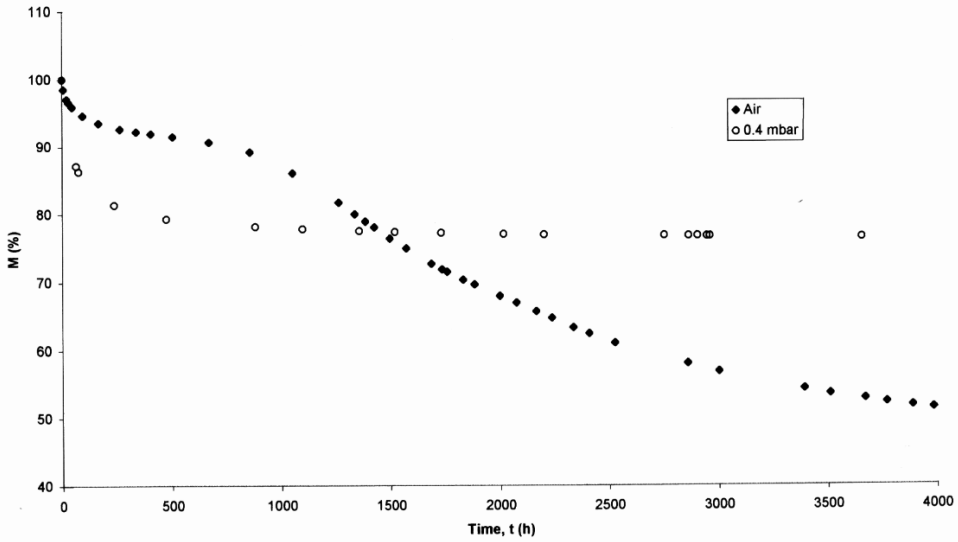


Fig. 6. Residual mass, M, of material vs. ageing time, t, at 250°C. (▲) In air (atmospheric pressure) and (○) in primary vacuum (0.4 mbar).

results. As did Rose [9], we hypothesise the formation, as a result of degradation in the primary stage, of a thermally more stable compound (or compounds) which we denote X. This process will probably be due to thermolysis, since results strongly suggest that its production is independent of the environments (studied here) and heating rate. Activation energies are very similar (whichever method of calculation is employed) and residual weights at the end of this primary stage coincide, whether an oxygen-containing atmosphere or not is used for ageing. In Ref. [14], we suggested that this first stage was by chain scission by thermolysis. The present results tend to confirm that oxygen is unimportant at this stage: elevated temperature alone leads to degradation. Notwithstanding, under non-isothermal conditions, the temperature corresponding to the

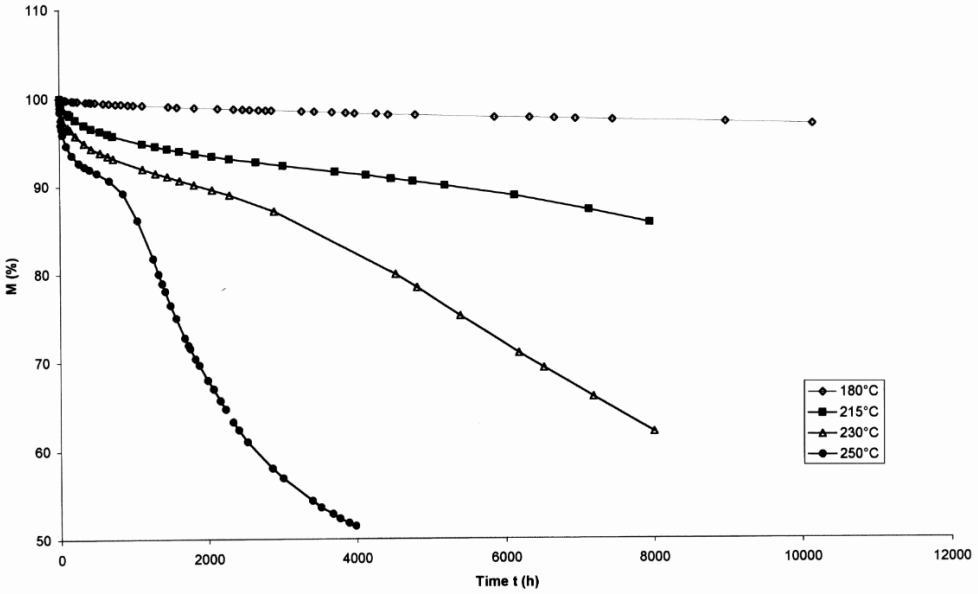


Fig. 7. As for Fig. 6 but only in air at various ageing temperatures. ◇, 180°C; ■ 215°C; △, 230°C and ●, 250°C.

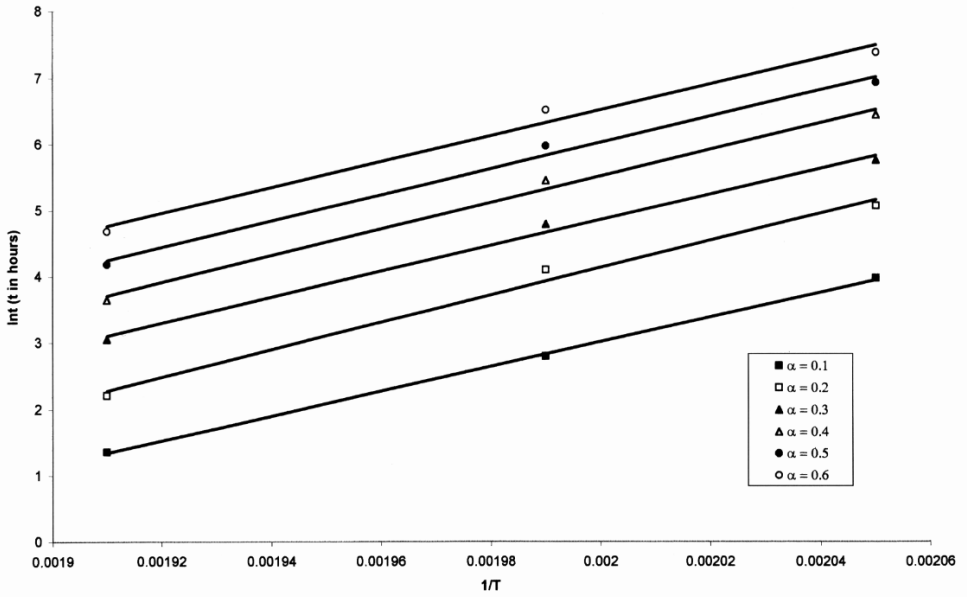


Fig. 8. $\ln t$ vs. T^{-1} for interpretation of isothermal results [Eq. (6)] for various degrees of conversion, α.

beginning and to the end of the first stage increase with heating rate: this hysteresis effect is probably related to the rate at which degradation occurs and at which degradation products leave the polymer.

The second stage depends on the environment. In nitrogen, the polymer now remains relatively stable up to ca. 650°C, suggesting that X remains stable also. However, in air a second regime of weight loss occurs, presumably by the thermo-oxidation degradation of X (and/or possibly another chemical entity initially) and the formation takes place of liberated chemical segments, of sufficiently low molecular weight to be volatile.

Let us now consider the isothermal results. Qualitatively, we obtain similar weight loss behaviour as with dynamic conditions. A rapid initial rate of weight loss, the rate being linked to temperature and gaseous environment, decreases, and then increases again, when the environment is air. The junction of these two parts of the curve (see Figs. 6 and 7) corresponds to a local minimum in mass loss rate and can thus be considered to be the end of a first step in the degradation process. In primary vacuum, this deflection does not occur and so we assimilate the two first stages, viz. for isothermal and non isothermal conditions. The second stage of degradation, in air, corresponds to the renewed increase in rate of weight loss: this does not occur for the reduced oxygen environments. However there are differences. The values of residual mass at this point, although similar for different temperatures, are markedly higher than those obtained under non-isothermal conditions. This suggests the formation, presumably also by thermolysis and chain scission, of a (different) thermally more stable compound, denoted Y, during the first step. Migration to the surface of liberated segments and molecular rearrangements may also occur. Fig. 6 shows that compound Y will remain relatively stable in the absence of oxygen. However, in the presence of oxygen, the second stage will correspond to the thermo-oxidation of Y (presumably) continuing until the final total degradation of the polymeric part of the material. Notice also the values of residual weight after the first stage. At reduced pressure (0.4 mbar) this is ca. 75% and under air, ca. 90% [although not shown, the value in nitrogen (4 mbar) is ca. 80%]. Since ageing has been effected at the same temperature (250°C), we assume that the same compound(s) (Y) is (are) formed initially, under the various atmospheric conditions. However, due to the higher, atmospheric, pressure, in air, the low molecular weight species will not leave the polymer so readily compared to the lower pressure conditions. Further degradation is necessary. This could well explain the residual weight differences and also partially explain the (apparently) different kinetics. In addition, surface oxidation could lead to some mass increase. This could possibly explain the small, yet significant, difference in observed residual weight at 0.4 and 4 mbar.

Thus, overall, we suggest that degradation occurs in two steps:

1. Chain scission by thermolysis and partial or total disappearance of liberated segments. Oxygen plays a minor role, except for the thermo-oxidation of liberated segments becoming volatile. The compound formed, Y, is thermally stable in the absence of oxygen.
2. For the second stage, behaviour much depends on the environment. The polymer remains relatively stable in the absence of oxygen, but degrades virtually totally in the presence of oxygen. Similarities in the values of activation energies for the first stage of degradation lend supporting evidence to our hypotheses.

5. Conclusions

This paper illustrates the complexity of the degradation mechanism(s) of a modified epoxy resin and the influence of oxygen during this process. We have shown that the degradation is a two-stage process (each stage involving several phenomena):

During the first stage of degradation, chain scission occurs by thermolysis. This stage is similar whether oxygen is present or not (some oxidation can occur at the surface of the resin under air). During this stage, there is formation of a thermally more stable compound by molecular rearrangement. Without oxygen, this compound is relatively stable at high temperatures. The segments liberated by chain scission migrate towards the surface and then either leave the sample immediately as volatiles, if they are already sufficiently volatile (experiments under vacuum or at high temperature) or are thermo-oxidised to gaseous by-products in the presence of oxygen.
The second stage of degradation occurs only in the presence of oxygen and leads to the total disappearance of the organic material by thermo-oxidation.

We have shown also that the degradation mechanism(s) seem(s) to be very similar under dynamic or isothermal conditions. We think that the compound (Y) formed after isothermal degradation at 250°C could be a precursor of the compound (X) formed under dynamic conditions. The compound (Y) would need more chain scissions and molecular rearrangements to form the compound (X). One fact which emphasizes this idea is the value of the residual weight after the first stage of degradation, this value is ca. 75% for (Y) and only ca. 60% for (X). At present, we have no evidence about the chemical nature of the compounds (X) and

(Y) but we suppose, as did other authors [9], that they are aromatic cyclic compounds.

Acknowledgements

The authors thank the Direction Générale de l'Armement (DGA) and the Société Hispano Suiza Aérostructures for their material and financial support.

References

[1] Allen KW, Shanahan MER. J Adhes 1975;7:161.
[2] Piccirelli N, Shanahan MER. Polymer 1999;40:1333.
[3] Patterson-Jones JC, Smith DA. J Appl Polym Sci 1968;12:1601.
[4] Patterson-Jones JC. J Appl Polym Sci 1975;19:1539.
[5] Luoma GA, Rowland RD. J Appl Polym Sci 1986;32:5777.
[6] Fodor Z, Iring M. J Macromol Sci Chem 1991;28 (7):641.
[7] Dyakonov T, Mann PJ, Chen Y, Stevenson WTK. Polym Degrad Stab 1996;54:67.
[8] Pospisil J, Horak Z, Krulis Z, Nespurek S, Kuroda S. Polym Degrad Stab 1999;65:405.
[9] Rose N. PhD thesis, University of Science and Technology, Lille, 1995.
[10] Barral L, Cano J, Lopez J, Lopez-Bueno I, Nogueira P, Ramirez C, Abad MJ. J Thermal Anal 1998;51:489.
[11] Gillen KT, Celina M, Clough RL, Wise J. Trends Polym Sci 1997;5:250.
[12] Tsotsis TK. J Comp Mater 1995;29 (3):410.
[13] Greer RH. Nat SAMPE Symp Exhib, Proc 1979;Book 2:1039.
[14] Buch X, Shanahan MER. J Appl Polym Sci, in press.
[15] Abdeljaoued K, Bellenger V, Desarmot G, Favre JP, Verdu J. Proceedings J Nat Composites 1998:275.
[16] Marais C, Colin X, Favre JP, Levadoux H. Proceedings J Nat Composites 1998:227.
[17] Hilaire B. PhD thesis, ENSAM, Paris, 1991.
[18] Audouin L, Langlois V, Verdu J, De Bruijn JCM. J Mater Sci 1994;29:275.
[19] Kissinger HE. Analyt Chem 1956;29:1702.
[20] Flynn JH, Wall LA. Polym Lett 1966;4:323.
[21] Ozawa T. Bull Chem Soc, Japan 1965;38:1881 (cited in Ref. 10).
[22] Rose N, Le Bras M, Bourbigot S, Delobel R. Polym Degrad Stab 1994;45:387.