ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

ARTS ET MÉTIERS ParisTech



2018-ENAM-0071

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique et Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Justine DELOZANNE

le 18 décembre 2018

Durabilité des époxys
Application au collage structural aéronautique

Directeur de thèse : **Emmanuel RICHAUD**

Jury

M. Jean-François CHAILAN, Professeur (HDR), MAPIEM, UTLN	Président
Mme Agnès RIVATON, Directeur de Recherche CNRS, ICCF, UCA	Rapporteur
M. Peter DAVIES, Ingénieur de Recherche (HDR), IFREMER	Rapporteur
Mme Valérie LANGLOIS, Professeur (HDR), ICMPE, UPEC	Examinateur
M. Marco GIGLIOTTI, Professeur (HDR), Institut P', ISAE ENSMA	Examinateur
Mme Nancy DESGARDIN, Ingénieur, Safran Composites / ArianeGroup	Examinateur
M. Emmanuel RICHAUD, Professeur, PIMM, ENSAM	Examinateur

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Campus de Paris
Laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à Safran Composites en partenariat avec le Laboratoire PIMM Arts et Métiers ParisTech. Cette grande aventure ne s'est pas faite seule, loin de là, alors il est temps de mettre en lumière toutes les personnes qui m'ont accompagné de près ou de loin durant ces trois années.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, Pr Emmanuel RICHAUD, pour m'avoir fait initier aux joies de la recherche. Merci pour ta disponibilité, ton efficacité à toute épreuve (à croire que tu es capable de corriger mes chapitres avant même que je les ai écrits) et tes « mauvaises idées » qui s'avèrent pour la plupart être excellentes.

Je tiens également à remercier Nancy DESGARDIN, qui a encadré cette thèse à Safran Composites, pour tous nos rendez-vous du lundi qui ont fortement fait avancer ce projet. Tes analyses rigoureuses m'ont été très précieuses.

J'exprime ma gratitude aux membres de mon jury, en commençant par le Pr Jean-François CHAILAN qui a accepté d'examiner mon travail et de présider le jury. Mes sincères remerciements à mes rapporteurs, Agnès RIVATON et Peter DAVIES pour leur lecture attentive du manuscrit ce qui a permis une discussion riche et diverse lors de la soutenance. Il en ressort que le vieillissement des assemblages collés est un sujet passionnant, et qu'il garde encore pour lui quelques énigmes palpitantes pour la recherche. Mes remerciements vont également à Valérie LANGLOIS qui m'a tout d'abord enseigné le vieillissement des polymères en master avant d'examiner mon travail quelques années plus tard. Et je remercie également Marco GIGLIOTTI pour les échanges constructifs lors de la soutenance.

J'en profite pour adresser un grand merci à mes collègues Safran et notamment Nicolas CUVILLIER pour l'intérêt apporté à ces travaux, Magali COULAUD pour son investissement précieux en début de thèse, et William ALBOUY pour avoir réalisé les simulations sur Abaqus. Je tiens également à remercier Jean-Christophe RIETSCH pour m'avoir encouragé à continuer l'aventure au sein de Safran Composites à la fin de cette thèse.

Le laboratoire PIMM a été d'un accueil exceptionnel. Je remercie ici toutes les « mains de l'ombre » :

- Alain GUINAULT, pour son aide précieuse sur les essais de perméabilité (et sa patience sur les temps de purge …)
- Paulo FERREIRA, pour sa bonne humeur communicative et sa « boite à outils » contre tous les problèmes quotidiens.
- Alain GAUDY pour son aide sur les essais mécaniques et ses talents de cuisinier.
- Virginie DECHAUCHY pour m'avoir appris tous les secrets de la DMA.

Je remercie également mes stagiaires Malika BOUFARES et Félix GUEGUEN pour leur aide technique lors de ces derniers mois de thèse.

Un immense merci à toutes les personnes que j'ai connu pendant ces trois ans. Nous avons la chance d'avoir un laboratoire « international », ce qui nous a fait voyager au quotidien. Je remercie en particulier mes « collègues » de bureau : Jing (Je compte sur toi pour le prix Nobel) et Yan (Courage, c'est bientôt la fin !) et tous les docteurs/doctorants Samira, Tanguy, Nico, Sara, Adrien, Estève, Maxime, Clément, Nyhal, Fatima, Tétiana, Noushin, Armando … Merci aussi à Sébastien pour nous avoir bien fait souffrir avec Sebastián sur les courts de tennis. De très belles amitiés sont nées dans ce laboratoire, et je pense particulièrement à toi Chaton !

Merci à mes parents et mes grands-parents de m'avoir toujours soutenu durant mes études malgré ma promesse de faire des études courtes…

Y finalmente, gracias a ti Sebastián (mi media naranja, ¿o medio lulo?) por tus consejos, tu ayuda, tu patencia y tu linda locura… Los últimos dos años han sido intensos pero sobrevivimos a las dos tesis, cinco días de caminata en la selva Colombiana, mi técnica de baile, y el temido tiempo en Ikea… Pero lo más difícil queda por venir. Enseñarme Español !

Table des matières

Introduction générale 13

Chapitre 1 Étude bibliographique 17

1 Les assemblages collés structuraux à base d'adhésif époxy 20

2 Le vieillissement humide 39

3 Le vieillissement thermo-oxydant des réseaux époxy/amines aromatiques 52

4 Conclusions et stratégie d'étude 67

Références 69

Chapitre 2 Matériaux et techniques expérimentales 81

1 Introduction 84

2 Matériaux 85

3 Conditions d'exposition 95

4 Techniques expérimentales de suivi des vieillissements 96

Références 104

Chapitre 3 Vieillissement des assemblages collés 105

1 Introduction 108

2 Comparaison des assemblages collés en vieillissement thermique et humide 109

3 Fragilisation des assemblages collés thermo-oxydés 124

Références 149

Chapitre 4 Thermo-oxydation des résines époxy/amine aromatiques et modélisation des cinétiques d'oxydation 153

1 Introduction 156

2 Thermo-oxydation des réseaux époxy/amine aromatiques 157

3 Modélisation cinétique de la formation des produits d'oxydation 179

4 Vers un modèle de co-oxydation 197

5 Conclusions 206

Références 208

Chapitre 5 Vers la modélisation du vieillissement humide au sein des assemblages collés 211

1 Introduction 213

2 Effet d'interface 214

3 Effet de formulation 218

4 Effet de la thermo-oxydation 225

5 Conclusions 226

Références 227

Conclusion générale et perspectives 229

Annexe 1 235

Annexe 2 241

Introduction générale

Le domaine aéronautique est confronté au défi écologique faisant du développement de nouvelles technologies visant à réduire l'empreinte environnementale un nouvel enjeu prééminent. Ainsi, depuis 2008, Safran est un acteur majeur du programme européen Clean Sky dont la finalité est de développer un système aérien plus respectueux de l'environnement tout en restant concurrentiel et innovant. Les travaux de recherche s'inscrivant dans le cadre des objectifs européens définis par l'ACARE (Conseil consultatif pour la recherche aéronautique en Europe) visent principalement à :

- Une réduction de 65% des nuisances sonores et de 90% des émissions de NOx par rapport à 2000.
- Une réduction de 50% des rejets de CO_2 par passager et par kilomètre parcouru en 2020, puis de 75% à l'horizon 2050.

Parmi les nombreux axes de recherche développés, la réduction de la masse des structures est une des solutions proposées. Par conséquent, les matériaux métalliques sont peu à peu remplacés par des solutions en matériaux composites à matrice organique et l'assemblage de matériaux par collage s'est intensifié au détriment d'autres techniques telles que le rivetage et le boulonnage.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons aux aubes FAN du moteur LEAP (**L**eading **E**dge **A**viation **P**ropulsion) élaborées par Safran et GE qui sont dorénavant constituées d'un assemblage Titane/Adhésif/Composite. Par rapport au système précédent, le CFM-56 avec des aubes métalliques, cette innovation permet un gain de masse de 25% sur chaque aube et participe amplement à la diminution de la consommation de carburant.

La tenue du collage est donc impérative pour assurer le fonctionnement nominal et la sécurité des appareils, dont la durée de vie peut atteindre jusqu'à 30 ans. L'optimisation des collages est cependant complexe car l'adhésion dépend d'une multitude de paramètres :

- Le choix des substrats et des traitements de surface : chimie de surface, pollution, réactivité, rugosité…
- Le choix de l'adhésif : nature, température de transition vitreuse, additifs, stœchiométrie, taux de réticulation, viscosité …
- La nature des interphases (Titane/Adhésif ou Composite/Adhésif), qui peut induire un gradient de propriétés au sein des joints de colle.

En parallèle du choix des matériaux et des moyens de mise en œuvre, la prédiction de la durée de vie des assemblages collés est indispensable car leurs propriétés fonctionnelles évoluent au cours de leur utilisation sous l'effet de leur environnement. En service, les aubes FAN sont régulièrement soumises à des sollicitations mécaniques (fatigue, contraintes), environnementales (cyclage thermique, présence d'oxygène, humidité), et de manière plus aléatoire à des impacts d'oiseaux, des chocs ou des contacts avec des espèces chimiques telles que le liquide de dégivrage.

L'identification et la compréhension des mécanismes de dégradation les plus critiques sont donc nécessaires afin de définir un critère de fin de vie et prévenir tout risque de défaillance.

Pour les résines époxys qui constituent l'adhésif, deux modes de dégradation ont été identifiés : le vieillissement humide et la thermo-oxydation. Notons que la superposition de ces deux modes de vieillissement a surement lieu en conditions réelles mais reste originale du point de vue de la littérature scientifique.

La modélisation complète du comportement des assemblages collés au cours du temps est donc un travail complexe faisant appel à différents domaines scientifiques. Cette complexité limite encore aujourd'hui l'utilisation des assemblages collés notamment dans des zones dites « chaudes » ou dans des pièces structurales pouvant mettre en péril l'intégrité de l'avion.

L'objectif de cette thèse est de proposer une démarche de prédiction de la durée de vie basée sur une modélisation multi-échelle en prenant en compte la présence d'humidité et/ou d'oxygène dans la gamme de température -55 à 120°C.

Pour l'atteindre, ce manuscrit sera divisé en **cinq chapitres** :

- Le **premier chapitre** sera consacré à l'étude bibliographique : suite à des rappels sur l'élaboration et les principales caractéristiques des assemblages collés, nous présenterons les effets du vieillissement humide et thermique aux échelles moléculaires et macromoléculaires et sur les propriétés mécaniques. Cette partie permettra de mettre en avant les axes de recherche qui seront développés dans ces travaux.
- Le **deuxième chapitre** sera dédié à la présentation détaillée des matériaux étudiés, des conditions de vieillissement accéléré ainsi qu'aux techniques expérimentales utilisées.
- Le **troisième chapitre** s'intéressera dans un premier temps à l'impact de la thermo-oxydation et du vieillissement humide sur les propriétés mécaniques, et à la recherche du mode de vieillissement prédominant en fonction des conditions d'exposition. La deuxième partie de ce chapitre se concentrera sur les modifications macromoléculaires observées lors du vieillissement thermique et traitera de la pertinence de plusieurs critères de fragilisation.
- Le **quatrième chapitre** concernera la compréhension des mécanismes d'oxydation à l'échelle moléculaire. Les résultats expérimentaux obtenus nous permettront d'établir un modèle cinétique pour la prédiction des phénomènes d'oxydation au sein de nos assemblages.
- Le **cinquième chapitre** s'attachera aux propriétés de transport de l'eau dans les réseaux époxy/amine, et au couplage pouvant se manifester entre le vieillissement humide et thermique. En complément, la diffusion de l'eau au niveau de l'interphase Titane/Adhésif sera également appréhendée.

Chapitre 1
Étude bibliographique

SOMMAIRE

Chapitre 1 Étude bibliographique 17

1 Les assemblages collés structuraux à base d'adhésif époxy 20

1.1 La formation de l'assemblage collé : Les théories de l'adhésion 20

1.2 Les substrats et la formation de l'interphase métal/adhésif 23

1.2.1 Composition des surfaces métalliques – Généralités 23

1.2.2 Composition de l'alliage de titaneTi_6Al_4V 24

1.2.3 Les traitements de surface 25

1.2.4 Formation de l'interphase métal/adhésif 26

1.3 Les adhésifs aéronautiques 28

1.3.1 Présentation des monomères 28

1.3.2 Réaction époxy/amine et formation du réseau 30

1.3.3 Propriétés du réseau 32

1.3.4 Les adhésifs aéronautiques 34

1.4 Comportement et caractéristique mécanique des assemblages collés 34

1.4.1 Clivage en coin et test DCB 35

1.4.2 Cisaillement simple 36

1.4.3 Essai TAST 37

1.4.4 Test ARCAN modifié 37

1.5 Vers la prédiction de la durée de vie des assemblages collés. 38

2 Le vieillissement humide 39

2.1 Les mécanismes de sorption d'eau 40

2.1.1 Théorie du volume libre 40

2.1.2 Théorie interaction solvant/polymère 41

2.2 Cinétique de diffusion 44

2.2.1 Le modèle de Fick 44

2.2.2 Les modèles non Fickiens 46

2.3 Evolution des propriétés mécaniques 48
2.3.1 Conséquences de l'absorption d'eau 48
2.3.2 Hydrolyse 49
2.3.3 Cas des assemblages collés 50
2.4 Conclusion 51
3 Le vieillissement thermo-oxydant des réseaux époxy/amines aromatiques . 52
3.1 Echelle moléculaire 52
3.1.1 Rôle clé des d'hydroperoxydes 52
3.1.2 Les produits stables d'oxydation 53
3.1.3 Influence de la stœchiométrie et du taux de réticulation 56
3.1.4 Conclusion 58
3.2 Echelle macromoléculaire 58
3.2.1 La perte de masse 58
3.2.2 Modification des propriétés viscoélastiques 59
3.3 Echelle macroscopique 60
3.3.1 Oxydation contrôlée par la diffusion d'oxygène 60
3.3.2 Modifications des propriétés mécaniques 62
3.3.3 Fissuration 62
3.4 Mise en place de la modélisation de la durée de vie 63
3.5 Couplage entre les vieillissements thermique et humide 66
4 Conclusions et stratégie d'étude 67
Références 69

1 Les assemblages collés structuraux à base d'adhésif époxy

L'aube FAN est constituée de deux substrats : un composite tissé 3D et un alliage titane (Ti_6Al_4V) reliés par l'intermédiaire d'un adhésif à base d'époxy/amine (Figure 1:1). La résistance finale de l'assemblage va dépendre des substrats, de l'adhésif ainsi que des interphases formées (Ti_6Al_4V/Adhésif et Composite/Adhésif). La durée de vie globale sera ainsi contrôlée par l'élément le plus faible.

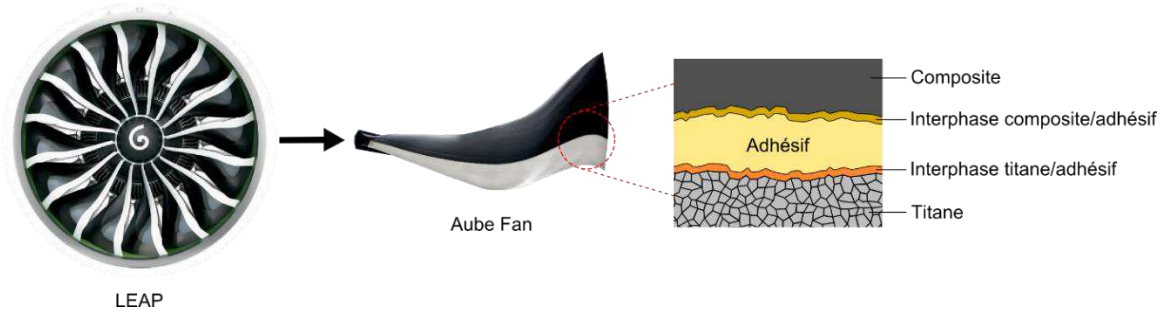


Figure 1:1 : Composition de l'aube FAN.

Dans cette première partie, nous allons nous intéresser à l'étude des différents substrats et interphases et identifier quelles sont les particularités et les points faibles potentiels de l'assemblage.

1.1 La formation de l'assemblage collé : Les théories de l'adhésion

Rappelons que l'adhésion est définie rigoureusement comme l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lorsqu'on l'on met en contact intime deux matériaux. La force ou l'énergie nécessaire pour séparer ces deux substrats est définie comme l'adhérence. Cette dernière a reçu diverses explications développées ci-dessous :

L'ancrage mécanique

La première théorie de l'adhésion a été développée par Mac Bain et Hopkins[1]**.** L'ancrage physique de l'adhésif à l'état liquide ou visqueux a lieu grâce aux aspérités présentes à la surface du substrat solide. La performance de l'ancrage mécanique dépend donc de deux paramètres : la mouillabilité de l'adhésif et la rugosité du substrat. Les traitements de surface permettent d'optimiser la rugosité des surfaces en augmentant la surface de contact et donc l'ancrage de l'adhésif. Cependant, une rugosité trop importante et une mouillabilité de l'adhésif insuffisante entraineront l'emprisonnement de bulles d'air favorisant des zones d'amorces de rupture (Figure 1:2).

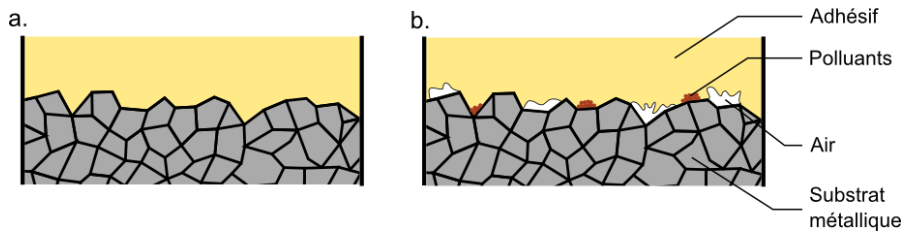


Figure 1:2: Bon (a) ou mauvais (b) ancrage mécanique.

Les théories physiques

- Le modèle thermodynamique

Ce modèle a été introduit par Sharpe et Schonhorn[2]. Ils expliquent que l'adhésion est également obtenue grâce à des interactions à courte distance (forces intermoléculaires de type Van der Waals), lors de la mise en contact d'un substrat et d'un adhésif (Tableau 1.1). La mouillabilité, c'est-à-dire l'étalement de l'adhésif à la surface du substrat, dépend de ces interactions. L'énergie de ces liaisons intermoléculaires est faible, et décroît rapidement avec la distance interatomique selon une loi en d^{-6}. Ces forces sont additives.

Tableau 1.1: Les différentes liaisons possibles, leur longueur, et leur énergie[3].

Liaisons	Longueur (nm)	Energie (kJ/mol)
Intermoléculaires		
Hydrogène	0,26-0,50	8-42
Van der Waals	0,30-0,50	2-42
Intra-atomiques		
Ionique	0,15-0,24	355-1050
Covalente	0,15-0,24	200-800
Métallique	0,26-0,30	110-350
Hydrogène	0,26-0,50	8-42

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un substrat, une interface se forme et la configuration de la goutte se caractérise par la somme des interactions intermoléculaires mises en jeu. L'énergie du système est minimale lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Le travail d'adhésion total W_a peut être défini à partir de ces différentes interactions faibles.

L'équation d'Young permet de relier les énergies libres de surface du liquide en présence de sa vapeur (γ_{LV}) et du solide en présence de la vapeur (γ_{SV}), l'énergie libre d'interaction solide-liquide (γ_{SL}) et l'angle de contact à l'équilibre thermodynamique θ_e :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times cos\ \theta_e \qquad \text{Équation 1.1}$$

A partir de cette relation, on peut exprimer le travail d'adhésion total et les tensions superficielles précédemment définies :

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$ Équation 1.2

Où W_a représente le travail nécessaire pour séparer les deux phases en contact par unité de surface.

Si on néglige la pression d'étalement π_e (la diminution d'énergie libre de surface du solide consécutive à l'adsorption de vapeur est négligée pour les polymères) et en assimilant γ_{LV} à γ_L (tension superficielle du liquide), on obtient l'équation de Young-Dupré :

$$W_a = \gamma_L \times \left(1 + cos(\theta)\right)$$ Équation 1.3

Le mouillage est d'autant plus grand que l'énergie d'adhésion est élevée (Figure 1:3).

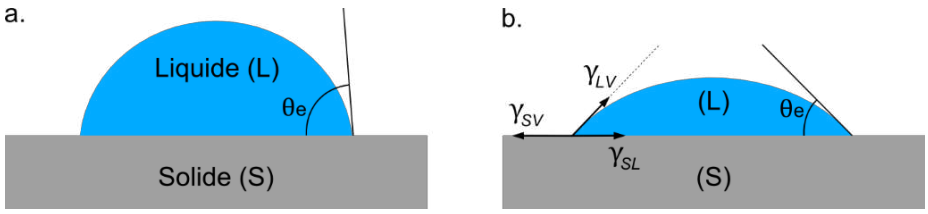


Figure 1:3 : Goutte en surface d'une surface plane dans le cas a) d'une mauvaise mouillabilité b) d'une bonne mouillabilité.

- Le modèle de diffusion/interdiffusion

Ce modèle a tout d'abord été présenté par Voyutskii[4] avant d'être développé par De Gennes[5]. Ils démontrent que lors de la mise en contact de deux polymères, l'auto-adhésion de ces derniers résulte de l'interdiffusion de chaînes polymères par reptation ou diffusion de prépolymères d'une phase dans l'autre. Cette théorie ne s'applique qu'à des polymères compatibles. L'adhésion est contrôlée par la vitesse de diffusion, le temps de contact entre les polymères, la température, la masse moléculaire et la viscosité des macromolécules.

Théorie chimique de l'adhésion

Buchan et Rae[6] considèrent ici que l'adhésion provient de la formation de liaisons chimiques primaires (ioniques, covalentes, métalliques) entre les deux matériaux. Ces liaisons sont plus énergétiques et leur distance d'équilibre plus faible que les liaisons de type Van der Waals favorisant un bon mouillage (Tableau 1.1). Ces liaisons fortes sont certes moins nombreuses que les liaisons de Van der Waals, mais contribuent très significativement à la résistance de l'assemblage.

La formation de liaisons chimiques fortes est un paramètre essentiel afin d'obtenir une interface stable, durable et performante. L'amélioration des propriétés des assemblages nécessite donc une optimisation de la chimie de surface ainsi que de la rugosité des substrats.

1.2 Les substrats et la formation de l'interphase métal/adhésif

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'interphase « Métal/Adhésif », supposée être l'interface la plus critique[7], [8], ce qui a été confirmé dans une étude préliminaire de vieillissement sur des assemblages de cisaillement double « Titane/Adhésif/Composite » interne à Safran.

1.2.1 Composition des surfaces métalliques – Généralités

La surface métallique a des caractéristiques très différentes de celles du métal en volume (Figure 1:4). En effet, la surface présente une structure très hétérogène et non stable étant en constante évolution sous l'effet de l'environnement (variations de l'énergie de surface, présence de contaminations, migrations)[9].

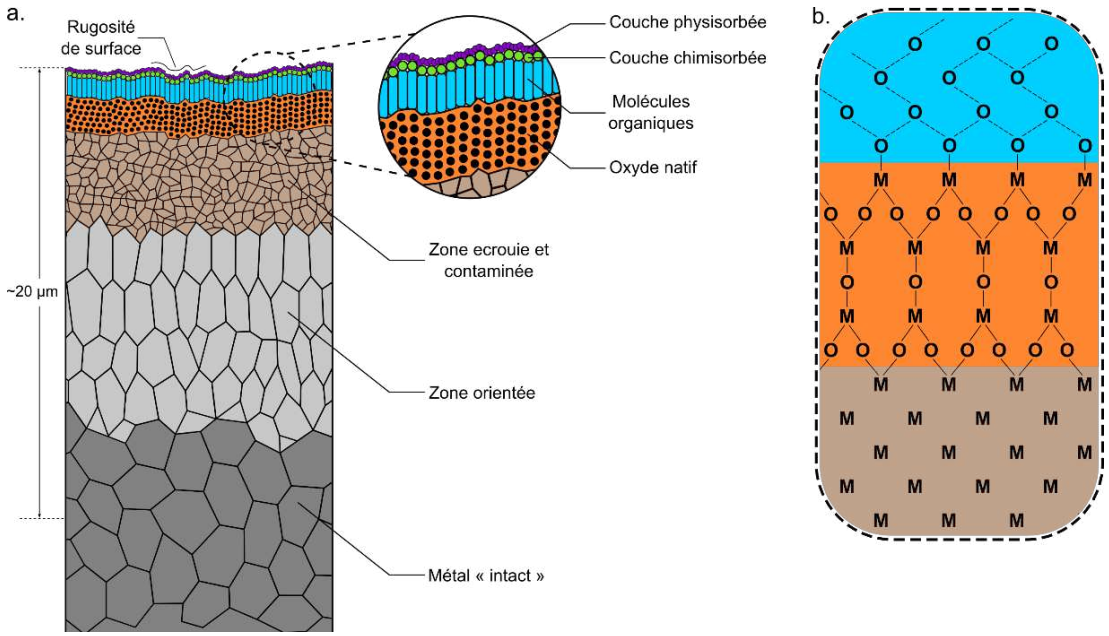


Figure 1:4: a) Composition et microstructure d'une surface métallique b) Composition chimique des couches superficielles.

Dans le cas des métaux, et notamment du titane, la couche superficielle dont l'épaisseur peut atteindre 20 µm est décomposée en plusieurs domaines bien distincts. Premièrement, on trouve du métal intact, puis une zone texturée caractérisée par des modifications structurales (laminage/écrouissage), puis la zone écrouie définie par un grand désordre au niveau des grains et la présence d'impuretés transportée

lors du procédé. Ensuite, on observe une zone oxydée (composée d'oxydes et d'hydroxydes), dont l'épaisseur dépend de la nature du métal ainsi que de sa vitesse d'oxydation. Le mécanisme de formation de ces oxydes sera détaillé un peu plus tard. Finalement, en extrême surface (quelques nanomètres) se trouve la couche contaminée par des molécules physi- et chimisorbées.

1.2.2 Composition de l'alliage de titaneTi_6Al_4V

Le titane pur est associé à des éléments d'alliage afin d'améliorer certaines de ses propriétés. Le Ti_6Al_4V est très utilisé dans l'aéronautique du fait d'un bon rapport résistance/masse volumique ($900 < \sigma_r < 1200\,MPa$ et $\rho \approx 4420\,kg/m^3$)[10], de sa résistance à la corrosion et à la fatigue ($33 < K_{1C} < 110\,MPa.m^{1/2}$) et de la facilité de mise en œuvre. Sa composition chimique normalisée[11] est présentée ci-dessous :

Tableau 1.2 : Composition en pourcentage massique de l'alliage Ti_6Al_4V.

Ti	Al	V	O+2N	N	H	Fe	C	Y	Autres
Base	5.5-6.7	3.5-4.5	<0.25	<0.03	<0.008	<0.3	<0.8	<0.005	<0.40

Le titane existe sous deux formes cristallines, la phase α et la phase β, plus ou moins présentes en fonction de l'histoire thermique et mécanique subie, ainsi que de la présence d'alliage. Le Ti_6Al_4V est également constitué de ces deux phases :

- La phase α de forme hexagonale pseudo-compacte augmente la résistance mécanique et de fluage. Les éléments suivants (Aluminium (Al), Azote (N), Carbone (C), Oxygène (O)) favorisent sa formation.
- La phase β réduit la tendance à la fragilisation, et est favorisée par la présence de Chrome (Cr), Fer (Fe), Silicium (Si), Vanadium (V).

La durabilité d'un assemblage ainsi que ses propriétés d'adhésion sont influencées par l'état de surface de l'alliage et par sa composition[12]. De manière très globale, les facteurs les plus importants sont :

- La rugosité de la couche oxydée[13] : une rugosité de l'ordre du micro et/ou du nanomètre permet d'améliorer l'ancrage mécanique[14]. La phase α semble également être une structure plus poreuse comparée à la phase β, et donc plus apte à assurer un bon collage.
- La chimie de la couche d'oxydes : certains oxydes ne sont pas stables et peuvent évoluer en présence d'oxygène et d'eau[15]. Ces transformations créent à la fois une modification de la tension de surface, mais aussi une variation de volume de la couche d'oxydes ajoutant des contraintes entre la couche oxydes et les adhésifs[16]. Après le traitement de surface TURCO[17], la nouvelle couche d'oxyde est dans un premier temps sous forme amorphe

avant d'évoluer naturellement vers une structure sous forme d'anatase puis de rutile. Les rutiles ont cependant une affinité pour l'eau beaucoup plus marquée.

Afin d'améliorer les performances mécaniques, la reproductibilité et la durabilité des assemblages collés, des préparations de surface sont préconisées.

1.2.3 Les traitements de surface

Ils servent à éliminer les contaminants chimisorbés à la surface, créer des couches d'oxydes plus performantes (chimiquement stables, avec une meilleure mouillabilité), et contrôler la rugosité. Les nombreux traitements de surface qui existent peuvent être classés en deux catégories : mécanique (abrasion, sablage, ultrasons)[14] ou chimique (dégraissage, décapage chimique, électrochimique, plasma, primaire)[18]–[21].

D'après Venables[15], la morphologie de la couche d'oxydes obtenue après les différents traitements de surface se divise en trois catégories :

- Groupe 1 : Pas de présence de micro et/ou de macro-rugosités
- Groupe 2 : Présence de macro-rugosités ($< 1\mu m$) et/ou faible présence de microrugosité
- Groupe 3 : Présence exclusive de microrugosités ($< 0.1\mu m$)

L'anodisation par l'acide chromique (CAA) a très longtemps été le traitement de surface privilégié car il mène à un fort taux de microrugosité (Groupe 3) et donc à des propriétés mécaniques initiales plus performantes des assemblages. Cependant, la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) ne permet plus l'utilisation de cette substance en Europe, car elle est hautement polluante pour l'environnement. Par conséquent, des nouveaux procédés sont développés afin d'assurer une bonne stabilité à long terme des joints collés. L'approche la plus promettante à ce jour est le traitement laser. Cette technique par voie sèche permet une meilleure stabilité de la couche d'oxydes sensible en présence d'humidité et également de limiter l'utilisation de bain chimique. Les caractéristiques de différents traitements de surface sont présentées dans le Tableau 1.3:

Tableau 1.3: Récapitulatif des principales techniques pour les traitements de surface.

<table>
<tr><td>Traitement de surface</td><td>Turco 5578[17]</td><td>CAA[15], [22]</td><td>Plasma[18]</td><td>Laser[23], [24]</td></tr>
<tr><td>Epaisseur de la couche d'oxydes</td><td>$20-30\ nm$</td><td>$40-80\ nm$</td><td>$70-90\ nm$</td><td>$\sim 160\ nm$</td></tr>
<tr><td>Groupe</td><td>II</td><td>III</td><td>III</td><td>III</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Avantages</td><td rowspan="2">Traitement industriel de référence</td><td colspan="3">Oxide poreux avec présence de nano rugosité ($< 100\ nm$)</td></tr>
<tr><td>Excellente durabilité</td><td colspan="2">Voie sèche</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Inconvénients</td><td colspan="2">Voie humide</td><td colspan="2">Difficile à mettre en œuvre pour les pièces avec une géométrie complexe</td></tr>
<tr><td>Durabilité < CAA</td><td>Interdit par la réglementation REACH</td><td>Durabilité < Laser</td><td>En voie de développement</td></tr>
</table>

D'un point de vue industriel (tout au moins chez Safran), les traitements de surface par voie sèche sont pour le moment en voie de développement, les traitements chimiques suivants sont privilégiés dans le cas de l'alliage Ti_6Al_4V:

- Nettoyage par une solution aqueuse basique : Ce dégraissage permet d'éliminer les contaminants macroscopiques tels que les corps gras et les poussières. La solution dissout les couches polluantes grâce aux molécules de tensio-actifs.

- Décapage chimique TURCO : Il permet d'éliminer la couche d'oxydes, polluée ou peu active, qui se trouve à la surface et d'en former une nouvelle avec des propriétés spécifiques à la solution utilisée. L'épaisseur de cette couche d'oxydes et sa rugosité dépendent des conditions de décapage[18].

- Dépôt d'un primaire : Ce sont en général des organo-silanes. Ils permettent de protéger la couche d'oxydes jusqu'à 6 mois de stockage, et de renforcer les liaisons interfaciales en créant des liaisons fortes entre la couche d'oxydes et l'adhésif[25].

1.2.4 Formation de l'interphase métal/adhésif

Une fois le traitement de surface réalisé, il est nécessaire de comprendre comment se forme l'interface métal/adhésif. Notons que les adhésifs utilisés dans ce cadre sont à base d'époxy/amine dont les caractéristiques seront détaillées plus tard.

Comme décrit dans la Figure 1:4, la couche d'oxydes présente à la surface de notre métal réagit avec l'humidité. Les molécules d'eau réagissent avec les oxydes pour former des groupes hydroxydes. Cette surface fortement polarisée peut interagir avec les groupements polaires de l'époxy/amine par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes[9].

Adsorption de l'amine

Certaines études montrent que les durcisseurs amines sont chimiquement adsorbés par les oxydes présents sur les surfaces métalliques, et forment des chélates ou des complexes organométalliques[26]. Cette réaction entre la couche d'oxydes et l'amine crée un écart à la stœchiométrie (excès d'époxydes) au niveau de l'interphase métal/adhésif susceptible de modifier la température de transition vitreuse. L'épaisseur du gradient de propriétés entre l'interface et le cœur du matériau dépend de la nature du métal et des monomères époxy/amine[27].

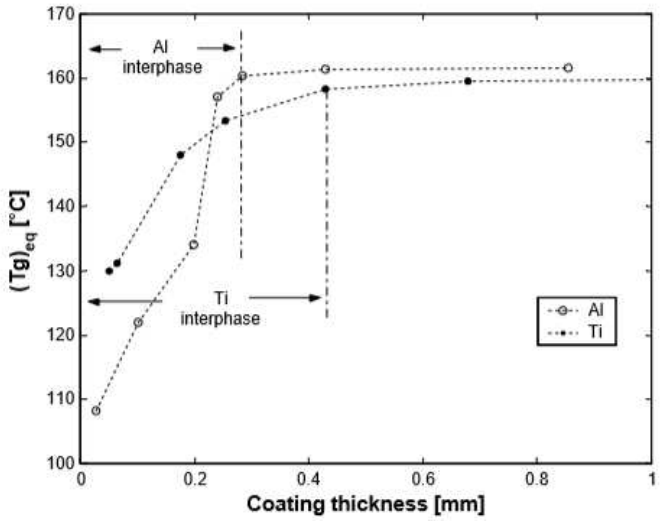


Figure 1:5 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la distance du métal pour Aluminium et le Titane[27].

La formation de l'interphase métal/adhésif est donc un phénomène complexe, puisqu'elle dépend de la nature des substrats, de la chimie de surface, mais également de la nature et de la viscosité de l'adhésif. Les épaisseurs des interphases sont par conséquent très variables. La chimisorption et la diffusion des amines à l'interphase peuvent fortement influencer les propriétés adhésives par création d'un gradient de propriétés, dont l'épaisseur peut atteindre 400 µm au contact du titane. Cette épaisseur, non négligeable par rapport à celle du joint de colle, peut conduire à un fort défaut d'amines dans tout l'adhésif, ce qui nous conduira à estimer l'impact du phénomène *via* l'étude de systèmes non-stœchiométriques avec un excès d'époxydes.

Adsorption de l'époxy

Différents réactions entre les groupements époxydes et les couches d'oxydes ont été proposés[9]. En effet, le groupement fonctionnel époxyde permet la formation d'une liaison chimique (par ouverture de cycle) ou d'une liaison hydrogène avec le métal[3]. Ces interactions sont illustrées dans le cas du primaire *via* la Figure 1:6. Cependant, nous pouvons noter que selon Bentadjine et al[28], ces groupements ne se chimisorbent pas sur la surface du titane.

Les agents de couplage - Les silanes

L'application d'un primaire sur les surfaces métalliques traitées est fortement recommandée[25], [29]. En effet, le rôle du primaire est de renforcer les interactions fortes (liaisons covalentes et hydrogènes) entre l'adhésif et la surface métallique, mais également de protéger la surface de divers contaminants avant collage (solvants, poussières …). Les molécules du primaire, souvent de type silane, sont chimisorbées à la surface du métal (Figure 1:6) où la formation de liaisons covalentes ou hydrogènes est favorisée en fonction des conditions de mise en œuvre. Les groupements époxydes du primaire réagissent ensuite avec les fonctions amines du durcisseur. Le renforcement de l'interface entre l'adhésif et le métal par application du primaire permet d'améliorer la durabilité de l'assemblage, en privilégiant des ruptures cohésives.

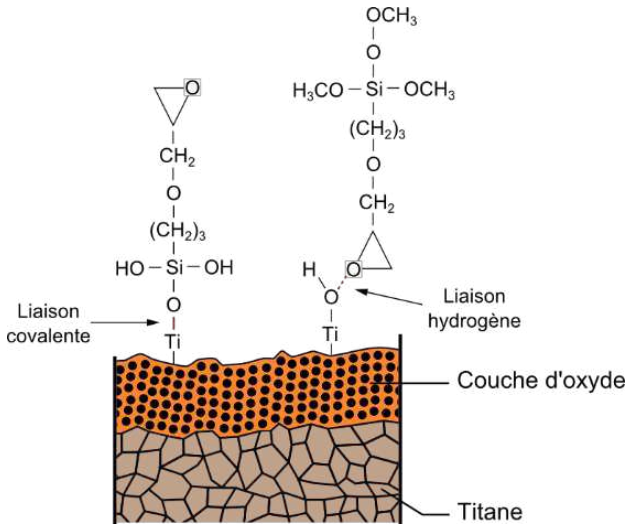


Figure 1:6: Chimisorption du primaire à la surface de l'oxyde soit par liaisons covalentes ou liaisons hydrogènes.

1.3 Les adhésifs aéronautiques

1.3.1 Présentation des monomères

Très utilisées dans de nombreux secteurs industriels exigeants du point de vue de la durabilité, les résines époxys ont été très largement étudiées sous l'angle de l'élaboration[30], [31], des propriétés[32]–[35], et du vieillissement[36]–[39]. Rappelons que ces résines appartiennent à la famille des thermodurcissables, où un réseau macromoléculaire tridimensionnel est formé à l'issue de réactions irréversibles. Les caractéristiques de ce dernier dépendent notamment du choix des prépolymères époxy, ainsi que de la nature du durcisseur (amine, anhydride)[40], [41].

Dans le cas des assemblages collés tels que l'aube FAN, le choix des monomères est cependant limité puisque l'adhésif doit répondre à un cahier des charges strict, dont des propriétés thermomécaniques

« haute température » (>150°C). Ces caractéristiques peuvent être atteintes grâce à l'emploi des monomères présentés ci-dessous[42], [43] :

Les prépolymères époxy

Le monomère le plus utilisé est le diglycidyléther de bisphenol A (DGEBA) issu de la réaction de condensation entre des prépolymères de bisphénol A et de l'épichlorhydrine (Figure 1:7).

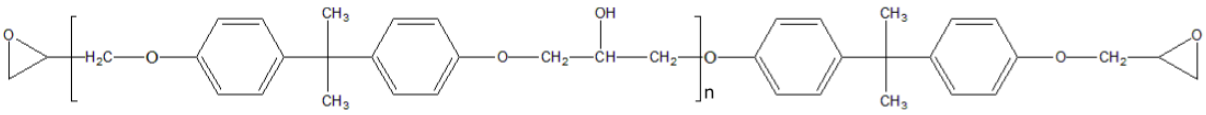


Figure 1:7. Structure chimique du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA).

En fonction de la masse moléculaire du prépolymère (nombre de répétitions *n* du motif entre crochets), sa viscosité sera modifiée. En effet, à température ambiante, le prépolymère peut se trouver sous trois formes : liquide ($0 < n < 1$), visqueuse ($1 < n < 1{,}5$) et solide ($n > 1{,}5$). Le degré de polymérisation (n) influence en outre fortement la densité de réticulation et par conséquent les propriétés finales du réseau.

Le N,N,N,N'tétraglycidyl-4,4'-méthylènedianiline (couramment appelé TGMDA ou TGDDM) est issue de la réaction entre des dérivés N-glycidylés et l'épichlorydrine (Figure 1:8). Sa tétrafonctionnalité permet d'obtenir une densité de réticulation très élevée augmentant considérablement la température de transition vitreuse (T_g)[44], [45].

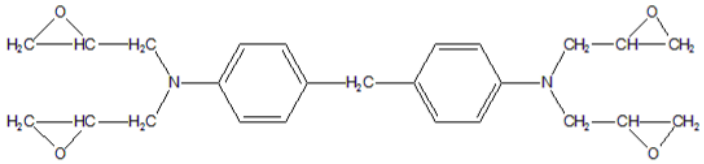


Figure 1:8. Structure chimique du tétraglycidyl-4,4'-méthylènedianiline (TGMDA).

Le durcisseur

Les durcisseurs amines sont souvent utilisés dans les assemblages collés, car ils présentent une forte adhésion sur les surfaces métalliques et composites[46]. Le choix du durcisseur se fait en fonction des conditions de mise en œuvre et des propriétés souhaitées car il détermine la densité de réticulation, la vitesse de réaction[47] et la température de transition vitreuse T_g. En outre, il influence fortement la résistance au vieillissement[48], [49]. Le durcisseur diamine DDS, dont la structure est illustrée dans la Figure 1:9 est un excellent candidat pour répondre aux cahier des charges .

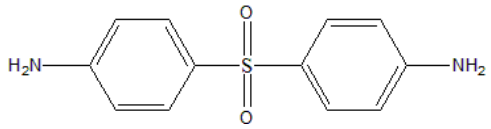


Figure 1:9 : Structure chimique de la diamine 4-4'Diaminodiphénylsulfone (DDS).

1.3.2 Réaction époxy/amine et formation du réseau

Les réactions époxy/amine

La formation du réseau tridimensionnel se fait en plusieurs étapes décrites ci-dessous[50] :

La réaction entre une amine primaire et une fonction époxyde (Figure 1:10) conduit à la formation d'une amine secondaire (avec une constante de vitesse k_1).

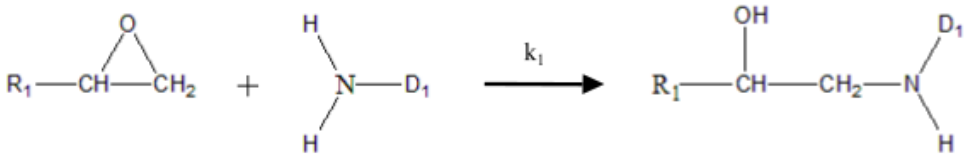


Figure 1:10: Réaction entre une amine primaire et une fonction époxyde.

Cette étape se poursuit par la réaction où l'amine secondaire réagit avec une nouvelle fonction époxyde (Figure 1:11) donnant lieu à la formation d'une amine tertiaire formant un nœud de réticulation trifonctionnel (constante de vitesse k_2).

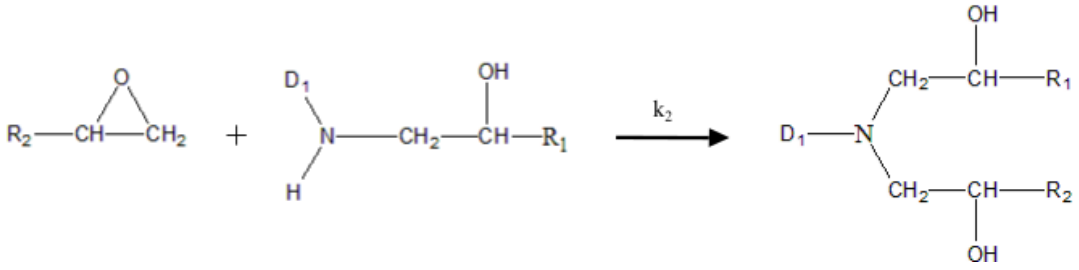


Figure 1:11: Réaction entre une amine secondaire et une fonction époxyde.

D'après Grillet et al[47], le ratio entre la réaction k_1/k_2 est de l'ordre de 0,8-0,9 dans les réseaux époxy/DDS, les amines secondaires étant moins réactives que les amines primaires. L'apparition des groupements hydroxyles lors des réactions joue un rôle autocatalytique à basse température ($> 100°C$) en déstabilisant le cycle époxyde par formation d'un complexe époxyde-hydroxyle[41],[42]. L'ouverture de ce cycle peut également être favorisée par l'ajout de catalyseurs externes tels que les phénols[52].

La réaction de réticulation entre un prépolymère époxy et un durcisseur amine peut être caractérisée par le ratio amine/époxy noté R :

$$R = \frac{f_a \times (nombre\ chaines\ amine)}{f_e \times (nombre\ chaines\ époxy)} \qquad \text{Équation 1.4}$$

Avec f_a la fonctionnalité de l'amine, et f_e la fonctionnalité des prépolymères époxy (égale à 2 pour DGEBA et 4 pour TGMDA).

Les réactions secondaires

En fonction de la nature du durcisseur, de la stœchiométrie et des températures de mise en œuvre, la formation de réactions secondaires (homopolymérisation et éthérification (Figure 1:12)) est plus ou moins présente[53]–[58].

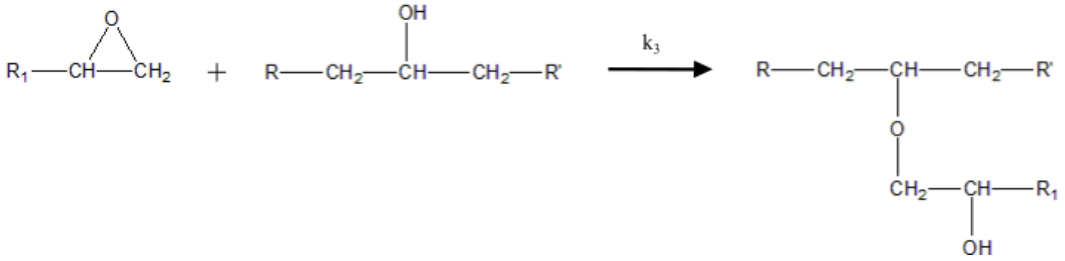


Figure 1:12: Réaction d'éthérification entre une fonction époxy et une fonction hydroxyle.

Premièrement, la réactivité des amines est un critère important sur la formation du réseau. Les amines aromatiques sont en général moins réactives que les amines aliphatiques à cause de l'encombrement stérique autour du groupe réactif. De plus, la faible réactivité des amines primaires de la DDS a été mise en évidence par rapport à d'autres amines aromatiques similaires telles que la DDM. En effet, la forte attraction des électrons par le groupement sulfone diminue fortement la basicité des amines et par conséquent leur réactivité[47]. Cet effet est amplifié sur la 4'4-DDS, comparée à 3,3'-DDS car le transfert d'électron entre l'amine et le groupement sulfone est facilité en position para sur le cycle aromatique.

Les études menées par Riccardi et Williams[56] ont montré que les réactions d'éthérification (Figure 1:12) sur un réseau TGMDA/DDS deviennent significatives lorsque la température de mise en œuvre est supérieure à 150°C. Galy et al[59] observent également ce phénomène lorsque le taux d'avancement excède $\alpha = 0{,}6$ dans le système DGEBA/DDS. Ces réactions sont visibles lorsque les cycles époxydes sont en excès ou avec les amines aromatiques et peuvent constituer jusqu'à 15% du réseau. Les principales conséquences sont une altération de la température de transition vitreuse, ainsi qu'une constitution chimique finale non contrôlée.

Dans la majorité des cas, ces réactions secondaires sont négligées car il semble que l'on ait $k_1 > k_2 \gg k_3$. Cependant, dans le cas des réseaux aromatiques tels que ceux étudiés ici, une attention particulière doit être portée sur les températures de mises en œuvre, car k_2 et k_3 peuvent devenir du même ordre de grandeur[56], [59].

Gélification

Des dosages en moyen infrarouge (MIR) ou analyse calorimétrique différentielle (DSC) permettent de remonter à la quantité de monomères non réagis. La structure du réseau en cours de formation est, elle, donnée par l'évolution de trois fractions de chaînes : la fraction soluble qui ne participe pas au réseau, la fraction des chaines pendantes reliées par une seule de ses extrémités au réseau, et la fraction de chaines élastiquement actives (toutes les extrémités participent au réseau).

La gélification est caractérisée par l'augmentation brutale de la masse molaire et de la viscosité avec l'apparition de chaînes élastiquement actives (fraction insoluble). Le degré d'avancement correspondant est défini par le point de gel (x_g) :

$$x_g{}^2 = \frac{1}{(f_a - 1) \times (f_e - 1)} \qquad \text{Équation 1.5}$$

Où f_a et f_e sont respectivement la fonctionnalité du durcisseur amine et du prépolymère époxy définies plus haut.

Vitrification

La vitrification correspond au passage d'un réseau à l'état caoutchoutique vers l'état vitreux. A cet instant, la température de transition vitreuse (T_g) du réseau avoisine la température de réticulation isotherme[60], [61]. Les réactions de réticulation sont alors contrôlées par la diffusion des espèces réactives car la mobilité moléculaire est fortement impactée.

1.3.3 Propriétés du réseau

Des analyses mécaniques dynamiques (DMA) révèlent l'existence de mouvements moléculaires caractéristiques du réseau conduisant aux transitions suivantes :

- La transition γ, visible à basse température entre -140°C et -100°C, correspond à des mouvements de rotation de groupements méthylènes adjacents présents dans les chaînes aliphatiques du durcisseur ou de l'époxy[62].
- La transition β apparait entre -70°C et -40°C. Elle est associée aux mouvements locaux de chaînes flexibles, notamment le mouvement de vilebrequin du OH dans la partie $-CH_2-$

$CH(OH) - CH_2 - O -$ du réseau[63]. L'amplitude de cette transition augmente donc avec le degré de réticulation puisque ce groupement se forme à la suite de la réaction entre un époxyde et une amine[64].

- La transition ω, qui apparait entre 50°C et 150°C, elle correspondrait soit aux mouvements des segments libres qui n'ont pas réagi lors de la réticulation tels que les cycles époxydes, soit à une structure inhomogène du réseau réticulé, soit à la présence d'eau qui plastifierait une partie du réseau[65]. D'autres auteurs émettent l'hypothèse d'une influence des mouvements des noyaux aromatiques[66].
- La transition α (ou transition vitreuse T_g) correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Elle est attribuée à la relaxation totale des chaînes du réseau, et plus précisément aux mouvements entre les nœuds de réticulation[41]. Plus ces chaînes sont longues et mobiles, plus la T_g sera faible[67].

Au cours de la réaction de réticulation, la température de transition vitreuse du mélange réactif peut être estimée par l'équation de Di Benedetto modifiée par Pascault[68] :

$$T_g(x) = T_{g_0} + \frac{\lambda x (T_{g\infty} - T_{g_0})}{1 - x(1-\lambda)} \qquad \text{Équation 1.6}$$

Où T_{g_0} correspond à la température de transition vitreuse à l'état initial, $T_{g\infty}$ à l'état infini, et λ est défini comme le rapport des capacités calorifiques pour le mélange réactif de départ et le réseau totalement réticulé avec $\lambda = \Delta C_{p_0} / \Delta C_{p_\infty}$.

L'équation de DiMarzio[69] permet de relier la valeur de la température de transition vitreuse aux caractéristiques d'un réseau amorphe totalement réticulé :

$$T_{g\infty} = \frac{T_{gl}}{1 - (K_{DM} \times F \times n)} \qquad \text{Équation 1.7}$$

Avec T_{gl} la température de transition vitreuse du copolymère linéaire virtuel, K_{DM} la constante de DiMarzio égale à 3 dans le cas des systèmes époxy/amine, n la densité de réticulation, qui dépend du ratio époxy/amine et du cycle de réticulation et F (g/mol) le paramètre de flexibilité des chaînes. Bellenger et al[45] ont proposé une méthode d'estimation de ces grandeurs.

Les réseaux époxy/amine étudiés ici vont conduire à des réseaux fortement réticulés avec de faibles masses moléculaires entre les nœuds de réticulation et des groupements chimiques rigides, notamment les noyaux aromatiques, entrainant une T_g élevée[70].

1.3.4 Les adhésifs aéronautiques

Nous pouvons noter que les adhésifs destinés à l'aéronautique sont des formulations complexes et se distinguent par les faits suivants :

- Ecart à la stœchiométrie : Les adhésifs sont souvent basés sur un mélange de plusieurs prépolymères époxydes afin d'obtenir le meilleur compromis entre des propriétés thermomécaniques élevées et une viscosité adéquate pour une mise en œuvre aisée. Un excès d'époxydes permet également une amélioration des propriétés à l'impact, point faible des résines époxy[71]. De manière globale, une augmentation de la flexibilité des chaînes ou de la masse entre nœuds de réticulation permet une amélioration de la ténacité[59].

- Divers additifs peuvent être introduits dans la formulation des adhésifs selon les propriétés souhaitées[72]. La ténacité peut être améliorée par l'ajout de thermoplastiques tels que le polyéthersulfone (PES)[73], le polyétherimide (PEI)[74], d'élastomères tels que les copolymères « carboxy-terminated butadiene-acrylonitrile » (CTBN)[75], ou encore des flexibilisants (ces derniers permettant en outre une diminution de la viscosité)[76], [77].

1.4 Comportement et caractéristique mécanique des assemblages collés

Le comportement mécanique des assemblages collés est caractérisé par des essais destructifs permettant d'estimer l'adhérence, c'est-à-dire la résistance à la rupture sous une sollicitation. Cette valeur est influencée par de nombreux paramètres tels que la température, la vitesse de sollicitation, le mode de rupture, la géométrie de l'assemblage, les propriétés des substrats, les traitements de surface, les conditions de mise en œuvre, et le vieillissement de l'assemblage.

La détermination de l'adhérence se fait par deux approches :

- L'étude de la propagation de fissures : une fissure est générée (avec un déplacement ou une force imposée) sollicitant l'assemblage dans cette zone précise. La variation de la longueur et de la vitesse de propagation au cours du temps caractérisent alors le taux critique de restitution d'énergie G_c.
- L'étude de la capacité : l'assemblage est sollicité dans son ensemble jusqu'à rupture, ce qui nous renseigne principalement sur l'endommagement de l'assemblage (contrainte et déformation à rupture, module de cisaillement).

Dans un assemblage, les fissures peuvent se propager selon 3 modes de sollicitation (Figure 1:13) : le clivage (mode I : contraintes perpendiculaires au front de fissure et à l'interface), le cisaillement

longitudinal (mode II : contraintes perpendiculaires au front de fissure et parallèle à l'interface) et le cisaillement transversal (mode III : contraintes parallèles au front de fissure et à l'interface).

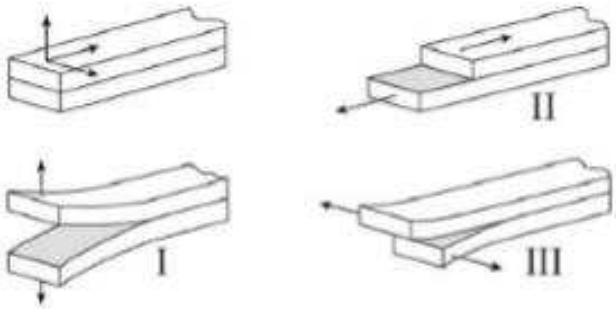


Figure 1:13: Représentation des différents modes de rupture[78].

Les mécanismes de rupture se divisent également en plusieurs catégories (Figure 1:14) :

- Rupture adhésive : la fissure se propage au niveau de l'interface substrat/adhésif.
- Rupture cohésive : la fissure est pilotée par la cohésion de l'adhésif, dans le cas où l'interface substrat/adhésif est forte. Notons que la rupture peut aussi se faire dans un des substrats (composite ou titane) dans le cas de figure où le collage serait le point fort de l'assemblage.
- Rupture mixte : la fissure se propage à la fois au niveau de l'adhésif et au niveau de l'interface substrat/adhésif.

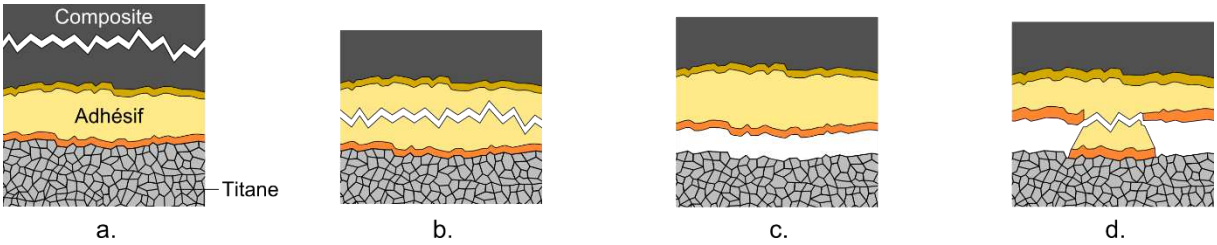


Figure 1:14 : a) Rupture cohésive du substrat (ici le composite) b) Rupture cohésive dans l'adhésif c) Rupture adhésive (ex : Titane/Adhésif) d) Rupture mixte.

1.4.1 Clivage en coin et test DCB

Le test de clivage en coin (ou « Boeing test ») est très utilisé lors de tests de durabilité, notamment pour discriminer l'effet des différents traitements de surface sur la résistance interfaciale[79]–[81]. L'adhésif est placé entre deux lames de substrats de rigidité identique, et la vitesse de propagation d'une fissure est suivie après sa formation par un déplacement imposé.

Une sollicitation en clivage est exercée à l'aide d'un coin introduit dans l'assemblage (Figure 1:15).

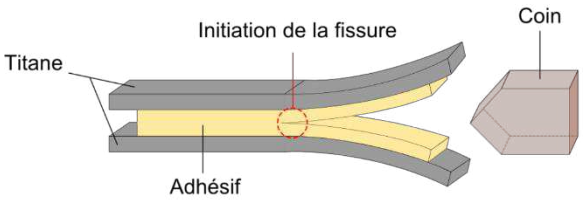


Figure 1:15 : Schéma d'une éprouvette de clivage en coin.

En s'appuyant sur la théorie des poutres (la raideur de l'adhésif est négligée et le déplacement imposé aux substrats lors de l'essai est équivalent à la flèche maximale d'une poutre encastrée soumise à une sollicitation de flexion simple), le taux de restitution d'énergie s'écrit :

$$W = \frac{3E \times h^2 \times e^3}{16 \times a^4}$$ Équation 1.8

E est le module d'Young du substrat, h l'épaisseur du coin, e l'épaisseur de la poutre et a la longueur de fissure. La fissure s'arrête lorsque l'équilibre est atteint entre la déformation des poutres et la résistance de l'adhésif.

Contrairement au clivage en coin le test DCB impose une force. Par conséquent, la propagation de la fissure dépend de la force imposée et du vieillissement subie par l'éprouvette. Cet essai permet de déterminer le taux de restitution de l'énergie critique en mode I (G_{Ic}).

1.4.2 Cisaillement simple

Le test de cisaillement plan simple recouvrement est un test simple et rapide très utilisé dans l'industrie. Il permet d'accéder à la contrainte et déformation à la rupture mais également au module de cisaillement. Il provoque cependant des déformations importantes du substrat (flexion) rendant l'analyse mécanique complexe. La déformation dépend de la nature des substrats, des longueurs de recouvrement et des épaisseurs de l'adhésif. Les concentrations de contraintes de cisaillement sont très importantes sur les bords des joints. Pour limiter les effets de bord, des joints sont souvent conçus avec des débordements à 45° (Figure 1:16).

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$ Équation 1.9

Ou F est la force mesurée pendant l'essai (Newton), σ la contrainte à rupture (MPa), S_0 la surface de collage (mm^2).

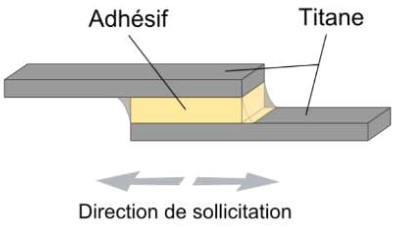


Figure 1:16: Schéma d'une éprouvette de cisaillement simple.

1.4.3 Essai TAST

L'essai TAST (ASTM D5656) fait référence à une modification de la géométrie des substrats utilisés dans l'essai de cisaillement simple. L'utilisation de substrats épais apporte une rigidité supérieure à l'éprouvette, ce qui permet de diminuer les concentrations de contraintes sur les bords des joints. Cependant, certains phénomènes de pelage persistent ce qui ne permet pas d'obtenir un chargement uni-axial.

1.4.4 Test ARCAN modifié

Le comportement mécanique des assemblages collés sous sollicitations bi-axiales (traction compression/cisaillement) peut être analysé par le test ARCAN. Cet essai est réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental composé de deux demi-disques en acier à haute résistance réunis par une éprouvette collée parallélépipédique. Les disques sont percés ce qui permet de définir l'angle de sollicitation. L'avantage majeur de ce test est que la distribution de la contrainte dans l'éprouvette lors de l'éprouvette est quasi-homogène suivant plusieurs directions de chargement. Cependant, ces essais présentent deux inconvénients majeurs : la phase de collage et la mise en place de l'éprouvette dans la machine d'essai sont très compliquées à mettre en œuvre.

Ces tests mécaniques donnent accès à des grandeurs complémentaires : les tests de cisaillement simple, TAST et Arcan modifié sollicitent l'ensemble du joint de colle jusqu'à sa rupture à l'inverse du clivage en coin où l'interface Titane/Adhésif est davantage sollicitée. Les principales caractéristiques de ces essais sont résumées dans le Tableau 1.4:

Tableau 1.4: Caractéristiques des tests mécaniques présentés.

	Paramètres mesurés (*)	Avantages	Inconvénients
Clivage en coin (Mode I)	G_{IC}, a	Résistance interfaciale Faciès de rupture non déformé	Non adapté aux ruptures cohésives
Test DCB (Mode I, force imposée)	G (Résistances à l'amorçage et à rupture)	Faciès de rupture non déformé	Mise en œuvre difficile
Cisaillement simple (Mode II)	σ, ε	Mesures comparatives Facile à mettre en œuvre	Déformation du substrat Effets de bords Analyse mécanique complexe
TAST (Mode II)		Contraintes de pelage diminuées	
Arcan modifié (Sollicitations mixtes)		Contrainte homogène dans le joint lors de l'essai Sollicitation multiaxiale	Mise en œuvre difficile

(*) avec ε l'allongement à la rupture, et G_{1c} le taux critique de restitution d'énergie.

L'étude de la durabilité doit permettre de s'assurer que la tenue mécanique de l'assemblage est maintenue en service à long terme. La prédiction de la durée de vie se base en général sur l'évolution d'une propriété mécanique (allongement à la rupture, contrainte à la rupture…) au cours du temps. Lorsque cette dernière dépasse un seuil critique, les assemblages collés présentent des risques imminents de défaillance. Même si les tests mécaniques permettent de quantifier la perte de tenue mécanique de l'aube Fan, ils ne permettent ni de comprendre les mécanismes de dégradation mis en jeu ni de prédire la durée de vie de manière fiable. Nous insistons en outre sur le fait que, même s'ils ne sont pas jugés « représentatifs » en termes de chargement mécanique, les tests retenus dans cette étude nous permettront au moins de mettre en évidence les phénomènes d'altération responsables de la ruine des assemblages collés. Nous allons donc nous intéresser aux principales méthodes utilisées pour la prédiction de la durée de vie qui vont être présentées dans la partie suivante.

1.5 Vers la prédiction de la durée de vie des assemblages collés.

Lors de la mise en service de l'aube pour une trentaine d'années, toute rupture de l'assemblage doit être anticipée. Une des méthodes utilisées pour prédire la durée de vie des matériaux est basée sur une approche empirique selon laquelle le temps pour atteindre un critère de fin de vie (t_f) obéit à loi d'Arrhenius[82] :

$$t_F(T) = t_{F_0} \times exp\frac{E_a}{RT}$$ Équation 1.10

Avec t_{F_0} le coefficient pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), et T la température en K.

En suivant cette approche, les mécanismes de dégradation n'ont pas nécessairement besoin d'être connus et la durée de vie pourrait être estimée en déterminant les valeurs de t_{F_0} et E_a grâce à des essais de vieillissement accéléré suivis par des essais mécaniques.

Ici, l'utilisation d'une méthode empirique parait inadaptée car la fragilisation du matériau dépend de plusieurs phénomènes bien distincts pilotés par des contraintes mécaniques (fatigues, contraintes) et environnementales (cyclage thermique, présence d'oxygène, humidité). Chacun de ces mécanismes conduit à des évolutions structurales multiples régies par leur propre loi d'Arrhenius et l'origine de la fragilisation ne sera certainement pas contrôlée par les mêmes phénomènes à basse température qu'à hautes températures (>100°C)[83]. De plus, les tests mécaniques seuls ne permettent pas de comprendre les causes des défaillances et d'identifier les mécanismes de dégradation.

Méthode non empirique

Dans notre cas, deux paramètres clés ont été identifiés dans la littérature. Les réseaux époxy/amine sont sensibles à l'humidité mais également à la thermo-oxydation qui peuvent drastiquement altérer leurs propriétés mécaniques. Dans cette étude, nous nous appuierons sur une approche non empirique afin de prédire la durée de vie de notre assemblage, dont les principales étapes sont :

- L'identification du ou des mécanismes de dégradation.
- La mise au point d'un schéma réactionnel associé à un mécanisme chimique.
- La résolution du système différentiel dans les conditions de service, afin de prédire la vitesse d'évolution de la structure à l'échelle moléculaire (i.e. de l'unité structurale)
- L'emploi de relations structure/propriétés permettant d'estimer l'impact des variations à l'échelle microscopique sur les propriétés physiques.
- La détermination d'un critère de fin de vie, dont le dépassement de ce dernier implique des propriétés ne répondant plus aux exigences du cahier des charges.

2 Le vieillissement humide

Un des facteurs limitant l'utilisation des réseaux époxy-amine est la détérioration de leurs propriétés thermomécaniques en présence d'humidité[84]–[86]. Dans cette partie, nous discutons des principaux

mécanismes d'absorption d'eau, des modèles permettant de prédire la cinétique d'absorption d'eau, et des conséquences sur la tenue générale des assemblages.

2.1 Les mécanismes de sorption d'eau

La sensibilité des polymères à l'eau est expliquée par deux approches dans la littérature : la théorie du volume libre et la théorie des interactions polaires. Ces deux théories, souvent opposées par les auteurs, sont en réalité complémentaires.

2.1.1 Théorie du volume libre

D'après cette théorie, la quantité d'eau absorbée à l'équilibre par un polymère dépend de l'espace disponible entre ces chaînes (microvides, défauts morphologiques). Le transport des molécules d'eau se fait alors sans interaction chimique. Les nombreux arguments en faveur de cette théorie sont discutés ci-dessous :

- L'effet des caractéristiques morphologiques

D'après Moy et Karasz[87], la quantité d'eau absorbée dans un réseau TGMDA/DDS est supérieure à la concentration en sites hydrophiles (notamment les hydroxyles). En effet, le taux de réticulation (et par conséquent la concentration en hydroxyles) est accentué en faisant varier la température de l'isotherme de cuisson de 150°C à 190°C. Le réseau réticulé à 150°C absorbe une quantité d'eau plus importante que le réseau réticulé à 190°C. Ils expliquent qu'à haute densité de réticulation, certains sites polaires deviennent inaccessibles à cause d'un fort encombrement stérique. La prise en eau serait donc contrôlée par les caractéristiques morphologiques du réseau (fraction de volume libre) plus que par la concentration en sites polaires. Néanmoins, ils omettent le fait que les caractéristiques de ce réseau peuvent être significativement modifiées par des réactions secondaires lorsque la température de cuisson excède 150°C, et que les deux types de réseaux ne sont peut-être pas chimiquement équivalents.

- L'effet de la structure du durcisseur

Dans leurs travaux, Jackson et al[88] ont comparé la teneur du volume libre dans les réseaux DGEBA/44'DDS et DGEBA/33'DDS à partir de mesures par spectroscopie d'annihilation des positons (PALS). Les deux durcisseurs isomères permettent d'obtenir un réseau avec une polarité identique, mais un volume libre différent. Lorsque le volume libre est plus important (ici, DGEBA/44'DDS), la cinétique de diffusion est plus rapide et la concentration d'eau à l'équilibre augmente.

- L'effet du vieillissement par relaxation structurale

Des variations configurationnelles apparaissent lorsque les polymères sont utilisés en dessous de leur température de transition vitreuse. Les chaines sont alors dans un état métastable et vont se réorganiser

plus ou moins lentement vers un état d'équilibre dépendant de la température. Cette relaxation structurale des chaînes, qui diminue le volume libre, a également une influence sur la quantité d'eau à l'équilibre[89], [90], qui diminue avec la relaxation structurale.

- L'effet de la taille des microcavités et des nanocavités

L'étude de Jackson et al[88] a aussi démontré que la masse d'eau à l'équilibre et la diffusion sont directement associées à la taille des cavités présentes. Ainsi, si le solvant à un diamètre inférieur à celui des cavités, la diffusion sera rapide. Dans le cas contraire, la diffusion sera très retardée car les molécules d'eau pourront difficilement pénétrer dans le réseau. Ce résultat est conforté par Frank et al[91] qui concluent que la diffusion de l'eau est contrôlée par la taille des cavités, et la solubilité de l'eau à l'équilibre par la fraction de volume libre. Dans le cas des réseaux DGEBA/DDS et TGMDA/DDS, la taille des pores est de l'ordre de 0,2 à 0,3 nm, contre 0,09 nm pour une molécule d'eau. En suivant cette logique, le coefficient de diffusion dans ces deux réseaux devrait être identique puisque la taille des pores est bien supérieure à la taille des molécules d'eau. Cependant, ce coefficient diffère même s'il reste du même ordre de grandeur.

- L'effet du taux de réticulation

Les travaux de Damian et al[92] montrent une diminution de la diffusivité de l'eau et une augmentation de la solubilité avec l'augmentation du taux de réticulation. D'après des simulations moléculaires[93], le volume libre augmente avec le taux de conversion, favorisant la formation de microcavités au détriment des nanocavités (nombreuses à faible taux de conversion).

Cependant, Perrin et al[94] ont observé des résultats contradictoires à ceux précédemment exposés où les réseaux époxy/amine aliphatiques totalement réticulés avaient une solubilité ainsi qu'une diffusivité plus grande que les réseaux sous-réticulés (avec un taux de conversion égal à $x = 0{,}9$ et 0,88) mettant en défaut la théorie du volume libre. Zhang et al[90] ont comparé la diffusion de l'eau et du toluène dans un même réseau époxy. La solubilité du toluène est jusqu'à deux fois plus importante que l'eau, suggérant une meilleure affinité du polymère pour ce solvant. Les interactions chimiques de l'eau avec les chaines du polymère jouent donc également un rôle dans la cinétique de diffusion et la solubilité.

2.1.2 Théorie interaction solvant/polymère

L'approche interactionnelle suppose que les molécules d'eau peuvent se fixer aux chaînes polymères par liaisons hydrogènes par l'intermédiaire de sites polaires[95]–[100]. Dans le cas des réseaux époxy/amine, les principaux sites polaires sont :

- Les groupements hydroxyles formés lors de l'ouverture du cycle époxy par une amine.

- Les fonctions amines, qui peuvent former des liaisons intramoléculaires et intermoléculaires avec les groupements hydroxyles.

La prise en eau à l'équilibre (W_m) peut être estimée par une loi d'additivité des différents groupes polaires[95] :

$$H = \frac{W_m M}{1800} = \sum n_i H_i \qquad \text{Équation 1.11}$$

Où M est la masse moléculaire de l'unité répétitive, H est le nombre de molécules d'eau dans une unité de monomère, H_i est la contribution molaire du groupe i à l'hydrophilie, n_i est le nombre de groupes i dans l'unité monomérique.

Une classification des groupements a été proposée par Bellenger et al[97] suivant leur affinité avec l'eau. A titre d'exemple, les groupements hydrophobes (CH_2, Ph ...) ont une valeur de H_i égale à 0, pour les groupements très polaires (hydroxyles, amines, acides et amides) H_i est compris entre 1 et 2, et pour les groupements moyennement polaires (éthers, cétones et esters) H_i se situe entre 0,1 et 0,3.

La contribution du volume libre et de la polarité du réseau a été étudiée sur des systèmes époxy-amine par mesure PALS[89], [101]. Dans de nombreux cas, la solubilité de l'eau et sa cinétique de diffusion sont principalement contrôlées par la polarité, et la contribution du volume libre reste faible. La Figure 1:17 illustre ce propos : la fraction de volume libre dans les réseaux DGEBA/DDS et DGEBA/DDM est similaire (respectivement 2,16% et 1,98%), mais la solubilité est bien plus élevée avec le durcisseur DDS, qui contient un groupement sulfone très polaire[101].

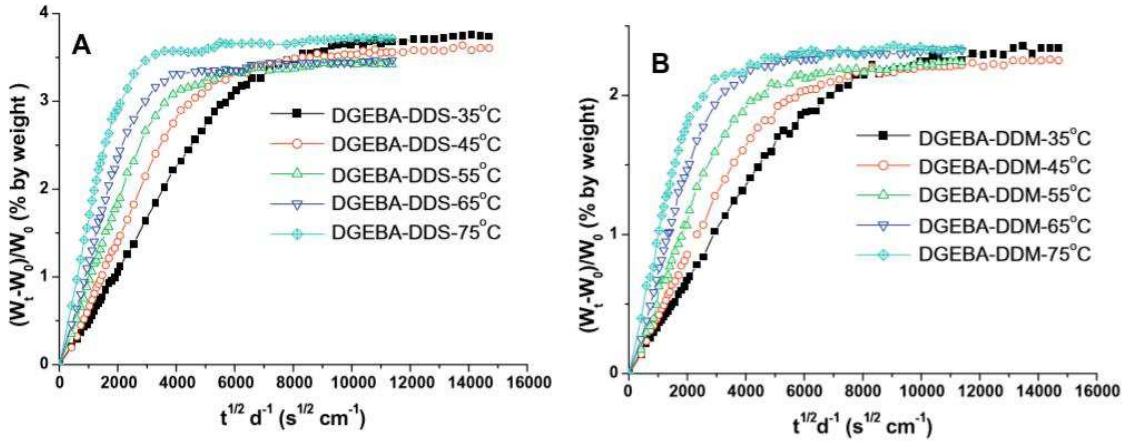


Figure 1:17: Courbes de sorption pour les réseaux DGEBA/DDS et DGEBA/DDM à différentes températures[101].

Différentes études par FTIR[102], [103] et RMN[96], [104] ont permis de montrer que l'eau se trouve sous forme liée ou libre dans un polymère (Figure 1:18). L'eau libre correspond aux molécules d'eau diffusant dans le polymère par l'intermédiaire du volume libre sans interaction avec les chaînes de polymères. Au contraire, l'eau liée interagit avec le polymère par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. Alors que la formation d'une liaison hydrogène simple est de faible énergie (entre 40 et 60 kJ/mol), la formation de liaisons multiples se produit à des temps d'exposition longs et des taux d'humidité élevés.

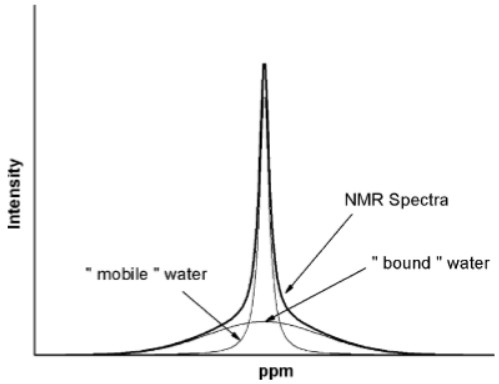


Figure 1:18: Décomposition d'un pic RMN ²H : la base large correspond au signal de l'eau liée, et le pic étroit au signal des molécules d'eau libres[104].

La température a en général peu d'influence sur la concentration d'eau maximale absorbée par un réseau époxy-amine. Cependant, cette dernière dépend du taux d'humidité (HR) et évolue en général de manière linéaire en fonction de l'activité de l'eau suivant la loi de Henry :

$$w_{max} = k \times (HR) \qquad \text{Équation 1.12}$$

Avec w_{max} la concentration à l'équilibre de l'eau, k une constante dépendante de la nature du polymère et de la température.

Pour créer des liaisons multiples, les sites polaires doivent être à la fois en forte concentration mais surtout suffisamment proches[105]. En général, la solubilité de l'eau à l'équilibre augmente de façon pseudo-parabolique avec la concentration en groupements hydroxyles de la résine. Dans le domaine des fortes activités de l'eau, une déviation positive de l'isotherme de sorption (Figure 1:19) est associée à la formation de clusters (c'est-à-dire à des agrégats de molécules d'eau)[106], [107]. Lorsque le taux d'humidité est élevé, ces molécules d'eau ont une affinité plus forte pour elles-mêmes que pour les sites polaires du polymère, et forment des agrégats.

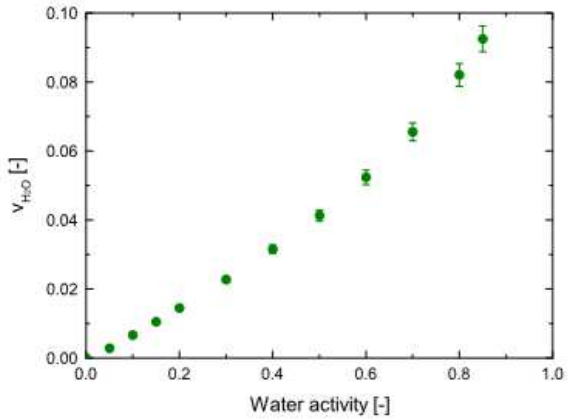


Figure 1:19: Evolution du volume d'eau en fonction de l'activité de l'eau pour le PA66 à 40°C[107].

La présence de ces agrégats d'eau est quantifiée par le modèle de Zimm-Lundberg[108] :

$$f_{ZL} = -(\theta_2) \times \left(\frac{\delta(a/\theta_1)}{\delta a} \right) - 1 \qquad \text{Équation 1.13}$$

Où θ_2 et θ_1 sont respectivement la fraction volumique du polymère et de l'eau absorbée, a est l'activité de l'eau. Si la valeur de $f_{ZL} > -1$ alors la formation de cluster a lieu. La taille moyenne des clusters est définie à partir de l'équation $l = 1 + \theta_1 \times f_{ZL}$.

La taille moyenne des agrégats, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau par agrégat se situe entre 2 et 3 pour de nombreux polymères (polycarbonate, polyamide, polyhydroxyéthylméthacrylate…)[109].

2.2 Cinétique de diffusion

2.2.1 Le modèle de Fick

L'exposition d'un polymère dans un milieu humide peut être décrite en deux grandes étapes. Premièrement, l'eau va se dissoudre instantanément au niveau des couches superficielles du polymère, formant un gradient de concentration au sein de celui-ci. Dans un second temps, la diffusion de l'eau se fait dans la direction du gradient de concentration et à une vitesse proportionnelle à ce dernier. La première loi de Fick permet de décrire ce flux de matière sur une dimension :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \text{Équation 1.14}$$

Où *D* est le coefficient de diffusion de l'espèce mobile, et *c* sa concentration au temps *t* et à la distance *x*.

Cette loi n'est valide que sous certaines conditions. La diffusion des molécules d'eau se fait sans interaction chimique avec les chaînes du polymère. Ensuite, le temps de relaxation du polymère doit être supérieur au temps caractéristique de la diffusion de l'eau[110]. Enfin, le réseau doit être homogène, et le coefficient de diffusion du solvant indépendant de sa concentration.

La résolution de cette équation différentielle est possible en définissant certaines conditions limites[111], notamment pour une plaque mince d'épaisseur *2e* et aux dimensions « infinies » (les dimensions surfaciques sont grandes comparées à l'épaisseur) :

$$\frac{m(t)-m_0}{m_\infty-m_0}=1-\frac{8}{\pi^2}\times\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\times exp\left(-\frac{D\times(2n+1)^2\times\pi^2\times t}{4e^2}\right) \qquad \text{Équation 1.15}$$

Où m_∞ est la concentration d'eau à l'équilibre, m_0 la masse à l'état initial, $m(t)$ la concentration en eau à l'instant *t*, *e* l'épaisseur du matériau, et *n* un nombre entier.

Cette équation admet des solutions approchées qui permettent d'estimer le coefficient de diffusion de l'eau.

- Lorsque le taux d'absorption est faible ($\Delta m_t/\Delta m_\infty < 0{,}6$) :

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_\infty}=\frac{4}{e}\times\sqrt{\frac{D\times t}{\pi}} \qquad \text{Équation 1.16}$$

- Lorsque le taux d'absorption est élevé ($\Delta m_t/\Delta m_\infty > 0{,}6$) :

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_\infty}=1-\frac{8}{\pi^2}\times exp\left(-\frac{D\times\pi^2}{e^2}\times t\right) \qquad \text{Équation 1.17}$$

Une des caractéristiques de la diffusion fickienne est que les cinétiques de prise de masse sont indépendantes de l'épaisseur lorsque l'on trace $\Delta m(t)/\Delta m_\infty$ en fonction de $\sqrt{t}/e$. Dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon n'est pas négligeable comparé aux autres dimensions, le coefficient de diffusion estimé est supérieur au coefficient réel. Dans ces conditions, une correction géométrique a été proposée par Shen et Springer[112] :

$$D_{réel} = \frac{D_{app}}{\left(1 + \frac{e}{L} + \frac{e}{l}\right)^2}$$ Équation 1.18

La diffusion de l'eau au sein d'un polymère est un phénomène thermo-activé obéissant à la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \times exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$ Équation 1.19

Les ordres de grandeur des coefficients de diffusion et les énergies d'activation associées connus[88], [101], [113] pour des systèmes aromatiques sont donnés dans le Tableau 1.5.

Tableau 1.5: Prises en eau, coefficients de diffusion à 75°C et énergies d'activation de diffusion associées[101].

Systèmes	$D\ (cm^2.s^{-1})$	$M_\infty(\%)$	$E_D(kJ.mol^{-1})$
DGEBA-DDS	$3{,}9 \times 10^{-8}$	3,7	~49
DGEBA-DDM	$3{,}5 \times 10^{-8}$	2,3	~49
TGMDA-DDS	$1{,}6 \times 10^{-8}$	6,9	~52
TGMDA-DDM	$1{,}4 \times 10^{-8}$	5,4	~51

Notons que dans le cas des assemblages collés, la diffusion de l'eau ne peut pas être considérée comme unidimensionnelle. Un modèle de Fick modifié a été proposé par Brewis et al[114] afin de considérer une diffusion 2D de l'eau dans les joints adhésifs.

2.2.2 Les modèles non Fickiens

Les diffusions « non Fickiennes » peuvent être observées par exemple lorsque la diffusion d'eau dépend de sa concentration, pour les réseaux époxy-amine non stœchiométriques et des mélanges d'époxy où certaines fonctions ont une affinité particulière avec l'eau. Ces dernières ont été décrites dans la littérature par certains modèles rappelés ci-dessous :

- Le modèle de Carter et Kibler

Dans ce modèle, la première portion de la courbe est décrite par le modèle de Fick où l'augmentation de masse varie linéairement avec la racine carrée du temps. Ensuite, après un premier plateau, on observe ensuite une deuxième reprise en eau puis un nouveau plateau.

Ce modèle dit de Langmuir inclut la présence de molécules d'eau sous deux formes :

- L'eau liée à des groupements polaires par des liaisons hydrogènes, dont la concentration est N.
- L'eau libre de concentration n.

Les molécules d'eau diffusent au sein du polymère avec un coefficient D indépendant de la concentration. Elles ont une probabilité γ par unité de temps (en s^{-1}) de se lier à un site, et respectivement une probabilité β de devenir de nouveau mobiles. Les molécules d'eau peuvent ainsi passer constamment d'un état à un autre suivant l'équation suivante :

$$q = \frac{\partial U}{\partial t} = \gamma C - \beta U \qquad \text{Équation 1.20}$$

Avec q la source de matière associée à la loi de Fick, U la concentration d'eau dans la phase liée, et C la concentration d'eau dans la phase libre.

L'équilibre est atteint lorsque le nombre de molécules d'eau libres n_∞ et liées N_∞ par unité de volume tendent vers des valeurs telles que :

$$\gamma \times n_\infty = \beta \times N_\infty \qquad \text{Équation 1.21}$$

Pour le cas le plus simple de la diffusion unidirectionnelle, l'échange de molécules d'eau à la position x et au temps t s'écrit suivant le système d'équations différentielles couplées ci-dessous :

$$D \times \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} \qquad \text{Équation 1.22}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \qquad \text{Équation 1.23}$$

Pour un film d'épaisseur $2e$ exposé à l'humidité au temps t_0, les conditions limites sont $n_{(x,t_0)} = 0$ et $N\ (x, t_0) = 0$ pour $-e < x < e$ et $n(e,t) = n(-e,t) = n_\infty$.

En supposant que 2γ et 2β sont petits devant $\kappa = \pi^2 D/(2e)^2$, la résolution de ces équations nous conduit aux solutions suivantes :

- Aux temps courts :

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau\,\infty}} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \times \left(\frac{\beta}{\beta + \gamma}\right) \times \sqrt{\kappa t} \qquad \text{Équation 1.24}$$

- Aux temps intermédiaires :

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau\,\infty}} = \left(1 - \frac{\gamma}{\beta + \gamma} \times exp^{(-\beta t)}\right) \qquad \text{Équation 1.25}$$

- « Pseudo-plateau » :

$$\frac{m_{eau}(palier)}{m_{eau\,\infty}} = \frac{\beta}{\beta + \gamma} \qquad \text{Équation 1.26}$$

Joliff et al proposent une méthodologie afin de déterminer les coefficients β, γ et κ à partir des courbes expérimentales[115].

- Le modèle de double sorption

Coniglio et al[116] ont étudié les cinétiques de diffusion d'un adhésif constitué d'un mélange de monomères époxy. Deux régimes de diffusion sont identifiés sur les courbes de sorption, indiquant l'existence de deux mécanismes d'absorption. Bien que la forme des courbes de sorption corresponde à celle décrite par Carter et Kibler, les auteurs adoptent une approche un peu différente basé sur une superposition de deux modèles de Fick, le premier mécanisme correspondant à la diffusion dans le réseau « initial » et le deuxième mécanisme à une diffusion différée aux temps longs représentant le « nouveau réseau » dense formé par la présence de multi liaisons hydrogènes. Notons que dans certains cas, lorsque la T_g du réseau est assez faible, ce deuxième mécanisme peut aussi être influencé par une relaxation du réseau[89].

2.3 Evolution des propriétés mécaniques

La prise d'eau dans les polymères conduit à des changements physico-chimiques qui peuvent être réversibles (plastification, gonflement, chute de T_g et des propriétés mécaniques) et parfois irréversibles (hydrolyse, fissure).

2.3.1 Conséquences de l'absorption d'eau

Plastification

La diffusion des molécules d'eau dans le réseau favorise la rupture de liaisons secondaires (hydrogène, et Van der Waals) assurant la cohésion des chaînes polymères entre elles et donc la rigidité du réseau. Ces associations préférentielles entre les molécules d'eau et les groupes polaires du polymère entraînent une augmentation de la mobilité moléculaire. La conséquence directe de ce phénomène appelé plastification est une diminution de la température de transition vitreuse T_g du seuil de plasticité et du module d'Young [85], [117].

En première approche, l'abaissement de la T_g peut être décrit par le modèle de Gibbs DiMarzio, qui le relie aux températures de transitions vitreuses et aux fractions massiques des composants[88], [94] :

$$\frac{1}{T_{g\,1,2}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} = \frac{1}{T_{g1}} + w_2 \times \left(\frac{1}{T_{g2}} - \frac{1}{T_{g1}}\right) \qquad \text{Équation 1.27}$$

Où T_{g1} et T_{g2} est la température de transition vitreuse du réseau et de l'eau respectivement, w_1 et w_2 le pourcentage massique de ces composants.

Lors du phénomène de plastification, l'amplitude de la relaxation β augmente car les mouvements moléculaires des chaînes polymères sont facilités[94]. Cependant, certains auteurs associent la formation de clusters à la disparition de la relaxation β avant que la concentration maximale en eau ne soit atteinte, les molécules d'eau associées aux hydroxyles par liaisons hydrogènes empêchant le mouvement de vilebrequin du groupement $-CH_2 - CH(OH) - CH_2 - O -$ [118].

Gonflement

L'absorption de l'eau peut engendrer une augmentation du volume liée à la rupture des liaisons intermoléculaires suivie de la formation de nouvelles liaisons avec les sites polaires du polymère. Le gonflement peut créer des contraintes importantes dans les assemblages[119] et n'est pas toujours réversible[120]. Ce phénomène est cependant très faible lorsque la densité de réticulation est élevée et d'autant plus dans le cas des thermodurcissables[121].

2.3.2 Hydrolyse

Dans certains cas, l'absorption d'eau entraîne une dégradation chimique irréversible par coupure de chaînes[100], mis à part dans le cas de durcisseurs portant des fonctions amides[122]. Dans le cas de réseaux époxy/amine aromatiques non oxydés, l'hydrolyse ne peut se faire que sur les groupements époxydes non réagis dans les réseaux, ce qui n'entraine pas de coupure de chaînes[103] (Figure 1:20).

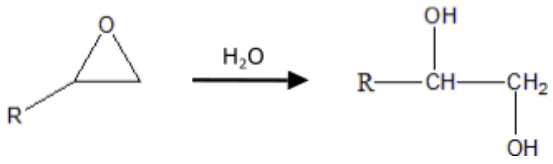


Figure 1:20: Hydrolyse d'un cycle époxyde.

De telles réactions d'hydrolyse peuvent avoir plusieurs conséquences parmi lesquelles :

- Une augmentation de l'hydrophilie

La réaction de l'eau sur un groupement mène à la formation de deux nouveaux groupes polaires (par exemple : un cycle époxyde donne deux alcools, un ester donne un alcool et un acide). Les évolutions structurales peuvent parfois être suivies par FTIR[85].

- Une modification du mécanisme de diffusion

L'augmentation de l'hydrophilie peut donner naissance à un comportement non Fickien, avec un nouveau gain de masse au temps longs[94], [105], [123]–[125]. Dans ces cas-ci, la désorption totale de l'eau n'est jamais atteinte [100].

- Un lessivage partiel des produits d'hydrolyse

Une diminution de la prise en masse peut également être observée la phase d'augmentation, et correspond au lessivage des chaînes hydrolysées[126]. Toutefois, il paraît peu probable dans notre cas sauf à des forts taux d'oxydation où il est possible que certains produits d'oxydation deviennent des fonctions hydrolysables.

2.3.3 Cas des assemblages collés

Nous avons étudié jusqu'à présent les propriétés intrinsèques des réseaux époxy-amine en présence d'humidité. Cependant, dans notre cas, il est important de considérer l'assemblage dans son ensemble. Bien que la cinétique de diffusion dans l'interphase Composite/Adhésif semble être négligeable, cela semble être rarement dans le cas de l'interphase Métal/Adhésif.

Différents mécanismes expliquent les phénomènes d'endommagement des interphases métal/adhésif. Ils sont décrits succinctement ci-dessous et illustrés par la Figure 1:21 :

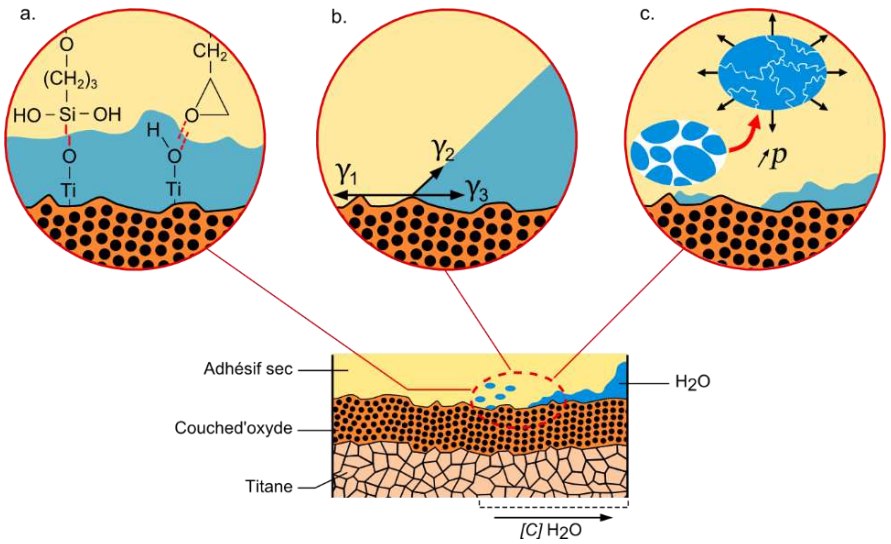


Figure 1:21: Mécanismes d'endommagement des interfaces Métal/Adhésif : a) Dégradation chimique b) Diffusion capillaire c) Augmentation de la pression osmotique et formation de larges vacuoles.

- Diffusion capillaire

La diffusion de l'eau au niveau de l'interface se définit par la formation d'une ligne triple « substrat métallique/Adhésif sec/Adhésif humide »[127]. Les tensions de surface étant différentes, un déséquilibre se crée au niveau de cette ligne favorisant une accélération de la diffusion de l'eau.

- Rupture des liaisons chimiques

La diffusion des molécules d'eau à l'interface dégrade les liaisons établies entre le substrat et l'adhésif. La rupture devient interfaciale lorsque l'eau atteint une concentration critique à l'interface, c'est-à-dire suffisante pour dégrader les liaisons polymère/substrat[12], [128]. La présence du primaire permet de retarder cette dégradation[25], [129].

- Répartition non homogène de l'eau

Un mécanisme d'endommagement dans les assemblages a été décrit par Cognard[130], et se divise en plusieurs étapes. Premièrement, l'eau diffuse au sein de l'adhésif, puis les molécules d'eau s'accumulent dans les pores et l'interface créant une forte pression osmotique au niveau de l'interphase. A des taux d'humidité élevés, si de nombreuses cavités d'eau se sont formées, ces dernières se rejoignent provoquant une décohésion totale de l'assemblage.

La mise en évidence d'une diffusion interfaciale métal/adhésif, et la détermination du coefficient de diffusion correspondant est très complexe. De nombreuses techniques telles que l'ATR (Réflectance totale atténuée)[131], la NR (Réflectométrie des neutrons)[132], la NRA (Analyse par réaction nucléaire)[133], le FTIR-MIR (Spectroscopie moyen-infrarouge à transformée de Fourier)[134] ont été utilisées et montrent que cette diffusion interfaciale est généralement bien plus rapide que dans l'adhésif, le ratio des diffusivités étant supérieur à 2, et pouvant atteindre 100[127], [131]. La présence du primaire diminue de manière significative ce facteur[129].

2.4 Conclusion

Les conséquences de la pénétration de l'eau au sein des polymères sont déjà bien connues et mènent principalement à une importante chute des propriétés mécaniques (contrainte à a rupture, module d'élasticité, module d'Young etc…) causée par la plastification. Les paramètres de diffusion de l'eau sont identifiés pour les réseaux époxy/amine « idéaux », notamment DGEBA-DDS et TGMDA-DDS. Toutefois, il reste à évaluer l'évolution de ces paramètres lorsque les réseaux sont basés sur un mélange de plusieurs époxys. Les effets liés quant à eux à la non-stœchiométrie peuvent amener à des phénomènes d'hydrolyse pouvant potentiellement changer le mécanisme de diffusion. De plus, dans le cas des assemblages collés la diffusion de l'eau au niveau de l'interphase métallique peut être drastiquement accélérée. Ce phénomène devra également être pris en compte pour la prédiction de la durée de vie de l'aube.

3 Le vieillissement thermo-oxydant des réseaux époxy/amines aromatiques

De manière générale, le vieillissement chimique se traduit par des modifications irréversibles de la structure des polymères sous l'effet d'interactions entre le matériau et son environnement. Nous pouvons citer les rayonnements électromagnétiques (photons γ ou UV)[135]–[137], les radiations (électrons, photons γ et ions)[36], [138], [139], et la présence d'oxygène[140], [141]. La température joue un rôle accélérateur pour chacun de ces mécanismes[142]. Dans notre cas, l'environnement de notre assemblage nous permet de négliger les phénomènes de radio-oxydation et de photo-oxydation, mais pas ceux de thermo-oxydation.

Afin d'évaluer l'effet de cette dernière sur le comportement mécanique des réseaux époxy/amine, une analyse multi-échelle est nécessaire. Dans le cas des matériaux industriels épais, les modifications chimiques à l'origine des variations de propriétés mécaniques sont dépendantes de la diffusion de l'oxygène, ce qui nécessite l'emploi d'un modèle couplant diffusion et réaction.

3.1 Echelle moléculaire

3.1.1 Rôle clé des d'hydroperoxydes

Dans le cas des réseaux époxy-amine, le groupement isopropanol est souvent cité comme l'un des sites où a lieu l'oxydation[38], [143]. En effet, les hydrogènes en position α des hétéroatomes (ici, azote et oxygène) sont vulnérables, car la liaison $C-H$ est déstabilisée par les effets inductifs des hétéroatomes (comme cela est le cas pour les polyamides par exemple[144]). La formation d'un radical ($P°$) par arrachement d'un hydrogène provoque l'apparition d'un péroxy ($POO°$) par réaction consécutive avec le dioxygène puis la réaction de ce dernier avec un autre $C-H$ conduit à un $POOH$. Leurs formations (Figure 1:22) peut se produire par trois mécanismes distincts au niveau du groupement isopropanol[145] :

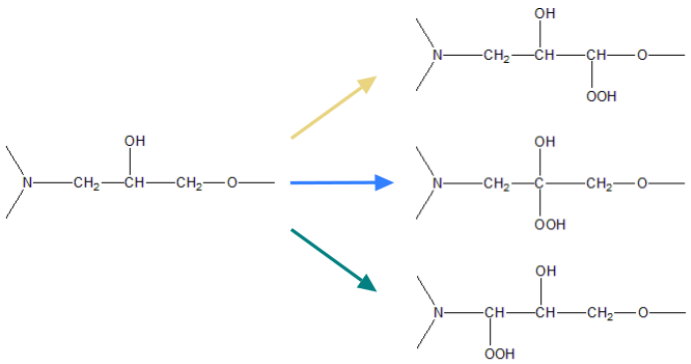


Figure 1:22: Formations possibles des hydroperoxydes dans les réseaux époxy/amine[145].

Ces hydroperoxydes se décomposent ensuite par voie bimoléculaire ($POOH + POOH \rightarrow P° + POO° + PC = O$)[143] ou unimoléculaire ($POOH \rightarrow 2P° + PC = O$)[145], [146]. L'énergie de dissociation de la liaison ($O - O$) des hydroperoxydes est faible (140 kJ/mol) en comparaison avec celle d'autres liaisons telles que les liaisons carbone-carbone (350 kJ/mol). Mis à part à des températures élevées où le réseau peut se thermolyser, la décomposition des $POOH$ devient donc le mécanisme majoritaire de formation des radicaux.

Un exemple de décomposition des hydroperoxydes proposé par Rasoldier et al[147], est présenté ci-dessous :

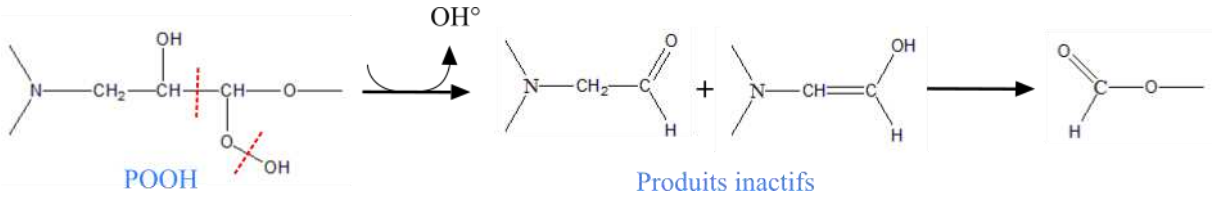


Figure 1:23: Décomposition des hydroperoxydes et formation subséquente de produits d'oxydation (formiate et aldéhyde)[147].

Doser et différencier les $POOH$ serait certainement la meilleure façon d'étudier les cinétiques d'oxydation. Dans le cas d'autres polymères, le dosage des hydroperoxydes est réalisé par DSC[36], FTIR[148], ou par l'emploi de différents traitements de dérivation[146], [149], [150]. Ici, le suivi des hydroperoxydes par FTIR n'est pas possible puisque le pic caractéristique à 3400 cm^{-1} est masqué par la présence des hydroxyles. De plus, en thermo-oxydation, les concentrations en hydroperoxydes sont très faibles car ces derniers, localisés au voisinage d'hétéroatomes, sont déstabilisés par des effets éléctroattracteurs qui provoquent leur décomposition rapide et une concentration trop faible pour être détectée.

La décomposition des hydroperoxydes mène à la formation de produits d'oxydation qui peuvent être observés par FTIR, ce qui conduit, comme on le verra par la suite, à spéculer sur la nature des POOH précurseurs.

3.1.2 Les produits stables d'oxydation

Les modifications chimiques des réseaux époxy/amine sont couramment étudiées par FTIR où d'importantes évolutions sont observées dans la région des 1600-1800 cm^{-1}[43], [141], [151], [152]. D'après la littérature, ces produits d'oxydation se divisent en deux grandes catégories : les amides détectés vers 1680 cm^{-1}[143], [152], [153], et les carbonyles (acides carboxyliques, aldéhydes, formiates, cétones) détectés aux alentours des 1730-1760 cm^{-1}[135], [137], [138], [147], [154]–[156]. La multitude des espèces carbonyles possibles dans une plage de longueur d'onde très restreinte ne facilite pas leur identification. Des traitements chimiques sélectifs avec l'ammoniac[138] ou le

SF_4[137], [157] permettent de pousser les interprétations des spectres FTIR. Par exemple, l'ammoniac transforme les acides carboxyliques (1730 cm^{-1}) en carboxylates d'ammonium (1550 cm^{-1}), et les esters en amides primaires (1650 cm^{-1}) d'après les équations suivantes :

$$RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOO^-, NH_4^+ \qquad \text{Équation 1.28}$$

$$RCOOR' + NH_3 \rightarrow RCONH_2 + R'OH \qquad \text{Équation 1.29}$$

Notons également que certains produits volatils secondaires peuvent être détectés par chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (SM)[152], mais que cette technique, basée sur la détection des produits de dégradation à un stade avancé, ne permet pas de remonter facilement aux premières étapes de la dégradation.

La Figure 1:24 présente les principaux produits d'oxydation cités dans la littérature.

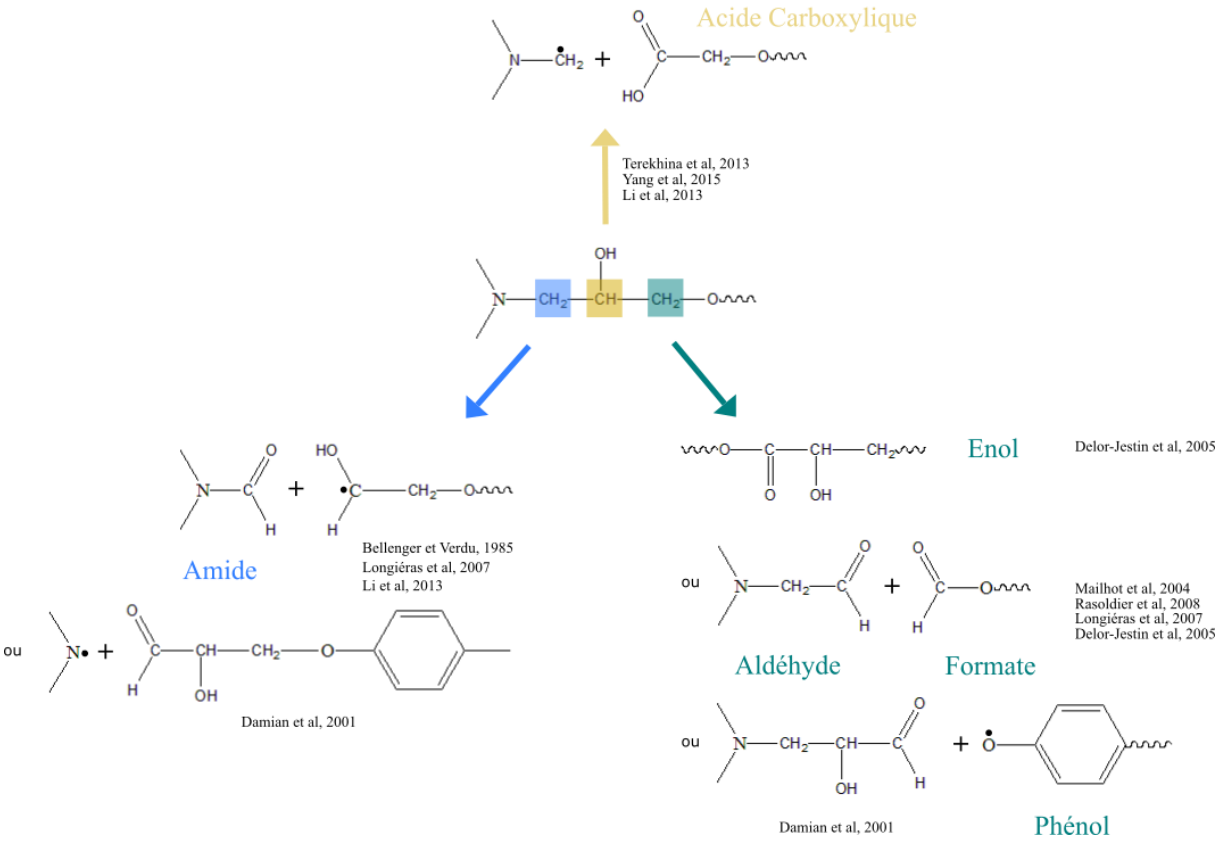


Figure 1:24: Les produits d'oxydation associée à la dégradation d'un site d'oxydation dans le groupement isopropanol [138], [143], [147], [152], [154]–[156], [158], [159].

La formation des amides est par exemple attribuable à l'attaque des méthylènes en position α de l'azote et la formation de carbonyles à la dégradation des méthylènes en position α des atomes

d'oxygène[135], [160]. L'origine de ces produits d'oxydation (notamment les carbonyles) est cependant ambiguë, par exemple lorsqu'il existe plusieurs types de CH_2 en position α d'un oxygène comme dans le cas de DGEBA-TTDA[48]. Dans de nombreux cas, la formation d'amides est généralement prédominante par rapport à la formation de carbonyles ce qui suppose que les nœuds de réticulation sont les points faibles du réseau[38], [42], [48], [154].

Dans certains cas, ce sont même des fonctions aliphatiques présumées très stables (comme les isopropyles ($> C(CH_3)_2$)) qui peuvent conduire à des carbonyles. Par exemple, Mailhot et al[155] ont observé sur des réseaux DGEBA/diamine sous irradiation une modification des bandes aromatiques associées à DGEBA par FTIR. Le décalage de 1510 cm^{-1} à 1518 cm^{-1} est attribué à une para-substitution du cycle aromatique (Figure 1:25).

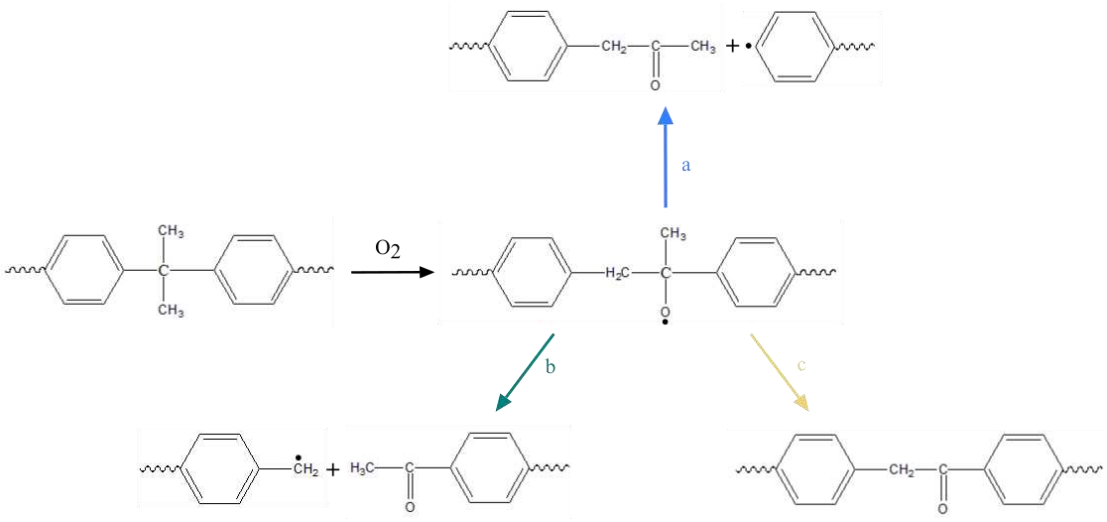


Figure 1:25: Réaction de para-substitution sur les cycles aromatiques de DGEBA sous irradiation d'après Mailhot et al.

Les réactions et les produits d'oxydation dépendent fortement de la température de vieillissement. Ainsi à plus haute température, des réactions « secondaires » peuvent devenir compétitives[43], [161]. Par exemple, à des températures plus élevées (200°C), plusieurs auteurs ont identifié d'autres mécanismes de dégradation pour le système TGMDA/DDS[49], [153], [162]. La première étape correspondrait à une déshydratation de l'isopropanol aboutissant à la formation d'une double liaison (Figure 1:26). Notons que ce groupement allylique pourrait constituer un nouveau point faible du réseau. Il est donc nécessaire de vérifier si l'étape de déshydratation a lieu (ou pas) en effectuant par exemple des TGA sous azote.

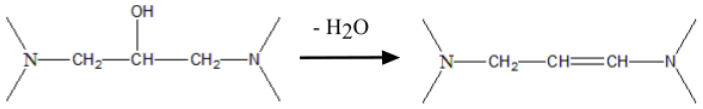


Figure 1:26: Réaction de déshydratation de l'isopropanol.

Enfin, dans certains cas, on assiste même à des pertes d'aromaticité, par exemple lors de l'attaque d'un CH_2 entre les deux noyaux aromatiques (Figure 1:27) [153], [162].

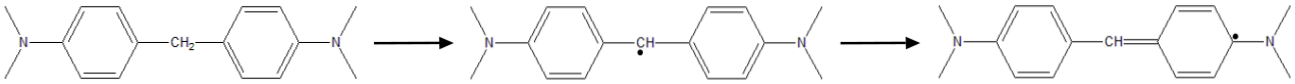


Figure 1:27: Attaque radicalaire du méthylène entre noyaux aromatiques sur TGMDA, et perte de l'aromaticité.

En conclusion, si la nature des principaux traceurs d'oxydation nous parait être bien connue, la nature des sites réactifs reste, elle, sujette à controverse.

3.1.3 Influence de la stœchiométrie et du taux de réticulation

Les effets d'un écart à la stœchiométrie et l'influence du taux de réticulation sur le vieillissement thermo-oxydant ont été peu étudiés dans la littérature. Ces deux facteurs peuvent cependant jouer un rôle important dans notre cas, car la mise en œuvre de l'assemblage ne permet pas une réticulation complète de l'adhésif, et un écart à la stœchiométrie est souvent préconisé pour améliorer la viscosité et la tenue à l'impact. Ajoutons que ce phénomène peut être amplifié au niveau de l'interphase métal/adhésif par les interactions diamine/substrat.

Les travaux de thèse de Zahra[39] montrent que l'écart à la stœchiométrie est bénéfique sur la tenue à l'oxydation puisque le réseau stœchiométrique ($R = 1$) présente la plus forte accumulation des amides (Figure 1:28). Lorsque les cycles époxydes sont en excès ($R < 1$), toutes les amines (primaires et secondaires) vont réagir et donner lieu à des amines tertiaires. Ces dernières participent aux nœuds de réticulation, qui sont les sites les plus sensibles à l'oxydation, mais l'excès d'époxydes diminue leur concentration. En excès d'amine ($R > 1$), toutes les amines ne seront pas transformées en amines tertiaires. Les résultats de la Figure 1:28 suggèrent que les amines secondaires sont moins sensibles à l'oxydation que les amines tertiaires, ce qui est cohérent avec les valeurs d'énergie de liaison (BDE) des $C-H$ en position α d'azotes dans des molécules modèles pour les amines tertiaires (383 $kJ.mol^{-1}$), secondaires (389 $kJ.mol^{-1}$) et primaires (418 $kJ.mol^{-1}$)[163].

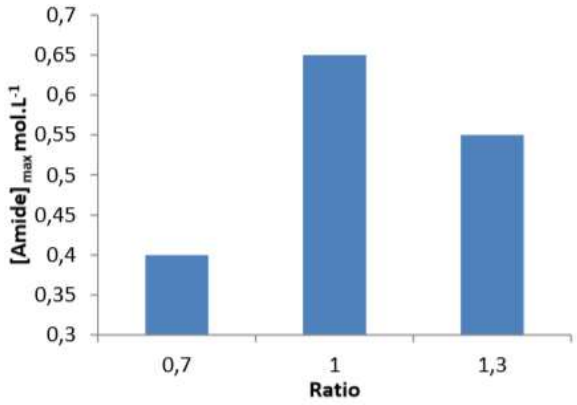


Figure 1:28: Histogramme comparant les concentrations maximales des amides pour différentes stœchiométries (avec R=[A]/[E]) pour des films époxy/amine à 110°C sur 2500h[39].

Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Verdu et Bellenger[160] sur un réseau DGEBA/DETA dégradé par photo-oxydation. Ils démontrent également que la cinétique d'apparition des carbonyles diminue avec la concentration des cycles époxydes non réagis ce qui suggère ici que la dégradation de ces sites est plus lente que la dégradation des groupements isopropanols.

L'ensemble de ces données laisse à penser qu'une réticulation incomplète devrait améliorer la tenue à l'oxydation. Cependant, les travaux de Shibryaeva et al[164] suggèrent que des réseaux très peu réticulés s'oxydent également rapidement.

Les travaux de Mailhot et al[155] propose un mécanisme de dégradation en position α des cycles époxy. L'irradiation du monomère DGEBA mène à la formation de deux pics en FTIR, dont un à 1739 cm^{-1} attribué à la formation de formiate (voir Figure 1:24), et un à 1675 cm^{-1} correspondant à un acide carboxylique insaturé provenant de l'attaque d'un méthylène en position α du cycle époxyde (Figure 1:29).

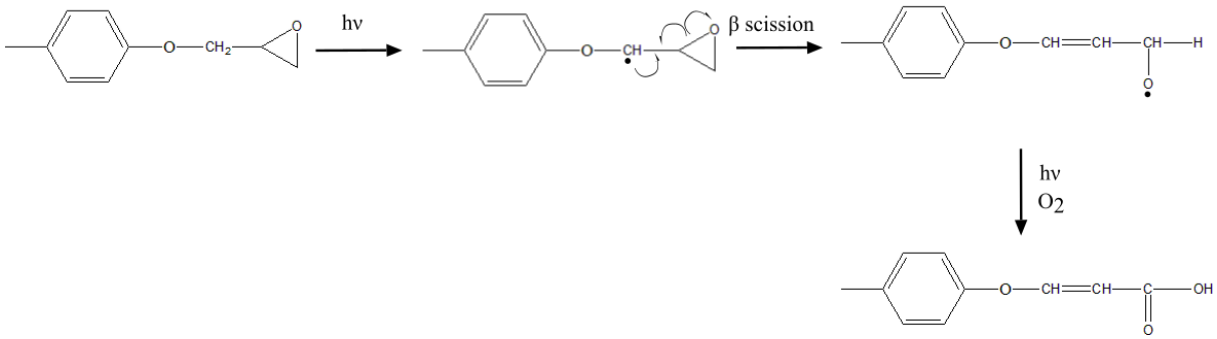


Figure 1:29: Formation d'un acide carboxylique insaturé lors de l'irradiation du monomère DGEBA.

Il est probable qu'un excès d'époxydes mène à des réactions d'éthérification (Figure 1:11 et Figure 1:12), modifiant grandement les propriétés de l'adhésif[57]. Les effets de la non-stœchiométrie et du

degré de conversion sur les cinétiques d'oxydation s'expliquent donc à partir de la comparaison entre la réactivité des CH_2 au voisinage des éthers et des amines tertiaires et secondaires, ce qui reste, selon nous, une question ouverte.

3.1.4 Conclusion

La formation des produits d'oxydation semble principalement provenir de l'oxydation des sites en positions α d'un hétéroatome (oxygène et azote). Les groupements isopropanol sont communs à tous les réseaux époxy/amine, mais peut-on considérer leur dégradation comme universelle ? Les questions suivantes restent ouvertes :

- Dans quelle mesure la dégradation des nœuds de réticulation est affectée par des effets stériques ou électroniques crées par les groupements voisins (et notamment le durcisseur) ?
- Les sites en position α d'un hétéroatome commun (azote ou oxygène) peuvent être multiples et conduire à une ambiguïté sur l'origine des produits d'oxydation car plusieurs mécanismes de dégradation sont plausibles. Ces incertitudes doivent être élucidées car la prédiction de la durée de vie repose sur la compréhension de ces mécanismes de dégradation.
- La gamme de température étudiée est large de -55°C à 120°C, il est dont essentiel de vérifier que les mécanismes d'oxydation observés lors de vieillissements accélérés à haute température soient représentatifs des mécanismes à basse température pour éviter toute erreur de prédiction.
- La cinétique de dégradation des cycles époxydes non-réagis reste à élucider.

La prédiction de la durée de vie nécessite d'établir un lien entre la structure des réseaux époxy/amine oxydée et les conséquences sur leur propriété à l'échelle macromoléculaire et macroscopique, ce qui va être développé ci-dessous.

3.2 Echelle macromoléculaire

Les modifications chimiques observées par FTIR s'accompagnent de processus de coupures ou de soudures dont nous allons illustrer les conséquences au niveau macromoléculaire.

3.2.1 La perte de masse

Une variation de la masse est souvent observée au cours de la thermo-oxydation. Plusieurs cas sont cependant possibles, dont certains sont exposés dans la Figure 1:30. Lorsque les coupures de chaines sont nombreuses, des segments de faible masse molaire vont être éjectés du réseau et conduire à une

perte de masse[140], [165]–[167]. Dans les réseaux bismaléimides, une prise de masse est d'abord observée avant une prédominance de la perte de masse aux temps longs. Inversement, dans les époxys, des pertes de masses sont observées quasi instantanément. L'énergie d'activation de la perte de volatiles dans les réseaux DGEBA/DDS et TGDDM/DDS a été estimée à 120 kJ/mol[168].

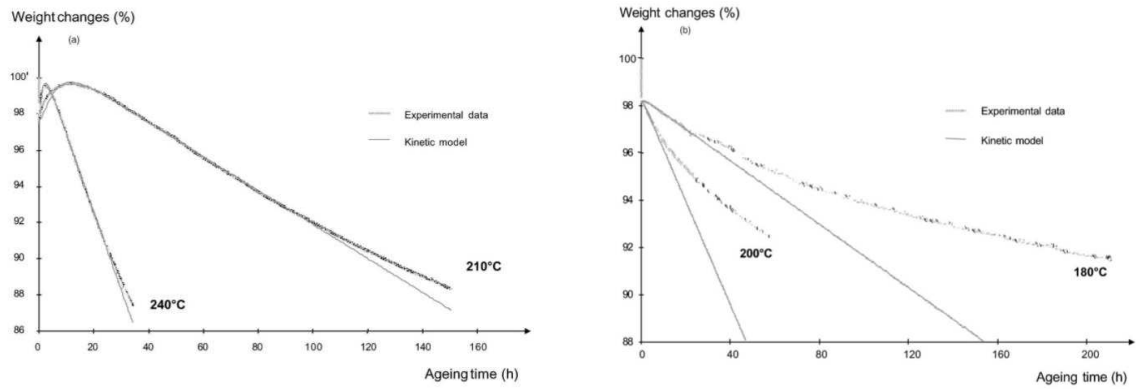


Figure 1:30: Courbes de masse au cours du temps pour (a) un réseau bismaléimide (b) un réseau époxy/amine à différentes températures[169].

Ces résultats peuvent se rationnaliser si l'on considère que la prise de masse a pour origine la réaction $P° + O_2 \rightarrow POO°$ et la perte de masse les réactions $POOH \rightarrow 2P^{\circ} + \gamma_{C=O}PC = O + H_2O + Volatils$ et $POO° + POO° \rightarrow Produits\ inactifs + O_2$. Autrement dit, c'est la longueur de chaine cinétique qui permet d'expliquer l'allure des courbes gravimétriques.

3.2.2 Modification des propriétés viscoélastiques

La température de transition vitreuse est souvent affectée par la thermo-oxydation. La variété des réseaux époxy/amine amènent encore une fois à différentes possibilités. Dans certains cas, la T_g augmente sous l'effet de processus de réticulation[38], [167] rendus possibles par la présence de séquences aliphatiques. Cependant, nous pouvons noter que dans le cas des époxy/amine fortement réticulés et aromatiques, seul le processus de coupure de chaînes est observé (Figure 1:31) [156], [170]. Les analyses DMA révèlent souvent une diminution de l'amplitude du pic de T_α, indiquant une augmentation de la mobilité des chaînes[171].

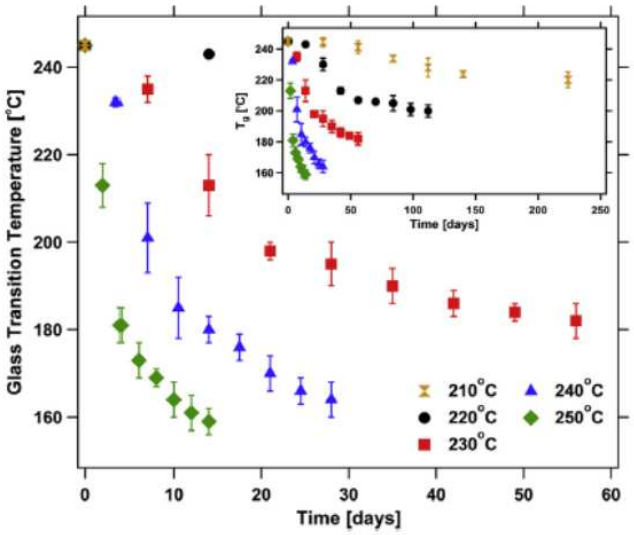


Figure 1:31: Variation de la température de transition vitreuse d'un réseau EPON828-1031/DDS, mesurée par DMA, sous air à 210, 220, 230, 240 et 250°C[172].

Une modification de la transition β est aussi remarquée : les groupements isopropanols, à l'origine des mouvements coopératifs caractéristiques de cette relaxation, étant les principaux sites d'oxydation, leur dégradation entraîne une diminution notable de la transition[70], [171], [173].

3.3 Echelle macroscopique

3.3.1 Oxydation contrôlée par la diffusion d'oxygène

La diffusion de l'oxygène au sein du joint collé de l'aube ne peut se faire que par les surfaces exposées à l'environnement extérieur, ce qui représente une faible partie de la zone collée. Par conséquent, l'oxydation du joint ne sera pas homogène, et la prédiction de la durée de vie doit donc prendre en compte le phénomène de diffusion de l'oxygène.

La thermo-oxydation est un phénomène hétérogène dans l'épaisseur. En effet, l'oxydation est souvent présente sur des couches externes exposées à l'oxygène. Une compétition entre la vitesse de consommation de l'oxygène (r_{ox}) et sa diffusion se met en place au cours du temps. Sa vitesse de consommation est décrite en fonction de la profondeur x et de sa concentration $[O_2]$ par la relation ci-dessous :

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial_t} = D_{O_2} \times \frac{\partial^2[O_2]}{\partial_{x^2}} - r_{ox} \qquad \text{Équation 1.30}$$

Ce couplage diffusion-réaction conduit à la formation d'une couche oxydée, dont l'épaisseur dépend, pour un polymère donné, de la température et de la pression d'oxygène, comme illustré sur la Figure 1:32.

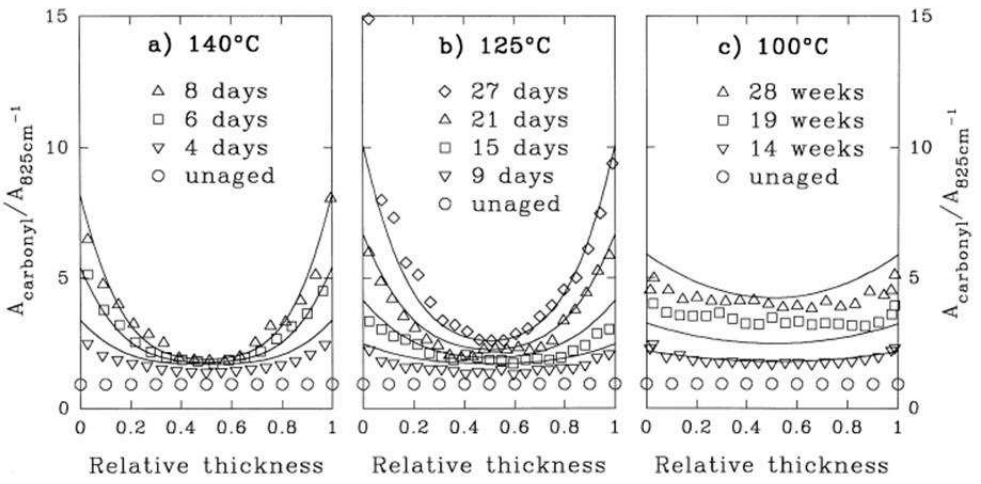


Figure 1:32: Profils des carbonyles dans le néoprène à différentes températures (a) 140°C, (b) 120°C, (c) 100°C[174].

L'épaisseur de la couche oxydée (TOL) peut être estimée par la relation suivante[175] :

$$TOL^2 = \frac{D_{O_2} \times [O_2]}{r_{ox}} \qquad \text{Équation 1.31}$$

Différentes techniques sont utilisées pour étudier sa profondeur. Nous pouvons notamment citer la microscope optique[176], la spectroscopie IR ou encore la microindentation[177]. Une autre façon d'estimer l'épaisseur de la couche oxydée est de tracer la vitesse d'oxydation en fonction de l'inverse de l'épaisseur (Figure 1:33) [152], [169]. L'épaisseur de la couche oxydée est déterminée à partir de la valeur l'épaisseur à laquelle le plateau est atteint.

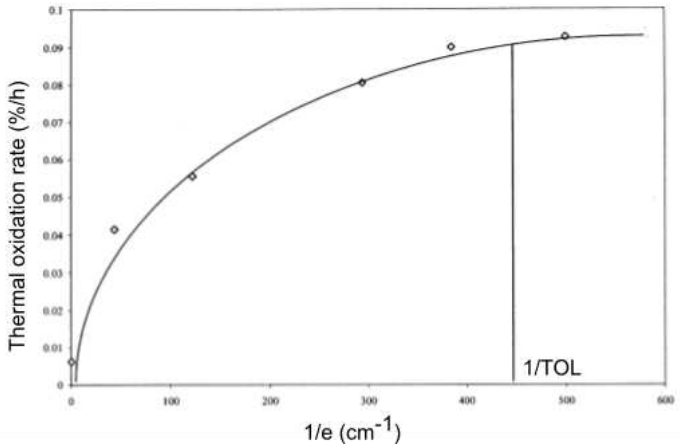


Figure 1:33: Vitesse d'oxydation en fonction de l'inverse de l'épaisseur dans un réseau époxy/amine[152].

Dans le cas des pièces structurales, il est impératif d'évaluer l'épaisseur de la couche oxydée suivant les conditions d'exposition mais également de comprendre son éventuel mécanisme de propagation vers les couches plus profondes.

3.3.2 Modifications des propriétés mécaniques

Au contraire du vieillissement humide, un phénomène de rigidification du réseau, appelé « antiplastification », se traduit par une augmentation du module d'Young[178], [179] et du module de conservation au plateau vitreux[147]. Pecora et al montrent également un abattement de la contrainte et de la déformation à rupture des adhésifs thermo-oxydés[180].

De plus, les travaux d'Anderson[181] montrent que la dégradation mécanique induite par l'oxydation est directement corrélée à la perte d'adhésion (Figure 1:34).

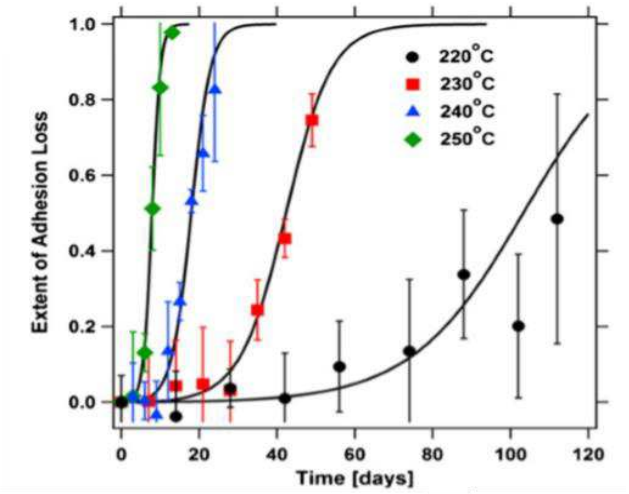


Figure 1:34: Perte d'adhésion en fonction du temps et de la température d'oxydation[181].

3.3.3 Fissuration

La fragilisation et la densification de la couche oxydée peuvent entrainer la formation de fissures diminuent les propriétés à la rupture. Un des mécanismes possibles de fragilisation est détaillé ci-dessous.

La consommation de l'oxygène entraîne en surface la formation d'une couche oxydée plus fragile et plus dense menant à une variation de volume. Cette variation de volume (ΔV) est liée à la variation de masse (Δm) ainsi qu'aux changements de densité ($\Delta \rho$).

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta m}{m_0} - \frac{\Delta \rho}{\rho_0}$$ Équation 1.32

Ces modifications sont à l'origine d'un champ de contraintes entre l'adhésif oxydé et le cœur non oxydé. Ces variations de volume peuvent entrainer des fortes contraintes au sein de l'assemblage, et peuvent par exemple engendrer des décohésions entre les fibres et la matrice polymère dans les composites. Les variations de volume impliquent un champ de déformations à la rupture (ε) décrit par la relation suivante :

$$\frac{1}{3} \times \frac{\Delta V}{V_0} = \varepsilon$$ Équation 1.33

Dans le même temps, l'oxydation conduit à des variations de module élastique. Il se crée ainsi un champ de contraintes au sein du matériau et la fissuration est observée quand $\sigma > \sigma_r$. Lorsque qu'il y a création de fissures, le phénomène d'oxydation s'intensifie car ces dernières représentent un chemin de diffusion privilégié vers le cœur du matériau[182].

Dans un premier temps, la fragilisation semble donc localisée au sein de la couche oxydée mais il est raisonnable de penser que les phénomènes de fissuration peuvent drastiquement accélérer la dégradation au cœur des assemblages.

3.4 Mise en place de la modélisation de la durée de vie

La prédiction de la durée de vie des assemblages doit prédire le temps à partir duquel les propriétés fonctionnelles (perte d'adhésion, contrainte à rupture, module d'Young …) ne répondent plus au cahier des charges. L'évolution de ces propriétés est directement liée aux modifications moléculaires et macromoléculaires observées lors de l'oxydation. Cependant, les conditions de vieillissement réalisées lors d'essais accélérés diffèrent des conditions rencontrées lors du cycle de vie des aubes. En faisant l'hypothèse que les relations structures-propriétés impliquées dans le vieillissement sont inchangées lorsque l'on varie la température de l'essai, il est possible d'extrapoler les résultats expérimentaux des essais accélérés à d'autres conditions d'exposition. Pour répondre à cet enjeu, un modèle prédisant la cinétique de dégradation des réseaux époxy/amine doit être développé.

Un schéma mécanistique a été élaboré par Bolland et Gee[183] dans le cas des hydrocarbures, dont l'unité de répétition ne contient qu'un seul type de méthylène réactif. Ce modèle a ensuite été repris par Tobolsky et al[184] puis Audouin et al[185] qui ont modifié ce schéma en considérant que la principale source d'amorçage était le produit principal de propagation à savoir les hydroperoxydes $POOH$. Le schéma prend ainsi la forme générale suivante :

(Iu) $$POOH \rightarrow 2P^{\circ} + \gamma_{C=O} PC=O + H_2O + Produits\ volatils \qquad k_{1u}$$

(Ib) $$POOH + POOH \rightarrow P^{\circ} + POO^{\circ} + \gamma_{C=O} PC=O + Produits\ volatils \qquad k_{1b}$$

(II) $$P^{\circ} + O_2 \rightarrow POO^{\circ} \qquad k_2$$

(III) $$POO^{\circ} + PH \rightarrow POOH + P^{\circ} \qquad k_3$$

(IV) $$P^{\circ} + P^{\circ} \rightarrow Produits\ inactifs \qquad k_4$$

(V) $$P^{\circ} + POO^{\circ} \rightarrow Produits\ inactifs \qquad k_5$$

(VI) $$POO^{\circ} + POO^{\circ} \rightarrow Produits\ inactifs + O_2 \qquad k_6$$

Des constantes de vitesse sont associées (k_i) à chacune de ces réactions. Le schéma mécanistique se dépose en trois grandes étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison, que nous allons détailler ci-après.

L'amorçage (I)

L'environnement de notre assemblage permet de négliger la thermolyse et la présence de rayonnements comme source de radicaux. Seuls les hydroperoxydes amorcent les réactions de dégradation du réseau polymère. Ces hydroperoxydes peuvent se décomposer par deux processus : unimoléculaire (Iu) ou bimoléculaire (Ib). Les réactions par voie bimoléculaire supposent une certaine stabilité des hydroperoxydes, ainsi qu'une accumulation de ces derniers jusqu'à une concentration critique[186]. Une fois cette concentration atteinte, les hydroperoxyde peuvent ensuite réagir entre eux. Ce mécanisme se traduit par un temps d'induction caractéristique.

Dans notre cas, il semble que l'instabilité des hydroperoxydes ne permette pas leur accumulation dans le polymère. La voie unimoléculaire a donc été privilégiée.

La propagation (II) et (III)

La propagation se fait en deux étapes : premièrement les radicaux alkyles ($P°$) réagissent rapidement avec l'oxygène pour former des radicaux peroxyles ($POO°$). Cette réaction est très rapide, et sa constante est de l'ordre de 10^6 à $10^9\ l.mol.s^{-1}$ [146], [187]. Les radicaux $POO°$ peuvent ensuite réagir avec les hydrogènes les plus labiles du réseau polymère, et former des hydroperoxydes ($POOH$).

Les paramètres cinétiques de la constante k_3 peuvent être estimés à partir des énergies de dissociation (BDE_{C-H}) des liaisons $C-H$ des différents méthylènes par exemple grâce aux travaux de Korcek et al [188]:

$$log\ k_3 = 15.4 - 0.0478 \times BDE_{C-H} \quad \text{Équation 1.34}$$

$$E_3 = 0.55\ \times (BDE_{C-H} - 261.5) \quad \text{Équation 1.35}$$

Avec E_3 l'énergie d'activation de la réaction de propagation en $kJ.mol^{-1}$

Les réactions de terminaison (IV), (V) et (VI)

La recombinaison de différents radicaux mène à la formation de produits inactifs. La prédominance de chacune des réactions dépend de la pression partielle en oxygène[189]. Si la concentration d'oxygène est élevée, les radicaux nouvellement formés réagiront rapidement avec ce dernier pour former des radicaux peroxyles. Les réactions IV et V pourront alors être négligées. Cependant, à faible concentration d'oxygène, ces réactions devront également être prises en compte. Notons, que la proportion des actes de terminaisons influera sur les modifications observées à l'état macromoléculaire. En effet, la réaction VI peut principalement mener à la formation de produits d'oxydation carbonyles ou amides[190], [191], alors que la réaction IV conduira à la formation de nouveaux nœuds de réticulation.

Des essais sous forte pression d'oxygène offrent donc une bonne stratégie d'étude pour estimer k_6. L'identification des constantes k_4 et k_5 se fait dans un second temps par méthode inverse sous pression atmosphérique, et permet de vérifier que les ordres de grandeur de nos constantes respectent l'ordre suivant :

$$k_6 \ll k_5 < k_4$$

Résolution du modèle cinétique

L'évolution de la concentration des différentes espèces se déduit de la résolution des équations différentielles dérivées du système différentiel issu du schéma mécanistique. Elle permet de prédire la dégradation chimique en fonction du temps, de la pression en oxygène, de la température et de l'épaisseur. Cette étape requiert de connaître les constantes de vitesse et plus généralement l'ensemble des paramètres cinétiques associés au schéma réactionnel. Les valeurs des constantes peuvent être estimées soit à partir de la littérature, soit par méthode inverse c'est-à-dire en cherchant à simuler les cinétiques de vieillissement dans des conditions de température et de pression d'oxygène bien précises. Pour connaître les constantes, dans toutes les conditions d'applications visées (température), une extrapolation avec la loi d'Arrhenius peut s'avérer nécessaire.

Des modèles cinétiques sur la dégradation des réseaux époxy/amines existent déjà dans la littérature, cependant nous pouvons relever plusieurs limites. Les sites d'oxydation présents dans les réseaux époxy/amines sont a priori nombreux, et les produits d'oxydation ne proviennent pas nécessairement

d'un site précis. Les auteurs emploient une valeur globale en sites d'oxydation, pour simuler la cinétique d'apparition d'un produit d'oxydation donné[37], [39]. Autrement dit, le modèle basé sur un site unique tel que présenté dans ce chapitre devra être à terme réécrit sous la forme d'un modèle de co-oxydation ce qui risque de compliquer l'étape d'estimation des différents paramètres.

3.5 Couplage entre les vieillissements thermique et humide

Comme nous l'avons vu dans la partie dédiée au vieillissement humide, l'un des facteurs les plus importants sur la cinétique de prise en eau et sur la solubilité de l'eau est la concentration en sites polaires. Or le vieillissement de thermo-oxydation mène à la formation de produits hydrophiles (amides, dérivés carbonyles) au cours du temps. Le lien entre ces changements chimiques et la modification des courbes de sorption est encore peu étudié dans la littérature. Cependant, les travaux de Simar et al[177] montrent une déviation de la loi de Fick aux temps longs à 70°C sur des éprouvettes époxy/amine (Figure 1:35). Cette constante augmentation de la masse pourrait être attribuée à des phénomènes de thermo-oxydation qui modifie la polarité du réseau sur les couches superficielles des éprouvettes (~ 400 µm).

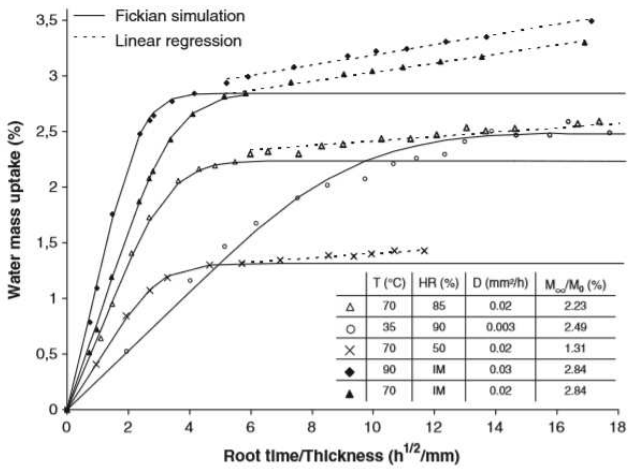


Figure 1:35: Courbes de sorptions d'une résine époxy/amine et la déviation de la loi de Fick aux temps longs.

Dans leur étude, Damian et al[152] notent également une augmentation continue de la solubilité de l'eau en fonction de l'oxydation. Cependant l'influence de la thermo-oxydation sur la cinétique de diffusion de l'eau reste à élucider. Par exemple, l'apparition de nouveaux sites plus polaires se traduira-t-il par des variations de solubilité et de diffusivité ? Par l'apparition de clusters ? Ou encore par un passage d'une cinétique d'absorption régie par la loi de Fick à une cinétique de type Langmuir ?

De plus, il semble que l'humidité influence aussi le vieillissement thermique, en déstabilisant par des liaisons hydrogènes la stabilité des hydroperoxydes et provoquerait donc une accélération des dégradations chimiques[192].

4 Conclusions et stratégie d'étude

La réduction de poids des structures aéronautiques a en grande partie été possible grâce au remplacement de pièces métalliques par des assemblages collés (notamment, Titane/Adhésif/Composites). Bien que la littérature sur l'adhésion et les réseaux époxy/amines soit très riche, il reste encore plusieurs questions à élucider. Ces zones d'ombre freinent encore l'utilisation des assemblages collés pour des structures assurant l'intégrité d'un avion.

Les performances d'un assemblage et sa durabilité dépendent essentiellement d'une interface métal/adhésif forte et de la tenue de l'adhésif lors de vieillissement thermique et humide. Nous résumons ici les principaux points à éclaircir qui découlent des différentes parties exposées dans ce chapitre.

Le premier point se rapporte au vieillissement humide.

- Le vieillissement humide est souvent présenté comme le mécanisme de dégradation le plus critique dans les réseaux époxy/amines, en abaissant considérablement les propriétés mécaniques. Il est important ici de comprendre l'influence de la stœchiométrie et du taux de réticulation, car des phénomènes d'hydrolyse sont susceptibles d'avoir lieu. Notons que les lois qui gouvernent les cinétiques de diffusion d'eau et la solubilité dans réseaux époxy/amines complexes (plusieurs monomères) restent encore peu connues.
- Sachant que la diffusion au voisinage de cette l'interface peut être bien plus rapide que celle dans l'adhésif seul, leur rôle sur la fragilisation de l'assemblage devra être élucidé.

Le deuxième point porte sur le vieillissement thermique et le couplage entre les vieillissements humide et thermique.

- Les mécanismes et les cinétiques de dégradation des sites oxydables des réseaux époxy/amine ne sont pas toujours aisés à déterminer. En particulier, dans quelle mesure peut-on considérer la dégradation du groupement isopropanol comme « universelle » à l'ensemble des époxys ou dans quelle mesure est-elle influencée par des effets stériques ou électroniques crées par des

groupement voisins (comme la DDS par exemple). L'influence des effets électroniques de la DDS sur les nœuds de réticulation demande à être confirmée.

- Les critères de fin de vie des réseaux époxy/amine ne font pas l'objet d'un consensus. En particulier, quel phénomène parmi la formation liée à la perte de volatil et la fragilisation (perte de T_β) sera responsable de la ruine des assemblages ? Dans notre cas, les relations structures/propriétés doivent être précisées. De plus, l'oxydation étant un phénomène dépendant de la diffusion de l'oxygène, l'impact des couches oxydées et de leurs caractéristiques doit être déterminé.

Une complexité supplémentaire provient du fait que la formulation des adhésifs industriels est composée de plusieurs monomères souvent hors stœchiométrie afin d'améliorer la tenue à l'impact et de réduire la viscosité du mélange. De plus, les cycles de cuisson imposés industriellement ne permettent pas une réticulation de l'adhésif complète. L'influence du taux de réticulation et de la stœchiométrie sur les vieillissements reste encore peu documentée. Il nous faudra donc travailler sur des systèmes modèles simples et complexifier progressivement pour améliorer notre compréhension des mécanismes de dégradation des assemblages collés.

Références

[1] J. W. McBain and D. G. Hopkins, “On adhesives and adhesive action,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 29, no. 2, pp. 188–204, 1925.

[2] L. H. Sharpe and H. Schonhorn, “Theory given direction to adhesion work: New theory is based on surface energetics, helps predict what constitutes a good adhesive.,” *Chemical and engineering news*, pp. 67–68, 1963.

[3] M. Coulaud, *Rôle des interfaces et interphases dans les assemblages collés*. Lyon, INSA, 2007.

[4] S. . Voyutskii and V. Vakula, “The role of diffusion phenomena in polymer to polymer adhesion.,” *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 475–491, 1963.

[5] P. G. de Gennes, “Polymers at an interface; a simplified view,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 27, no. 3, pp. 189–209, Jul. 1987.

[6] S. Buchan and W. D. Rae, “Chemical Nature of the Rubber-To-Brass Bond,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 19, no. 4, pp. 968–986, Dec. 1946.

[7] S. Teixeira de Freitas, M. D. Banea, S. Budhe, and S. de Barros, “Interface adhesion assessment of composite-to-metal bonded joints under salt spray conditions using peel tests,” *Composite Structures*, vol. 164, pp. 68–75, Mar. 2017.

[8] M. M. A. Wahab, I. A. Ashcroft, A. D. Crocombe, and S. J. Shaw, “Diffusion of Moisture in Adhesively Bonded Joints,” *The Journal of Adhesion*, vol. 77, no. 1, pp. 43–80, Sep. 2001.

[9] R. G. Schmidt and J. P. Bell, “Epoxy adhesion to metals,” in *Epoxy Resins and Composites II*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1986, pp. 33–71.

[10] M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert, and C. Leyens, “Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys,” in *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-Blackwell, 2005, pp. 1–36.

[11] “NF EN 3813 - Série aérospatiale - Alliage de titane TI-P64001 (Ti-6Al-4V) - Recuit - Barre et fil pour éléments de fixations forgées - De < ou = à 50 mm".” 2013.

[12] J. M. Kropka, D. B. Adolf, S. Spangler, K. Austin, and R. S. Chambers, “Mechanisms of degradation in adhesive joint strength: Glassy polymer thermoset bond in a humid environment,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 63, pp. 14–25, Dec. 2015.

[13] Y. Boutar, S. Naïmi, S. Mezlini, and M. B. S. Ali, “Effect of surface treatment on the shear strength of aluminium adhesive single-lap joints for automotive applications,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 67, pp. 38–43, Jun. 2016.

[14] P. He, K. Chen, and J. Yang, “Surface modifications of Ti alloy with tunable hierarchical structures and chemistry for improved metal–polymer interface used in deepwater composite riser,” *Applied Surface Science*, vol. 328, pp. 614–622, Feb. 2015.

[15] J. D. Venables, “Adhesion and durability of metal-polymer bonds,” *J Mater Sci*, vol. 19, no. 8, pp. 2431–2453, Aug. 1984.

[16] T. Mertens and H. Kollek, “On the stability and composition of oxide layers on pre-treated titanium,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 30, no. 6, pp. 466–477, Sep. 2010.

[17] G. W. Critchlow and D. M. Brewis, “Review of surface pretreatments for titanium alloys,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 15, no. 3, pp. 161–172, Jul. 1995.

[18] T. Mertens *et al.*, “Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 34, pp. 46–54, Apr. 2012.

[19] M.-L. Abel, A. N. N. Adams, A. J. Kinloch, S. J. Shaw, and J. F. Watts, "The effects of surface pretreatment on the cyclic-fatigue characteristics of bonded aluminium-alloy joints," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, no. 1, pp. 50–61, Feb. 2006.

[20] S. Correia, V. Anes, and L. Reis, "Effect of surface treatment on adhesively bonded aluminium-aluminium joints regarding aeronautical structures," *Engineering Failure Analysis*, vol. 84, pp. 34–45, Feb. 2018.

[21] K. Leena, K. K. Athira, S. Bhuvaneswari, S. Suraj, and V. L. Rao, "Effect of surface pre-treatment on surface characteristics and adhesive bond strength of aluminium alloy," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 70, pp. 265–270, Oct. 2016.

[22] M. Marín-Sánchez, A. Conde, M. García-Rubio, A. Lavia, and I. García, "Durability of titanium adhesive bonds with surface pretreatments based on alkaline anodisation," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 70, pp. 225–233, Oct. 2016.

[23] S. Zimmermann *et al.*, "Improved adhesion at titanium surfaces via laser-induced surface oxidation and roughening," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 558, pp. 755–760, Dec. 2012.

[24] A. Kurtovic, E. Brandl, T. Mertens, and H. J. Maier, "Laser induced surface nano-structuring of Ti–6Al–4V for adhesive bonding," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 45, pp. 112–117, Sep. 2013.

[25] P. He, M. Huang, S. Fisher, C. Y. Yue, and J. Yang, "Effects of primer and annealing treatments on the shear strength between anodized Ti6Al4V and epoxy," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 57, pp. 49–56, Mar. 2015.

[26] M. Aufray and A. André Roche, "Epoxy–amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 27, no. 5, pp. 387–393, Jul. 2007.

[27] A. A. Roche, J. Bouchet, and S. Bentadjine, "Formation of epoxy-diamine/metal interphases," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 22, no. 6, pp. 431–441, Jan. 2002.

[28] S. Bentadjine, R. Petiaud, A. A. Roche, and V. Massardier, "Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates," *Polymer*, vol. 42, no. 14, pp. 6271–6282, Jun. 2001.

[29] M. R. Tchoquessi Doidjo *et al.*, "Influence of silane-based treatment on adherence and wet durability of fusion bonded epoxy/steel joints," *Progress in Organic Coatings*, vol. 76, no. 12, pp. 1765–1772, Dec. 2013.

[30] H. Yamasaki and S. Morita, "Temperature dependence of isothermal curing reaction of epoxy resin studied by modulated differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1124, pp. 249–255, Nov. 2016.

[31] H. Wang, Y. Zhang, L. Zhu, Z. Du, B. Zhang, and Y. Zhang, "Curing behaviors and kinetics of epoxy resins with a series of biphenyl curing agents having different methylene units," *Thermochimica Acta*, vol. 521, no. 1–2, pp. 18–25, Jul. 2011.

[32] C. I. Vallo, P. M. Frontini, and R. J. J. Williams, "Elastic modulus and yield stress of epoxy networks in the glassy state," *Polymer Gels and Networks*, vol. 1, no. 4, pp. 257–266, Jan. 1993.

[33] A. Tcharkhtchi, A. S. Lucas, J. P. Trotignon, and J. Verdu, "Viscoelastic properties of epoxy networks in the glass transition region," *Polymer*, vol. 39, no. 5, pp. 1233–1235, Mar. 1998.

[34] A. C. Grillet, J. Galy, J.-F. Gérard, and J.-P. Pascault, "Mechanical and viscoelastic properties of epoxy networks cured with aromatic diamines," *Polymer*, vol. 32, no. 10, pp. 1885–1891, Jan. 1991.

[35] H.-J. Sue, P. M. Puckett, J. L. Bertram, and L. L. Walker, "The network structure of epoxy systems and its relationship to toughness and toughenability," *ACS Symposium Series*, vol. 759, pp. 171–197, 2000.

[36] D. P. R. Queiroz, F. Fraïsse, B. Fayolle, M. Kuntz, and J. Verdu, "Radiochemical ageing of epoxy coating for nuclear plants," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 79, no. 3, pp. 362–364, Mar. 2010.

[37] V. Bellenger, J. Decelle, and N. Huet, "Ageing of a carbon epoxy composite for aeronautic applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 36, no. 3, pp. 189–194, Apr. 2005.

[38] C. Galant, B. Fayolle, M. Kuntz, and J. Verdu, "Thermal and radio-oxidation of epoxy coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, no. 4, pp. 322–329, Dec. 2010.

[39] Y. Zahra, "Dégradation de réseaux époxy/amine en ambiance nucléaire," Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012.

[40] S. Kocaman and G. Ahmetli, "A study of coating properties of biobased modified epoxy resin with different hardeners," *Progress in Organic Coatings*, vol. 97, pp. 53–64, Aug. 2016.

[41] S. Cukierman, J.-L. Halary, and L. Monnerie, "Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 131–133, pp. 898–905, Jun. 1991.

[42] S. Bondzic, J. Hodgkin, J. Krstina, and J. Mardel, "Chemistry of thermal ageing in aerospace epoxy composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 3, pp. 2210–2219, May 2006.

[43] B. Dao, J. Hodgkin, J. Krstina, J. Mardel, and W. Tian, "Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal aging in a low-temperature-cure epoxy composite," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 5, pp. 4291–4303, Dec. 2006.

[44] N. D. Danieley and E. R. Long, "Effects of curing on the glass transition temperature and moisture absorption of a neat epoxy resin," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 19, no. 10, pp. 2443–2449, Oct. 1981.

[45] Bellenger V., Verdu J., and Morel E., "Effect of structure on glass transition temperature of amine crosslinked epoxies," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 25, no. 6, pp. 1219–1234, Mar. 2003.

[46] J. Cognard, "Some recent progress in adhesion technology and science," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, no. 1, pp. 13–24, Jan. 2006.

[47] A. C. Grillet, J. Galy, J. P. Pascault, and I. Bardin, "Effects of the structure of the aromatic curing agent on the cure kinetics of epoxy networks," *Polymer*, vol. 30, no. 11, pp. 2094–2103, Nov. 1989.

[48] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, "Thermal oxidation of epoxies: Influence of diamine hardener," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 134, pp. 76–86, Dec. 2016.

[49] V. Bellenger, E. Fontaine, A. Fleishmann, J. Saporito, and J. Verdu, "Thermogravimetric study of amine cross-linked epoxies," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 9, no. 4, pp. 195–208, Jan. 1984.

[50] V. L. Zvetkov, "Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. II. Isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine," *Polymer*, vol. 43, no. 4, pp. 1069–1080, Feb. 2002.

[51] J. D. McCoy *et al.*, "Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine," *Polymer*, vol. 105, pp. 243–254, Nov. 2016.

[52] F. X. Perrin, T. M. H. Nguyen, and J. L. Vernet, "Chemico-diffusion kinetics and TTT cure diagrams of DGEBA–DGEBF/amine resins cured with phenol catalysts," *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 12, pp. 5107–5120, Dec. 2007.

[53] N. Sbirrazzuoli, A. Mititelu-Mija, L. Vincent, and C. Alzina, "Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures," *Thermochimica Acta*, vol. 447, no. 2, pp. 167–177, Aug. 2006.

[54] B.-G. Min, Z. H. Stachurski, and J. H. Hodgkin, "Cure kinetics of elementary reactions of a diglycidyl ether of bisphenol A/diaminodiphenylsulfone epoxy resin: 2. Conversion versus time," *Polymer*, vol. 34, no. 21, pp. 4488–4495, Nov. 1993.

[55] H. K. Hseih, C. C. Su, and E. M. Woo, "Cure kinetics and inter-domain etherification in an amine-cured phenoxy/epoxy system," *Polymer*, vol. 39, no. 11, pp. 2175–2183, Jan. 1998.

[56] C. C. Riccardi and R. J. J. Williams, "Statistical structural model for the build-up of epoxy-amine networks with simultaneous etherification," *Polymer*, vol. 27, no. 6, pp. 913–920, Jun. 1986.

[57] C. L. Sherman, R. C. Zeigler, N. E. Verghese, and M. J. Marks, "Structure–property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification," *Polymer*, vol. 49, no. 5, pp. 1164–1172, Mar. 2008.

[58] J. Mijović, J. Kenny, and L. Nicolais, "Comparison of kinetic and rheological evaluation of gel time for an amine-epoxy system," *Polymer*, vol. 34, no. 1, pp. 207–209, Jan. 1993.

[59] J. Galy, A. Sabra, and J.-P. Pascault, "Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry," *Polymer Engineering & Science*, vol. 26, no. 21, pp. 1514–1523, Nov. 1986.

[60] T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, and L. Leibler, "Control of reactions and network structures of epoxy thermosets," *Progress in Polymer Science*, vol. 62, pp. 126–179, Nov. 2016.

[61] S. L. Simon and J. K. Gillham, "Reaction kinetics and TTT cure diagrams for off stoichiometric ratios of a high Tg epoxy/amine system," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 46, no. 7, pp. 1245–1270, Mar. 2003.

[62] G. A. Pogany, "Gamma relaxation in epoxy resins and related polymers," *Polymer*, vol. 11, no. 2, pp. 66–78, Feb. 1970.

[63] P. Musto, M. Abbate, G. Ragosta, and G. Scarinzi, "A study by Raman, near-infrared and dynamic-mechanical spectroscopies on the curing behaviour, molecular structure and viscoelastic properties of epoxy/anhydride networks," *Polymer*, vol. 48, no. 13, pp. 3703–3716, Jun. 2007.

[64] M. B. M. Mangion, M. Wang, and G. P. Johari, "Relaxations in thermosets. XIII. Effects of post cure and aging on the sub Tg relaxations of nonstoichiometric epoxide based thermosets," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 30, no. 5, pp. 445–453, Apr. 1992.

[65] D. Colombini, J. J. Martinez-Vega, and G. Merle, "Influence of hydrothermal ageing and thermal treatments on the viscoelastic behavior of DGEBA-MCDEA epoxy resin," *Polymer Bulletin*, vol. 48, no. 1, pp. 75–82, Mar. 2002.

[66] M. Ochi, H. Iesako, and M. Shimbo, "Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with diamines," *Polymer*, vol. 26, no. 3, pp. 457–461, Mar. 1985.

[67] G. A. Pogany, "The α relaxation in epoxy resins," *European Polymer Journal*, vol. 6, no. 2, pp. 343–353, Feb. 1970.

[68] J. P. Pascault and R. J. J. Williams, "Relationships between glass transition temperature and conversion," *Polymer Bulletin*, vol. 24, no. 1, pp. 115–121, Jul. 1990.

[69] E. A. DiMarzio, "On the Second-Order Transition of a Rubber," *Journal of research of the National Bureau of Standards-A: Physics and Chemistry*, pp. 611–617, 1964.

[70] L. Heux, F. Lauprêtre, J. L. Halary, and L. Monnerie, “Dynamic mechanical and 13C n.m.r. analyses of the effects of antiplasticization on the β secondary relaxation of aryl-aliphatic epoxy resins,” *Polymer*, vol. 39, no. 6, pp. 1269–1278, Jan. 1998.

[71] R. Rahul and R. Kitey, “Effect of cross-linking on dynamic mechanical and fracture behavior of epoxy variants,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 85, pp. 336–342, Feb. 2016.

[72] V. Sauvant and J. L. Halary, “Improvement of the performance of epoxy-amine thermosets by antiplasticizer-induced nano-scale phase separation during cure,” *Composites Science and Technology*, vol. 62, no. 4, pp. 481–486, Mar. 2002.

[73] B.-G. Min, Z. H. Stachurski, J. H. Hodgkin, and G. R. Heath, “Quantitative analysis of the cure reaction of DGEBA/DDS epoxy resins without and with thermoplastic polysulfone modifier using near infra-red spectroscopy,” *Polymer*, vol. 34, no. 17, pp. 3620–3627, Sep. 1993.

[74] J. Zhang and X. Xie, “Influence of addition of silica particles on reaction-induced phase separation and properties of epoxy/PEI blends,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 42, no. 8, pp. 2163–2169, Dec. 2011.

[75] L. Wang, Y. Tan, H. Wang, L. Gao, and C. Xiao, “Investigation on fracture behavior and mechanisms of DGEBF toughened by CTBN,” *Chemical Physics Letters*, vol. 699, pp. 14–21, May 2018.

[76] Q. Jin, J. M. Misasi, J. S. Wiggins, and S. E. Morgan, “Simultaneous reinforcement and toughness improvement in an aromatic epoxy network with an aliphatic hyperbranched epoxy modifier,” *Polymer*, vol. 73, pp. 174–182, Sep. 2015.

[77] E. Espuche, J. Galy, J.-F. Gérard, J.-P. Pascault, and H. Sautereau, “Influence of chain flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy/amine networks,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 31, no. 22, pp. 1572–1580, Aug. 2004.

[78] J. Bertho, “Vieillissement hygrothermique d’un assemblage acier galvanisé/adhésif époxy : évolution de la tenue mécanique en fonction de l’état physico-chimique de l’adhésif,” ENSAM, Paris, 2011.

[79] J. Cognard, “Use of the wedge test to estimate the lifetime of an adhesive joint in an aggressive environment,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 6, no. 4, pp. 215–220, Oct. 1986.

[80] J. Cognard, “Influence of water on the cleavage of adhesive joints,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 8, no. 2, pp. 93–99, Apr. 1988.

[81] R. D. Adams, J. W. Cowap, G. Farquharson, G. M. Margary, and D. Vaughn, “The relative merits of the Boeing wedge test and the double cantilever beam test for assessing the durability of adhesively bonded joints, with particular reference to the use of fracture mechanics,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, no. 6, pp. 609–620, Sep. 2009.

[82] M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, “Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, no. 3, pp. 395–404, Dec. 2005.

[83] K. T. Gillen, R. Bernstein, and M. Celina, “Non-Arrhenius behavior for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 87, no. 2, pp. 335–346, Feb. 2005.

[84] S. Alessi, G. Pitarresi, and G. Spadaro, “Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 67, pp. 145–153, Dec. 2014.

[85] B. De’Nève and M. E. R. Shanahan, “Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra,” *Polymer*, vol. 34, no. 24, pp. 5099–5105, Dec. 1993.

[86] T. S. Ellis and F. E. Karasz, “Interaction of epoxy resins with water: the depression of glass transition temperature,” *Polymer*, vol. 25, no. 5, pp. 664–669, May 1984.

[87] P. Moy and F. E. Karasz, “Epoxy-water interactions - Moy - 1980 - Polymer Engineering & Science - Wiley Online Library,” *Polymer Engineering and Science*, 1980.

[88] M. Jackson, M. Kaushik, S. Nazarenko, S. Ward, R. Maskell, and J. Wiggins, “Effect of free volume hole-size on fluid ingress of glassy epoxy networks,” *Polymer*, vol. 52, no. 20, pp. 4528–4535, Sep. 2011.

[89] B. Wang *et al.*, “Influence of physical aging and side group on the free volume of epoxy resins probed by positron,” *Polymer*, vol. 44, no. 14, pp. 4047–4052, Jun. 2003.

[90] Y. Zhang, R. D. Adams, and L. F. M. da Silva, “Absorption and glass transition temperature of adhesives exposed to water and toluene,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 50, pp. 85–92, Apr. 2014.

[91] K. Frank *et al.*, “Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends,” *Polymer*, vol. 54, no. 1, pp. 403–410, Jan. 2013.

[92] C. Damian, M. Escoubes, and E. Espuche, “Gas and water transport properties of epoxy–amine networks: Influence of crosslink density,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 11, pp. 2058–2066, Jun. 2001.

[93] C. Li and A. Strachan, “Free volume evolution in the process of epoxy curing and its effect on mechanical properties,” *Polymer*, vol. 97, pp. 456–464, Aug. 2016.

[94] F. X. Perrin, M. H. Nguyen, and J. L. Vernet, “Water transport in epoxy–aliphatic amine networks – Influence of curing cycles,” *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 5, pp. 1524–1534, May 2009.

[95] E. Morel, V. Bellenger, and J. Verdu, “Structure-water absorption relationships for amine-cured epoxy resins,” *Polymer*, vol. 26, no. 11, pp. 1719–1724, Oct. 1985.

[96] J. Zhou and J. P. Lucas, “Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy,” *Polymer*, vol. 40, no. 20, pp. 5505–5512, Sep. 1999.

[97] V. Bellenger, E. Morel, and J. Verdu, “Solubility parameters of amine-crosslinked aromatic epoxies,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 9, pp. 2563–2576, May 1989.

[98] C. L. Soles, F. T. Chang, B. A. Bolan, H. A. Hristov, D. W. Gidley, and A. F. Yee, “Contributions of the nanovoid structure to the moisture absorption properties of epoxy resins,” *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 36, no. 17, pp. 3035–3048, 1998.

[99] I. Merdas, F. Thominette, A. Tcharkhtchi, and J. Verdu, “Factors governing water absorption by composite matrices,” *Composites Science and Technology*, vol. 62, no. 4, pp. 487–492, Mar. 2002.

[100] J. El Yagoubi, G. Lubineau, F. Roger, and J. Verdu, “A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-cured epoxy resin,” *Polymer*, vol. 53, no. 24, pp. 5582–5595, Nov. 2012.

[101] L. Li, Y. Yu, Q. Wu, G. Zhan, and S. Li, “Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins,” *Corrosion Science*, vol. 12, no. 51, pp. 3000–3006, 2009.

[102] S. Cotugno, D. Larobina, G. Mensitieri, P. Musto, and G. Ragosta, “A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers: the case of water–epoxy system,” *Polymer*, vol. 42, no. 15, pp. 6431–6438, Jul. 2001.

[103] G. Mensitieri, M. Lavorgna, P. Musto, and G. Ragosta, “Water transport in densely crosslinked networks: A comparison between epoxy systems having different interactive characters,” *Polymer*, vol. 47, no. 25, pp. 8326–8336, Nov. 2006.

[104] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M. E. R. Shanahan, "Free/bound water absorption in an epoxy adhesive," *Polymer*, vol. 46, no. 24, pp. 10733–10740, Nov. 2005.

[105] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, and J. Verdu, "Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks," *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5777–5785, Jul. 2000.

[106] P. Y. Le Gac, G. Roux, P. Davies, B. Fayolle, and J. Verdu, "Water clustering in polychloroprene," *Polymer*, vol. 55, no. 12, pp. 2861–2866, Jun. 2014.

[107] M. Broudin *et al.*, "Water diffusivity in PA66: Experimental characterization and modeling based on free volume theory," *European Polymer Journal*, vol. 67, pp. 326–334, Jun. 2015.

[108] B. H. Zimm and J. L. Lundberg, "Sorption of Vapors by High Polymers," *J. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 4, pp. 425–428, Apr. 1956.

[109] E. Gaudichet-Maurin, "Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau," thesis, Paris, ENSAM, 2005.

[110] L. Masaro and X. X. Zhu, "Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids," *Progress in Polymer Science*, vol. 24, no. 5, pp. 731–775, Aug. 1999.

[111] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford university press. 1975.

[112] C.-H. Shen and G. S. Springer, "Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials," *Journal of Composite Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 2–20, Jan. 1976.

[113] P. Moy and F. E. Karasz, "Epoxy-water interactions," *Polymer Engineering & Science*, vol. 20, no. 4, pp. 315–319, Mar. 1980.

[114] D. M. Brewis, J. Comyn, and J. L. Tegg, "The durability of some epoxide adhesive-bonded joints on exposure to moist warm air," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 1, no. 1, pp. 35–39, Jul. 1980.

[115] Y. Joliff, L. Belec, and J. F. Chailan, "Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area: Experimental, analytical and numerical approach," *Composite Structures*, vol. 97, pp. 296–303, Mar. 2013.

[116] N. Coniglio, K. Nguyen, R. Kurji, and E. Gamboa, "Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 76, no. 9, pp. 1168–1177, Sep. 2013.

[117] S. G. Prolongo, M. R. Gude, and A. Ureña, "Water uptake of epoxy composites reinforced with carbon nanofillers," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 12, pp. 2169–2175, Dec. 2012.

[118] B. Fayolle and J. Verdu, "Vieillissement physique des matériaux polymères." 10-Jan-2005.

[119] G. Pitarresi, M. Scafidi, S. Alessi, M. Di Filippo, C. Billaud, and G. Spadaro, "Absorption kinetics and swelling stresses in hydrothermally aged epoxies investigated by photoelastic image analysis," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 111, pp. 55–63, Jan. 2015.

[120] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, "Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing," *Polymer*, vol. 39, no. 14, pp. 3253–3260, Jun. 1998.

[121] A. Toscano, G. Pitarresi, M. Scafidi, M. Di Filippo, G. Spadaro, and S. Alessi, "Water diffusion and swelling stresses in highly crosslinked epoxy matrices," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 133, pp. 255–263, Nov. 2016.

[122] R. Brethous, X. Colin, B. Fayolle, and M. Gervais, "Non-Fickian behavior of water absorption in an epoxy-amidoamine network," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1736, no. 1, p. 020070, May 2016.

[123] P. Nogueira *et al.*, "Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 1, pp. 71–80, Apr. 2001.

[124] M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, and J. W. Gillespie, "Moisture diffusion in epoxy systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 71, no. 5, pp. 787–798, Jan. 1999.

[125] G. Camino, A. Y. Polishchuk, M. P. Luda, M. Revellino, R. Blancon, and J. J. Martinez-Vega, "Water ageing of SMC composite materials: a tool for material characterisation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 61, no. 1, pp. 53–63, Jan. 1998.

[126] V. O. Startsev, M. P. Lebedev, K. A. Khrulev, M. V. Molokov, A. S. Frolov, and T. A. Nizina, "Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers," *Polymer Testing*, vol. 65, pp. 281–296, Feb. 2018.

[127] M. P. Zanni-Deffarges and M. E. R. Shanahan, "Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 15, no. 3, pp. 137–142, Jul. 1995.

[128] S. Popineau and M. E. R. Shanahan, "Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, no. 5, pp. 363–370, Aug. 2006.

[129] N. Brack and A. N. Rider, "The influence of mechanical and chemical treatments on the environmental resistance of epoxy adhesive bonds to titanium," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 48, pp. 20–27, Jan. 2014.

[130] J. Cognard, *Science et technologie du collage*. PPUR presses polytechniques, 2000.

[131] K. Wapner, M. Stratmann, and G. Grundmeier, "In situ infrared spectroscopic and scanning Kelvin probe measurements of water and ion transport at polymer/metal interfaces," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 16, pp. 3303–3315, Apr. 2006.

[132] S. Kim, J. A. Dura, K. A. Page, and C. L. Soles, "Interfacial morphology and water transport of proton-conducting polymer membranes in fuel cell," *Advanced Materials*, vol. 46, Jul. 2013.

[133] C. D. M. Liljedahl, A. D. Crocombe, F. E. Gauntlett, M. S. Rihawy, and A. S. Clough, "Characterising moisture ingress in adhesively bonded joints using nuclear reaction analysis," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, no. 4, pp. 356–360, Jun. 2009.

[134] I. Linossier, F. Gaillard, M. Romand, and T. Nguyen, "A Spectroscopic Technique for Studies of Water Transport Along the Interface and Hydrolytic Stability of Polymer/Substrate Systems," *The Journal of Adhesion*, vol. 70, no. 3–4, pp. 221–239, Jul. 1999.

[135] V. Bellenger, C. Bouchard, P. Claveirolle, and J. Verdu, "Photo-oxidation of epoxy resins cured by non-aromatic amines," *Polymer Photochemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 69–80, Jan. 1981.

[136] P. Musto, M. Abbate, M. Pannico, G. Scarinzi, and G. Ragosta, "Improving the photo-oxidative stability of epoxy resins by use of functional POSS additives: A spectroscopic, mechanical and morphological study," *Polymer*, vol. 53, no. 22, pp. 5016–5036, Oct. 2012.

[137] A. Rivaton, L. Moreau, and J.-L. Gardette, "Photo-oxidation of phenoxy resins at long and short wavelengths—I. Identification of the photoproducts," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 58, no. 3, pp. 321–332, Dec. 1997.

[138] N. Longiéras, M. Sebban, P. Palmas, A. Rivaton, and J. L. Gardette, "Degradation of epoxy resins under high energy electron beam irradiation: Radio-oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 12, pp. 2190–2197, Dec. 2007.

[139] T. Devanne, A. Bry, L. Audouin, and J. Verdu, "Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part I: change of physical properties," *Polymer*, vol. 46, no. 1, pp. 229–236, Jan. 2005.

[140] X. Buch and M. E. R. Shanahan, "Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 68, no. 3, pp. 403–411, May 2000.

[141] E. Ernault, "Thermo-oxydation de résines époxy/amine," phdthesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2016.

[142] M. C. Celina, "Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 12, pp. 2419–2429, Dec. 2013.

[143] V. Bellenger and J. Verdu, "Oxidative skeleton breaking in epoxy–amine networks," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 363–374, Jan. 1985.

[144] E. Richaud, O. Okamba Diogo, B. Fayolle, J. Verdu, J. Guilment, and F. Fernagut, "Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 9, pp. 1929–1939, Sep. 2013.

[145] X. Colin, C. Marais, and J. Verdu, "Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, no. 3, pp. 545–553, Jan. 2002.

[146] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, "Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation – Kinetic modeling," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 120, pp. 76–87, Oct. 2015.

[147] N. Rasoldier *et al.*, "Model systems for thermo-oxidised epoxy composite matrices," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, no. 9, pp. 1522–1529, Sep. 2008.

[148] S. Collin, P.-O. Bussière, S. Therias, and J. Lacoste, "The role of hydroperoxides in the chemiluminescence of oxidized polymers reconsidered," *European Polymer Journal*, vol. 76, pp. 122–134, Mar. 2016.

[149] J.-L. Gardette and J. Lemaire, "Advantages and limits of hydroperoxide titration methods in solid polymers," *Polymer Photochemistry*, vol. 7, no. 5, pp. 409–416, Jan. 1986.

[150] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, and X. Colin, "A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 296, pp. 48–65, Jan. 2015.

[151] Y. Zahra, F. Djouani, B. Fayolle, M. Kuntz, and J. Verdu, "Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 2, pp. 380–387, Feb. 2014.

[152] C. Damian, E. Espuche, and M. Escoubes, "Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy–amine networks," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 72, no. 3, pp. 447–458, Jun. 2001.

[153] P. Musto, G. Ragosta, P. Russo, and L. Mascia, "Thermal-Oxidative Degradation of Epoxy and Epoxy-Bismaleimide Networks: Kinetics and Mechanism," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, no. 18, pp. 3445–3458, Dec. 2001.

[154] F. Delor-Jestin, D. Drouin, P.-Y. Cheval, and J. Lacoste, "Thermal and photochemical ageing of epoxy resin – Influence of curing agents," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 6, pp. 1247–1255, Jun. 2006.

[155] B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, M. Ouahioune, and J.-L. Gardette, "Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, no. 5, pp. 575–584, Mar. 2005.

[156] S. Terekhina, M. Mille, B. Fayolle, and X. Colin, "Oxidation induced changes in viscoelastic properties of a thermostable epoxy matrix," *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 55, no. 10, pp. 614–624, Oct. 2013.

[157] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, and J. L. Gardette, "Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane–polycarbonate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 75, no. 1, pp. 17–33, Jan. 2002.

[158] Y. Yang, G. Xian, H. Li, and L. Sui, "Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 118, pp. 111–119, Aug. 2015.

[159] K. Li, K. Wang, M. Zhan, and W. Xu, "The change of thermal–mechanical properties and chemical structure of ambient cured DGEBA/TEPA under accelerated thermo-oxidative aging," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 11, pp. 2340–2346, Nov. 2013.

[160] V. Bellenger and J. Verdu, "Structure-photooxidative stability relationship of amine-crosslinked epoxies," *Polymer Photochemistry*, vol. 5, no. 1, pp. 295–311, Jan. 1984.

[161] N. Grassie, M. I. Guy, and N. H. Tennent, "Degradation of epoxy polymers: 2—Mechanism of thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 13, no. 1, pp. 11–20, Jan. 1985.

[162] P. Musto, "Two-Dimensional FTIR Spectroscopy Studies on the Thermal-Oxidative Degradation of Epoxy and Epoxy−Bis(maleimide) Networks," *Macromolecules*, vol. 36, no. 9, pp. 3210–3221, May 2003.

[163] E. T. Denisov and I. B. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. Taylor & Francis Group, 2005.

[164] L. S. Shibryaeva, I. Y. Gorbunova, and M. L. Kerber, "Thermooxidative degradation of compositions based on an epoxy oligomer," *Russian Journal of Physical Chemistry B, vol. 8, issue 5, pp. 733-744*, vol. 8, pp. 733–744, Sep. 2014.

[165] H. M. Le Huy, V. Bellenger, M. Paris, and J. Verdu, "Thermal oxidation of anhydride cured epoxies II—Depth distribution of oxidation products," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 35, no. 2, pp. 171–179, Jan. 1992.

[166] I. Ammar-Khodja, *Vieillissement thermique et thermo-oxydant de composites carbone/époxy : relation entre les proprétés chimiques, physiques et mécaniques*. Le Havre, 2007.

[167] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, "Thermal-oxidation of epoxy/amine followed by glass transition temperature changes," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 138, pp. 82–90, Apr. 2017.

[168] Knight G. J. and Wright W. W., "Comparison of the thermal stabilities of some resin matrices for composites," *British Polymer Journal*, vol. 21, no. 4, pp. 303–311, Feb. 2007.

[169] X. Colin, C. Marais, and J. Verdu, "A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices: Application to an amine crosslinked epoxy," *Polymer Testing*, vol. 20, no. 7, pp. 795–803, Jan. 2001.

[170] T. Devanne *et al.*, "Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part II: kinetic modelling," *Polymer*, vol. 46, no. 1, pp. 237–241, Jan. 2005.

[171] L. Chocinski-Arnault, L. Olivier, and M. C. Lafarie-Frenot, "Effects of thermal oxidation on an epoxy–amine thermoset studied by mechanical spectroscopy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 521–522, pp. 287–290, Sep. 2009.

[172] B. J. Anderson, "Thermal stability and lifetime estimates of a high temperature epoxy by Tg reduction," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 11, pp. 2375–2382, Nov. 2013.

[173] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, "Origin of epoxies embrittlement during oxidative ageing," *Polymer Testing*, vol. 63, pp. 448–454, Oct. 2017.

[174] M. Celina, J. Wise, D. K. Ottesen, K. T. Gillen, and R. L. Clough, "Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 68, no. 2, pp. 171–184, Apr. 2000.

[175] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, and J. C. M. de Bruijn, "Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects," *Journal of Materials Science*, vol. 29, no. 3, pp. 569–583, Jan. 1994.

[176] J. S. Arrieta, E. Richaud, B. Fayolle, and F. Nizeyimana, "Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 129, no. Supplement C, pp. 142–155, Jul. 2016.

[177] A. Simar, M. Gigliotti, J. C. Grandidier, and I. Ammar-Khodja, "Evidence of thermo-oxidation phenomena occurring during hygrothermal aging of thermosetting resins for RTM composite applications," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 66, pp. 175–182, Nov. 2014.

[178] M. Minervino, M. Gigliotti, M. C. Lafarie-Frenot, and J. C. Grandidier, "The effect of thermo-oxidation on the mechanical behaviour of polymer epoxy materials," *Polymer Testing*, vol. 32, no. 6, pp. 1020–1028, Sep. 2013.

[179] M. Gigliotti, M. Minervino, M. C. Lafarie-Frenot, and J. C. Grandidier, "Effect of Thermo-oxidation on the local mechanical behaviour of epoxy polymer materials for high temperature applications," *Mechanics of Materials*, vol. 101, pp. 118–135, Oct. 2016.

[180] M. Pecora, Y. Pannier, M.-C. Lafarie-Frenot, M. Gigliotti, and C. Guigon, "Effect of thermo-oxidation on the failure properties of an epoxy resin," *Polymer Testing*, vol. 52, pp. 209–217, Jul. 2016.

[181] B. J. Anderson, "Thermal stability of high temperature epoxy adhesives by thermogravimetric and adhesive strength measurements," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, no. 10, pp. 1874–1881, Oct. 2011.

[182] X. Colin, A. Mavel, C. Marais, and J. Verdu, "Interaction between Cracking and Oxidation in Organic Matrix Composites," *Journal of Composite Materials*, vol. 39, no. 15, pp. 1371–1389, Aug. 2005.

[183] J. L. Bolland and G. Gee, "Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, no. 0, pp. 236–243, Jan. 1946.

[184] A. V. Tobolsky, "Oxidative degradation of polymeric material," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 2, no. 0, pp. 384–388, Jan. 1947.

[185] L. Audouin, V. Gueguen, A. Tcharkhtchi, and J. Verdu, "'Close loop' mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation," *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, vol. 33, no. 6, pp. 921–927, Apr. 1995.

[186] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, "About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, no. 1, pp. 67–74, Jan. 2003.

[187] M. Coquillat, J. Verdu, X. Colin, L. Audouin, and R. Nevière, "Thermal oxidation of polybutadiene. Part 2: Mechanistic and kinetic schemes for additive-free non-crosslinked polybutadiene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 7, pp. 1334–1342, Jul. 2007.

[188] S. Korcek, J. H. B. Chenier, J. A. Howard, and K. U. Ingold, "Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon–Hydrogen Bond Strengths," *100 Years of CSC in the Pages of CJC*, vol. 01, no. 01, pp. 2285–2297, Feb. 2011.

[189] E. Richaud, "Durabilité des Géotextiles en Polypropylène," phdthesis, Arts et Métiers ParisTech, 2006.

[190] G. A. Russell, "Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Aralkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of PEroxy Radicals1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, no. 14, pp. 3871–3877, Jul. 1957.

[191] J. A. Howard and K. U. Ingold, "Self-reaction of sec-butylperoxy radicals. Confirmation of the Russell mechanism," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, no. 4, pp. 1056–1058, Feb. 1968.

[192] J. L. Henry, A. L. Ruaya, and A. Garton, "The kinetics of polyolefin oxidation in aqueous media," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 30, no. 8, pp. 1693–1703, Jul. 1992.

Chapitre 2
Matériaux et techniques expérimentales

SOMMAIRE

Chapitre 2 Matériaux et techniques expérimentales 81

1 Introduction 84

2 Matériaux 85

2.1 Présentation des réseaux époxy/amine et des systèmes modèles 85

2.1.1 L'adhésif industriel 85

2.1.2 Les systèmes binaires époxy/amine modèles 85

2.1.3 La résine phénoxy : PKHJ 88

2.2 Les cycles de réticulation 88

2.2.1 Adhésif industriel 88

2.2.2 Systèmes binaires modèles 89

2.3 Validation des cycles de réticulation 90

2.4 Présentation des assemblages collés 94

2.4.1 Eprouvettes de cisaillement simple 94

2.4.2 Diffusion à l'interphase Titane/Adhésif 94

2.4.3 Eprouvettes de clivage en coin 95

3 Conditions d'exposition 95

3.1 Vieillissement humide 95

3.2 Vieillissement thermique 96

4 Techniques expérimentales de suivi des vieillissements 96

4.1 Caractérisation des assemblages collés 96

4.1.1 Test de sollicitation des éprouvettes 96

4.1.2 Analyse des faciès de rupture 97

4.2 Caractérisation du vieillissement thermique sur des époxys 98

4.2.1 Echelle moléculaire 98

4.2.2 Echelle macromoléculaire : Analyse mécanique dynamique (DMA) 100

4.2.3 Echelle macroscopique : traction des films 101

4.2.4 Mesure de la perméabilité 102

4.3 Caractérisation du vieillissement humide sur les époxys 103

Références 104

1 Introduction

Au cours de cette thèse, la méthodologie adoptée pour l'étude de la dégradation de l'adhésif époxy/amine lors de vieillissement humide et thermique est illustrée dans la Figure 2:1:

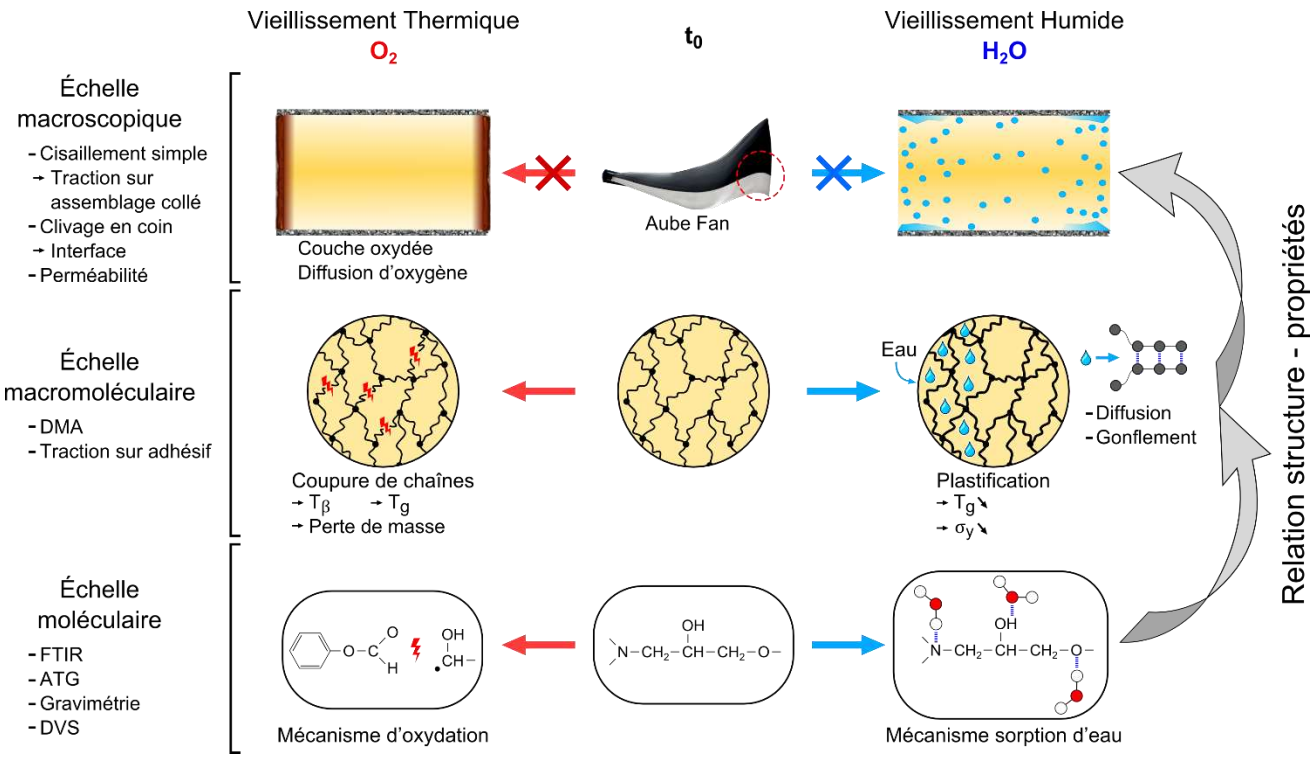


Figure 2:1: Approche multi-échelle pour la prédiction de la durée de vie des assemblages collés et les principales techniques expérimentales associées.

L'évolution des propriétés mécaniques des assemblages collés est la conséquence de changements physico-chimiques se produisant à des échelles inférieures nécessitant une approche multi-échelle dont les différentes étapes sont présentées ci-dessous :

1) L'étude de l'impact du vieillissement humide et thermique sur les propriétés mécaniques par l'intermédiaire d'éprouvettes de cisaillement simple et de clivage en coin sera étudiée afin d'appréhender les mécanismes de dégradation les plus critiques. Le changement de la préparation de surface du Titane (avec ou sans primaire) nous renseignera également sur le rôle de l'interface Titane/Adhésif lors des vieillissements.
2) L'étude de la thermo-oxydation à l'échelle macromoléculaire sera réalisée au moyen d'essais DMA et de traction sur l'adhésif massif dans le but d'établir un lien entre les propriétés mécaniques (E, σ_y, ε) et les évolutions à l'échelle macromoléculaire (T_g, T_β, perte de masse). Cette étape nous permettra de statuer sur un critère de fin de vie pertinent.

3) Ensuite, la mise au point des schémas réactionnels associés aux mécanismes de thermo-oxydation sera établie en s'aidant de systèmes et de molécules modèles. Les vieillissements seront réalisés dans une gamme de température allant de 80°C à 200°C. Cette large gamme permettra de contrôler si les mécanismes de dégradation sont les mêmes à basses et hautes températures, afin de ne pas induire d'erreur dans les prédictions cinétiques. La mise au point d'un modèle cinétique permettra ensuite d'extrapoler la durée de vie de notre adhésif dans différentes conditions d'exposition.
4) Concernant le vieillissement humide, les modifications à l'échelle moléculaire seront également modélisées par les lois cinétiques, ce qui permettra d'appréhender l'évolution des propriétés mécaniques ainsi que les changements à l'échelle macromoléculaire.

Ce chapitre présente ainsi les différents matériaux et techniques expérimentales utilisés lors de cette thèse pour caractériser le vieillissement de l'aube Fan.

2 Matériaux

2.1 Présentation des réseaux époxy/amine et des systèmes modèles

2.1.1 L'adhésif industriel

L'adhésif industriel, de nature confidentielle, s'approche de la composition donnée dans le Tableau 2.1. Notons que ses propriétés au choc sont généralement améliorées par un écart à la stœchiométrie (non précisé) ainsi que l'ajout d'additifs polymères renforçant. L'adhésif est également supporté par une grille en polyamide qui facilite les procédés de mise en œuvre.

Tableau 2.1: Données fournisseur de l'adhésif industriel.

Composants	Masse (%)
DGEBA : Diglycidyl ether of bisphenol A	~ **50**%
TGMXDA : N,N,N',N'-Tetraglycidyl-m-xylylenediamine	~ **15**%
TGMDA : Tétraglycildyl-4,4'-diaminodiphenylmethane	~ **30**%
DDS : Diaminodiphenylsulfone	~ **5**%

2.1.2 Les systèmes binaires époxy/amine modèles

La formulation de l'adhésif nous a amenés à étudier des systèmes modèles dont la complexité est plus ou moins importante (Figure 2:2). Ainsi, nous proposons dans cette thèse d'étudier les systèmes binaires : TGMDA-DDS, DGEBA-DDS et TGMXDA-DDS. Ces systèmes binaires étant relativement

simples permettent d'étudier l'influence du taux de réticulation et de la stœchiométrie. Ensuite, l'étude d'une colle modèle constituée d'un mélange des trois réseaux précédemment présentés est également réalisée. L'ensemble de ces résultats nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement de l'adhésif industriel.

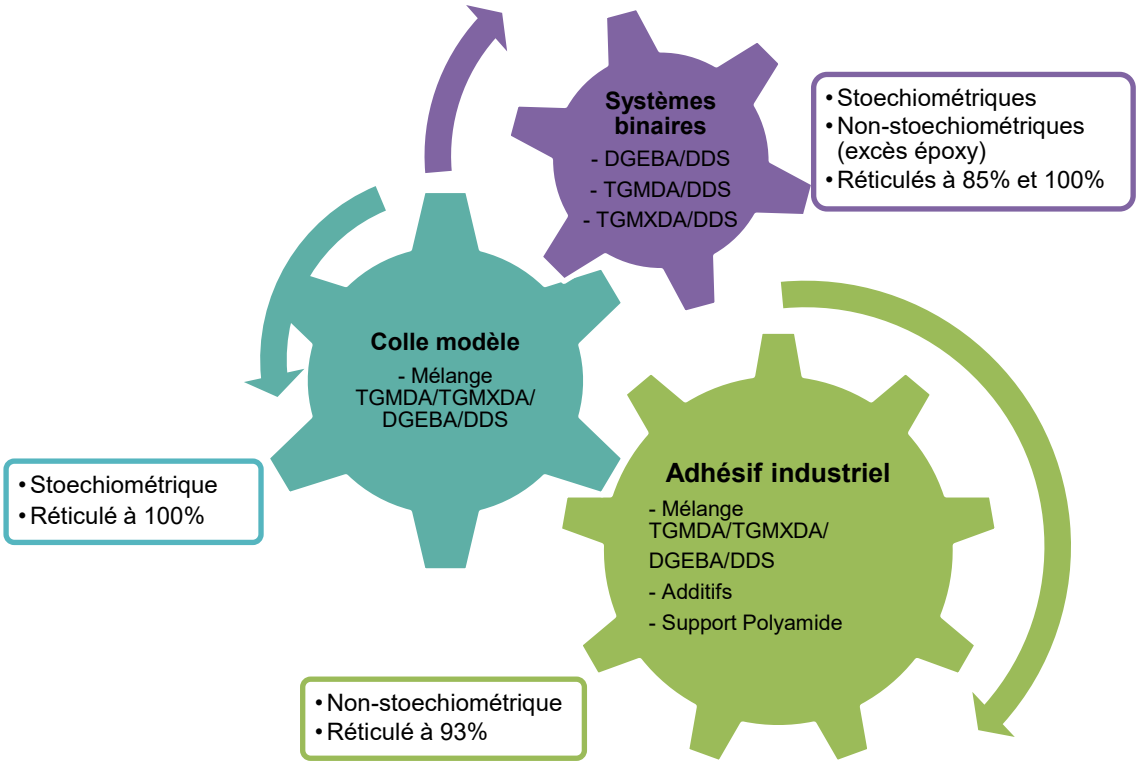


Figure 2:2 : Stratégie d'étude et présentation des principaux matériaux d'étude.

Les différents constituants utilisés pour l'élaboration des systèmes modèles sont présentés ci-dessous et les structures chimiques données dans la Figure 2:3:

- **DGEBA** : Diglycidyl ether of bisphenol A (DER 330, CAS 25058-38-6) fourni par DOW ($M = 340\ g.mol^{-1}$)
- **TGMDA** : Tetraglycildyl-4,4'-diaminodiphenylmethane (ARALDITE MY721 CH, CAS 28768-32-3) fourni par Huntsman ($M = 670\ g.mol^{-1}$)
- **TGMXDA :** N,N,N',N'-tetrakis(2, 3-epoxypropyl)-m-xylene-α,α'-diamine (TETRAD-X, CAS 264-438-6) fourni par Mitsubishi Gas Chemical Europe ($M = 608\ g.mol^{-1}$)
- **DDS** : 4-4'Diaminodiphénylsulfone (ARADUR 976-1 NL, CAS 80-08-0) fourni par Huntsman ($M = 248\ g.mol^{-1}$)

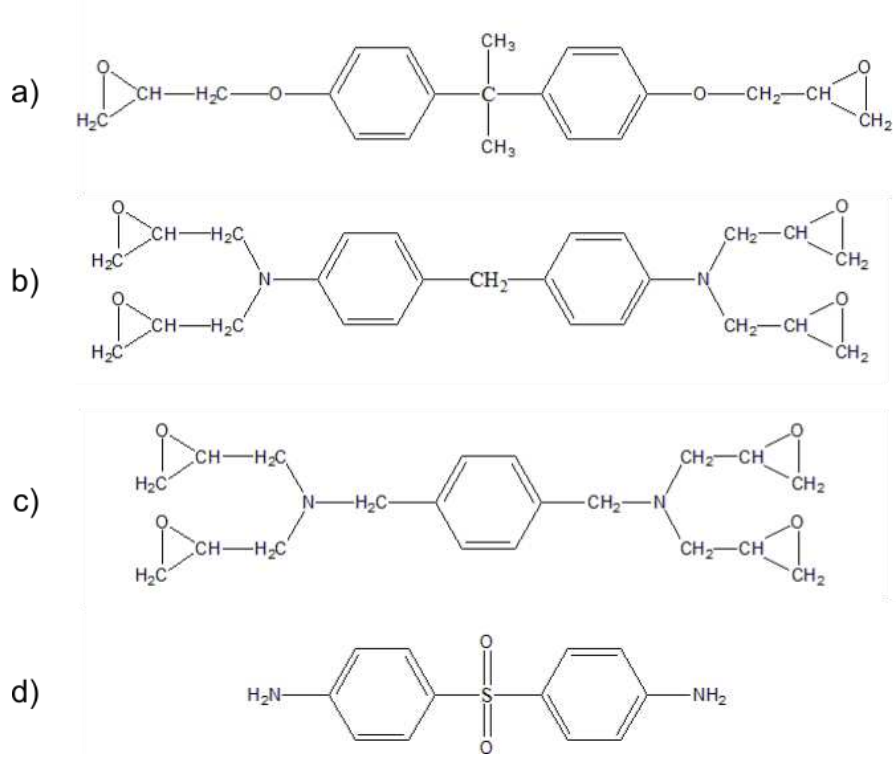


Figure 2:3: Structure des monomères utilisés dans la formulation des systèmes modèles a) DGEBA b) TGMDA c) TGMXDA d) DDS.

La structure des réseaux binaires est définie par la variation de la quantité de durcisseur (DDS) et d'époxy (DGEBA, TGMDA ou TGMXDA). On définit le ratio R comme le rapport molaire des fonctions chimiques actives du durcisseur et de l'époxy :

$$R = \frac{f_e \times [époxy]}{f_a \times [amine]} \qquad \text{Équation 2.1}$$

Avec f_a la fonctionnalité des amines et f_e la fonctionnalité des époxys.

Dans cette thèse, nous avons étudié l'influence d'un excès de fonctions époxydes de 10 et 20% sur les systèmes binaires (DGEBA-DDS et TGMDA-DDS) afin d'appréhender le rôle de la stœchiométrie dans les mécanismes de vieillissement de l'adhésif industriel.

La formulation des différents systèmes est présentée dans le Tableau 2.2 :

Tableau 2.2 : Elaboration des réseaux époxy/amine avec différentes structures (variations de la stœchiométrie).

Systèmes	R ($[E]/[A]$)	Masse époxy (%)	Masse DDS (%)
DGEBA-DDS	1	74,0	26,0
	1,1	75,9	24,1
	1,2	77,5	22,5
TGMDA-DDS	1	64,0	36,0
	1,1	66,3	33,7
	1,2	68,2	31,8

2.1.3 La résine phénoxy : PKHJ

Le Poly(Bisphénol A-co-epichlorohydrin) (PKHJ, CAS 25068-38-6) fourni par Sigma-Aldrich est un thermoplastique dont la masse molaire est très élevée (M_w~40000 $g.mol^{-1}$). Le motif de répétition de ce polymère présente des similitudes avec le système DGEBA-DDS (Figure 2:4), ce que nous allons tenter d'exploiter pour l'étude des mécanismes d'oxydation de ce système.

Cette résine phénoxy se présente sous forme de granulés translucides. Ces derniers ont été pressés à l'aide d'une presse Gilbitre à 200°C pendant 2 minutes sous 100 bars afin d'obtenir des films fins de 37 µm d'épaisseur en moyenne.

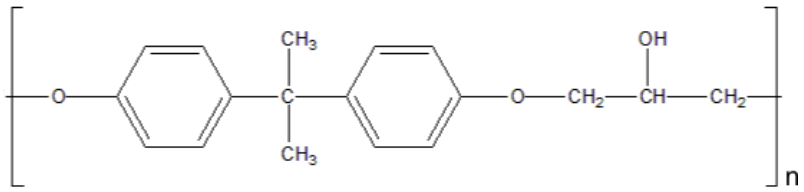


Figure 2:4: Structure chimique du motif de répétition de PKHJ.

2.2 Les cycles de réticulation

2.2.1 Adhésif industriel

En lien avec les constraintes industrielles (rapidité de polymérisation, propriétés de l'assemblage, et protection de la partie composite), un isotherme de 3 h à 150°C est retenu et conduit à un taux de réticulation de 93%.

Ils sont réalisés à l'aide d'une presse 30 tonnes avec des cycles de cuisson programmables. Une pression de 30 kN est appliquée pendant l'isotherme et permet d'évacuer les bulles d'air emprisonnées.

2.2.2 Systèmes binaires modèles

La réaction de réticulation des différents réseaux époxy/amine est exothermique et a été caractérisée par des analyses en DSC à $10°C.min^{-1}$ de -70 à $300°C$. Les caractéristiques de cette réaction (T_{max}, $T_{onset}, \Delta H$) sont regroupées dans le Tableau 2.3. Un exemple de thermogramme est donné pour TGMDA-DDS dans la Figure 2:5.

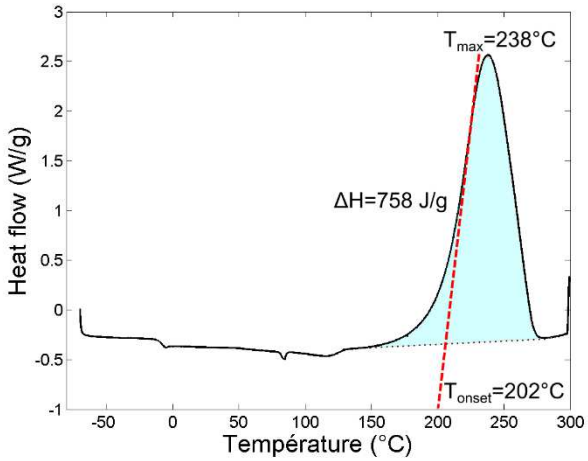


Figure 2:5 : Exemple de thermogramme de la réticulation du réseau TGMDA-DDS à $10°C.min^{-1}$ de $-80°C$ à $300°C$ sous azote.

Le choix du cycle de réticulation est primordial puisque qu'il influence significativement la structure du réseau, notamment en favorisant plus ou moins les réactions secondaires d'éthérification. Il est donc généralement recommandé de choisir des températures de réticulation inférieures ou égales à T_{onset}, pour éviter une exothermie trop importante qui peut occasionner ces réactions secondaires, voire une dégradation précoce. Nous observons ici que la T_{onset} est en moyenne autour de 190°C, cependant les exothermes de réticulation sont très élevés allant jusqu'à 758 $J.g^{-1}$ pour TGMDA-DDS ce qui peut facilement conduire à un emballement de la réaction. Ici, nous avons privilégié un cycle de réticulation similaire à l'adhésif industriel afin que les structures des réseaux soient les plus proches de celles obtenues dans l'adhésif. De plus, une température inférieure à 150°C permet de limiter les réactions secondaires[1].

Les réseaux modèles (DGEBA-DDS, TGMDA-DDS, et TGMXDA-DDS) ont donc également été réticulés à 150°C pendant 3 h sous cloche à vide puis certains films ont été post-réticulés sous azote en autoclave pour terminer le processus de réticulation. Une post-réticulation à 200°C pour TGMDA-DDS et 180°C pour DGEBA-DDS et TGMXDA-DDS pendant 1 h est suffisante pour ne plus observer de pic exotherme en DSC, en utilisant des atmosphères neutres (azote et sous vide), pour minimiser la pré-oxydation lors de la mise en œuvre.

Tableau 2.3: Caractéristiques de la réaction de réticulation dans les différents réseaux modèles stœchiométriques et l'adhésif déterminées par analyse DSC.

Systèmes époxy/amine	Exotherme de réticulation ΔH ($J.g^{-1}$)	Onset de température T_{onset} ($°C$)	Température maximale T_{max} ($°C$)
Adhésif	301	192	230
TGMDA-DDS	758	202	238
DGEBA-DDS	300	187	230
TGMXDA-DDS	559	187	223

Notons que l'enthalpie de réticulation de l'adhésif dépend également de la présence des additifs (charges, plastifiants…), ce qui explique pourquoi elle est plus faible dans l'adhésif que dans ses composés modèles.

2.3 Validation des cycles de réticulation

La température de transition vitreuse (T_g) des différents réseaux a été évaluée après réticulation par analyse DSC sous azote. Afin de valider les cycles de cuisson utilisés, la T_g obtenue à été comparée à la T_g théorique qui peut être estimée par l'équation de DiMarzio[2].

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - (K_{DM} \times F \times n)} \qquad \text{Équation 2.2}$$

Avec T_{gl} la température de transition vitreuse du copolymère linéaire, K_{DM} la constante de DiMarzio égale à 2,91 dans le cas des systèmes époxy/amine, n la densité de réticulation, qui dépend du ratio époxy/amine et du cycle de réticulation et F ($g.mol^{-1}$) le paramètre de flexibilité des chaînes.

Des relations structures propriétés permettent de calculer ces grandeurs dans le cas de réseaux idéaux (sans réaction secondaire)[3]. Un exemple de calcul pour TGMDA-DDS est détaillé ci-dessous :

- Détermination de la valeur de T_{gl}

La température de transition vitreuse du polymère linéaire est déterminée selon l'équation suivante :

$$T_{gl} = \frac{M_{UCR}}{\sum M_i \times T_{gli}^{-1}} \qquad \text{Équation 2.3}$$

Où M_{UCR} est la masse molaire de l'unité répétitive constitutive (UCR) du réseau, M_i la masse molaire de chaque unité du polymère linéaire, et T_{gli}^{-1} la température de transition vitreuse associée à chaque constituant.

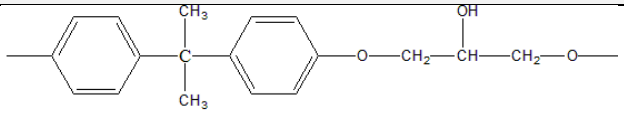
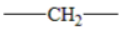
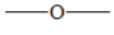
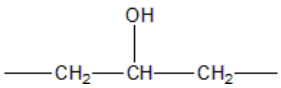
Premièrement, il est nécessaire de déterminer la masse de l'UCR. Dans le cas de TGMDA-DDS, les monomères époxy et durcisseur sont tous deux tétrafonctionnels, la masse molaire de l'UCR s'exprime donc de la façon suivante :

$$M_{UCR} = M_e + M_d = 426 + 216 = 642\ g.mol^{-1} \qquad \text{Équation 2.4}$$

Avec M_e la masse molaire de l'époxy et M_d la masse molaire du durcisseur.

Deuxièmement, il faut déterminer le terme $M_i \times T_{gli}^{-1}$ qui représente la somme des contributions de chaque unité constituant l'UCR, dont les principaux utilisés sont listés dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4: Valeurs des contributions de $M_i \times T_{gli}^{-1}$ utilisées pour le calcul de T_{gl}.

Unité	MT_g^{-1}	$T_g\ (K)$
	0,78000	364
	0,06000	233
	0,06306	254
	0,08186	782
	0,16770	453
	0,24262	236

Dans le cas de TGMDA-DDS, le calcul donne :

$$M_i T_{gl}^{-1} = 4 \times \left(MT_g^{-1}\right)_{CH_2-CHOH-CH_2} + 4 \times \left(MT_g^{-1}\right)_{benzène} + 1 \times \left(MT_g^{-1}\right)_{CH_2} + 1 \times \left(MT_g^{-1}\right)_{SO_2} \qquad \text{Équation 2.5}$$

Ainsi, on obtient une valeur de $M_i \times T_{gli}^{-1} = 1{,}78314\ g.mol^{-1}.K^{-1}$.

Et finalement, une T_{gl} de 360 K en utilisant l'Équation 2.6 :

$$T_{gl}^{-1} = \frac{1{,}78314}{M_{UCR}} = 2{,}78 \times 10^{-3}\ K^{-1} \qquad \text{Équation 2.6}$$

- Détermination du paramètre de flexibilité des chaînes (F)

Le paramètre de flexibilité (F) est déterminé en moyennant le nombre de liaisons capables d'effectuer des « rotations libres » (y) sur l'ensemble de l'unité répétitive de constitution du réseau. L'exemple pour le durcisseur DDS est illustré dans la Figure 2:6.

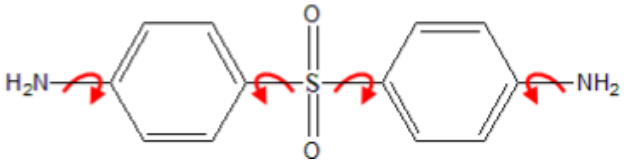


Figure 2:6: Détermination du nombre de liaisons capable d'effectuer des rotations (mentionnées par une flèche rouge) dans l'unité DDS.

Les calculs pour la détermination du paramètre de flexibilité sont présentés ci-dessous :

$$F_{DDS} = \frac{M}{y} = \frac{216}{4} = 54 \qquad \text{Équation 2.7}$$

$$F_{TGMDA} = \frac{M}{y} = \frac{426}{20} = 21.3 \qquad \text{Équation 2.8}$$

$$F = \frac{1}{2}(F_{DDS} + F_{TGMDA}) = \frac{1}{2} \times (54 + 21.3) = 37.65 \qquad \text{Équation 2.9}$$

- Détermination de la densité de réticulation

La densité de réticulation (n) est liée à la concentration en nœuds de réticulation. Sachant qu'il y a deux nœuds de réticulation par UCR, on obtient :

$$n = \frac{N}{M_{DDS} + M_{TGMDA}} = \frac{2}{(244 + 426) \times 10^{-3}} = 2{,}985\ mol.kg^{-1} \qquad \text{Équation 2.10}$$

- Détermination de la température de transition vitreuse théorique :

$$T_g = \frac{T_{gl}}{(1 - K_{DM}F \times n)} \qquad \text{Équation 2.11}$$

On obtient ainsi une valeur de T_g théorique égale à 262°C pour le réseau TGMDA-DDS.

Une comparaison des valeurs de T_g théoriques et expérimentales est faite pour les réseaux stœchiométriques et totalement réticulés dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5: Cycles de réticulation appliqués pour chaque systèmes et comparaison des T_g expérimentales (DSC) et théoriques (DiMarzio).

Systèmes	Processus de réticulation	T_g °C (DSC)	T_g Théorique °C
DGEBA-DDS	3 h à 150°C + 1 h à 180°C	207	180-220 (*)
TGMDA-DDS	3 h à 150°C + 1 h à 200°C	247	262
TGMXDA-DDS	3h à 150°C + 1h à 180°C	176	245

(*) Les valeurs de T_g dépendent du nombre de répétition n du motif DGEBA, plus n est faible plus la T_g augmente.

Les T_g théoriques et expérimentales sont comparables pour les réseaux DGEBA-DDS et TGMDA-DDS, ce qui semble valider les cycles de réticulation utilisés. Néanmoins, la T_g obtenue pour le réseau TGMXDA-DDS est plus faible comparée à la valeur théorique, et cela quel que soit le protocole de réticulation appliqué. L'analyse par GPC du monomère TGMXDA indique la présence de dimères et de trimères ce qui signifie que le monomère a partiellement homopolymérisé. De plus, lors de la réticulation, le fort encombrement stérique autour des amines secondaires peut favoriser les réactions intermoléculaires époxyde/hydroxyle.

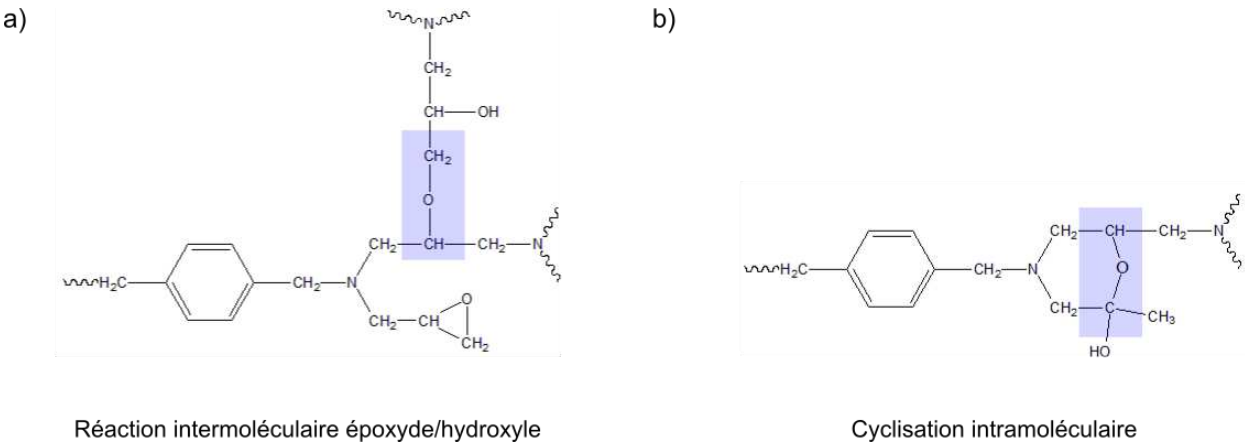


Figure 2:7: Réactions secondaires probables pour le réseau TGMXDA-DDS.

La structure et la chimie du réseau TGMXDA-DDS semblent donc s'écarter de l'idéalité et contient sans doute des irrégularités structurales telles que présentées sur la Figure 2:7. Les résultats présentés dans cette thèse seront donc focalisés sur les réseaux DGEBA-DDS et TGMDA-DDS.

2.4 Présentation des assemblages collés

2.4.1 Eprouvettes de cisaillement simple

Les éprouvettes de cisaillement simple schématisées dans la Figure 2:8 sont préparées suivant la norme[4]. La surface de recouvrement sur les plaques de titane (Ti_6Al_4V) est de 25 mm × 12,5 mm. Tous les échantillons ont été préparés selon la procédure standard avec une préparation de surface appropriée (traitement au bain chimique TURCO). Un primaire a été appliqué afin de préserver la surface de toute pollution (poussière…). Cependant, certaines éprouvettes ont été réalisées sans primaire afin d'évaluer son influence sur les vieillissements. Le film d'adhésif industriel a été appliqué uniformément sur la surface de titane préalablement préparée entre des cales en film Téflon® de $0{,}16\ mm$. Une pression de contact constante a ensuite été appliquée par l'intermédiaire de serre-joints durant toute la réticulation afin d'obtenir une épaisseur de joint uniforme. L'épaisseur moyenne de $0{,}12 \pm 0{,}02\ mm$ a été mésurée en utilisant le logiciel ImageJ en traitant les images 3D obtenues par tomographie.

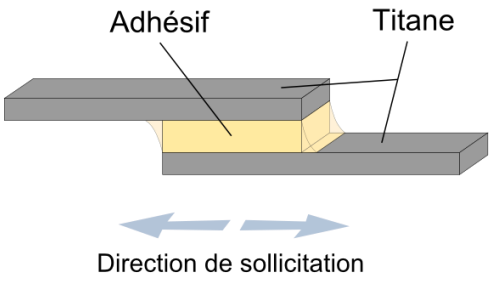


Figure 2:8: Schéma d'une éprouvette de cisaillement simple.

2.4.2 Diffusion à l'interphase Titane/Adhésif

Pour étudier plus spécifiquement la composante interfaciale du vieillissement humide, nous avons réalisé une deuxième sorte d'assemblages collés avec :

- Une importante épaisseur d'adhésif ($2\ mm$).
- Une faible épaisseur des plaques de Titane ($\sim 195\ \mu m$)
- Une large surface de recouvrement ($\sim 35 \times 45\ mm$)

cette géométrie étant destinée à exacerber les phénomènes interfaciaux, qui, par essence, sont difficiles à mesurer.

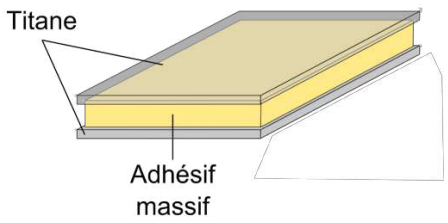


Figure 2:9 : Schéma des éprouvettes utilisées pour l'étude de la diffusion à l'interface Titane/Adhésif.

2.4.3 Eprouvettes de clivage en coin

Des éprouvettes de clivage en coin (Ti/Adhésif/Ti) ont été préparées selon la norme ASTM D3762 et sont schématisées dans la Figure 2:10. Les plaques de titane (Ti_6Al_4V) ont été coupées en éprouvettes de dimensions $150\,mm \times 20\,mm \times 3\,mm$. La préparation de surface du titane pour les éprouvettes de clivage est la même que celle utilisée pour les éprouvettes de cisaillement simple. L'épaisseur moyenne du joint d'adhésif est de 180 µm et a été obtenue à l'aide de cales de Téflon®. Après réticulation, le joint a été clivé par l'intermédiaire d'un coin pour créer une fissure. Une fois la fissure stabilisée à température ambiante, sa longueur (a_0) est alors comprise entre 33 et 35 mm. Les éprouvettes ont été placées dans différents environnements. La propagation de la fissure a ensuite été suivie par microscopie optique et les valeurs rapportées correspondent à la moyenne de cinq éprouvettes pour chaque condition de vieillissement.

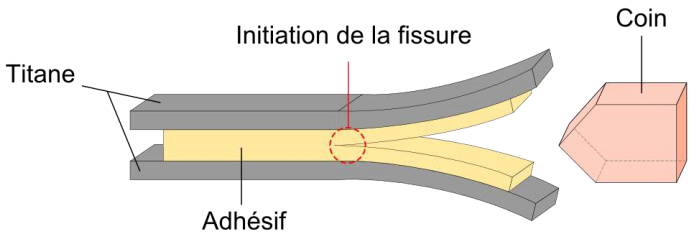


Figure 2:10: Schéma d'une éprouvette de clivage en coin.

3 Conditions d'exposition

3.1 Vieillissement humide

Le vieillissement humide des éprouvettes de clivage en coin et de cisaillement simple a été réalisé dans une enceinte climatique (ControlTechnica-CTS) avec une température fixée à 70°C et une humidité relative de 85%.

Le vieillissement humide de l'adhésif et des composés modèle a également été effectué en immergeant des films épais ($2\,mm$) dans de l'eau déionisée à 70, 50 et 37°C. Les échantillons ont été

préalablement séchés sous vide à 70°C jusqu'à une stabilisation de la masse avant le lancement de chaque vieillissement.

3.2 Vieillissement thermique

Les assemblages collés ont été placés sous air dans des étuves (Systèmes Climatiques Service) à 120°C et 100°C pour les éprouvettes de cisaillement simples et de clivage en coin respectivement. Le vieillissement thermique de films fins d'adhésif ou des composés modèles a également été réalisé sous air dans des étuves ventilées à 80, 120, 160 et 200°C. Un résumé de toutes les conditions de vieillissement est donné dans le Tableau 2.6 :

Tableau 2.6 : Résumé de toutes les conditions de vieillissement pour les films et les éprouvettes.

Echantillons	Vieillissement thermique	Vieillissement humide
Eprouvettes de cisaillement simple	Sous air à 120°C (3 éprouvettes)	70°C et 85% d'humidité (3 éprouvettes)
Eprouvettes de clivage en coin	Sous air à 25°C (Référence) et à 100°C (5 éprouvettes)	70°C et 85% d'humidité (5 éprouvettes)
Films d'adhésif et des systèmes modèles	Films fins (épaisseur: 10-50 µm) sous air à 80, 120 et 200°C	1 cm × 1 cm × 0.2 cm échantillons immergés dans l'eau à 70, 50 et 37°C

4 Techniques expérimentales de suivi des vieillissements

4.1 Caractérisation des assemblages collés

4.1.1 Test de sollicitation des éprouvettes

Les éprouvettes de cisaillement simple

La contrainte à rupture des éprouvettes de cisaillement simple a été mesurée à température ambiante en utilisant une machine de traction Instron 5881 avec une cellule de 50 kN. La vitesse de traction est fixée à 0,75 $mm.min^{-1}$. Les valeurs rapportées correspondent à la moyenne de trois éprouvettes.

Les éprouvettes de clivage en coin

La propagation de fissure dans les éprouvettes de clivage en coin a été suivie pendant 3700 h pour chaque condition de vieillissement. Ensuite ces dernières ont été complètement ouvertes afin d'analyser les faciès de rupture par microscopie optique.

4.1.2 Analyse des faciès de rupture

Les caractéristiques des faciès de rupture de chaque vieillissement ont été observées par microscope optique et électronique à balayage.

Microscopie optique

Les éprouvettes de cisaillement simple ont été observées après différents temps de vieillissement par le microscope optique Zeiss Axio Imager A2M en utilisant le mode de réflexion, avec différents grossissements d'objectif allant de $\times$ 2,5 à $\times$ 100, amplifiés par le grossissement de la caméra qui est de $\times$ 10.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La surface des éprouvettes de cisaillement simple a été analysée au moyen d'un MEB Hitachi 4800 avec une tension d'accélération des électrons comprise entre 0,8 et 1,0 kV et un courant d'émission de 10 µA. Précisons que les échantillons n'ont pas été métallisés lors des analyses.

Quantification de la proportion de rupture adhésive

Afin de quantifier la proportion de rupture adhésive et cohésive dans les éprouvettes de cisaillement simple, un traitement d'image par analyse des couleurs a été réalisé par l'utilisation du logiciel ImageJ. Les zones adhésives ont d'abord été examinées par microscopie optique pour confirmer l'absence d'adhésif. Une fois que les zones ont été définies (Figure 2:11), un seuil de couleur (composants RGV) a été appliqué à l'image pour séparer et calculer la proportion des parties adhésives et cohésives. Toutes les faces ont été analysées et les résultats correspondent à la moyenne des trois échantillons testés.

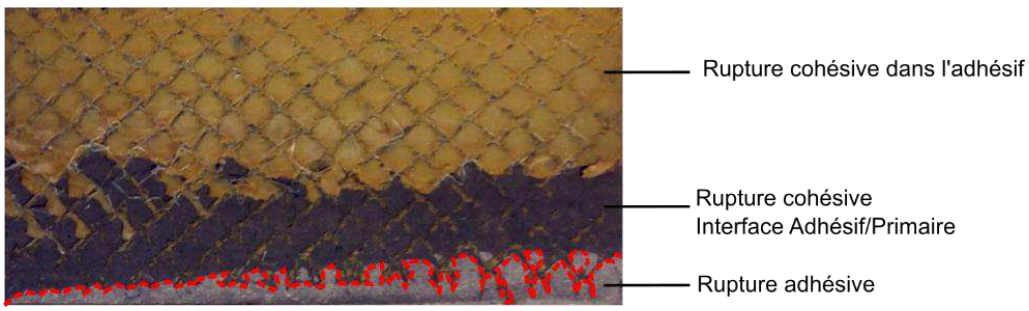


Figure 2:11: Exemple de quantification de la proportion de rupture adhésive/cohésive sur éprouvette de cisaillement simple avec primaire après 1000 h de vieillissement humide (70°C et HR 85%).

4.2 Caractérisation du vieillissement thermique sur des époxys

4.2.1 Echelle moléculaire

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en transmission

La spectroscopie FTIR a été réalisée en mode transmission sur des films fins (Tableau 2.6) en utilisant un spectrophotomètre Frontier (PerkinElmer) dans la gamme spectrale 400-4000 cm^{-1} avec une moyenne de 16 balayages et une résolution de 4 cm^{-1}. Les valeurs d'absorbance des produits d'oxydation sont définies comme la hauteur maximale du pic par rapport à une ligne de base définie et commune à tous les réseaux étudiés. La concentration des produits d'oxydation a été calculée à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times l \times c_\lambda \qquad \text{Équation 2.12}$$

Où A_λ est l'absorbance du pic, l l'épaisseur du film (cm), c_λ la concentration de l'espèce correspondant à la longueur d'onde étudiée $(mol.L^{-1})$ et ε_λ le coefficient d'extinction molaire $(L.mol^{-1}.cm^{-1})$.

Les concentrations des produits d'oxydation ont été calculées en utilisant les valeurs des coefficients d'extinction molaire répertoriées dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Valeurs des coefficients d'extinction molaire[5]–[8].

Espèces	Formiates	Carboxyles	Amides	Imides	Cétones
ε_λ $(L.mol^{-1}.cm^{-1})$	500	680	470	285	350
λ (cm^{-1})	ν(C=O)1765	ν(C=O)1730	ν(C=O)1675	e(C=O)1675 ν(C=O)1730	ν(C=O)1740

L'attribution des bandes caractéristiques d'absorption de certaines fonctions a été vérifiée à l'aide de molécules modèles dont les spectres sont présentés dans la Figure 2:12.

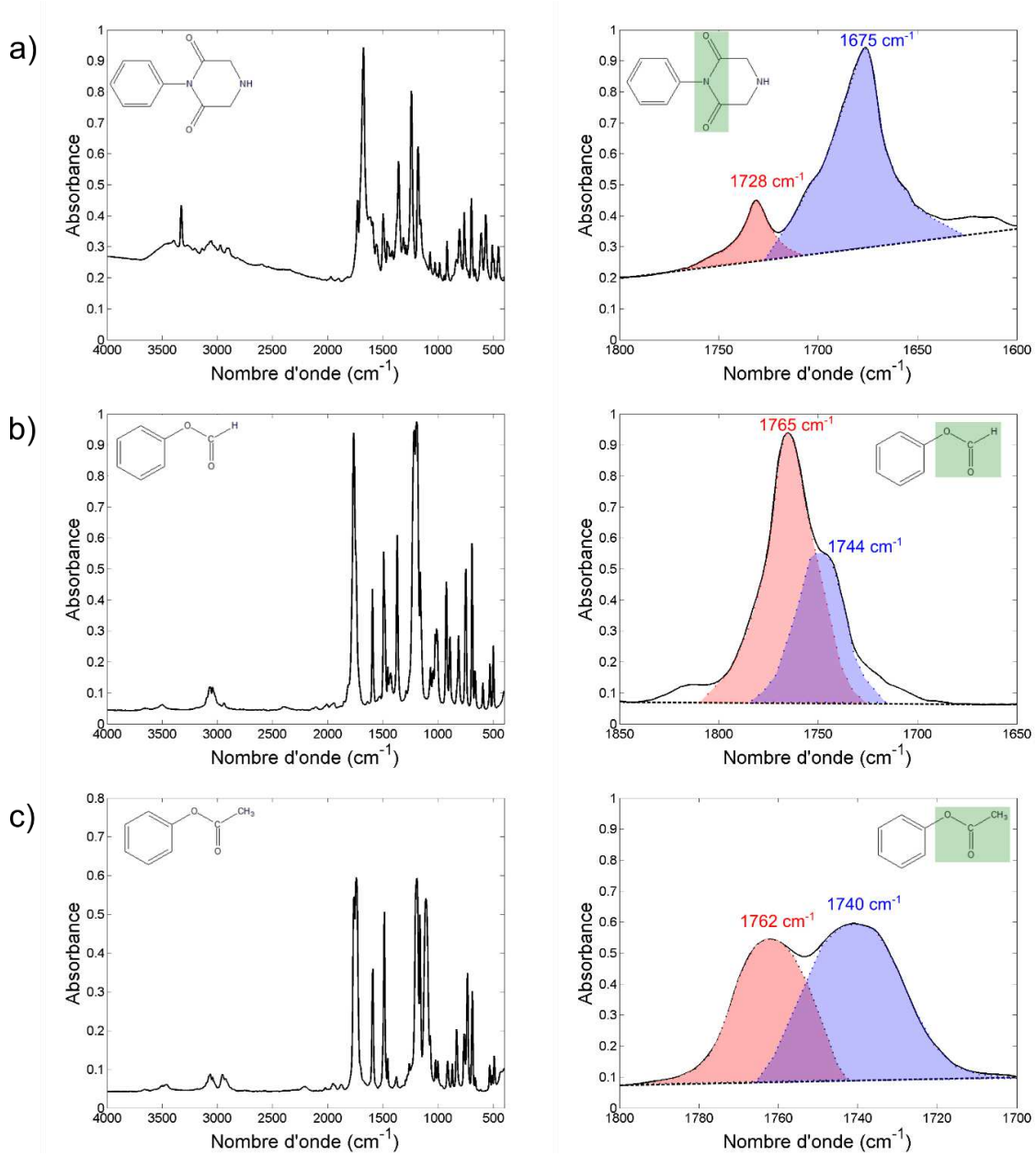


Figure 2:12: FTIR des molécules modèles et détermination des nombres d'onde caractéristiques a) Imide b) Formiate de phényle c) Acétate de phényle.

La région comprise entre 1600 et 1800 cm^{-1}) est délicate à analyser en raison de la superposition de plusieurs pics menant à un signal complexe. La déconvolution de ce massif a été utilisée afin de mettre en évidence les principaux produits après différents temps de vieillissement. L'ajustement de la courbe modèle a été obtenu par des fonctions gaussiennes dont les paramètres sont le maximum de l'absorption, l'intensité du pic et sa largeur à mi-hauteur. Le maximum d'absorption de chaque pic est basé sur celui obtenu sur les spectres orignaux avec une marge d'erreur de 4 cm^{-1} qui correspond à la résolution du spectromètre.

Gravimétrie et analyse thermogravimétrique (ATG)

L'évolution de la masse de l'adhésif industriel et des systèmes modèles (DGEBA-DDS et TGMDA-DDS) a été suivie par analyse gravimétrique. Les échantillons ont été prélevés à des temps réguliers puis pesés à l'aide d'une balance Mettler Toledo XS105 de précision 0,01 mg. L'épaisseur des films est comprise entre 30 et 100 µm afin de ne pas dépendre de la diffusion de l'oxygène et d'obtenir une oxydation homogène.

Pour chaque durée de vieillissement, le pourcentage de perte de masse a été calculé par la relation suivante :

$$m(\%) = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} \times 100 \qquad \text{Équation 2.13}$$

Où m_0 et m_t sont respectivement les masses à t_0 et chaque temps t de vieillissement.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a également permis de suivre les pertes de masse de l'ensemble des systèmes précédemment cités à l'aide de l'appareil TGA Q500 (TA Instruments).

Les échantillons ont été soumis au programme suivant :

- Une rampe de température de $10°C.min^{-1}$ entre 23°C et la température cible (entre 120 et 180°C)
- Un isotherme de 2 à 10 min sous un flux d'azote (50 $mL.min^{-1}$) afin d'éliminer toute présence potentielle d'eau
- Un isotherme de 20 h sous un flux d'oxygène pur (50 $mL.min^{-1}$)

Des essais comparatifs sous N_2 ont permis de confirmer que la thermolyse n'influait pas dans l'échelle de temps concernée.

4.2.2 Echelle macromoléculaire : Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les propriétés thermomécaniques de l'adhésif sont caractérisées *via* des analyses mécaniques dynamiques (DMA) en mode traction à l'aide de la DMA Q800 (TA Instruments) sous azote. Les échantillons sous forme d'éprouvettes « haltères » ont une section utile de $10 \times 2\ mm$. La réponse en phase et en décalage de phase de l'échantillon en fonction de la sollicitation imposée est mesurée ici en iso-fréquence de 1 Hz. Le module complexe est composé d'une partie élastique (E') le module de conservation et d'une partie visqueuse correspondant au module de perte E''. Les résultats présentés dans cette thèse correspondent à la tangente δ (E''/E') appelée angle de perte.

La force imposée initialement est de 0,1 N. La force dynamique varie selon le comportement du matériau par conséquent la force statique est ajustée au cours de l'essai de manière à avoir un rapport constant de 125% entre ces deux forces. Un balayage en température de -110°C à 300°C est effectué avec une montée en température de $2°C.min^{-1}$, permettant de mesurer l'évolution de la transition β et de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement (Figure 2:13).

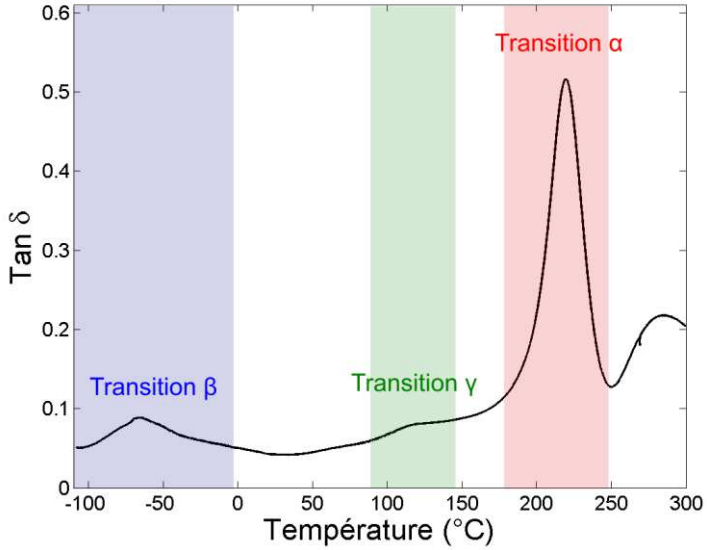


Figure 2:13: Analyse DMA de l'adhésif industriel à l'état initial et illustration des principales transitions visibles entre -110°C et 300°C.

4.2.3 Echelle macroscopique : traction des films

Les éprouvette haltères d'adhésif industriel avec et sans support polyamide ont été réalisées à partir des films obtenus sous presse. Les échantillons ont été découpés à l'aide d'un emporte-pièce afin d'obtenir une section efficace de $10 \times 2\ mm$.

La réponse mécanique des éprouvettes a été caractérisée par des essais de traction uniaxiale sur la machine d'essais 5966 de la marque Instron dotée d'une cellule de 5 kN et d'un extensomètre vidéo. Ce dernier permet de mesurer le déplacement réel qui a lieu dans la zone utile en fonction de la force appliquée selon l'équation $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ avec l la longueur au temps t et l_0 la longueur initiale. Notons que des mors pneumatiques ont été utilisés afin d'éviter le glissement des échantillons. Les essais sont réalisés à la même vitesse de sollicitation que les éprouvettes de cisaillement simple c'est-à-dire à $0{,}75\ mm.min^{-1}$ à température ambiante. Un minimum de 5 répétitions « valides » est exigé pour chaque conditions d'essais, c'est-à-dire que les éprouvettes rompues dans les têtes ne sont pas prises en compte dans l'analyse des résultats.

A partir des courbes « contrainte-déformation », les valeurs suivantes sont obtenues : la contrainte à rupture (σ_r), l'allongement à rupture (ε_r) et le module d'Young (E) qui est déterminé à partir de la

relation $\sigma = E \times \varepsilon$ pour des valeurs d'allongement comprises entre 0,2 et 0,4% correspondant au domaine élastique.

4.2.4 Mesure de la perméabilité

La mesure directe de la perméabilité à l'oxygène est réalisée grâce à un détecteur coulométrique. La vitesse de transmission de l'oxygène (OTR) est mesurée en mode dynamique à 23°C, 40 et 50°C et 0% d'humidité relative à l'aide d'un appareil Systech 8001.

La mesure de la quantité d'oxygène traversant le film est faite jusqu'à l'obtention du régime stationnaire (Figure 2:14). La valeur de perméabilité est alors donnée par :

$$P = \frac{J \times l}{S \times (p_1 - p_2)}$$

Équation 2.14

Avec J la densité de flux ($m^3.s^{-1}$), l l'épaisseur du film (m), S la surface d'échange (m^2), p_1 et p_2 la pression dans les compartiments en amont et en aval respectivement. J/S correspond à la vitesse de transmission de l'oxygène ($m.s^{-1}$) et la différence de pression entre les deux compartiments étant de 1 bar lors des mesures, la perméabilité s'écrit :

$$P = OTR \times l$$

Équation 2.15

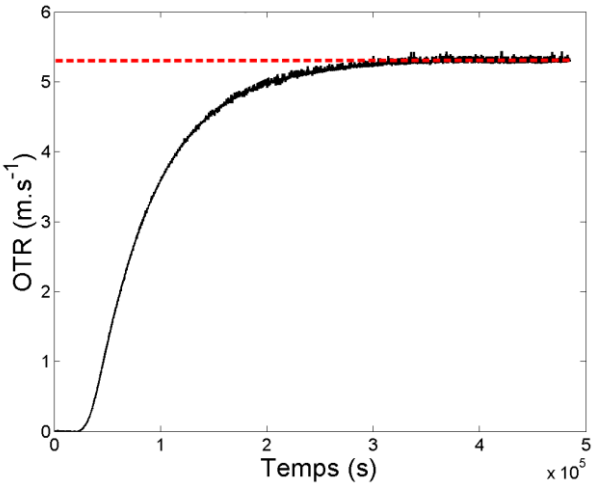


Figure 2:14: Mesure de l'OTR en fonction du temps pour un film d'adhésif industriel à 23°C.

La valeur de perméabilité ainsi obtenue est en $m^3.m.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$ dans le système SI. La valeur retenue ici est la valeur lue à l'équilibre (régime stationnaire). A partir de la dérivée de la courbe de l'OTR en fonction du temps (Figure 2:15), il est possible de mesurer le coefficient de diffusion et de solubilité de l'oxygène.

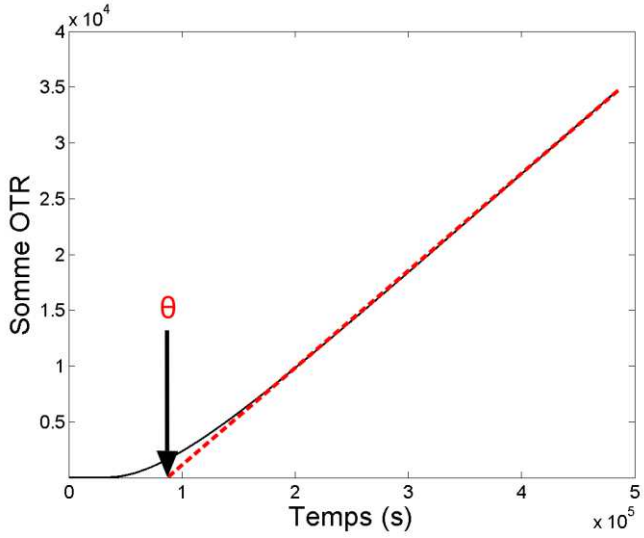


Figure 2:15: Somme des OTR en fonction du temps pour un film d'adhésif industriel à 23°C.

Le coefficient de diffusion de l'oxygène est calculé par la méthode du time lag (θ) qui correspond au temps nécessaire à l'obtention du régime stationnaire :

$$D = \frac{l^2}{6 \times \theta}$$ Équation 2.16

Où l est l'épaisseur du film (m), θ est le time lag (s), et D le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$).

Les coefficients de solubilité ont été calculés en utilisant l'équation suivante :

$$P = D \times S$$ Équation 2.17

Notons que les mesures ont été réalisées sur des échantillons de surface de 5 cm^2, et que la purge nécessaire avant chaque mesure est d'environ trois semaines.

4.3 Caractérisation du vieillissement humide sur les époxys

Des films minces ont été exposés sous atmosphère humide à 85% d'humidité et à 70°C. Les expositions sont réalisées en enceinte climatique DVS-1000 (Surface Measurement Systems). L'enceinte est équipée d'une balance de Cahn ultrasensible à compensation permettant de mesurer des variations de masse jusqu'à 0,1 µg. Le taux d'humidité est fixé à l'aide d'un mélange de gaz sec et de vapeur d'eau saturée. Les variations de masse des échantillons sont enregistrées en continu, ce qui permet d'obtenir directement les courbes de sorption et de désorption.

Références

[1] C. C. Riccardi and R. J. J. Williams, “Statistical structural model for the build-up of epoxy-amine networks with simultaneous etherification,” *Polymer*, vol. 27, no. 6, pp. 913–920, Jun. 1986.

[2] E. A. DiMarzio, “On the Second-Order Transition of a Rubber,” *Journal of research of the National Bureau of Standards-A: Physics and Chemistry*, pp. 611–617, 1964.

[3] Bellenger V., Verdu J., and Morel E., “Effect of structure on glass transition temperature of amine crosslinked epoxies,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 25, no. 6, pp. 1219–1234, Mar. 2003.

[4] “EN 2243-1 - Aerospace series. Non-metallic materials. Structural adhesives. Test method. Single lap shear.” 2006.

[5] M. Gardette *et al.*, “Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 11, pp. 2383–2390, Nov. 2013.

[6] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, “Thermal oxidation of epoxies: Influence of diamine hardener,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 134, pp. 76–86, Dec. 2016.

[7] Y. Zahra, F. Djouani, B. Fayolle, M. Kuntz, and J. Verdu, “Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 2, pp. 380–387, Feb. 2014.

[8] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, “Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 108, pp. 123–132, Oct. 2014.

Chapitre 3
Vieillissement des assemblages collés

SOMMAIRE

Chapitre 3 Vieillissement des assemblages collés 105

1 Introduction 108

2 Comparaison des assemblages collés en vieillissement thermique et humide 109

2.1 Evolution des propriétés mécaniques 109

2.1.1 Cisaillement simple 109

2.1.2 Clivage en coin 110

2.2 Caractérisation des faciès de rupture 111

2.2.1 Microscopie optique 112

2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 114

2.3 Etude du vieillissement humide de l'adhésif 115

2.4 Etude du vieillissement thermique de l'adhésif 117

2.5 Discussion 118

2.5.1 Effet du vieillissement humide 119

2.5.2 Effet du vieillissement thermique 121

2.5.3 Conclusions 123

3 Fragilisation des assemblages collés thermo-oxydés 124

3.1 Variations des propriétés mécaniques 125

3.1.1 Vieillissement des assemblages collés 125

3.1.2 Etude du vieillissement des films d'adhésifs 125

3.2 Identification des critères de fragilisation 129

3.2.1 La perte de masse 130

3.2.2 La température de transition vitreuse (T_g) 131

3.2.3 La relaxation β 133

3.2.4 Discussion sur le critère de fragilisation 134

3.3 Influence du taux de réticulation 139

3.3.1 Répartition spatiale du vieillissement 139

3.3.2 Echelle moléculaire 141

3.4 Vers les adhésifs industriels 147

3.5 Conclusions 148

Références 149

1 Introduction

Les assemblages collés sont soumis à un vieillissement humide et à des températures comprises entre -55 et 120°C ce qui peut drastiquement altérer leurs propriétés mécaniques au cours du temps[1], [2]. La prédiction de la durée de vie de ces structures est donc un enjeu primordial pour la sécurité de l'avion.

L'impact du vieillissement humide des matrices polymères a été abondamment étudié dans la littérature. La prise en eau induit une plastification du réseau et par conséquent une diminution de la température de transition vitreuse ainsi que du module élastique[3]. Dans le cas des assemblages collés, la dégradation interfaciale entre l'adhésif et le substrat métallique doit également être considérée. Cognard[4] a en effet montré que la dégradation d'éprouvettes de clivage en coin était directement liée à un phénomène interfacial et non aux changements des propriétés intrinsèques de l'adhésif. Ce résultat est conforté par l'étude de Popineau[5] qui conclut que la dégradation interfaciale par décohésion des liaisons est le mécanisme majoritaire lorsque l'eau atteint une concentration critique dans l'assemblage. Cependant, l'ajout d'un primaire (par exemple un organosilane) sur une surface métallique semble réduire considérablement ce mode de vieillissement en améliorant la stabilité des liaisons covalentes à l'interface, ce qui favorise une rupture cohésive[6], [7].

Les adhésifs sont également exposés à des températures élevées notamment lors des phases de décollage (environ 120°C dans les cas les plus pénalisants). Dans ces conditions, il est important d'évaluer les risques liés aux phénomènes de thermo-oxydation[2], [8]. Dans le cas des réseaux époxy/amine, les principales modifications observées sont la formation de produits d'oxydation tels que les carbonyles et les amides, et des coupures de chaînes du réseau tridimensionnel[9], [10]. Il est clair que ces modifications structurales affectent les propriétés mécaniques, bien que les relations structures-propriétés impliquées dans la dégradation ne soient pas encore complètement élucidées[11]. Dans le domaine aéronautique, le cas des assemblages collés est complexe puisque les variations de températures sont importantes (-55 à 120°C) ce qui va compliquer la prédiction des cinétiques de dégradation[2]. Deuxièmement, il est indispensable de prendre en compte les effets de la diffusion de l'oxygène qui engendrera des épaisseurs de couches oxydées significativement différentes suivant la température[12].

Plusieurs normes[13], [14] préconisent des tests de vieillissement accéléré à des températures modérées (habituellement entre 50 et 70°C) et à des forts taux d'humidité (>85%) avec des durées relativement courtes (typiquement 1000 h). On peut naturellement s'interroger sur la représentativité de tels tests[15]. De plus, certains résultats[16], [17] montrent une augmentation constante de la prise en eau des époxys même à des temps longs, suggérant que les modifications chimiques dues à

l'oxydation entraînent une affinité plus importante des réseaux époxy/amine pour l'eau, et compliquent encore plus la prédiction de ce type de vieillissements « couplés ».

Les objectifs de ce chapitre sont donc de répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la prédominance de chaque type de vieillissement (humide ou thermique) en fonction des conditions d'exposition et plus particulièrement de la température ?
- Quelles sont les différences entre le vieillissement thermique et le vieillissement humide sur la fragilisation des assemblages collés ? L'impact de la thermo-oxydation sur les assemblages collés a été peu étudié à notre connaissance. Les mécanismes de fragilisation de l'adhésif et leur lien avec celui de l'assemblage collé restent donc à établir.

2 Comparaison des assemblages collés en vieillissement thermique et humide

Des essais de traction sur des éprouvettes de cisaillement simple ont été effectués à une vitesse de 0,75 $mm.min^{-1}$ sur une machine de traction INSTRON 5881 à température ambiante (23°C). Ces essais permettent de suivre l'évolution des propriétés mécaniques de l'assemblage (Ti/Adhésif/Ti) au cours des vieillissements suivants : thermique à 120°C sous air et humide à 70°C et 85% d'humidité relative.

Dans cette première partie, les éprouvettes de cisaillement simple ont suivi le cycle de cuisson standard (3h à 150°C) menant à un taux de réticulation de 93%. Certaines des éprouvettes ont été fabriquées avec un primaire, ce qui permet de comprendre son influence sur les phénomènes de dégradation interfaciale.

2.1 Evolution des propriétés mécaniques

2.1.1 Cisaillement simple

L'impact du vieillissement thermique et humide sur les propriétés mécaniques est illustré sur la Figure 3:1, où les contraintes à la rupture (ici normalisées) sont estimées à partir des courbes de charge-déplacement à chaque temps de vieillissement.

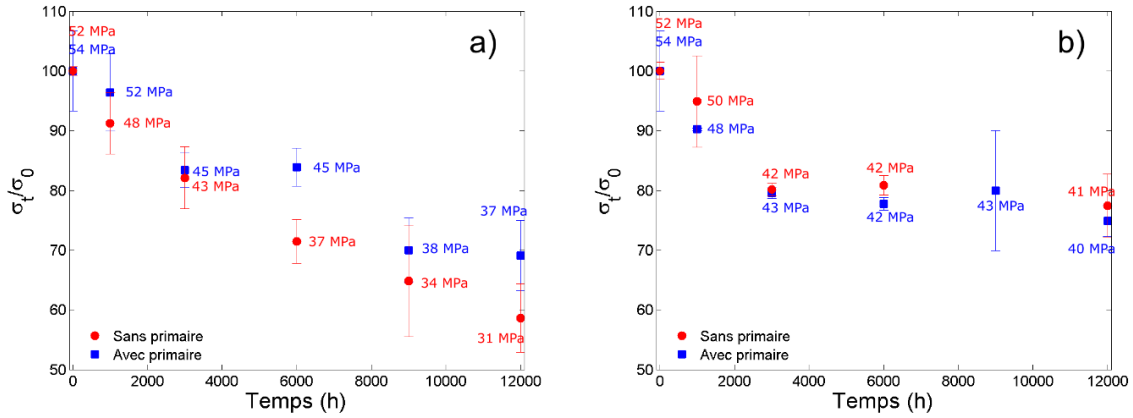


Figure 3:1: Valeurs relatives des contraintes à rupture des éprouvettes de cisaillement simple avec primaire (■) et sans primaire (●) pour a) le vieillissement humide b) le vieillissement thermique.

Lors du vieillissement humide, on observe une diminution continue de la contrainte à rupture : la perte des propriétés mécaniques est très importante dans les premières 6000 h (-30%) et plus modérée entre 6000 et 12000 h (-15%). Dans le cas du vieillissement thermique, la contrainte à rupture décroit rapidement dans les premières 3000 h avant de se stabiliser à un plateau d'environ 80% de la valeur initiale.

L'influence du primaire n'est pas déterminante : on observe au mieux un effet retardateur lors du vieillissement humide. Cette observation, valable pour notre procédé de réalisation pour laquelle les éprouvettes non primées ont été collées immédiatement après la préparation de surface, reste à généraliser.

2.1.2 Clivage en coin

Les vieillissements thermique et humide sur des éprouvettes de clivage en coin ont été effectués afin d'étudier l'évolution de la propagation de fissure lors des différents vieillissements. Le changement du mode de sollicitation (Mode II vers Mode I) permet de mieux appréhender l'influence des interfaces[4]. Ces éprouvettes ont été réalisées dans les mêmes conditions que les éprouvettes de cisaillement simple à savoir l'application du primaire et le cycle de cuisson de 3 h à 150°C. Consécutivement à la réalisation des éprouvettes, ces dernières sont clivées par l'insertion d'un coin et ont été placées dans différentes conditions de vieillissement après stabilisation de la fissure initiale a_0 :

- Référence : 23°C et 50% d'humidité
- Vieillissement thermique : 100°C sous air
- Vieillissement humide : 70°C et 85% d'humidité

La propagation de la fissure a ensuite été suivie par microscopie optique.

Les résultats présentés dans la Figure 3:2 montrent qu'à température ambiante, la fissure initiale se propage dans l'adhésif sur 3 mm (Δ_a) avant de s'arrêter. Dans le cas du vieillissement humide, la fissure progresse également dans l'adhésif sur 3 mm avant de dévier vers l'interface Ti_6Al_4V/adhésif et d'avancer sur 9 mm. Au contraire, lors du vieillissement thermique, la propagation de la fissure reste dans l'adhésif et atteint 12 mm. Ces observations semblent montrer que la propagation de fissure est principalement pilotée par la dégradation de l'adhésif car les ruptures sont situées en majorité dans l'adhésif.

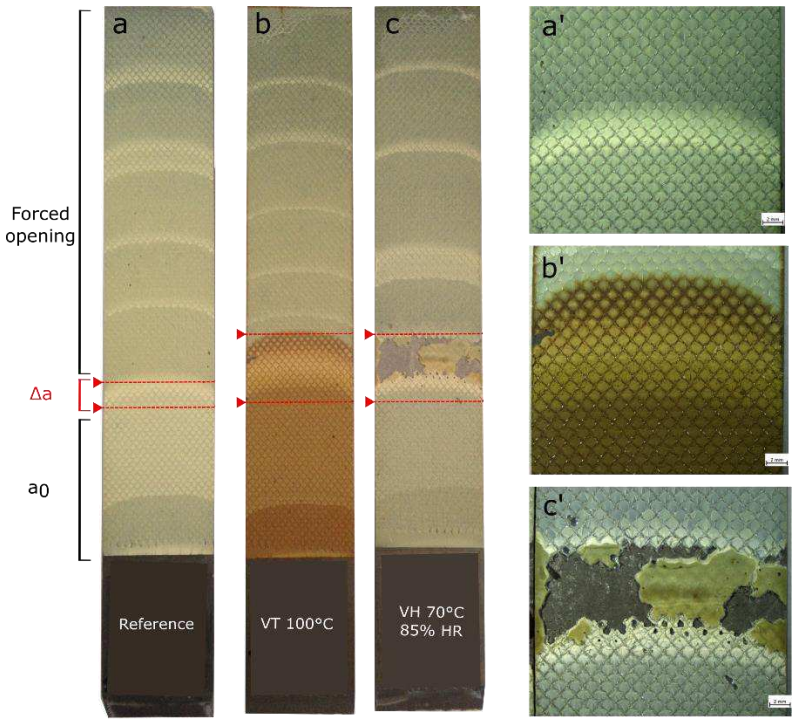


Figure 3:2 : Observation en microscopie optique des éprouvettes de clivage en coin après 3700 h de vieillissement a) Référence à 23°C et 50% d'humidité b) Vieillissement thermique à 100°C c) Vieillissement humide à 70°C et 85% d'humidité. Les flèches rouges indiquent la position de la fissure à t_0 et à la fin du vieillissement avant l'ouverture forcée. Les images a', b' et c' correspondent aux zones endommagées lors des différents vieillissements.

2.2 Caractérisation des faciès de rupture

Dans cette partie, les faciès de rupture des éprouvettes de cisaillement simple ont été observés afin d'étudier l'influence du mode de sollicitation (Mode I et Mode II) et du primaire sur les dégradations interfaciales.

La Figure 3:1 révèle l'influence du primaire sur les vieillissements. Il semble qu'il n'y a aucune différence significative lors du vieillissement thermique (Figure 3:1b), et seulement un très faible effet retardant lors du vieillissement humide (Figure 3:1a). Bien que le primaire améliore les propriétés initiales dans certains cas[7], cela confirme que la rupture semble ici être pilotée par la dégradation de l'adhésif lui-même et non par des phénomènes d'interface (comme discuté par la suite).

2.2.1 Microscopie optique

Les faciès de rupture des éprouvettes de cisaillement simple ont été étudiés par microscopie optique pour différents temps de vieillissement de façon à mieux comprendre les mécanismes de rupture.

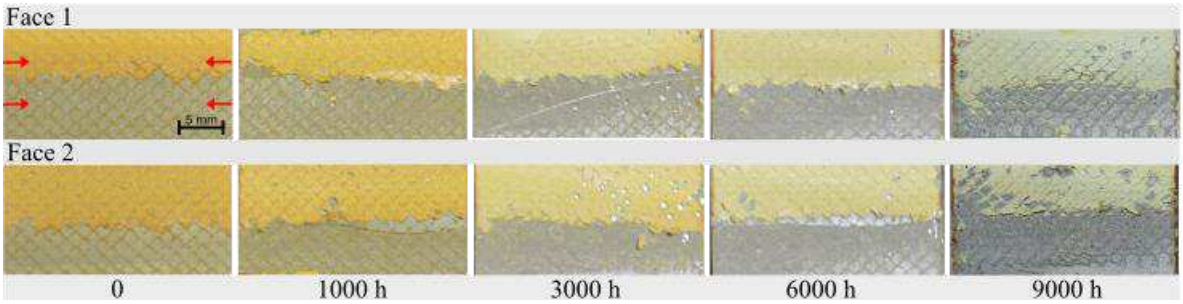


Figure 3:3 : Observations par microscopie optique des faciès de rupture des éprouvettes de cisaillement simple avec primaire après un vieillissement thermique à 120°C. Les flèches rouges représentent les directions possibles de la diffusion de l'oxygène (zones superficielles exposées à l'air).

Dans le cas du vieillissement thermique, la rupture est toujours cohésive (du moins dans l'échelle de temps de notre étude). Un changement de couleur est observé sur les couches superficielles exposées à l'air (indiqué par des flèches rouges sur la Figure 3:3) et est associé à des réactions chimiques irréversibles. Ce brunissement de l'adhésif se produit en surface des matériaux exposés à l'air, en lien avec le phénomène de diffusion de l'oxygène[18], [19].

Dans le cas du vieillissement humide, la dégradation est d'abord cohésive avant de devenir de plus en plus adhésive (Figure 3:4). Les résultats présentés dans le Tableau 3.1 indiquent la proportion de rupture adhésive (évaluée à partir du logiciel ImageJ) en fonction du temps de vieillissement.

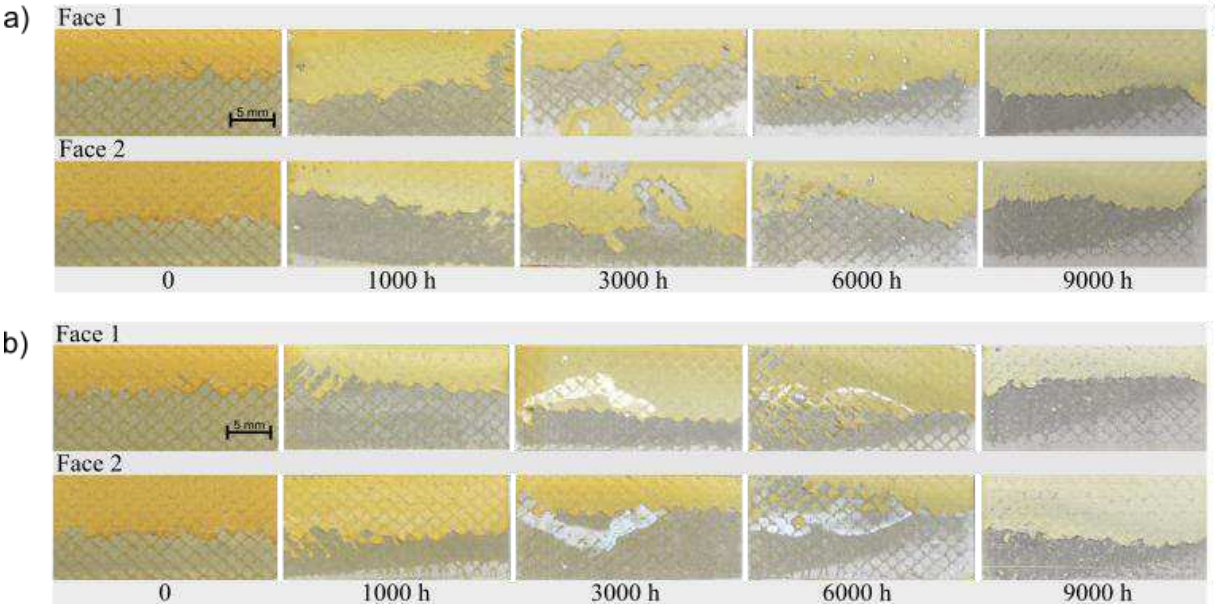


Figure 3:4 : Observations par microscopie optique des faciès de rupture des éprouvettes de cisaillement simple a) avec primaire b) sans primaire après un vieillissement humide à 70°C et 85% de taux d'humité relative.

Tableau 3.1 : Influence du primaire sur les phénomènes de dégradation interfaciale.

Rupture adhesive (%)	t_0	1000 h	3000 h	6000 h	9000 h
Vieillissement humide					
Avec primaire	0	3,8 ± 3,0	2,5 ± 1,6	11,0 ± 6,7	25,8 ± 1,8
Sans primaire	0	3,9 ± 1,2	18,9 ± 9,8	21,7 ± 7,9	38,4 ± 9,8
Vieillissement thermique					
Avec et sans primaire	Cohésive	Cohésive	Cohésive	Cohésive	Cohésive

A des temps relativement courts (≤ 1000 h), la présence du primaire n'a pas d'influence sur la rupture, qui est très majoritairement cohésive pour le vieillissement humide. Cependant, à des temps d'exposition plus longs (>1000 h), bien que les contraintes à rupture soient similaires, les mécanismes de dégradation changent. En effet, la présence du primaire améliore la résistance de l'interface et par conséquent les fissures se propagent plus facilement dans l'adhésif favorisant ainsi une rupture cohésive. Au contraire, l'absence du primaire amène à une proportion plus élevée de rupture adhésive.

Les éprouvettes exposées à 120°C sous air montrent des couches superficielles de couleur brunâtre (Figure 3:5) caractéristiques de la diffusion limitée de l'oxygène[20].

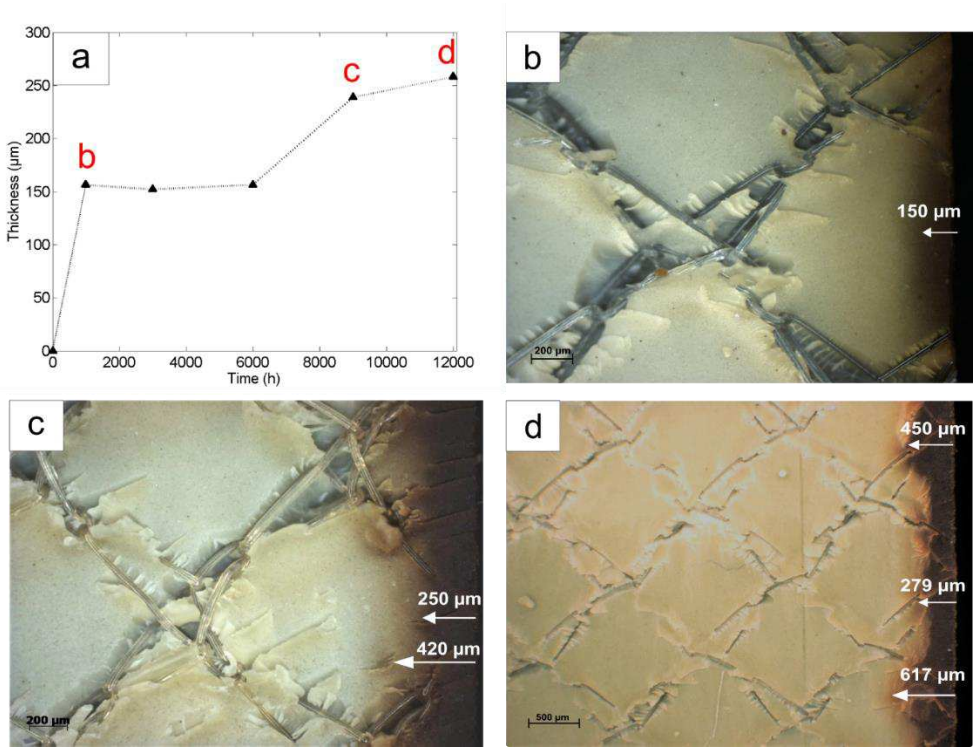


Figure 3:5 : a) Epaisseur de la couche oxydée (estimée ici comme la zone foncée) en fonction du temps de vieillissement. Observations des couches oxydées des assemblages à 120°C au microscope optique après b) 1000 h c) 9000 h et d) 12000 h.

La couche oxydée se décompose en deux parties : une zone très foncée et une zone où ce brunissement s'atténue progressivement. En choisissant arbitrairement ici la zone brunie comme couche oxydée, l'épaisseur totale de la couche oxydée dans les assemblages collés reste assez stable (environ 150 µm) entre 3000 et 6000 h de la même manière que les propriétés mécaniques (Figure 3:1). Ensuite, l'épaisseur de la couche oxydée augmente une seconde fois après 9000 h et atteint environ 250 µm (Figure 3:5c). Ce type d'évolution suggère qu'après un certain seuil de dégradation, des fissures apparaissent et pénètrent dans l'adhésif permettant à l'oxygène d'accéder de plus en plus profondément dans l'épaisseur. Ce phénomène est mis en évidence dans la Figure 3:5d où l'épaisseur de la couche oxydée varie fortement dans certaines zones. Ces propagations de fissures pourraient à terme provoquer un nouvel abattement des propriétés mécaniques en donnant lieu à une nouvelle chute et un nouveau plateau sur la Figure 3:1b.

Ces observations confirment que les mécanismes de dégradation (rupture cohésive lors du vieillissement thermique et rupture adhésive lors du vieillissement humide) sont indépendants du mode de sollicitation. Ils confortent également l'hypothèse selon laquelle la dégradation des assemblages collés semble d'abord pilotée par la dégradation de l'adhésif lui-même (les ruptures sont en majorité dans l'adhésif), ce qui va être étudié plus tard dans ce chapitre.

2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations en microscopie électronique à balayage sont réalisées sur les faciès de rupture des éprouvettes vieillies après les essais de traction.

Dans le cas du vieillissement humide, seule une décohésion entre le support en polyamide et l'adhésif a été observé (Figure 3:6a).

Les images MEB réalisées sur des éprouvettes vieillies thermiquement ont montré que la présence de fissures est spécifique au vieillissement thermique et peut être considérée comme un marqueur de l'oxydation (Figure 3:6). Des essais par tomographie sur des éprouvettes vieillies 9000 h n'ont pas montré que ces fissures existaient avant l'essai mécanique, ce qui semble cohérent, par exemple, avec la faible perte de masse observée lors de d'un vieillissement à 120°C (5% après 9000 h sur des films fins). Nous pouvons donc supposer que les fissures importantes observées sur la Figure 3:6c et 3:6d ont été créées lors de la libération d'énergie produite pendant l'essai mécanique. Toutefois, la résolution du tomographe n'étant que de 100 µm, il n'est pas exclu que des fissures plus fines aient pu apparaître et permettre un accès plus en profondeur à l'oxygène et ainsi la réaugmentation des couches oxydées (Figure 3:5d). En d'autres termes, la valeur du seuil de perte de masse associé à la fissuration reste une question ouverte.

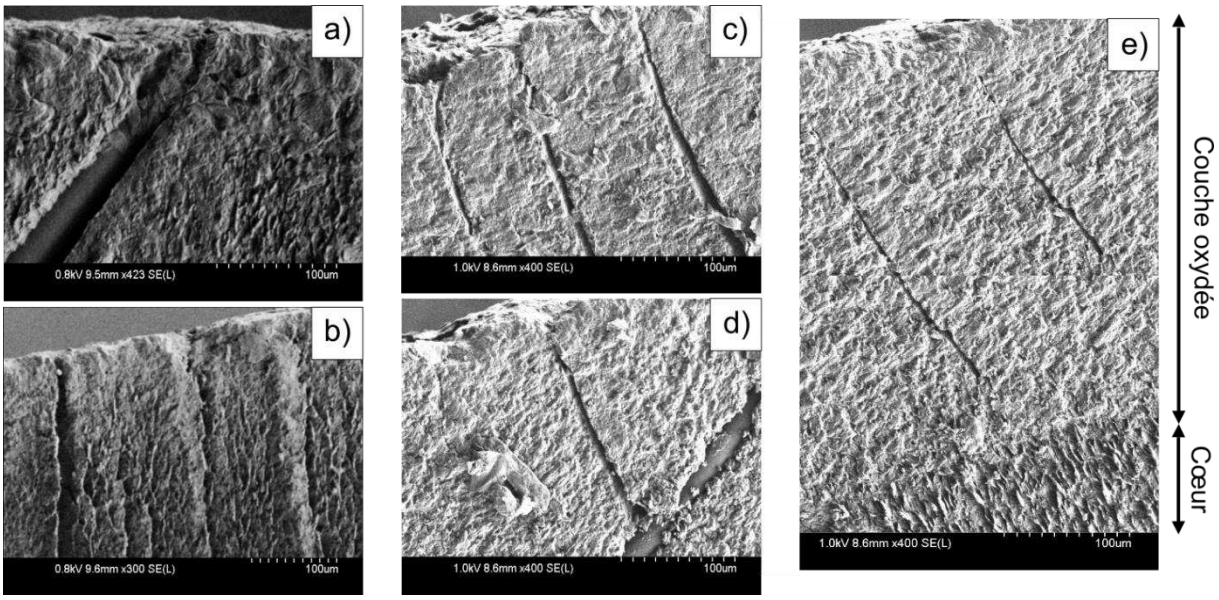


Figure 3:6 : Observations MEB des ruptures cohésives a) Vieillissement humide après 3000h b) Vieillissement thermique après 3000 h c) Propagation des fissures de la couche oxydée vers l'adhésif « sain » à 9000 h d) Propagation de fissures vers le support polyamide à 9000 h e) Fissures observées dans la couche oxydée sans propagation dans l'adhésif « sain » à 9000 h.

En conclusion, l'abattement des propriétés mécaniques des assemblages collés semble directement corrélé à l'endommagement de l'adhésif lors des différents vieillissements. L'étude du vieillissement humide et thermique de réseaux époxy/amine ont été étudiés dans différentes gamme de température afin de comprendre la prédominance de chacun des vieillissements en fonction des conditions extérieures.

2.3 Etude du vieillissement humide de l'adhésif

L'étude gravimétrique consiste à exploiter les courbes de sorption d'eau de l'adhésif à différentes températures (37, 50 et 70°C). Afin de mieux comprendre les phénomènes influençant la cinétique de prise en eau et la solubilité, les résultats ont été comparés aux systèmes modèles DGEBA-DDS et TGMDA-DDS. Précisons que la géométrie des échantillons utilisés est de $(1\ cm\ \times 1cm\ \times 0{,}2\ cm)$.

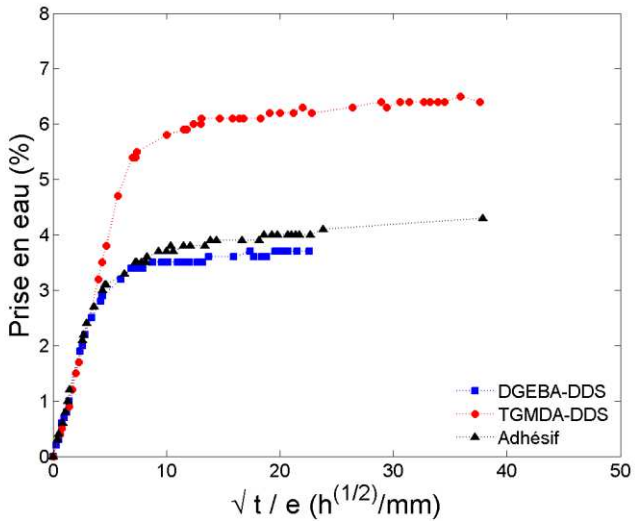


Figure 3:7 : Courbes de sorptions de l'adhésif et des systèmes binaires modèles en immersion dans l'eau à 70°C.

Des exemples de courbes de sorption d'eau à 70°C sont présentés pour les différents systèmes dans la Figure 3:7. La prise en eau est tracée en fonction de $\sqrt{t}/e$, où t est le temps d'absorption et e l'épaisseur de l'échantillon. La prise en eau augmente de manière proportionnelle à la racine carrée du temps aux faibles taux d'absorption ($M_t/M_\infty < 0{,}6$), ce qui est caractéristique d'une cinétique de diffusion fickienne comme cela a déjà été rapporté pour des réseaux époxy/amine[16], [21], [22]. Par conséquent, le coefficient de diffusion $D_{apparent}$ peut être déterminé à partir de la pente de la prise en eau sur les temps courts :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{e^2} \cdot \sqrt{\frac{D_{apparent} \cdot t}{\pi}} \qquad \text{Équation 3.1}$$

Où M_∞ représente la prise en eau à l'équilibre, M_t la prise en eau à un temps t, et e l'épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient de diffusion $D_{réel}$ est calculé en utilisant le facteur de correction géométrique proposé par Shen et Springer[23] :

$$D_{réel} = \frac{D_{apparent}}{\left(1 + \frac{e}{L} + \frac{e}{l}\right)^2} \qquad \text{Équation 3.2}$$

Où L et l sont respectivement la longueur et la largeur de l'échantillon. Les valeurs des coefficients de diffusion « réels » et des absorptions en eau à l'équilibre pour 70°C, 50°C et 37°C sont données dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Valeurs expérimentales des solubilités et coefficients de diffusion de l'eau dans les systèmes modèles et l'adhésif, et énergies d'activation correspondantes.

Systèmes	M_∞ (%)			$D_{réel}\ (cm^2.s^{-1})$	$E_d\ (kJ.mol^{-1})$	$E_s\ (kJ.mol^{-1})$
	70°C	50°C	37°C			
DGEBA-DDS	3,8	3,4	3,3	2,04 x 10^{-8}	~ 24	~ -0.6
TGMDA-DDS	6,4	6,0	6,3	6,12 x 10^{-9}	~ 27	~ -0.4
Adhésif	4,2	3,5	3,1	2,07 x 10^{-8}	~ 22	~ -0.3

Les énergies d'activation correspondantes sont également données dans le Tableau 3.2. Nous pouvons noter que le coefficient de diffusion de l'eau varie significativement en fonction de la température ($E_d \sim 25\ kJ.mol^{-1}$) contrairement à la solubilité maximale de l'eau ($E_s \sim 0\ kJ.mol^{-1}$).

2.4 Etude du vieillissement thermique de l'adhésif

La spectroscopie infrarouge est une méthode simple pour observer les changements à l'échelle moléculaire qui ont lieu dans l'adhésif et des systèmes modèles au cours de l'oxydation. Nous avons tout d'abord travaillé sur des films d'épaisseur comprise entre 30 et 50 µm afin que la concentration en oxygène soit homogène dans l'échantillon[24]. La Figure 3:8 montre les évolutions des spectres pour des adhésifs thermo-oxydés à 200°C sous air.

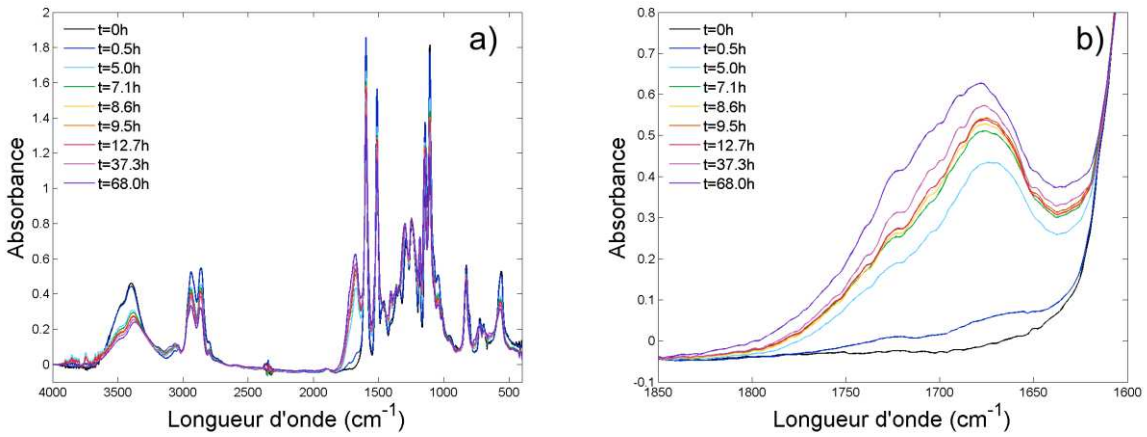


Figure 3:8 : a) Spectres FTIR de l'adhésif industriel lors d'un vieillissement thermique à 200°C b) grossissement dans la gamme 1850-1600 cm^{-1}.

Quels que soient les systèmes étudiés et la température, des modifications significatives sont observées entre 1600 et 1800 cm^{-1} avec l'apparition de deux pics majoritaires : le premier à 1675 cm^{-1} attribué aux amides, et le deuxième à 1730 cm^{-1} correspondant aux dérivés carbonyles (acides carboxyliques, cétones, aldéhydes) [17], [25], [26]. Les concentrations des amides et des carbonyles pour les différents systèmes sont déterminées à partir de la loi de Beer-Lambert et leurs évolutions ont été tracées en fonction du temps à 200, 120 et 80°C. La Figure 3:9 illustre la dépendance à la température

des cinétiques de dégradation. En effet, les premiers signes d'oxydation apparaissent après 4000 h à 80°C, contre seulement quelques heures à 200°C.

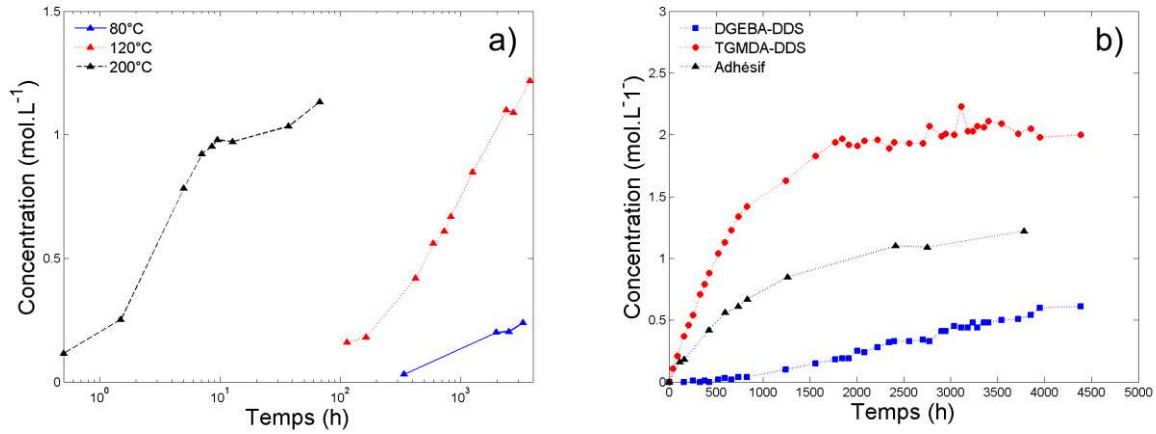


Figure 3:9 : a) Influence de la température sur les cinétiques de formation des amides pour l'adhésif industriel à 80, 120 et 200°C. b) Comparaison de la concentration en amide à 120°C pour TGMDA-DDS (●), DGEBA-DDS (■) et l'adhésif (▲).

La vitesse d'oxydation maximale à chaque température est tracée dans un diagramme d'Arrhenius (Figure 3:10), ce qui permet d'estimer les énergies d'activation caractéristiques des processus de dégradation oxydante pour chacun de nos réseaux. Dans notre cas, les énergies d'activation pour la formation de carbonyles et d'amides sont d'environ 100 $kJ.mol^{-1}$, ce dont nous discuterons par la suite.

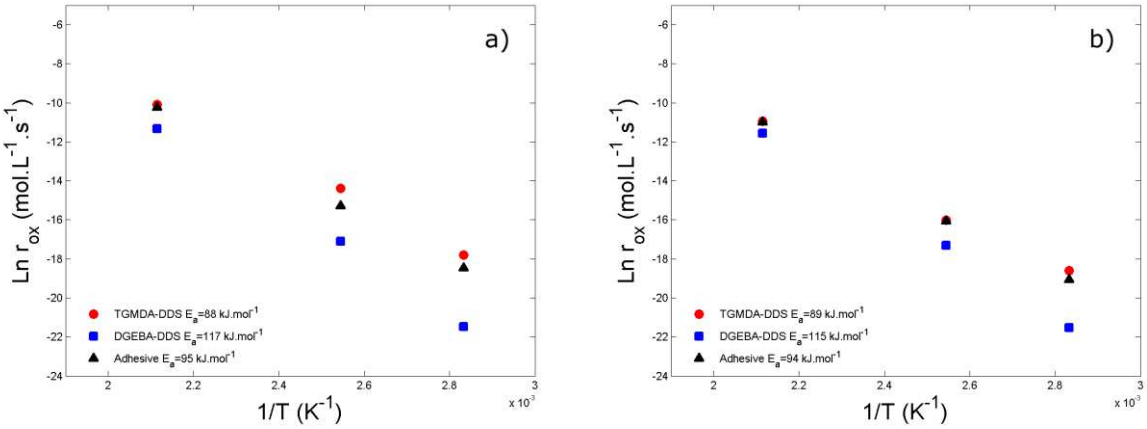


Figure 3:10: Diagramme d'Arrhenius pour la formation des produits d'oxydation amides (a) et carbonyles (b) dans la gamme de température de 80 à 200°C pour TGMDA-DDS (●), DGEBA-DDS (■) et l'adhésif (▲).

2.5 Discussion

L'objectif principal de cette partie est de discuter de la prépondérance de la rupture cohésive ou adhésive dans des conditions expérimentales autres que celles étudiées afin d'évaluer la représentativité des vieillissements accélérés utilisés pour les assemblages collés.

2.5.1 Effet du vieillissement humide

D'après la littérature, l'eau migre dans un premier temps dans l'adhésif avant de s'accumuler peu à peu au niveau de l'interface adhésif/substrat, ce qui provoque une rupture adhésive par dégradation des liaisons interfaciales[27]. Sur éprouvettes sollicitées en cisaillement, ce scénario semble se vérifier puisque la proportion de rupture adhésive augmente progressivement et ce d'autant plus en l'absence de primaire (Tableau 3.1). Cependant, les ruptures sont majoritairement cohésives notamment avant 6000 h. Il nous semble donc que les propriétés de l'assemblage sont essentiellement pilotées par l'effet de plastification de l'adhésif par l'eau.

La prise maximale en eau dans l'adhésif est par conséquent une quantité pertinente permettant de prédire l'impact sur les propriétés mécaniques. Cette quantité ne change apparemment pas en fonction de la température (Tableau 3.2). Rappelons que la solubilité de l'eau dans un polymère peut s'exprimer comme la somme de deux contributions[28] :

$$M_\infty = a \times (HR) + b \times (HR)^n \qquad \text{Équation 3.3}$$

HR correspondant à l'humidité relative (ou activité de l'eau). Le premier terme est lié à la loi d'Henry et décrit la distribution aléatoire de l'eau dans la matrice polymère. Le second terme, qui représente la courbure positive de la pente observée dans les isothermes de sorptions aux fortes humidités et exprime la présence d'agrégats d'eau (autrement appelés « clusters »). Si on exclut une coïncidence, le fait que la solubilité de l'eau reste constante en fonction de la température suggère que :

- La taille des clusters reste stable dans la gamme de température étudiée (de 37 à 70°C), c'est-à-dire que « b » est constant.
- Le facteur « a » est indépendant de la température. Il représente la concentration en eau dissoute dans le polymère d'après l'équation : $a = S \times P$ avec S le coefficient de solubilité et P la pression partielle en eau. L'énergie d'activation du facteur « a » (Équation 3.4) est ainsi directement liée aux énergies d'activation des paramètres S (Équation 3.5) et P (Équation 3.6). Le fait que la prise en eau maximale reste constante signifie que l'énergie d'activation de la pression partielle de l'eau (proche de $-43\ kJ.mol^{-1}$)[29] compense celle du coefficient de solubilité de la loi de Henry (environ $-43\ kJ.mol^{-1}$) comme cela a été évoqué dans différents thermodurcissables[30], [31].

$$E_a = -\Delta H_s - \Delta H_{vapeur} \qquad \text{Équation 3.4}$$

$$S(T) = S_0 \times exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right)$$ Équation 3.5

$$P(T) = P_0 \times exp\left(-\frac{\Delta H_{vapeur}}{RT}\right)$$ Équation 3.6

Regardons maintenant la cinétique de diffusion de l'eau. Dans le cas de réseaux quasi-idéaux comme les époxy étudiés ici, la diffusion de l'eau obéit à la loi de Fick[17], [31]. L'Équation 3.1 nous amène donc à :

$$t_{diff} \sim \frac{\pi e^2}{16 \times D_{H_2O}}$$ Équation 3.7

D'après les coefficients de diffusion reportés dans le Tableau 3.2, le temps de diffusion calculé à 70°C pour saturer les éprouvettes est de 4800 h et semble en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 3:1) où la diminution des propriétés mécaniques (-30%) a lieu dans les premières 6000 h d'exposition. Les abattements après ce laps de temps font intervenir d'autres mécanismes notamment à l'interface puisque la rupture devient de plus en plus adhésive.

Il est possible d'extrapoler ces données à d'autres températures, sachant que l'énergie d'activation de la diffusion de l'eau est de 22 $kJ.mol^{-1}$ (Tableau 3.2). Ainsi lorsque la température augmente, le temps de diffusion (t_{diff}) diminue : quelques estimations sont données par exemple dans le Tableau 3.3. Précisons que les données sont calculées pour une épaisseur de 6,25 mm (ici la $1/2$ largeur des éprouvettes de cisaillement simple étudiées).

Tableau 3.3 : Temps de saturation calculé à différentes températures pour les éprouvettes de cisaillement simple.

Température (°C)	t_{diff} (h)
120	390
70	5240
20	171140

En conclusion, l'augmentation de la température joue un rôle majeur sur le temps de diffusion de l'eau et par conséquent sur la vitesse d'abattement des propriétés mécaniques. Cependant, l'abattement maximal des propriétés n'est pas influencé par la température car ce dernier est corrélé à la solubilité maximale de l'eau. Nous allons maintenant comparer ces temps de dégradation caractéristiques avec ceux du vieillissement thermique.

2.5.2 Effet du vieillissement thermique

D'après les Figure 3:1 et Figure 3:3, le vieillissement thermique induit une rupture cohésive dans l'adhésif. Ce phénomène peut être décrit en trois étapes successives :

1) Formation de produits d'oxydation

Le vieillissement thermique induit la formation de produits d'oxydation stables tels que les amides et les carbonyles (Figure 3:8) à partir par exemple des mécanismes rappelés[9] sur la Figure 3:11 :

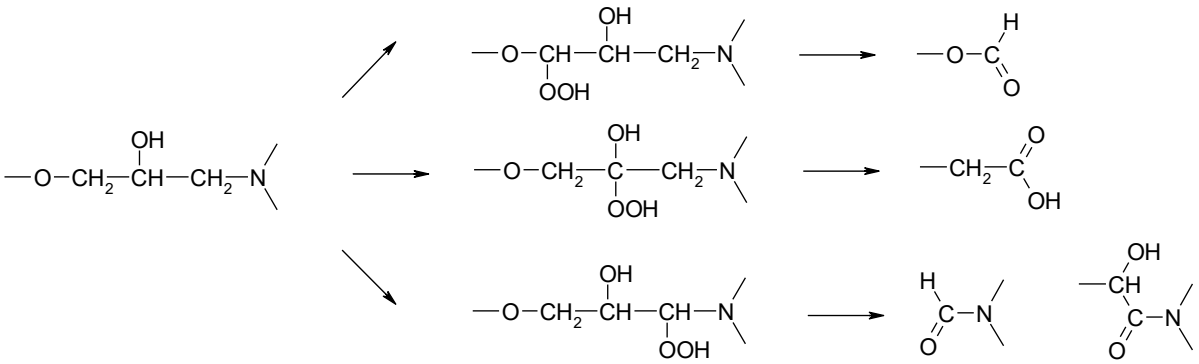


Figure 3:11 : Formation des produits d'oxydation dans les systèmes époxy/amine[9].

La vitesse d'oxydation peut être approximée par la relation suivante[32], [33] :

$$r_{ox} = \frac{k_3^2 \times [PH]^2}{k_6} \qquad \text{Équation 3.8}$$

Où k_3 et k_6 sont respectivement les constantes pour la réaction de propagation $POO° + PH \rightarrow POOH + P°$ et la réaction de terminaison $POO° + POO° \rightarrow produit\ inactif$. En termes d'énergies d'activation, cela signifie que $E_{ox} = 2E_3 - E_6$ est proche de 100 $kJ.mol^{-1}$ (voir Figure 3:10), ce qui est cohérent avec d'autres systèmes[9], [34], [35]. Cette similitude entre les différents réseaux époxy/amine semblerait donc due au fait que la réaction d'oxydation affecte principalement le groupement isopropanol commun à tous ces systèmes. D'un point de vue cinétique, le comportement de l'adhésif se situe entre les deux systèmes modèles DGEBA-DDS et TGMDA-DDS (Figure 3:9). Cela suggère que le processus d'oxydation peut être représenté par un modèle de co-oxydation[36], comme cela est discuté par la suite dans le Chapitre 4.

2) La fragilisation de l'adhésif

Les groupements isopropanols sont responsables de la relaxation β et gouvernent la plasticité des réseaux époxy/amine[37]. Leur disparition mène à une fragilisation des époxys lors du vieillissement

thermique[38]. Ce mécanisme localisé à la surface de l'échantillon, et constitue pour nous la meilleure explication aux fissures observées dans la Figure 3:6d. Ce point sera développé dans la partie suivante de ce chapitre.

3) La fragilisation de l'assemblage

D'après les valeurs des énergies d'activation (environ $25\,kJ.mol^{-1}$ pour la diffusion de l'eau et $100\,kJ.mol^{-1}$ pour l'oxydation), il est évident qu'une hausse de température est plus favorable à la thermo-oxydation qu'au vieillissement humide. En faisant l'hypothèse qu'une même concentration en carbonyles ($1\,mol.L^{-1}$) va induire la même fragilisation quelle que soit la température, le temps nécessaire pour atteindre cette valeur a été estimé pour différents isothermes de température. Lors d'un vieillissement isotherme à 20°C, il faudrait plus de 100 ans pour atteindre cette concentration « critique » mais seulement quelques heures sont requises à haute température (34 h à 120°C). Dans le cas réel des vieillissements anisothermes, la prédiction de temps pour atteindre ce seuil critique ne peuvent être prédites selon nous que par un modèle cinétique[39].

Tableau 3.4 : Temps d'oxydation nécessaires pour atteindre une concentration de 1 mol.L^{-1} en carbonyles à différentes températures et les épaisseurs critiques des couches oxydées (TOL) associées.

Température	t_{ox} (h) pour atteindre 1 $mol.L^{-1}$	TOL (µm)
120	34	300
70	3000	1785
20	~ 10^6	19502

La thermo-oxydation de matériaux épais est caractérisée par l'existence d'une couche d'oxydation plus ou moins profonde, dont l'épaisseur (TOL) est dépendante de la vitesse d'oxydation (r_{ox}) de l'adhésif[40]. Cette vitesse a été déterminée lors de l'étude FTIR des films fins dans lesquels l'oxydation est considérée comme homogène. TOL est donnée par :

$$TOL^2 = \frac{D_{O_2}.[O_2]_s}{r_{OX}} \qquad \text{Équation 3.9}$$

Avec $[O_2]$ la solubilité de l'oxygène et D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène.

En supposant que r_{ox}, $[O_2]$ et D_{O_2} obéissent à la loi d'Arrhenius, et que l'énergie d'activation de la solubilité de l'oxygène est négligeable par rapport à celles de la diffusion de l'oxygène et de la vitesse d'oxydation, on obtient :

$$E_{TOL} = \frac{1}{2}.\left(E_{D_{O_2}} - E_{OX}\right) \qquad \text{Équation 3.10}$$

Où E_{TOL}, $E_{D_{O_2}}$, et E_{ox} expriment respectivement la dépendance à la température de l'épaisseur de la couche oxydée (TOL), de la diffusion de l'oxygène ($E_{D_{O_2}} \sim 10 kJ.mol^{-1}$)[17] et de la vitesse d'oxydation ($E_{ox} \sim 100\ kJ.mol^{-1}$).

E_{TOL} est donc proche de $-40\ kJ\ mol^{-1}$, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche oxydée diminue quand la température augmente. En se basant sur une moyenne de 300 µm de couche oxydée mesurée à 120°C, il apparaît que dans des conditions plus sévères (200°C), l'épaisseur serait d'environ 50 µm et pourrait atteindre 20 mm à température ambiante en l'absence de fissures. Mais, dans cette couche oxydée, la ténacité de l'adhésif décroit fortement ce qui entraîne l'apparition de fissures induisant une augmentation progressive de l'épaisseur de la couche oxydée[41]. La progression des fissures dans le cœur de l'adhésif va entrainer sa fragilisation et par conséquent l'abattement des propriétés mécaniques (Figure 3:1).

2.5.3 Conclusions

Les assemblages collés doivent être fiables et solides pendant le cycle de vie de l'avion (environ 30 ans) dans des environnements très variables et propres à chaque avion. Les cycles de températures typiques en service vont de -55 à 120°C. Les mécanismes de dégradation identifiés dans ces conditions sont la thermo-oxydation menant à des coupures de chaînes et la plastification du réseau lors du vieillissement humide. Par conséquent, les nouvelles structures destinées à l'aéronautique doivent être qualifiées par des tests normés mais leur représentativité est controversée. L'objectif ici était de comprendre quels sont les mécanismes de dégradation se produisant lors des vieillissements accélérés et de discuter de l'impact de la thermo-oxydation (qui est généralement négligée pour les assemblages collés). Lors des pics de températures, notamment dans certaine phase de décollage ($T \sim 120°C$), la dégradation par thermo-oxydation peut être très rapide. Elle mène à une fragilisation « cumulative » dans les réseaux en promouvant une rupture cohésive avec formation de fissures. Cependant, à basse température (<70°C), le vieillissement humide devrait être prédominant et induire une rupture adhésive. Ainsi, ces résultats montrent que la méthodologie des tests accélérés pour discriminer la fiabilité des assemblages collés doit être considérée avec prudence : en effet, il est difficile de choisir des conditions expérimentales (qui sont par essence simples) pour représenter des vieillissements aux conséquences aussi complexes.

3 Fragilisation des assemblages collés thermo-oxydés

D'après la partie précédente, il semble que l'apparition de fissures dans les assemblages collés soit caractéristique d'un vieillissement thermo-oxydant. Leur propagation peut être décrite d'après un mécanisme en deux étapes[41].

Premièrement, les fissures observées par MEB dans les assemblages collés jusqu'à 9000 h sont majoritairement situées dans la couche oxydée dont la ténacité est fortement diminuée. Cependant, l'adhésif « sain » semble assez ductile pour stopper la propagation de ces fissures, ce qui se vérifie par une épaisseur homogène de la couche oxydée.

Dans un deuxième temps, les observations optiques des assemblages vieillis pendant 12000 h démontrent que certaines de ces fissures ont commencé à repropager au sein de l'adhésif « sain » car l'épaisseur de la couche oxydée est très variable (de 250 µm à 600 µm). Ces fissurations constituent un chemin privilégié pour la diffusion de l'oxygène au cœur de l'adhésif (Figure 3:5) et peuvent initier une nouvelle détérioration des propriétés mécaniques.

Il nous a donc semblé nécessaire de comprendre les critères de fragilisation des époxys responsables de l'initiation ou de la propagation de ces fissures. L'étude de la bibliographie conduit à s'intéresser aux trois grandeurs suivantes[41]–[44]:

- La température de transition vitreuse (T_g) traduisant les phénomènes de coupures de chaînes et des actes de réticulation. Notons que la ténacité est gouvernée par la capacité des réseaux à initier une déformation plastique. Ainsi, l'évolution de la mobilité coopérative entre les chaînes lors de l'oxydation peut directement influencer la déformation plastique si la T_g est proche de la température de sollicitation.
- La transition associée à la relaxation β qui apparaît à basse température entre -100 et 0°C et traduit la mobilité locale des groupements hydroxypropyléthers ($-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$)[44]. Ces derniers participent également à la déformation plastique des réseaux époxy/amine.
- La variation de masse traduisant la perte de volatils produits lors de processus avancés de coupures de chaînes[38], [45], [46], ce qui peut amorcer la formation de fissures.

Dans cette partie, nous nous intéresserons également à l'influence d'un paramètre structural sur la fragilisation, à savoir l'effet du taux de réticulation. En effet, les procédés industriels utilisés lors de la mise en œuvre de l'aube fan mènent à un taux de réticulation moyen de 93% alors qu'en général, les travaux de recherche ont porté sur des systèmes idéaux 100% réticulés. Il est indispensable de comprendre quelles sont les conséquences de cette sous-réticulation aussi bien à l'état initial que lors du vieillissement.

3.1 Variations des propriétés mécaniques

3.1.1 Vieillissement des assemblages collés

Lors du vieillissement thermique à 120°C sur des éprouvettes de cisaillement simple (Ti/Adhésif/Ti), l'influence du primaire (Figure 3:12a) et du taux de réticulation (Figure 3:12b) ont été étudiés. Notons que les éprouvettes de cisaillement simple totalement réticulées ont subi une post-réticulation à 180°C pendant 1 h.

Les résultats peuvent être résumés de la façon suivante :

- Comme préalablement discuté, le primaire n'a pas d'influence significative sur la cinétique de dégradation de l'assemblage collé (du moins jusqu'à 12000 h) indiquant que l'altération des propriétés mécaniques est directement pilotée par l'endommagement de l'adhésif.
- A l'état initial, le taux de réticulation semble avoir une légère influence sur la contrainte à rupture qui est meilleure lorsque l'assemblage est sous réticulé (52 MPa contre 48 MPa), mais l'écart reste faible. La post-réticulation peut donc être préjudiciable.
- La cinétique de dégradation des propriétés mécaniques de l'assemblage est plus rapide pour un adhésif sous-réticulé (20% en 3000 h) que pour un adhésif totalement réticulé (10% à 3000 h). Dans les deux cas, un plateau semble être atteint avec une perte d'environ 23% pour le 93% et de 12% pour le 100%.

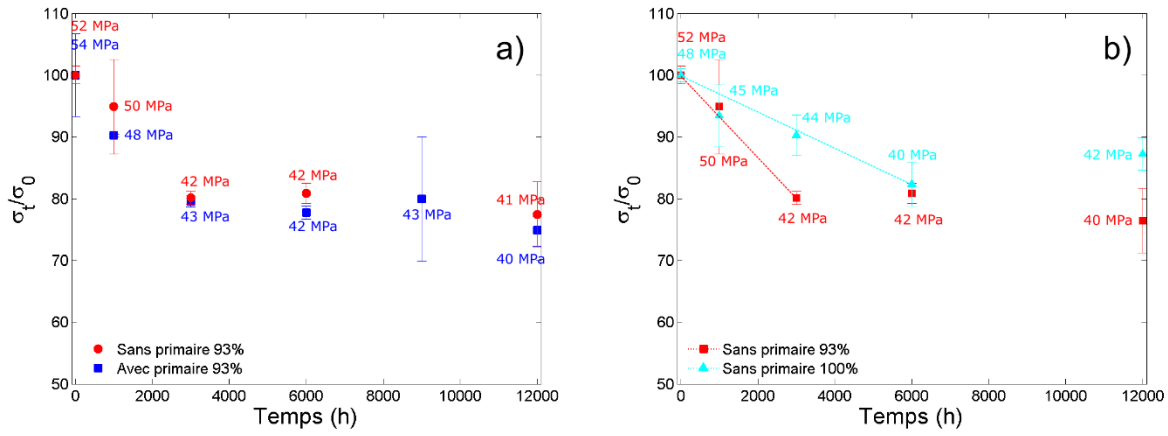


Figure 3:12 : Influence du primaire sur des éprouvettes réticulées à 93% avec (■) et sans (●) primaire (a) et influence du taux de réticulation (■) 93% et (▲) 100% (b).

3.1.2 Etude du vieillissement des films d'adhésifs

Ces résultats ont été comparés à des essais de traction sur des éprouvettes haltère d'adhésif réalisées avec le même cycle de cuisson que les éprouvettes de cisaillement simple. La vitesse de sollicitation des essais de traction est également de 0,75 $mm.min^{-1}$ et la déformation est suivie par l'intermédiaire

d'un extensomètre. L'épaisseur des films est comprise entre 150 et 200 µm afin d'obtenir une oxydation homogène et d'appréhender au mieux l'évolution des propriétés mécaniques dans les couches oxydées.

Les courbes de traction typiques des adhésifs réticulés non vieillis à 93% et 100% sont présentées ci-dessous :

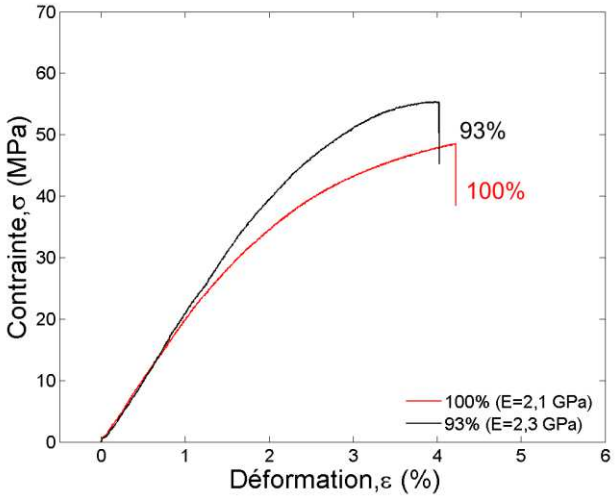


Figure 3:13 : Courbes contrainte-déformation de l'adhésif réticulé à 93% et 100%.

L'analyse de 10 éprouvettes de traction pour chaque taux de réticulation conduit aux résultats synthétisés dans le Tableau 3.5:

Tableau 3.5 : Propriétés mécaniques des éprouvettes haltère de l'adhésif réticulé à 93% et 100%.

	Adhésif 93%	Adhésif 100%
Module d'Young (GPa)	2,3 ± 0,08	2,0 ± 0,06
Déformation à rupture (%)	4,7 ± 0,4	4,7 ± 0,7
Contrainte à rupture (MPa)	55,0 ± 1,4	47,7 ± 2,6

A l'état initial, les courbes de traction (Figure 3:13) nous montrent :

- Un domaine de déformation élastique (régime linéaire réversible) jusqu'à environ 1% de déformation, puis un domaine de déformation plastique (régime non-réversible) menant à une rupture qui se produit entre 4 et 5% de déformation.
- L'influence du taux de réticulation intervient seulement sur la contrainte à rupture qui est plus faible lorsque le film est totalement réticulé (47,7±2,6 MPa contre 55,0±1,4 MPa). La déformation à rupture et le module d'Young ne semblent pas influencés dans ce cas.

Ces résultats sont cohérents avec ceux observés sur les éprouvettes de cisaillement simple et semblent confirmer qu'une sous réticulation à 93% est bénéfique sur les propriétés initiales. Néanmoins, il semble aussi que les propriétés chutent un peu plus vite, ce qui sera discuté par la suite.

Après avoir analysé les propriétés initiales de l'adhésif à 93% et 100% de réticulation, les différentes éprouvettes haltère ont été placées à 120°C sous air. L'évolution des propriétés mécaniques $(E, \varepsilon_r, \sigma_r)$ a été analysée au cours du vieillissement (Figure 3:14).

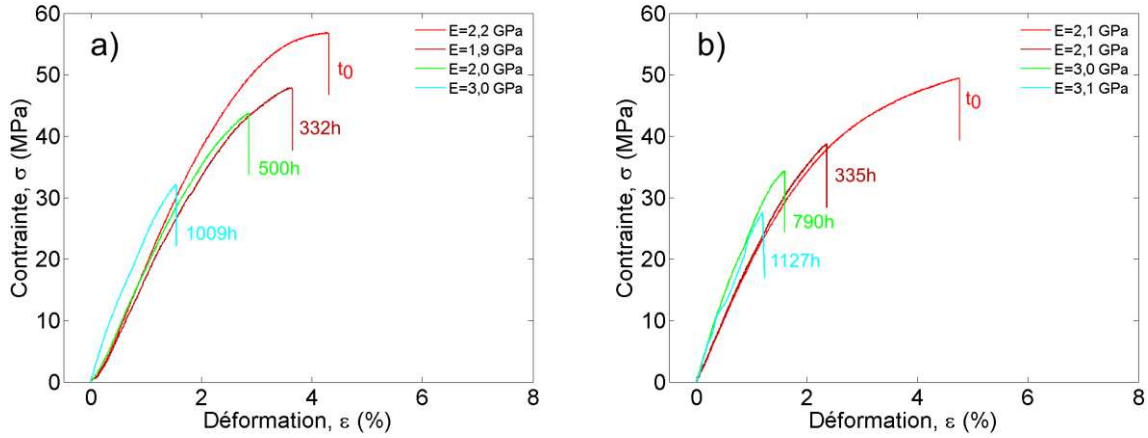


Figure 3:14: Evolution des courbes de traction a) Adhésif réticulé à 93% b) Adhésif réticulé à 100%.

Quel que soit le taux de réticulation, les résultats (Figure 3:14) montrent une forte diminution de la déformation et de la contrainte à rupture ainsi qu'une légère augmentation du module d'Young (après environ 600 h de vieillissement). Ce phénomène appelé « antiplastification » est expliqué par la consommation des hydroxypropyléthers comme illustré par Rasoldier et al[47].

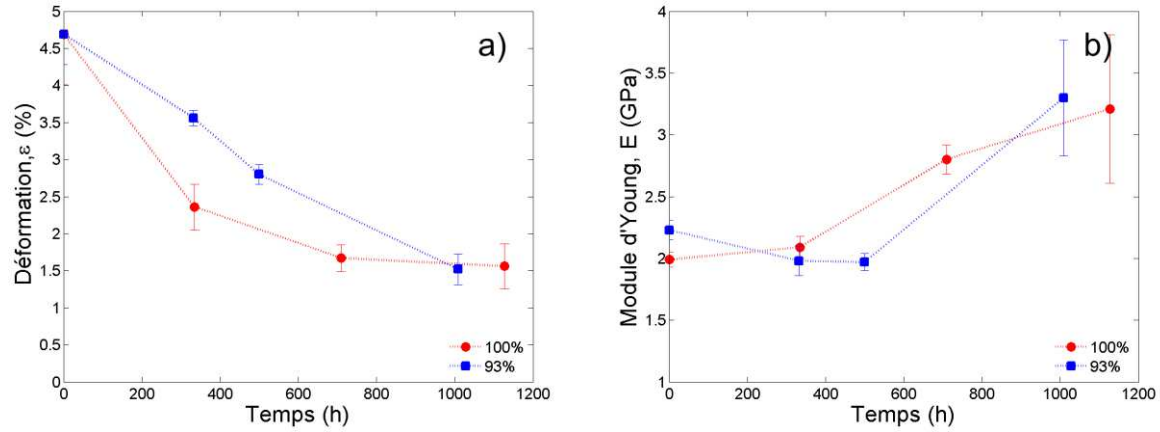


Figure 3:15 : Influence du taux de réticulation lors du vieillissement à 120°C sur a) la déformation à la rupture b) le module d'Young.

L'évolution des propriétés mécaniques (E et ε_r) en fonction du taux de réticulation suggère que l'adhésif totalement réticulé se fragilise plus rapidement que l'adhésif sous-réticulé (Figure 3:15). Notons que cet effet est beaucoup moins évident sur les évolutions des contraintes à rupture, qui affichent une diminution d'environ 35% après 1000 h quel que soit le taux de réticulation.

Il est clair que les temps sont bien inférieurs à ceux nécessaires pour atteindre les « plateaux » observés dans le cas des assemblages collés, notés « AC », dans la Figure 3:16. Cet écart est pourtant logique puisque les films fins sont seulement représentatifs de l'évolution de la surface de la couche oxydée, qui constitue une très faible partie de l'assemblage comparée à l'adhésif sain (Figure 3:3). Ces résultats suggèrent que l'étude des films fins homogènement oxydés ne suffissent pas à eux seuls à comprendre le comportement des assemblages collés. L'influence du taux de réticulation sur la répartition spatiale de l'oxydation au sein des assemblages devra également être évaluée.

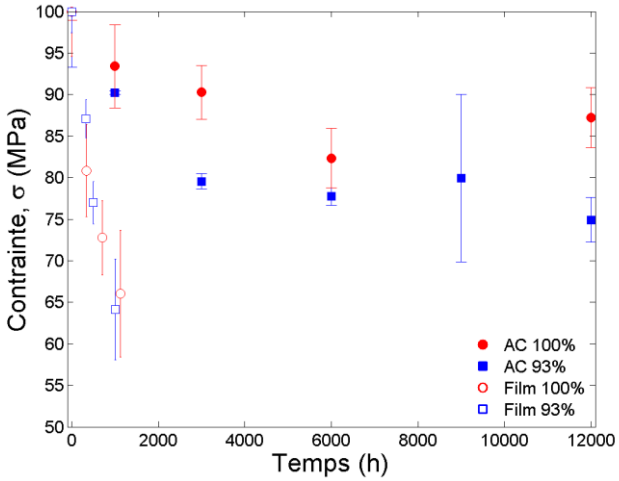


Figure 3:16: Comparaison des évolutions des contraires à rupture entre les assemblages collés (AC) et les tractions sur adhésif.

Ces résultats semblent cependant en contradiction avec ceux obtenus sur assemblages collés où la cinétique de dégradation est plus rapide lorsque l'adhésif est sous-réticulé.

L'évolution des propriétés mécaniques des assemblages collés et des films fins d'adhésif au cours du vieillissement thermique nous amène donc aux questions suivantes :

- Quel est le critère de fragilisation le plus pertinent pour expliquer l'abattement des propriétés mécaniques de l'adhésif ?
- Comment le taux de réticulation influence-t-il la cinétique sachant que les résultats sur films fins et les assemblages sont contradictoires ? En effet, pour les assemblages collés (cas typique d'un matériau massif), ce sont les échantillons sous-réticulés qui se dégradent le plus vite, alors que sur des films, les résultats sont plus ambigus.

3.2 Identification des critères de fragilisation

L'étude des films d'adhésif oxydés lors d'essai de traction nous a permis de confirmer la fragilisation des réseaux au cours de l'oxydation se manifestant principalement par une diminution de la contrainte et de la déformation à rupture ainsi que l'augmentation du module d'Young (Figure 3:15).

Pour expliquer cette fragilisation nous avons choisi d'étudier trois paramètres pouvant caractériser l'architecture de nos réseaux au cours de l'oxydation :

- La perte de masse

Lors de l'oxydation, des variations de volume vont s'opérer dans la couche oxydée créant des gradients de contrainte plus ou moins importants entre cette dernière et l'adhésif sain. L'évolution du retrait peut se faire en étudiant les variations dimensionnelles, de masse ou de masse volumique d'après l'équation suivante[43] :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta \rho}{\rho} \qquad \text{Équation 3.11}$$

Les variations de volume conduisent àun champ de déformation (ε) décrit par la relation suivante :

$$\frac{1}{3} \times \frac{\Delta V}{V_0} = \varepsilon \qquad \text{Équation 3.12}$$

Lorsque le champ de déformation atteint un seuil critique la fissuration du matériau s'effectue, et peut être relié à la perte de masse d'après les Équation 3.11 et Équation 3.12[41], [42].

- La température de transition vitreuse T_g

Elle varie avec les actes de coupures de chaînes et de réticulation, bien que ces derniers semblent assez peu probables dans le cas d'un réseau époxy/amine aromatique[11], [48]. La relaxation totale des chaînes est alors pilotée par la flexibilité du réseau et la densité de réticulation[49]. Lorsqu'une contrainte est appliquée sur un réseau, elle se répartit sur l'ensemble des chaînes élastiquement actives.

- L'amplitude de la relaxation β

Elle est liée à la présence des groupements hydroxypropyléthers ($-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$)[44], qui sont à l'origine de la coopérativité interchaînes, qui joue un rôle important sur la déformation plastique dans les réseaux époxy/amine, et par conséquent sur la ténacité de l'adhésif[50].

3.2.1 La perte de masse

La perte de masse de l'adhésif ainsi que des systèmes modèles (DGEBA-DDS et TGMDA-DDS) a été évaluée à 120°C sous air en pesant régulièrement des films fins (<100 µm). Dans ces conditions, l'oxydation est considérée homogène dans l'épaisseur.

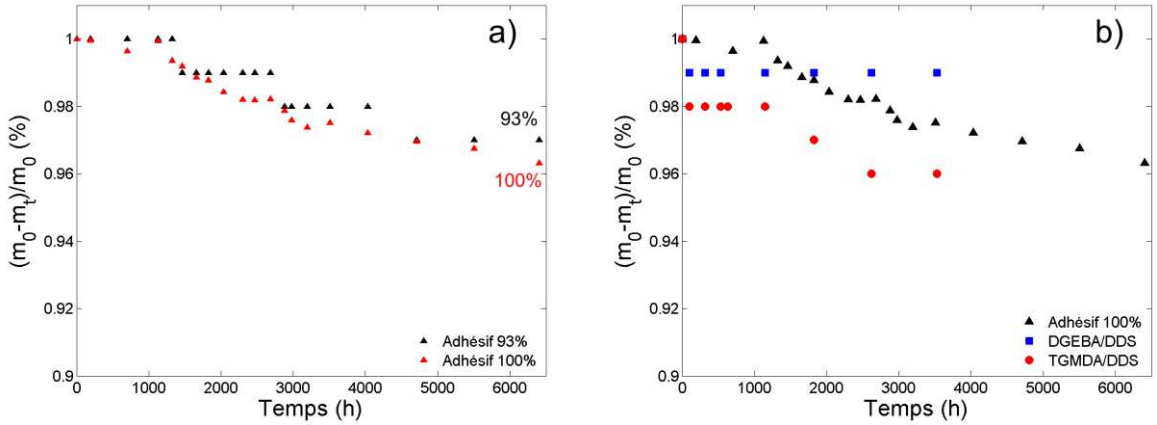


Figure 3:17 : Perte de masse a) Influence du taux de réticulation (93% vs 100%) b) Adhésif et systèmes modèles (DGEBA-DDS et TGMDA-DDS).

D'après la Figure 3:17a, nous pouvons noter que la perte de masse de l'adhésif totalement réticulé est très légèrement supérieure (4% à 6000 h) que l'adhésif sous réticulé (3% à 6000 h). La comparaison entre l'adhésif et les systèmes modèles (Figure 3:17b) indique que TGMDA-DDS semble plus sensible que DGEBA-DDS. Ces résultats sont confortés par les analyses ATG à 180°C sous air, ce qui confirme la plus grande stabilité du réseau DGEBA-DDS comparée à l'adhésif et TGMDA-DDS (Figure 3:18).

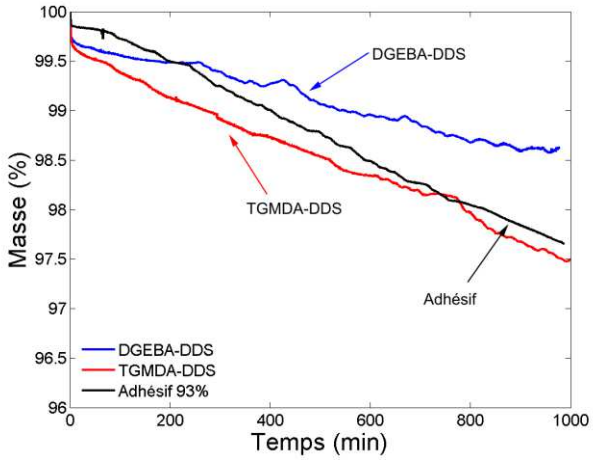


Figure 3:18: Pertes de masse des réseaux mesurées par ATG à 180°C sous oxygène.

En conclusion, on s'aperçoit qu'à 120°C la fragilisation a lieu à des niveaux de perte de masse particulièrement faibles (<1% à 1000 h pour l'adhésif). Ce faible taux de volatils semble être un point

commun avec d'autres systèmes « rigides » vieillis à l'état vitreux comme DGEBA-IPDA[38]. Cependant, nous ne pouvons pas exclure que l'amorçage des fissures visible à partir de 9000 h ne soit pas la conséquence d'une perte de masse non négligeable.

3.2.2 La température de transition vitreuse (T_g)

La modification de l'architecture des réseaux au cours de l'oxydation à 120°C a également été suivie par l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) mesurée ici par DMA sur les mêmes éprouvettes haltère que celles réalisées lors des essais de traction, afin de comprendre les modifications de mobilité des chaînes dues soit à des coupures de chaînes soit à des actes de réticulation.

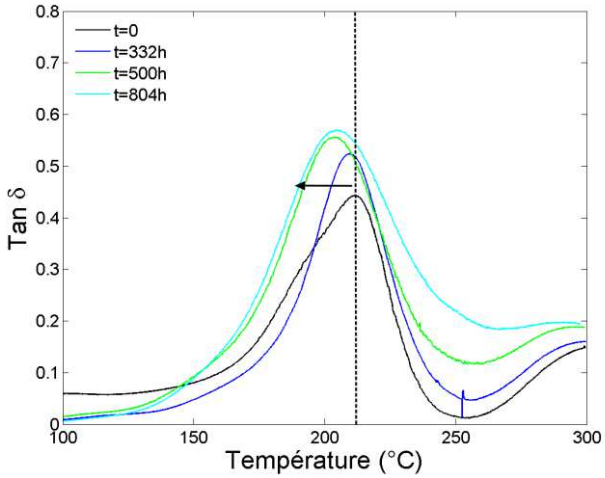


Figure 3:19: Evolution de T_g pour l'adhésif réticulé à 93% lors d'un vieillissement à 120°C.

Les résultats de la Figure 3:19 nous montrent une diminution de la T_g vers des valeurs plus faibles. Cependant ce changement reste faible avec une diminution de 8°C en 1530 h.

La variation de T_g lors de la thermo-oxydation peut s'exprimer en fonction de la concentration en coupures de chaînes (S) et de réticulation (X) par l'intermédiaire d'une loi modifiée de DiMarzio[51] dont l'équation est décrite ci-dessous :

$$\left(\frac{1}{T_g(t)} - \frac{1}{T_g(t_0)}\right) \times \frac{3T_{gl}}{2K_{DM}F} = 3S - 2X \qquad \text{Équation 3.13}$$

Avec T_{gl} la température de transition vitreuse du polymère linéaire (K), K_{DM} la constante de DiMarzio égale à 2,91 dans le cas des réseau époxy/amine, F le paramètre de flexibilité ($g.mol^{-1}$), $T_g(t_0)$ la température de transition vitreuse initiale (K) et $T_g(t)$ la température de transition vitreuse au temps t.

L'évolution de la T_g au cours de l'oxydation a été corrélé avec les paramètres théoriques de DGEBA-DDS ($F = 37\ g.mol^{-1}$ et $T_{gl} = 364\ K$) qui est le constituant majoritaire de l'adhésif (Figure 3:20).

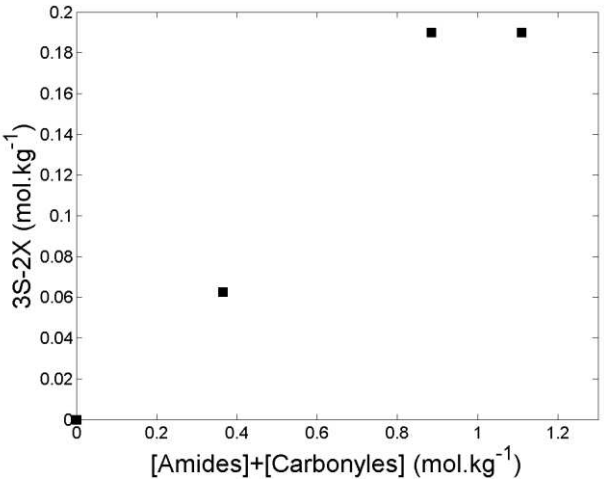


Figure 3:20: Evolution des coupures de chaînes (S) et réticulation (X) en fonction de la concentration en produits d'oxydation à 120°C.

On observe que l'évolution de $3S - 2X$ en fonction de la concentration en produits d'oxydation augmente avant de se stabiliser. Cette grandeur étant positive, nous pouvons déduire que la concentration en coupure de chaînes est au moins 1,5 fois supérieure à celle des nouveaux ponts de réticulation. Le phénomène de coupure de chaines est donc bien prédominant, mais la faible variation de $3S - 2X$ montre que l'architecture du réseau est faiblement affectée. En fait, si l'on suppose que les actes de réticulation sont négligeables ($X = 0$), on obtient une concentration en coupures de chaînes égale à $S = 0{,}07\ mol.kg^{-1}$ pour une exposition de 600 h à 120°C (temps de fragilisation). La concentration cumulée en produits d'oxydation est alors de $0{,}56\ mol.L^{-1}$.

La densité de réticulation (n) peut être reliée à la concentration en chaînes élastiquement actives (ν) grâce à la relation suivante :

$$n = \frac{2}{f} \times \nu \qquad \text{Équation 3.14}$$

Avec f la fonctionnalité des nœuds de réticulation qui est égale à 3 pour nos systèmes.

La densité de réticulation de l'adhésif industriel est d'environ de $2{,}6\ mol.kg^{-1}$, ce qui correspond à une concentration initiale (ν_0) d'environ $3{,}9\ mol.kg^{-1}$. On en déduit ainsi que la fragilisation a lieu alors que l'on a coupé que très peu de chaînes élastiquement actives.

3.2.3 La relaxation β

L'évolution de la transition associée à la relaxation β au cours de l'oxydation a également été évaluée lors des essais de DMA, et se situe à des faibles températures (entre -100 et 0°C). La Figure 3:21 montre une diminution de l'amplitude de la relaxation β ainsi qu'un léger décalage du maximum du pic vers des valeurs inférieures (-64°C vers -69°C à 1528h). Ces changements indiquent une disparition progressive des groupements hydroxypropyléthers (qui semblent être les sites préférentiels de l'oxydation dans les réseaux époxy/amine aromatiques, ce dont nous discuterons par la suite).

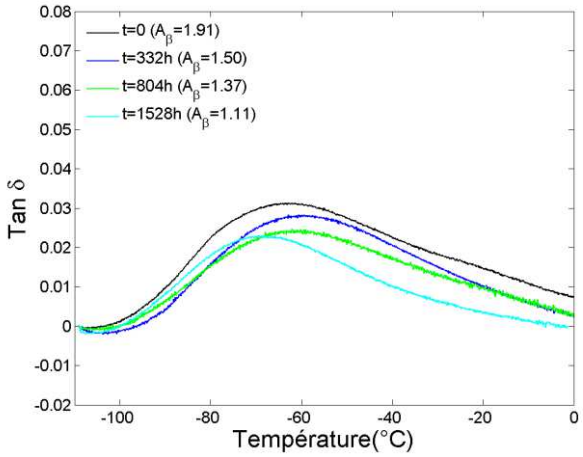


Figure 3:21: Evolution de la relaxation β de l'adhésif réticulé à 93% au cours d'un vieillissement thermique à 120°C.

Précisons que les essais ont été réalisés sur des éprouvettes haltères sans support polyamide. Ce support présente en effet deux relaxations β (β_1 et β_2) dues aux mouvements labiles des groupements azotes[52] dans cette plage de température de la relaxation β de l'adhésif, rendant très difficile le suivi de cette dernière (Figure 3:22).

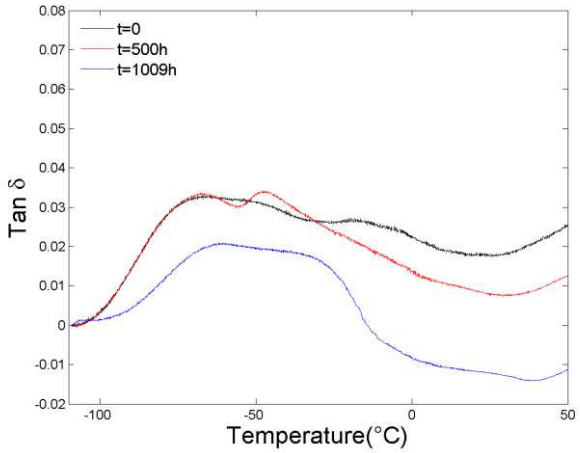


Figure 3:22: Evolution de la relaxation β de l'adhésif avec le support polyamide réticulé à 93% au cours d'un vieillissement thermique à 120°C.

3.2.4 Discussion sur le critère de fragilisation

L'allongement à la rupture (déformation maximale) peut être corrélée à la ténacité, c'est-à-dire que la diminution de la déformation observée lors de l'oxydation évolue de façon similaire aux variations de (G_{Ic})[53]. Ce modèle de plasticité confinée de type Dugdale[54] se formalise de la façon suivante :

$$\varepsilon \approx G_{Ic} \propto \delta \times \sigma_y \qquad \text{Équation 3.15}$$

Avec ε l'allongement à la rupture, δ la taille de la zone de « process » (zone de dissipation localisée en tête de fissure) et σ_y la contrainte au seuil de plasticité (dans notre cas la contrainte à la rupture $\sigma_y = \sigma_r$).

La ténacité est influencée par trois paramètres clés :

- La température de sollicitation : plus la température de sollicitation de l'échantillon est proche de sa T_g, plus la déformation du réseau sera grande[55] (augmentation importante de la mobilité des chaînes).
- La masse molaire entre les nœuds de réticulation (M_c): plus M_c est grand plus la ténacité augmente[56]. L'influence de M_c sur la ténacité suit une relation issue de l'élasticité à l'état caoutchoutique correspondant à la limite d'extensibilité d'une chaîne initialement sous forme de pelote statistique avec $G_{Ic} \propto M_c^{1/2}$.
- La relaxation β qui caractérise deux types de coopération dans les réseaux : la première est celle des nœuds de réticulation (où l'entraide peut s'étendre jusqu'à 6 nœuds)[49], [57] et la seconde correspondant à la coopération interchaîne (plus les chaînes sont proches, plus elles peuvent interagir entre elles).

Plus précisément, lorsque le réseau est sollicité à une température proche de sa température de transition vitreuse, la ténacité est principalement pilotée par la structure macromoléculaire (densité de réticulation) et moléculaire (nature du durcisseur : aliphatique ou aromatique) qui limite plus ou moins la mobilité des chaînes. A l'inverse, lorsque la température de sollicitation est faible comparée à la T_g du matériau, alors la ténacité est principalement gouvernée par les mouvements locaux (T_β) et la cohésion moléculaire entre les chaînes (Figure 3:23).

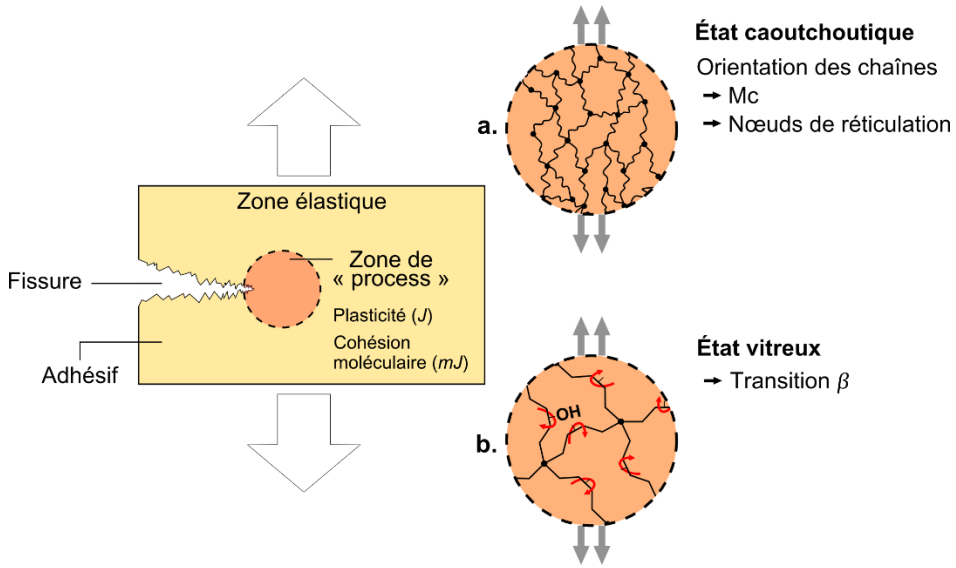


Figure 3:23: Schéma récapitulatif du modèle de plasticité confinée de type Dugdale[54] avec les différents paramètres clés a) à l'état caoutchoutique b) à l'état vitreux.

Communément, le critère de fin de vie défini pour les polymères est une diminution de 50% de la valeur initiale de la déformation à rupture. Bien que ce critère soit totalement arbitraire, il peut constituer un point de départ pour discuter de la pertinence des critères de fragilisation étudiés.

L'adhésif industriel atteint une diminution de 50% de l'allongement à la rupture après 700 h environ (Figure 3:14). Si on compare les évolutions de la déformation à rupture avec celles des deux premiers critères de fragilisation étudiés (T_g et la perte de masse), on s'aperçoit que la fragilisation se produit alors que ces grandeurs ne présentent que de faibles variations (Tableau 3.6).

Tableau 3.6 : Evolution de T_g et de la perte de masse en fonction de l'évolution de la déformation à rupture pour l'adhésif réticulé à 93%.

	$\varepsilon_r/\varepsilon_{r0}$	T_g (°C)	Perte de masse (%)
0	1	212	0
332	0,76	209	<1
804	0,60	203	
1009	0,32	203	

Les évolutions de la perte de masse et de la température de transition vitreuse confirment bien le processus de coupure de chaînes dans nos réseaux, avec une diminution du nombre de chaînes élastiquement actives et une augmentation du nombre de chaînes pendantes. La faible perte des composés volatils (1% en 1000 h) s'explique par le fait qu'il faut atteindre des taux d'oxydation très élevés pour conduire à des segments suffisamment courts pour être extraits du réseau.

La dernière hypothèse qui reste est donc l'évolution de la relaxation β. Nos résultats sont comparés à ceux de Ernault[58] afin de comprendre l'impact de l'oxydation sur la ténacité en fonction de la

rigidité des réseaux époxy/amine. Nous proposons une comparaison entre les réseaux DGEBA-IPDA, DGEBA-TTDA et l'adhésif constitué essentiellement de DGEBA-DDS. Les différents durcisseurs sont exposés dans la Figure 3:24, avec l'IPDA durcisseur cyclo-aliphatique, la TTDA durcisseur aliphatique, et la 4-4'DDS durcisseur aromatique.

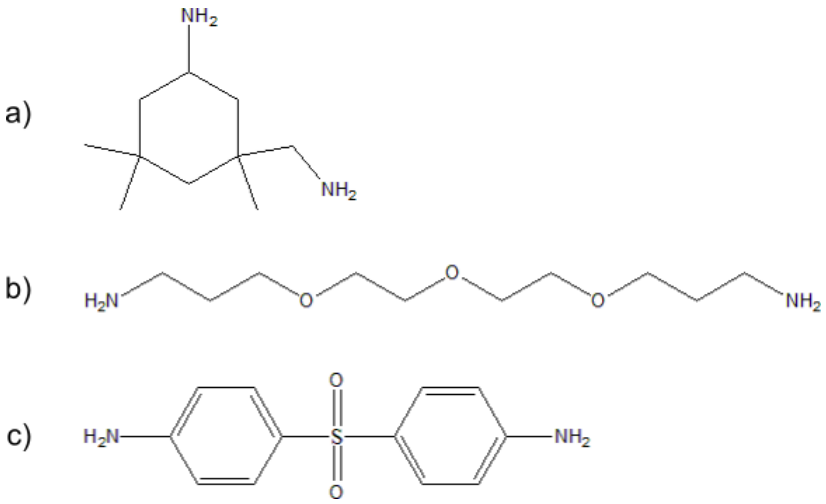


Figure 3:24: Structure chimique des différents durcisseurs a) IPDA b) TTDA c) DDS.

Les caractéristiques des différents réseaux sont regroupées dans le Tableau 3.7. La rigidité des réseaux a été définie d'après le paramètre de flexibilité des chaînes (F), nous amenant au classement suivant : $Adhésif > DGEBA-IPDA > DGEBA-TTDA$.

Nous pouvons noter que le réseau IPDA a une valeur de contrainte au seuil de plasticité (ici, $\sigma_y = \sigma_r$) bien plus élevée que le réseau aliphatique TTDA à 23°C. Les groupements cycloaliphatiques génèrent une certaine rigidité, limitant certains réarrangements moléculaires. Par conséquent, une sollicitation plus importante est nécessaire pour initier les mouvements moléculaires coopératifs. Au contraire, le durcisseur aliphatique TTDA offre une plus grande flexibilité conduisant à une déformation plastique anticipée. Ces valeurs ne peuvent être comparées à l'adhésif, puisque ce dernier présente des additifs qui peuvent modifier la contrainte au seuil de plasticité (ce phénomène est discuté un peu plus loin).

Tableau 3.7 : Caractéristiques des différents réseaux époxy-amine à l'état initial.

	DGEBA-IPDA	DGEBA-TTDA	Adhésif 93%
T_g (°C)	166	69	212
σ_y à t_0 (MPa)	66	40	50
ε_r (%)	10	5	4,7
$n\ (mol.kg^{-1})$	2,35	2,22	~ 2,60
F	28,4	23,4	~ 37

L'évolution de l'aire sous β est ensuite comparée pour les trois systèmes au cours de l'oxydation (Figure 3:25). Précisons que la température de vieillissement est de 120°C pour l'adhésif et de 110°C pour les réseaux DGEBA-IPDA et DGEBA-TTDA.

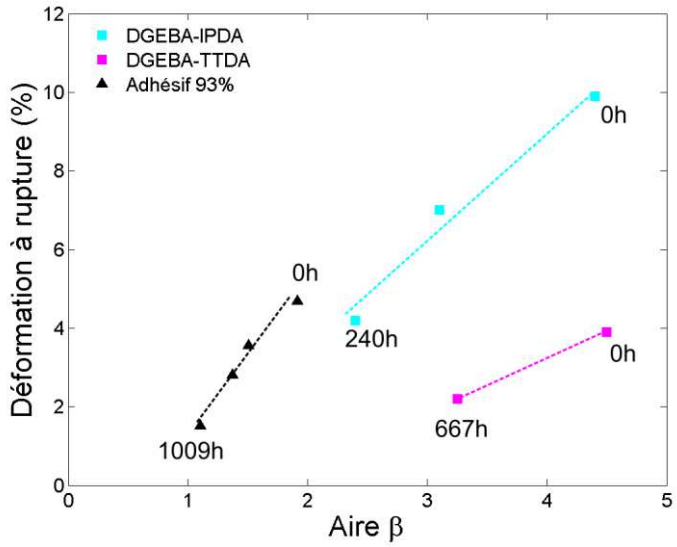


Figure 3:25: Evolution de l'aire sous β au cours d'un vieillissement thermique.

Quelle que soit la nature du durcisseur, l'amplitude de la relaxation β diminue avec la déformation à rupture, laissant penser que la relaxation β est un critère commun à tous les réseaux époxy/amine. Le lien entre la déformation à rupture et l'aire sous β est différent suivant les durcisseurs, ce qui suggère que la rigidité du réseau joue un rôle important dans l'évolution des propriétés mécaniques. Néanmoins, la différence de pente est beaucoup moins marquée entre les réseaux plus rigides (DGEBA-IPDA et l'adhésif) qu'avec le réseau aliphatique (DGEBA-TTDA).

Pour DGEBA-TTDA, il peut paraitre surprenant que ce réseau « souple » (T_{g_0} et F faible) soit le plus fragile pour une aire β donnée. En fait, la faible T_g de ce réseau (Tableau 3.7) donne aux chaînes un important degré de liberté où leur conformation est principalement pilotée par l'entropie[55]. Ainsi, comme la différence $T_g - T$ est petite, les chaînes peuvent « rapidement » effectuer des changements conformationnels à travers des mouvements coopératifs (alignement des chaînes) et des mouvements locaux (relaxation β). Dans ce cas, les réarrangements de chaînes sont principalement limités par la densité de réticulation.

Lors de la thermo-oxydation du réseau DGEBA-TTDA, deux phénomènes se produisent :

- Disparition des groupements hydroxypropyléthers, ce qui entraîne une diminution de la coopérativité interchaînes par les groupements hydroxypropyléthers.
- Des actes de réticulation : les radicaux formés peuvent réagir ensemble lors d'une étape de terminaison pour créer des nouveaux nœuds de réticulation. L'augmentation de la densité de réticulation et la diminution de la masse entre les nœuds de réticulation (M_c) impacte

directement la ténacité (G_c) (Équation 3.16 et Équation 3.17), en diminuant le nombre possible de réarrangements des chaînes[44], [55], [59]–[62].

$$G_{Ic} = \frac{\pi {\sigma_r}^2 a}{E} \qquad \text{Équation 3.16}$$

$$E = 3RT\vartheta_e = \frac{3RT\rho}{M_c} \qquad \text{Équation 3.17}$$

Donc : $$G_{Ic} \propto M_c \qquad \text{Équation 3.18}$$

Avec G_{Ic} le taux d'énergie libéré, σ_r la contrainte à rupture, E le module d'Young, et a la longueur de la fissure, ϑ_e la concentration en chaînes élastiquement actives, M_c la masse entre les nœuds de réticulation, ρ la densité du réseau, R la constante des gaz parfaits, et T la température absolue (K).

Ainsi, dans ce cas où la T_g de DGEBA-TTDA est à la frontière de la température de sollicitation, la ténacité peut directement être corrélée à la masse entre les nœuds de réticulation. Par conséquent, la diminution de M_c limite la mobilité des chaînes et donc la ténacité.

Dans DGEBA-IPDA, la forte chute de T_g entraine une importante diminution de σ_γ[38]. Dans le cas de l'adhésif industriel, la T_g du réseau évolue très légèrement (-8°C en 1530 h lors d'un vieillissement à 120°C). Nous pouvons donc considérer qu'il sera toujours sollicité à l'état vitreux puisque la température maximale d'utilisation n'excède pas 120°C. La fragilisation du réseau est donc principalement pilotée par la relaxation β même à basse température. La ténacité dépend simultanément de la contrainte au seuil (σ_y) et de la taille de la zone de « process », σ_y étant notamment contrôlée par la structure macromoléculaire qui évolue peu (car faible évolution de T_g), nous pouvons en déduire que la taille de la zone de « process » est le paramètre le plus important dans l'évolution de la ténacité.

D'après ce modèle de Dugdale[54], il ne semble pas exister de consensus entre les différents réseaux époxy/amine, c'est-à-dire que les mécanismes de diminution de la plasticité semblent très différent d'un réseau à un autre bien qu'ils aient tous en commun la diminution de T_β. En revanche, l'hypothèse selon laquelle il y aurait une courbe maitresse pour la diminution de ε_r en fonction de T_β pour les époxys rigides est séduisante et sera à confirmer par la suite.

3.3 Influence du taux de réticulation

Auparavant, nous avons observé que les évolutions des propriétés mécaniques des films fins (<100 µm) oxydés à 120°C sont :

- Plus rapide pour les assemblages collés sous réticulés à 93% (Figure 3:12)
- Plus lente pour les films fins sous réticulés à 93% (Figure 3:14)

A l'état initial, la contrainte à rupture est plus importante dans le réseau réticulé à 93% (55 MPa) qu'à 100% (48 MPa). Ce résultat est contradictoire avec la littérature qui indique que plus la densité de réticulation est importante plus la contrainte à rupture augmente. Une explication plausible est une compétition entre les processus de réticulation et de dégradation par thermo-oxydation lors de la post-réticulation à 180°C. L'oxydation étant rapide à cette température, il est possible que le réseau soit déjà légèrement endommagé. Notons que l'étude de la stabilité des films à 180°C par ATG nous permet toutefois d'exclure les phénomènes de thermolyse.

Ensuite, nous avons comparé l'évolution des propriétés mécaniques des films d'adhésif en fonction de leur taux de réticulation (Figure 3:15). L'augmentation du module d'Young et la chute de σ_y sont plus soutenues lorsque le taux de réticulation est plus important, suggérant que la modification du réseau est plus rapide pour les réseaux 100% réticulés.

Afin de comprendre ce paradoxe entre les résultats sur assemblages collés et les films, nous avons étudié l'influence du taux de réticulation sur l'échelle macroscopique et moléculaire.

3.3.1 Répartition spatiale du vieillissement

L'épaisseur des couches oxydées des éprouvettes de cisaillement simple a été estimée par microscopie optique pour les deux taux de réticulation. Les épaisseurs moyennes des couches oxydées sont données dans la Figure 3:26. Notons qu'à partir de 6000 h, il est difficile de déterminer une épaisseur moyenne car cette dernière varie énormément (entre 150 et 800 µm). Par conséquent, seules les valeurs minimales sont répertoriées.

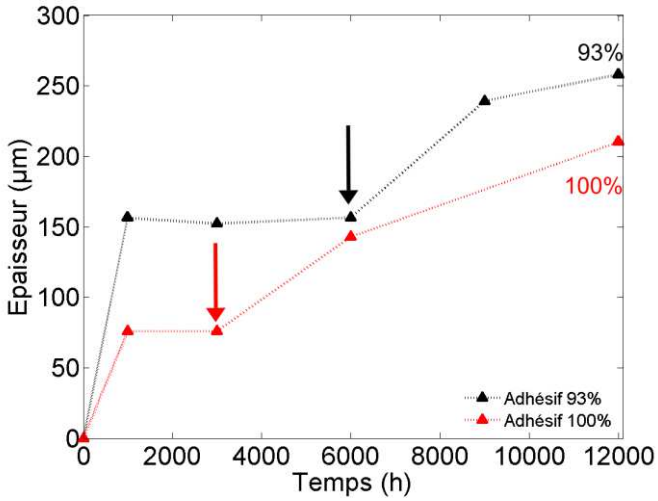


Figure 3:26: Epaisseur des couches oxydées en fonction du temps de vieillissement et du taux de réticulation, les flèches noires indiquent l'apparition des fissures.

Les résultats peuvent être résumés de la façon suivante :

- Le taux de réticulation influence l'épaisseur de la couche oxydée : plus la réticulation est importante, plus l'épaisseur de la couche oxydée est faible, ce qui est suffisant pour expliquer pourquoi les assemblages collés réticulés à 93% se dégradent plus vite.
- Dans les assemblages totalement réticulés, la fissuration apparaît plus tôt dans la couche oxydée créant des nouveaux chemins pour la diffusion de l'oxygène au cœur de l'assemblage. Autrement dit, même si la couche oxydée est plus fine, les fissures semblent s'y propager plus rapidement.

Pour mieux comprendre les différences de couche oxydée, l'influence du taux de réticulation sur la diffusion de l'oxygène a donc été étudiée à l'aide d'un perméamètre Systec 8001 à 50°C sur des films de DGEBA-DDS réticulés à 85% et 100%. Afin de mieux comprendre l'impact de la réticulation, l'écart de la stœchiométrie a été volontairement accentué ici (85% contre 100%).

Tableau 3.8 : Influence du taux de réticulation sur la diffusion de l'oxygène et la vitesse d'oxydation.

	DGEBA-DDS 85%	DGEBA-DDS 100%
D_{O_2} à 50°C $(cm^2.s^{-1})$	$5{,}9 \times 10^{-9}$	$5{,}2 \times 10^{-9}$
r_{ox} à 120°C $(mol.L^{-1}.s^{-1})$	$3{,}3 \times 10^{-8}$	$3{,}7 \times 10^{-8}$

Les résultats semblent indiquer que la diffusion de l'oxygène (D_{O_2}) est légèrement moins rapide lorsque le taux de réticulation augmente (Tableau 3.8) à 50°C. Notons que ce résultat est cohérent avec les résultats de Damian et al[63] qui montrent que la diffusion de l'oxygène est influencée par le taux

de réticulation mais également par le nombre de chaînes pendantes. Quand ce taux de réticulation augmente, la fraction de volume libre augmente mais la taille des cavités diminue fortement. Au contraire, la présence de chaînes pendantes favorise la formation de microcavités. Qualitativement, il semble raisonnable de supposer que le volume libre augmentera plus vite avec la température pour le réseau réticulé à 85% que le réseau réticulé à 100%. Aussi, on peut faire l'hypothèse qu'à 120°C, $(D_{O_2})_{85\%} > (D_{O_2})_{100\%}$. D'après nos données, la cinétique d'oxydation (r_{ox}) d'apparition des amides et carbonyles augmente avec le taux de réticulation (Tableau 3.8).

L'estimation de l'épaisseur de la couche oxydée suivant le taux de réticulation est donc possible d'après la relation suivante[40] :

$$(TOL)^2 = \frac{D_{O_2} \times S_{O_2}}{r_{ox}} = \frac{P_e \times e}{r_{ox}} \qquad \text{Équation 3.19}$$

Avec D_{O_2} la diffusion de l'oxygène en $cm^2.s^{-1}$, S_{O_2} la solubilité de l'oxygène en $mol.L^{-1}$, r_{ox} la cinétique d'oxydation en carbonyle $mol.L^{-1}.s^{-1}$, et e l'épaisseur du film en cm^2.

Comme on le voit, les matériaux réticulés à 100% s'oxydent donc plus vite, et l'oxygène diffuse moins vite, ce qui est cohérent avec le cas des assemblages collés (Figure 3:26) montrant que le taux de réticulation a une influence sur l'épaisseur de cette couche oxydée et qu'une sous-réticulation implique une épaisseur de couche oxydée plus importante.

Cependant, la Figure 3:26 semble indiquer que la cinétique de propagation des fissures est plus rapide dans les assemblages totalement réticulés, ainsi il est possible qu'à plus long terme (> 12000h), ces assemblages se fragilisent plus rapidement par une propagation de fissure plus rapide.

Désormais, il nous reste à comprendre comment le taux de réticulation influence la cinétique de dégradation, ce qui est discuté dans la partie suivante.

3.3.2 Echelle moléculaire

L'influence du taux de réticulation sur la cinétique de dégradation à 120°C a été évaluée sur les systèmes modèles suivants : TGMDA-DDS et DGEBA-DDS. Les films de faibles épaisseurs (< 30µm) ont régulièrement été analysés par FTIR et ont permis de suivre l'évolution de la formation des amides et des carbonyles au cours du temps (Figure 3:27).

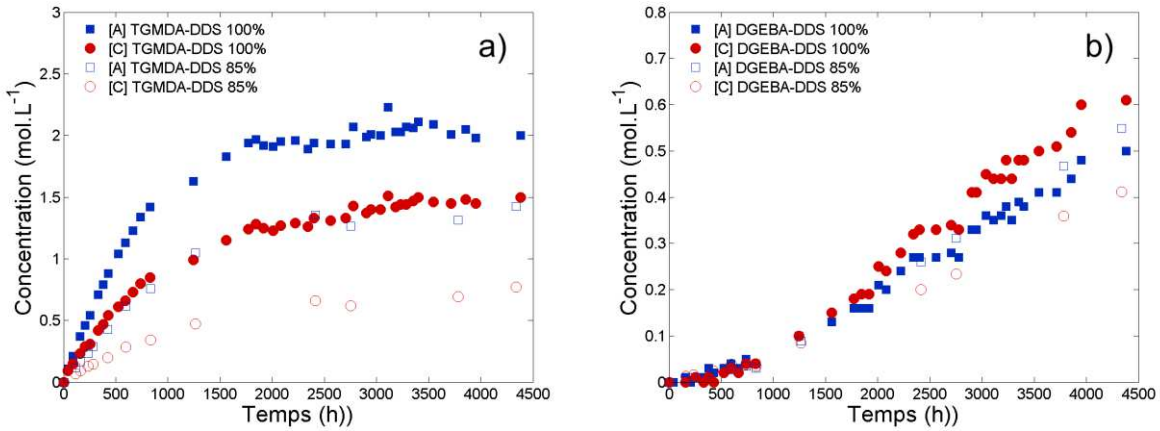


Figure 3:27: Evolution de la formation de carbonyles [C] et amides [A] en fonction du taux de réticulation (85% et 100%) a) TGMDA-DDS b) DGEBA-DDS.

Les cinétiques de formation des amides et des carbonyles à 120°C dépendent du réseau modèle (DGEBA-DDS ou TGMDA-DDS) mais également du taux de réticulation. La différence entre les deux réseaux modèles sera discutée en détail dans le Chapitre 4, et nous nous intéressons ici seulement à l'influence du taux de réticulation. De manière générale, la cinétique de dégradation est plus rapide lorsque les réseaux sont totalement réticulés, avec une influence plus marquée pour le réseau TGMDA-DDS.

La formation des amides et des carbonyles dépend de la concentration en sites oxydables, à savoir le nombre de méthylènes en position α des hétéroatomes (oxygène et azote). La concentration en site oxydables est calculée selon l'équation suivante :

$$[sites\ oxydables] = \frac{Nombre\ de\ sites\ oxydables}{M_{UCR}} \qquad \text{Équation 3.20}$$

Avec le nombre de CH_2 et CH en position α des azotes ou des oxygènes, M_{UCR} la masse molaire ($g.mol^{-1}$) de l'unité constitutive répétitive du système, schématisés sur la Figure 3:28 :

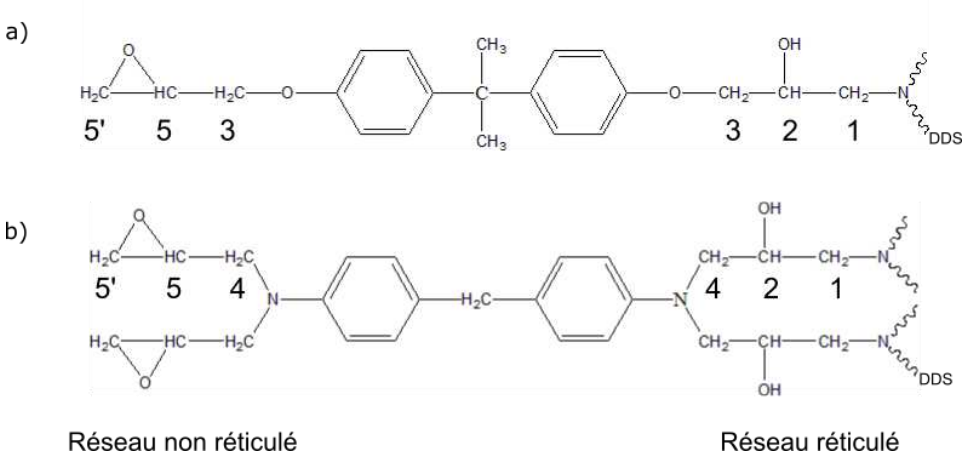


Figure 3:28: Sites oxydables dans les réseaux a) DGEBA-DDS b) TGMDA-DDS suivant le taux de réticulation

Dans le système DGEBA-DDS, basé sur une époxy bifonctionnelle de masse molaire M_e réagissant avec la DDS (durcisseur tétrafonctionnel de masse molaire M_d), la masse de l'UCR s'écrit :

$$M_{UCR} = 2 \times M_e + M_d \qquad \text{Équation 3.21}$$

La masse molaire de l'unité constitutive répétitive est de 932 $g.mol^{-1}$ avec DGEBA $n = 0$.

D'après la Figure 3:28, dans le cas d'une réticulation complète, on dénombre 3 sites d'oxydation différents : les CH_2 en position α de l'azote (site 1), les CH et les CH_2 en position α des oxygènes dont l'alcool et l'éther (site 2 et 3), ce dont nous rediscuterons par la suite.

Si la réticulation est incomplète la concentration des CH_2 en position α de l'éther restera constante au contraire des CH en position α de l'alcool et des CH_2 en position α de l'azote. Les sites 5 et 5' propres au CH et au CH_2 du cycle époxy sont pris en compte en fonction du degré de conversion (Tableau 3.9).

Dans le système TGMDA-DDS, les monomères époxy et durcisseur sont tous deux tétrafonctionels, la masse molaire de l'UCR s'exprime donc de la façon suivante :

$$M_{UCR} = M_e + M_d \qquad \text{Équation 3.22}$$

La masse molaire de l'UCR est ici de 670 $g.mol^{-1}$.

Dans le cas d'une réticulation complète, on dénombre également 2 sites d'oxydation : les CH_2 en position α de l'azote (sites 1 et 4), et les CH en position α de l'oxygène (site 2).

Si la réticulation est incomplète la concentration des CH_2 en position α des azotes sera impactée mais seulement ceux liés aux nœuds de réticulation (site 1), la concentration des sites 4 restera identique. Comme précédemment, les CH en position α de l'alcool seront également moins nombreux.

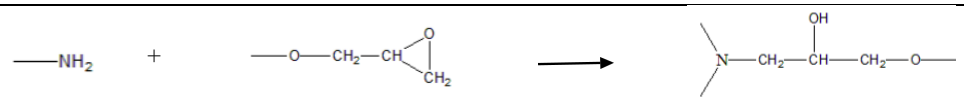
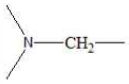
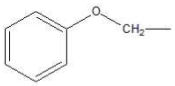
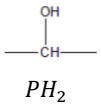
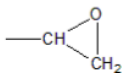
La cinétique d'oxydation est liée à la concentration en sites d'oxydation d'après la relation suivante[32], [33]:

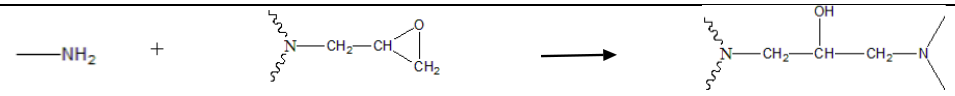
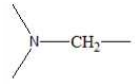
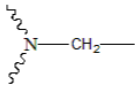
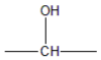
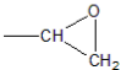
$$r_{ox} = \left(\frac{k_3^2}{k_6}\right) \times [PH]^2 \qquad \text{Équation 3.23}$$

Ici, le postulat est fait que les méthylènes en position α des azotes et des oxygènes se transformeront respectivement en amides et en dérivés carbonyles. Ainsi, lorsque le taux de réticulation varie la concentration en sites oxydables diffère impactant les cinétiques de dégradation.

Les concentrations des différents sites oxydables $[PH]$ donnant lieu à des amides ou des dérivés carbonyles sont indiquées dans le Tableau 3.9:

Tableau 3.9 : Tableau d'avancement de la réaction de réticulation pour les réseaux DGEBA-DDS et TGMDA-DDS.

DGEBA-DDS 		
 PH_1	N = 0	N = x $[P_1H]_{100} = 4{,}3\ mol.L^{-1}$ $[P_1H]_{85} = 3{,}7\ mol.L^{-1}$
 PH_3	N = 1	N = 1 $[P_3H]_{100} = 4{,}3\ mol.L^{-1}$ $[P_3H]_{85} = 4{,}3\ mol.L^{-1}$
 PH_2	N = 0	N = x $[P_2H]_{100} = 4{,}3\ mol.L^{-1}$ $[P_2H]_{85} = 3{,}7\ mol.L^{-1}$
 PH_5	N = 2(1 − x)	N = 0 $[P_5H]_{100} = 0\ mol.L^{-1}$ $[P_5H]_{85} = 0{,}3\ mol.L^{-1}$

TGMDA-DDS 		
 PH_1	N = 0	$N = 2x$ $[P_1H]_{100} = 6\ mol.L^{-1}$ $[P_1H]_{85} = 5{,}1\ mol.L^{-1}$
 PH_4	N = 1	$N = 1$ $[P_4H]_{100} = 6\ mol.L^{-1}$ $[P_4H]_{85} = 6\ mol.L^{-1}$
 PH_2	N = 0	$N = x$ $[P_2H]_{100} = 6\ mol.L^{-1}$ $[P_2H]_{85} = 5{,}1\ mol.L^{-1}$
 PH_5	$N = 2(1-x)$	$N = 0$ $[P_5H]_{100} = 0\ mol.L^{-1}$ $[P_5H]_{85} = 0{,}4\ mol.L^{-1}$

Dans le cas de DGEBA-DDS, le rapport $[P_1H]^2_{100}/[P_1H]^2_{85}$ est égal à 1,4 pour les amides, ce qui est très cohérent avec le rapport des vitesses expérimentales qui est de 1,2.

Dans le cas des amides pour TGMDA-DDS $([P_1H]^2_{100} + [P_4H]^2_{100})^2/([P_1H]^2_{85} + [P_4H]^2_{85})^2$ est égal à 1,2, ce qui est peu cohérent avec le ratio expérimental de 2,4 indiquant que, sans doute, la réactivité des $[P_4H]$ est supérieure à celle des $[P_1H]$.

Pour les carbonyles, plusieurs hypothèses peuvent être faites :

- Hypothèse 1 : Les $O - CH_2$ (PH_3) sont la source majoritaire des dérivés carbonyles.

Le ratio attendu pour DGEBA-DDS devrait être de $r_{100}/r_{85} = 1$, car le taux de réticulation n'influence pas leur concentration. De plus, ce site d'oxydation n'est pas présent dans TGMDA-DDS ($r_{100} = r_{85} = 0$). Par conséquent, nous pouvons déduire que même si ce site est à l'origine de dérivés carbonyles, il ne peut expliquer à lui seul les résultats obtenus.

- Hypothèse 2 : Les $O - CH_2$ (PH_3) et les cycles époxydes (PH_5) sont réactifs.

Dans le cas du réseau DGEBA-DDS, le ratio entre les deux taux de réticulation se formalise de la façon suivante :

$$\frac{r_{100}}{r_{85}} = \frac{\frac{k^2_{3PH_3}}{k_{6PH_3}}[PH_3]^2_{100}}{\frac{k^2_{3PH_3}}{k_{6PH_3}}[PH_3]^2_{85} + \frac{k^2_{3PH_5}}{k_{6PH_5}}[PH_5]^2_{85}} = \frac{1}{1 + \frac{k^2_{3PH_5}}{k^2_{3PH_3}} \times \frac{k_{6PH_3}}{k_{6PH_5}} \times 4(1-x)^2} < 1$$

Le ratio obtenu entre un réseau réticulé à 100% et 85% devrait être inférieur à 1, ce qui est contradictoire avec nos résultats expérimentaux indiquant qu'une autre source de carbonyle doit donc exister dans les réseaux.

- Hypothèse 3 : Les $O-CH_2$ (PH_3) et les $CH-OH$ (PH_2) sont réactifs.

Dans ce cas nous pouvons écrire :

$$\frac{r_{100}}{r_{85}} = \frac{\frac{k_{3PH_3}^2}{k_{6PH_3}}[PH_3]_{100}^2 + \frac{k_{3PH_2}^2}{k_{6PH_2}}[PH_2]_{85}^2}{\frac{k_{3PH_3}^2}{k_{6PH_3}}[PH_3]_{85}^2} = 1 + \frac{k_{3PH_2}^2}{k_{3PH_3}^2} \times \frac{k_{6PH_3}}{k_{6PH_2}} \times x^2 > 1$$

Ce résultat est conforme aux résultats expérimentaux, et semble montrer que les CH en position α des alcools sont également réactifs. Cependant, à ce stade il est impossible de départager la prédominance des réactions d'oxydation en position α des éthers et des alcools.

- Hypothèse 4 : Tous les sites (les $O-CH_2$, les cycles époxydes, et les $CH-OH$) sont réactifs.

$$\frac{r_{100}}{r_{85}} = \frac{\frac{k_{3PH_3}^2}{k_{6PH_3}}[PH_3]_{100}^2 + \frac{k_{3PH_2}^2}{k_{6PH_2}}[PH_2]_{100}^2}{\frac{k_{3PH_3}^2}{k_{6PH_3}}[PH_3]_{85}^2 + \frac{k_{3PH_2}^2}{k_{6PH_2}}[PH_2]_{100}^2 + \frac{k_{3PH_5}^2}{k_{6PH_5}}[PH_5]_{85}^2}$$

$$= \frac{1 + \frac{k_{3PH_2}^2}{k_{3PH_3}^2} \times \frac{k_{6PH_3}}{k_{6PH_2}}}{1 + \frac{k_{3PH_5}^2}{k_{3PH_3}^2} \times \frac{k_{6PH_3}}{k_{6PH_5}} \times 4(1-x)^2 + \frac{k_{3PH_2}^2}{k_{3PH_3}^2} \times \frac{k_{6PH_3}}{k_{6PH_2}} \times x^2}$$

Pour que $r_{100} > r_{85}$, il faut que :

$$\frac{k_{3PH_2}^2(1-x)^2}{k_{6PH_2}} > \frac{4k_{3PH_5}^2(1-x)^2}{k_{6PH_5}}$$

C'est-à-dire que les $> CH-OH$ seraient plus réactifs que les cycles époxydes. Cependant, nous ne pouvons pas exclure que les époxydes ne disparaissent pas par processus de volatilisation après coupure de chaînes, ou par des réactions « non-oxydantes » telles que l'éthérification, ce qui complique encore plus le raisonnement.

L'ensemble des résultats semblent en tout cas montrer que plusieurs sites sont impliqués dans les processus d'oxydation. Leur réactivité et les mécanismes de dégradation devront être appréhendés afin d'établir un schéma mécanistique adéquat.

3.4 Vers les adhésifs industriels

Dans le but d'appliquer nos conclusions à des matériaux industriels, il nous faudra par la suite mieux comprendre les effets liés à deux adjuvants rajoutés à l'adhésif : la grille en polyamide et la présence de particules qui modifient non pas les mécanismes de vieillissement présentés plus haut mais plutôt l'amplitude lié aux effets du vieillissement :

- Les particules d'élastomères (Figure 3:29)

L'amélioration de la ténacité se fait par l'introduction d'une seconde phase (généralement sous forme de particules) dans la matrice qui se forme lors de la réticulation (Figure 3:29), cette nouvelle morphologie est capable de générer plusieurs mécanismes de dissipation d'énergie augmentant la résistance à la propagation de fissures.

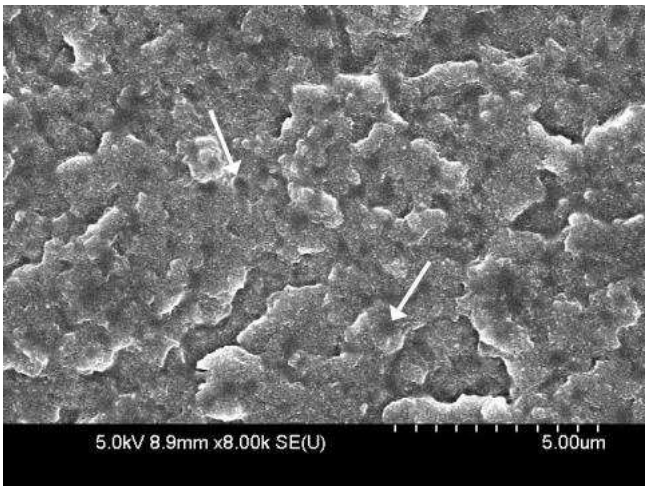


Figure 3:29: Observations MEB de la séparation de phase entre la matrice époxy et les additifs présents sous forme de particules (~ 500nm).

L'amélioration de la ténacité dépend de la taille et de la résistance des particules, de l'adhésion entre les particules et la matrice, ainsi que de leur distribution dans la matrice.

Certains additifs contribuent à la diminution du module d'Young, ce qui peut expliquer la faible valeur obtenue sur l'adhésif ($E \approx 2\ GPa$) comparée à celle de réseaux époxy/amine purs ($2 < E < 4\ GPa$).

- La grille de polyamide diminue la plasticité

L'adhésif industriel est associé à un support, qui facilite les procédés de mise en œuvre. Cependant, cette grille en polyamide influence également le comportement mécanique de l'adhésif, comme illustré dans la Figure 3:30.

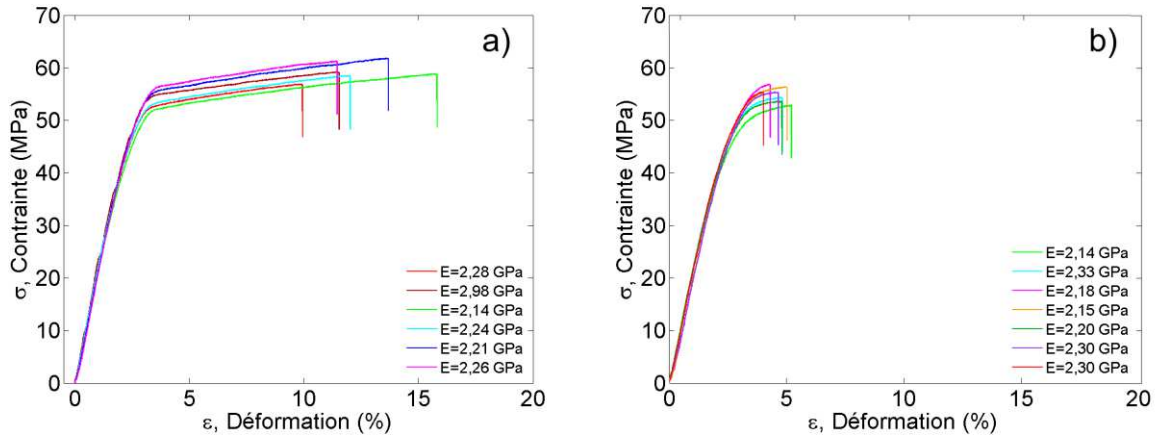


Figure 3:30 : Influence de la grille en polyamide sur les propriétés mécaniques à l'état initial a) sans grille b) avec grille.

Cette grille a un fort impact sur la déformation à rupture avec une moyenne de $\varepsilon_r \approx 5\%$ avec la grille et de $\varepsilon_r \approx 12\%$ sans la grille.

Enfin, il est intéressant d'étudier la cinétique de dégradation sous contrainte, qui pourrait expliquer pourquoi la cinétique de formation semble être plus rapide dans les assemblages collés que sur les films « libres ». En effet, l'observation optique de ces films et des blocs vieillis ne présentent pas de fissures après 9000 h à 120°C, alors que les fissures sont visibles sur la Figure 3:5. Une explication basée sur les coefficients d'expansion thermique (CTE) des adhésifs, de la grille polyamide et du titane est à étudier par la suite.

3.5 Conclusions

La spécificité du vieillissement thermique est l'apparition de fissures au cours du temps. L'évolution de la relaxation β semble être le critère de fragilisation le plus pertinent permettant d'expliquer la propagation de fissures au sein des différents réseaux époxy/amine.

Nous avons vu dans un second temps que la cinétique de fragilisation varie avec le taux de réticulation, qui influe sur la diffusion de l'oxygène mais également sur la nature des sites oxydées. Ceci nous amène maintenant à comprendre et modéliser l'oxydation dans les réseaux époxy/amine. En effet, la compréhension des mécanismes d'oxydation nous permettra de définir un modèle cinétique capable de prédire le taux d'oxydation des réseaux en fonction des conditions d'exposition et dans l'épaisseur de l'assemblage.

Références

[1] H. Stutz, "Lifetime assessment of epoxies by the kinetics of thermal degradation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 3, pp. 1881–1886, Feb. 2004.

[2] S. Bondzic, J. Hodgkin, J. Krstina, and J. Mardel, "Chemistry of thermal ageing in aerospace epoxy composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 3, pp. 2210–2219, May 2006.

[3] B. De Nève and M. E. R. Shanahan, "Effects of humidity on an epoxy adhesive," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 12, no. 3, pp. 191–196, Jul. 1992.

[4] J. Cognard, "Influence of water on the cleavage of adhesive joints," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 8, no. 2, pp. 93–99, Apr. 1988.

[5] S. Popineau and M. E. R. Shanahan, "Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, no. 5, pp. 363–370, Aug. 2006.

[6] N. Brack and A. N. Rider, "The influence of mechanical and chemical treatments on the environmental resistance of epoxy adhesive bonds to titanium," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 48, pp. 20–27, Jan. 2014.

[7] P. He, M. Huang, S. Fisher, C. Y. Yue, and J. Yang, "Effects of primer and annealing treatments on the shear strength between anodized Ti6Al4V and epoxy," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 57, pp. 49–56, Mar. 2015.

[8] B. Dao, J. Hodgkin, J. Krstina, J. Mardel, and W. Tian, "Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal aging in a low-temperature-cure epoxy composite," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 5, pp. 4291–4303, Dec. 2006.

[9] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, "Thermal oxidation of epoxies: Influence of diamine hardener," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 134, pp. 76–86, Dec. 2016.

[10] Y. Zahra, F. Djouani, B. Fayolle, M. Kuntz, and J. Verdu, "Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 2, pp. 380–387, Feb. 2014.

[11] S. Terekhina, M. Mille, B. Fayolle, and X. Colin, "Oxidation induced changes in viscoelastic properties of a thermostable epoxy matrix," *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 55, no. 10, pp. 614–624, Oct. 2013.

[12] M. Celina, J. Wise, D. K. Ottesen, K. T. Gillen, and R. L. Clough, "Oxidation profiles of thermally aged nitrile rubber," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 60, no. 2, pp. 493–504, Jan. 1998.

[13] "EN2243-5: Test methods for structural adhesives. Ageing tests." 1992.

[14] "EN 2823 - Aerospace series. Fibre reinforced plastics. Determination of the effect of exposure to humid atmosphere on physical and mechanical characteristics." 1992.

[15] M. C. Celina, "Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 12, pp. 2419–2429, Dec. 2013.

[16] A. Simar, M. Gigliotti, J. C. Grandidier, and I. Ammar-Khodja, "Evidence of thermo-oxidation phenomena occurring during hygrothermal aging of thermosetting resins for RTM composite applications," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 66, pp. 175–182, Nov. 2014.

[17] C. Damian, E. Espuche, and M. Escoubes, "Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy–amine networks," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 72, no. 3, pp. 447–458, Jun. 2001.

[18] M. Celina, J. Wise, D. K. Ottesen, K. T. Gillen, and R. L. Clough, "Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 68, no. 2, pp. 171–184, Apr. 2000.

[19] M. Minervino, M. Gigliotti, M. C. Lafarie-Frenot, and J. C. Grandidier, "The effect of thermo-oxidation on the mechanical behaviour of polymer epoxy materials," *Polymer Testing*, vol. 32, no. 6, pp. 1020–1028, Sep. 2013.

[20] M. Pecora, Y. Pannier, M.-C. Lafarie-Frenot, M. Gigliotti, and C. Guigon, "Effect of thermo-oxidation on the failure properties of an epoxy resin," *Polymer Testing*, vol. 52, pp. 209–217, Jul. 2016.

[21] L. Li, Y. Yu, Q. Wu, G. Zhan, and S. Li, "Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins," *Corrosion Science*, vol. 12, no. 51, pp. 3000–3006, 2009.

[22] P. Moy and F. E. Karasz, "Epoxy-water interactions - Moy - 1980 - Polymer Engineering & Science - Wiley Online Library," *Polymer Engineering and Science*, 1980.

[23] C.-H. Shen and G. S. Springer, "Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials," *Journal of Composite Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 2–20, Jan. 1976.

[24] P. Gijsman, W. Dong, A. Quintana, and M. Celina, "Influence of temperature and stabilization on oxygen diffusion limited oxidation profiles of polyamide 6," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 130, pp. 83–96, Aug. 2016.

[25] N. Longiéras, M. Sebban, P. Palmas, A. Rivaton, and J. L. Gardette, "Degradation of epoxy resins under high energy electron beam irradiation: Radio-oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 12, pp. 2190–2197, Dec. 2007.

[26] C. Galant, B. Fayolle, M. Kuntz, and J. Verdu, "Thermal and radio-oxidation of epoxy coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, no. 4, pp. 322–329, Dec. 2010.

[27] M. Bordes, P. Davies, J.-Y. Cognard, L. Sohier, V. Sauvant-Moynot, and J. Galy, "Prediction of long term strength of adhesively bonded steel/epoxy joints in sea water," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, no. 6, pp. 595–608, Sep. 2009.

[28] M. Broudin *et al.*, "Moisture sorption in polyamide 6.6: Experimental investigation and comparison to four physical-based models," *Polymer Testing*, vol. 43, pp. 10–20, May 2015.

[29] I. Merdas, F. Thominette, A. Tcharkhtchi, and J. Verdu, "Factors governing water absorption by composite matrices," *Composites Science and Technology*, vol. 62, no. 4, pp. 487–492, Mar. 2002.

[30] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, and J. Verdu, "Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks," *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5777–5785, Jul. 2000.

[31] J. Zhou and J. P. Lucas, "Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy," *Polymer*, vol. 40, no. 20, pp. 5505–5512, Sep. 1999.

[32] E. Richaud, F. Farcas, P. Bartoloméo, B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, "Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 2, pp. 398–405, Feb. 2006.

[33] E. Richaud, O. Okamba Diogo, B. Fayolle, J. Verdu, J. Guilment, and F. Fernagut, "Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 9, pp. 1929–1939, Sep. 2013.

[34] M. Celina and G. A. George, "Heterogeneous and homogeneous kinetic analyses of the thermal oxidation of polypropylene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 50, no. 1, pp. 89–99, Jan. 1995.

[35] S. Verdu and J. Verdu, "A New Kinetic Model for Polypropylene Thermal Oxidation at Moderate Temperatures," *Macromolecules*, vol. 30, no. 8, pp. 2262–2267, Apr. 1997.

[36] E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu, and J. Rychlý, "Co-oxidation kinetic model for the thermal oxidation of polyethylene-unsaturated substrate systems," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 5, pp. 1081–1088, May 2013.

[37] T. Kamon and H. Furukawa, "Curing mechanisms and mechanical properties of cured epoxy resins," in *Epoxy Resins and Composites IV*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1986, pp. 173–202.

[38] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, "Origin of epoxies embrittlement during oxidative ageing," *Polymer Testing*, vol. 63, pp. 448–454, Oct. 2017.

[39] M. C. Lafarie-Frenot, S. Rouquié, N. Q. Ho, and V. Bellenger, "Comparison of damage development in C/epoxy laminates during isothermal ageing or thermal cycling," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 4, pp. 662–671, Apr. 2006.

[40] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, and J. C. M. de Bruijn, "Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects," *Journal of Materials Science*, vol. 29, no. 3, pp. 569–583, Jan. 1994.

[41] X. Colin, A. Mavel, C. Marais, and J. Verdu, "Interaction between Cracking and Oxidation in Organic Matrix Composites," *Journal of Composite Materials*, vol. 39, no. 15, pp. 1371–1389, Aug. 2005.

[42] M. C. Lafarie-Frenot *et al.*, "Thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures: A review of research activities carried out within the COMEDI program," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 6, pp. 965–974, Jun. 2010.

[43] B. Fayolle, L. Audouin, G. A. George, and J. Verdu, "Macroscopic heterogeneity in stabilized polypropylene thermal oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 77, no. 3, pp. 515–522, Jan. 2002.

[44] P. Musto, M. Abbate, G. Ragosta, and G. Scarinzi, "A study by Raman, near-infrared and dynamic-mechanical spectroscopies on the curing behaviour, molecular structure and viscoelastic properties of epoxy/anhydride networks," *Polymer*, vol. 48, no. 13, pp. 3703–3716, Jun. 2007.

[45] X. Colin, C. Marais, and J. Verdu, "Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, no. 3, pp. 545–553, Jan. 2002.

[46] X. Buch and M. E. R. Shanahan, "Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 68, no. 3, pp. 403–411, May 2000.

[47] N. Rasoldier *et al.*, "Model systems for thermo-oxidised epoxy composite matrices," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, no. 9, pp. 1522–1529, Sep. 2008.

[48] T. Devanne *et al.*, "Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part II: kinetic modelling," *Polymer*, vol. 46, no. 1, pp. 237–241, Jan. 2005.

[49] S. Cukierman, J.-L. Halary, and L. Monnerie, "Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 131–133, pp. 898–905, Jun. 1991.

[50] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*, 14 vols. 2002.

[51] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, "Thermal-oxidation of epoxy/amine followed by glass transition temperature changes," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 138, pp. 82–90, Apr. 2017.

[52] P. Demont, M. Diffalah, J. J. Martinez-Vega, and C. Lacabanne, "Study of molecular mobility at the secondary relaxations range in polyamide 66 and polyamide 66/EPR blends by thermally stimulated creep and current," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 172–174, pp. 978–984, Sep. 1994.

[53] V. B. Gupta, L. T. Drzal, C. Y.-C. Lee, and M. J. Rich, “The temperature-dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 25, no. 13, pp. 812–823.

[54] D. S. Dugdale, “Yielding of steel sheets containing slits,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 8, no. 2, pp. 100–104, May 1960.

[55] U. M. Vakil and G. C. Martin, “Yield and fracture behaviour of cross-linked epoxies,” *J Mater Sci*, vol. 28, no. 16, pp. 4442–4450, Aug. 1993.

[56] J. D. LeMay, “Structure and ultimate properties of epoxy resins.,” *Advances in Polymer Science*, vol. 78, pp. 115–148, 1986.

[57] L. Heux, J. L. Halary, F. Lauprêtre, and L. Monnerie, “Dynamic mechanical and 13C n.m.r. investigations of molecular motions involved in the β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines,” *Polymer*, vol. 38, no. 8, pp. 1767–1778, Apr. 1997.

[58] E. Ernault, “Thermo-oxydation de résines époxy/amine,” phdthesis, Ecole nationale supérieure d’arts et métiers - ENSAM, 2016.

[59] W. D. Cook, A. E. Mayr, and G. H. Edward, “Yielding behaviour in model epoxy thermosets — II. Temperature dependence,” *Polymer*, vol. 39, no. 16, pp. 3725–3733, Jun. 1998.

[60] A. E. Mayr, W. D. Cook, and G. H. Edward, “Yielding behaviour in model epoxy thermosets — I. Effect of strain rate and composition,” *Polymer*, vol. 39, no. 16, pp. 3719–3724, Jun. 1998.

[61] C. I. Vallo, P. M. Frontini, and R. J. J. Williams, “Elastic modulus and yield stress of epoxy networks in the glassy state,” *Polymer Gels and Networks*, vol. 1, no. 4, pp. 257–266, Jan. 1993.

[62] E. Espuche, J. Galy, J.-F. Gérard, J.-P. Pascault, and H. Sautereau, “Influence of crosslink density and chain flexibility on mechanical properties of model epoxy networks,” *Macromolecular Symposia*, vol. 93, no. 1, pp. 107–115.

[63] C. Damian, M. Escoubes, and E. Espuche, “Gas and water transport properties of epoxy–amine networks: Influence of crosslink density,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 11, pp. 2058–2066, Jun. 2001.

Chapitre 4
Thermo-oxydation des résines époxy/amine aromatiques et modélisation des cinétiques d'oxydation

SOMMAIRE

Chapitre 4 Thermo-oxydation des résines époxy/amine aromatiques et modélisation des cinétiques d'oxydation 153

1 Introduction 156

2 Thermo-oxydation des réseaux époxy/amine aromatiques 157

2.1 Formation des produits stables dans les réseaux 157

2.1.1 DGEBA-DDS 158

2.1.2 TGMDA-DDS 160

2.2 Origine des amides 162

2.3 Influence de l'environnement chimique et rôle du durcisseur 163

2.4 Origine des dérivés carbonyles 164

2.5 Cinétique de formation des produits en fonction de la température 167

2.6 Discussion 170

2.6.1 Les mécanismes possibles de formations des produits stables 170

2.6.2 Réactivité des sites 173

2.6.3 Origine des amides 175

2.6.4 Vers un schéma mécanistique 177

2.7 Conclusions 178

3 Modélisation cinétique de la formation des produits d'oxydation 179

3.1 Estimation des paramètres cinétiques à partir d'un modèle à un seul site réactif 179

3.1.1 Etapes d'amorçage 181

3.1.2 Etape de propagation 183

3.1.3 Etapes de terminaison 184

3.2 Bilan du schéma mécanistique et équations différentielles associées 185

3.3 Stratégie d'évaluation des constantes de vitesse 187

3.4 Evaluations des constantes de vitesse des systèmes modèles à 120°C 188

3.4.1 Etude des systèmes modèles 188

3.4.2 Etude des systèmes DGEBA-DDS et TGMDA-DDS sous excès d'oxygène 189
3.4.3 Etudes des systèmes sous air 190
3.5 Evaluation des énergies d'activation 193
3.6 Modélisation de l'oxydation contrôlée par la diffusion 195
3.7 Conclusions sur la modélisation et limites 197
4 Vers un modèle de co-oxydation 197
4.1.1 Proposition du schéma mécanistique et équations différentielles associées 198
4.1.2 Evaluation des constantes de vitesses couplées 200
4.1.3 Comparaison avec le modèle cinétique simple 200
4.1.4 Perspectives 201
4.2 Vers l'adhésif industriel 202
4.2.1 Mélange d'époxys 202
4.2.2 Influence de la stœchiométrie et du taux de réticulation 203
5 Conclusions 206
Références 208

1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons observé que la thermo-oxydation conduit principalement à des coupures de chaînes[1], [2] suivies par la formation de composés volatils à des hauts degrés de conversion[3]–[5]. L'apparition de fissures a lieu lorsque la concentration en produits d'oxydation atteint un seuil critique et amène à une augmentation de l'épaisseur de la couche oxydée en favorisant l'accès de l'oxygène de plus en plus à cœur. Ce phénomène peut constituer un critère de fin de vie dans les assemblages.

La Figure 4:1 permet de mettre en évidence la corrélation entre la concentration en produits d'oxydation (amides et carbonyles) et la perte de la relaxation β.

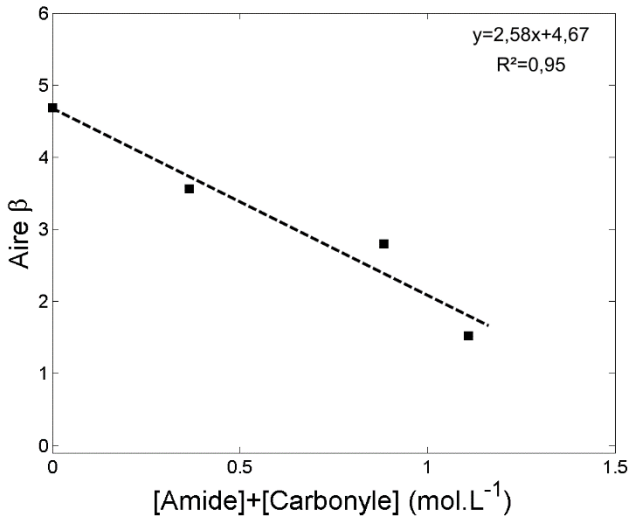


Figure 4:1: Corrélation entre la concentration en produits d'oxydation et la diminution de la relaxation β dans l'adhésif industriel.

Le lien entre la perte des propriétés fonctionnelles et les évolutions structurales étant établi, il est indispensable de comprendre la réactivité intrinsèque de ces groupements hydroxypropyléthers. A notre connaissance, très peu d'articles traitent de l'étude de la dégradation à l'échelle moléculaire des réseaux TGMDA-DDS et DGEBA-DDS[6]–[8] qui sont les constituants principaux de l'adhésif. Cette étape est cependant indispensable pour établir un schéma mécanistique permettant de prédire l'évolution des propriétés structurales en fonction des conditions d'exposition. L'une des difficultés majeures est ici l'insolubilité des réseaux époxy/amine. En conséquence, la spectroscopie infrarouge est quasiment la seule qui nous permette d'analyser les mécanismes de dégradation à des faibles taux de conversion. Quelques études récentes ont montré la complexité de l'oxydation des réseaux époxy/amine avec plusieurs sites possibles impliqués dans les processus de dégradation[9]–[11]. Les systèmes DGEBA/DDS et TGMDA/DDS sont ainsi des réseaux « idéaux » dans le sens où le groupement hydroxypropyléther est supposé être le groupement le plus sensible à l'oxydation. De plus, la comparaison de leur oxydabilité en dessous de 200°C présente l'avantage d'être directement

interprétables en termes de réactivité sans interférences dues aux changements d'état physique car dans cette gamme de températures, les deux systèmes sont dans un état vitreux.

Ce chapitre se divise en deux parties dédiées à la compréhension des mécanismes de dégradation et à leur modélisation cinétique.

L'objectif de la première partie est de comprendre la réactivité des différents sites d'oxydation et d'étudier l'influence de l'environnement chimique en fonction de la température, ce qui permettra de répondre aux questions suivantes :

- Les groupements hydroxypropyléthers sont communs à tous les réseaux époxy/amine mais quel est le rôle de l'environnement chimique sur leur réactivité ? Comme les produits d'oxydation résultants apparaissent dans une gamme restreinte de nombres d'onde, nous allons également considérer des molécules modèles avec des groupements analogues (par exemple un phénoxy linéaire) et les monomères seuls afin de mieux comprendre l'oxydation de TGMDA-DDS et DGEBA-DDS.
- Quels sont les sites les plus oxydables sur ces groupements et conduisent à la disparition des groupements hydroxypropyléthers et donc au phénomène d'antiplastification ?

Les réponses à ces questions nous aideront à établir un schéma cinétique approprié aux réseaux époxy/amine, ce qui est l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Ainsi, le schéma standard d'oxydation initialement établi par Bolland et Gee[12] sera adapté aux réseaux époxy-amine. Ce dernier devra répondre aux critères suivants :

- Simuler la concentration en produits d'oxydation (amides et carbonyles) des réseaux époxy/amine aux différentes températures étudiées sous air et sous pression d'oxygène.
- Estimer l'épaisseur des couches oxydées en fonction de la température d'utilisation.

Ces résultats permettront à terme d'évaluer la fragilisation des assemblages collés (épaisseur de la couche oxydée et taux d'oxydation) en fonction des conditions d'utilisation.

2 Thermo-oxydation des réseaux époxy/amine aromatiques

Dans cette partie, nous commencerons par rassembler les principaux résultats expérimentaux illustrant les variations de structure chimique dans les réseaux, notamment en nous appuyant sur différents systèmes modèles. Ensuite, nous discuterons des mécanismes possibles qui peuvent conduire à leur formation, afin de proposer un schéma cinétique.

2.1 Formation des produits stables dans les réseaux

Les différents réseaux (100% réticulés) illustrés dans la Figure 4:2 et les molécules modèles ont été étudiés entre 80°C et 200°C sous air par spectroscopie infrarouge.

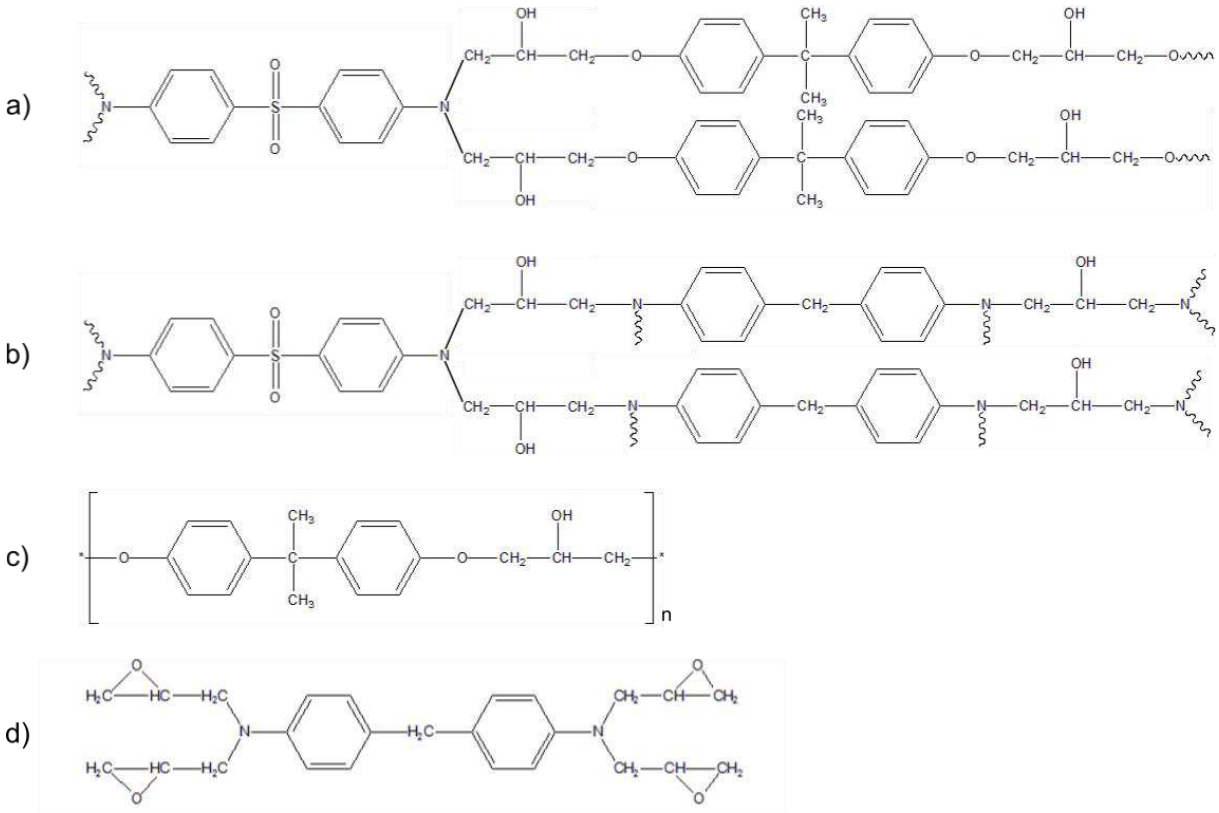


Figure 4:2: Structures des différents systèmes étudiés a) DGEBA-DDS, b) TGMDA-DDS, c) PKHJ, d) TGMDA.

2.1.1 DGEBA-DDS

Les spectres du réseau DGEBA-DDS après différents temps d'exposition à 120°C sont superposés dans la Figure 4:3. Les principaux changements sont résumés ci-dessous :

- Le changement le plus significatif apparaît dans la gamme spectrale 1600-1800 cm^{-1} avec une augmentation des pics à 1682 cm^{-1}, 1730 cm^{-1} et 1767 cm^{-1} attribués aux amides, carbonyles, et formiates respectivement.
- Les précédentes observations sont cohérentes avec la diminution du pic à 1038 cm^{-1} attribué à la liaison éther ainsi que celui à 1109 cm^{-1} de l'alcool secondaire.
- La diminution des pics à 2875 et 2931 cm^{-1} associés aux CH et CH_2 aliphatiques semble plus rapide que celle du pic à 2965 cm^{-1} correspondant aux CH_3 situés entre les deux noyaux aromatiques de DGEBA.
- La région des hydroxyles située entre 3500 et 3300 cm^{-1} est peu affectée par l'oxydation, bien qu'une lente diminution du pic soit évidente.
- Aucun changement significatif n'est observé sur les pics associés aux noyaux aromatiques à 1595 cm^{-1}, 1509 cm^{-1} et 1362 cm^{-1}.

La région amide-carbonyle (1600-1800 cm^{-1}) est complexe à analyser en raison de la superposition de plusieurs pics menant à un signal complexe. La déconvolution de ce massif a été utilisée afin de mettre en évidence les principaux produits après différents temps de vieillissement (Figure 4:3c et d). L'ajustement de la courbe modèle a été obtenu par des traitements mathématiques dont les paramètres sont le maximum de l'absorption, l'intensité du pic et sa largeur à mi-hauteur. Le maximum d'absorption de chaque pic est basé sur celui obtenu sur les spectres originaux avec une marge d'erreur de 4 cm^{-1} ce qui correspond à la résolution du spectromètre.

Les résultats des déconvolutions montrent qu'à des temps courts d'exposition ($< 550\ h$), la formation d'amide est plus faible que celle des carbonyles (Figure 4:3c). Cependant, à des temps plus longs, la formation d'amide devient prédominante (Figure 4:3d).

La formation de formiates à 1765 cm^{-1} apparait dans les premières étapes de l'oxydation. Néanmoins leur concentration semble se stabiliser et rester constante au cours du temps.

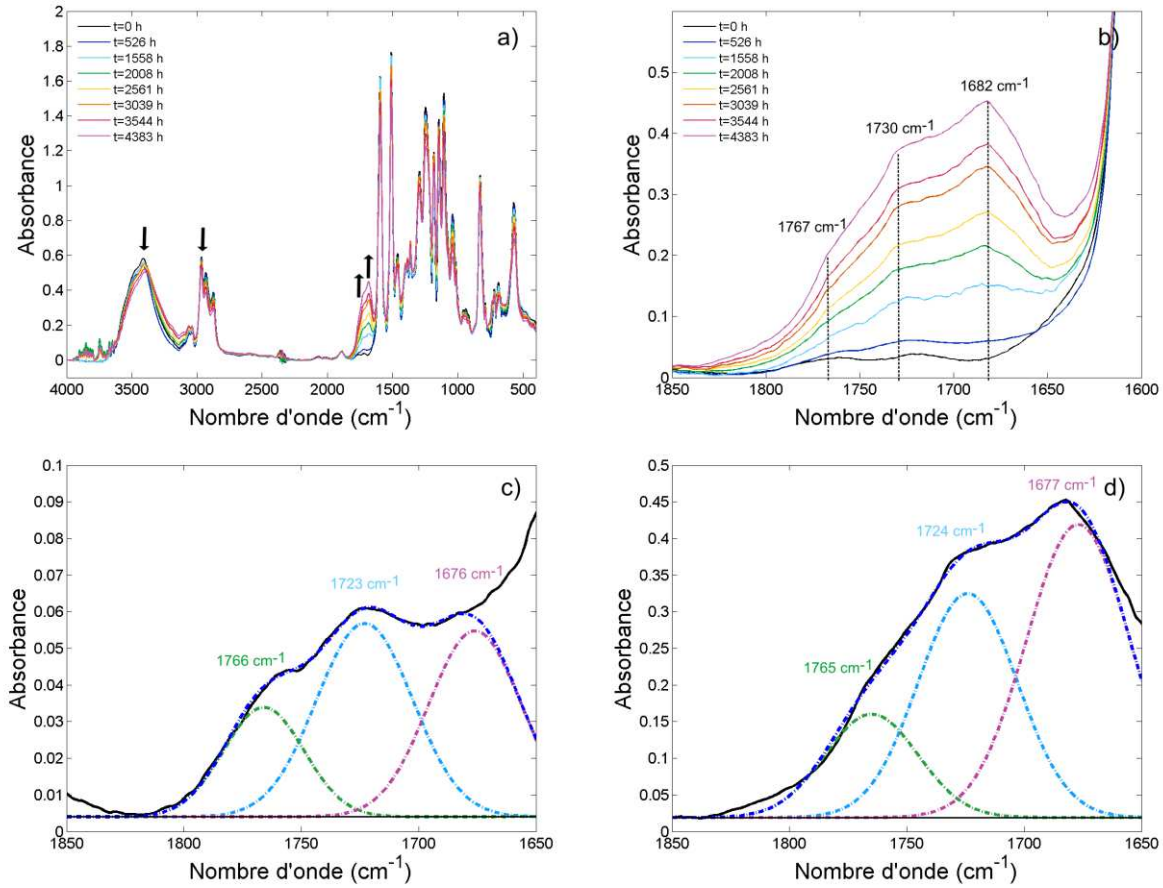


Figure 4:3: Spectres FTIR de DGEBA-DDS sous air à 120°C a) Dans la gamme 4000-400 cm^{-1} b) Dans la gamme 1850-1600 cm^{-1}. Spectres déconvolués après c) 526 h d) 4383 h d'exposition.

Les spectres à 200°C (Figure 4:4) nous montrent une prédominance de la formation des amides à 1682 cm^{-1} et des dérivées carbonyles à 1724 cm^{-1} dès les premières heures d'exposition. La

formation des formiates est bien présente mais reste inférieure à celle des dérivés carbonyles quel que soit le temps d'exposition.

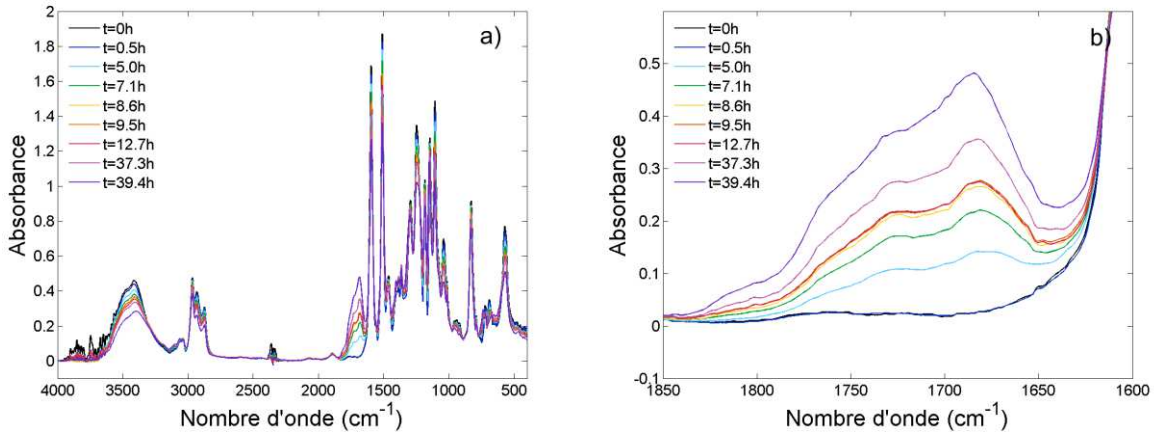


Figure 4:4 : Spectres FTIR de DGEBA-DDS sous air à 200°C a) Dans la gamme 4000-400 cm^{-1} b) Dans la gamme 1850-1600 cm^{-1}.

2.1.2 TGMDA-DDS

La Figure 4:5 montre les spectres de TGMDA-DDS à différents temps d'exposition à 120°C. Les évolutions sont décrites ci-dessous :

- Le changement le plus notable est la formation immédiate d'amides situés à 1675 cm^{-1}, suivie de la formation de dérivés carbonyles (acide carboxylique, cétone, ester, et aldéhyde) conduisant à une bande centrée à 1723 cm^{-1}. Après un certain temps (environ 700 h), ces pics se décalent à des nombres d'onde plus grands indiquant une transformation de ces produits ou une modification de leur environnement chimique.
- La perte importante des hydroxyles (OH) à 3400 cm^{-1} est également associée à la diminution du pic de l'alcool secondaire à 1075 cm^{-1}. Le pic des méthylènes (CH_2 entre les noyaux aromatiques et des CH_2 du groupement hydroxypropyléther) visible à 2910 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} est également impacté par l'oxydation. Cependant, il est difficile de savoir ici si le CH_2 entre les noyaux aromatiques participent aussi aux réactions d'oxydation.
- Les déconvolutions montrent la présence de pics intermédiaires à 1645 cm^{-1} et 1740 cm^{-1}. Cependant, ces derniers restent négligeables même après des temps d'exposition longs (4500 h) (Figure 4:5d). La complexité des mécanismes d'oxydation mène à différentes réactions secondaires et par conséquent à de multiples produits d'oxydation.

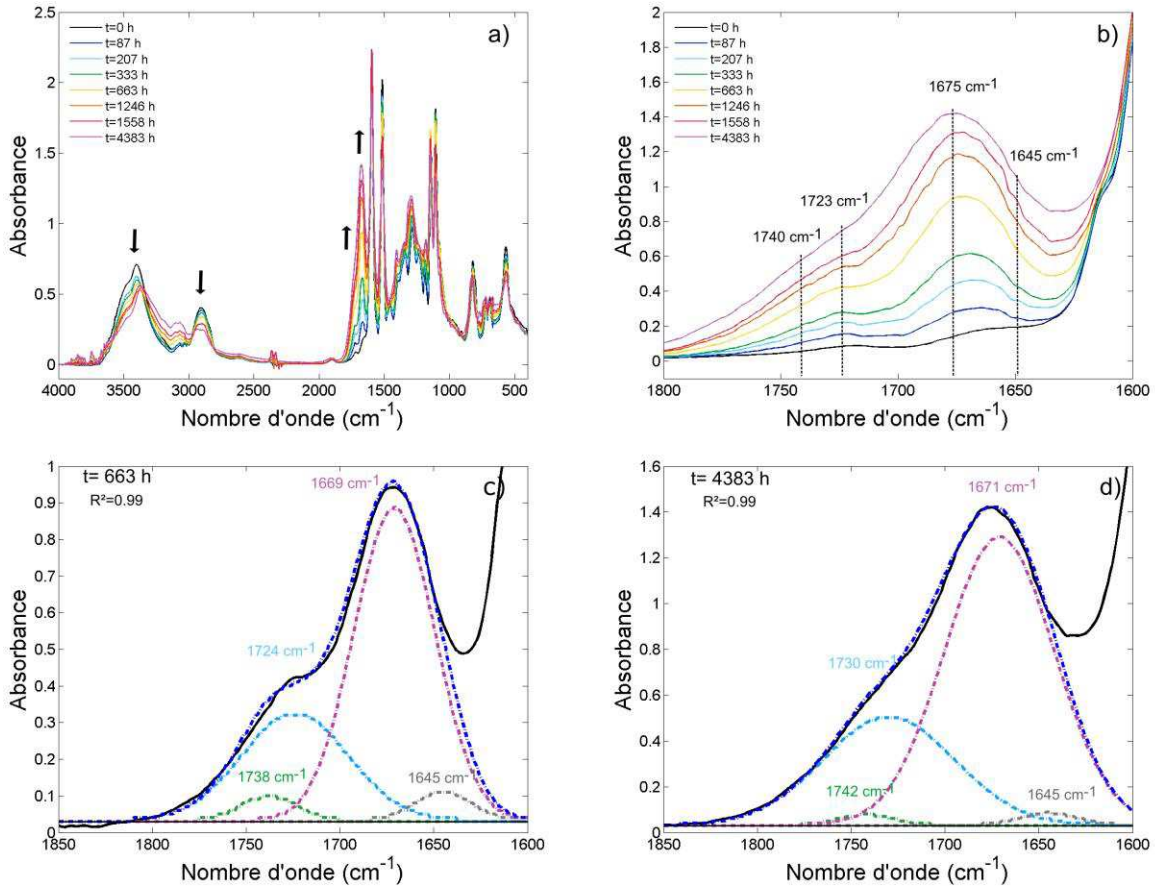


Figure 4:5: Spectres FTIR de TGMDA-DDS sous air à 120°C a) Dans la gamme 4000-400 cm^{-1} b) Dans la gamme 1850-1600 cm^{-1}. Spectres déconvolués après c) 663 h d'exposition d) 4383 h d'exposition.

Les groupements hydroxypropyléthers des réseaux TGMDA-DDS et DGEBA-DDS diffèrent notamment par la nature d'un hétéroatome (azote/oxygène). La cinétique d'oxydation de TGMDA-DDS est plus rapide que DGEBA-DDS, mettant en avant l'instabilité des méthylènes en position α des azotes comparés à ceux situés en position α des oxygènes.

Cette observation nous a conduit aux questions suivantes :

- La comparaison entre la formation des amides pour DGEBA-DDS et TGMDA-DDS nous laisse penser que les méthylènes en position α des nœuds de réticulations sont moins impactés par l'oxydation que les méthylènes en position α de l'entité TGMDA, ce qui pose la question du rôle du durcisseur DDS sur l'oxydabilité des nœuds de réticulation.
- Il a déjà été montré que les alkyls présents entre les noyaux aromatiques des monomères DGEBA (CH_3) et TGMDA (CH_2) sont également sensibles à l'oxydation[6], [7], [13]. Quelles sont leurs cinétiques de dégradation comparés à ceux portés par les groupements hydroxypropyléthers ?

- Le décalage du pic des amides dans le réseau TGMDA-DDS nous interroge sur la possibilité de formation d'une nouvelle espèce de produits d'oxydation (qui pourrait s'apparenter à des imides d'après la Figure 2 :12) dont l'origine sera discutée ensuite.

2.2 Origine des amides

L'origine des amides dans le réseau TGMDA-DDS reste ambiguë. En effet, les CH_2 s'oxydent à plus faible vitesse à 120°C dans le réseau DGEBA-DDS que dans TGMDA-DDS. Ainsi, la formation abondante d'amide dans TGMDA-DDS semble provenir de ces CH_2 portés par TGMDA. Afin de mieux comprendre les phénomènes, l'oxydation du monomère TGMDA seul a été étudiée à 120°C et les spectres correspondants sont présentés dans la Figure 4:6.

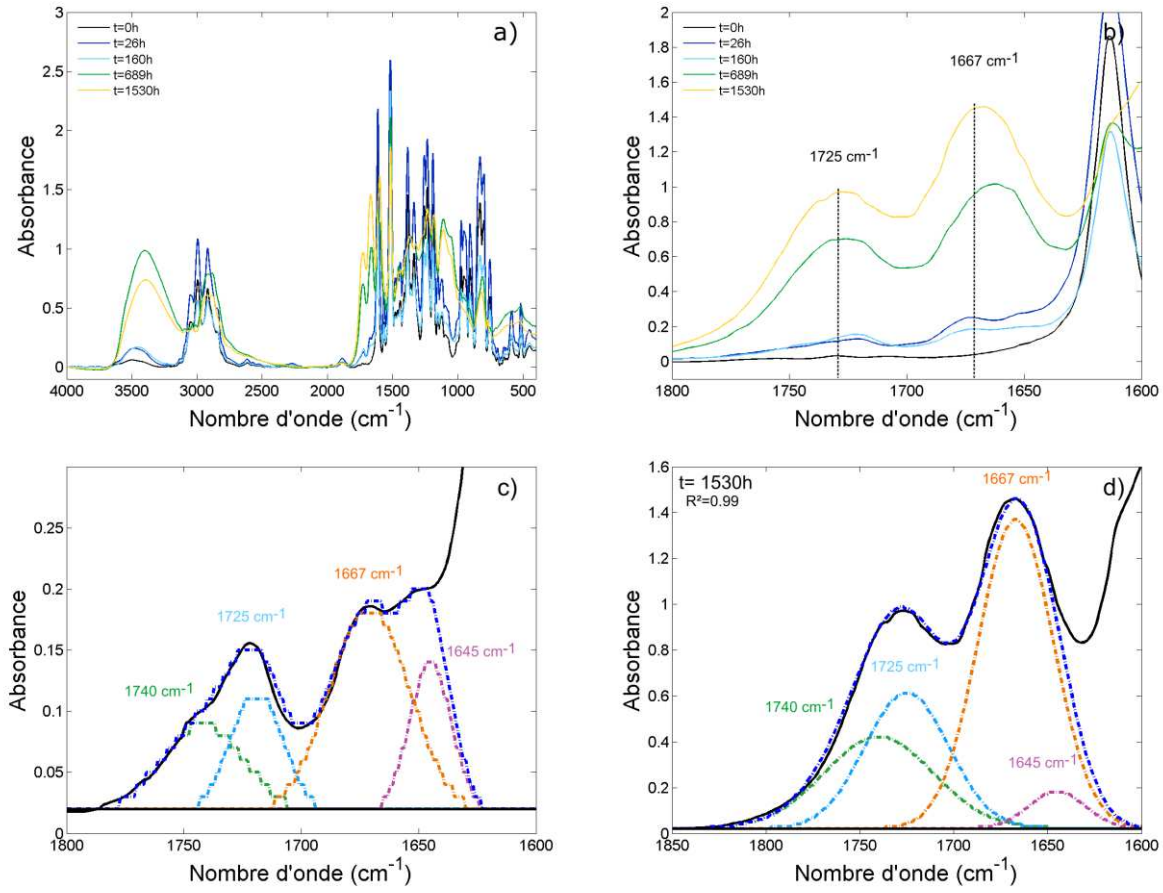


Figure 4:6 : Spectres FTIR du monomère TGMDA sous air à 120°C a) Dans la gamme 4000-400 cm^{-1} b) Dans la gamme 1850-1600 cm^{-1}. Spectres déconvolués après c) 160 h d'exposition d) 1530 h d'exposition.

Les résultats montrent que :

- Les produits d'oxydation formés sont identiques à ceux observés dans le réseau TGMDA-DDS, confirmant que l'oxydation se situe principalement au niveau de cette entité époxy.
- La formation d'amides est également très rapide, nous permettant de confirmer la forte instabilité du méthylène en position α de l'azote lié au monomère TGMDA.

- La prédominance de la formation d'amides par rapport aux dérivés carbonyles semble signifier que les cycles époxy sont plus stables que les méthylènes en position α de l'azote (à moins que les produits d'oxydation résultant de l'oxydation des cycles époxy ne s'évaporent).
- Le produit formé à 1645 cm^{-1} pourrait correspondre à des dérivés de méthyl quinone[14], [15] qui se forment lors de l'oxydation du méthylène entre les noyaux aromatiques. Sa faible proportion lors de l'oxydation de TGMDA (Figure 4:6d) et TGMDA-DDS (Figure 4:5d) semble montrer que ce site est également plus stable que le groupement hydroxypropyléther.

2.3 Influence de l'environnement chimique et rôle du durcisseur

Pour mieux comprendre pourquoi le rendement en amides est faible dans DGEBA-DDS, il nous a paru intéressant de comparer les réactivités des réseaux DGEBA-DDS et DGEBA-DDM (Figure 4:7a) car elles ne diffèrent que par la nature du groupement entre les noyaux aromatiques (SO_2 contre CH_2). Si, la nature de ce groupement n'a pas d'influence sur l'oxydabilité des méthylènes en position α du nœud de réticulation alors la cinétique de formation des amides devrait être identique dans les deux réseaux.

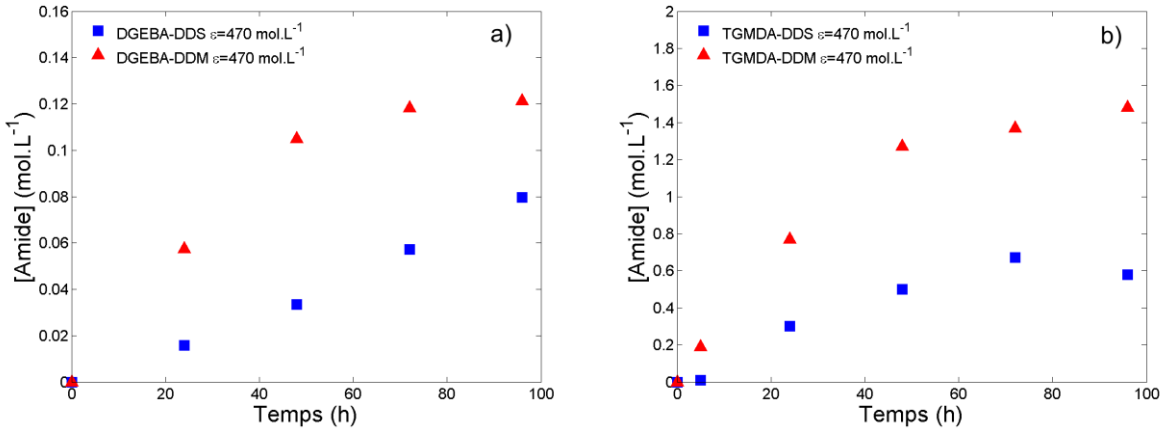


Figure 4:7: Evolution des concentrations en amides pour les réseaux (a) DGEBA-DDS et DGEBA-DDM (b) TGMDA-DDS et TGMDA-DDM sous air à 160°C.

Les résultats montrent que la formation d'amides dans les réseaux époxy-DDM est bien plus importante que celle des réseaux époxy-DDS, que ce soit avec DGEBA ou TGMDA (Figure 4:7). Ce phénomène signifie que la nature du durcisseur, et notamment la présence du groupement sulfone, influence significativement l'oxydabilité des méthylènes en position α de l'azote. Ce paramètre devra alors être pris en compte lors de l'étape de la modélisation cinétique : il y a en fait peu de raison de considérer que même s'ils conduisent tous deux à des amides, les $CH_2-N-TGMDA$ et les $CH_2-N-DDS$ ont la même réactivité et donc que leur réactivité est exprimée par le même jeu de constantes.

2.4 Origine des dérivés carbonyles

Les évolutions structurales lors de la thermo-oxydation du système DGEBA-DDS nous indiquent la formation de plusieurs catégories de dérivés carbonyles : les formiates (1665 cm^{-1}), les acides carboxyliques et/ou les cétones à 1725 cm^{-1}.

Afin de comprendre l'oxydation des isopropanols en s'affranchissant totalement de l'influence des nœuds de réticulation, une résine phénoxy linéaire PKHJ a été étudié à 120°C afin d'isoler les cinétiques de formation des sites en position α de l'éther, de l'alcool et des isopropyles ($>C-(CH_3)_2$).

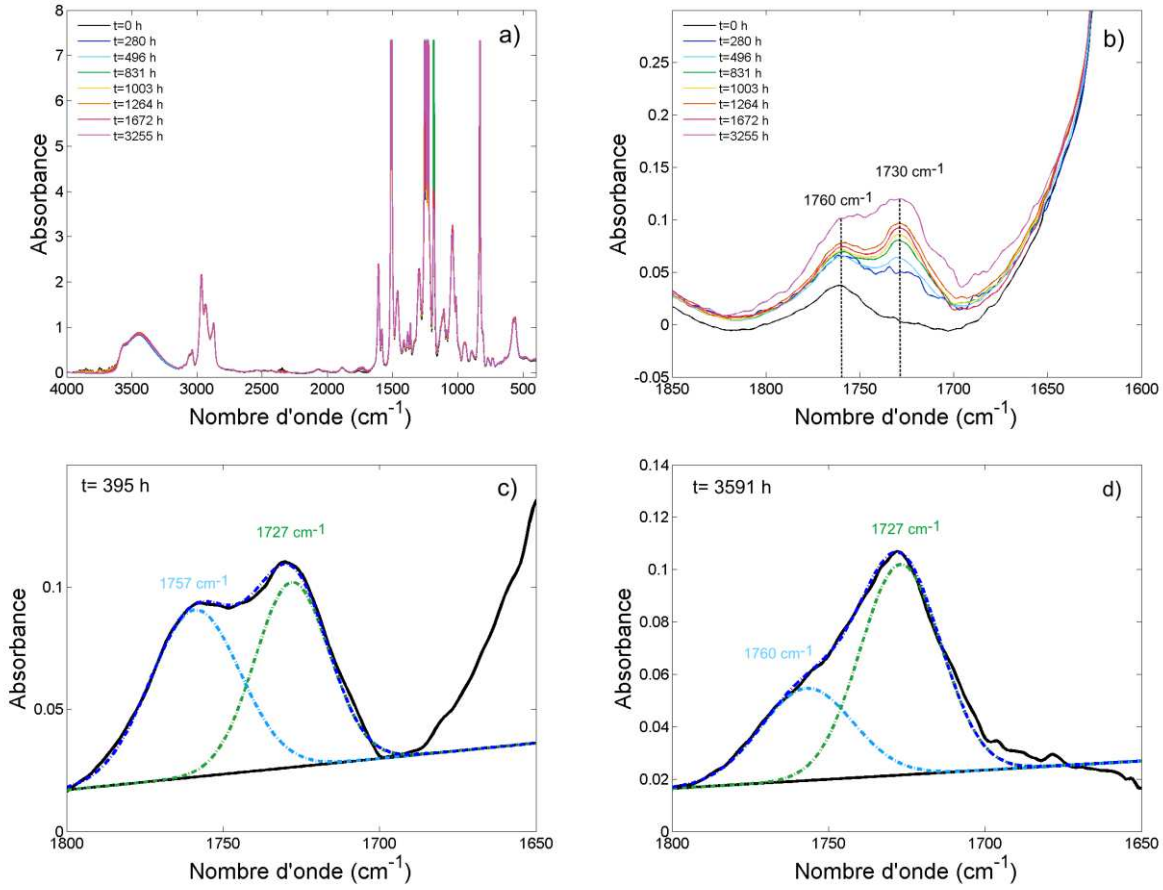


Figure 4:8: Spectres FTIR de PKHJ sous air à 120°C a) Dans la gamme 4000-400 cm^{-1} b) Dans la gamme 1850-1600 cm^{-1}. Spectres déconvolués après c) 395 h d'exposition d) 3591 h d'exposition.

La déconvolution des pics dans la région des 1800-1600 cm^{-1} nous indique un comportement similaire à DGEBA-DDS avec dans un premier temps formation majoritaire de formiates (1760 cm^{-1}), dont la structure a été identifiée grâce à des composés modèles (voir Chapitre 2).

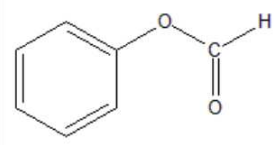


Figure 4:9: Structure chimique du phényl formiate.

A des temps plus longs, la formation de ces formiates (Figure 4:9) s'accompagne de celles de dérivés carbonyles visibles à 1727 cm^{-1} qui peuvent provenir :

- De la dégradation des isopropyles, mais qui semble ici négligeable car les pics à 2966 cm^{-1} et 1082 cm^{-1} restent stables. De plus, ce processus s'accompagnerait d'acétophénone que l'on observerait à 1680 cm^{-1}, ce dont nous allons discuter dans le paragraphe suivant.
- De la dégradation des formiates.
- De la dégradation des méthines en position α de l'alcool ($> CH - OH$).

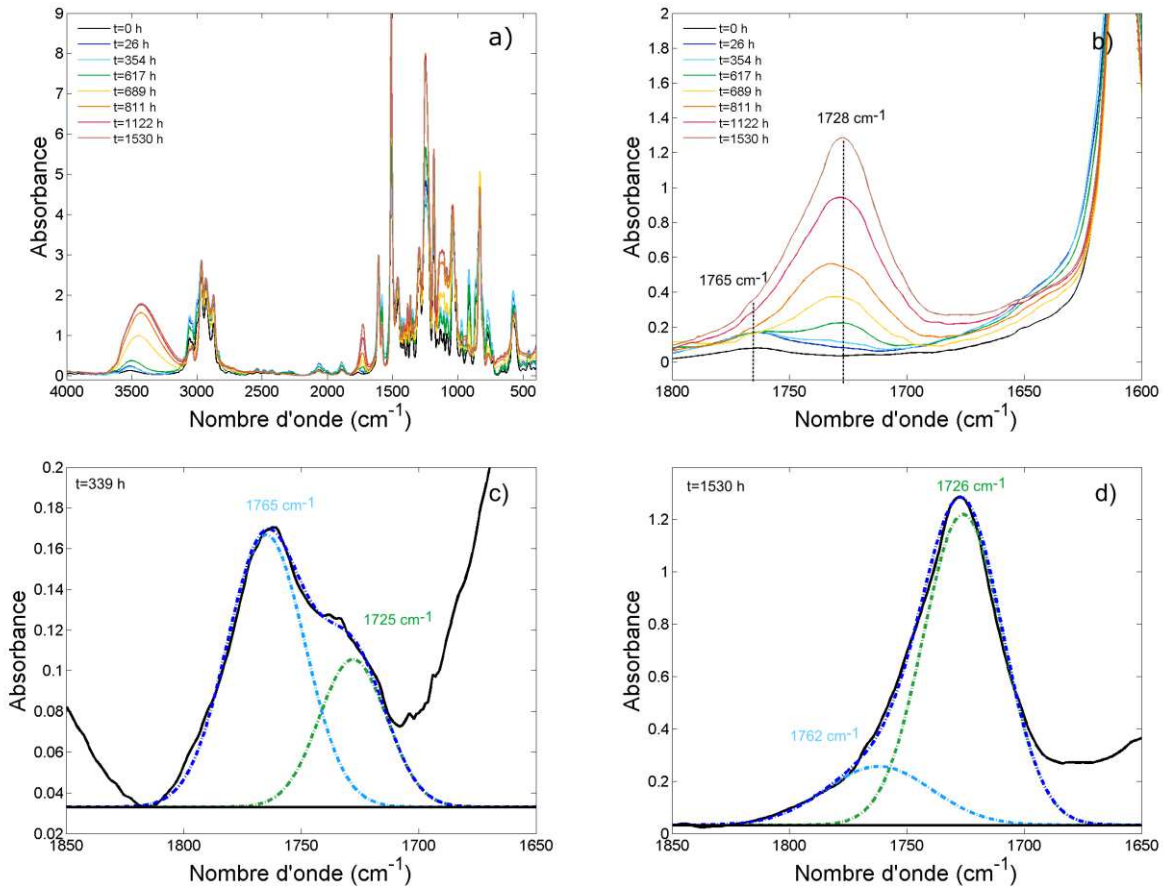


Figure 4:10 : Spectres FTIR du monomère DGEBA sous air à 120°C a) Dans la gamme 4000-400 cm^{-1} b) Dans la gamme 1850-1600 cm^{-1}. Spectres déconvolués après c) 335 h d'exposition d) 1530 h d'exposition.

La comparaison avec l'oxydation du monomère DGEBA montre (Figure 4:10) :

- Également l'apparition du pic à 1760 cm^{-1}, ce qui confirme le rôle des $-O - CH_2 -$.

- Un pic très fort à 1727 cm^{-1} qui peut également suggérer que les cycles époxydes se sont dégradés.

Le fait que les formiates semblent prédominer aux temps courts à la fois dans PKHJ et DGEBA nous semble militer en faveur du rôle prépondérant de $-O-CH_2$ dans la cinétique d'oxydation.

Pour répondre à cette dernière interrogation, l'évolution de l'absorbance relative de la liaison $O-CH_2$ à 1039 cm^{-1} et de la liaison $CH-OH$ à 1109 cm^{-1} (Figure 4:11) a été observée. Les résultats suggèrent eux aussi que le méthylène en position α de l'éther est plus sensible à l'oxydation que la méthine en position α de l'alcool.

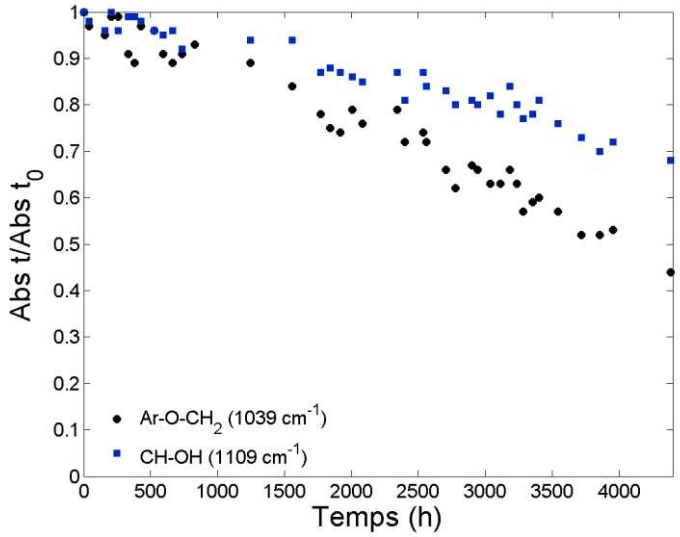


Figure 4:11 : Absorbance relative de la liaison éther et alcool au cours du temps à 120°C dans le réseau DGEBA-DDS.

Certains auteurs[13] ont également mis en évidence la dégradation du groupement isopropyle $>C-(CH_3)_2$ présent entre les deux noyaux aromatiques de DGEBA. Des études de vieillissement par photo-oxydation sur le polycarbonate[15], [16], qui présente également ce groupement, ont montré que sa dégradation mène à différents produits d'oxydation dont : les acétophénones (1684 cm^{-1}), des groupements acétate (1740 cm^{-1}), et des benzophénones (1664 cm^{-1}) qui ne semblent pas apparaitre. La réactivité de ces sites peut être également appréhendée à partir des liaisons $C-CH_3$ à 1182 cm^{-1} et du méthyle (CH_3) à 2966 cm^{-1} (Figure 4:12). L'absence des pics à 1684, 1664 et 1740 cm^{-1} ainsi que la très faible évolution du pic à 2966 cm^{-1} pour DGEBA-DDS, PKHJ et le monomère DGEBA nous laisse à penser que ce site est relativement stable comparé à l'évolution des sites en position α des hétéroatomes.

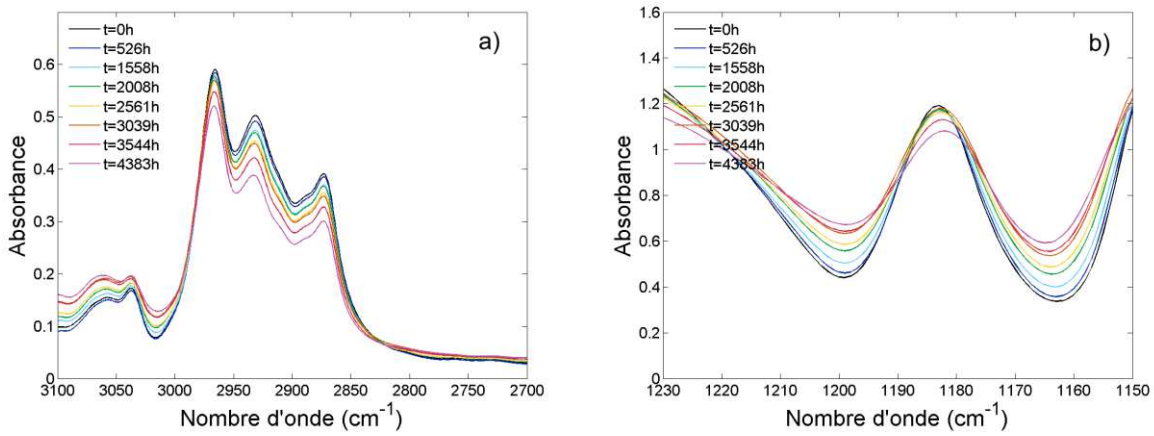


Figure 4:12 : Spectres FTIR de DGEBA-DDS sous air à 120°C a) Dans la gamme 3100-2700 cm^{-1} b) Dans la gamme 1230-1150 cm^{-1}.

2.5 Cinétique de formation des produits en fonction de la température

Les concentrations en amide et carbonyle des réseaux et des composés modèles (PKHJ et TGMDA) ont été déterminées d'après la loi de Beer-Lambert. Notons que la concentration en amides pour TGMDA-DDS atteint un plateau pour des temps longs d'exposition. Comme la formation d'amides est rapide, la formation d'imides devrait également être observée à des taux d'oxydation faibles pour TGMDA-DDS. Dans le but d'éviter une surestimation de la concentration en carbonyles qui absorbent dans la même gamme de longueur d'onde, l'absorbance venant des imides à 1730 cm^{-1} a été soustraite du pic des carbonyles en considérant que le ratio entre le pic des imides à 1675 cm^{-1} et 1730 cm^{-1} est proche d'un tiers (voir Figure 2 :12).

$$Abs_{corrigée} = Abs_{1730} - \frac{1}{3} Abs_{1675} \qquad \text{Équation 4.1}$$

Les évolutions au cours du temps à 120°C ont été tracées sur la Figure 4:13.

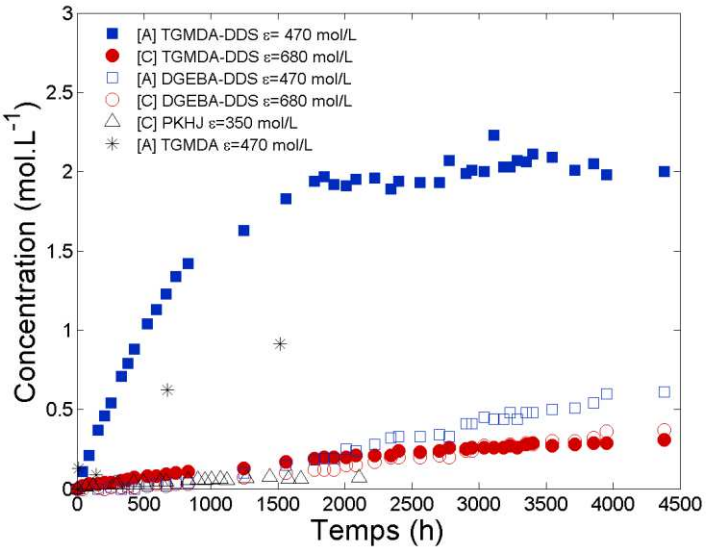


Figure 4:13: Evolution des concentrations en amides [A] et carbonyles [C] pour les différents réseaux et systèmes modèles sous air à 120°C.

Les cinétiques de formations des amides et des carbonyles aux différentes températures pour les systèmes DGEBA-DDS et TGMDA-DDS sont répertoriées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1: Vitesse maximale de formation des amides et des carbonyles sous air à 80°C, 120°C et 200°C

Systèmes	DGEBA/DDS	TGMDA/DDS
Vitesse maximale de formation des amides ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)		
r_{ox} 80°C	$4{,}69 \times 10^{-10}$	$1{,}87 \times 10^{-8}$
r_{ox} 120°C	$3{,}75 \times 10^{-8}$	$5{,}61 \times 10^{-7}$
r_{ox} 200°C	$1{,}20 \times 10^{-5}$	$4{,}15 \times 10^{-5}$
Vitesse maximale de formation des carbonyles ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)		
r_{ox} 80°C	$5{,}55 \times 10^{-10}$	$5{,}56 \times 10^{-10}$
r_{ox} 120°C	$3{,}05 \times 10^{-8}$	$1{,}10 \times 10^{-7}$
r_{ox} 200°C	$9{,}42 \times 10^{-6}$	$1{,}16 \times 10^{-5}$

Les résultats sont discutés ci-dessous :

- Quelles que soient les températures d'exposition, aucune période d'induction n'est remarquée pour chaque système, comme souvent observé sur des systèmes similaires[9], [10], [17].
- La cinétique de formation des amides est toujours supérieure à la formation des carbonyles.
- La formation des amides dans le réseau TGMDA/DDS est bien plus importante que dans le réseau DGEBA/DDS. Ce résultat confirme que les méthylènes en position α des nœuds de réticulation (commun aux deux réseaux) sont plus stables que les méthylènes en position α des azotes propres à la TGMDA.

- En se basant sur le ratio carbonyle/amine, il semble que l'effet protecteur de la DDS sur les nœuds de réticulation est important à 120°C mais s'atténue à plus haute températures (Figure 4:14) ou à des longs temps d'exposition. En effet, la formation d'amides à 200°C dans le système DGEBA-DDS est très rapide et majoritaire dès le début de l'exposition, et est quasiment identique à celle de DGEBA-DDM.

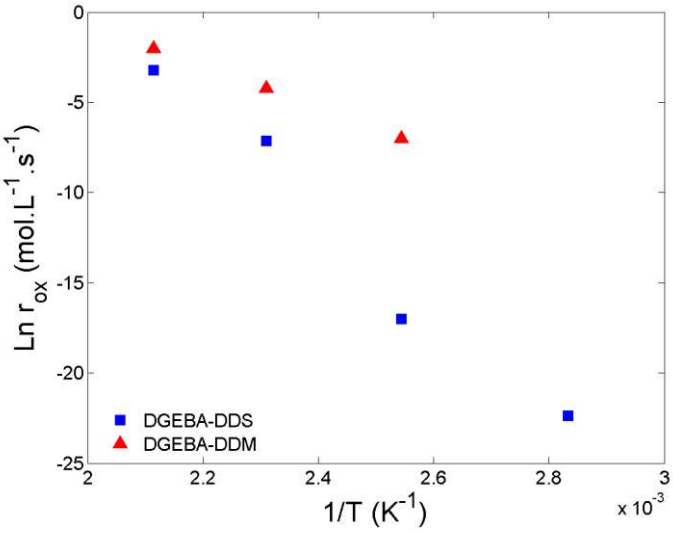


Figure 4:14: Diagramme d'Arrhenius pour la formation des amides dans la gamme de température de 120°C à 200°C pour DGEBA-DDS (■) et DGEBA-DDM (▲).

En résumé de cette partie, nous pouvons conclure que :

- L'oxydation apparait majoritairement au niveau de la position α des hétéroatomes (azote et oxygène) menant principalement à la formation d'amides, de carbonyles et de formiates ce qui est cohérent avec la bibliographie sur des systèmes comparables[9]–[11], [13], [17]–[19]. A des hauts niveaux d'oxydation, une seconde réaction apparait et semble amener à la transformation des amides en imides.
- Dans les modèles cinétiques[10], [20], il est souvent supposé que l'oxydation des époxys pouvait être représentée par un modèle à une seul site, ce qui supposait implicitement que la réactivité de chacun des sites (CH_2) en α des O, des OH, des N…) était pilotée par le même jeu de constantes de vitesse. Dans notre cas, il semble clair qu'il faudra en fait employer un modèle à au moins deux sites avec des constantes qui seront propres à chacun (et dépendantes de l'environnement). Nous proposerons donc une première série d'essais avec ce type de modèle.

2.6 Discussion

L'objectif principal de cette partie est de discuter des mécanismes de formation des principaux produits d'oxydation observés afin de proposer un mécanisme raisonnable qui sera utilisé lors de la modélisation cinétique.

2.6.1 Les mécanismes possibles de formations des produits stables

Dans DGEBA-DDS, deux produits carbonyles semblent apparaitre : les formiates 1765 cm^{-1} et les produits absorbant à $1720 - 1730\ cm^{-1}$ (carbonyles et acides).

Deux voies principales semblent possibles pour expliquer leur formation :

- Celle basée sur la réaction du méthylène en α de l'éther, qui conduit au formiate, et à un autre radical en position α de l'hydroxyle qui peut former un acide carboxylique (Figure 4:15).

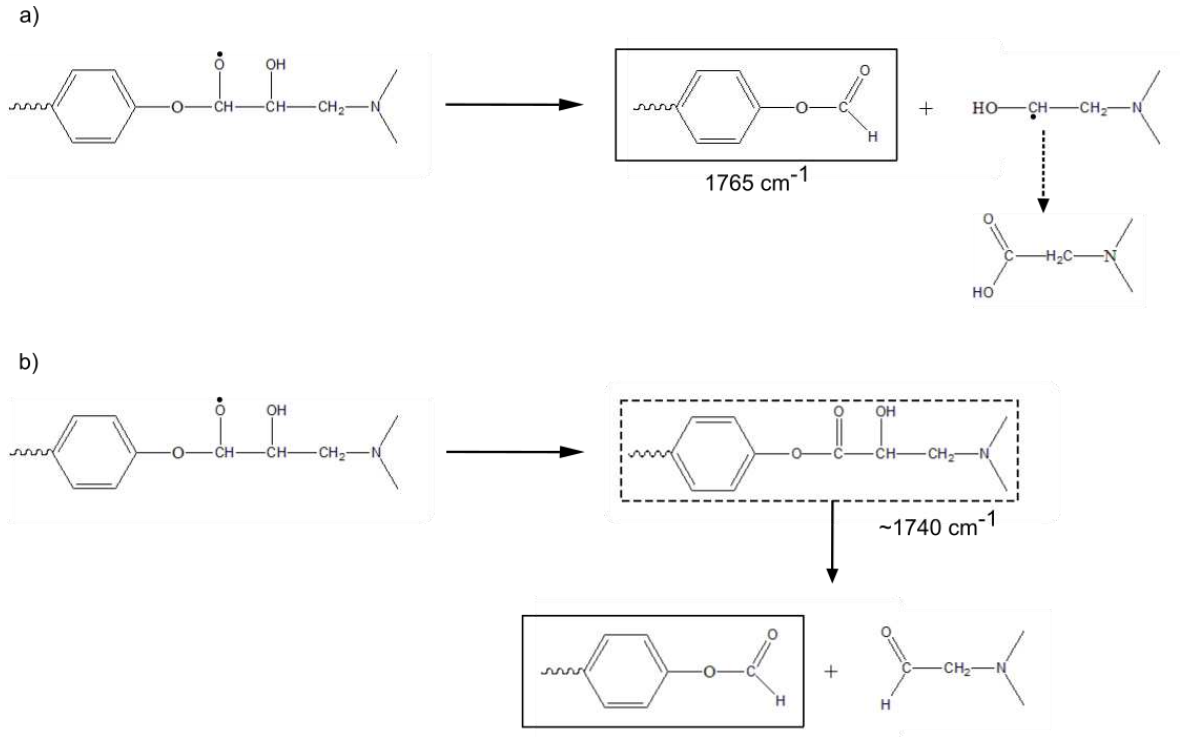


Figure 4:15: Voies possibles de formation des formiates absorbant à 1762 cm^{-1} par attaque du méthylène dans le réseau DGEBA-DDS.

- Celle basée sur la réaction du méthine en α de l'alcool, qui par β scission, formera un acide carboxylique et un radical $-CH_2°$ qui peut conduire au formiate (Figure 4:16).

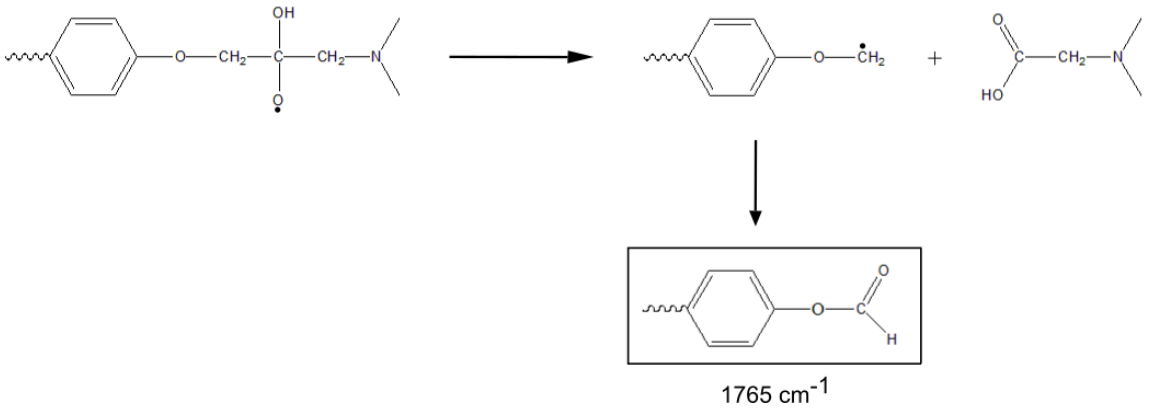


Figure 4:16: Voies possible de formation des dérivés formiates par l'attaque de l'alcoxyle en position α de l'alcool.

D'après Denisov[21], une seconde réaction est possible et consiste dans la décomposition unimoléculaire d'un radical alcoxyle (Figure 4:17b).

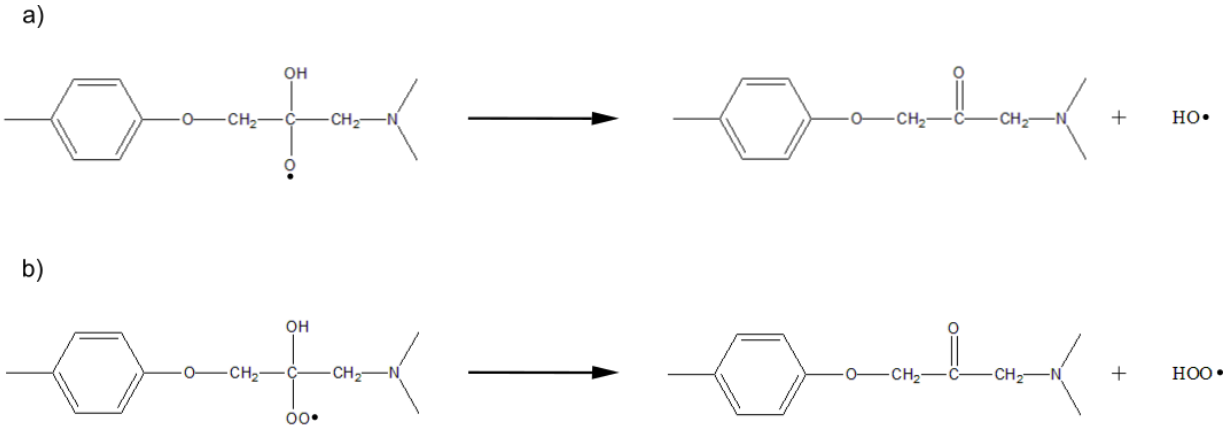


Figure 4:17: Voies possibles de formation des cétones par oxydation du méthine dans la position α de l'alcool.

Les amides résultent de l'oxydation des CH_2 dans la position α de l'atome d'azote (Figure 4:18). Le produit α-hydroxyamide est supposé être instable[22] ce qui signifie que chaque amide devrait conduire à une coupure de chaîne.

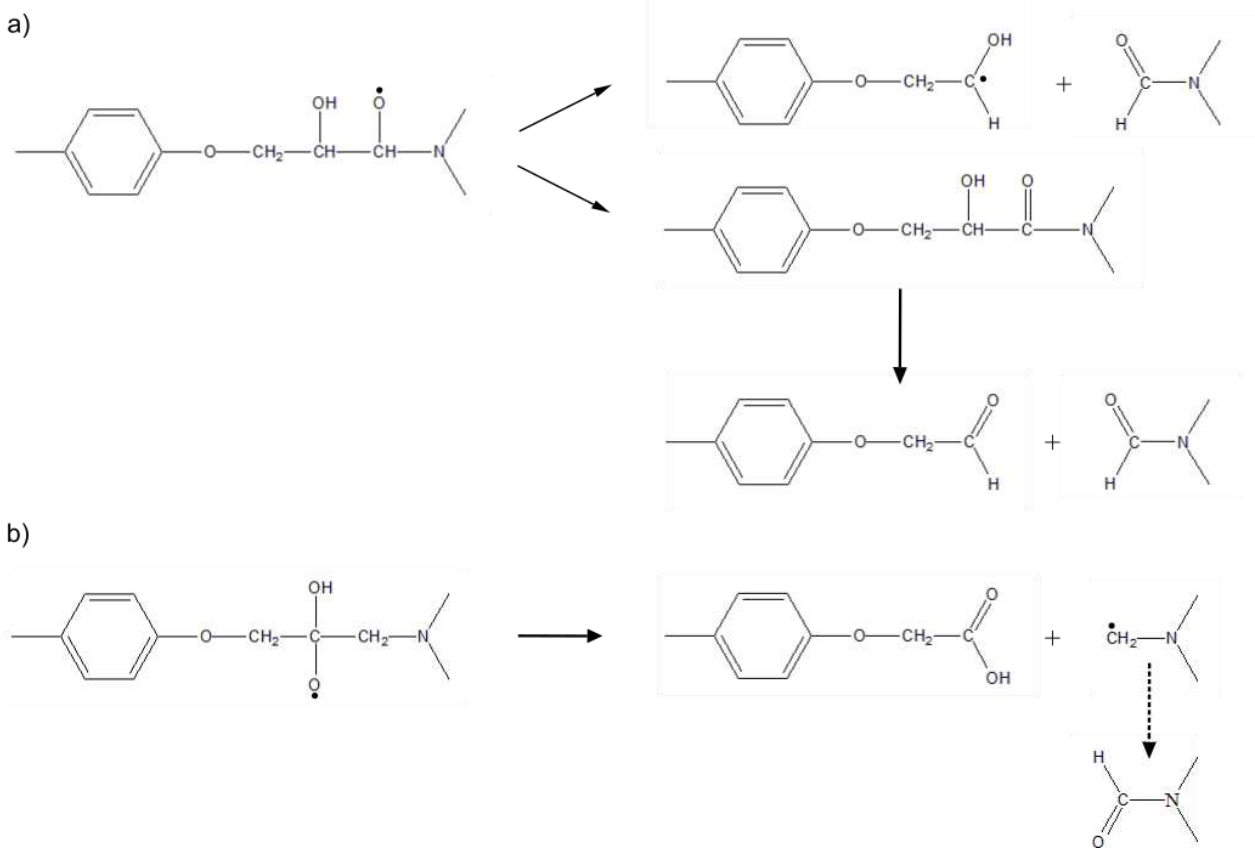


Figure 4:18: Voies possible de formation des dérivés amides par l'attaque des méthylènes en position α (a) ou β (b) de l'azote.

Dans le cas du réseau TGMDA-DDS, la formation des différents produits d'oxydation (amides et dérivés carbonyles) peuvent se faire également par plusieurs voies : soit par l'attaque des CH_2 en position α des azotes, soit par l'attaque des CH_2 en position α des alcools, ou encore par l'attaque de ces deux sites en nous basant par exemple sur les mécanismes de la Figure 4:18. Nous pourrions émettre l'hypothèse que la totalité des produits d'oxydation provienne de l'attaque du méthine en position α de l'alcool, car ce site conduit à l'ensemble de nos produits d'oxydation. Cependant, comme nous le verrons par la suite, ce postulat séduisant par sa simplicité ne nous semble pas correct.

A de forts degrés de conversion, il semble que la conversion d'un groupement méthylène dans la position α de l'azote peut introduire une certaine déstabilisation du second méthylène voisin de cet azote de telle sorte que les amides se convertissent rapidement en imides (Figure 4:19). Notons que l'énergie de dissociation de la liaison $C-H$ (BDE) du groupement $-CO-N-CH_2-H$ est de l'ordre de $387\ kJ.mol^{-1}$[21] ce qui est comparable au site d'oxydation en position α de l'amine tertiaire (Tableau 4.2).

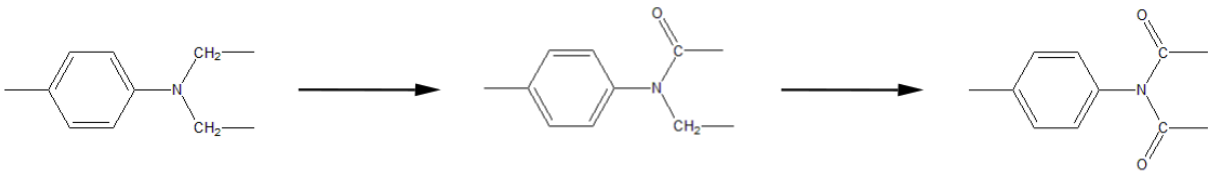


Figure 4:19: Voie possible de formation des imides à des temps longs d'exposition ou à haute température.

En définitive, l'analyse des mécanismes ne permet pas à elle seule de trancher catégoriquement sur l'origine de chaque produit :

- La formation des amides peut se faire soit à partir des sites $> N - CH_2$ soit des $> CH - OH$.
- Les dérivés carbonyles ($1740 - 1710\ cm^{-1}$) proviennent soit des sites $-O - CH_2 -$ soit des $> CH - OH$.

Notons, que l'oxydation du méthylène entre les noyaux aromatiques de TGMDA peut mener à la formation d'une benzophénone dont l'absorbance caractéristique se situe à $1645\ cm^{-1}$ (Figure 4:20). Il semble cependant cette réaction de dégradation reste infime comparée à celle de l'isopropanol (Figure 4:5).

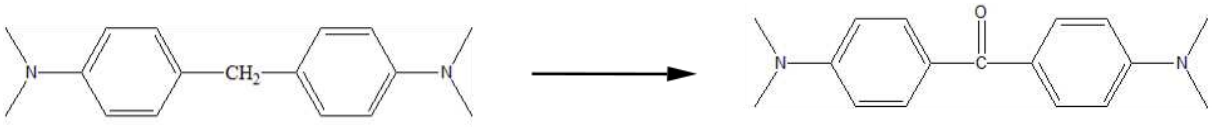


Figure 4:20 : Formation possible de benzophénone dans le réseau TGMDA-DDS.

Nous allons donc nous aider de données cinétiques et thermodynamiques pour affiner notre identification des sites réactifs.

2.6.2 Réactivité des sites

Dans cette partie, nous allons comparer la réactivité de chaque site en se référant à des molécules modèles comparables à nos structures (du moins dans une première approche).

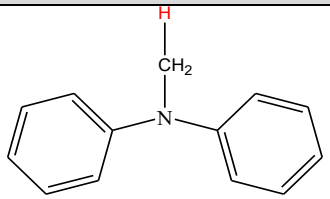
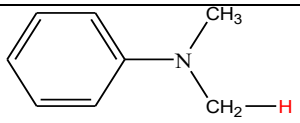
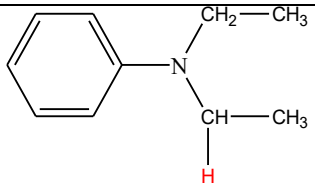
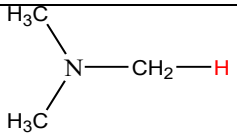
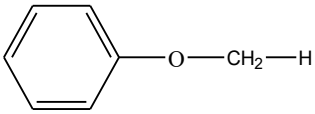
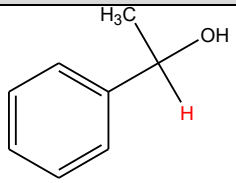
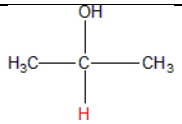
Rappelons que l'expression de l'énergie de dissociation (BDE) de la liaison $C - H$ du site considéré, exprime sa sensibilité à l'attaque radicalaire pour la réaction de propagation : $POO° + PH \rightarrow POOH + P°$, la cinétique de la réaction est en effet donnée par la relation suivante, proposée par Korcek et al[23]:

$$log\ k_3^{sPOO°}(30°C) = 15{,}4 - 0.0478 \times BDE_{(C-H)} \qquad \text{Équation 4.2}$$

$$E_3 = 0.55 \times \left(BDE_{(C-H)} - 261{,}5\right) \qquad \text{Équation 4.3}$$

Des données pour les molécules modèles correspondants au mieux à certaines parties structurales présentes dans les réseaux DGEBA/DDS et TGMDA/DDS sont regroupées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2: Energies de dissociation et les cinétiques de propagation associées des différentes molécules modèles.

Molécules modèles	k_3 à 120°C $(mol.l^{-1}.s^{-1})$	E_3 $(kJ.mol^{-1})$	$BDE_{(C-H)}$ $(kJ.mol^{-1})$
Amines tertiaires			
 Benzenamine, N-methyl-N-phenyl	0,67	64,9	379,5
 Benzenamine, N,N-dimethyl	0,52	67,2	383,7
 Benzenamin, N, N-diethyl	0,54	66,9	383,2
 Methanamine, N, N-dimethyl	0,58	63,3	376,6
Ether			
 Anisole	0,48	67,9	385,0
Alcool			
 α-phenylethanol	2,15	54,2	360,0
 2-Propanol	0,05	88,3	422,0

L'énergie de dissociation associée au $C-H$ en α des alcools varie beaucoup en fonction de la nature des substituants. La valeur observée pour l'isopropanol (qui est le composé modèle se rapprochant le plus du motif présent dans les époxys et PKHJ) est largement plus élevée que celle observée pour les $>N-CH_2$ et $-O-CH_2$, ce qui indique que la probabilité d'attaque radicalaire par un $POO°$ est réduite, et milite en faveur du mécanisme présenté sur la Figure 4:15 et 4:18a en comparaison avec les Figures 4:16, 4:17 et 4:18b. Notons également que les cinétiques de disparition des bandes attribuées à ces sites montrent que les $-OCH_2-$ sont les plus sensibles (Figure 4:11).

De plus l'oxydabilité des sites, exprimée par le ratio k_3^2/k_6, conduit elle aussi à considérer la participation des sites en α de l'alcool comme négligeable. D'après les valeurs compilées par Denisov[21], la vitesse d'oxydation de ces sites peuvent être comparées :

- Pour les sites en position $\alpha-OH$: Me_2CH-OH: $\frac{k_3}{(2k_6)^{1/2}} = 0.0064\ L^{1/2}.\ s^{-1/2}$ à 120°C
- Pour les sites en position $\alpha-N$: $Ph-NMe_2$: $\frac{k_3}{(2k_6)^{1/2}} = 0.105-0.151\ L^{1/2}.\ s^{-1/2}$ à 120°C

Précisons que les estimations que nous venons de faire sont basées sur des méthyls ($-CH_3$) pour les sites en α des éthers et des amines et d'un méthyne pour le site en α d'un alcool. Dans les réseaux DGEBA-DDS et TGMDA-DD, les sites réactifs en α des éthers et des amines sont en fait des méthylènes ($-CH_2-$) dont il est raisonnable de supposer qu'ils sont plus réactifs que des $-CH_3$, ce qui renforce nos conclusions.

2.6.3 Origine des amides

D'après la Figure 4:13, la vitesse d'oxydation de TGMDA est comparable à celle du réseau TGMDA-DDS :

$$(r_{ox})_{TGMDA} \approx (r_{ox})_{TGMDA/DDS} \approx 1.5\times10^{-3}\ mol.l^{-1}.h^{-1}$$

Rappelons que la vitesse maximale d'oxydation est liée à la concentration en groupements réactifs et est donnée par :

$$r_{ox} = \left(\frac{k_3^2}{k_6}\right)[PH]^2 \qquad \text{Équation 4.4}$$

La concentration de chaque site réactif peut être calculée par l'équation suivante :

$$[PH] = \frac{Nombre\ de\ sites\ oxydables}{M_{UCR}} \qquad \text{Équation 4.5}$$

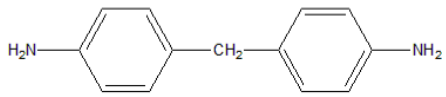
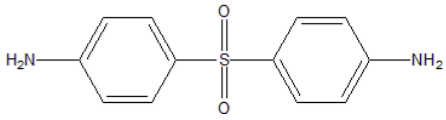
Ainsi, on obtient :

$[PH] = 9.5\ mol.kg^{-1}$ dans TGMDA (avec $M_{UCR} = 422\ g.mol^{-1}$).

$[PH]_{TGMDA/DDS} = 6\ mol.kg^{-1}$ pour les CH_2 en position α de l'azote propre à TGMDA, et de même pour les CH_2 en position α de l'azote des nœuds de réticulation, soit, en principe, $12\ mol.L^{-1}$ au total.

Pourtant, les cinétiques d'oxydation dans TGMDA et TGMDA+DDS sont assez comparables ce qui suggère ici aussi que les CH_2 en position α de la DDS ont une réactivité plus faible. Ceci explique la faible formation d'amides dans le réseau DGEBA-DDS, que nous avons tenté de relier à la présence du groupement SO_2 sur le durcisseur (Figure 4:7) et par ailleurs déjà suggérée lors d'une étude antérieure sur la photo-oxydation[24]. On peut par exemple se référer aux travaux de Eichler et Mleziva[25], montrant que la densité électronique Q sur l'azote pour les durcisseurs aromatiques est impactée par la nature de la liaison flexible entre les deux noyaux aromatique (SO_2 pour DDS, CH_2 pour DDM etc…) suivant l'ordre : $Q_{DDM} > Q_{DDS}$. Cela se vérifie d'ailleurs sur les cinétiques de réticulation avec des époxy qui sont bien plus lentes pour le durcisseur DDS que pour DDM. Dans le domaine du vieillissement thermique, l'effet de la densité électronique a été illustré dans le cas de la dégradation anisotherme : la température d'onset est décalée vers des températures plus hautes quand la densité électronique sur l'atome d'azote présent au niveau des nœuds de réticulation diminue[26], l'azote étant moins à même d'induire des mécanismes de réarrangements unimoléculaires[27].

Tableau 4.3 : Densité électronique Q sur l'azote des différents durcisseurs.

Durcisseur	Densité électronique Q_{NH_2}
	1,859
	1,683

En conclusion, nos résultats nous ont conduit au classement des sites oxydables du Tableau 4.3 et indiquent selon nous que l'oxydation se déroule préférentiellement :

- Sur les sites dans la position des nœuds de réticulations et surtout sur les méthylènes situés en position α propre à TGMDA et TGMDA-DDS.
- Sur les sites des nœuds de réticulation et dans la position α des groupements phénoxy dans le réseau DGEBA/DDS.

Tableau 4.4 : Résumé sur les cinétiques de dégradation des différents sites dans les réseaux

Sites d'oxydation	DGEBA-DDS	TGMDA-DDS	PKHJ	TGMDA
$-CH_2-N<$ α-Nœud de réticulation	++	++	/	/
$-CH_2-N<$ α-TGMDA	/	+++	/	+++
$-O-CH_2-$ α-Ether	+++	/	++	/
$CH_2-CHOH-CH_2$ α-alcool	+	+	+	/

2.6.4 Vers un schéma mécanistique

Les réactions radicalaires en chaînes produites lors de l'oxydation ont déjà été simulées par des modèles cinétiques basés sur le couplage entre la réaction de l'oxygène et sa diffusion[28], où de très bonnes simulations de la perte de masse sont obtenues. Ces modèles sont typiquement utilisés dans le cas de polymères contenant seulement un site d'oxydation (ce qui est vrai pour le polyéthylène[29]–[31], et valide dans le cas du polybutadiène[32], [33] où les sites allyliques sont les plus réactifs, ainsi que pour le polypropylène[34] où les hydrogènes tertiaires réagissent dans un premier temps puis les secondaires qui participent à des degrés de conversion modérés).

Dans le cas des réseaux époxy/amine, les constantes de vitesse doivent exprimer la réactivité des principaux sites impliqués. Un modèle « uni-site » devient contestable car plusieurs sites sont clairement impliqués dans le même processus. Ici, l'ensemble des résultats nous encourage à négliger la réactivité des sites $CH-OH$ dans le processus de thermo-oxydation, mais il semble évident qu'au moins deux sites sont impliqués dans l'oxydation de DGEBA-DDS et TGMDA-DDS, ce qui doit être représenté par un modèle de co-oxydation.

Par exemple, dans le cas de DGEBA-DDS, les phénoxys (P_1H) semblent être le premier site à s'oxyder, avant d'être rejoints à des temps d'exposition plus long ou des température plus élevées par les méthylènes en position α de la DDS (P_2H). Dans sa version la plus simple (films fins sous excès d'oxygène), le modèle pourrait s'écrire :

$$P_1OOH \rightarrow 2P_1^{\circ} + formate\ (-2P_1H)$$

$$P_2OOH \rightarrow 2P_2^{\circ} + amide\ (-2P_2H)$$

$$P_1^\circ + O_2 \rightarrow P_1OO^\circ$$

$$P_2^\circ + O_2 \rightarrow P_2OO^\circ$$

$$P_1OO^\circ + P_1H \rightarrow P_1OOH + P_1^\circ$$

$$P_1OO^\circ + P_2H \rightarrow P_1OOH + P_2^\circ$$

$$P_2OO^\circ + P_1H \rightarrow P_2OOH + P_1^\circ$$

$$P_2OO^\circ + P_2H \rightarrow P_2OOH + P_2^\circ$$

$$P_1OO^\circ + P_1H \rightarrow P_1OOH + P_1^\circ$$

$$P_1OO^\circ + P_1OO^\circ \rightarrow produits\ inactifs + formate + O_2$$

$$P_1OO^\circ + P_2OO^\circ \rightarrow produits\ inactifs + formate + amide + O_2$$

$$P_2OO^\circ + P_2OO^\circ \rightarrow produits\ inactifs + amide + O_2$$

Ce schéma mécanistique de co-oxydation nécessite la détermination des constantes des réactions de couplage, ce qui représente un nombre élevé de paramètres ajustables.

2.7 Conclusions

La modélisation cinétique des réseaux époxy-amine est complexe due à la multitude des sites oxydables et par conséquent à la difficulté d'identifier l'origine des réactions. Les modèles cinétiques développés jusqu'à présent se sont affranchis de l'origine des produits d'oxydation pour prédire la perte de masse ou la modification du module d'Young[35]–[37]. Dans le chapitre précédent, nous avons conclu que l'évolution de la relaxation β semble être un bon indicateur des propriétés fonctionnelles de notre adhésif. Il est donc indispensable de comprendre comment les groupements hydroxypropyléthers, responsables de la relaxation β (et communs à tous les réseaux époxy/amine), disparaissent au cours de l'oxydation. Leur consommation est principalement provoquée par l'oxydation des sites en position α des oxygènes et des azotes, menant à la formation d'amides et de formiates. De plus, la nature du durcisseur joue un rôle important sur la cinétique de dégradation des sites voisins des nœuds de réticulation, en modifiant à la fois l'encombrement stérique mais également la densité électronique. Ce phénomène de « protection » de la DDS dépend néanmoins des conditions d'exposition (températures et durée d'exposition).

La compréhension des principaux mécanismes de dégradation nous offre une base pour créer un modèle cinétique pour les réseaux idéaux, ce qui va être présenté dans la partie suivante.

3 Modélisation cinétique de la formation des produits d'oxydation

L'étude des mécanismes a clairement montré que chacun des systèmes, et a fortiori, les colles industrielles, contiennent plusieurs sites réactifs dont la réactivité relative dépend de la température. Nous aurions pu tenter de simuler ce type de résultats en employant les modèles « classiques » où l'ensemble des sites réactifs sont regroupés en une seule quantité globale puis en utilisant des rendements « ajustables » comme par exemple : $POOH \rightarrow 2P° + \gamma_1(T)Amide + \gamma_2(T)\ Carbonyle$.

Toutefois, cette solution nous a paru comporter des écueils. Comment par exemple extrapoler $\gamma_1$et γ_2 à d'autres températures et comment les prédire pour d'autres cas que ceux pour lesquels ils ont été déterminés (par exemple DGEBA-DDS et TGMDA-DDS).

En fait, on comprend bien que seul un modèle de co-oxydation intégrant les réactivités d'au moins deux types de site réactif peut permettre de décrire l'oxydation de tels systèmes. De tels modèles ont déjà été développés par le passé[20], et s'il n'y a pas d'obstacle numérique, il reste celui du très grand nombre de paramètres cinétiques à déterminer. Nous avons donc adopté la stratégie suivante :

1) Estimer les paramètres cinétiques propre à chaque site *via* l'étude des systèmes modèles en employant un modèle d'oxydation simple.
2) Employer ces paramètres dans un modèle de co-oxydation dans lequel ces valeurs pourront être utilisées avec un minimum de modifications.

3.1 Estimation des paramètres cinétiques à partir d'un modèle à un seul site réactif

L'objectif de cette partie est d'estimer les paramètres cinétiques des sites $-OCH_2-$ et des $>NCH_2-$ de DGEBA-DDS et TGMDA-DDS, à partir de systèmes simples (PKHJ, TGMDA) où les réactions « croisées » entre les produits issues de chacun de ces deux sites ne peuvent avoir lieu. La méthodologie utilisée pour la modélisation est présentée dans la Figure 4:21 pour le système DGEBA-DDS et la Figure 4:22 pour le système TGMDA-DDS.

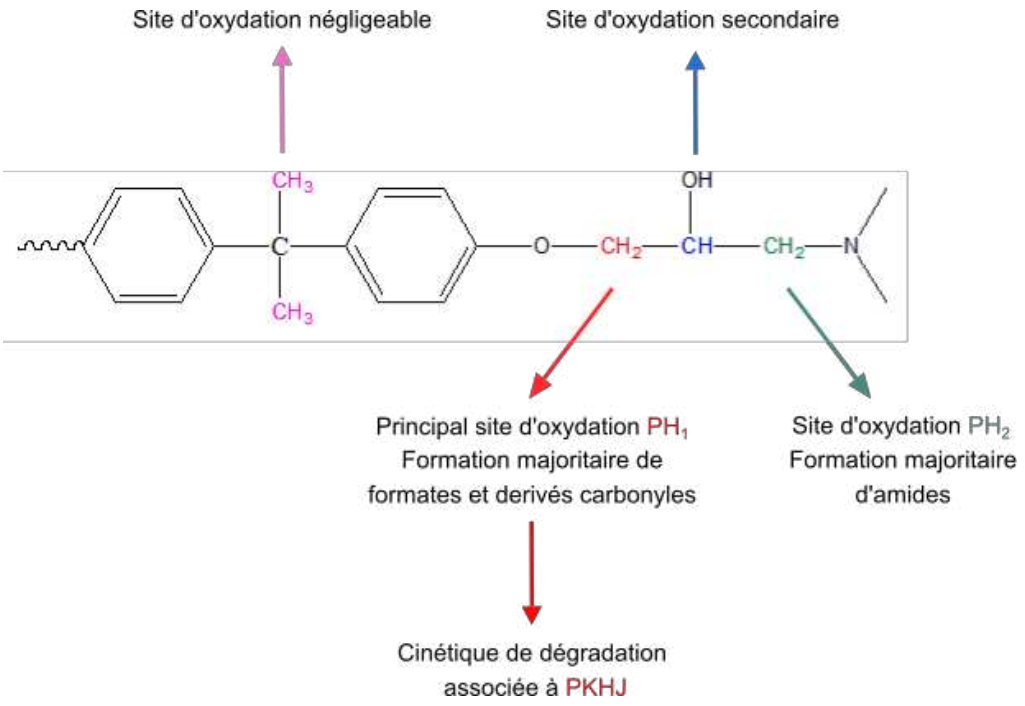


Figure 4:21: Stratégie d'étude pour la modélisation de DGEBA-DDS à 120°C.

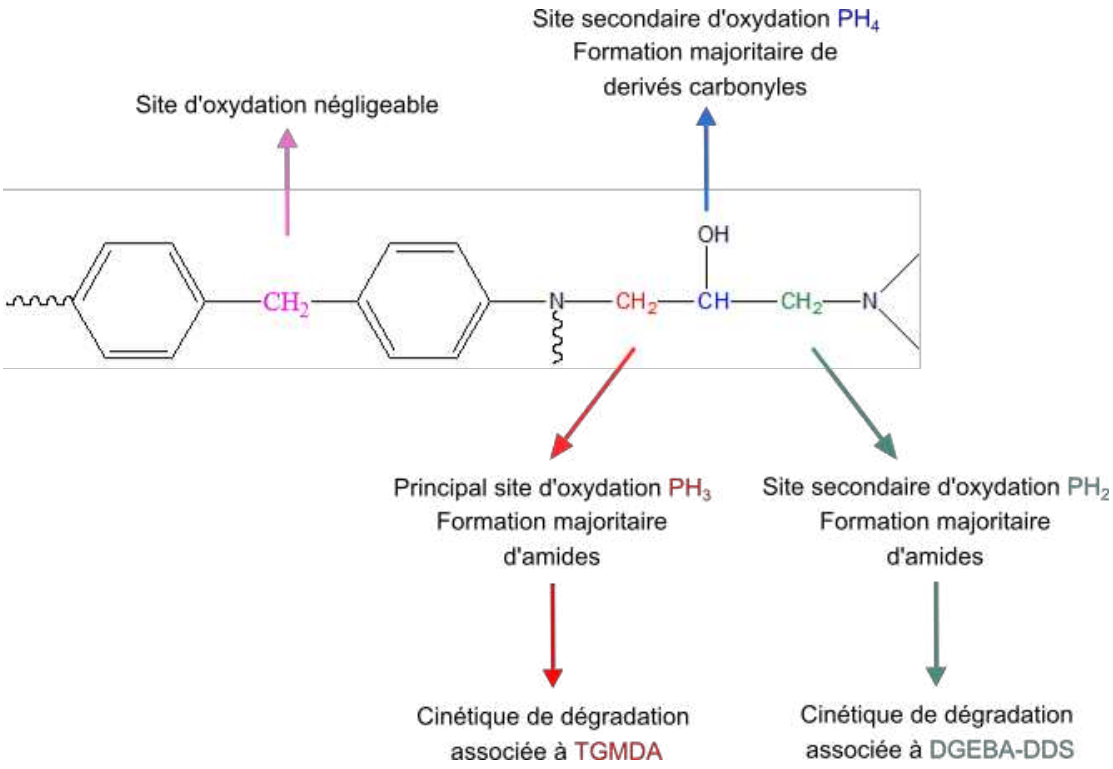


Figure 4:22: Stratégie d'étude pour la modélisation de TGMDA-DDS à 120°C.

D'après les mécanismes d'oxydation précédemment étudiés à 120°C, nous pouvons considérer :

- Dans DGEBA-DDS : les CH_2 (PH_1) en position α de l'éther sont les principaux sites d'oxydation menant à la formation de formiates et dérivés carbonyles, puis interviennent les CH_2 en position α des nœuds de réticulation (PH_2) conduisant à la formation d'amides. L'oxydation des CH en position α de l'alcool est considéré comme négligeable comparés aux deux autres sites d'oxydation.

- Dans TGMDA-DDS : les principaux sites d'oxydation sont associés aux CH_2 en position α de l'azote propre à la structure du monomère TGMDA (PH_3). Ici, l'oxydation des CH_2 en position α des nœuds de réticulation (PH_2) est considérée comme négligeable. La cinétique de formation des carbonyles peut être associée ici au CH en position α de l'alcool (PH_4).

3.1.1 Etapes d'amorçage

Rappelons que les cinétiques de dégradation ont été étudiées dans la gamme de température allant de 80 à 200°C. La principale source de radicaux lors de la thermo-oxydation dans nos réseaux à ces températures est la décomposition des hydroperoxydes ($POOH$) dont la liaison ($O-O$) est la plus instable ($E_d = 150\ kJ.mol^{-1}$). Les hydroperoxydes peuvent se décomposer suivant des processus unimoléculaires (I_u) ou bimoléculaires (I_b) présentés sous la forme d'équations globales :

$$(I_u) \qquad POOH \rightarrow PO^{\circ} + HO^{\circ} \qquad k_u$$

$$(I_b) \qquad POOH + POOH \rightarrow PO^{\circ} + POO^{\circ} + H_2O \qquad k_b$$

La compétition entre les vitesses de ces deux processus est donnée par :

$$\frac{r_{1b}}{r_{1u}} = \frac{k_{1b}[POOH]}{k_{1u}} \qquad \text{Équation 4.6}$$

Ainsi, l'amorçage unimoléculaire est prédominant quand $[POOH] < [POOH]_c$ donnée par :

$$[POOH]_c = \frac{k_{1u}}{k_{1b}} \qquad \text{Équation 4.7}$$

On voit que :

- L'amorçage unimoléculaire est favorisé par la température car ($E_u > E_b$) et les effets électro-attractifs qui déstabilisent les $POOH$ et augmentent k_u[29].
- L'amorçage bimoléculaire est favorisé aux fortes concentrations de $POOH$ ($[POOH] > [POOH]_c$) donc par l'élévation de pression d'oxygène[38].

Dans le cas de la thermo-oxydation sous air des époxys, nous supposerons que l'amorçage est unimoléculaire et que le processus global s'écrit :

Décomposition	$POOH \rightarrow PO° + HO°$	
Arrachement d'hydrogène	$HO° + PH \rightarrow H_2O + \boldsymbol{P°}$	
Arrachement d'hydrogène	$(\gamma_1) PO° + PH \rightarrow POH + \boldsymbol{P°}$	
β-scission	$(1-\gamma_1) PO° \rightarrow PC = O + \boldsymbol{P°} + S$	
Equation bilan	$POOH \rightarrow 2P° + H_2O + PC = 0 + \gamma_1 S + Produits\ inactifs$	$\boldsymbol{k_1}$

Les radicaux $OH°$ et $PO°$ sont très réactifs en comparaison à la décomposition de $POOH$. Ils se transforment donc très rapidement en $P°$, ce qui explique qu'ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan. Les radicaux peroxyles $PO°$ peuvent réagir par scission β et conduire à la formation d'une coupure de chaîne S ainsi qu'à la formation de produits d'oxydation (Figure 4:23).

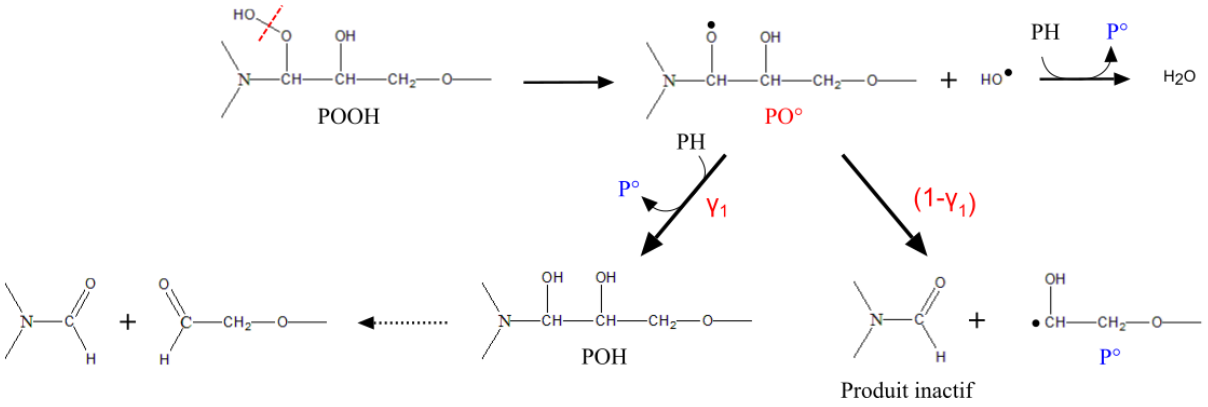
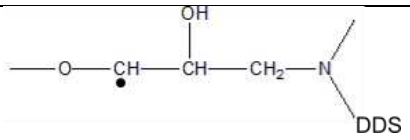
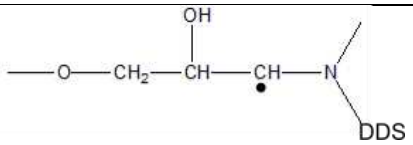
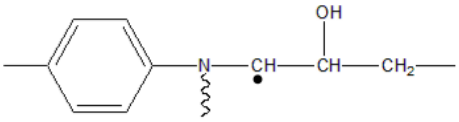
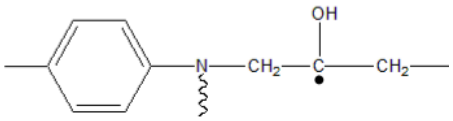


Figure 4:23: Exemple de décomposition d'un hydroperoxyde (ici P_2OOH) par voie unimoléculaire.

Tableau 4.5 : Les radicaux alkyles les plus probables dans le réseau DGEBA-DDS et TGMDA-DDS.

Radicaux alkyles	Structure
P_1°	
P_2°	
P_3°	
P_4°	

3.1.2 Etape de propagation

La propagation se fait en deux étapes : premièrement les radicaux alkyles ($P°$) réagissent rapidement avec l'oxygène pour former des radicaux peroxyles ($POO°$). Les radicaux $POO°$ peuvent ensuite réagir avec les hydrogènes les plus labiles du réseau polymère, et former des hydroperoxydes ($POOH$). Ces derniers sont à l'origine de la formation de radicaux dans nos systèmes, leur renouvellement lors de cette réaction contribue donc à entretenir le mécanisme d'oxydation.

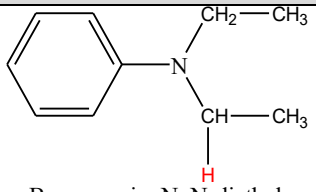
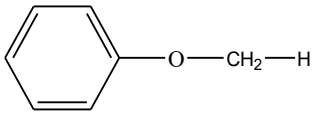
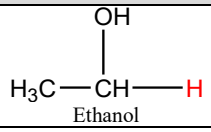
$$(II) \qquad P° + O_2 \rightarrow POO° \qquad k_2$$

$$(III) \qquad POO° + PH \rightarrow POOH + P° \qquad k_3$$

La constante k_2 peut difficilement être déterminée expérimentalement car les radicaux alkyles $P°$ sont impliqués dans différentes réactions du schéma réactionnel (propagation, terminaison). En général, sa valeur varie entre 10^6 à $10^9\ l.mol.s^{-1}$[32], [39]. La forte réactivité de l'oxygène avec les radicaux alkyles ($P°$) explique la valeur élevée de cette constante de vitesse. Ici, la valeur a été fixée à 10^6 par analogie avec des études antérieures[20], [39].

Les paramètres cinétiques de la constante de propagation peuvent être estimés à partir des énergies de dissociation (BDE_{C-H}) des liaisons $C-H$ des différents méthylènes par exemple grâce aux travaux de Korcek et al [23]. Les valeurs utilisées pour la modélisation sont rappelées dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6: Valeurs de k_3 et E_3 issues de la littérature la modélisation de nos réseaux.

Molécules modèles	k_3 à 120°C $(mol.l^{-1}.s^{-1})$	E_3 $(kJ.mol^{-1})$	$BDE_{(C-H)}$ $(kJ.mol^{-1})$
Amines tertiaires			
 Benzenamin, N, N-diethyl	0,54	66,9	383,2
Ether			
 Anisole	0,48	67,9	385,0
Alcool			
 Ethanol	0,05	88,3	422,0

Notons que les effets électroniques des groupements voisins des sites d'oxydation rendent la généralisation des cinétiques de dégradation du groupement hydroxypropyléther difficile. Ainsi, dans une première approche, le k_3 de l'ensemble des sites en position α des azotes est considéré comme identique. A plus long terme, des études de chimie quantique seraient nécessaires afin d'évaluer l'influence du $-SO_2$ sur la valeur de k_3.

3.1.3 Etapes de terminaison

Les réactions de terminaisons peuvent se faire suivant les trois voies ci-dessous :

(IV) $$P° + P° \rightarrow produits\ inactifs \qquad k_4$$

(V) $$P° + POO° \rightarrow produits\ inactifs \qquad k_5$$

(VI) $$POO° + POO° \rightarrow produits\ inactifs + O_2 \qquad k_6$$

La recombinaison de différents radicaux et/ou des mécanismes de dismutation mène à la formation de produits inactifs. Notons que la réaction IV peut créer des nouveaux nœuds de réticulation, la réaction V mène à la formation d'une liaison $O-O$ dont la stabilité est faible ($E_d = 150\ kJ.mol^{-1}$) ce qui peut à terme produire des nouveaux radicaux (ce que nous négligeons ici). La réaction VI, elle, mène directement à la formation de produits d'oxydation visible en FTIR. La prédominance de chacune des réactions dépend de la pression partielle en oxygène[40].

3.2 Bilan du schéma mécanistique et équations différentielles associées

Le schéma cinétique retenu (en première approche) pour nos réseaux époxy/amine est :

(Iu) $$P_nOOH \rightarrow 2P_n^{\circ} + \gamma_{c=O}P_nC=O + H_2O + Produits\ inactifs \qquad k_{1u}$$

(II) $$P_n^{\circ} + O_2 \rightarrow P_nOO^{\circ} \qquad k_2$$

(III) $$P_nOO^{\circ} + P_nH \rightarrow P_nOOH + P_n^{\circ} \qquad k_3$$

(IV) $$P_n^{\circ} + P_n^{\circ} \rightarrow Produits\ inactifs \qquad k_4$$

(V) $$P_n^{\circ} + P_nOO^{\circ} \rightarrow Produits\ inactifs \qquad k_5$$

(VI) $$P_nOO^{\circ} + P_nOO^{\circ} \rightarrow Produits\ inactifs + O_2 \qquad k_6$$

Où l'indice n désigne le site d'oxydation étudié (P_1H, P_2H, P_3H, P_4H).

Dans un premier temps la modélisation est réalisée dans le cas d'une oxydation homogène c'est-à-dire que la diffusion de l'oxygène n'est pas prise en compte. L'évolution de la concentration des différentes espèces est ainsi donnée par :

$$\frac{d[P_nOOH]}{dt} = -k_{1u}[P_nOOH] + k_3[P_nOO^{\circ}][P_nH]$$

$$\frac{d[P_n^{\circ}]}{dt} = 2k_{1u}[P_nOOH] - k_2[P_n^{\circ}][O_2] + k_3[P_nOO^{\circ}][P_nH] - 2k_4[P_n^{\circ}] - k_5[P_n^{\circ}][P_nOO^{\circ}]$$

$$\frac{d[P_nOO^{\circ}]}{dt} = k_2[P_n^{\circ}][O_2] - k_3[P_nOO^{\circ}][P_nH] - k_5[P_n^{\circ}][P_nOO^{\circ}] - k_6[P_nOO^{\circ}]^2$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2[P_n^{\circ}][O_2] + k_6[P_nOO^{\circ}]^2$$

La consommation du substrat PH au cours de l'oxydation s'écrit :

$$\frac{d[P_nH]}{dt} = -2k_1[P_nOO^{\circ}] - k_3[P_nOO^{\circ}][P_nH]$$

La vitesse de formation des produits d'oxydation en amides et en carbonyles issue de la réaction I et VI s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{d[P_nC=O]}{dt} = k_{1u}[P_nOOH] + k_6[P_nOO°]^2$$

La résolution de ce système d'équations différentielles a été réalisé à l'aide du solveur ODE23s du logiciel Matlab avec les conditions initiales suivantes :

- $[P_nOOH]_0 = 10^{-3}\ mol.L^{-1}$. Notons que cette valeur n'a pas pu être vérifiée expérimentalement, la non-détection de cette espèce par FTIR nous indique seulement que cette valeur est inférieure à environ $10^{-2}\ mol.L^{-1}$ (limite de détection de l'appareil). Cet ordre de grandeur a été choisi en cohérence avec la littérature sur des systèmes époxy/amine[20], [41]. De plus, il a été vérifié qu'une diminution de cette valeur (jusqu'à $10^{-5}\ mol.L^{-1}$) n'a que peu d'influence sur les résultats de simulation (Figure 4:24).
- A t_0 $[P°] = [POO°] = 0$ et $[POOH] = [POOH]_0$

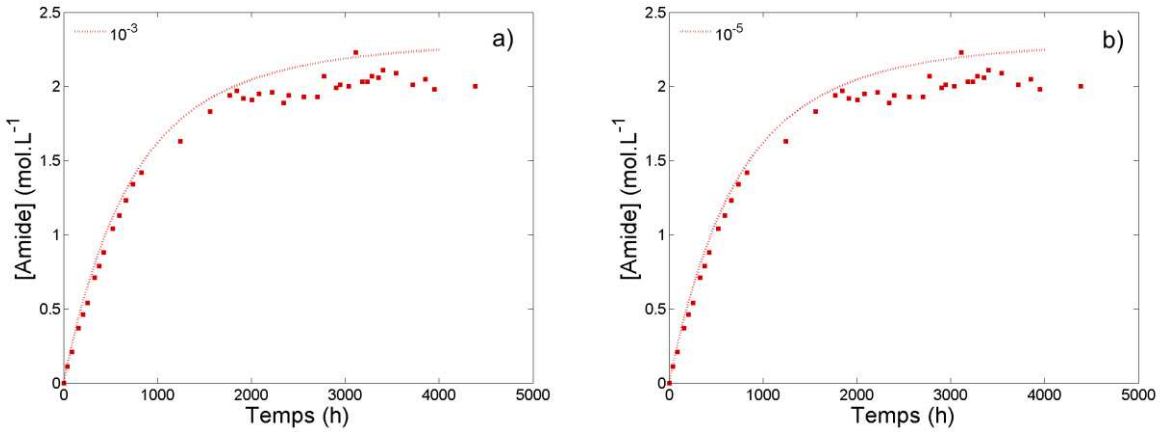


Figure 4:24: Influence de la concentration initiale en $POOH$: a) $[POOH] = 10^{-3}\ mol.L^{-1}$ b) $[POOH] = 10^{-5}\ mol.L^{-1}$.

- La concentration en oxygène est donnée par la loi d'Henry :

$$[O_2] = \frac{P}{S}$$ Équation 4.8

Avec P la pression d'oxygène égale à $0{,}02 \times 10^6$ Pa pour l'air et 2×10^6 Pa sous excès d'oxygène, et S la solubilité à l'oxygène mesurée expérimentalement avec un perméamètre Systec (voir Matériaux et techniques expérimentales), qui est égale à $S = 1{,}13 \times 10^{-6}\ mol.L^{-1}.Pa^{-1}$ à 23°C. On suppose ici que l'énergie d'activation de la solubilité E_s est nulle[42].

- La concentration initiale des différents sites d'oxydation $[PH_0]$ est calculée de la façon suivante :
    - Pour TGMDA-DDS, la principale source de formation des amides est attribuée aux CH_2 en position α des azotes de TGMDA soit $[P_3H] = 6\ mol.L^{-1}$.
    - Pour DGEBA-DDS, les formiates et les dérivés carbonyles sont en majorité dus aux CH_2 en position α de l'éther donc $[P_1H] = 4{,}3\ mol.L^{-1}$ et les amides aux CH_2 en position α des nœuds de réticulation donc $[P_1H] = 4{,}3\ mol.L^{-1}$ (Figure 4:21).
    - Pour TGMDA, la formation des amides est assignée aux CH_2 en position α des azotes donc $[PH] = 9{,}5\ mol.L^{-1}$.
    - Pour PKHJ, la formation des formiates et des dérivés carbonyles est attribuée aux CH_2 en position α des éthers donc $[PH] = 5{,}7\ mol.L^{-1}$.

3.3 Stratégie d'évaluation des constantes de vitesse

La résolution de ce système d'équations nécessite la détermination de chacune des constantes de vitesses associées aux différentes réactions. Pour rappel, les constantes k_2 et k_3 ont déjà été fixées à l'aide de la littérature. Les constantes de vitesse qui restent à déterminer sont donc k_1, k_4, k_5, k_6.

Sous excès d'oxygène, les constantes de vitesse liées aux terminaisons IV et V ont une influence négligeable car on estime que tous les radicaux alkyles $P°$ vont réagir instantanément avec l'oxygène. Dans ces conditions, les constantes d'amorçage k_1 et de terminaison k_6 peuvent être déterminées en utilisant l'Équation 4.4.

Les constantes k_4 et k_5 sont ensuite évaluées par méthode inverse en modélisant les courbes expérimentales sous air. Elles sont indépendantes de la température car associées à des réactions très rapides des radicaux $P°$. Il est ensuite possible d'estimer les paramètres cinétiques à d'autres températures en sachant que les valeurs de k_1, k_3 et k_6 semblent être celles qui dépendent le plus de la température[39], [43]. Il sera ensuite vérifié que ces constantes de vitesse obéissent à la loi d'Arrhenius.

Le modèle cinétique implique un nombre conséquent de constantes, si bien que plusieurs jeux de constantes peuvent parfaitement décrire nos résultats. Pour compléter la validation des constantes, il est donc important :

- que les constantes aient un sens physique et soient en accord relatif avec les ordres de grandeurs rapportés pour des composés modèles. Par exemple, les constantes déterminées sur les réseaux TGMDA-DDS et DGEBA-DDS doivent être cohérentes avec celles des molécules modèles (monomère TGMDA et PKHJ).

- que certaines relations structure-réactivité issues de la littérature soient respectées, comme par exemple : $10^{10} > k_4 \geq k_5 > k_6$ (car les processus de terminaisons entre les radicaux sont en principe rapides).

3.4 Evaluations des constantes de vitesse des systèmes modèles à 120°C

3.4.1 Etude des systèmes modèles

Les systèmes modèles nous offrent une bonne stratégie pour estimer les paramètres cinétiques des sites $-OCH_2-$ et $>NCH_2-$ grâce à l'étude du réseau PKHJ et du monomère TGMDA. Les résultats sont présentés dans la Figure 4:25 et les valeurs des différentes constantes dans le Tableau 4.7.

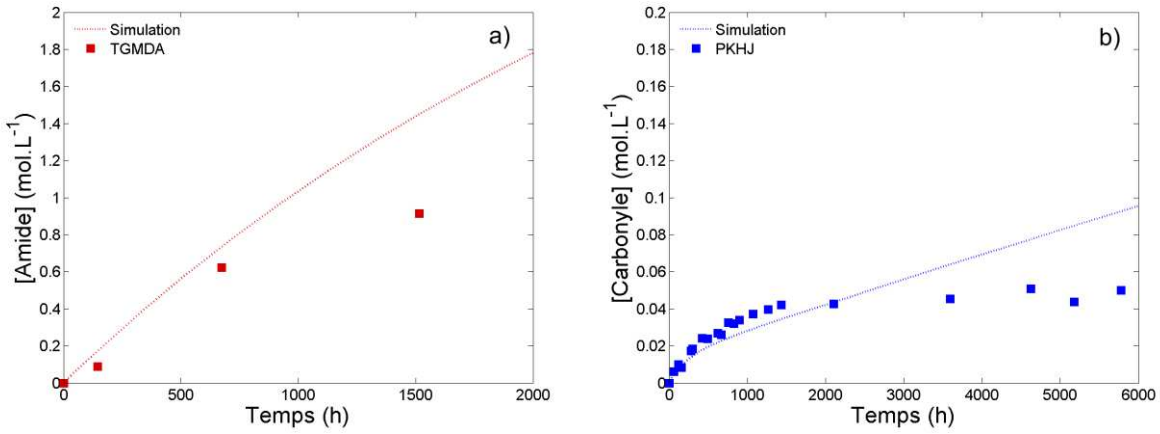


Figure 4:25: Comparaison des simulations (trait) avec les données expérimentales (■ pour TGMDA et ■ pour PKHJ) à 120°C sous air.

Tableau 4.7 : Evaluation des constantes de vitesse des systèmes modèles PKHJ et TGMDA à 120°C.

Sites	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
	(s^{-1})	$(mol.L^{-1}.s^{-1})$				
$-CH_2-N<$	$7{,}5 \times 10^{-4}$	10^6	0,536	7×10^{10}	6×10^{10}	$6{,}5 \times 10^7$
$-CH_2-O-$	2×10^{-6}	10^6	0,481	9×10^9	6×10^9	2×10^8

D'après ces résultats, plusieurs remarques peuvent déjà être faites :

- Dans le cas du monomère TGMDA, la simulation a été axée sur les premiers points car nous ne pouvons pas exclure que les coupures de chaînes conduisent à la formation de volatils.
- Dans le cas de PKHJ, la simulation de la courbure négative des résultats n'a pu être faite que par l'introduction d'un rendement dans la réaction de décomposition des hydroperoxydes. Le mécanisme de cette réaction (Figure 4:26) est détaillé ci-dessous :

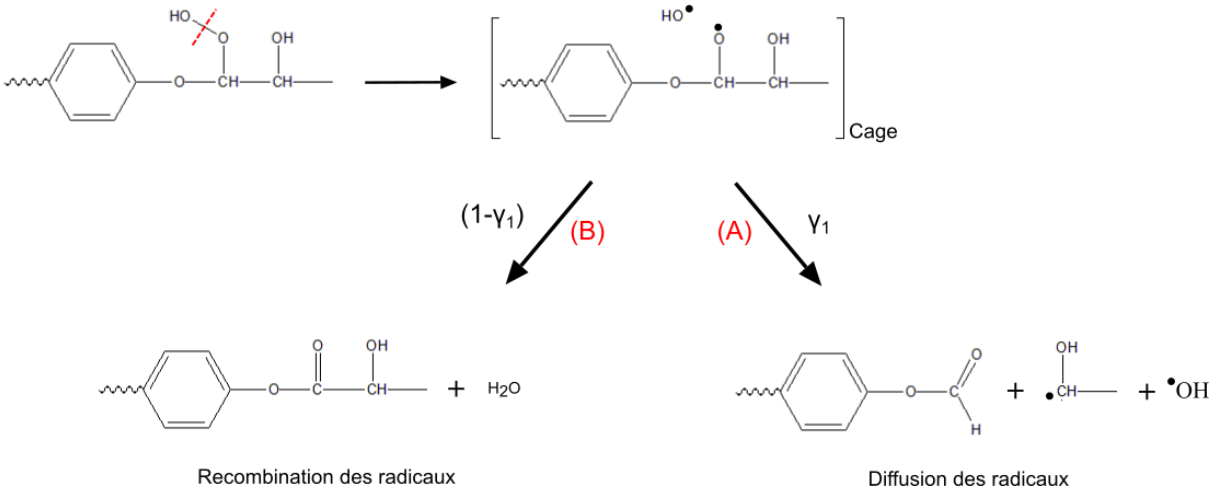


Figure 4:26 : Mécanismes de décomposition des hydroperoxydes dans PKHJ.

La décomposition des hydroperoxydes en position α de l'éther donne naissance à un radical hydroxyle ($OH°$) et un radical peroxyle ($PO°$). Dans le premier cas (voie A), la diffusion de ces radicaux hors de la cage engendre la formation de radicaux alkyles ($P°$), ce qui favorise l'auto-entretien des réactions de thermo-oxydation. Cependant, il est aussi possible que les radicaux réagissent dans cette cage (voie B) par recombinaison sans former d'alkyles. Ceci engendre une modification d'une des équations différentielles :

$$\frac{d[P°]}{dt} = 2 \times \gamma_1 \times k_{1u}[POOH] + k_2[P°][O_2] + k_3[POO°][PH] - 2k_4[P°] - k_5[P°][POO°]$$

Avec γ_1 le rendement correspondant à la diffusion des radicaux hors de la cage.

3.4.2 Etude des systèmes DGEBA-DDS et TGMDA-DDS sous excès d'oxygène

Sous excès d'oxygène (ici, 2 MPa), les réactions de terminaisons impliquant les radicaux alkyles ($P°$) peuvent être négligées car ces derniers se transforment simultanément en $POO°$. La simplification du schéma mécanistique par l'omission des réactions IV et V permet de déterminer plus facilement k_6 et k_1.

Les résultats obtenues avec les valeurs du Tableau 4.8 pour les deux réseaux modèles sont présentés dans la Figure 4:27 :

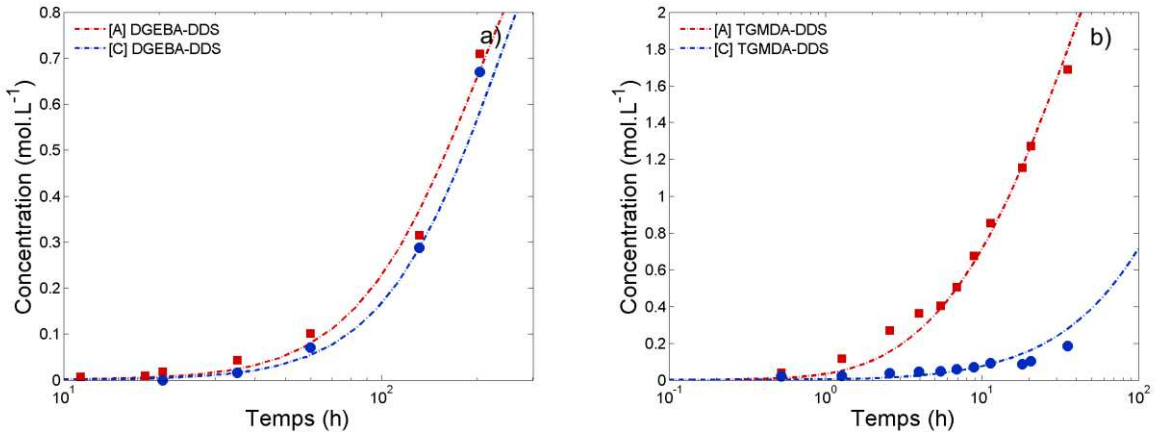


Figure 4:27 : Comparaison des simulations (trait) avec les données expérimentales (■ pour les amides et ● pour les carbonyles) sous 2 MPa d'oxygène pour a) DGEBA-DDS et b) TGMDA-DDS.

Tableau 4.8: Evaluation des constantes de vitesse des réseaux à 120°C.

Réseau	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
	(s^{-1})	$(L.mol^{-1}.s^{-1})$				
Amides						
TGMDA-DDS	$7{,}5 \times 10^{-4}$	10^6	0,536	0	0	8×10^5
DGEBA-DDS	$5{,}5 \times 10^{-6}$	10^6	0,536	0	0	$2{,}5 \times 10^5$
Carbonyles						
TGMDA-DDS	$3{,}5 \times 10^{-4}$	10^6	0,052	0	0	8×10^4
DGEBA-DDS	$5{,}0 \times 10^{-6}$	10^6	0,481	0	0	$2{,}5 \times 10^5$

Par analogie avec PKHJ, la simulation des résultats pour DGEBA-DDS implique également l'introduction du rendement $\gamma_1 = 0{,}1$ dans la réaction de décomposition des hydroperoxydes. De plus, les constantes de vitesse k_1 déterminées pour TGMDA et PKHJ sont cohérentes avec celles des réseaux modèles.

3.4.3 Etudes des systèmes sous air

Ensuite, la simulation des cinétiques sous pressions décroissantes permet d'estimer k_4 et k_5. Les résultats obtenus pour le réseau DGEBA-DDS sont présentés dans la Figure 4:28 :

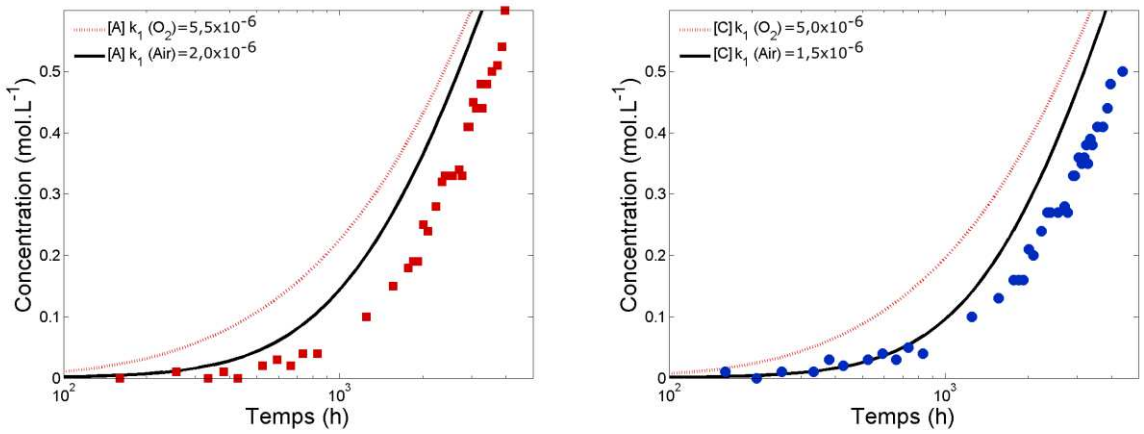


Figure 4:28: Comparaison des simulations (trait) avec les données expérimentales (■ pour les amides, et ● pour les carbonyles) de DGEBA-DDS à 120°C sous 2 MPa et sous air.

Les valeurs de la constante de vitesse k_1 obtenues sous excès d'oxygène pour le réseau DGEBA-DDS ne permettent pas de simuler correctement les résultats sous pression atmosphérique (quelles que soient les valeurs de k_4 et k_5) car elles surestiment la concentration des produits d'oxydation (Figure 4:28). Les valeurs de k_1 ont donc légèrement été diminuées ($k_1 \approx 2{,}0 \times 10^{-6}\ s^{-1}$) afin de mieux simuler les résultats expérimentaux. Notons, cependant que cette valeur est en accord avec le système modèle PKHJ.

Les résultats pour le réseau TGMDA-DDS sont présentés dans la Figure 4:29.

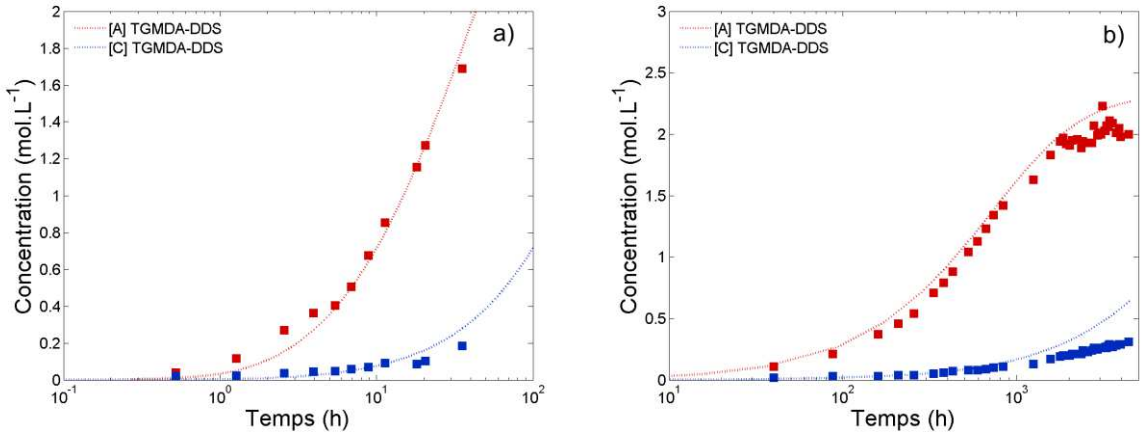


Figure 4:29: Comparaison des simulations (trait) avec les données expérimentales (■ pour les amides et ■ pour les carbonyles) de TGMDA-DDS à 120°C avec les constantes de vitesse k_1 déterminées sous pression d'oxygène a) sous 2 MPa d'oxygène et b) sous air.

La valeur de la constante de vitesse k_1 obtenues pour le réseau TGMDA-DDS permet de simuler correctement les résultats de TGMDA ce qui confirme la prédominance de la dégradation de ce site à 120°C. On peut remarquer que les constantes de terminaisons sont supérieures pour le monomère

TGMDA ce qui semble tout à fait cohérent puisque la mobilité des monomères non réticulés et bien plus grande que la mobilité des chaînes fortement réticulées de TGMDA-DDS.

Les valeurs retenues pour la modélisation sont renseignées dans le Tableau 4.9. Il est assez rassurant d'observer que les valeurs obtenues pour les réactions de terminaisons sont très similaires pour les deux systèmes. En principe, s'il est difficile de valider le sens physique de chacune de ces constantes, on doit observer : $10^{10} > k_4 \geq k_5 \gg k_6 \gg 1$ (car les processus de terminaisons entre radicaux sont en principe rapides). On observe ici un léger désaccord, les valeurs obtenues pour k_4 et k_5 sont légèrement supérieures à $10^{10}\, L^{-1}.mol^{-1}.s^{-1}$, mais celui-ci est néanmoins moins important que dans d'autres études[20], [41]. Parmi les explications possibles, on peut envisager une erreur relative sur les valeurs de k_3, qui a été estimée pour des modèles liquides et qui serait donc plus faible dans un réseau, entrainant de ce fait une diminution de toutes les constantes de terminaison.

Tableau 4.9: Valeurs des constantes de vitesse obtenues dans cette étude à 120°C.

Réseau	k_{1u}	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
	(s^{-1})	$(L.mol^{-1}.s^{-1})$				
Amides						
TGMDA-DDS	$7{,}5 \times 10^{-4}$	10^6	0,536	6×10^{10}	4×10^{10}	8×10^5
DGEBA-DDS	$2{,}0 \times 10^{-6}$	10^6	0,536	9×10^{10}	6×10^{10}	$2{,}5 \times 10^5$
Carbonyles						
TGMDA-DDS	$3{,}5 \times 10^{-4}$	10^6	0,052	9×10^{10}	7×10^{10}	8×10^4
DGEBA-DDS	$1{,}5 \times 10^{-6}$	10^6	0,481	9×10^{10}	6×10^{10}	$2{,}5 \times 10^5$

La comparaison des données expérimentales avec les modélisations obtenues d'après les différents jeux de constantes sont illustrés ci-dessous :

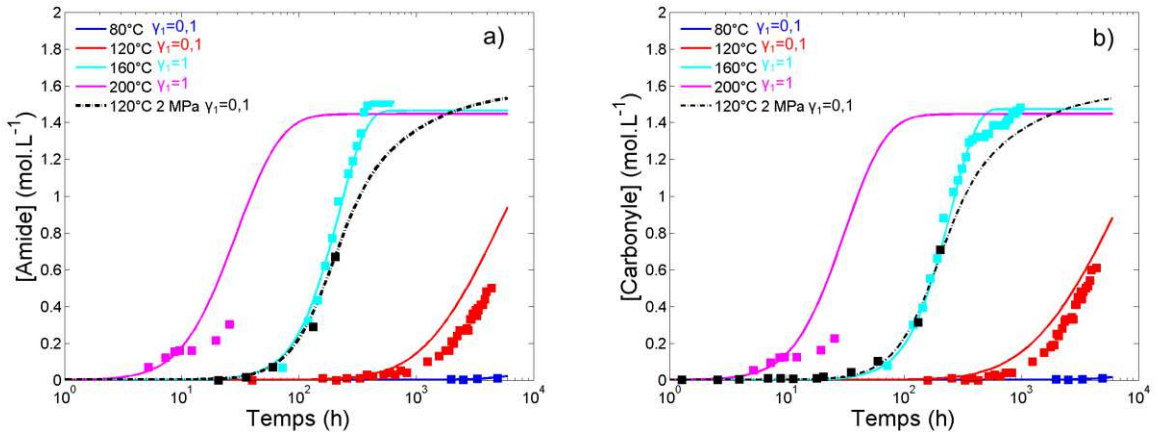


Figure 4:30 : Comparaison des simulations avec les données expérimentales (points) pour les réseaux TGMDA-DDS et DGEBA-DDS sous air et sous excès d'oxygène (2 MPa) à 120°C a) Amides b) Carbonyles.

L'accord entre simulation et résultats est satisfaisant à 120°C. Nous pouvons cependant noter un écart pour les carbonyles à des temps longs sous air pour le réseau TGMDA-DDS. Il est cependant difficile de mesurer expérimentalement la concentration exacte des carbonyles notamment car cette dernière se confond avec celle des imides.

3.5 Evaluation des énergies d'activation

Les essais de vieillissements accélérés ont été réalisés à différentes températures (80°C, 120°C, 160°C et 200°C). La résolution du système d'équations différentielles à ces températures doit respecter les règles suivantes :

- k_2, k_4 et k_5 ne varient pas avec la température, car ces constantes de vitesse font intervenir un radical alkyle $P°$ dont la réactivité est très élevée rendant ces constantes indépendantes de la température. Ainsi on considère $E_2 = E_4 = E_5 = 0$.
- Les constantes k_1, k_3 et k_6 augmentent avec la température, ces constantes sont dépendantes de la mobilité des chaînes et E_3 est estimé grâce à la relation de Korcek.
- La modélisation des courbes expérimentales est effectuée en modifiant les constantes k_1 et k_6 qui dépendent de la mobilité du réseau.
- Le rendement γ de DGEBA-DDS et PKHJ est ici un paramètre ajustable.

La dépendance des constantes de vitesse à la température peut être décrite par la loi d'Arrhenius :

$$k_i = k_{i0} \times \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \qquad \text{Équation 4.9}$$

Avec k la constante de vitesse de la réaction étudiée, k_{i0} le facteur pré-exponentiel, E l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}$, R la constante des gaz parfait ($R = 8.314\, J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température en Kelvin.

Les résultats pour le réseau DGEBA-DDS et TGMDA-DDS sont présentés respectivement dans la Figure 4:31 et la Figure 4:32.

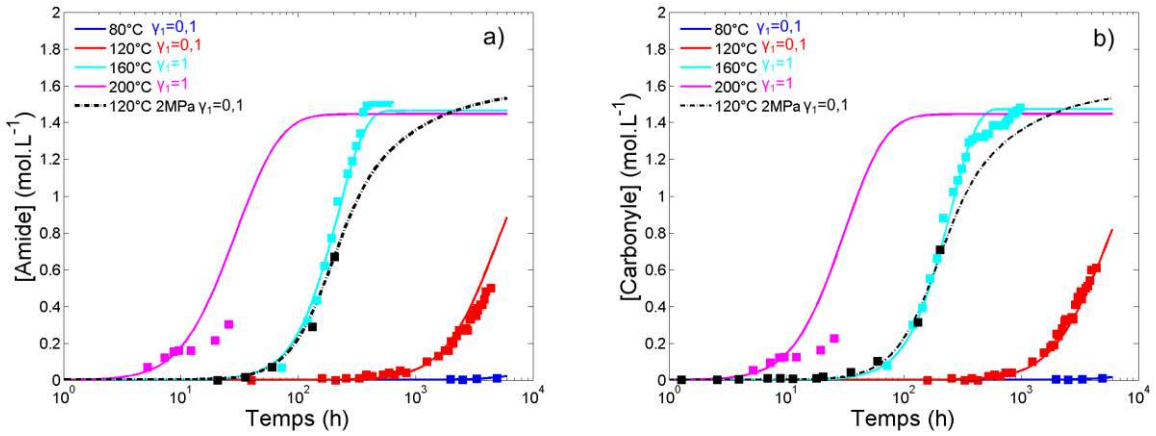


Figure 4:31: Comparaison des modélisations et des données expérimentales à 80°C, 120°C, 160°C, 200°C pour DGEBA-DDS a) amides b) carbonyles.

En dessous de 120°C, la faible mobilité des chaînes semblent privilégier les phénomènes de recombinaison des radicaux dans la cage ($\gamma_1 = 0{,}1$). A plus hautes températures, les courbes ne peuvent pas être simulées en se basant sur valeur de γ_1. La mobilité des chaînes amène à un rendement $\gamma_1 = 1$, c'est-à-dire que tous les radicaux diffusent hors de la cage et mènent à la formation de nouveaux radicaux. A 200°C, la simulation n'est pas satisfaisante aux temps longs. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette température les pertes de masse ne peuvent pas être négligées, et conduisent à sous-estimer la concentration réelle en produits d'oxydation.

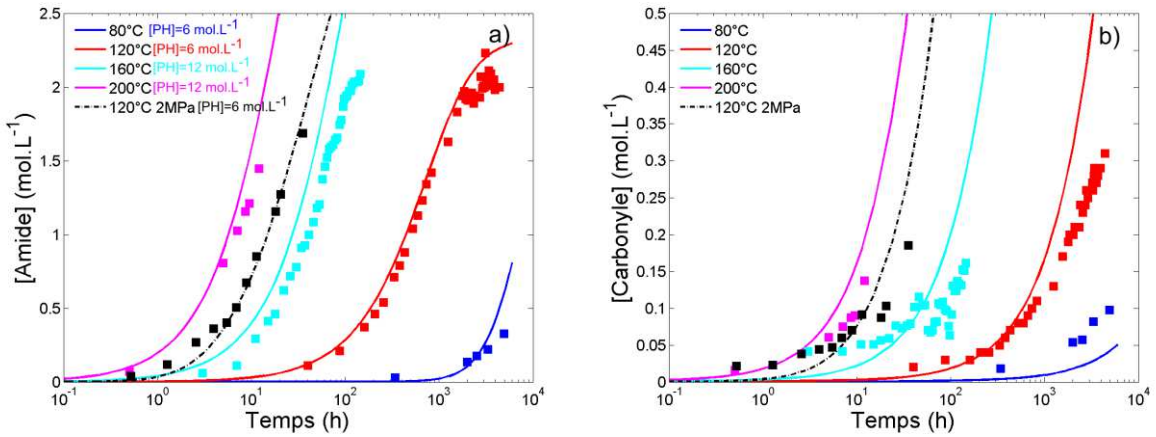


Figure 4:32: Comparaison entre les modélisations et les données expérimentales à 80°C, 120°C, 160°C, et 200°C pour TGMDA-DDS a) amides b) carbonyles.

A haute température (>120°C) la simulation de la courbe des amides n'est pas satisfaisante car elle sous-estime significativement les concentrations expérimentales obtenues. Pour répondre à ce problème, la valeur du $[PH]_0$ a été changé en prenant en compte les CH_2 en position α des nœuds de réticulation. L'ajustement de ce paramètre à hautes températures permet des simulations correctes. Néanmoins, nous pouvons observer un léger écart à 160°C. A cette température, il est possible que

tous les CH_2 en position α des azotes ne réagissent pas avec le même jeu de constantes, et que l'effet protecteur de la DDS soit encore légèrement présent. Par conséquent, il semble nécessaire d'utiliser un modèle de co-oxydation qui puisse prendre en considération les jeux de constantes propre aux CH_2 en α position de l'azote de la DDS et de la TGMDA.

Les énergies d'activations pour les différentes constantes de vitesses sont listées dans le Tableau 4.10 :

Tableau 4.10 : Energies d'activation pour les constantes de vitesses en $kJ.mol^{-1}$ de k_1, k_3, et k_6 pour les amides (a) et les carbonyles (c).

	Amorçage		Propagation		Terminaison	
	E_{1a}	E_{1c}	E_{3a}	E_{3c}	E_{6a}	E_{6c}
TGMDA/DDS	152	100	67	88	44	90
DGEBA/DDS	79	79	67	68	15	15

Pour une réaction unimoléculaire, l'énergie d'activation est en général comprise suivants les auteurs entre 100 et 150 $kJ.mol^{-1}$, ce qui est le cas pour le réseau TGMDA-DDS. Dans le cas de DGEBA-DDS, les énergies d'activation E_1 semblent plus faibles. Ce résultat reste à expliquer en analysant plus finement la stabilité des $POOH$.

Les valeurs obtenues par modélisation de l'énergie d'activation E_6 sont analogues à celles calculées par la relation :

$$E_{ox} = 2E_{3n} - E_{6n} \qquad \text{Équation 4.10}$$

Avec E_{ox} l'énergie d'activation du processus expérimentalement obtenue grâce aux courbes cinétiques de formation des amides et des carbonyles (voir Chapitre 3).

3.6 Modélisation de l'oxydation contrôlée par la diffusion

Nous avons vu dans le Chapitre 3 que l'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène au sein des assemblages collés, menant à la formation d'une couche oxydée brunâtre. L'épaisseur (TOL) dépend à la fois de la vitesse d'oxydation (r_{ox}), du coefficient de diffusion (D_{O_2}) de l'oxygène et de sa concentration à l'équilibre $[O_2]$.

Le coefficient de diffusion du système DGEBA-DDS à 23°C a été estimé à $2{,}6 \times 10^{-9}\ cm^2.s^{-1}$ avec une énergie d'activation de $E_D = 24\ kJ.mol^{-1}$.

La modélisation de l'oxydation en profondeur se fait par la résolution de l'équation suivante :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2[P_n°][O_2] + k_6[P_nOO°]^2 + D_{O_2}\frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2}$$

Les autres équations du système restant inchangés. Celui-ci est résolu avec les conditions aux limites suivantes :

- $t_0, \forall_z : [O_2] = [O_2]_s$ donné par la loi de Henry
- $\forall_z, z = 0 : [O_2] = [O_2]_s$ donné par la loi de Henry

En employant les constantes du Tableau 4.9 pour le réseau DGEBA-DDS nous avons :

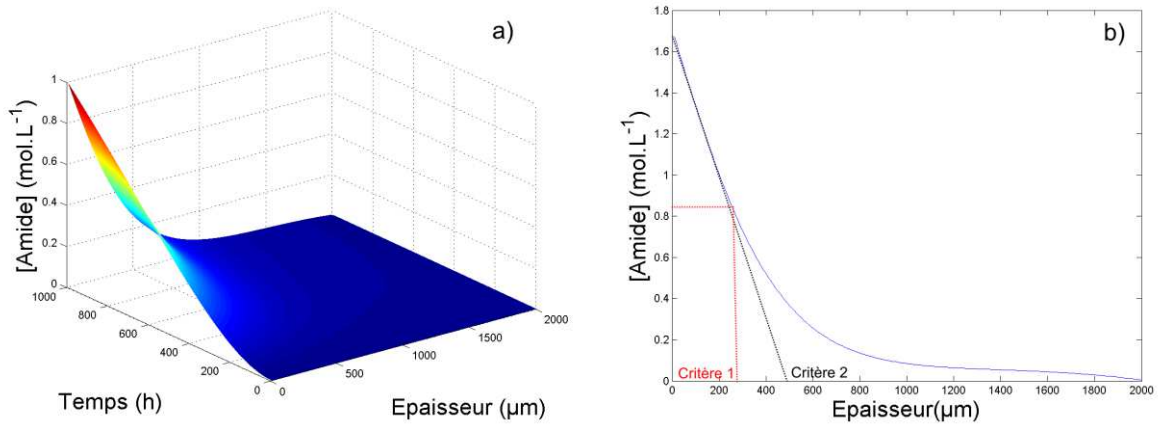


Figure 4:33: Modélisation de la concentration en amides en fonction du temps et de l'épaisseur pour le réseau DGEBA-DDS et exemple du profil de la couche oxydée après 1000 h à 120°C.

La modélisation nous permet donc d'évaluer la concentration en produits d'oxydation en fonction du temps d'exposition et de l'épaisseur. Les résultats indiquent que l'épaisseur de la couche oxydée (critère 1) maximale à 120°C pour DGEBA-DDS est de 300 µm (Figure 4:33) si on considère comme critère $CO = \frac{CO_{max}}{2}$ du même ordre de grandeur ou 500 µm si l'on « tangente » le profil d'oxydation (critère 2).

Les valeurs expérimentales basées sur des observations microscopiques sont du même ordre de grandeur ($\sim 400 - 450\ \mu m$). On peut préciser que

- La zone brunie observée en microscopie correspond à une zone où les produits d'oxydation sont en concentration très élevée (donc sans doute inférieure à la valeur de 1000 µm déduite de la Figure 4:32).

- Dans l'adhésif industriel, la présence de TGMDA/DDS va au moins augmenter la vitesse de consommation de l'oxygène (r_{ox}). Mis à part le cas (peu probable) où D_{O_2} augmentent encore plus, la présence de TGMDA devrait donc diminuer l'épaisseur de la couche oxydée.
- Enfin, des résultats récents semblent montrer que la perméabilité de l'oxygène diminue avec le taux d'oxydation.

Les simulations de la Figure 4:32 permettent donc d'espérer qu'à moyen terme, le modèle puisse être utilisé de manière conservative pour prédire les gradients d'oxydation.

3.7 Conclusions sur la modélisation et limites

Le modèle standard d'oxydation en boucle fermée nous a permis de simuler les cinétiques d'oxydation des réseaux TGMDA-DDS et DGEBA-DDS. Dans chacun des cas, seuls les principaux sites d'oxydation menant à la formation des amides et des carbonyles ont été considérés.

Les constantes de vitesse identifiées présentent des ordres de grandeur cohérents avec la litterature. L'ensemble permet une simulation correcte de l'oxydation aux différentes températures d'exposition (80°C, 120°C, 160°C, et 200°C) sous air ainsi que sous excès d'oxygène (2 MPa). Néanmoins, l'extrapolation des cinétiques d'oxydation à l'aide de la loi d'Arrhenius doit être réalisée avec prudence car les mécanismes d'oxydation peuvent différer selon la température d'exposition. Ainsi, pour le réseau DGEBA-DDS, nous avons vu qu'à faible température ($< 120°C$) les réactions de recombinaison des radicaux sont majoritaires, ce qui n'est plus le cas à plus haute température. De la même manière, le CH_2 en position α des nœuds de réticulation s'oxyde peu en comparaison du CH_2 en position $\alpha - N$ de TGMDA jusqu'à 120°C, mais modifie amplement la cinétique d'oxydation à plus haute température.

Toutefois, nous avons bien mis en évidence que l'oxydation des réseaux époxy-amine impliquent plusieurs sites. Par conséquent l'interaction des radicaux de nature différente doit être pris en compte, ce qui fait l'objet de la prochaine partie.

4 Vers un modèle de co-oxydation

Le but du modèle de co-oxydation est de prendre en considération les réactions de couplage qui peuvent intervenir entre les radicaux de nature différente. Ici, nous allons appliquer ce modèle au réseau DGEBA-DDS dont les deux principaux sites sont les CH_2 en position α des nœuds de réticulation (P_2H) et les CH_2 en position α des éthers (P_1H).

4.1.1 Proposition du schéma mécanistique et équations différentielles associées

Le schéma mécanistique précédemment décrit a été modifié afin d'y intégrer les réactions de couplage et est présenté ci-dessous :

(Iu)	$P_2OOH \rightarrow 2 \times \gamma_1 \times P_2^{\circ} + \gamma_{C=O} P_2C=O + H_2O + Amides$	k_{12u}
(Iu)	$P_1OOH \rightarrow 2 \times \gamma_1 \times P_1^{\circ} + \gamma_{C=O} P_1C=O + H_2O + Carbonyles$	k_{11u}
(II)	$P_2^{\circ} + O_2 \rightarrow P_2OO^{\circ}$	k_{22}
(II)	$P_1^{\circ} + O_2 \rightarrow P_1OO^{\circ}$	k_{21}
(III)	$P_2OO^{\circ} + P_2H \rightarrow P_2OOH + P_2^{\circ}$	k_{322}
(III)	$P_1OO^{\circ} + P_1H \rightarrow P_1OOH + P_1^{\circ}$	k_{311}
(III)	$P_2OO^{\circ} + P_1H \rightarrow P_2OOH + P_1^{\circ}$	$\boldsymbol{k_{321}}$
(III)	$P_1OO^{\circ} + P_2H \rightarrow P_1OOH + P_2^{\circ}$	$\boldsymbol{k_{312}}$
(IV)	$P_2^{\circ} + P_2^{\circ} \rightarrow Produits\ inactif$	k_{422}
(IV)	$P_1^{\circ} + P_1^{\circ} \rightarrow Produits\ inactif$	k_{411}
(IV)	$P_2^{\circ} + P_1^{\circ} \rightarrow Produits\ inactif$	$\boldsymbol{k_{421}}$
(V)	$P_2^{\circ} + P_2OO^{\circ} \rightarrow Produits\ inactifs$	k_{522}
(V)	$P_1^{\circ} + P_1OO^{\circ} \rightarrow Produits\ inactifs$	k_{511}
(V)	$P_2^{\circ} + P_1OO^{\circ} \rightarrow Produits\ inactifs$	$\boldsymbol{k_{521}}$
(V)	$P_1^{\circ} + P_2OO^{\circ} \rightarrow Produits\ inactifs$	$\boldsymbol{k_{512}}$
(VI)	$P_2OO^{\circ} + P_2OO^{\circ} \rightarrow Amide + O_2$	k_{622}
(VI)	$P_1OO^{\circ} + P_1OO^{\circ} \rightarrow Carbonyles + O_2$	k_{611}
(VI)	$P_2OO^{\circ} + P_1OO^{\circ} \rightarrow Amides + Carbonyles + O_2$	$\boldsymbol{k_{621}}$

Les constantes de vitesse en gras sont associées aux réactions de couplage entre les radicaux dont l'origine diffère.

Les équations cinétiques décrivant l'évolution de la concentration des différentes espèces peuvent s'écrire :

$$\frac{d[P_2OOH]}{dt} = -k_{12u}[P_2OOH] + k_{322}[P_2OO^{\circ}][P_2H] + k_{321}[P_2OO^{\circ}][P_1H]$$

$$\frac{d[P_1OOH]}{dt} = -k_{11u}[P_1OOH] + k_{311}[P_1OO^{\circ}][P_1H] + k_{312}[P_1OO^{\circ}][P_2H]$$

$$\frac{d[P_2°]}{dt} = 2 \times \gamma_1 \times k_{12u}[P_2OOH] - k_{22}[P_2°][O_2] + k_{322}[P_2OO°][P_2H] + k_{312}[P_1OO°][P_2H] - 2k_{422}[P_2°] - k_{421}[P_2°][P_1°] - k_{522}[P_2°][P_2OO°] - k_{521}[P_2°][P_1OO°]$$

$$\frac{d[P_1°]}{dt} = 2 \times \gamma_1 \times k_{11u}[P_1OOH] - k_{21}[P_1°][O_2] + k_{311}[P_1OO°][P_2H] + k_{321}[P_2OO°][P_1H] - 2k_{411}[P_1°] - k_{421}[P_2°][P_1°] - k_{511}[P_1°][P_1OO°] - k_{512}[P_1°][P_2OO°]$$

$$\frac{d[P_2OO°]}{dt} = k_{22}[P_2°][O_2] - k_{322}[P_2OO°][P_2H] - k_{321}[P_2OO°][P_1H] - k_{522}[P_2OO°][P_2°] - k_{521}[P_2°][P_1OO°] - 2k_{622}[P_2OO°]^2 - k_{621}[P_2OO°][P_1OO°]$$

$$\frac{d[P_1OO°]}{dt} = k_{21}[P_1°][O_2] - k_{311}[P_1OO°][P_1H] + k_{312}[P_1OO°][P_2H] - k_{511}[P_1OO°][P_1°] - k_{512}[P_1°][P_2OO°] - 2k_{611}[P_1OO°]^2 - k_{621}[P_2OO°][P_1OO°]$$

La consommation des substrats P_2H et P_1H au cours de l'oxydation s'écrit :

$$\frac{d[P_2H]}{dt} = -k_{12}[P_2OOH] - k_{322}[P_2OO°][P_2H] - k_{312}[P_1OO°][P_2H]$$

$$\frac{d[P_1H]}{dt} = -k_{12}[P_2OOH] - k_{322}[P_2OO°][P_2H] - k_{312}[P_1OO°][P_2H]$$

La vitesse de formation des amides issue de l'ensemble des réactions I et VI s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{d[Amide]}{dt} = k_{12u}[P_2OOH] + k_{622}[P_2OO°]^2 + k_{621}[P_2OO°][P_1OO°]$$

$$\frac{d[Carbonyle]}{dt} = k_{11u}[P_1OOH] + k_{611}[P_1OO°]^2 + k_{621}[P_2OO°][P_1OO°]$$

Ce schéma mécanistique impose la résolution de dix-huit constantes de vitesse, ce qui représente un nombre élevé de paramètres ajustables et une limite potentielle à la validation du modèle de co-oxydation. Dans la section suivante, nous proposons une stratégie pour l'évaluation de ces constantes. Nous nous limiterons au cas de DGEBA-DDS, dans lequel un modèle à deux sites ($-OCH_2-$ et $>NCH_2$) semble permettre l'apparition des produits d'oxydation, à l'inverse de TGMDA-DDS où sans doute les trois sites participent.

4.1.2 Evaluation des constantes de vitesses couplées

Dans un premier temps, toutes les constantes de vitesse associées au site en position α des éthers et en position α des nœuds de réticulations sont les mêmes de celles déterminées dans le modèle d'oxydation simple. Par conséquent, les valeurs des constantes de vitesses $k_{12}, k_{11}, k_{22}, k_{21}, k_{322}, k_{311}, k_{422}, k_{411}, k_{522}, k_{511}, k_{622}, k_{611}$ sont déjà fixées. Il reste maintenant à déterminer les constantes de vitesse associées aux réactions de couplage entre les radicaux.

- Les réactions de couplage lors de l'étape de propagation

La réaction de propagation III dépend de l'énergie de dissociation $(C-H)$ du site d'oxydation considéré. Ici, les deux sites d'oxydation possibles sont les CH_2 en position α des nœuds de réticulation et des éthers. Par conséquent, on peut déduire que :

$$k_{322} = k_{312} = 0{,}536\ mol.L^{-1}.s^{-1}$$

$$k_{321} = k_{311} = 0{,}481\ mol.L^{-1}.s^{-1}$$

- Les réactions de couplage lors des étapes de terminaisons

Le modèle de co-oxydation fait apparaitre quatre nouvelles réactions de couplage lors des étapes de terminaisons. Dans une première approche, nous avons estimé que la valeur de ces constantes devait être égale ou proche des valeurs précédemment estimées dans le modèle simple. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les valeurs de k_4, k_5 et k_6 sont très proches pour TGMDA-DDS et DGEBA-DDS. Les valeurs des constantes retenues sont donc :

$$k_{422} = k_{411} = k_{421} = 9 \times 10^{10}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$$

$$k_{522} = k_{511} = k_{521} = k_{512} = 6 \times 10^{10}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$$

4.1.3 Comparaison avec le modèle cinétique simple

Les simulations obtenues sont comparés à celle du modèle simple dans la Figure 4:34 :

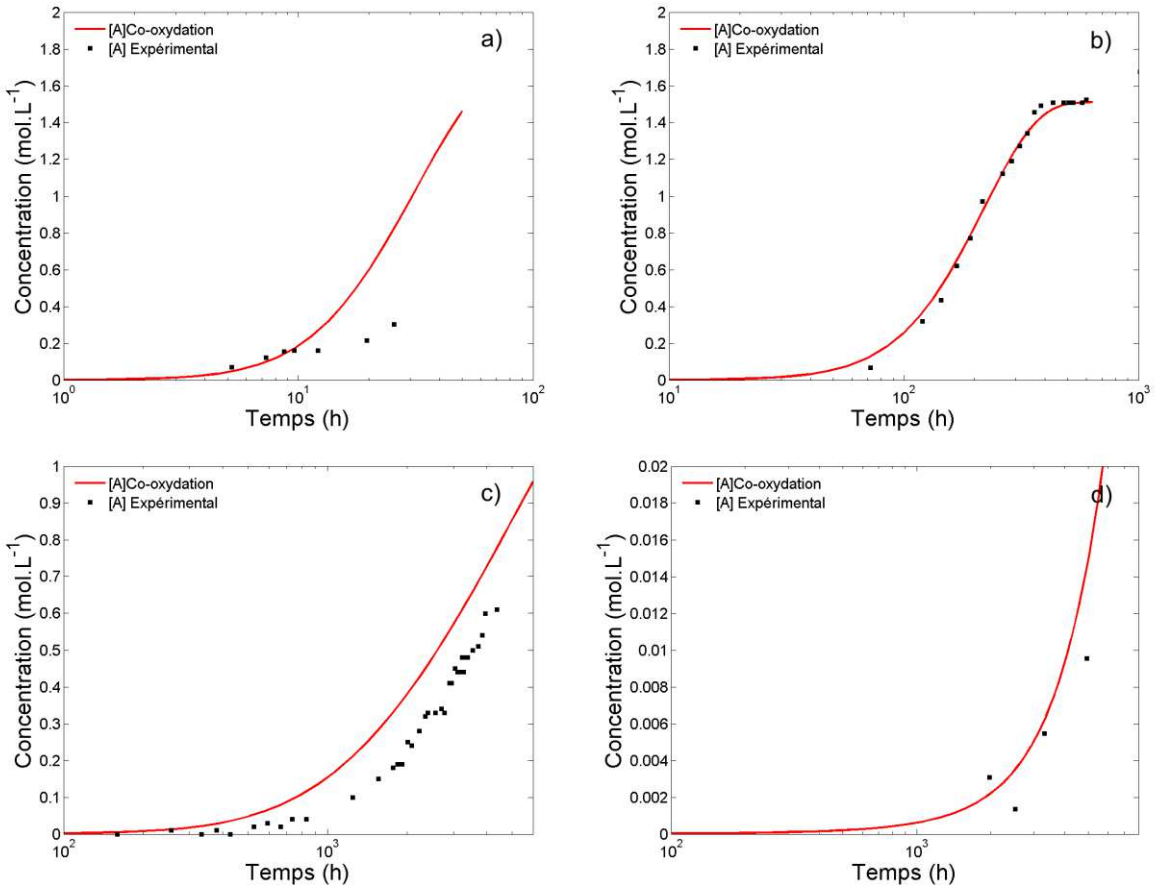


Figure 4:34: Comparaison entre les modélisations de co-oxydation et les données expérimentales pour les amides à 200°C (a), 160°C (b), 120°C (c) et 80°C (d).

Le modèle de co-oxydation permet une simulation satisfaisante des données pour toutes les températures étudiées.

4.1.4 Perspectives

Précédemment, nous avons vu que le modèle d'oxydation « simple » présente quelques limites pour simuler correctement la concentration en amides dans le réseau TGMDA-DDS, car leur formation dépend de deux sites distincts qui ne sont pas gouvernés par le même jeu de constantes. Ainsi, à des températures modérées ($\leq 120°C$) seuls les sites en position $\alpha - N$ de TGMDA (P_2H) interviennent dans les réactions d'oxydation, mais ils sont rejoints par les sites en position α-N des nœuds de réticulation (P_3H) à plus hautes températures. Afin de ne pas surestimer la durée de vie à hautes températures, il semble donc nécessaire d'utiliser un modèle de co-oxydation qui puisse prendre en compte les constantes de vitesse propre à chacun de ces sites, mais également les réactions de couplage qui peuvent intervenir entre les radicaux (de nature différente).

De plus, dans le cas de l'adhésif industriel, la formulation fait état d'un mélange de plusieurs monomères (TGMDA, DGEBA, DDS etc.), conduisant à des nombreuses possibilités de réactions de couplages qui devront être prises en compte dans un modèle de co-oxydation. Ajouter à cela, les effets de la stœchiométrie et du taux de réticulation qui accroissent d'autant plus la possibilité de nouvelles réactions, ce qui est discuté dans la partie suivante.

4.2 Vers l'adhésif industriel

4.2.1 Mélange d'époxys

Une des grandes complexités pour la modélisation de notre adhésif est la multitude des sites d'oxydation possible et le couplage qui peut exister entre chaque composant (mélange d'époxy, support en polyamide, additifs...).

La première étape a donc été de comprendre l'oxydation des deux réseaux majoritaires (TGMDA-DDS et DGEBA-DDS) présents dans l'adhésif industriel. Il a été montré qu'un modèle d'oxydation simple est insuffisant pour prédire correctement la formation d'amides et de carbonyles dans des réseaux présentant une multitude de site d'oxydation et dont la réactivité peut être influencée par l'environnement chimique. Afin de mieux comprendre les interactions possibles entre nos réseaux dans l'adhésif, une colle modèle a été élaborée dont les caractéristiques sont décrites dans le Chapitre 2. Nous pouvons voir que cette colle a un comportement similaire à celui de l'adhésif.

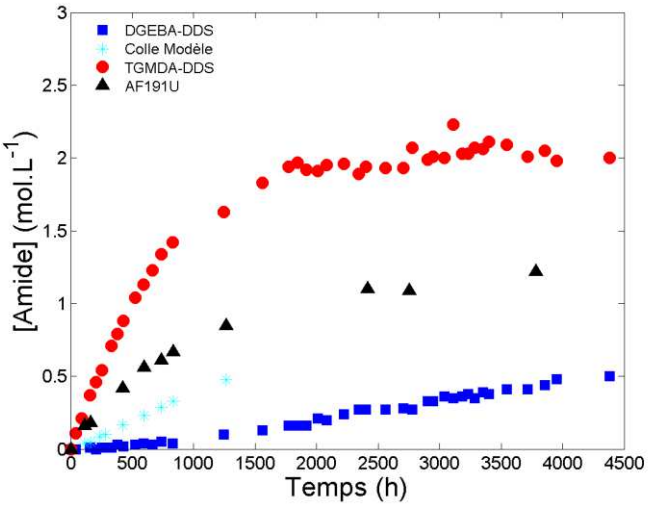


Figure 4:35 : Comparaison de la concentration en amide à 120°C pour TGMDA-DDS (●), DGEBA-DDS (■) et l'adhésif (▲) et la colle modèle (*).

La composition exacte de l'adhésif étant connu (Tableau 4.11), il est possible d'évaluer la pertinence des constantes cinétiques déterminées précédemment.

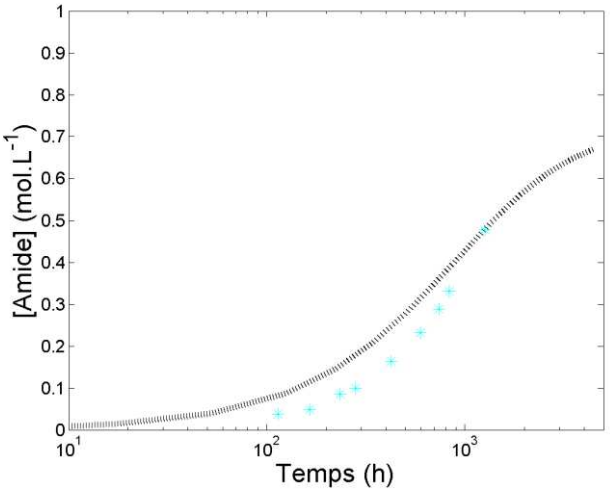


Figure 4:36 : Comparaison entre la modélisation et les données expérimentales à 120°C pour les amides de la colle modèle $[PH] = 1{,}6\ mol.L^{-1}$.

A 120°C, les sites en position α des nœuds de réticulation sont stables, ainsi la formation des amides doit être due en quasi-totalité par les sites en position α des azotes de TGMDA et TGMXDA. D'après nos calculs, la concentration de ces sites se situe donc entre 1,4 et 2,1 $mol.L^{-1}$ (Tableau 4.11).

Tableau 4.11 : Pourcentage massique des différents monomères de la colle modèle et calcul des $[PH]_{\alpha-NCH_2}$ correspondants.

	Pourcentage massique (%)	$[PH]_{\alpha-NCH_2}(mol.L^{-1})$
DGEBA	57,5	0
TGMDA	15	1,4
TGMXDA	6,5	0,7
DDS	20,6	0

En utilisant le jeu de constantes déterminées pour le réseau TGMDA-DDS et avec un $[PH] = 1{,}6\ mol.L^{-1}$, on obtient une modélisation satisfaisante de la formation des amides dans la colle modèle.

4.2.2 Influence de la stœchiométrie et du taux de réticulation

Les autres difficultés rencontrées pour la modélisation de la durée de vie des adhésifs industriels sont l'écart à la stœchiométrie et la sous-réticulation, or nos modélisations sont faites sur des réseaux modèles qui sont totalement réticulés et qui respecte la stœchiométrie. Dans cette partie, nous discutons de l'influence de ces paramètres sur la vitesse d'oxydation et de comment ils pourront par la suite être intégrer à la modélisation.

Influence du taux de réticulation

Nous avons vu précédemment que le taux de réticulation avait une influence significative sur la cinétique de dégradation. Le fait que les cinétiques d'oxydation n'augmentent pas avec l'introduction de cycles époxy non réagis à 120°C indique que la dégradation des méthylènes en position α des azotes est plus rapide que la dégradation des cycles époxy.

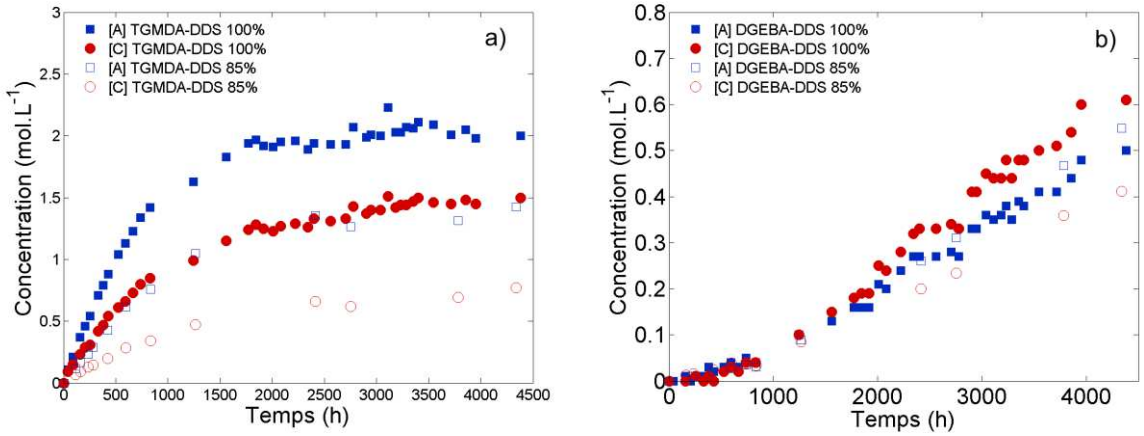


Figure 4:37 : Evolution de la formation de carbonyles [C] et amides [A] en fonction du taux de réticulation (85% et 100%) a) TGMDA-DDS b) DGEBA-DDS

Cependant, d'après les molécules modèles référencées par Denisov, l'énergie de dissociation des cycles époxy est assez faible ($E_D = 376\ kJ.mol^{-1}$). Bien que cette valeur ne soit qu'une indication, elle suggère que les cycles époxy peuvent facilement se transformer en dérivés carbonyles. Cependant, notons que les cycles époxy ne font pas partie du groupement hydroxypropyléther et donc ne devrait pas participer à la fragilisation du réseau, mais leur dégradation participe à la formation de nouveaux radicaux qui pourrait accélérer la dégradation du réseau à « haute température » ($> 120°C$).

Afin de mieux appréhender la dégradation de ces cycles époxy ($\lambda \approx 915\ cm^{-1}$), leur disparition a été suivie par FTIR à 120°C par l'intermédiaire des monomères DGEBA et TGMDA (Figure 4:38).

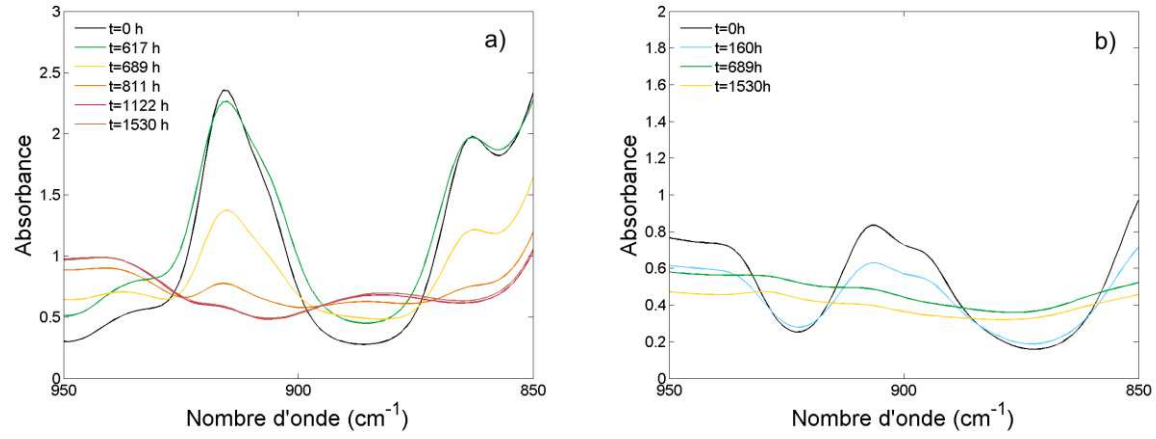


Figure 4:38 : Spectres FTIR des monomères à 120°C dans la gamme 950-850 cm^{-1} a) DGEBA b) TGMDA

La disparition des cycles époxy est beaucoup plus rapide pour le monomère TGMDA ($t{\sim}600\ h$) que DGEBA ($t{\sim}1200\ h$), ce qui suggère encore une fois que l'environnement chimique joue un rôle important dans l'évolution des sites d'oxydation. La forte instabilité du site en position α de l'azote de TGMDA mène à une formation rapide de radicaux qui peuvent réagir rapidement sur les cycles époxy, au contraire du monomère DGEBA qui lui est plus stable. Ce résultat conforte l'hypothèse qu'un modèle de co-oxydation est nécessaire pour appréhender les réactions de couplage entre les différents sites d'oxydation.

Influence de la stœchiométrie

En théorie la vitesse de formation des amides et des carbonyles devrait être maximale pour le taux stœchiométrique ($R = 1$), car l'oxydabilité des amines tertiaires est supérieure aux amines secondaires et primaire. Dans notre cas, nous avons étudié la vitesse de formation des amides et carbonyles à 120°C pour les réseaux avec 10% et 20% d'excès d'époxy notés respectivement 1.1 et 1.2.

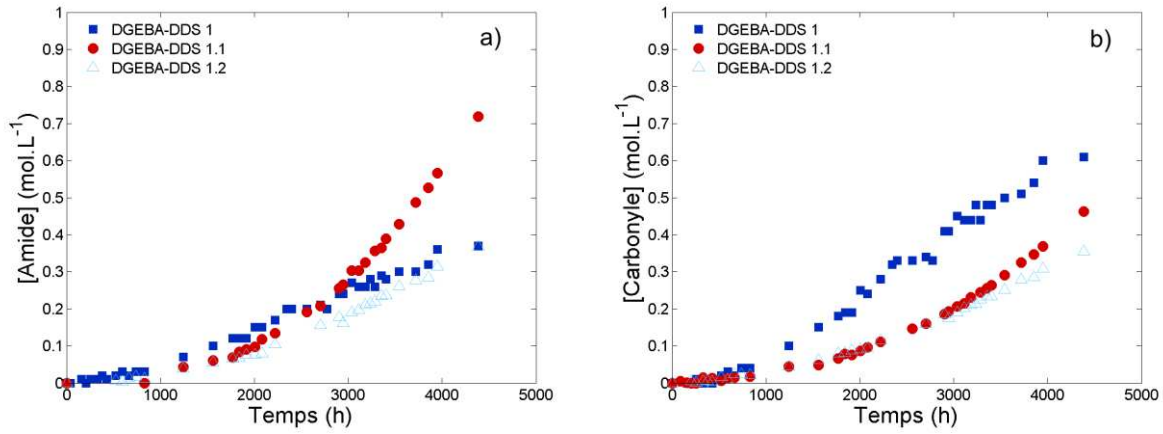


Figure 4:39: Influence de la stœchiométrie sur les cinétiques de formation de DGEBA-DDS a) Amides b) Carbonyles

Etonnamment, la vitesse de formation des amides semble dans un premier temps peu affectée par le rapport stœchiométrique. Cependant à des temps longs (> 3000 h), un excès de 10% d'époxy semble favorable à la formation des amides. Une explication peut être qu'un excès d'époxy permet de s'assurer que chaque amine a bien réagi et que la concentration en amines tertiaires serait plus importante que dans le réseau « stœchiométrique ». La formation de carbonyles est plus importante dans le réseau stœchiométrique suggérant que la cinétique de dégradation des sites en position α des éthers est bien plus rapide que celles des cycles époxy non réagis.

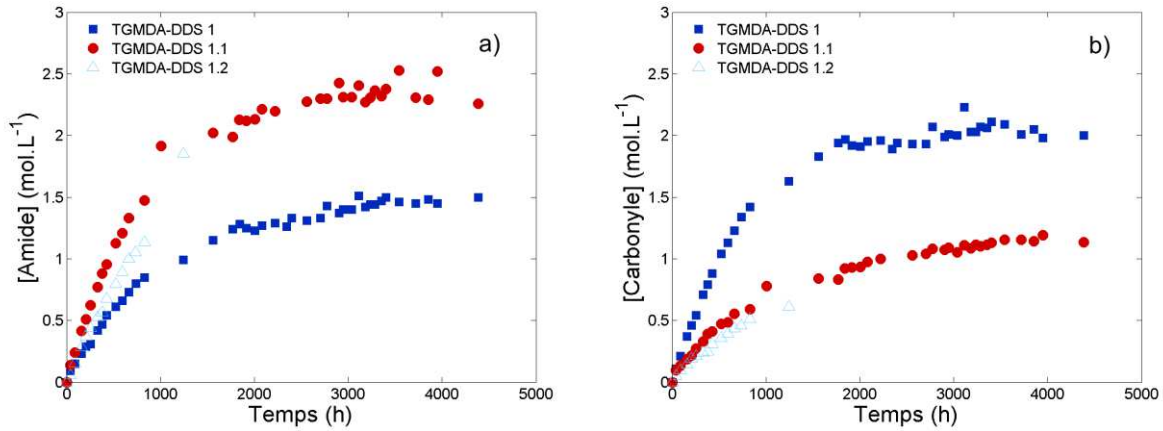


Figure 4:40: Influence de la stœchiométrie sur les vitesses de formation des a) Amides b) Carbonyles

Lors de la réticulation, les réactions entre les fonctions époxydes et amines ne peuvent toutes se faire à cause du manque de mobilité dans le réseau TGMDA-DDS qui est très rigide. Si tous les azotes n'ont pas réagi alors la concentration en amides secondaires augmentent. Cependant, la vitesse d'oxydation des amides secondaires est moins importante que celle des amines tertiaires, ce qui peut expliquer le fait qu'un excès d'époxydes dans le réseau entraine une cinétique de dégradation plus importante. Toutefois, il est difficile d'expliquer la plus faible concentration en dérivés carbonyles quand le réseau présente un excès d'époxyde. Une hypothèse pourrait être une modification du réseau par des réactions d'éthérification entre les cycles époxydes non réagis lors de la réticulation.

5 Conclusions

Dans ce chapitre, les cinétiques de dégradation des réseaux époxy/amine ont été simulées dans un premier temps par un modèle d'oxydation « simple » dans lequel :

- La formation des amides et des dérivés carbonyles a pu être considéré dans les différents réseaux.
- La détermination des constantes cinétiques liées au site $> N - CH_2$ de TGMDA et au site $-O - CH_2$ a pu être identifiée par l'étude de systèmes modèles tels que PKHJ et le monomère TGMDA.
- L'amorçage de chaque site est unimoléculaire.

Cependant, nous avons montré que le modèle d'oxydation simple présente quelques écueils. Dans un premier temps, les interactions entre les radicaux créés lors de l'oxydation des $CH_2 - N$ et des $CH_2 - O$ ne sont pas pris en compte. Or, dans le cas d'adhésif industriels, les réseaux sont souvent non-stœchiométriques et constitués d'un mélange d'époxys, multipliant les sources potentielles de

formation de radicaux. Par conséquent, négliger ces interactions pourrait mener à des erreurs de prédiction de la durée de vie. De plus, nous avons vu que la vitesse de formation des amides dans le réseau TGMDA-DDS dépend de l'environnement chimique des $CH_2 - N$ (notamment de la densité électronique présent au niveau des nœuds de réticulation). Il semble donc nécessaire de coupler ce schéma mécanistique avec des études de chimie quantique afin de déterminer l'effet de la densité électronique sur la valeur de k_3.

Références

[1] T. Devanne *et al.*, "Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part II: kinetic modelling," *Polymer*, vol. 46, no. 1, pp. 237–241, Jan. 2005.

[2] S. Terekhina, M. Mille, B. Fayolle, and X. Colin, "Oxidation induced changes in viscoelastic properties of a thermostable epoxy matrix," *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 55, no. 10, pp. 614–624, Oct. 2013.

[3] X. Buch and M. E. R. Shanahan, "Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 68, no. 3, pp. 403–411, May 2000.

[4] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, "Thermal-oxidation of epoxy/amine followed by glass transition temperature changes," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 138, pp. 82–90, Apr. 2017.

[5] H. M. Le Huy, V. Bellenger, J. Verdu, and M. Paris, "Thermal oxidation of anhydride cured epoxies—III. Effect on mechanical properties," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 41, no. 2, pp. 149–156, Jan. 1993.

[6] P. Musto, G. Ragosta, P. Russo, and L. Mascia, "Thermal-Oxidative Degradation of Epoxy and Epoxy-Bismaleimide Networks: Kinetics and Mechanism," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, no. 18, pp. 3445–3458, Dec. 2001.

[7] P. Musto, "Two-Dimensional FTIR Spectroscopy Studies on the Thermal-Oxidative Degradation of Epoxy and Epoxy−Bis(maleimide) Networks," *Macromolecules*, vol. 36, no. 9, pp. 3210–3221, May 2003.

[8] S. V. Levchik *et al.*, "Mechanistic study of thermal behaviour and combustion performance of epoxy resins. II. TGDDM/DDS system," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 48, no. 3, pp. 359–370, Jan. 1995.

[9] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, "Thermal oxidation of epoxies: Influence of diamine hardener," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 134, pp. 76–86, Dec. 2016.

[10] Y. Zahra, F. Djouani, B. Fayolle, M. Kuntz, and J. Verdu, "Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 2, pp. 380–387, Feb. 2014.

[11] C. Galant, B. Fayolle, M. Kuntz, and J. Verdu, "Thermal and radio-oxidation of epoxy coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, no. 4, pp. 322–329, Dec. 2010.

[12] J. L. Bolland and G. Gee, "Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, no. 0, pp. 236–243, Jan. 1946.

[13] B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, M. Ouahioune, and J.-L. Gardette, "Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, no. 5, pp. 575–584, Mar. 2005.

[14] B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, P.-O. Bussière, and J.-L. Gardette, "Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 2," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, no. 5, pp. 585–591, Mar. 2005.

[15] A. Rivaton, L. Moreau, and J.-L. Gardette, "Photo-oxidation of phenoxy resins at long and short wavelengths—II. Mechanisms of formation of photoproducts," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 58, no. 3, pp. 333–339, Dec. 1997.

[16] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, and J. L. Gardette, "Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane–polycarbonate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 75, no. 1, pp. 17–33, Jan. 2002.

[17] C. Damian, E. Espuche, and M. Escoubes, "Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy–amine networks," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 72, no. 3, pp. 447–458, Jun. 2001.

[18] B. Dao, J. Hodgkin, J. Krstina, J. Mardel, and W. Tian, "Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal aging in a low-temperature-cure epoxy composite," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 5, pp. 4291–4303, Dec. 2006.

[19] N. Longiéras, M. Sebban, P. Palmas, A. Rivaton, and J. L. Gardette, "Degradation of epoxy resins under high energy electron beam irradiation: Radio-oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 12, pp. 2190–2197, Dec. 2007.

[20] E. Ernault, "Thermo-oxydation de résines époxy/amine," phdthesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2016.

[21] E. T. Denisov and I. B. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. Taylor & Francis Group, 2005.

[22] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, "Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 108, pp. 123–132, Oct. 2014.

[23] S. Korcek, J. H. B. Chenier, J. A. Howard, and K. U. Ingold, "Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon–Hydrogen Bond Strengths," *100 Years of CSC in the Pages of CJC*, vol. 01, no. 01, pp. 2285–2297, Feb. 2011.

[24] V. Bellenger and J. Verdu, "Structure-photooxidative stability relationship of amine-crosslinked epoxies," *Polymer Photochemistry*, vol. 5, no. 1, pp. 295–311, Jan. 1984.

[25] V. J. Eichler and J. Mleziva, "Studium der Reaktivität von aromatischen Diaminen mit Epoxidharzen," *Angew. Makromol. Chem.*, vol. 19, no. 1, pp. 31–55, Sep. 1971.

[26] V. Bellenger, E. Fontaine, A. Fleishmann, J. Saporito, and J. Verdu, "Thermogravimetric study of amine cross-linked epoxies," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 9, no. 4, pp. 195–208, Jan. 1984.

[27] J. C. Paterson-Jones, "The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine-cured glycidyl ether-type epoxide resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 19, no. 6, pp. 1539–1547, Jun. 1975.

[28] J. Decelle, N. Huet, and V. Bellenger, "Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 81, no. 2, pp. 239–248, Jan. 2003.

[29] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, "About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, no. 1, pp. 67–74, Jan. 2003.

[30] E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu, and J. Rychlý, "Co-oxidation kinetic model for the thermal oxidation of polyethylene-unsaturated substrate systems," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 5, pp. 1081–1088, May 2013.

[31] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, and V. Prunier, "Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 7, pp. 1598–1605, Jul. 2006.

[32] M. Coquillat, J. Verdu, X. Colin, L. Audouin, and R. Nevière, "Thermal oxidation of polybutadiene. Part 2: Mechanistic and kinetic schemes for additive-free non-crosslinked polybutadiene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 7, pp. 1334–1342, Jul. 2007.

[33] M. Coquillat, J. Verdu, X. Colin, L. Audouin, and R. Nevière, "Thermal oxidation of polybutadiene. Part 3: Molar mass changes of additive-free non-crosslinked polybutadiene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 7, pp. 1343–1349, Jul. 2007.

[34] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, and X. Colin, "A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 296, pp. 48–65, Jan. 2015.

[35] L. Olivier, N. Q. Ho, J. C. Grandidier, and M. C. Lafarie-Frenot, "Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer: Correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 2, pp. 489–497, Feb. 2008.

[36] V. Bellenger, J. Decelle, and N. Huet, "Ageing of a carbon epoxy composite for aeronautic applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 36, no. 3, pp. 189–194, Apr. 2005.

[37] X. Colin, C. Marais, and J. Verdu, "Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, no. 3, pp. 545–553, Jan. 2002.

[38] E. Richaud, F. Farcas, P. Bartoloméo, B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, "Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 2, pp. 398–405, Feb. 2006.

[39] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, "Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation – Kinetic modeling," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 120, pp. 76–87, Oct. 2015.

[40] E. Richaud, "Durabilité des Géotextiles en Polypropylène," phdthesis, Arts et Métiers ParisTech, 2006.

[41] Y. Zahra, "Dégradation de réseaux époxy/amine en ambiance nucléaire," Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012.

[42] M. C. Celina and A. Quintana, "Oxygen diffusivity and permeation through polymers at elevated temperature," *Polymer*, Jul. 2018.

[43] E. Richaud, O. Okamba Diogo, B. Fayolle, J. Verdu, J. Guilment, and F. Fernagut, "Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 9, pp. 1929–1939, Sep. 2013.

Chapitre 5
Vers la modélisation du vieillissement humide au sein des assemblages collés

SOMMAIRE

Chapitre 5 Vers la modélisation du vieillissement humide au sein des assemblages collés 211

1 Introduction 213

2 Effet d'interface 214

3 Effet de formulation 218

3.1 Les systèmes binaires modèles 218

3.2 Les systèmes binaires non-stœchiométriques 221

3.1 Les systèmes binaires sous-réticulés 224

4 Effet de la thermo-oxydation 225

5 Conclusions 226

Références 227

1 Introduction

L'influence du vieillissement humide sur les propriétés mécaniques des assemblages collés a abondamment été étudiée dans la littérature[1]–[4]. Cependant, la difficulté de prédire leur durabilité en milieu humide et à des températures modérées reste encore aujourd'hui un frein majeur à leur utilisation. L'abattement des propriétés mécaniques par la pénétration de l'eau au sein de l'adhésif est dû à la fois à des modifications physiques (plastification) et quelquefois chimiques (hydrolyse) [5], mais également à des phénomènes de dégradation au niveau des interfaces métal/adhésifs[2], [4]. La modélisation du vieillissement humide dans les assemblages collés peut s'avérer complexe car de nombreux facteurs peuvent modifier les paramètres de transport de l'eau identifiés initialement dans les matrices. Ces principaux verrous sont illustrés dans la Figure 5:1 et détaillés dans le Tableau 5.1:

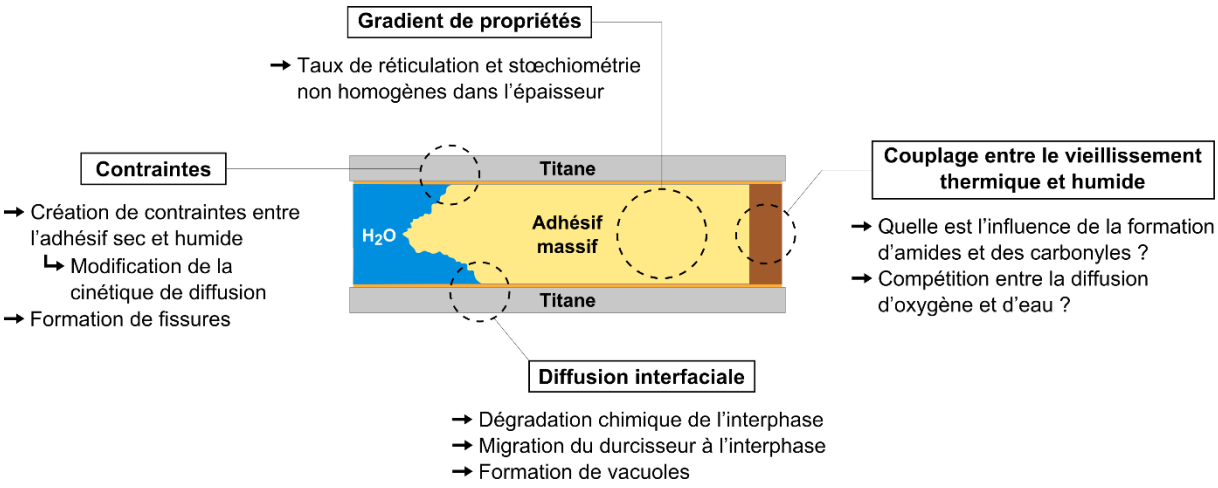


Figure 5:1:Principaux verrous de la modélisation du vieillissement humide au sein des assemblages collés.

Tableau 5.1 : Principaux verrous de la modélisation du vieillissement humide au sein des assemblages collés.

	Problématiques	Références
Gradient de propriétés	La nature chimique des interphases et leur épaisseur est très difficile à caractériser. Les amines sont susceptibles de former des complexes organométalliques avec les hydroxyles du Titane, créant des défauts de stœchiométrie. **Quelle est l'influence de la stœchiométrie sur les cinétiques de diffusion ?**	[6], [7]
Contraintes dans l'adhésif	L'absorption d'eau au sein de l'adhésif crée de nouvelles contraintes entre l'adhésif sec et humide. Les champs de contrainte exercés sont susceptibles d'accélérer la cinétique de diffusion et de favoriser la formation de fissures. **Quelle est l'influence des cyclages hygrothermiques sur les cinétiques de diffusion ?**	[8]–[10]

Couplage entre les vieillissements	Lors d'un vieillissement humide entre 40°C et 90°C des anomalies de sorptions ont été identifiées sur un réseau époxy/amine et ont été attribués à des changements structuraux provoqués par des réactions de thermo-oxydation. **Quelle peut être l'influence dans notre cas de la formation de produits d'oxydation sur la cinétique de diffusion ?**	[11]
Diffusion interfaciale	La diffusion interfaciale est très difficile à caractériser expérimentalement. Cependant ce phénomène doit être pris en compte car la diffusion au niveau des interphases peut être jusqu'à 100 fois supérieure que celle de l'adhésif massif. **Comment caractériser le coefficient de diffusion au sein des assemblages ?**	[12]–[15]

Dans cette partie, une modélisation par Abaqus® de la diffusion de l'eau au sein d'éprouvettes modifiées va être proposée à partir des paramètres déterminés dans le Chapitre 3 (coefficient de diffusion et solubilité). Cette modélisation nous permettra d'appréhender les phénomènes de diffusion au niveau de l'interphase Titane/Adhésif. Puis, nous étudierons les propriétés de transport de l'eau (modèle cinétique, coefficient de diffusion, solubilité) au sein des réseaux époxy/amine modèles aux moyens de la DVS et d'une étude gravimétrique. Dans la littérature, ces phénomènes sont généralement étudiés dans des réseaux « idéaux » (100% réticulés et stœchiométriques)[16]–[18]. Nous tentons ici de comprendre les conséquences d'une sous-réticulation, d'un écart stœchiométrie ainsi que d'un couplage avec la thermo-oxydation et comment ces facteurs peuvent influencer la diffusion de l'eau au sein des assemblages.

2 Effet d'interface

Dans le Chapitre 3, nous avons vu qu'à partir d'un certain temps d'exposition à l'humidité la rupture des assemblages devient de plus en plus adhésive. La rupture des liaisons entre les oxydes de titane et l'adhésif contribue à une perte irréversible des propriétés mécaniques de l'assemblage. Dans cette partie, nous nous intéressons donc à la prédiction de cette dégradation au niveau de l'interphase Titane/Adhésif. Deux hypothèses sont ici considérées :

- La diffusion de l'eau au niveau de l'interphase Titane/Adhésif se fait à la même vitesse que la diffusion de l'eau dans l'adhésif massif.
- La diffusion de l'eau au niveau de l'interphase est plus rapide que la diffusion de l'eau au niveau de l'interphase Titane/Adhésif.

Afin de répondre à ces interrogations, une stratégie de méthode inverse illustrée dans la Figure 5:2 a été mise en place par l'emploi du logiciel Abaqus®. Tous les échantillons utilisés dans cette partie ont été immergés dans l'eau à 70°C.

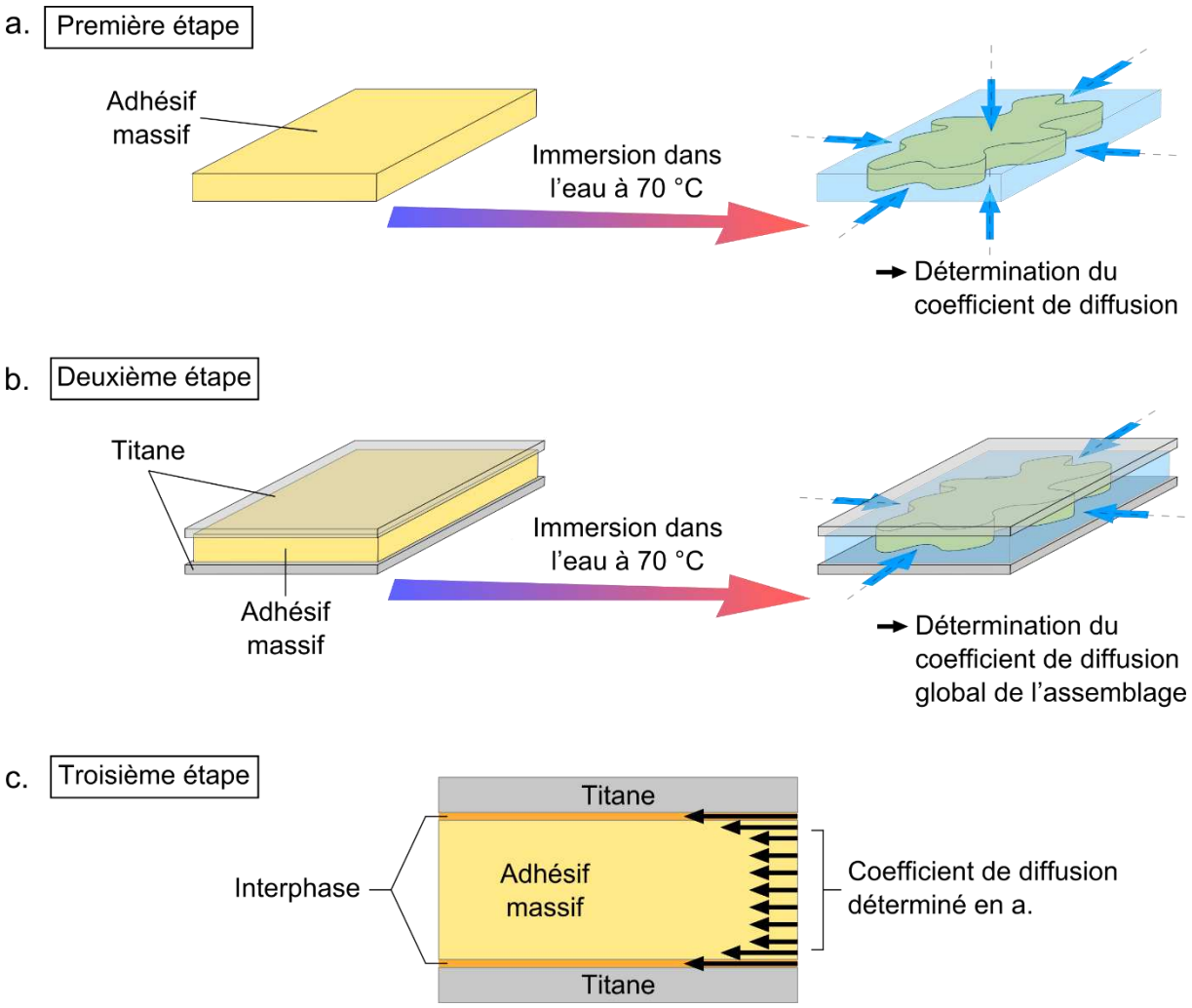


Figure 5:2 : Stratégie d'étude pour la détermination d'un coefficient de diffusion à l'interphase Titane/Adhésif.

Etape 1 : Modélisation de la diffusion de l'eau au sein de l'adhésif massif

Cette étape correspond à la détermination du modèle cinétique (Fick ou Langmuir) et des paramètres associés (coefficient de diffusion et quantité maximale absorbée). Ces derniers ont été identifiés dans le Chapitre 3 pour l'adhésif industriel ($D_{réel} = 2{,}07 \times 10^{-8}\ cm^2.s^{-1}$ et $M_\infty = 4{,}1\%$ à 70°C).

Tous les paramètres étant connus, la diffusion de l'eau au sein de l'adhésif massif a été modélisée avec la loi de Fick implémentée dans le logiciel Abaqus® (Figure 5:3). Cette première étape permet d'optimiser le maillage par élément finis afin d'être le plus représentatif de la courbe expérimentale. Notons que dans cette configuration, la pénétration de l'eau peut se faire par l'ensemble des surfaces. La concentration initiale de l'eau au sein de l'adhésif est considérée comme étant nulle.

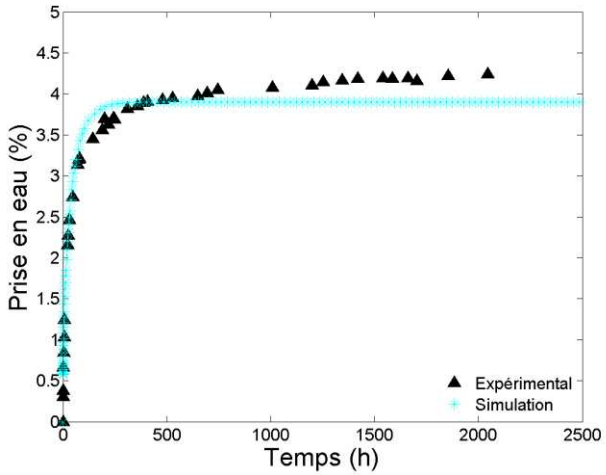


Figure 5:3: Courbe expérimentale et simulation de la courbe par Abaqus.

Une anomalie de sorption par rapport à la loi de Fick est observée aux temps longs car la prise en eau continue d'augmenter après 750 h. Dans un premier temps, cette déviation est négligée et son origine possible est discutée dans l'annexe 2.

2ème étape : Modélisation de la diffusion de l'eau au sein des assemblages

La prise en eau d'un assemblage collé avec primaire a été étudiée dans les mêmes conditions que l'adhésif massif. Cependant, la masse d'eau accumulée au niveau des interphases est très faible comparée à la masse globale des assemblages collés. Par conséquent des assemblages « modifiés » par rapport à ceux étudiés dans le Chapitre 3 ont été employés. Pour rappel, les spécificités des assemblages sont : une importante épaisseur d'adhésif ($\sim 2\ mm$), une faible épaisseur des plaques de titane ($\sim 195\ \mu m$), ainsi qu'une large surface de recouvrement ($\sim 35 \times 30\ mm$). La cinétique globale d'absorption d'eau de ce dernier a été simulée par Abaqus® en prenant en compte les caractéristiques de l'adhésif massif déterminés dans la première étape, et la géométrie de l'assemblage (l'eau ne peut diffuser par les surfaces recouvertes de titane). Nous supposons ici que les plaques de titane ont une prise en masse négligeables par rapport à l'adhésif et l'interphase Titane/Adhésif. La comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe simulés par Abaqus® (Figure 5:4) suggère que la diffusion de l'eau au sein de l'assemblage est plus rapide que celle de l'adhésif massif.

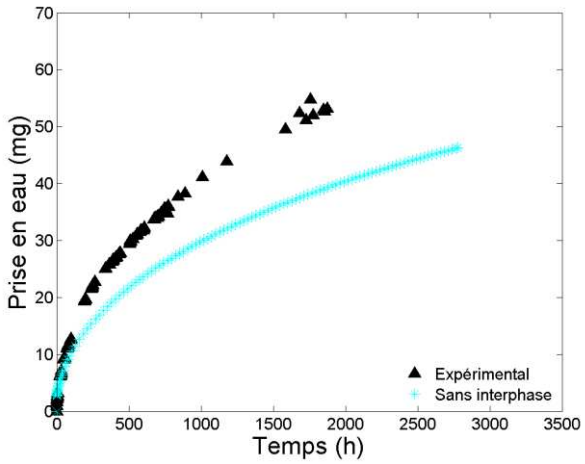


Figure 5:4: Simulation de la cinétique d'eau absorbée par l'assemblage en négligeant la diffusion interfaciale.

3ème étape : Modélisation des interphases Titane/Adhésif

La troisième étape correspond à la détermination d'un coefficient de diffusion au niveau de l'interphase Titane/Adhésif. Cette étape est délicate car l'épaisseur de cette interphase est difficilement quantifiable. Dans une première approximation, nous avons choisi une interphase de 10 µm qui correspond à peu près à la somme de la rugosité du titane généralement observée après les traitements de surface ($\sim 1\ \mu m$) et à l'épaisseur du primaire (~ 3 à $5\ \mu m$). La méthodologie proposée ici peut être adaptée quelque soit l'épaisseur et la nature de l'interface.

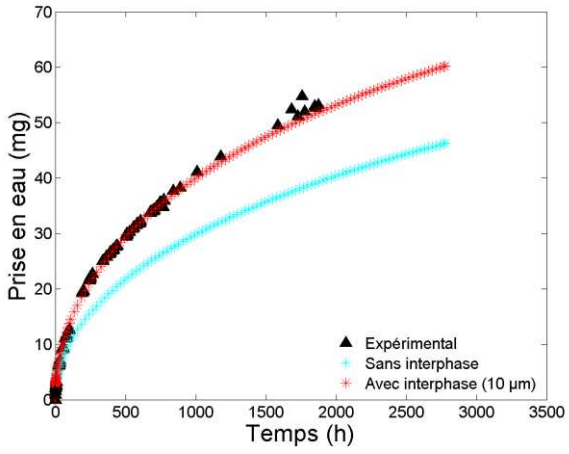


Figure 5:5: Simulation de la cinétique d'eau absorbée par l'assemblage avec une diffusion à l'interface 100 fois plus rapide.

D'après cette modélisation, la diffusion de l'eau au niveau de l'interphase est 100 plus rapide qu'au sein de l'adhésif. Différentes hypothèses permettent d'expliquer ce phénomène :

- Une plus grande hydrophilie : la cinétique de diffusion est plus rapide au niveau des interphases car des éléments hydrophiles (chélates) accélèreraient la diffusion d'eau.

- Des phénomènes de capillarité : la diffusion de l'eau au niveau de l'interface peut se définir par la formation d'une ligne triple « Titane/Adhésif sec/Adhésif humide ». La différence des tensions de surface favorise une accélération de la diffusion de l'eau.
- La dégradation des liaisons et formation de clusters : d'après Cognard[19], l'accumulation d'eau au niveau des interfaces créée de fortes pressions osmotiques, ce qui accélère les mécanismes d'endommagement. De plus, Popineau et Shanahan[2] constatent également que la dégradation chimique de l'interphase intervient lorsqu'une concentration critique en eau est atteinte.
- Un écart à la stœchiométrie qui peut modifier les lois cinétiques. Cette hypothèse va être discutée un peu plus loin lors de l'étude du transport de l'eau dans les réseaux non-stœchiométriques.

A ce stade, il est difficile de conclure sur le mécanisme prédominant de la dégradation des interphases. Toutefois, il semble important d'étudier les propriétés de transport de l'eau aux moyens de matériaux modèles afin de comprendre comment les effets de formulation ou de thermo-oxydation peuvent modifier la modélisation du vieillissement humide au sein des assemblages.

3 Effet de formulation

3.1 Les systèmes binaires modèles

La première étude gravimétrique réalisée concerne les réseaux binaires « idéaux », c'est-à-dire stœchiométriques et 100% réticulés sur une période de 2050 h. Les courbes de sorption de DGEBA-DDS, TGMDA-DDS et TGMXDA-DDS à 70°C sont présentés dans la Figure 5:6.

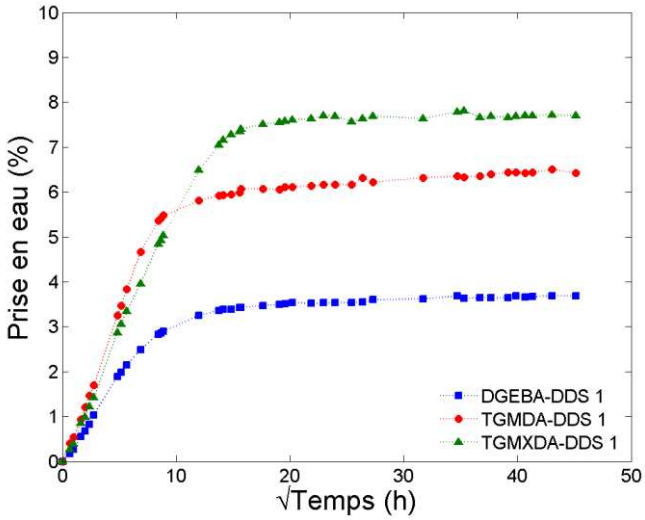


Figure 5:6: Courbes de sorptions des systèmes binaires modèles en immersion dans l'eau à 70°C.

Les valeurs des coefficients de diffusion et de la prise en eau à l'équilibre sont données dans le Tableau 5.2. Comme cela a déjà été présenté, la cinétique de diffusion est Fickienne et la méthode d'estimation des coefficients de diffusion est développée dans le Chapitre 3.

Tableau 5.2 : Solubilités et coefficients de diffusion de l'eau à 70°C dans les systèmes modèles, ainsi que la concentration théorique en groupement hydroxypropyléther associée à chaque réseau.

Systèmes	M_∞ (%)	$D_{réel}\ (cm^2.s^{-1})$	$[OH]_{thérorique}\ (mol.L^{-1})$
DGEBA-DDS	3,8	$2{,}04 \times 10^{-8}$	$2{,}2 \times 10^{-3}$
TGMDA-DDS	6,4	$6{,}12 \times 10^{-9}$	$4{,}7 \times 10^{-3}$
TGMXDA-DDS (*)	7,9	$6{,}42 \times 10^{-9}$	$5{,}5 \times 10^{-3}$

(*) Les résultats donnés ici pour le réseau TGMXDA-DDS sont discutés avec précaution car le réseau final présente des irrégularités (voir Chapitre 2).

La solubilité

D'après le Tableau 5.2, on remarque que la quantité d'eau absorbée à l'équilibre pour les trois systèmes modèles varie de 3,8% pour DGEBA-DDS à 6,4% et 7,9% pour les réseaux TGMDA-DDS et TGMXDA-DDS respectivement.

Une des explications possibles à ces différences est la fraction de volume libre présente dans chaque réseau. En effet, plus cette fraction est élevée plus la prise en eau à l'équilibre serait importante[16]. Cependant, les analyses PALS effectués par Li et al[18] sur les réseaux DGEBA-DDS et TGMDA-DDS montrent que la fraction de volume libre est de 1,98% pour DGEBA-DDS et 1,17% pour TGMDA-DDS. En suivant cette logique, la quantité d'eau à l'équilibre devrait être légèrement plus importante pour le réseau DGEBA-DDS, ce qui n'est pas le cas. Par conséquent, les différences de fraction du volume libre ne semblent pas pouvoir expliquer les phénomènes observés.

La deuxième approche concerne la polarité du réseau et la capacité des molécules d'eau à interagir avec les groupements hydrophiles des chaînes polymères par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes[20], [21]. Dans le cas de nos réseaux, les groupements les plus polaires correspondent aux groupements sulfones (présents dans la DDS) et hydroxyles (formés lors de la réticulation). D'après Tcharkhtchi et al[22], la quantité maximale d'eau absorbée augmente de façon pseudo-parabolique avec la concentration en groupements hydroxyles. La concentration théorique de ces derniers a alors été calculée pour nos réseaux modèles (Tableau 5.2). On constate également ici que plus la concentration en hydroxyle est importante, plus la prise en masse d'eau est conséquente. Ces résultats soutiennent l'idée que l'hydrophilie des réseaux est le paramètre prédominant dans notre cas.

Cinétique de diffusion

On remarque que la cinétique de diffusion de l'eau dans les réseaux TGMXDA-DDS et TGMDA-DDS est environ 3 fois plus lente que celle de DGEBA-DDS. Merdas et al[23] ont remarqué que la diffusivité est une fonction décroissante de la concentration en l'eau à l'équilibre, c'est-à-dire que plus l'hydrophilie du réseau est élevée plus la diffusion de l'eau est lente. Ils ont proposé un mécanisme de diffusion qui permet de lier directement la cinétique de diffusion de l'eau et la concentration en sites polaires présents. Les trois étapes du mécanisme sont décrites ci-dessous :

$$(I) \qquad [P_1 \dots H_2O] \rightarrow P_1 + H_2O$$

$$(II) \qquad H_2O \rightarrow migration\ vers\ P_2$$

$$(III) \qquad P_2 + H_2O \rightarrow [P_1 \dots H_2O]$$

La diffusion de l'eau serait pilotée par l'interaction des molécules d'eau avec les groupements polaires du polymère, cette dernière s'effectue par « saut » des molécules d'eau d'un site polaire à un autre. L'étape (I) se rapporte à la dissociation du complexe réalisé entre une molécule d'eau avec un ou des site(s) polaire(s). Lors de la deuxième étape, cette molécule d'eau peut diffuser à travers les chaînes du polymère avant de reformer un nouveau complexe par liaison(s) hydrogène(s) avec un ou plusieurs nouveaux sites.

L'étape limitante ici est la dissociation des complexes polymère-eau. Par conséquent le nombre de sites polaires présent et leur proximité est un facteur décisif dans la cinétique de diffusion. En effet, la stabilité des complexes eau-polymère augmente fortement lorsque la proximité des sites hydrophiles est proche car les molécules d'eau sont retenues par de multiple liaisons hydrogènes. La libération de ces molécules demande donc une énergie plus importante et retarde leur diffusion au sein du réseau[24].

Cette théorie permet d'expliquer pourquoi la cinétique de diffusion de l'eau est deux plus rapide dans DGEBA-DDS que dans les deux autres systèmes. Néanmoins, en suivant cette logique, la diffusion de l'eau devrait être plus rapide dans le réseau TGMDA-DDS comparée à celle de TGMXDA-DDS, mais l'existence de possibles irrégularités structurales (voir Chapitre 2) peut expliquer cet écart.

En conclusion, les paramètres de diffusion dans les réseaux époxy/amine « idéaux » semblent être principalement gouvernés par la polarité du réseau, mais qu'en est-il pour les réseaux non-stœchiométriques qui pourraient représenter l'interface ?

3.2 Les systèmes binaires non-stœchiométriques

Les courbes de sorptions des réseaux DGEBA-DDS et TGMDA-DDS avec un excès d'époxy de 10% et 20% (notés 1.1 et 1.2 respectivement) sont illustrées dans la Figure 5:7.

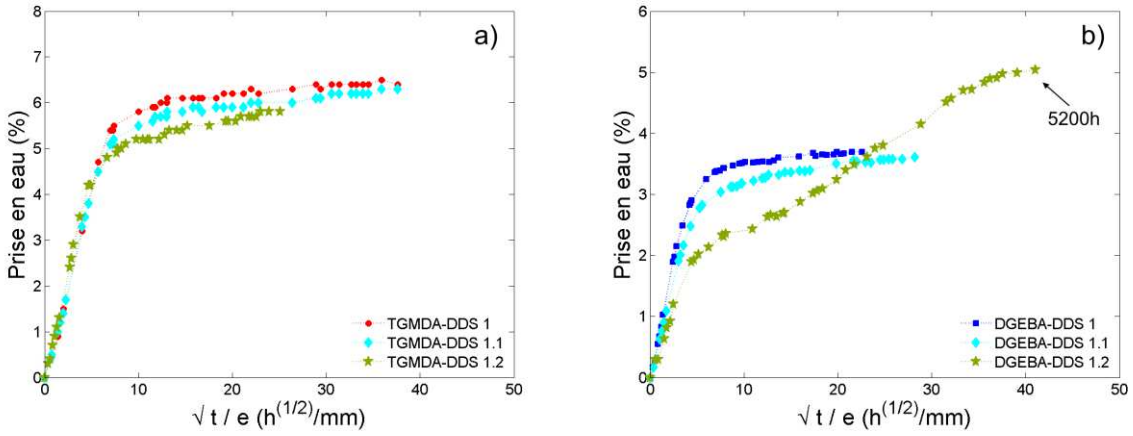


Figure 5:7: Courbes de sorptions des réseaux DGEBA-DDS et TGMDA-DDS stœchiométriques et non-stœchiométriques à 70°C en immersion dans l'eau.

Les coefficients de diffusion ont été calculés à partir de la loi de Fick pour tous les réseaux (Tableau 5.3). Cependant, notons que le réseau DGEBA-DDS 1.2 ne correspond pas aux critères de cette loi, par conséquent en première approximation le coefficient de diffusion a été calculé à partir de la première partie de la courbe qui elle peut s'apparenter à un comportement Fickien avant la deuxième reprise en eau.

Tableau 5.3 : Solubilités et coefficients de diffusion de l'eau à 70°C dans les systèmes modèles DGEBA-DDS et TGMDA-DDS en fonction de la stœchiométrie (stœchiométrique (1), 10% d'excès d'époxy (1.1), 20% d'excès d'époxy (1.2)

Systèmes	M_∞ (%)			Coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$)		
	1.0	1.1	1.2	1.0	1.1	1.2
DGEBA-DDS	3,7	3,9	5,6	$2{,}0 \times 10^{-8}$	$1{,}6 \times 10^{-8}$	$8{,}2 \times 10^{-9}$
TGMDA-DDS	6,4	6,3	5,8	$6{,}1 \times 10^{-9}$	$6{,}6 \times 10^{-9}$	$1{,}0 \times 10^{-8}$

Lorsque la concentration en fonction époxydes non réagies augmente la quantité d'eau maximale diminue et la diffusivité augmente pour le réseau TGMDA-DDS. Un comportement contraire est observé pour DGEBA-DDS, la cinétique de diffusion diminue et la quantité d'eau augmente. De plus, un comportement de type Langmuir est évident pour le réseau DGEBA-DDS 1.2, visible par une deuxième phase d'absorption en eau. Plusieurs mécanismes possibles peuvent expliquer ce comportement dont :

- Une possible hydrolyse des cycles époxydes, qui en se transformant en diols, ce qui augmente l'hydrophilie du système et favorise une reprise en eau, comme déjà été constaté par plusieurs auteurs[22], [25], [26].
- Le modèle cinétique de ce réseau est de type Langmuir, avec la présence d'eau liée mais également d'eau libre dont l'accumulation peut entrainer la formation de clusters.

Afin de vérifier la première hypothèse, un film fin de DGEBA-DDS 1.2 a été suivie par FTIR lors de son immersion dans l'eau pendant 4400h (Figure 5:8). L'évolution des cycles époxydes peut être suivie par le pic qui se situe à 915 cm^{-1}. Une très faible évolution de ce dernier est observée après 4400 h, de ce fait cette hypothèse ne semble pas être valable pour expliquer la reprise brutale en eau de l'échantillon épais après seulement 150 h d'immersion.

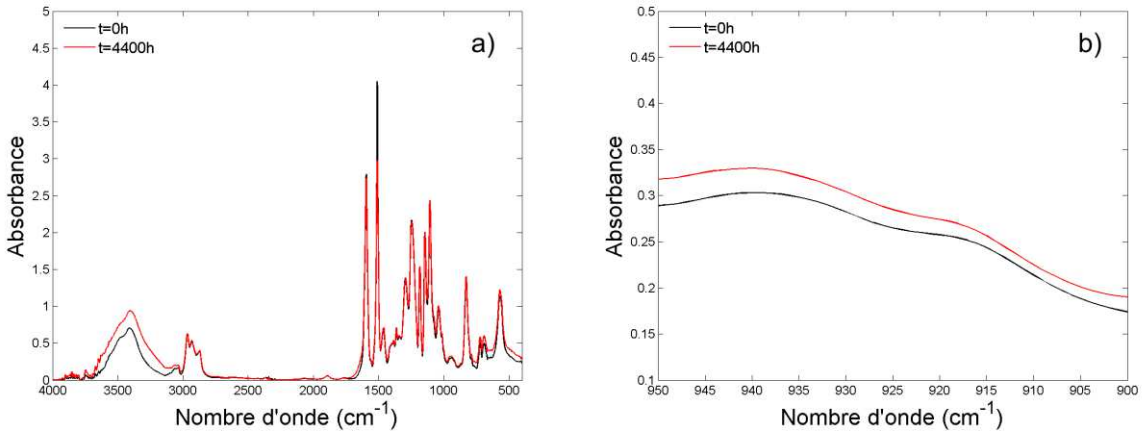


Figure 5:8: Spectres FTIR de DGEBA-DDS 1.2 avant et après 4400 h en immersion dans l'eau à 70°C a) dans la gamme 4000-400 cm^{-1} b) 950-900 cm^{-1}.

Les valeurs obtenues pour DGEBA-DDS 1.2 par le modèle de Fick ont été comparées au modèle de Langmuir (Tableau 5.4). Dans ce modèle, la présence d'eau sous forme liée (de concentration N) et sous forme libre (de concentration n) est considérée. Les molécules d'eau diffusent au sein du polymère avec un coefficient D indépendant de la concentration. Elles ont une probabilité γ par unité de temps (en s^{-1}) de se lier à un site, et respectivement une probabilité β de devenir de nouveau mobiles. La masse en eau dans un réseau à l'instant t, est alors décrite par l'équation suivante :

$$m_t = m_\infty \left\{ \frac{\beta}{\beta+\gamma} e^{-\gamma t} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{-\kappa(2l+1)^2}}{(2l+1)^2} \right] + \frac{\beta}{\gamma+\beta} \left(e^{-\beta t} - e^{-\gamma t} \right) + \left(1 - e^{-\beta t} \right) \right\} \quad \text{Équation 5.1}$$

La méthodologie proposée par Joliff et al[27] a été utilisée afin de déterminer les coefficients β, γ et κ à partir des courbes expérimentales.

Tableau 5.4 : Identification des paramètres de diffusion à partir des modèles de Fick et de Langmuir.

Paramètres	Modèle de Fick	Modèle de Langmuir
Coefficient de diffusion $(cm^2.s^{-1})$	$8{,}2 \times 10^{-9}$	$1{,}72 \times 10^{-8}$
M_∞ (%)	5,6	5,6
$\beta\ (s^{-1})$	/	$4{,}9 \times 10^{-6}$
$\gamma\ (s^{-1})$	/	$6{,}7 \times 10^{-6}$

La présence de clusters a été étudiée par des analyses DVS sur les différents réseaux non stœchiométriques (Figure 5:9).

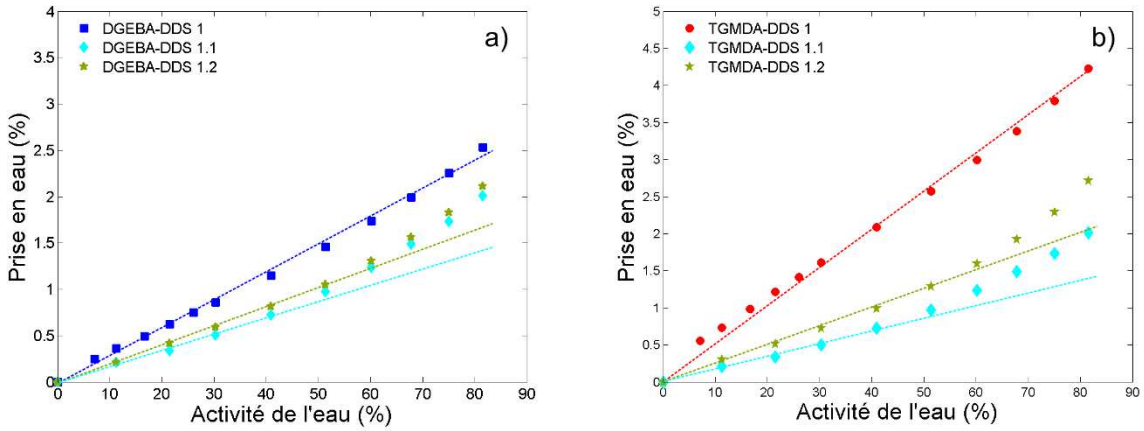


Figure 5:9: Evolution de la quantité d'eau à l'équilibre à 70°C en fonction de l'activité de l'eau et de la stœchiométrie pour les systèmes modèles a) DGEBA-DDS et b) TGMDA-DDS.

Dans le domaine des fortes activités de l'eau ($RH > 50\%$), une déviation positive de l'isotherme de sorption est associée à la formation de clusters (c'est-à-dire à des agrégats de molécules d'eau)[28], [29]. Aux forts taux d'humidité, les molécules d'eau ont une affinité plus forte pour elles-mêmes que pour les sites polaires du polymère, et forment alors un réseau coopératif par liaisons hydrogènes. Pour créer des liaisons hydrogènes multiples, les sites polaires du polymère doivent être à la fois en forte concentration mais aussi suffisamment proches les uns des autres[22].

La présence de ces agrégats d'eau est quantifiée par le modèle de Zimm-Lundberg :

$$f_{ZL} = -(\theta_2) \times \left(\frac{\delta(a/\theta_1)}{\delta a} \right) - 1 \qquad \text{Équation 5.2}$$

Où θ_2 et θ_1 sont respectivement la fraction volumique du polymère et de l'eau absorbée, a est l'activité de l'eau. Si la valeur de $f_{ZL} > -1$ alors la formation de cluster a lieu. La taille moyenne des clusters est définie avec la relation $l = 1 + \theta_1 \times f_{ZL}$.

Les résultats ne montrent pas l'existence de cluster dans nos réseaux.

3.1 Les systèmes binaires sous-réticulés

L'influence du taux de réticulation a été étudiée sur la colle modèle (mélange de TGMDA-TGMXDA-DGEBA et DDS) par DVS et gravimétrie avec un taux de réticulation de 85% et 100%.

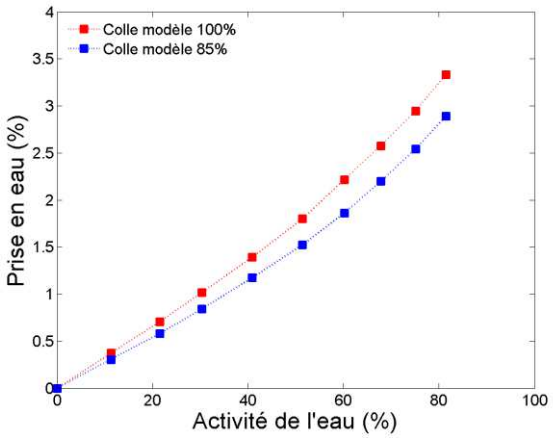


Figure 5:10: Evolution de la quantité d'eau à l'équilibre à 70°C en fonction de l'activité de l'eau pour la colle modèle réticulée à 100% (■) et 85% (■).

Les analyses DVS montrent que la quantité d'eau absorbée est 1,2 fois plus importante lorsque le réseau est totalement réticulé que quand il est à 85% quelle que soit l'activité de l'eau. La principale explication à ce phénomène est la modification de la concentration en sites polaires. L'hydrophilie du réseau augmente car le nombre de groupements hydroxyles s'accroit avec le taux de réticulation. Ce résultat est cohérent avec le fait que les cycles époxydes non réagis sont moins polaires que les groupements hydroxyles. La sous-réticulation de l'adhésif (93%) peut donc être considérée comme un avantage car la quantité d'eau absorbée est plus faible, cependant l'écart observé entre les deux réseaux reste faible.

Les coefficients de diffusion ont été calculés à partir des courbes de sorption obtenues sur les échantillons épais de la colle modèle réticulé aux deux taux de réticulation à 25°C, 50°C et 70°C.

Tableau 5.5 : Coefficients de diffusion de la colle modèle pour les deux taux de réticulation étudiés à 25, 50 et 70°C.

	$D_{85\%}\ (cm^2.s^{-1})$	$D_{100\%}\ (cm^2.s^{-1})$
25°C	$1{,}5 \times 10^{-9}$	$1{,}3 \times 10^{-9}$
50°C	$5{,}3 \times 10^{-9}$	$4{,}9 \times 10^{-9}$
70°C	$7{,}9 \times 10^{-9}$	$7{,}4 \times 10^{-9}$

Les résultats semblent montrer une faible diminution du coefficient de diffusion avec l'augmentation du taux de réticulation, ce qui semble en accord avec les travaux de Damian et al[30]. Cependant, les écarts restent ici aussi très faibles. Quoi qu'il en soit, le fait que le coefficient de diffusion augmente

quand le degré de conversion diminue semble cohérent avec la diminution de la solubilité et de la concentration en groupe polaires.

4 Effet de la thermo-oxydation

Dans cette dernière partie, nous nous intéressons aux conséquences de la thermo-oxydation sur le vieillissement humide. L'objectif ici est de déterminer si les changements structuraux (formation d'amides et de carbonyles) observés lors du vieillissement thermique impactent significativement les propriétés de transport de l'eau. Pour cela, des films d'environ (100 µm d'épaisseur) de DGEBA-DDS, TGMDA-DDS et d'adhésif ont d'abord été vieillis à 160°C sous air. Les prélèvements ont été effectués à différents temps afin d'obtenir une concentration moyenne autour de 0,5 et 1,0 $mol.L^{-1}$ en amide. Cette valeur a été choisie afin d'obtenir une concentration en produits d'oxydation importante tout en modérant les pertes de masse et les éventuelles fissurations qui arrivent à des degrés d'oxydation plus élevés.

Les prises en eau en fonction du taux d'humidité à 70 °C des réseaux avant et après vieillissement thermique sont représentées sur la Figure 5:11.

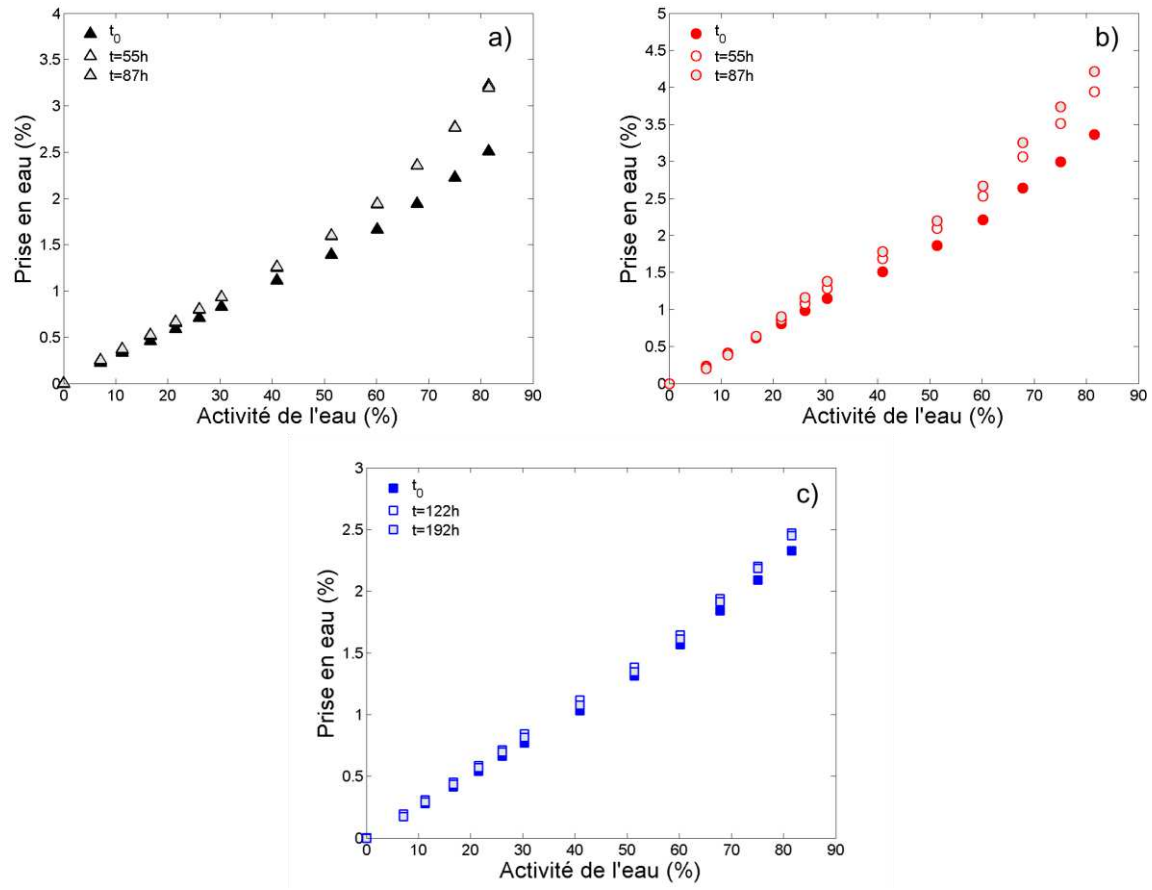


Figure 5:11: Evolution de la quantité d'eau à l'équilibre à 70°C en fonction de l'activité de l'eau et du taux d'oxydation pour a) l'adhésif b) TGMDA-DDS et b) DGEBA-DDS.

Après le vieillissement thermique, une augmentation de la concentration d'eau à l'équilibre est observée notamment à des forts d'eau d'humidité (>70%) pour les réseaux TGMDA-DDS et l'adhésif. La différence pour le système DGEBA-DDS est beaucoup moins marquée.

Ces résultats militent en faveur de la théorie selon laquelle la quantité d'eau absorbée dépend de la concentration en sites polaires. La formation de nouveaux groupements polaires amides et carbonyles augmente l'hydrophilie des réseaux et favorise la formation de nouvelles interactions par liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau.

Pour le réseau DGEBA-DDS, la quantité d'eau absorbée après vieillissement thermique augmente linéairement avec l'activité de l'eau. Nous pouvons déduire que le comportement du réseau continu de suivre un comportement de type Henry, ce qui n'est pas le cas de TGMDA-DDS et de l'adhésif après oxydation. En effet, la quantité d'eau absorbée augmente linéairement en fonction de l'activité de l'eau jusqu'à environ 50%, avant de dévier positivement à plus forte humidité. La formation des produits d'oxydation favoriserait donc la formation de clusters. Cependant, l'absence de ces agrégats d'eau dans DGEBA-DDS suppose que leur formation est dépendante de la proximité de ces produits d'oxydation.

5 Conclusions

L'objectif final est la modélisation de la cinétique de diffusion de l'eau au sein des aubes Fan au cours de leur cycle de vie afin de prédire à terme leur tenue mécanique. La modélisation par Abaqus de la cinétique de diffusion au sein des assemblages met en évidence le rôle des interfaces Titane/Adhésif, où la pénétration de l'eau semble être beaucoup plus rapide qu'au sein de l'adhésif massif. Cette diffusion exacerbée de l'eau au niveau des interphases peut rapidement conduire à une dégradation irréversible des propriétés mécaniques de l'assemblage, ce qui est discutée en Annexe 1.

L'étude des réseaux époxy/amine par gravimétrie et DVS a mis en évidence que la quantité d'eau absorbée et la cinétique de diffusion sont principalement pilotées par la polarité du réseau, c'est-à-dire les interactions par liaisons hydrogènes entre les sites polaires du polymère et les molécules d'eau. Plus la cinétique de diffusion est importante, plus la concentration en sites hydrophiles est faible. Les écarts à la stœchiométrie et du taux de réticulation ont une influence modérée sur le coefficient de diffusion et la quantité d'eau maximale absorbée, cependant ils pourraient favoriser la formation de clusters. Un fort excès d'époxy peut conduire à un changement du modèle de diffusion de Fick vers Langmuir, ce qui ne semble pas lié à l'hydrolyse des cycles époxydes non réagis. Les relations entre la diffusion de l'eau dans les polymères et leur structure chimique sont donc encore loin d'être totalement élucidées. De plus, le couplage entre le vieillissement humide et le vieillissement thermique discuté dans l'annexe 2 reste encore une question ouverte.

Références

[1] N. V. Datla, M. Papini, J. Ulicny, B. Carlson, and J. K. Spelt, "The effects of test temperature and humidity on the mixed-mode fatigue behavior of a toughened adhesive aluminum joint," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 78, no. 6, pp. 1125–1139, Apr. 2011.

[2] S. Popineau and M. E. R. Shanahan, "Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, no. 5, pp. 363–370, Aug. 2006.

[3] R. Leger, A. Roy, and J. C. Grandidier, "A study of the impact of humid aging on the strength of industrial adhesive joints," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 44, pp. 66–77, Jul. 2013.

[4] J. M. Kropka, D. B. Adolf, S. Spangler, K. Austin, and R. S. Chambers, "Mechanisms of degradation in adhesive joint strength: Glassy polymer thermoset bond in a humid environment," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 63, pp. 14–25, Dec. 2015.

[5] B. De'Nève and M. E. R. Shanahan, "Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra," *Polymer*, vol. 34, no. 24, pp. 5099–5105, Dec. 1993.

[6] A. A. Roche, J. Bouchet, and S. Bentadjine, "Formation of epoxy-diamine/metal interphases," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 22, no. 6, pp. 431–441, Jan. 2002.

[7] M. Aufray and A. André Roche, "Epoxy–amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 27, no. 5, pp. 387–393, Jul. 2007.

[8] A. Toscano, G. Pitarresi, M. Scafidi, M. Di Filippo, G. Spadaro, and S. Alessi, "Water diffusion and swelling stresses in highly crosslinked epoxy matrices," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 133, pp. 255–263, Nov. 2016.

[9] M. C. Lee and N. A. Peppas, "Water transport in graphite/epoxy composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 47, no. 8, pp. 1349–1359, Feb. 1993.

[10] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, "Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing," *Polymer*, vol. 39, no. 14, pp. 3253–3260, Jun. 1998.

[11] A. Simar, M. Gigliotti, J. C. Grandidier, and I. Ammar-Khodja, "Evidence of thermo-oxidation phenomena occurring during hygrothermal aging of thermosetting resins for RTM composite applications," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 66, pp. 175–182, Nov. 2014.

[12] K. Wapner, M. Stratmann, and G. Grundmeier, "In situ infrared spectroscopic and scanning Kelvin probe measurements of water and ion transport at polymer/metal interfaces," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 16, pp. 3303–3315, Apr. 2006.

[13] M. M. A. Wahab, I. A. Ashcroft, A. D. Crocombe, and S. J. Shaw, "Diffusion of Moisture in Adhesively Bonded Joints," *The Journal of Adhesion*, vol. 77, no. 1, pp. 43–80, Sep. 2001.

[14] C. D. M. Liljedahl, A. D. Crocombe, F. E. Gauntlett, M. S. Rihawy, and A. S. Clough, "Characterising moisture ingress in adhesively bonded joints using nuclear reaction analysis," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, no. 4, pp. 356–360, Jun. 2009.

[15] M. P. Zanni-Deffarges and M. E. R. Shanahan, "Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 15, no. 3, pp. 137–142, Jul. 1995.

[16] M. Jackson, M. Kaushik, S. Nazarenko, S. Ward, R. Maskell, and J. Wiggins, "Effect of free volume hole-size on fluid ingress of glassy epoxy networks," *Polymer*, vol. 52, no. 20, pp. 4528–4535, Sep. 2011.

[17] K. Frank *et al.*, “Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends,” *Polymer*, vol. 54, no. 1, pp. 403–410, Jan. 2013.

[18] L. Li, Y. Yu, Q. Wu, G. Zhan, and S. Li, “Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins,” *Corrosion Science*, vol. 12, no. 51, pp. 3000–3006, 2009.

[19] J. Cognard, *Science et technologie du collage*. PPUR presses polytechniques, 2000.

[20] S. Cotugno, D. Larobina, G. Mensitieri, P. Musto, and G. Ragosta, “A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers: the case of water–epoxy system,” *Polymer*, vol. 42, no. 15, pp. 6431–6438, Jul. 2001.

[21] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M. E. R. Shanahan, “Free/bound water absorption in an epoxy adhesive,” *Polymer*, vol. 46, no. 24, pp. 10733–10740, Nov. 2005.

[22] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, and J. Verdu, “Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks,” *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5777–5785, Jul. 2000.

[23] I. Merdas, F. Thominette, A. Tcharkhtchi, and J. Verdu, “Factors governing water absorption by composite matrices,” *Composites Science and Technology*, vol. 62, no. 4, pp. 487–492, Mar. 2002.

[24] J. Zhou and J. P. Lucas, “Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy,” *Polymer*, vol. 40, no. 20, pp. 5505–5512, Sep. 1999.

[25] J. El Yagoubi, G. Lubineau, F. Roger, and J. Verdu, “A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-cured epoxy resin,” *Polymer*, vol. 53, no. 24, pp. 5582–5595, Nov. 2012.

[26] F. X. Perrin, M. H. Nguyen, and J. L. Vernet, “Water transport in epoxy–aliphatic amine networks – Influence of curing cycles,” *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 5, pp. 1524–1534, May 2009.

[27] Y. Joliff, L. Belec, and J. F. Chailan, “Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area: Experimental, analytical and numerical approach,” *Composite Structures*, vol. 97, pp. 296–303, Mar. 2013.

[28] P. Y. Le Gac, G. Roux, P. Davies, B. Fayolle, and J. Verdu, “Water clustering in polychloroprene,” *Polymer*, vol. 55, no. 12, pp. 2861–2866, Jun. 2014.

[29] M. Broudin *et al.*, “Water diffusivity in PA66: Experimental characterization and modeling based on free volume theory,” *European Polymer Journal*, vol. 67, pp. 326–334, Jun. 2015.

[30] C. Damian, M. Escoubes, and E. Espuche, “Gas and water transport properties of epoxy–amine networks: Influence of crosslink density,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 11, pp. 2058–2066, Jun. 2001.

Conclusion générale et perspectives

Le poids des structures aéronautiques a largement été réduit grâce à l'utilisation des collages structuraux. Un des meilleurs exemples est « l'aube fan », désormais constituée d'un substrat titane adhésivement lié à un substrat composite renforcé par des fibres de carbone. Ces structures sont soumises simultanément à des cycles de température pouvant aller de -55 à 120°C et à des environnements humides et secs. Les résines époxy sont à la base de la composition du composite et de l'adhésif, ces dernières sensibles à l'humidité et à la thermo-oxydation peuvent conduire à un affaissement des propriétés mécaniques. La prédiction de la durabilité de ces résines est donc un paramètre clé afin d'éviter toute rupture lors de l'usage de la pièce. La (vaste) littérature existant sur la durabilité permettait déjà de :

- disposer de tests mécaniques robustes permettant de tester les assemblages et de les discriminer par la résistance des interfaces, et les performances de traitements physico-chimiques destinés à la renforcer. Toutefois, il était difficile à partir de ces tests mécaniques de remonter à la chaîne causale de la fragilisation, en lien avec la dégradation de l'adhésif. De plus, les phénomènes de vieillissement purement thermique semblaient assez souvent négligés dans les travaux consultés.
- d'appréhender les phénomènes de diffusion de l'eau et leur conséquence essentiellement dans des systèmes modèles idéaux.
- de décrire la thermo-oxydation et ses conséquences, bien que la bonne compréhension des phénomènes se heurte à la grande variété des systèmes disponibles.

L'objectif de cette thèse visait à proposer une démarche de prédiction de la durée de vie basée sur une modélisation multi-échelle en prenant en compte la présence d'humidité et/ou d'oxygène dans la gamme de température - 55 à 120°C.

Dans un premier temps, nous avons identifié les dégradations les plus critiques des assemblages collés dans la gamme de température étudiée. A basse température (<70°C), la perte des propriétés mécaniques est essentiellement dominée par le vieillissement humide menant à la plastification de l'adhésif puis à la dégradation de l'interface Titane/Adhésif favorisant une rupture adhésive. A l'inverse, lors des pics de température (jusqu'à 120°C) le vieillissement thermique conduit à une fragilisation de l'adhésif due à la perte de la ténacité au sein de la couche oxydée avec une fissuration très nette en surface. Cette évolution de la ténacité peut être expliquée par la disparition progressive de la relaxation β qui semble être un critère de fragilisation commun à tous les réseaux époxy/amine. Toutefois, l'amorçage de fissures spécifique à l'oxydation semble être activée par différents mécanismes tels que la perte de masse ou la diminution de la T_g en fonction des réseaux étudiés et le seuil auquel une fissure pourrait propager « spontanément » vers le cœur reste à étudier.

Dans une seconde partie, un lien direct entre la disparition de la T_β et la consommation des groupements hydroxypropyléthers (commun à tous les époxys) a été établi, ce qui nous a amenés à identifier les mécanismes d'oxydation à l'échelle moléculaire sur ce groupement. L'oxydation des CH_2 en position α des azotes mène à la formation d'amides, ce qui est généralement observé dans la littérature. Cependant, l'encombrement stérique et l'environnement chimique autour des nœuds de réticulation peut considérablement modifier leur cinétique de dégradation, rendant la dégradation de ces groupements difficile à généraliser pour l'ensemble des réseaux époxy/amine. La prise en compte de ces effets devra par la suite être appréhendée à partir d'études de chimie quantique afin de déterminer les énergies d'activation de dissociation des $CH_2 - N <$ adéquates, ce qui est indispensable à l'établissement d'un modèle cinétique fiable. L'origine des dérivés carbonyles, quant à elle est plus ambigüe. Face à la difficulté inhérente à analyser des produits d'oxydation dans des réseaux, nous avons pris le parti d'étudier des molécules modèles telles que PKHJ ou le monomère DGEBA, ce qui nous a permis d'identifier les sites les plus prédisposés à l'oxydation entre les sites en position α des alcools, des éthers et des cycles époxydes importants dans le cas d'une non-stœchiométrie ou d'une sous-réticulation.

A partir des mécanismes identifiés, un schéma mécanistique « simple » a d'abord été réalisé pour les systèmes DGEBA-DDS et TGMDA-DDS. Les paramètres cinétiques ont été identifiés à partir des molécules modèles et permettent une simulation satisfaisante de la concentration des amides et des carbonyles obtenues à différentes températures (80°C et 120°C) et sous pression d'oxygène.

Dans un deuxième temps, un schéma mécanistique de « co-oxydation » a été développé pour le réseau DGEBA-DDS, prenant en compte les réactions de couplage possibles entre les différents produits de chaque site. Bien que nécessitant d'être complété et testé dans une plus vaste gamme de condition, les premiers résultats semblent prometteurs, et un tel schéma sera sans doute indispensable à terme pour la modélisation de réseaux plus complexes tels que les adhésifs industriels qui présentent une multitude de sites d'oxydation, afin de minimiser les erreurs de prédiction.

La dernière étude de cette thèse s'est focalisée sur la modélisation de la diffusion de l'eau au sein des assemblages. Afin de nous rapprocher des systèmes réels, les effets de formulation et d'oxydation sur les réseaux ont été étudiés afin de déterminer comment ces derniers peuvent être intégrés dans la modélisation du vieillissement humide des assemblages. Toutefois, la modélisation du couplage entre le vieillissement thermique et humide et la réversibilité des phénomènes restent encore aujourd'hui des questions ouvertes. Les résultats obtenus par le logiciel Abaqus® a mis en évidence une cinétique de diffusion exacerbée au niveau de l'interface Titane/Adhésif.

En conclusion, nous espérons que ce travail permettra aux ingénieurs de l'aéronautique d'intégrer à la démarche de prédiction de la durée de vie des assemblages collés, les aspects moléculaires de la dégradation des époxys, thématique de recherche académique qui reste largement ouverte pour aller des systèmes modèles simples vers les couples « matériaux-conditions de vieillissement » que l'on rencontre dans des secteurs industriels où la performance n'a pas de prix.

Annexe 1

Réversibilité de la diffusion de l'eau sur les assemblages collés

Une étude de réversibilité a été effectuée sur les éprouvettes de cisaillement simple avec primaire vieillies pendant 3000 h à 70°C et 85% d'humidité. A ce stade du vieillissement, seulement 2,5% de rupture interfaciale est observée, ce qui suppose que la dégradation des propriétés mécaniques dépend principalement de la plastification de l'adhésif. Après un séchage à 70°C dans une étuve ventilée, les tests de traction sont effectués sur les éprouvettes (dans les mêmes conditions que celles décrites dans le Chapitre 2). Les résultats sont illustrés dans la Figure A1:1 :

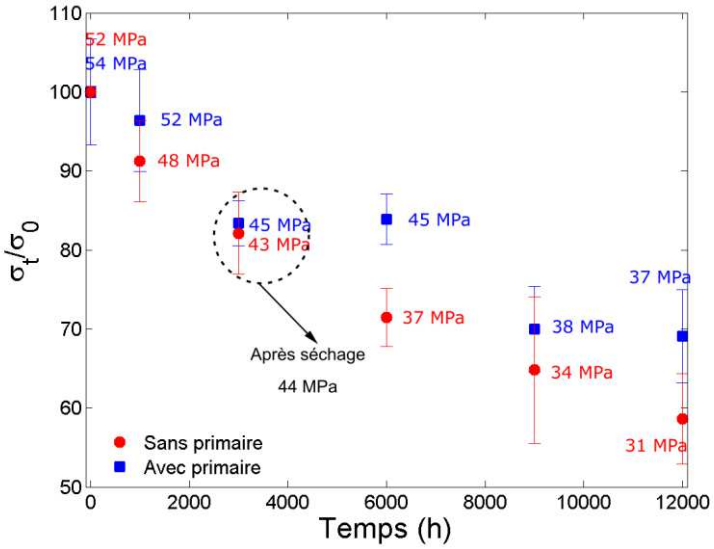


Figure A1:1: Contraintes à rupture des éprouvettes de cisaillement simples avec primaire vieillis à 70°C et 85% d'humidité relative.

La Figure A1:1 nous montre que ce vieillissement n'est pas réversible. Ce résultat est dans un premier temps surprenant car après 3000 h la proportion de rupture adhésive de ces assemblages est très faible comparée à celles sans primaire (~18%). Cela semble signifier que la diffusion des molécules d'eau est retardée par la présence du primaire mais que suffisamment de liaisons interfaciales ont été rompues pour amorcer la propagation des fissures au sein de l'adhésif.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, la réversibilité du vieillissement humide sur les réseaux TGMDA-DDS et DGEBA-DDS ainsi que l'adhésif a été étudié par des analyses DVS (Figure A1:2).

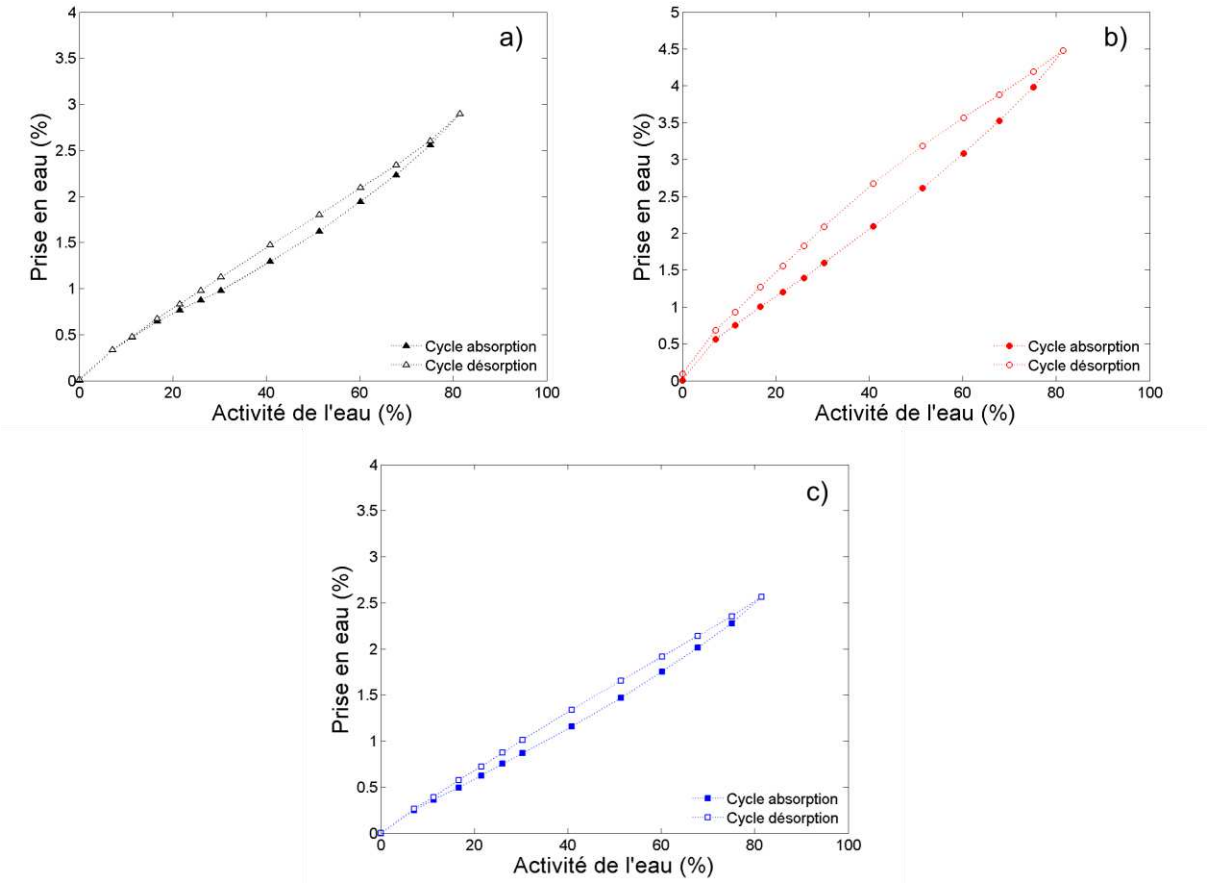


Figure A1:2 : Evolution de la quantité d'eau à l'équilibre à 70°C lors d'un cycle d'absorption et de désorption pour a) l'adhésif b) TGMDA-DDS et b) DGEBA-DDS.

Le cycle d'absorption et de désorption sont quasiment identiques pour l'adhésif et DGEBA-DDS, ce qui semble signifier que des coefficients de diffusion et de désorption sont similaires, et qu'aucun phénomène d'endommagement n'a eu lieu. La quantité d'eau restante après le cycle de désorption est nulle, ce qui signifie que toutes les molécules d'eau ont pu être évacuées du réseau.

Dans le cas de TGMDA-DDS, le cycle de désorption est légèrement plus long que le cycle d'absorption, ce qui laisse penser que les molécules d'eau sont plus fortement liées avec les chaînes du polymère. Une très légère quantité d'eau est encore présente (0,1%) après le cycle de désorption.

La variété des groupements polaires présents dans les réseaux époxy/amine (hydroxyles, amines, sulfones) est attendue pour avoir une forte affinité pour l'eau. Zhou and Lucas[23] ont d'ailleurs montré que la désorption des réseaux peut être difficile à des températures modérées (60°C), et nécessite des températures de séchage élevées pour éliminer la totalité des molécules d'eau. Ce phénomène a été expliqué par la présence de deux types de molécules d'eau : l'eau libre qui peut se retirer facilement du réseau et l'eau liée qui peut rester emprisonnée dans le réseau par l'intermédiaire de multiples liaisons hydrogènes.

Dans une première approche, ces résultats semblent montrer que les cycles d'absorption et de désorption sont équivalents, et que les mêmes coefficients de diffusion peuvent être utilisés ce qui simplifie les modélisations destinées au cyclage thermique. Cependant, ces expériences ont été réalisées sur un cycle de courte durée, Yagoubi et al[29] ont observé que les cinétiques de diffusion pouvaient évoluer au cours de plusieurs cycles. Cette possibilité devra être étudiée dans le futur.

Les analyses DMA sont également réalisées sur les éprouvettes d'adhésif industriel placées en immersion dans l'eau à 70°C. Les éprouvettes sont analysées après saturation en eau, puis après un séchage sous cloche à vide à 70°C (Figure A1:3).

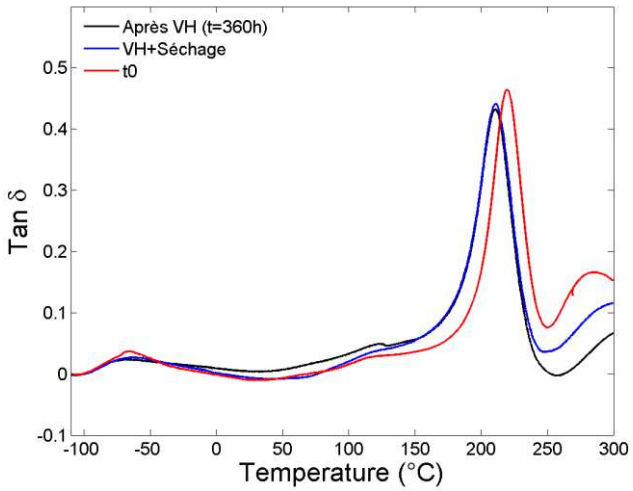


Figure A1:3 : Evolution des transitions observées par DMA pour l'adhésif réticulé à 100% à t_0, après saturation en eau et après séchage à 70°C dans la gamme -110°C-300°C.

Le suivi de la T_g lors des vieillissements humides est un critère important, car la quantité d'eau absorbée dans les réseaux époxy-amine est importante. La T_g du système TGMDA-DDS est initialement de 260°C, mais sa capacité à absorber jusqu'à 7% d'eau peut faire chuter sa T_g jusqu'à 130°C[23]. Malheureusement, la valeur de la T_g après saturation en eau ne peut être mesurée ici car l'éprouvette sèche au cours de l'analyse. Après séchage, la T_g initiale n'est pas totalement retrouvée. On mesure 210,5 °C en comparaison des 219,4°C pour les éprouvettes non vieillies. La pénétration de l'eau rompt les liaisons hydrogènes entre les chaînes du polymère, il est probable qu'après le départ des molécules d'eau la totalité de ces liaisons de Van der Waals ne soit pas récupérée, ce qui peut entraîner une légère diminution de la T_g.

Cependant, la prédiction de la T_g d'un réseau exposé à un environnement hygrothermique est complexe car cette valeur ne dépend pas seulement de la quantité d'eau absorbée. La T_g est influencée par l'histoire hygrothermique des matériaux, en effet une augmentation de la T_g est observée lorsque les réseaux sont immergés à température élevée pendant des temps longs[31]. Ce phénomène

s'explique par la présence d'eau liée et d'eau libre qui entraînent des mécanismes de diffusion différents. L'eau libre rompt les liaisons de Van der Waals et hydrogènes favorisant une augmentation de la mobilité des segments de chaîne. Ces molécules d'eau agissent comme un plastifiant provoquant une forte diminution de la T_g. En revanche, l'eau liée par liaisons hydrogènes aux différents sites polaires agit comme des ponts de réticulation secondaires, ce qui diminue la dépression de la T_g dans les réseaux. Il est par conséquent difficile de prédire la température de transition vitreuse par la simple loi des mélanges. Cependant, cette dernière permet d'obtenir une bonne approximation car le gain de T_g au cours du temps par la formation de ce réseau de réticulation secondaire semble limitée à un dixième de degrés maximum.

Dans le Chapitre 3, nous avons vu que la relaxation β joue un rôle important dans les mécanismes de déformation des réseaux époxy-amine. Son évolution est illustrée dans la Figure A1:4.

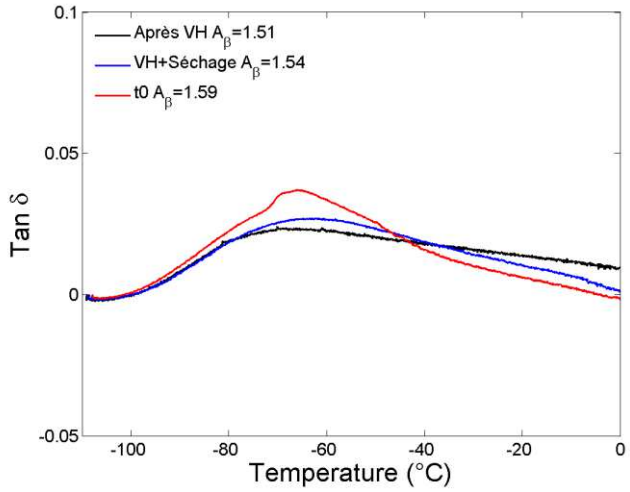


Figure A1:4: Evolution de la transition β au cours du vieillissement humide.

L'augmentation de la mobilité des chaînes par la pénétration des molécules d'eau est censée accroître l'aire de la transition associée à la relaxation β, cependant une légère diminution est observée dans notre cas. Ce phénomène peut s'expliquer par une forte interaction entre les groupements hydroxyles et les molécules d'eau, ce qui empêcherait le mouvement de vilebrequin du groupement hydroxypropyléther[32].

L'aire de la relaxation β réaugmente après le séchage, et devient quasiment équivalente à celle de l'adhésif non vieilli. La légère différence peut s'expliquer soit par la perte de liaisons intramoléculaires entre les chaines polymères suite à la pénétration de l'eau soit à un début d'oxydation (Annexe 2).

La réversibilité du vieillissement humide reste encore une question ouverte, car il est difficile de découpler les phénomènes (interphases, vieillissement thermique, clusters …).

Références

[1] J. Zhou and J. P. Lucas, “Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy,” *Polymer*, vol. 40, no. 20, pp. 5505–5512, Sep. 1999.

[2] J. El Yagoubi, G. Lubineau, F. Roger, and J. Verdu, “A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-cured epoxy resin,” *Polymer*, vol. 53, no. 24, pp. 5582–5595, Nov. 2012.

[3] J. Zhou and J. P. Lucas, “Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature,” *Polymer*, vol. 40, no. 20, pp. 5513–5522, Sep. 1999.

[4] B. Fayolle and J. Verdu, “Vieillissement physique des matériaux polymères.” 10-Jan-2005.

Annexe 2

Couplage entre le vieillissement humide et la thermo-oxydation

Le modèle cinétique identifié pour les réseaux stœchiométriques et totalement réticulés est Fickien. Cependant, on remarque des anomalies de sorption plus ou moins importantes aux temps longs car la prise en eau continue d'augmenter même après 2000 h pour les trois réseaux (Figure A2:1).

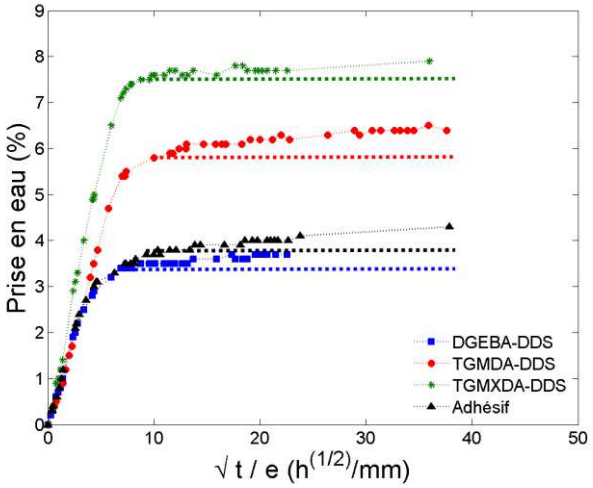


Figure A2:1: Mise en évidence de la déviation de la loi de Fick aux temps longs d'immersion ($e \approx 2\ mm$).

L'augmentation de la quantité d'eau absorbée par les réseaux semble être assez lente mais constante. Cette anomalie peut être expliquée par une oxydation de la résine au cours du vieillissement humide à 70°C[1]. La formation des produits d'oxydation tels que les amides et les carbonyles peut altérer la quantité d'eau absorbée à l'équilibre. Ce phénomène peut paraître surprenant car la cinétique de formation des produits d'oxydation sous air étudiée à 80°C est très lente, les premiers signes visibles d'oxydation n'apparaissent qu'après 4000h d'exposition (voir Chapitre 3).

Dans le but de vérifier cette hypothèse, un film fin de TGMDA-DDS qui est le réseau le plus sensible à l'oxydation a été immergé dans l'eau à 70°C pendant 1900h.

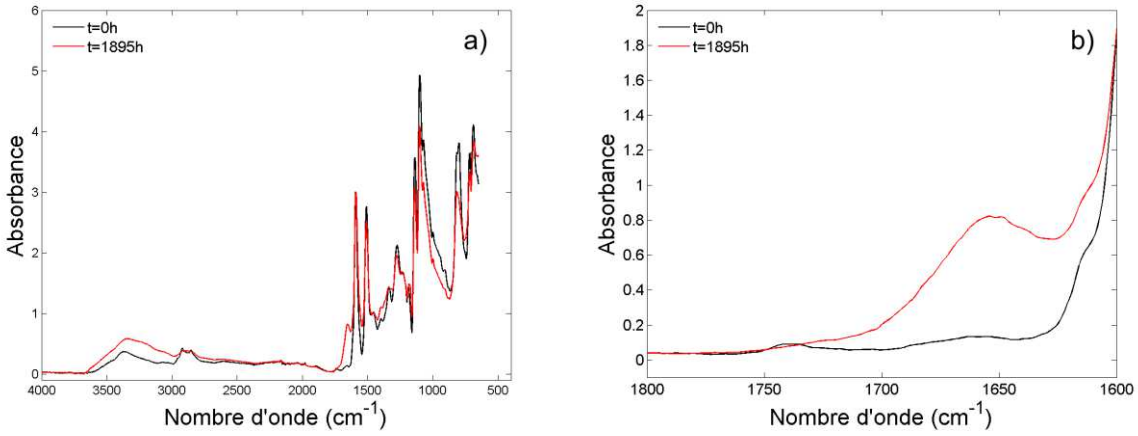


Figure A2:2 : Spectres FTIR de TGMDA-DDS avant et après 1895h en immersion dans l'eau à 70°C a) dans la gamme 4000-400 cm^{-1} b) 1800-1600 cm^{-1}.

La Figure A2:2 montre l'apparition d'un pic entre 1700-1650 cm^{-1} ce qui peut correspondre à la présence de produits d'oxydation et notamment d'amides. Il a été vérifié que ce pic ne disparait pas après séchage du film.

L'évolution de la concentration en amides a été comparée à celle du vieillissement sous air à 80°C (Figure A2:3), il apparait que la formation des amides est plus rapide en présence d'eau à 70°C que lors d'un vieillissement thermique pur à 80°C.

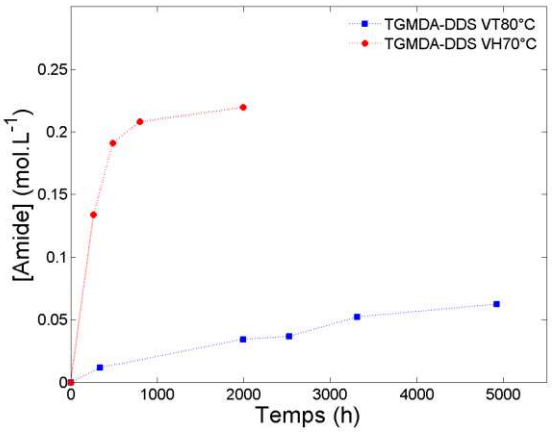


Figure A2:3: Cinétique de formation des amides pour le système TGMDA-DDS à 80°C (■) et à 70°C en immersion dans l'eau (●).

Les phénomènes d'oxydation peuvent être accélérés en présence d'humidité car la décomposition des hydroperoxydes à l'origine des réactions radicalaires est favorisée[2]. En effet, l'interaction des molécules d'eau avec les hydroperoxydes déstabilise la liaison ($O-O$).

Cette expérience a également été réalisée pour le réseau DGEBA-DDS, mais les résultats sont plus difficiles à interpréter. La présence d'amide n'est pas détectée après 1900h, et on remarque la disparition du pic d'oxydation initialement présent après réticulation vers 1740 cm^{-1}. Cette observation suggère que les produits d'oxydation, notamment les formiates, peuvent s'hydrolyser en présence d'eau. De plus, la diminution des pics dans la gamme spectrale 3000-2800 cm^{-1} (correspondent aux CH_2 et CH) laisse à penser que des réactions de coupure de chaînes se sont produites.

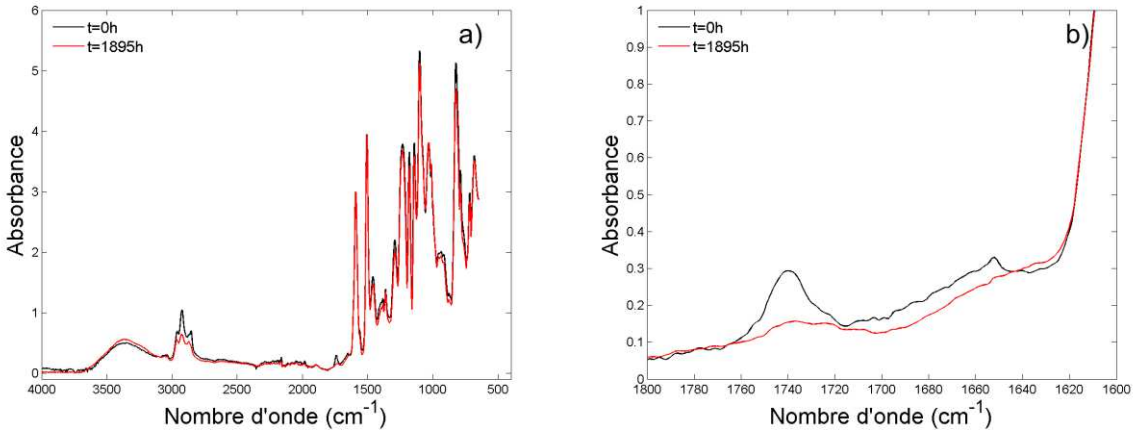


Figure A2:4: Spectres FTIR de DGEBA-DDS avant et après 1895h en immersion dans l'eau à 70°C a) dans la gamme 4000-400 cm^{-1} b) 1800-1600 cm^{-1}.

Les analyses ATR réalisées en surface des échantillons épais sur les réseaux montrent également une modification plus ou moins marquée dans la gamme spectrale des 1700-1600 cm^{-1}. L'ensemble de ces résultats soutient que les phénomènes de thermo-oxydation sont susceptibles de se produire même à basse température. Ces réactions d'oxydation peuvent expliquer la déviation positive observée sur les courbes de sorptions. Cependant, des analyses complémentaires sont nécessaires pour comprendre les interactions possibles entre le vieillissement thermique et humide.

Le couplage entre le vieillissement thermique et humide n'est pas facile à appréhender sur la tenue mécanique des assemblages collés car ils peuvent mutuellement s'influencer :

- Influence du vieillissement thermique sur le vieillissement humide

Les réactions de thermo-oxydation induisent des modifications structurales telles que la formation de nouveaux produits d'oxydation (amides, formiates, carbonyles) et forme un gradient de propriétés au sein des couches oxydées. D'après les analyses DVS réalisées sur les films oxydés, la thermo-oxydation favorise une augmentation de la prise en eau. Cependant, nous avons vu que les épaisseurs des couches oxydées sont relativement faibles ($\sim 420\ \mu m$) après 3000h de vieillissement à 120°C, ce qui dans un premier temps peut paraitre négligeable sur une éprouvette dont la largeur totale est de $12{,}5\ mm$.

Afin d'évaluer l'impact de cette couche oxydée sur le vieillissement humide, des éprouvettes avec primaire ont d'abord été vieillies pendant 3000h à 120°C puis pendant 3000h à 70°C et 85% d'humidité, avant d'être testés (Figure A2:5).

- Influence du vieillissement humide sur le vieillissement thermique

Les molécules d'eau par interactions avec les liaisons hydrogènes déstabilisent les hydroperoxydes, ce qui accélèrent les réactions d'oxydation. L'impact de ce couplage a été évalué par l'intermédiaire d'éprouvettes primées vieillies pendant 3000h à 70°C et 85% d'HR puis pendant 3000h à 120°C.

L'ensemble de ces résultats est illustré dans la Figure A2:5.

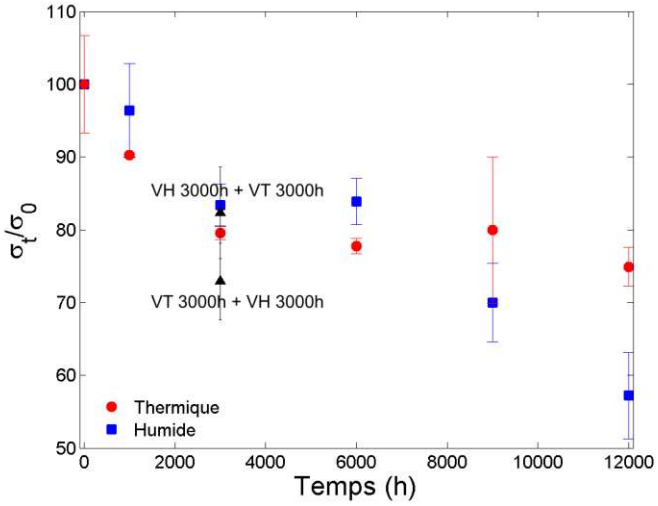


Figure A2:5 : Contraintes à rupture des éprouvettes de cisaillement simples primées vieillis à 70°C et 85% d'humidité relative (■) et à 120°C sous air (●). Les éprouvettes qui ont subies un vieillissement couplé (humide et thermique) sont indiquées en noir (▲).

La contrainte à rupture des éprouvettes VH3000h + VT3000h est comparable aux éprouvettes vieillies soit thermiquement soit sous atmosphère humide pendant 3000h. La proportion de rupture adhésive est également très faible (<2%). La présence d'humidité au sein des éprouvettes avant le vieillissement humide ne semble pas être un facteur aggravant ici.

Dans le cas des éprouvettes VT3000h + VH 3000h, la valeur de la contrainte à rupture est plus faible que les contraintes observées après 3000h de vieillissement thermique ou humide. Le plus surprenant ici est la proportion de rupture adhésive très importante (~19%) comparativement à un vieillissement humide de 3000h (~2,5%) et de 6000h (~11%). Les faciès de rupture sont exposés dans la Figure A2:6.

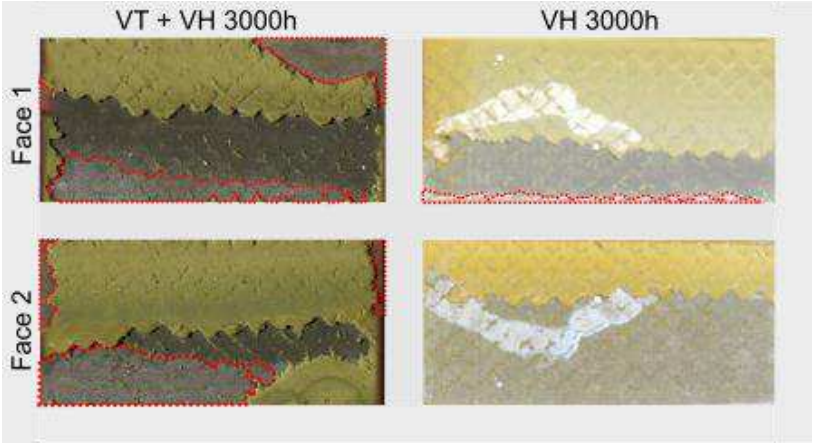


Figure A2:6 : Faciès de rupture des éprouvettes de cisaillement simple vieillies à gauche 3000h à 120°C puis 3000h à 70°C et 85% d'humidité et à droite 3000h à 70°C et 85% d'humidité. Les zones de ruptures adhésives sont entourées en rouge.

Nous avons précédemment vu que la présence de produits d'oxydation augmente l'hydrophilie de l'adhésif. Les couches oxydées ont donc probablement absorbé une plus grande quantité d'eau, qui par la suite s'est diffusée au sein de l'adhésif massif. Cependant, il est difficile à expliquer comment la faible épaisseur des couches oxydées a pu autant accélérer la dégradation de l'interphase au cœur des éprouvettes. Ces phénomènes de couplage entre les vieillissements devront dans le futur être pris en compte dans la prédiction de durée de vie des assemblages collés.

Références

[1] A. Simar, M. Gigliotti, J. C. Grandidier, and I. Ammar-Khodja, “Evidence of thermo-oxidation phenomena occurring during hygrothermal aging of thermosetting resins for RTM composite applications,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 66, pp. 175–182, Nov. 2014.

[2] J. L. Henry, A. L. Ruaya, and A. Garton, “The kinetics of polyolefin oxidation in aqueous media,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 30, no. 8, pp. 1693–1703, Jul. 1992.

DURABILITE DES EPOXYS – APPLICATION AU COLLAGE STRUCTURAL AERONAUTIQUE

RÉSUMÉ : Cette thèse porte sur l'étude multi-échelle du vieillissement d'assemblages collés à base de colle époxy employés dans le domaine aéronautique. Dans leurs conditions de service, ces matériaux sont soumis à un vieillissement humide, qui peut s'accompagner d'un vieillissement thermique essentiellement lors des phases de décollage des avions. De telles conditions rendent difficiles la prédiction de la durée de vie basée uniquement sur le suivi des propriétés mécaniques des assemblages (par des tests de cisaillement simple ou de clivage) lors d'essais de vieillissement normalisés qui prévalent, pour le moment, dans l'industrie. Notre objectif était donc une étude du vieillissement à l'échelle moléculaire afin d'en dériver, à terme, des lois cinétiques prédisant la vitesse de dégradation. Une première étape a mis en lumière les différences existantes entre le vieillissement humide (rupture adhésive) et thermique (rupture cohésive). La rupture cohésive observée en vieillissement thermique nous a conduits à étudier les mécanismes responsables de la chute de ténacité des époxys. Nous avons ainsi étudié les mécanismes de dégradation de l'adhésif, de deux de ses systèmes « représentatifs » (DGEBA-DDS et TGMDA-DDS). L'analyse des produits de dégradation dans ces réseaux et leurs composés modèles nous a conduits à élaborer un schéma cinétique intégrant la réactivité des principaux sites d'oxydation (sites au voisinage de certains hétéroatomes) qui peut décrire en partie l'oxydation des systèmes simples DGEBA-DDS et TGMDA-DDS mais devra être converti en modèle de co-oxydation (c'est-à-dire intégrant la participation simultanée de plusieurs sites) à la fois pour décrire plus complétement l'oxydation des systèmes simples mais surtout pour traiter des matériaux industriels de formulation complexe. Dans une dernière partie, nous nous sommes intéressés à la spécificité des assemblages collés lors d'un vieillissement humide. Cette dernière partie montre la nécessité de bien comprendre les phénomènes de diffusion à l'interface, et dans des matériaux oxydés, pour pouvoir prédire la durée de vie des adhésifs époxys employés pour les assemblages collés.

Mots clés : époxy/amine, thermo-oxydation, vieillissement humide, prédiction de la durée de vie, modèle cinétique

AGEING OF EPOXYS USED FOR AERONAUTICAL BONDED ASSEMBLIES

ABSTRACT: The present work deals with a multi-scale study of the bonded assemblies ageing based on epoxy adhesive used in aeronautics. Under service conditions, these materials undergo humid ageing, which can be added to the thermal ageing essentially present during the aircrafts take-off phases. Such conditions make difficult to predict lifetime based only on the mechanical properties study of these assemblies (by tests of single lap shear stress or wedge) in standardized ageing tests which, for the moment, prevail in the industry. Hence, our objective was to study ageing at the molecular scale in order to elucidate the kinetic laws predicting degradation. A first step highlighted the differences between humid ageing (adhesive failure) and thermal aging (cohesive failure). The cohesive rupture observed in thermal ageing led us to study the mechanisms responsible for toughness drop in the epoxies. We have studied the degradation mechanisms of adhesive as well as two of its "representative" systems (DGEBA-DDS and TGMDA-DDS). The analysis of degradation products in these networks and their model compounds led us to develop a kinetic scheme introducing the reactivity of the main oxidation sites (at vicinity of some heteroatoms) which can partially describe the oxidation of the simple systems DGEBA-DDS and TGMDA-DDS. In the future, these systems will have to be converted into a co-oxidation model (that means by integrating several sites simultaneously) to describe entirely the oxidation of simple systems but mainly to treat industrial materials with complex formulation. In the last part, we have been interested in the specificity of bonded assemblies during humid ageing. Here, we exposed the need to understand diffusion phenomena at the interface and also in oxidized materials to predict the lifetime of epoxy adhesives used for bonded assemblies.

Keywords: epoxy/amine, thermo-oxidation, humid ageing, durability, kinetic modeling



ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY