



THÈSE

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Présentée et soutenue par **Mathieu CHEVALIER**
Le 15 Octobre 2008

**VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE D'ASSEMBLAGES STRUCTURAUX POLYEPOXY:
ANALYSE DE LA MOBILITE MOLECULAIRE
PAR SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE DYNAMIQUE**

JURY

Pr Jean-Pierre Montfort, Président du jury
Pr Jean Grenet
Dr Michelle Salvia
Dr Emmanuel Aragon
Pr Colette Lacabanne
Dr Pascale Guigue
Dr Claire Tonon
Dr Eric Dantras

Ecole doctorale : **Science de la matière**
Unité de recherche : **CIRIMAT/Laboratoire de Physique des Polymères**
Directeurs de Thèse : **Dr Eric Dantras, Pr Colette Lacabanne**
Rapporteurs : **Pr J. Grenet, Dr M. Salvia**

A mon Grand-Père

A ma famille

A Julie

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au Laboratoire de Physique des Polymères de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, en collaboration avec le Centre National d'Etudes Spatiales et EADS Astrium.

Je remercie M. Jean-Pierre Montfort, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Que M. Jean Grenet, Professeur à l'Université de Rouen, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit et pour ses remarques constructives.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mme Michelle Salvia, Maître de Conférences à l'Ecole Centrale de Lyon pour l'intérêt porté à ce travail, et pour avoir accepté de le lire et de le juger.

J'exprime à M. Emmanuel Aragon mes sincères remerciements pour avoir examiné avec attention ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Melle Colette Lacabanne qui m'a permis d'effectuer ce travail de recherche au laboratoire. Sa disponibilité, son expérience et la précision de ses orientations scientifiques ont contribué à la réussite de cette thèse. Nos nombreuses discussions me donnent aujourd'hui un regard neuf sur la communauté universitaire et scientifique.

Je ne sais comment exprimer ma gratitude à Eric Dantras, co-directeur de cette thèse pour sa confiance, sa disponibilité, ses précieux conseils et ses encouragements.

Je tiens également à remercier Pascale Guigue du CNES et Claire Tonon d'Astrium pour leur soutien, leur présence et leurs conseils. Elles ont assuré le lien entre les structures industrielles et académiques et ont fait de cette thèse un exemple de collaboration entre Industrie et Université.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'appui technique, matériel et moral de Jany Dandurand, Antoine Lonjon, Sébastien Racagel et Jean-Fabien Capsal. Je les remercie et leur exprime ici toute mon amitié.

Enfin, je remercie toutes les personnes du laboratoire, du CNES et d'Astrium que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours de ces trois années.

Sommaire

INTRODUCTION	1
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1 PROPRIETES DES ADHESIFS STRUCTURAUX POLYEPOXY	5
I.1.1 COMPOSITION CHIMIQUE	5
I.1.2 MECANISMES DE POLYMERISATION.....	8
I.1.3 PROPRIETES PHYSIQUES A L'ETAT MASSIF.....	14
I.2 ASSEMBLAGES COLLES	18
I.2.1 MECANISMES D'ADHESION	18
I.2.2 DIMENSIONNEMENT ET CARACTERISATION DES JOINTS COLLES	21
I.2.3 INFLUENCE DU SUBSTRAT SUR LA POLYMERISATION	22
I.3 VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE	23
I.3.1 VIEILLISSEMENT HYDRIQUE	23
I.3.2 VIEILLISSEMENT THERMIQUE	25
I.3.3 POSITIONNEMENT DU SUJET.....	28
II. MATERIAUX ET METHODES	31
II.1 MATERIAUX	33
II.1.1 FORMULATION DE L'ADHESIF POLYEPOXY	33
II.1.2 SUBSTRATS	36
II.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	38
II.2.1 ESSAI DE CISAILLEMENT A SIMPLE RECOUVREMENT	38
II.2.2 ANALYSES THERMIQUES	40
II.2.3 SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE DYNAMIQUE (SDD)	44
II.3 PROTOCOLE D'ETUDE DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE	52
II.3.1 VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE SIMULE	53
II.3.2 VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE REEL (STOCKAGE)	53
II.3.3 ABSORPTION D'EAU.....	53

<u>III. ANALYSE DE L'ADHESIF : POLYMERISATION ET ETAT INITIAL</u>	<u>55</u>
III.1 ETUDE DE LA POLYMERISATION	57
III.1.1 ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE L'ADHESIF A L'ETAT MASSIF	57
III.1.2 ANALYSE MECANIQUE	60
III.2 ANALYSE DE L'ADHESIF A L'ETAT INITIAL	65
III.2.1 ANALYSE DE L'ADHESIF A L'ETAT MASSIF	66
III.2.2 ANALYSE DES ASSEMBLAGES COLLES	78
III.3 DISCUSSION	84
III.3.1 POLYMERISATION	84
III.3.2 ETAT MASSIF ET ASSEMBLAGE COLLE	86
III.3.3 ETAT INITIAL	90
<u>IV. ANALYSE DE L'ADHESIF APRES LE VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE....</u>	<u>95</u>
IV.1 VIEILLISSEMENT REEL DE L'ADHESIF	97
IV.1.1 PROPRIETES MECANQUES DES ASSEMBLAGES COLLES	97
IV.1.2 ETAT THERMODYNAMIQUE DE L'ADHESIF MASSIF	99
IV.1.3 MOBILITE MOLECULAIRE.....	101
IV.2 VIEILLISSEMENT SIMULE DE L'ADHESIF	109
IV.2.1 PROPRIETES MECANQUES DES ASSEMBLAGES	109
IV.2.2 ETAT THERMODYNAMIQUE DE L'ADHESIF MASSIF	115
IV.2.3 MOBILITE MOLECULAIRE.....	118
IV.3 DISCUSSION.....	130
IV.3.1 VIEILLISSEMENT LORS DU STOCKAGE	130
IV.3.2 VIEILLISSEMENT SIMULE	132
IV.3.3 CORRELATION ENTRE STOCKAGE ET VIEILLISSEMENT SIMULE	138
<u>CONCLUSION.....</u>	<u>145</u>
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	<u>149</u>
<u>ANNEXES.....</u>	<u>163</u>

Introduction

Les assemblages collés sont utilisés dans l'industrie spatiale afin de réduire la masse des satellites tout en assurant un transfert de charge mécanique entre les structures collées. Plusieurs contraintes spécifiques à ce secteur sont imposées pendant l'intégration et la mission. Ils sont réalisés dans des salles blanches où la température et l'humidité sont contrôlées. En orbite, ils sont soumis à des conditions environnementales sévères (cyclages thermiques, radiations, vide). Les retours d'expériences à l'issue de telles conditions d'exposition sur de longues durées sont rares.

Au sol, plusieurs années peuvent s'écouler entre la réalisation du collage et le lancement du satellite. Il est donc nécessaire de maîtriser les procédés de collage qui conditionnent aussi bien les propriétés initiales que la durabilité des assemblages.

La durabilité des assemblages est aujourd'hui estimée d'après des lois dites d'accélération du vieillissement. Elles sont empiriques et ne tiennent pas compte des propriétés intrinsèques de l'adhésif. Etablir une corrélation entre le vieillissement réel en orbite et l'approche simulée du vieillissement n'est pas réalisable. Lors de l'intégration et du stockage des satellites, l'évolution des propriétés de l'adhésif est accessible. Il est nécessaire d'estimer l'évolution de propriétés pertinentes au cours de cette étape pour augmenter la fiabilité des structures collées en vol.

Les polyepoxy ont été largement étudiés. L'évolution des transitions thermodynamiques et des propriétés mécaniques sous l'effet de la température, de l'humidité et du temps ont fait l'objet d'études approfondies. Cependant, il n'y a pas à notre connaissance d'étude systématique concernant l'effet de telles conditions environnementales sur la dynamique relaxationnelle d'assemblages collés dans leur configuration opérationnelle. Suivre l'évolution des propriétés des assemblages collés à différentes échelles devrait permettre d'analyser efficacement l'influence des paramètres de vieillissement et de proposer une interprétation à l'échelle moléculaire.

L'objectif de ce travail consiste à étudier le vieillissement hygrothermique d'assemblages collés. Nous nous attacherons à décrire les assemblages dans leur configuration opérationnelle. Suite à la polymérisation, les propriétés physiques seront décrites. Leur évolution sera suivie au cours du stockage. L'influence de conditions hygrothermiques simulées sera abordée. La représentativité des essais simulés par rapport au vieillissement réel sera discutée.

Ce mémoire est structuré en quatre parties :

La première est consacrée à une étude bibliographique. Nous abordons de manière non exhaustive les propriétés des polyepoxy, les spécificités des assemblages collés et le vieillissement hygrothermique de ces matériaux à l'état massif et collé.

Dans la deuxième partie, nous présentons les matériaux et les techniques expérimentales utilisés au cours de cette étude ainsi que la méthodologie d'étude du vieillissement hygrothermique.

La polymérisation et les propriétés en début de vie de l'adhésif à l'état massif et collé sont présentées dans la troisième partie. L'étude des propriétés mécaniques, des transitions thermodynamiques et des relaxations diélectriques font l'objet d'une attention toute particulière. Des modèles phénoménologiques et analytiques sont proposés à différentes échelles.

Dans la quatrième partie, nous présentons l'influence des conditions de vieillissement hygrothermique réel et simulé sur la structure physique, les propriétés mécaniques et la dynamique relaxationnelle.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 PROPRIETES DES ADHESIFS STRUCTURAUX POLYEPOXY	5
I.1.1 COMPOSITION CHIMIQUE	5
I.1.1.1 Résines époxydes.....	5
I.1.1.2 Durcisseurs	6
I.1.1.3 Catalyseurs.....	6
I.1.1.4 Plastifiants	7
I.1.1.5 Autres additifs.....	8
I.1.2 MECANISMES DE POLYMERISATION.....	8
I.1.2.1 Réactions de polymérisation.....	8
I.1.2.1.1 Polyaddition.....	8
I.1.2.1.2 Ethérification	9
I.1.2.1.3 Polymérisation en présence de copolymères	10
I.1.2.2 Diagramme Temps-Température-Transformation.....	10
I.1.2.3 Etude de la polymérisation	11
I.1.2.3.1 Mesures du flux de chaleur exothermique.....	12
I.1.2.3.2 Température de transition vitreuse	12
I.1.2.3.3 Modèles phénoménologiques	13
I.1.3 PROPRIETES PHYSIQUES A L'ETAT MASSIF.....	14
I.1.3.1 Comportement thermique	15
I.1.3.2 Propriétés mécaniques	15
I.1.3.3 Dynamique relaxationnelle.....	16
I.2 ASSEMBLAGES COLLES	18
I.2.1 MECANISMES D'ADHESION	18
I.2.1.1 Adhésion chimique	18
I.2.1.2 Ancrage mécanique	18
I.2.1.3 Adhésion électrostatique.....	19
I.2.1.4 Adsorption thermodynamique : mouillage	19
I.2.1.5 Couches interfaciales de faible cohésion	20
I.2.2 DIMENSIONNEMENT ET CARACTERISATION DES JOINTS COLLES.....	21
I.2.3 INFLUENCE DU SUBSTRAT SUR LA POLYMERISATION	22
I.3 VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE	23
I.3.1 VIEILLISSEMENT HYDRIQUE	23
I.3.1.1 Modifications macroscopiques	23
I.3.1.2 Diffusion de l'eau	24
I.3.1.3 Plastification	25
I.3.2 VIEILLISSEMENT THERMIQUE	25
I.3.2.1 Vieillissement physique.....	25
I.3.2.2 Modèle de Tool, Narayanaswamy et Moynihan (TNM)	27
I.3.3 POSITIONNEMENT DU SUJET.....	28

I.1 Propriétés des adhésifs structuraux polyépoxy

Depuis leurs premières applications industrielles (1940) dans le cadre de revêtements [1], les polyépoxy ont été largement étudiés. Ils sont aujourd'hui utilisés dans de nombreuses applications telles que le collage et les matériaux composites structuraux.

Dans cette première partie, nous définissons les formulations, les mécanismes et l'approche phénoménologique de la polymérisation ainsi que les propriétés physiques des adhésifs structuraux.

I.1.1 Composition chimique

La formulation des adhésifs polyépoxy commerciaux peut être complexe. Une multitude de constituants (prépolymères réactifs, plastifiants, additifs, charges...) sont présents et interviennent selon différentes réactions ou processus. Les propriétés de ces constituants et les mécanismes de polymérisation conduisent à la création d'un réseau tridimensionnel qui confère au système global des propriétés spécifiques et notamment de bonnes propriétés mécaniques.

Les réactifs peuvent être rencontrés sous deux formes avant polymérisation. La première correspond aux systèmes monocomposants. La réaction chimique entre la base et le durcisseur latent a lieu par élévation de la température, i.e. activation thermique de la réaction. Le deuxième cas correspond aux systèmes bicomposants auquel nous nous limitons dans cette étude. Dans ce cas, la base époxyde et le durcisseur, conditionnés séparément, sont mélangés au moment de leur utilisation.

I.1.1.1 Résines époxydes

On désigne par résines époxydes des prépolymères qui possèdent des groupes terminaux époxydes (ou oxiranes). Le prépolymère époxyde le plus courant est le DGEBA (DiGlycidylEther du Bisphénol A) présenté sur la figure I-1. Il s'agit d'un constituant possédant une fonctionnalité de 2.

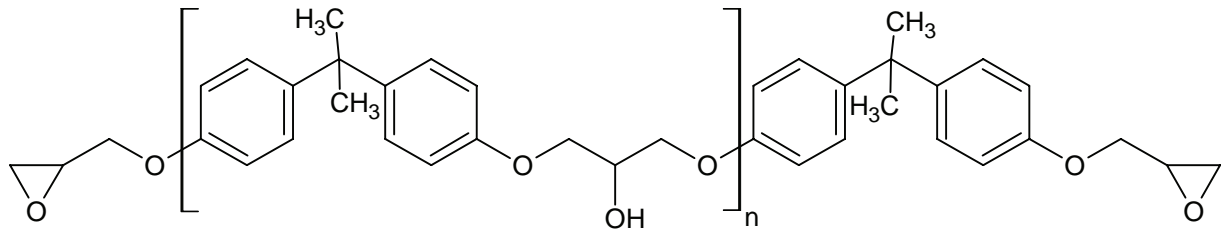


figure I-1. Prépolymère DGEBA

Les formulations d'adhésifs peuvent faire intervenir plusieurs résines époxydes. Elles peuvent être de différentes fonctionnalités, et posséder des structures chimiques différentes (aliphatiques, aromatiques...).

I.1.1.2 Durcisseurs

Les durcisseurs peuvent être de différentes natures chimiques (polyamines, acides anhydrides...). Nous nous limitons dans cette étude aux durcisseurs aminés. Les amines sont des groupements chimiques très réactifs. Elles peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires. Selon la nature chimique des chaînes entre groupes terminaux réactifs, elles sont définies comme aromatiques, alicycliques ou aliphatiques. Les amines aliphatiques, majoritairement présentes dans l'adhésif étudié, procurent plus de souplesse au réseau final (d'autant plus que la séquence aliphatique est longue).

I.1.1.3 Catalyseurs

L'utilisation d'une diamine aliphatique en tant que durcisseur permet une polymérisation à température ambiante. Cependant, cela nécessite des temps de réticulation de plusieurs heures. Les catalyseurs sont alors préconisés. Ils permettent d'augmenter les vitesses de réaction des systèmes époxydes-amines en cédant facilement un hydrogène (phénols, alcools, acides...). Pour les systèmes DGEBA-amines primaires, le DMP30 (2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)phénol) est souvent rencontré [1][2]. Ce constituant est présenté sur la figure I-2.

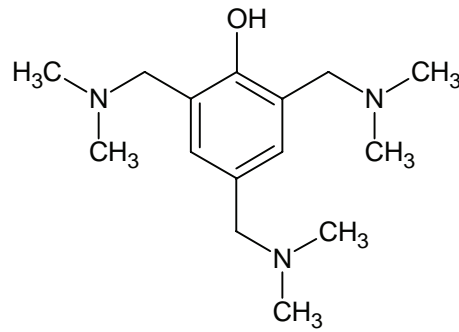


figure I-2. Catalyseur DMP30

I.1.1.4 Plastifiants

En plus des constituants nécessaires à la création d'un réseau tridimensionnel cohésif, il est possible d'ajouter des plastifiants tels que des copolymères linéaires. Ils peuvent être constitués de polymères thermoplastiques et/ou élastomères. Les copolymères butadiène acrylonitrile (NBR) sont les plus couramment rencontrés. Ce sont des caoutchoucs linéaires utilisés pour augmenter la ténacité, la résistance au pelage et la résistance chimique des polyépoxy. Ces constituants peuvent être à terminaisons carboxyliques (CTBN), hydroxyles (HTBN), amines (ATBN) ou époxydes (ETBN). Les élastomères à terminaisons carboxyliques sont les plus utilisés pour renforcer les systèmes polyépoxy du fait de leur miscibilité dans les résines époxydes [3][4]. Durant la polymérisation de la résine, une ségrégation de phase a lieu conduisant à la formation de microdomaines élastomères de diamètre généralement compris entre 1 et 5 μm [5][6]. La distribution des diamètres de la phase souple est principalement contrôlée par la quantité d'acrylonitrile du CTBN et par le cycle de polymérisation [7][8].

Des copolymères à base de butadiène-styrène-méthacrylate de méthyle (SBM) peuvent également être ajoutés afin de renforcer la matrice époxy-amine [9][10]. Contrairement aux copolymères élastomères tels que le CTBN, la taille des domaines de SBM est prédéterminée durant leur synthèse. Elle est comprise entre 0,2 et 0,4 μm . Leurs propriétés sont dues à leur structure "core" (polybutadiène (PB)-polystyrène (PS)) "shell" (polyméthacrylate de méthyle (PMMA)) mise en évidence par plusieurs auteurs [9][11]. Cette structure n'est cependant possible que lorsque le PMMA est miscible avec le réseau polyépoxy. Il entoure alors les phases PB et PS et assure la cohésion entre le réseau et le copolymère triblock. Lorsque le

PMMA n'est pas miscible, il est possible de fonctionnaliser le copolymère afin d'assurer cette cohésion avec la matrice durant la polymérisation.

I.1.1.5 Autres additifs

Ces additifs peuvent être des charges inorganiques (silice), des antioxydants, des stabilisants (noir de carbone, certaines amines), des agents ignifugeants... Ils sont utilisés pour améliorer certaines propriétés des adhésifs. Ainsi, les charges inorganiques permettent d'augmenter la viscosité avant la polymérisation, la stabilité thermique et les propriétés mécaniques. Le noir de carbone, en plus de ses propriétés de coloration, améliore la stabilité thermique de ces matériaux.

I.1.2 Mécanismes de polymérisation

La réaction d'une amine avec une résine époxyde correspond à la transformation d'un liquide visqueux de faible masse molaire en un solide amorphe viscoélastique de masse molaire quasi infinie.

I.1.2.1 Réactions de polymérisation

Les mécanismes de polymérisation des systèmes époxy/amine sont complexes. De plus, le nombre important de constituants présents dans les formulations commerciales engendre d'autres mécanismes de réticulation [1][12][13][14].

I.1.2.1.1 Polyaddition

Les polyamines aliphatiques sont utilisées pour obtenir des polymérisations en 24h à température ambiante, gamme de température correspondant à celle des salles blanches. Elles sont souvent utilisées dans le cas de systèmes bicomposants. Ce sont elles qui réagissent avec les groupes oxiranes de la résine époxyde. La réaction principale est l'attaque nucléophile d'un cycle époxyde par une amine primaire (cf. figure I-3a). Cette réaction permet la formation d'une amine secondaire qui peut alors attaquer un cycle époxyde n'ayant pas réagi pour former une amine tertiaire (noeud de réticulation) (cf. figure I-3b).

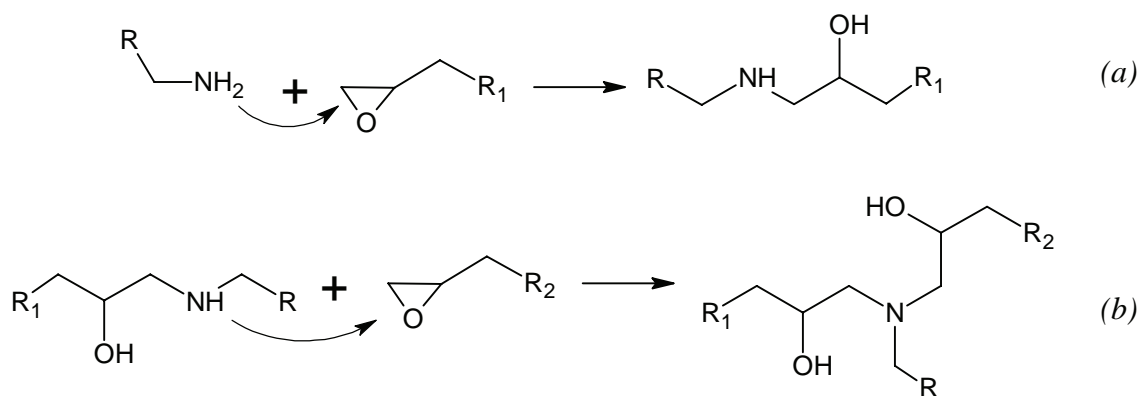


figure I-3. Réactions de polyaddition entre une amine et un groupe oxirane – (a) création d'une amine secondaire, (b) création d'une amine tertiaire.

Contrairement aux catalyseurs pouvant être présents initialement, les amines tertiaires ainsi créées ne peuvent pas catalyser la réaction. En effet, lors de la création d'amines tertiaires, le réseau est partiellement réticulé et l'encombrement stérique devient trop important. L'ouverture des cycles époxydes sous l'action d'un durcisseur laisse place à de nombreux groupes hydroxyles –OH qui procurent les propriétés adhésives et structurales des polyepoxy.

I.1.2.1.2 Éthérification

Cette réaction est présentée sur la figure I-4. Elle correspond à l'ouverture d'un cycle époxyde par un groupe hydroxyle formé par polyaddition (cf. figure I-3). Elle permet la formation de liaisons éther –C-O-C-.

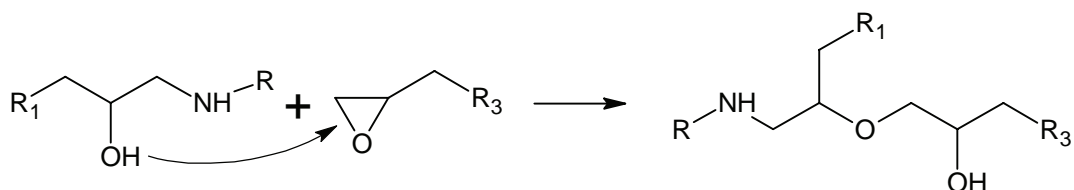


figure I-4. Réaction d'éthérification entre un groupement hydroxyle et un oxirane.

Les réactions d'éthérification sont beaucoup plus lentes que les réactions de polyaddition à température ambiante. Elles peuvent devenir importantes lorsque la température est supérieure à 150°C, c'est-à-dire lorsque tous les hydrogènes des groupes amines sont consommés. Lorsque l'amine est en excès, les réactions d'éthérification sont négligeables.

I.1.2.1.3 Polymérisation en présence de copolymères

Comme nous l'avons vu dans la partie I.1.1.4, il est possible d'ajouter des copolymères élastomères et/ou thermoplastiques dans les adhésifs. Ils interagissent avec les époxydes et les amines et modifient la structure finale du réseau. Lorsque les copolymères ajoutés sont fonctionnalisés, ils peuvent réagir avec certains constituants de la résine. Dans le cas d'un CTBN et d'une résine époxyde, la fonction -OH du groupement acide réagit avec une fonction oxirane selon la figure I-5.

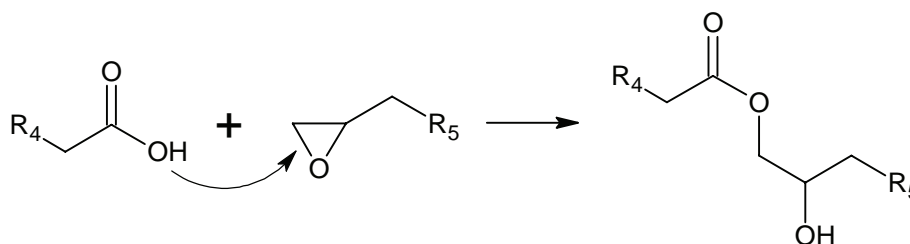


figure I-5. Réaction entre un groupe oxirane et la fonction acide carboxylique d'un copolymère butadiène acrylonitrile.

La fonctionnalisation des copolymères linéaires assure ainsi une cohésion entre la phase structurale et la phase souple par la création de liaisons chimiques

I.1.2.2 Diagramme Temps-Température-Transformation

Les diagrammes Temps-Température-Transformation (TTT) permettent de suivre l'évolution de la polymérisation en fonction du temps et de la température lors d'une réticulation isotherme (cf. figure I-6).

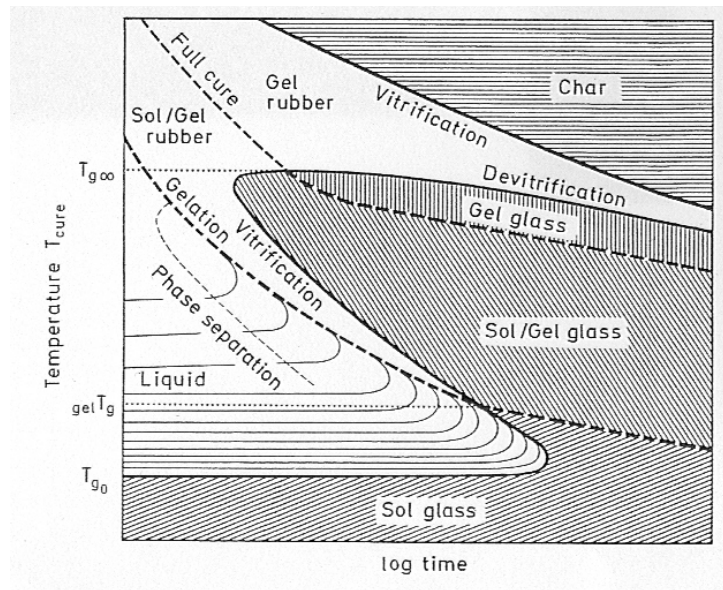


figure I-6. Diagramme Temps-Température-Transformation (d'après [15])

Les diagrammes TTT permettent d'identifier plusieurs étapes caractéristiques lors de la polymérisation.

- Gélification

Cette étape caractérise le passage de l'état liquide visqueux à l'état caoutchoutique. Ce changement traduit le fait que la masse molaire du réseau polyepoxy devient infinie.

- Vitrification

Cette étape indique le passage d'un comportement caoutchoutique à un comportement vitreux. En effet, l'avancement de la polymérisation a pour conséquence une augmentation de la température de transition vitreuse T_g . Lorsqu'elle devient supérieure à la température de polymérisation, l'adhésif devient alors vitreux. Cela se traduit par une chute de la mobilité moléculaire dans le réseau tridimensionnel.

I.1.2.3 Etude de la polymérisation

Face à la complexité des formulations et des étapes de polymérisation possibles, il est généralement difficile voire impossible de suivre les mécanismes réactionnels. Des approches

phénoménologiques permettent cependant d'identifier la réticulation [14][16]. Elles s'appuient sur une approche thermodynamique (mesures du flux de chaleur exothermique, de la température de transition vitreuse) et peuvent être modélisées.

I.1.2.3.1 Mesures du flux de chaleur exothermique

La polymérisation des systèmes thermodurcissables s'accompagne d'un dégagement de chaleur $\Delta H_{\text{réaction}}$ caractéristique. En s'appuyant sur l'équation I-1, qui lie le flux de chaleur mesuré dH/dt au taux de réaction $d\alpha/dt$, il est possible de suivre l'évolution de la polymérisation isotherme au cours du temps par analyse calorimétrique diatherme.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{\text{réaction}}} \frac{dH}{dt} \quad \text{équation I-1}$$

Lorsque les temps de polymérisation sont longs (faibles taux de réaction), il est intéressant de réaliser des mesures lors de balayages dynamiques en température pour des échantillons partiellement réticulés. Le coefficient de conversion α_t est déterminé selon l'équation I-2.

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_{\text{réaction}} - \Delta H_{\text{résiduelle}}(t)}{\Delta H_{\text{réaction}}} \quad \text{équation I-2}$$

Avec $\Delta H_{\text{résiduelle}}$, enthalpie de réaction résiduelle après un temps de polymérisation t

Moins rigoureuse que les mesures isothermes, cette méthode donne accès, avec une bonne approximation, au coefficient d'avancement de la réaction. Elle possède également l'avantage de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse du système, caractéristique de la formation du réseau tridimensionnel.

I.1.2.3.2 Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse T_g caractérise l'état structural du réseau. Au cours de la polymérisation, l'augmentation de T_g indique donc l'état d'avancement de la réticulation comme le montre l'équation I-3 [17].

$$T_g - T_{g0} \approx \frac{39000}{M_c} \quad \text{équation I-3}$$

Avec T_{g0} la température de transition vitreuse à $t = 0$ et M_c la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation à l'instant t

I.1.2.3.3 Modèles phénoménologiques

Face aux nombreuses réactions chimiques possibles dans ces systèmes, il est intéressant d'utiliser des modèles phénoménologiques indépendants des espèces chimiques qui réagissent. Nous présentons ici des modèles cinétiques et physiques utilisés dans la polymérisation de systèmes thermodurcissables.

Des modèles cinétiques permettent de décrire de manière globale les réactions chimiques qui ont lieu durant la polymérisation. En faisant l'hypothèse que les contributions de la température et du coefficient d'avancement sont indépendantes, leur forme générale correspond à l'équation I-4.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{équation I-4}$$

Avec α , le coefficient d'avancement, $k(T)$ la constante de réaction qui ne dépend que de la température.

Les polymères thermodurcissables peuvent suivre des réactions d'ordre n ou être autocatalytiques. Les réactions de polyaddition des systèmes époxydes-amines sont autocatalytiques [14][16] et l'avancement de la réaction s'exprime selon l'équation I-5.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad \text{équation I-5}$$

Avec m et n des ordres de réaction

D'autres modèles suggèrent que les réactions autocatalytiques font intervenir plusieurs constantes de réactions [18][19][20][21]. Le modèle le plus couramment rencontré est celui de Kamal et Sourour (cf. équation I-6).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad \text{équation I-6}$$

Avec k_1 et k_2 les constantes de réactions

Comme l'indiquent les diagrammes TTT (cf. figure I-6), lorsque la température de transition vitreuse devient égale ou supérieure à la température de polymérisation, le polymère devient vitreux. La mobilité des espèces et les réactions chimiques sont limitées. La cinétique de polymérisation est contrôlée par la diffusion des espèces et les modèles présentés précédemment ne sont plus adaptés après la vitrification. Kenny et Trivisiano [22] se sont attachés à décrire la polymérisation de systèmes époxyde-amine dans leur globalité (avant et après vitrification) en modifiant le modèle décrivant les réactions d'ordre n . Ils ont montré que ce modèle (cf. équation I-7) est en bon accord avec l'expérience, y compris pour des systèmes polyepoxy renforcés par une phase non-réactive.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_m - \alpha)^n \quad \text{équation I-7}$$

Avec α_m le degré de conversion maximum, fonction de la température de polymérisation

I.1.3 Propriétés physiques à l'état massif

Dans cette partie, nous définissons des propriétés utilisées pour la caractérisation de systèmes époxyde-amine à l'état massif après polymérisation. Nous nous limitons à leur comportement thermique, mécanique ainsi qu'à la dynamique relaxationnelle. Les propriétés physiques présentées sont dépendantes de la structure du réseau. Elles peuvent varier considérablement en fonction des constituants de base, des additifs et du cycle de polymérisation. Pour un système donné, elles sont susceptibles d'évoluer au cours du vieillissement hygrothermique.

I.1.3.1 Comportement thermique

Les polyepoxy peuvent être utilisés sur une large gamme de température. Ils se dégradent pour des températures généralement inférieures à 300°C [1]. Les amines aliphatiques sont généralement employées jusqu'à 100°C alors que les amines cycliques permettent des températures d'utilisation plus élevées. De plus, l'ajout de charges minérales telles que des billes de silice et de stabilisants tels que le noir de carbone augmente leur tenue en température.

La température de transition vitreuse, présentée précédemment, caractérise le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Pour les polyepoxy, la température de transition vitreuse peut varier d'un système à l'autre sur une large gamme de température. Elle est généralement comprise entre 90°C et 180°C. Lorsque les durcisseurs possèdent de fortes fonctionnalités, la T_g peut être supérieure. A l'opposé, l'introduction de plastifiants et de charges a pour conséquence une diminution de la température de transition vitreuse [23][24]. Cette chute de la T_g peut atteindre plusieurs dizaines de degrés [25].

I.1.3.2 Propriétés mécaniques

Les polyepoxy possèdent de bonnes propriétés mécaniques à l'état vitreux (cf. tableau I-1).

Module de Young	3-10 GPa
Contrainte à la rupture en traction	60-80 MPa
Déformation	2-5 %
Coefficient de Poisson	0,33-0,35

tableau I-1. Principales propriétés mécaniques des polyepoxy à l'état vitreux (d'après [1][2][26])

Le principal point faible des polyepoxy est leur ténacité qui traduit leur résistance aux chocs et à la fissuration. L'énergie de fracture est généralement inférieure à 1 kJ/m² [27]. De nombreux auteurs ont montré que l'introduction d'une phase souple permet d'augmenter considérablement la ténacité [7][9][10] et de multiplier par 10 l'énergie de fracture.

I.1.3.3 Dynamique relaxationnelle

Le comportement en température des polymères fait apparaître, dans le cas de sollicitations dynamiques, une évolution des propriétés mesurées. Il a pour origine la mobilité d'entités moléculaires localisées puis délocalisées lorsque la température augmente. La dynamique relaxationnelle des polyepoxy a été largement étudiée. Plusieurs phénomènes de relaxation ont été mis en évidence par diverses techniques expérimentales, notamment les techniques de spectroscopies dynamiques mécanique et diélectrique [26]. Nous les rappelons dans l'ordre des températures croissantes en utilisant la nomenclature la plus couramment adoptée :

- Relaxation δ

Cette relaxation apparaît à très basse température (entre -270°C et -200°C). Elle est associée à la mobilité d'unités structurales élémentaires localisées [26].

- Relaxation γ

Ce mode de relaxation est identifié par de nombreux auteurs [28][29][30][31] pour des systèmes ayant fait réagir une résine époxyde avec une amine aliphatique dont la chaîne est composée d'au moins quatre atomes de carbone. Il apparaît autour de -120°C , uniquement lorsque le durcisseur comporte une séquence méthylénique. Il est admis aujourd'hui que la relaxation γ est associée aux réarrangements conformationnels des séquences aliphatiques.

- Relaxation β

Ce mode de relaxation est identifié pour des températures comprises entre -80°C et -40°C . Il est associé à la mobilité de chaînes flexibles à ramifications courtes qui peuvent être de différentes natures. La relaxation β dépend de la composition chimique des constituants, des mécanismes de polymérisation et de la structure du réseau. Dammont et Kwei [32], Pogany [33], Delatycki, Shaw et Williams [34], Halary, Cukierman et Monnerie [35] l'associent à la mobilité des groupes hydroxyéthers présents notamment dans le DGEBA.

Ochi, Okazaki et Shimbo [31] considèrent que ce mode de relaxation est associé à la mobilité des hydroxyéthers et d'autres parties du réseau sans pouvoir les définir précisément. Pour les

systèmes dans lesquels la polymérisation est catalysée, Pangrle [30] met en évidence plusieurs modes de relaxation β . Ils en associent un à la mobilité des segments diéthylène éther créés par réactions d'éthérisation.

Boye, Demont et Lacabanne [29] mettent également en évidence deux composantes au mode de relaxation β par mesures de fluage thermostimulé. Charlesworth [36] propose qu'il existe plusieurs types de groupes hydroxyether dans le réseau. Pour d'autres auteurs, la mobilité des groupes diphenylpropane de la DGEBA (cf. figure I-7) contribue à ce mode de relaxation [37].

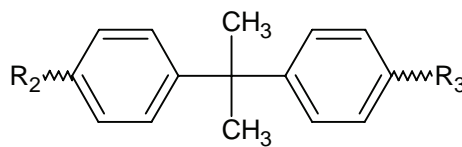


figure I-7. Groupement diphenylpropane

o Relaxation ω

L'origine moléculaire du mode de relaxation ω (ou β') localisé entre 40°C et 150°C est encore obscure. Selon Keenan [38], il correspond à la mobilité d'inhomogénéités du réseau pouvant correspondre à des groupes n'ayant pas réagi. L'influence de l'humidité sur ce mode laisse penser qu'il est associé à la mobilité de segments de chaînes dans des zones faiblement réticulées où l'eau diffuse plus facilement. Au contraire, certains auteurs l'associent à la mobilité de séquences de chaînes pouvant impliquer les hydroxyéthers [39] dans les zones fortement réticulées de la matrice [40].

o Relaxation α

Le mode de relaxation α est associé à la mobilité des segments de chaînes macromoléculaires de l'ordre de quelques nanomètres. Il correspond à la manifestation mécanique et/ou diélectrique de la transition vitreuse et traduit le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique du réseau.

I.2 Assemblages collés

Lorsque ces polymères sont utilisés en tant qu'adhésifs, la polymérisation et les propriétés qui découlent de la formation du réseau sont généralement différentes de celles présentes à l'état massif. L'influence du substrat sur la polymérisation et la géométrie des joints collés sont autant de facteurs qui peuvent modifier les propriétés physiques de l'assemblage par rapport au matériau massif.

I.2.1 Mécanismes d'adhésion

Le collage permet d'assembler des matériaux de nature différente tels qu'un métal et un polymère dans notre cas, afin de tirer parti des avantages de chacun. La description des mécanismes mis en jeu est complexe et a donné lieu à plusieurs théories. Chacune de ces théories ne permet pas de décrire à elle seule l'adhésion. Nous nous focalisons dans cette partie sur les mécanismes d'adhésion d'un polymère sur un substrat métallique. Cette étude bibliographique s'appuie sur les ouvrages de base traitant de l'adhésion [41][42].

I.2.1.1 Adhésion chimique

L'adhésion chimique correspond à la création par réactions chimiques de liaisons fortement énergétiques (covalentes ou ioniques) entre le substrat et la colle. Deux cas de figures peuvent être rencontrés.

- Certaines fonctions de l'adhésif réagissent avec des fonctions présentes à la surface du substrat (hydroxydes, oxydes métalliques).
- Des liaisons sont créées par le biais d'un agent de couplage réagissant d'un côté avec le substrat et de l'autre avec l'adhésif.

I.2.1.2 Ancrage mécanique

Cette théorie propose que l'adhésion soit due à la pénétration de l'adhésif visqueux non polymérisé dans les pores et aspérités du substrat lors de la mise en contact de l'adhésif et du

substrat. Dans cette approche schématisée sur la figure I-8, l'adhésion est liée à la rugosité du substrat.

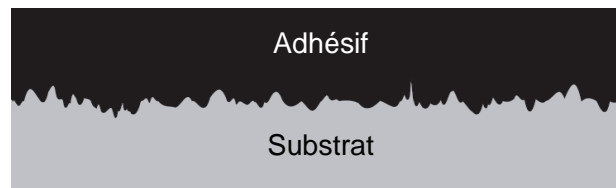


figure I-8. Ancrage mécanique d'un adhésif sur un substrat

On peut noter qu'une surface ayant une certaine rugosité possède une aire de contact supérieure à une surface totalement lisse ce qui favorise l'adhésion. L'adhésion mécanique nécessite cependant un bon mouillage du substrat par l'adhésif. La notion de mouillabilité sera définie dans la partie I.2.1.4.

I.2.1.3 Adhésion électrostatique

Ce modèle considère l'ensemble polymère/substrat comme un condensateur plan. L'adhésion est alors due à l'attraction électrostatique entre les deux matériaux. Cette théorie est aujourd'hui très controversée, notamment car l'existence de ces forces à longue distance n'a pu être mise en évidence que lors de la séparation des deux matériaux. Il semble que l'attraction électrostatique n'est pas la cause mais plutôt la conséquence de la présence de liaisons fortes de natures différentes créées à l'interface.

I.2.1.4 Adsorption thermodynamique : mouillage

Pour aborder l'adsorption thermodynamique, nous nous appuyons sur les travaux d'Haidara [43]. Cette théorie considère la mise en œuvre de l'adhésif liquide sur le substrat. Le mouillage caractérise la capacité de l'adhésif à s'étaler sur la surface du substrat. A l'échelle moléculaire, il s'agit de créer des liaisons physiques à faible distance et faiblement énergétiques (liaisons Hydrogène et liaisons de Van der Waals) entre l'adhésif et le substrat. Ces forces intermoléculaires ou interatomiques définissent le phénomène d'adsorption. A

l'équilibre, le mouillage d'une surface solide par un liquide est caractérisé par l'angle de contact θ (cf. figure I-9) et défini par la relation de Young (cf. équation I-8).

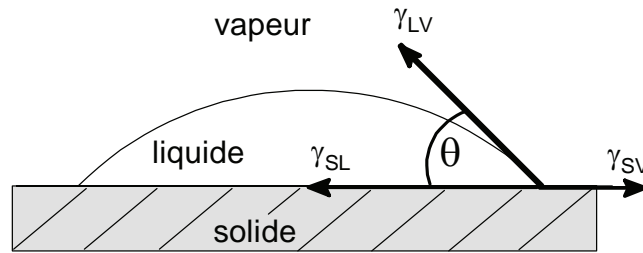


figure I-9. Angle de contact entre un liquide et un solide

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{équation I-8}$$

Avec γ_{SV} l'énergie libre de surface du solide en contact avec la vapeur du liquide en J/m^2 , γ_{SL} l'énergie libre de surface du liquide en contact avec sa vapeur, γ_{LV} l'énergie d'interaction solide/liquide.

Le travail d'adhésion W_a s'exprime en fonction des énergies de surface selon l'équation I-9.

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad \text{équation I-9}$$

Combinée à l'équation de Young, l'angle de contact solide/liquide et le travail d'adhésion sont liés par l'équation de Young-Dupré (cf. équation I-10)

$$W_a = \gamma_{SL} (1 + \cos \theta) \quad \text{équation I-10}$$

Cette relation traduit qu'une bonne mouillabilité est indispensable pour augmenter le travail d'adhésion.

I.2.1.5 Couches interfaciales de faible cohésion

Cette théorie, issue des travaux de Bikerman [44], définit la rupture des assemblages plus qu'un mécanisme d'adhésion. Elle permet de mettre en évidence des mécanismes spécifiques

d'adhésion dus à la mise en contact de matériaux fortement cohésifs de natures différentes. Cet auteur montre que lors de la rupture d'assemblages collés, la fissure se propage dans une zone de faible cohésion proche de l'interface. Cette zone est appelée interphase (cf. figure I-10).

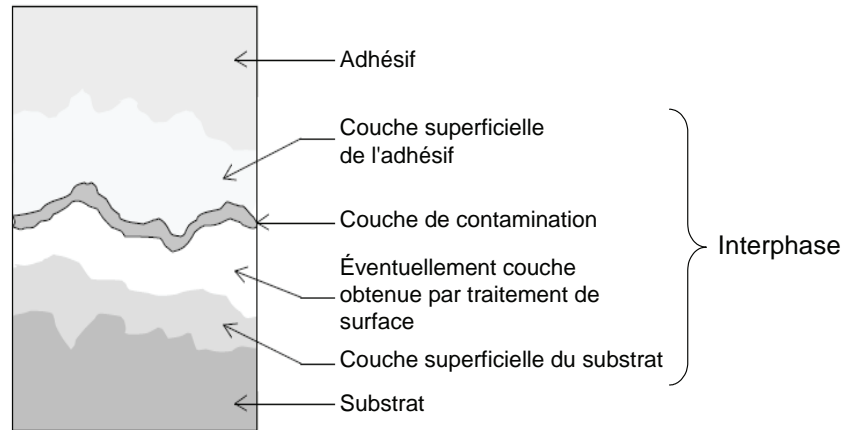


figure I-10. Couches de faible cohésion entre un adhésif et un substrat métallique

Cette zone peut être due à la migration à l'interface de constituants de faibles masses molaires, à la ségrégation d'additifs du polymère ou à la présence de défauts de mise en œuvre (contaminants, bulle d'air...).

I.2.2 Dimensionnement et caractérisation des joints collés

Le principal rôle des assemblages collés est d'assurer un transfert de charge mécanique d'un substrat à un autre substrat à travers le joint de colle. Pour les caractériser, différentes sollicitations mécaniques peuvent être appliquées selon l'application que l'on cherche à reproduire : traction, cisaillement, pelage et clivage [41]. Elles ont donné lieu à la création de nombreuses géométries de test que nous ne détaillons pas dans cette partie.

Un des paramètres qui peut influencer le comportement mécanique d'assemblages collés est l'épaisseur de l'adhésif. Les travaux de Peretz [45] ou de Knollman [46] pour des assemblages aluminium-polyépoxy, montrent que le module de cisaillement augmente en fonction de l'épaisseur de l'adhésif jusqu'à atteindre la valeur du matériau massif. Les résultats de Peretz indiquent que la contrainte à la rupture reste inchangée. Plus récemment,

une étude a cependant mis en évidence que la contrainte de cisaillement à la rupture est plus importante proche de l'interface qu'à cœur (à plus de 1 mm de l'interface) [47]. D'autres études mettent en évidence l'influence de l'interphase sur certaines propriétés physiques dans l'épaisseur du joint de colle [48][49][50]. Par exemple, nous retrouvons les valeurs de température de transition vitreuse et de module de Young du matériau massif au-delà de 200 à 300 μm de l'interface. Ces résultats mettent en évidence que les propriétés mécaniques des assemblages collés sont difficilement comparables à celles du matériau massif.

I.2.3 Influence du substrat sur la polymérisation

La réaction de polymérisation des systèmes époxyde-amine en présence d'une surface métallique n'est pas la même que celle du matériau massif. La présence d'une interphase (cf. figure I-10) entre adhésifs polyepoxy et divers substrats métalliques (zinc, aluminium, titane, acier) a été mise en évidence par plusieurs études [44][48][51][52]. La zone interfaciale est une zone critique. Sa structure est complexe car elle dépend de nombreux paramètres (nature et traitement de surface du substrat, nature, composition et mise en œuvre de l'adhésif, conditions de polymérisation). Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de cette zone où les propriétés sont différentes du matériau massif :

- effet catalyseur du substrat
- adsorption de certains constituants de l'adhésif à la surface
- réactions spécifiques entre l'adhésif et le substrat

Dans le cas d'assemblages polyepoxy aluminium, la présence à l'interface de certains constituants (DGEBA, durcisseurs aminés) a été mise en évidence il y a plusieurs années [53]. Bolouri [54] propose l'existence d'une réaction entre les hydroxydes métalliques et les hydroxyles de l'adhésif avec élimination d'une molécule d'eau et création d'un chélate. Randall [55] et Brockmann [56] proposent également que l'adhésion entre époxyde et substrat métallique a lieu par le biais des groupes hydroxyles, ce qui met en avant la nécessité d'avoir une couche oxydée ou hydroxydée à la surface pour favoriser l'adhésion. Les cycles oxiranes peuvent également réagir chimiquement avec les oxydes et hydroxydes surfaciques. Par la suite, les interactions DGEBA/substrat n'ont pas toujours été observées alors que la chimisorption de certains durcisseurs aminés a été confirmée par plusieurs études [48][57].

La complexité des joints collés par rapport au matériau massif a été évoquée précédemment. Les inhomogénéités du réseau à travers le joint collé semblent en être une des principales causes. La caractérisation des assemblages collés consiste donc majoritairement en des tests mécaniques destructifs qui définissent les propriétés de l'assemblage d'un point de vue macroscopique.

I.3 Vieillessement hygrothermique

Dans le cadre d'applications spatiales, les assemblages collés sont soumis à des conditions hygrothermiques contrôlées pendant plusieurs années, durant la phase d'intégration et de stockage des satellites. L'eau et la température sont deux facteurs environnementaux auxquels les matériaux polyepoxy sont sensibles. Nous citons dans cette partie les mécanismes de vieillissement dans les polymères polyepoxy massifs en fonction de la température et en présence d'humidité. De même, les modifications mécaniques dans les assemblages en fonction de ces facteurs environnementaux sont évoquées.

I.3.1 Vieillessement hydrique

Le vieillissement hydrique correspond à la modification de propriétés en présence d'humidité. La présence d'eau dans les polymères se traduit par des modifications macroscopiques et une diminution des propriétés mécaniques est généralement constatée. La pénétration de l'eau dans les polymères et les modifications physiques peuvent être décrites de manière phénoménologique.

I.3.1.1 Modifications macroscopiques

En présence d'eau ou d'humidité, on observe dans les polymères un phénomène de gonflement qui se traduit par des modifications dimensionnelles. Il est basé sur une approximation qui considère que le volume total est égal à la somme des volumes du polymère et de l'eau absorbée [58]. Dans les polyepoxy, ce phénomène a été mis en évidence par plusieurs auteurs [59][60][61][62]. Dans les polymères à l'état massif, ce phénomène engendre une modification des propriétés mécaniques telles que le module élastique ou la

contrainte à rupture [63]. Dans le cas du PMMA, Brewer [64] montre que cette diminution des propriétés mécaniques est d'autant plus importante que le pourcentage d'humidité relative augmente. Pour les assemblages collés soumis à des conditions hydriques, une diminution de la contrainte à la rupture a également été mise en évidence [63] et les ruptures peuvent devenir interfaciales. Ces modifications peuvent s'expliquer par une augmentation des contraintes internes au niveau de l'interface due au gonflement de l'adhésif et non du substrat. Des délaminages au niveau de l'interface substrat/adhésif ont en effet été constatés.

En présence d'eau, des modifications à l'échelle macroscopiques sont observées dans les matériaux massifs et dans les assemblages collés. Cela engendre des modifications néfastes du comportement du matériau. La diffusion de l'eau doit être suivie afin d'identifier les étapes de pénétration de l'eau dans les réseaux.

I.3.1.2 Diffusion de l'eau

La modélisation des phénomènes de diffusion dans la matière a été largement décrite par Crank [65]. Dans le cas de la diffusion de l'eau dans un solide, un modèle de diffusion phénoménologique simple peut être appliqué. Les molécules d'eau diffusent de la surface vers l'intérieur du polymère à travers les pores du réseau tridimensionnel. Ces cavités peuvent correspondre au volume libre ou à des défauts issus de la polymérisation. Le flux \vec{J} est défini par la première loi de Fick (cf. équation I-11).

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} C \quad \text{équation I-11}$$

Avec D le coefficient de diffusion du liquide à travers le solide, C la concentration en molécules d'eau.

La dépendance en temps du gradient de concentration s'exprime selon la deuxième loi de Fick (cf. équation I-12).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \Delta C \quad \text{équation I-12}$$

Aux temps courts, une solution analytique simple décrit la diffusion d'eau dans un polymère dans le cas d'un mécanisme unique (cf. équation I-13).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = A \cdot f(\sqrt{Dt}) \quad \text{équation I-13}$$

Avec M_t et M_∞ respectivement la masse d'eau absorbée au temps t et à saturation, A un paramètre qui dépend de la géométrie de l'échantillon.

Plusieurs études ont montré que ce modèle décrit correctement la diffusion de l'eau dans les matrices polyepoxy [66]. Cependant, des écarts au modèle de diffusion ont été constatés pour des temps longs, notamment à l'état vitreux [59][67][68]. Dans le cas des assemblages collés, outre la diffusion dans le joint de colle, l'eau peut également diffuser à l'interface par capillarité. Cela peut expliquer, comme le gonflement présenté précédemment, les cas de ruptures interfaciales.

I.3.1.3 Plastification

La présence d'eau au sein d'une matrice polymère engendre un phénomène de plastification du réseau. Il se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse. Ce phénomène a été mis en évidence par plusieurs études [69][70]. Une évolution de la manifestation mécanique de la transition vitreuse T_α a également été reportée [71][72][73]. Certains auteurs ont noté un dédoublement de la relaxation α sur une représentation du facteur de perte $\tan \delta$ [68][74]. Ils l'ont attribué à la coexistence d'une zone plastifiée par l'eau et d'une zone moins plastifiée ou non plastifiée.

I.3.2 Vieillessement thermique

Le vieillissement hydrique est dépendant de la température. En effet, le processus de diffusion de l'eau étant thermo-activé, une élévation de la température engendre une accélération de la diffusion. Le paramètre température est également à prendre en compte dans la durabilité.

I.3.2.1 Vieillessement physique

Lors d'une décroissance monotone de la température, le passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux, à la température de transition vitreuse, fige le réseau dans un état hors équilibre

thermodynamique. Avec le temps, les séquences de chaîne macromoléculaire se réarrangent pour se rapprocher de l'état d'équilibre, ce qui se traduit par une diminution du volume libre (densification du réseau), et une évolution des propriétés physiques, mécaniques : c'est le phénomène de relaxation structurale ou vieillissement physique. Il suffit d'élever la température au dessus de la température de transition vitreuse pour effacer par réversibilité ce phénomène. Le vieillissement physique est d'autant plus important que les températures de vieillissement sont proches de la température de transition vitreuse (dans la gamme $[(T_g - 50^\circ\text{C}) / T_g]$). Ce phénomène peut être mis en évidence par analyse calorimétrique diatherme (cf. figure I-11).

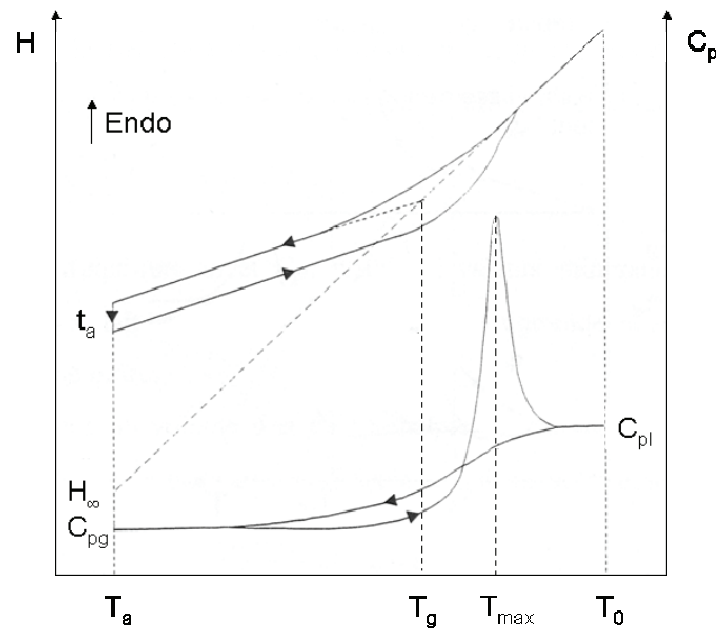


figure I-11. Evolution de l'enthalpie H et de la capacité calorifique C_p au cours d'un recuit sous vitreux à la température T_a pendant une durée t_a

Après un isotherme à la température T_a d'une durée t_a , il apparaît lors d'une montée en température, un pic endothermique superposé au saut de capacité calorifique de la transition vitreuse. Ce pic est caractéristique de l'évolution structurale du polymère à l'état vitreux pendant la durée du vieillissement dans les conditions de température considérées.

I.3.2.2 Modèle de Tool, Narayanaswamy et Moynihan (TNM)

Un système hors équilibre possède une dynamique liée à sa structure. Plusieurs modèles ont été développés afin de décrire le phénomène de relaxation structurale. Ces modèles sont basés sur l'hypothèse que cette structure hors équilibre est similaire à celle du système à l'équilibre à la température fictive T_f introduite par Tool [75]. Nous pouvons citer le modèle de Kovacs, Aklonis, Hutchinson et Ramos (KAHR) ou l'extension du modèle d'Adam et Gibbs pour les systèmes à l'état vitreux présentés par Hutchinson [76]. Dans cette étude, nous nous focalisons sur le modèle TNM développé par Tool, Narayanaswamy et Moynihan [75][77][78]. Il s'appuie sur la détermination expérimentale de la température fictive T_f définie par l'équation I-14.

$$\int_{T_f}^{T_0} (C_{p,l} - C_{p,v}) dT' = \int_T^{T_0} (C_p - C_{p,v}) dT \quad \text{équation I-14}$$

Avec $C_{p,v}$ et $C_{p,l}$ respectivement les capacités calorifiques de l'échantillon à l'état vitreux et liquide ou caoutchoutique, C_p la capacité calorifique mesurée expérimentalement, T_0 une température de référence à l'équilibre (supérieure à T_g)

Dans le modèle TNM, le temps de relaxation est défini selon l'équation I-15.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{x\Delta h^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f}\right) \quad \text{équation I-15}$$

Avec τ_0 le facteur pré-exponentiel, x un paramètre de non-linéarité ($0 < x < 1$), Δh^* l'énergie d'activation de la relaxation étudiée, R la constante des gaz parfaits.

Dans le cas d'un chauffage ou d'un refroidissement continu à la vitesse q , le modèle TNM permet de décrire la relaxation structurale non-isotherme à travers la température fictive T_f déterminée à partir de l'équation I-16.

$$T_f(T) = T_0 + \int_{T_0}^T dT' \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\int_{T'}^T \frac{dT''}{q \tau(T'')} \right)^\beta \right] \right\} \quad \text{équation I-16}$$

Avec τ le temps de relaxation, β un paramètre caractéristique de la largeur de la fonction de distribution ($0 < \beta < 1$).

Dans les assemblages collés, l'effet de la température sur le joint adhésif a été peu étudié. Une augmentation de la température engendre des dilatations différentielles entre les substrats et le joint collé. Cela peut aboutir à une perte d'adhérence suite à l'augmentation des contraintes internes proches de l'interface. Dans le cas des adhésifs polyepoxy, ces phénomènes sont cependant faibles car le coefficient de dilatation est relativement faible. L'introduction de charges minérales, dont les coefficients de dilatation sont très faibles, diminue ce phénomène.

I.3.3 Positionnement du sujet

Le vieillissement hydrique et thermique des polymères et plus précisément des polyepoxy a été mis en évidence dans la littérature. Nous nous sommes limités aux modifications physiques lors des premières étapes du vieillissement. Il ressort de cette étude bibliographique que la température et l'humidité sont la cause de modifications physiques différentes dans les matériaux massifs. Le couplage des deux dans le cadre d'un vieillissement hygrothermique correspond cependant à la majorité des conditions de vieillissement. Récemment, Zheng et McKenna [79] ont montré que l'eau et la température modifient de manière semblable la structure d'un système polyepoxy. Un phénomène de relaxation structurale est observé en fonction de l'histoire hydrique du matériau. Des modèles physiques, tels que le modèle TNM, semblent donc également applicables dans le cas d'un vieillissement hydrique.

Des modifications dans les propriétés mécaniques des assemblages collés ont été mises en évidence par plusieurs études. Il ressort toutefois de cette étude bibliographique que la modification des propriétés physiques mésoscopiques et microscopiques des polyepoxy dans des assemblages n'a pas fait l'objet d'études approfondies. Nous nous attacherons dans cette étude à décrire les phénomènes de vieillissement mis en jeu au cœur d'un adhésif polyepoxy collé et à les comparer à des résultats d'essais mécaniques. Nous nous attacherons à réaliser une analyse non destructive dans la configuration opérationnelle. Nous utiliserons des

sollicitations qui varient dans une large gamme de fréquences afin d'accéder à une interprétation à l'échelle moléculaire des modifications lors du vieillissement hygrothermique.

II. MATERIAUX ET METHODES

II.1	MATERIAUX	33
II.1.1	FORMULATION DE L'ADHESIF POLYEPOXY	33
II.1.1.1	Durcisseur.....	33
II.1.1.2	Résine	35
II.1.2	SUBSTRATS	36
II.1.2.1	Nuances des substrats.....	36
II.1.2.2	Préparation de surface	37
II.2	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	38
II.2.1	ESSAI DE CISAILLEMENT A SIMPLE RECOUVREMENT	38
II.2.1.1	Principe.....	38
II.2.1.2	Dispositif et protocole expérimental	39
II.2.1.3	Analyse des faciès de rupture	40
II.2.2	ANALYSES THERMIQUES	40
II.2.2.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	40
II.2.2.2	Analyse calorimétrique diatherme (ACD).....	41
II.2.2.2.1	Principe.....	41
II.2.2.2.2	Dispositif et protocole expérimental	41
II.2.2.3	Analyse mécanique dynamique (AMD).....	42
II.2.2.3.1	Principe.....	42
II.2.2.3.2	Dispositif et protocole expérimental	43
II.2.3	SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE DYNAMIQUE (SDD)	44
II.2.3.1	Principe.....	44
II.2.3.2	Dispositif et protocole expérimental	46
II.2.3.3	Analyse des phénomènes de relaxation.....	47
II.2.3.4	Dépendance en température des temps de relaxation.....	48
II.2.3.4.1	Comportement "Arrhenius"	48
II.2.3.4.2	Comportement "Vogel-Tammann- Fulcher" (VTF).....	49
II.3	PROTOCOLE D'ETUDE DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE	52
II.3.1	VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE SIMULE	53
II.3.2	VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE REEL (STOCKAGE)	53
II.3.3	ABSORPTION D'EAU.....	53

II.1 Matériaux

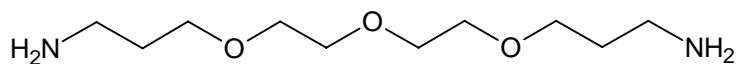
II.1.1 Formulation de l'adhésif polyepoxy

L'adhésif étudié est un adhésif structural polyepoxy. Il s'agit d'une colle bicomposant. Les parties A et B sont mélangées dans les proportions 2 : 1. Nous présentons dans cette partie les constituants de l'adhésif étudié¹.

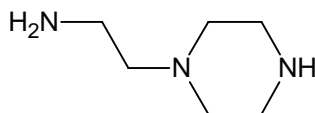
II.1.1.1 Durcisseur

Le durcisseur (partie A) contient les molécules aminées ainsi que de nombreux additifs. Elle est composée comme suit :

- Diamine aliphatique : $C_{18}H_{40}N_2$ (40-70%)
- Diamine aliphatique : 4,7,10-Trioxatridécane-1,13-diamine : $C_{10}H_{24}N_2O_3$ (5-10%)

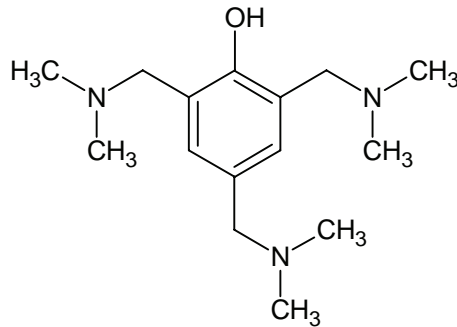


- N-aminoethylpiperazine $C_6H_{15}N_3$ (0,1-1%)



¹ Les informations présentées dans cette partie sont issues de la fiche de données du fabricant.

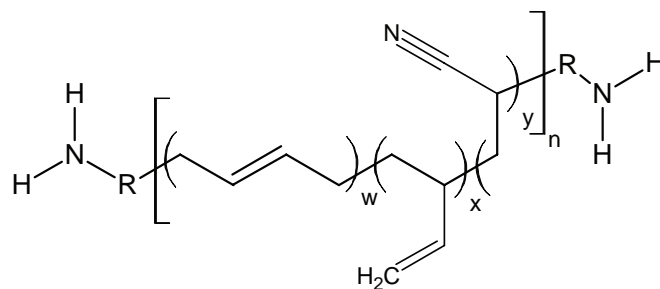
- 2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)phénol : $C_{15}H_{27}N_3O$



Les hydroxyles phénoliques accélèrent la réaction entre époxyde et amine. En effet, les liaisons hydrogènes facilitent l'ouverture des cycles époxydes. Le Tris diméthylaminométhylphénol joue donc un rôle de catalyseur par le biais de ses groupes hydroxyles.

- Copolymère butadiène acrylonitrile modifié (10-30%)

Les terminaisons réactives de ces copolymères peuvent être de différentes natures. Dans le cas de terminaisons amines, la formule semi-développée de l'ATBN (Amine terminated butadiene nitrile) est :

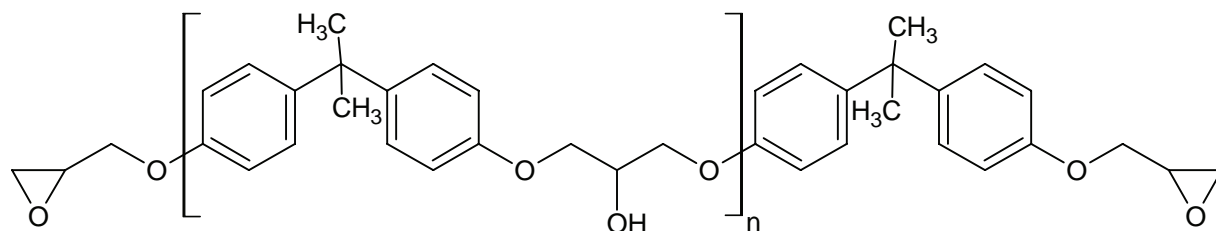


- Produit de réaction du dimethylsiloxane et de la silice (7-10%)
- Dioxyde de titane TiO_2 (1-5%)

II.1.1.2 Résine

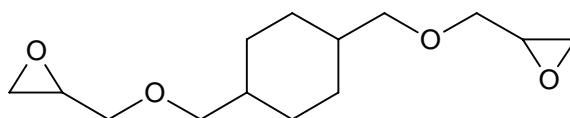
La composition de la résine (partie B) de l'adhésif est la suivante :

- Résine époxy DGEBA (DiGlycidyl Ether du Bisphénol A) (40-70%)

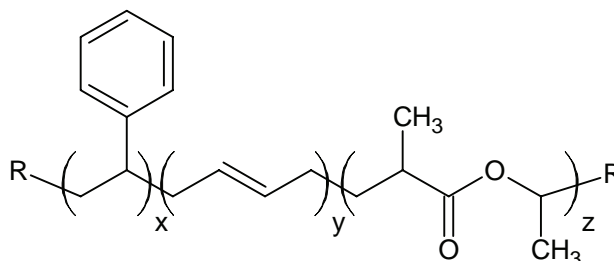


La longueur de la macromolécule de DGEBA varie en fonction de la valeur de l'indice n . Or, dans le cas des résines époxy, pour un indice moyen $n=0,2$, la viscosité est de l'ordre de 10 Pa.s à 25°C et pour un indice moyen $n=1$, la viscosité est d'environ 200 Pa.s à 20°C. Dans notre cas, la viscosité est de 82 Pa.s à 23°C ce qui indique que n est compris entre 0 et 1.

- 1-4-Bis[(2,3-epoxypropoxy)methyl]-cyclohexane (10-30%)

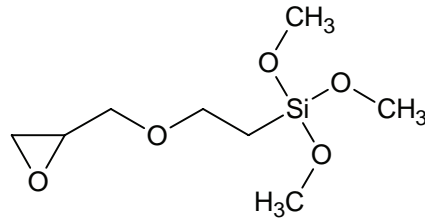


- Copolymère butadiène styrène méthacrylate de méthyle (10-30%)



- Produit de réaction du dimethylsiloxane et de la silice (1-5%)

- TiO₂ (1-5%), noir de carbone (1-5%), billes de verre ($\Phi_{\text{moyen}} = 30\mu\text{m}$) (1-5%)
- (3-glycidoxypropyl)triméthoxysilane (0,5-1,5%)



Ce constituant est un agent de greffage ou promoteur d'adhésion. Il peut réagir par le biais des groupes méthoxy avec des oxydes ou hydroxydes métalliques tels que ceux présents à la surface des substrats, avec du dioxyde de titane, avec des billes de verre...

II.1.2 Substrats

II.1.2.1 Nuances des substrats

Deux nuances d'aluminium couramment utilisées dans le secteur spatial ont été choisies pour cette étude. L'étude s'est limitée à des substrats de la même famille d'aluminium, dont les compositions chimiques sont très proches afin d'éviter les dilatations différentielles entre substrats. Il s'agit également d'un cas d'assemblage réel rencontré sur satellite. Les nuances sélectionnées sont les alliages d'aluminium 2024 et 2017. Leurs compositions sont données dans le tableau II-1.

Alliages	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autres
2024	Base	0,50	0,50	3,80- 4,90	0,30- 0,90	1,20- 1,80	0,10	0,25	0,15	0,15
2017	Base	0,20- 0,80	0- 0,70	3,50- 4,50	0,40- 1,00	0,40- 0,80	0- 0,10	0- 0,25	0- 0,15	0,15

tableau II-1. Composition chimique (% massique) des alliages d'aluminium

II.1.2.2 Préparation de surface

La préparation de surface est identique à celle réalisée en salle d'intégration des satellites sur des substrats en aluminium.

Elle consiste à :

- dégraisser la surface à l'acétone afin d'éliminer les huiles d'usinage
- décaper manuellement avec papier abrasif selon un protocole ASTRIUM
- nettoyer la surface à l'acétone à l'aide d'essuyeurs de précision jusqu'à obtention d'une surface propre
- nettoyer la surface à l'isopropanol à l'aide d'essuyeurs de précision.

L'état de surface obtenu après le protocole de préparation de surface complet est présenté sur les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la figure II-1.

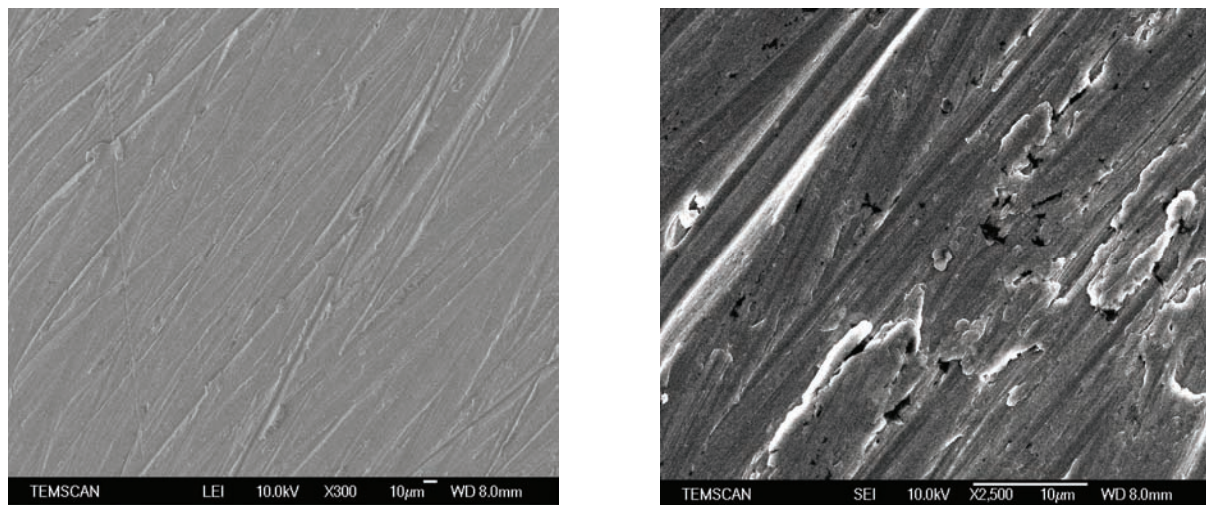


figure II-1. Observation par microscopie électronique à balayage d'un substrat d'aluminium 2017 après la préparation de surface

Les observations (grossissement x300) montrent la présence de stries plus ou moins profondes et irrégulières. A un plus fort grossissement (x2500), des arrachements de matière sont mis en évidence. La préparation de surface appliquée dans notre étude permet ainsi de favoriser l'ancrage mécanique en augmentant la surface spécifique. Cependant, la surface obtenue après traitement est moins régulière et contrôlée que dans le cas de traitements chimiques

(sulfochromiques, phosphochromiques...), mais ces traitements ne sont pas toujours possibles dans le cas d'applications spatiales.

II.2 Techniques expérimentales

II.2.1 Essai de cisaillement à simple recouvrement

II.2.1.1 Principe

Cet essai est destiné à déterminer la résistance au cisaillement de joints collés sur tôles minces. Comme le montre la figure II-2, le joint de colle est sollicité parallèlement aux surfaces collées.



figure II-2. Principe du test de cisaillement à simple recouvrement

L'essai se poursuit jusqu'à la rupture de l'assemblage. La contrainte à la rupture σ_R est déterminée en faisant le rapport de la force à la rupture sur la surface collée (cf. équation II-1).

$$\sigma_R = \frac{F_R}{S} \quad \text{équation II-1}$$

Avec : F_R la force à rupture, S la surface collée

Cette configuration présente cependant de nombreux inconvénients. Même si les forces appliquées sont parallèles, leur axisymétrie n'est pas assurée. Goland et Reissner ont été les premiers auteurs à décrire analytiquement le champ de contraintes dans les joints collés sur éprouvettes à simple recouvrement [80]. Ils ont montré qu'en plus de la composante tangentielle du champ de contrainte (solicitation recherchée dans cet essai), les contraintes normales au joint de colle sont non négligeables. Ils ont également mis en évidence que les

composantes normales (σ_n) et tangentielles (σ_t) du champ de contrainte sont plus importantes aux extrémités de la zone de recouvrement qu'au centre de la zone encollée (cf. figure II-3). Ces résultats ont été confirmés et complétés par plusieurs auteurs, certains tenant compte du moment de flexion dû à des forces appliquées désaxées [81][82].

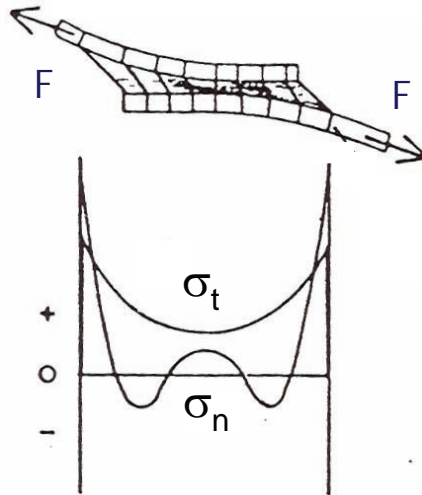


figure II-3. Profil de contraintes d'un joint collé sollicité en cisaillement par traction [83]

L'utilisation d'éprouvettes biseautées, dont la raideur est plus faible à l'extrémité, permet de réduire les contraintes normales et les contraintes de cisaillement dans les zones biseautées où les concentrations de contraintes sont généralement les plus fortes. Malgré la complexité de cet essai, les éprouvettes sont reconnues comme représentatives des conditions de fonctionnement d'assemblages collés en utilisation.

II.2.1.2 Dispositif et protocole expérimental

Les essais de cisaillement par traction sont réalisés à l'aide d'une machine de traction INSTRON 4505. Une cellule de mesure de 100 kN est choisie. L'acquisition est effectuée à l'aide du logiciel Série IX.

La géométrie des éprouvettes utilisées est présentée sur la figure II-4.

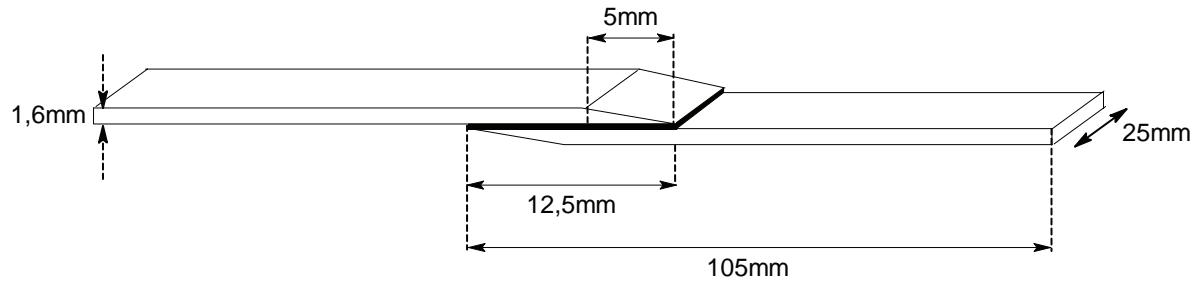


figure II-4. Epreuve biseautée utilisée pour le test de cisaillement à simple recouvrement

L'épaisseur des joints collés est comprise entre 70 et 200 μm . La zone encollée représente une surface de 312,5 mm^2 . Nous mesurons la force nécessaire pour imposer une vitesse de déplacement de 1 mm/min jusqu'à la rupture de l'échantillon.

II.2.1.3 Analyse des faciès de rupture

Les faciès de ruptures sont analysés visuellement. Une analyse d'image est également réalisée sur des photos des éprouvettes après la rupture. Le pourcentage surfacique de rupture interfaciale et cohésive est déterminé.

II.2.2 Analyses thermiques

II.2.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet d'obtenir des informations sur la stabilité chimique des matériaux. Elle étudie l'évolution de la masse d'un échantillon balayé par un flux gazeux inerte d'azote lors d'une montée linéaire en température. Cette technique expérimentale est utilisée pour mettre en évidence les phénomènes de dégradation chimique de l'adhésif étudié. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique Q50 de Thermal Analysis Instrument®. La vitesse de balayage en température est de 10°C/min.

II.2.2.2 Analyse calorimétrique diatherme (ACD)

II.2.2.2.1 Principe

L'analyse calorimétrique diatherme active permet de mesurer les flux de chaleur échangés avec le four par le polymère étudié et par une référence inerte au cours d'un balayage linéaire en température. Ces flux de chaleurs caractérisent différents processus physiques et chimiques, endothermiques (fusion), exothermiques (cristallisation, polymérisation) ou athermiques (transition vitreuse).

II.2.2.2.2 Dispositif et protocole expérimental

Les appareils utilisés sont des calorimètres à compensation de puissance Perkin Elmer DSC7 et Pyris Diamond. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure II-5.

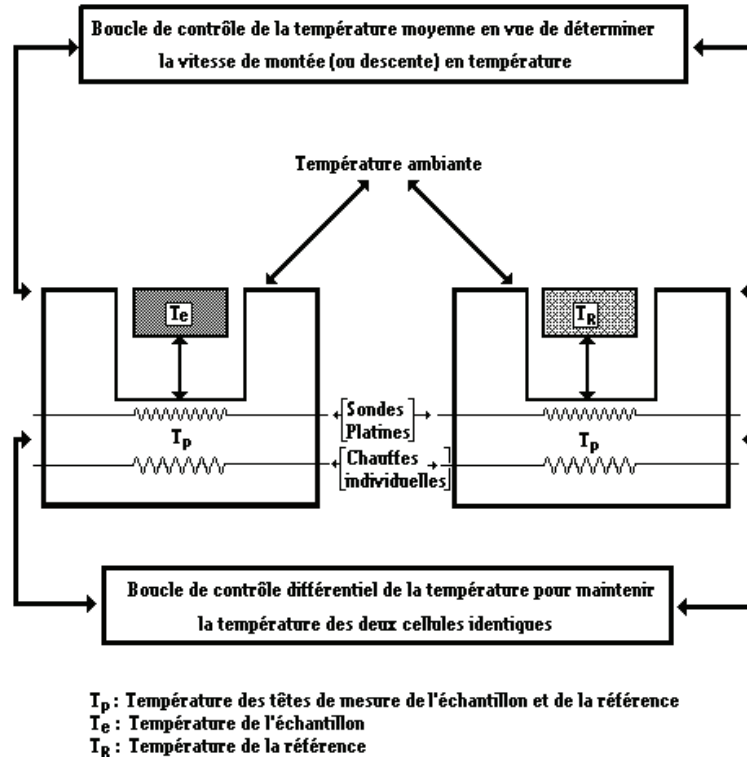


figure II-5. Dispositif du DSC7 et du Pyris Diamond de Perkin Elmer

La référence inerte et l'échantillon sont placés dans deux fours indépendants. Le système permet de les maintenir à la même température lors de l'élévation linéaire de la température en ajustant la puissance d'entrée (principe de la compensation de puissance) (cf. équation II-2).

$$W = W_{ech} - W_{ref} = \frac{dH}{dt} = q \frac{dH}{dT} = qmC_p \quad \text{équation II-2}$$

Avec W la différence de puissance pour maintenir les deux fours à la même température, H l'enthalpie, m la masse de l'échantillon, q la vitesse de balayage, C_p la capacité calorifique à pression constante de l'échantillon

Nous enregistrons $\frac{dH}{dT}$, signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à la référence et à l'échantillon pour les maintenir à la même température lors d'un balayage linéaire. Les essais sont réalisés sous hélium gazeux. Les fours sont calibrés pour la gamme de température choisie grâce aux enthalpies et aux températures de fusion de l'indium ($\Delta H_f = 28,5 \text{ J/g}$, $T_f = 156,6^\circ\text{C}$) et de l'étain ($\Delta H_f = 60,4 \text{ J/g}$, $T_f = 231,8^\circ\text{C}$).

La masse des échantillons est comprise entre 5 et 20 mg. C'est un compromis entre la détectabilité des processus, qui nécessite une quantité de matière suffisante, et la minimisation des gradients thermiques. La vitesse de balayage en température est de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

II.2.2.3 Analyse mécanique dynamique (AMD)

II.2.2.3.1 Principe

Les mesures d'analyse mécanique dynamique ont pour objectif de déterminer le module de cisaillement mécanique complexe $G^*(\omega, T)$ du matériau étudié. L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma(\omega)$ (γ^* en notation complexe) de pulsation ω .

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \text{équation II-3}$$

La contrainte de cisaillement sinusoïdale $\sigma(\omega)$ (σ^* en notation complexe) est mesurée. Elle possède la même pulsation mais est déphasée d'un angle de perte δ par rapport à la déformation imposée.

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 e^{i\omega t + \delta} \quad \text{équation II-4}$$

Le rapport de la contrainte sur la déformation permet de déterminer le module de cisaillement G^* (cf. équation II-5).

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} \quad \text{équation II-5}$$

Avec

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad \text{équation II-6}$$

La partie réelle $G'(\omega)$ du module mécanique complexe est caractéristique de l'énergie emmagasinée de manière réversible dans le matériau (composante élastique) : c'est le module conservatif. La partie imaginaire $G''(\omega)$ est proportionnelle à l'énergie dissipée à travers le matériau par frottements visqueux : c'est le module dissipatif. Nous définissons également l'angle de perte d'énergie δ par le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle du module mécanique.

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \text{équation II-7}$$

II.2.2.3.2 Dispositif et protocole expérimental

Les mesures d'analyse mécanique dynamique sont effectuées avec un rhéomètre à déformation imposée ARES de Rheometric Scientific. Les échantillons parallélépipédiques sont sollicités en torsion rectangulaire (cf. figure II-6).

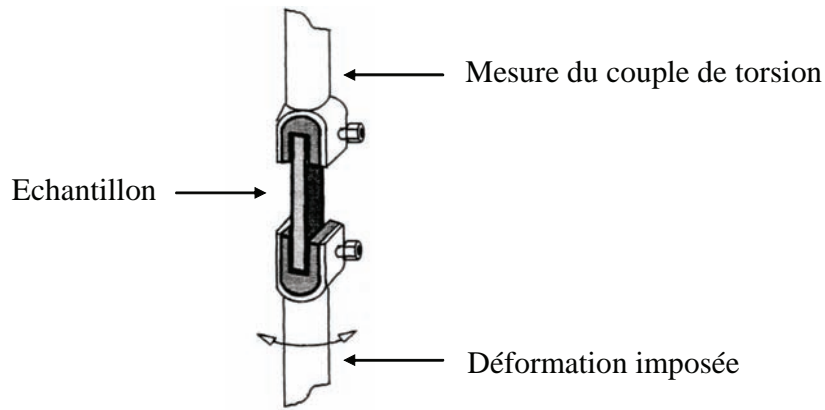


figure II-6. Principe du rhéomètre à déformation imposée en torsion rectangulaire

Les mesures sont réalisées dans le domaine de linéarité de l'adhésif à une fréquence de sollicitation de 1 Hz à 0,01% de déformation. Nous mesurons G' , G'' et $\tan \delta$ lors d'un balayage en température à 3°C/min. Les échantillons sont des barreaux d'adhésif massif. L'épaisseur, la largeur et la longueur sont respectivement 3,3 mm, 10 mm et 25 mm.

II.2.3 Spectroscopie diélectrique dynamique (SDD)

Cette technique expérimentale est présentée de façon plus exhaustive dans les ouvrages de Kremer et Schönhals [84], Schönhals [85], et Runt et Fitzgerald [87].

II.2.3.1 Principe

L'application d'un champ électrique extérieur E sur un diélectrique induit une polarisation macroscopique P du milieu. Dans le cas de champs électriques faibles, les relations de Maxwell permettent d'écrire la polarisation selon l'équation II-8.

$$P(\omega) = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0 E(\omega) \quad \text{équation II-8}$$

Avec ε_0 la permittivité du vide, ε^* la permittivité diélectrique complexe, ω la pulsation.

ε^* est la fonction réponse du système et caractérise le retour à l'équilibre lors d'une sollicitation extérieure dynamique (phénomène de relaxation).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad \text{équation II-9}$$

La partie réelle ε' est caractéristique de l'énergie stockée de manière réversible dans le matériau (composante conservative). La partie imaginaire ε'' est proportionnelle à l'énergie dissipée de façon irréversible dans le matériau (composante dissipative). Les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique complexe sont reliées par les relations de Kramers et Krönig présentés sur l'équation II-10 et l'équation II-11 [84][85][86].

$$\varepsilon'(\omega_0) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad \text{équation II-10}$$

$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega) \omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad \text{équation II-11}$$

Nous pouvons ainsi dissocier plusieurs contributions à la polarisation, chacune d'entre elle étant associée à des temps d'observation caractéristiques :

- Polarisation électronique : 10^{-15} s
- Polarisation ionique : 10^{-12} à 10^{-11} s
- Polarisation dipolaire : 10^{-9} à 10^5 s
- Polarisation MWS (Maxwell-Wagner-Sillars) : $>10^3$ s
- Polarisation interfaciale (dépendante de la morphologie)
- A basse fréquence de sollicitation et haute température, mobilité de porteurs de charges peut se traduire par l'apparition d'un front de conductivité ($>10^3$ s).

La spectroscopie diélectrique dynamique a pour objectif de déterminer l'impédance complexe Z^* du matériau étudié. L'échantillon est placé entre deux électrodes aux bornes desquelles est appliquée une tension sinusoïdale $U(t)$ (U^* en notation complexe). Cette tension de faible amplitude U_0 a pour pulsation ω .

$$U^*(\omega) = U_0 e^{i\omega t} \quad \text{équation II-12}$$

Le courant sinusoïdal induit $I(t)$ (I^* en notation complexe) est mesuré. Il possède la même pulsation que $U(t)$ mais il est en quadrature de phase dans le cas de diélectriques parfaits.

$$I^*(\omega) = I_0 e^{i(\omega t - \Phi)} \quad \text{équation II-13}$$

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure II-7.

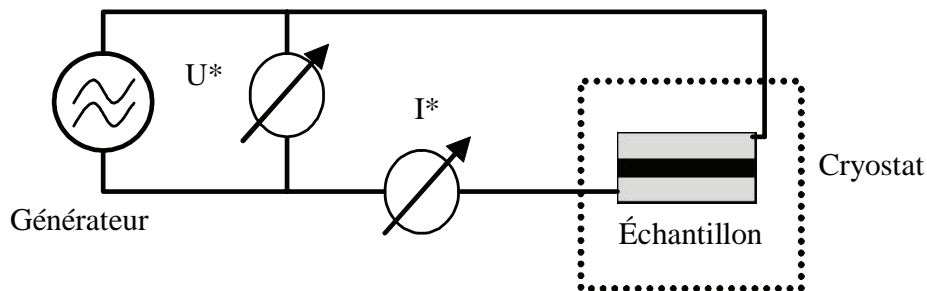


figure II-7. Schéma du principe de mesure de spectroscopie diélectrique dynamique

L'impédance complexe $Z^*(\omega)$ du matériau étudié est définie par l'équation II-14.

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad \text{équation II-14}$$

La permittivité diélectrique complexe $\varepsilon^*(\omega)$ du diélectrique étudié s'écrit donc :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad \text{équation II-15}$$

Avec C_0 la capacité d'un condensateur plan dans le vide.

II.2.3.2 Dispositif et protocole expérimental

La permittivité diélectrique est déterminée à l'aide d'un analyseur d'impédance Solartron SI1260 couplé à un spectromètre diélectrique large bande Novocontrol BDS 4000. Les

mesures sont réalisées dans une gamme de fréquence comprise entre 10^{-2} et 10^6 Hz pour chaque isotherme. La gamme de température est comprise entre -150°C et $+150^{\circ}\text{C}$ par pas de 5°C .

Les mesures diélectriques sont réalisées sur des disques d'adhésif massif et sur des assemblages aluminium-adhésif-aluminium. Le diamètre de ces échantillons est de 40 mm. L'épaisseur de l'adhésif et des joints collés est comprise entre 100 et 250 μm . Les échantillons sont placés entre deux électrodes. Dans le cas des assemblages, les électrodes sont les substrats en aluminium.

II.2.3.3 Analyse des phénomènes de relaxation

L'analyse de la permittivité diélectrique s'effectue à l'aide de lois empiriques qui décrivent, pour chaque isotherme, le retour à l'équilibre du système sollicité. Dans le cas des polymères, les résultats expérimentaux sont bien ajustés analytiquement par l'équation d'Havriliak Negami (HN) [88][89].

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \quad \text{équation II-16}$$

Avec ε_{∞} la permittivité relative à fréquence infinie, ε_s la permittivité statique, τ_{HN} le temps de relaxation, α_{HN} et β_{HN} les paramètres d'ajustement (α_{HN} , β_{HN} varient entre 0 et 1).

Cette équation est la généralisation de l'équation de Debye ($\alpha_{HN} = \beta_{HN} = 1$) et des modèles empiriques de Cole-Cole ($\beta_{HN} = 1$) [90] et Cole-Davidson ($\alpha_{HN} = 1$) [91][92].

L'analyse des phénomènes relaxationnels peut également être réalisée à partir du module diélectrique $M^*(\omega)$ défini par

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \quad \text{équation II-17}$$

Schlosser et al. [93] ont montré que l'analyse des modes de relaxation peut être réalisée en les ajustant directement à partir du module diélectrique. La transformation analytique de l'équation HN donne, avec une bonne approximation, l'équation II-18 [84].

$$M_{HN}^*(\omega) = M_{\infty} + \frac{M_s - M_{\infty}}{\left(1 + \left(\frac{-i}{\omega\tau_{HN-M}}\right)^{\alpha_{HN}}\right)^{\beta_{HN}}} \quad \text{équation II-18}$$

Avec M_{∞} le module diélectrique à fréquence infinie et M_s le module diélectrique statique

II.2.3.4 Dépendance en température des temps de relaxation

Dans les polymères, la dépendance en température des temps de relaxation, et donc de la mobilité des entités dipolaires sollicitées, est fonction de leur nature. Lorsque la température augmente, la taille des entités relaxantes augmente également. La dépendance en température des temps de relaxation associés à la polarisation d'orientation a des comportements différents.

II.2.3.4.1 Comportement "Arrhenius"

Pour des températures sous vitreuses ($T < T_g$), des entités relaxantes localisées sont sollicitées. Les temps de relaxation suivent la loi d'Arrhenius (cf. équation II-19) [94].

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad \text{équation II-19}$$

Avec τ_0 le facteur pré-exponentiel, ΔH l'enthalpie d'activation

La dépendance en température des temps de relaxation est représentée dans un diagramme d'Arrhenius (représentation du logarithme $\log(\tau)$ en fonction de l'inverse de la température). Cette dépendance caractérise différentes mobilités moléculaires prévues par la théorie des barrières et la théorie d'Eyring.

- Théorie des barrières

La théorie des barrières permet de prévoir, pour une entité relaxante, les probabilités de transition d'un état d'équilibre à un autre. Ces probabilités de transitions sont fonctions de la

température et des barrières énergétiques à franchir entre deux états d'équilibre. On peut ainsi exprimer la dépendance en température des temps de relaxation selon l'équation II-20.

$$\tau(T) = \tau'_0 e^{\left(\frac{\Delta S}{R}\right)} e^{\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)} \quad \text{équation II-20}$$

Avec τ'_0 le facteur pré-exponentiel, ΔH l'enthalpie d'activation, ΔS l'entropie d'activation

o Théorie d'Eyring

Dans la théorie d'Eyring [95], également appelée théorie des états activés, Eyring décrit une réaction $A+B \rightarrow C$. Il prévoit la création d'un complexe activé AB^* comme une étape indispensable avant la formation de C. L'application de cette théorie à des orientations d'entités dipolaires nécessite de considérer (A+B) et C comme des orientations dipolaires différentes. Pour que le dipôle considéré bascule d'un état d'équilibre (A+B) à un autre (C), il doit alors nécessairement passer par un état activé AB^* . Dans cet état, il possède l'énergie suffisante pour passer d'un état d'équilibre à un autre. Contrairement à la théorie des barrières, la théorie d'Eyring met en évidence une dépendance en température de τ'_0 (cf. équation II-21).

$$\tau'_0 = \frac{h}{k_B T} \quad \text{équation II-21}$$

Avec h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann

Sa dépendance en température est négligeable par rapport à l'exponentielle. Elle permet de calculer l'entropie d'activation du phénomène observé (grandeur elle-même liée au nombre d'états activés possibles) à partir de τ_0 .

II.2.3.4.2 Comportement "Vogel-Tammann- Fulcher" (VTF)

Lorsque les températures sont voisines ou supérieures à T_g , nous observons généralement une dépendance en température non "Arrhenius". Ce comportement de type VTF [96][97][98] se traduit par l'équation II-22.

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_\infty}} \quad \text{équation II-22}$$

Avec τ_0 le facteur pré-exponentiel, B et T_∞ des constantes

La description de ce comportement a été effectuée à partir d'une approche phénoménologique. Deux approches théoriques permettent également d'interpréter ce phénomène à l'échelle moléculaire : la première est basée sur le concept de volume libre, la seconde sur des considérations thermodynamiques.

II.2.3.4.2.1 Approche phénoménologique

Par analogie avec la relaxation mécanique, les travaux de Ferry [99] permettent d'établir une équivalence empirique temps-température ou fréquence-température à travers un facteur de déplacement. Cette équivalence permet alors de déterminer par extrapolation le temps de relaxation pour les températures comprises entre T_g et $T_g + 100^\circ$. Williams, Landel et Ferry [100] ont montré par la suite que le facteur de déplacement dépend de la température selon l'équation WLF (cf. équation II-23).

$$\log(a_{T/T_0}) = \log\left(\frac{\tau(T)}{\tau(T_0)}\right) = -\frac{C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad \text{équation II-23}$$

Dans le cas des polymères amorphes, en prenant T_g comme température de référence, ces auteurs ont montré que les paramètres de l'équation II-23 sont constants et dépendent du polymère. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence d'une température critique T_∞ au dessous de laquelle la mobilité moléculaire est figée. T_∞ est liée à T_g selon l'équation II-24.

$$T_\infty = T_g - C_2^g \quad \text{équation II-24}$$

II.2.3.4.2.2 Théorie du volume libre

Définie par Doolittle en 1951 [101], la notion de volume libre a été reprise par Cohen et Turnbull [102][103] afin d'expliquer la mobilité de chaînes moléculaires au voisinage de la

température de transition vitreuse. Selon ce concept, le mouvement de séquences de chaînes ne peut avoir lieu que :

- S'il existe autour de ces entités des "cages" dont le volume est supérieur à une valeur critique, et
- Si le réarrangement s'effectue sans apport énergétique.

Lorsque la température est inférieure à T_∞ , le volume libre est nul et la mobilité est figée. Lorsque la température est supérieure à la température critique, le volume libre apparaît. A partir d'une certaine température, le réarrangement s'effectue sans apport d'énergie. Le mouvement est alors possible et le temps de relaxation obéit à une équation de type VTF (cf. équation II-25).

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{1}{\alpha_f (T - T_\infty)}} \quad \text{équation II-25}$$

Avec α_f le coefficient de dilatation volumique de la fraction de volume libre

II.2.3.4.2.3 Théorie thermodynamique

Cette théorie est issue des travaux de Gibbs et Dimarzio [104] puis d'Adam et Gibbs [105]. Selon ces auteurs, la quantité fondamentale qui détermine le temps de relaxation est l'entropie de configuration S_c . Elle est liée au nombre d'unités constitutives engagées dans un réarrangement coopératif sous l'effet d'une fluctuation thermique. Ces réarrangements s'effectuent dans une CRR (Cooperative Rearranging Region). Lorsque la température diminue, le liquide se densifie et le mouvement d'une molécule est gêné par les entités voisines. Cela se traduit par une diminution de l'entropie de configuration et par une augmentation du temps de relaxation.

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux d'Angell [106], le temps de relaxation s'exprime selon l'équation II-26.

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\left(\frac{DT_c}{T-T_\infty}\right)} \quad \text{équation II-26}$$

Avec T_∞ , la température à laquelle l'entropie de configuration s'annule.

D est appelé paramètre de fragilité. Une augmentation de ce paramètre traduit une augmentation des interactions inter et intramoléculaires.

II.3 Protocole d'étude du vieillissement hygrothermique

Ce protocole définit la manière avec laquelle ont été réalisés les deux types de vieillissement hygrothermique étudiés (vieillissement simulé et vieillissement réel correspondant au stockage) ainsi que les analyses. Il est présenté sur la figure II-8.

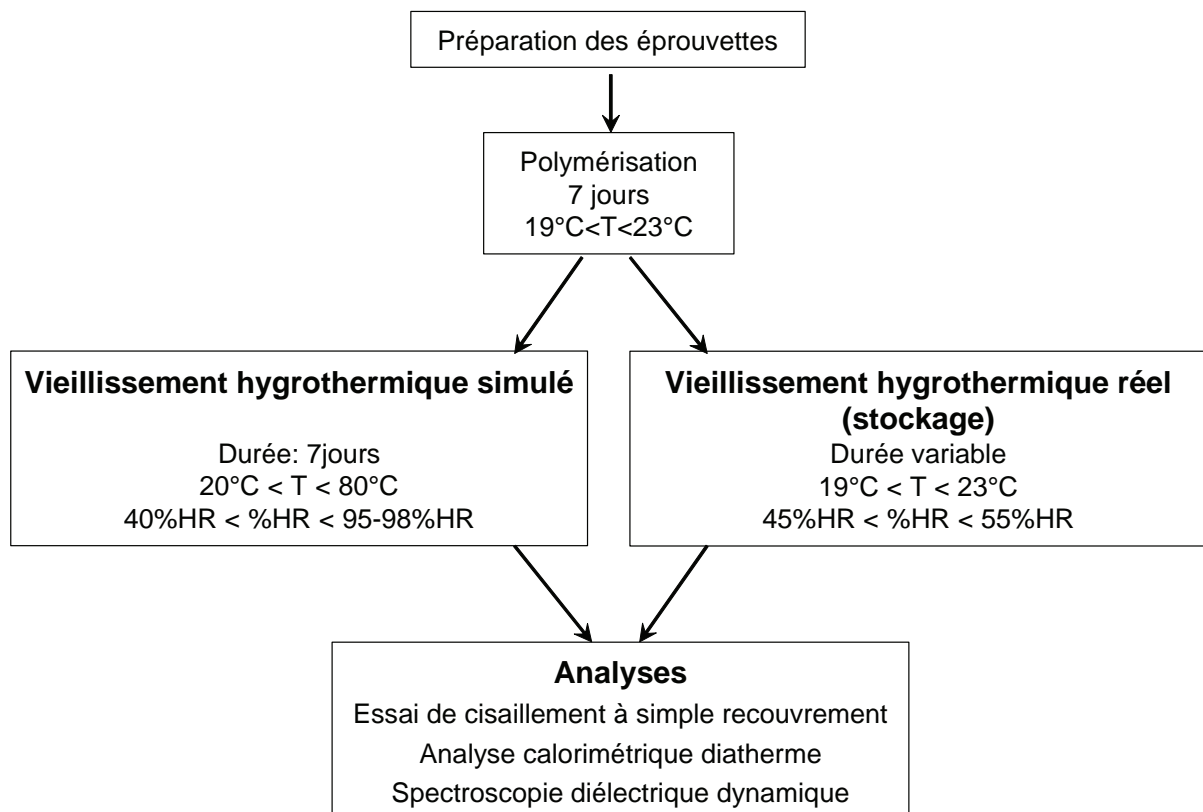


figure II-8. Schéma du déroulement de l'étude du vieillissement hygrothermique

Des éprouvettes spécifiques aux analyses après vieillissement sont réalisées. Elles ont été présentées précédemment. Le nombre de ces éprouvettes pour chaque condition de vieillissement est le suivant :

- Essai de cisaillement à simple recouvrement : 3 éprouvettes
- Analyse calorimétrique diatherme : 1 échantillon
- Spectroscopie diélectrique dynamique : 1 éprouvette.

II.3.1 Vieillissement hygrothermique simulé

Ces essais consistent à soumettre les éprouvettes à des conditions de température et d'humidité relative variables pendant 7 jours. Les températures de vieillissement sont comprises entre 20°C et 80°C par pas de 20°C. L'humidité relative est comprise entre 40% et 80% par pas de 20%. Des essais à quasi saturation en humidité (95-98%HR) sont également réalisés.

II.3.2 Vieillissement hygrothermique réel (stockage)

Les éprouvettes sont soumises aux conditions réelles subies par les assemblages collés durant la phase d'intégration des satellites. Elles sont stockées dans des conditions de température et d'humidité des salles blanches : 21°C \pm 2°C, 50%HR \pm 5%HR. Les prélèvements sont réalisés après différents temps de stockage.

II.3.3 Absorption d'eau

Des essais de prise en eau dans de l'eau distillée à différentes températures sont réalisés sur l'adhésif à l'état massif et sur des assemblages collés. La masse des échantillons est déterminée au cours du temps à l'aide d'une balance de précision. Les échantillons d'adhésif massif ont une géométrie parallélépipédique (50 mm, 50 mm, 200 μ m). Les assemblages sont identiques à ceux utilisés pour l'analyse SDD. L'épaisseur des joints collés est de 200 μ m.

III. ANALYSE DE L'ADHESIF : POLYMERISATION ET ETAT INITIAL

III.1	ETUDE DE LA POLYMERISATION	57
III.1.1	ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE L'ADHESIF A L'ETAT MASSIF	57
III.1.1.1	Enthalpie de polymérisation.....	57
III.1.1.2	Température de transition vitreuse.....	59
III.1.2	ANALYSE MECANIQUE	60
III.1.2.1	Matériau massif.....	61
III.1.2.2	Assemblages collés	64
III.2	ANALYSE DE L'ADHESIF A L'ETAT INITIAL	65
III.2.1	ANALYSE DE L'ADHESIF A L'ETAT MASSIF	66
III.2.1.1	Stabilité thermique	66
III.2.1.2	Transitions thermodynamiques	67
III.2.1.3	Mobilité moléculaire	68
III.2.1.3.1	Identification des modes de relaxation.....	68
III.2.1.3.2	Modes de relaxation secondaires	69
III.2.1.3.3	Mode de relaxation principal α	74
III.2.2	ANALYSE DES ASSEMBLAGES COLLES	78
III.2.2.1	Etude mécanique des assemblages collés	78
III.2.2.1.1	Comportement mécanique	79
III.2.2.1.2	Faciès de rupture	80
III.2.2.2	Mobilité moléculaire dans les assemblages collés	81
III.2.2.2.1	Modes de relaxation	81
III.2.2.2.2	Ajustement analytique.....	82
III.3	DISCUSSION	84
III.3.1	POLYMERISATION	84
III.3.2	ETAT MASSIF ET ASSEMBLAGE COLLE	86
III.3.3	ETAT INITIAL	90

III.1 Etude de la polymérisation

Le contexte industriel impose une polymérisation du système adhésif étudié à température ambiante. Les assemblages sont en effet réalisés dans les conditions de salle blanche ($21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, $50\% \text{HR} \pm 5\% \text{HR}$). La durée du cycle de polymérisation est de 7 jours (préconisée par le formulateur). La première étape de ce travail consiste à analyser la réticulation de ce système. Pour cela, nous utilisons une approche thermodynamique basée sur des mesures calorimétriques et une approche mécanique basée sur l'évolution de certaines propriétés mécaniques au cours de la polymérisation. Nous nous focalisons dans un premier temps sur l'analyse du matériau à l'état massif puis sur les assemblages collés.

III.1.1 Analyse thermodynamique de l'adhésif à l'état massif

L'étude thermodynamique de la polymérisation est réalisée par analyse calorimétrique diatherme active sur le matériau à l'état massif. Les conditions de polymérisation sont identiques à celles des salles blanches. Les parties A et B sont mélangées et extrudées dans des creusets en aluminium placés dans les conditions de polymérisation étudiées. Des prélèvements sont réalisés après différentes durées de polymérisation. La vitesse de balayage est de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III.1.1.1 Enthalpie de polymérisation

Les thermogrammes obtenus pour différents temps de polymérisation sont présentés sur la figure III-1.

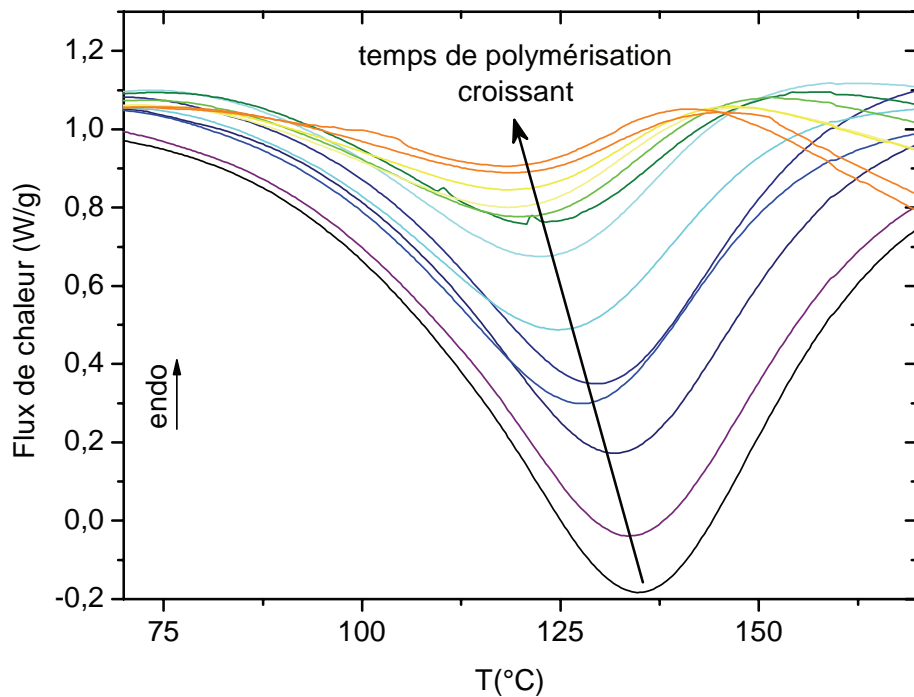


figure III-1. Pics exothermiques associés à la polymérisation en fonction de la température, après différentes durées de polymérisation à température ambiante

Nous observons la présence de pics exothermiques pour chaque échantillon. Ces pics sont associés à la polymérisation de l'adhésif. Nous notons une diminution de l'aire des pics en fonction du temps de polymérisation. L'aire de ces pics correspond à l'enthalpie de réaction résiduelle au temps t . Pour les échantillons analysés au début de la polymérisation, nous déterminons l'enthalpie de réaction totale. Le coefficient de conversion α_t est calculé selon l'équation I-2. Son évolution en fonction du temps de polymérisation est présentée sur la figure III-2.

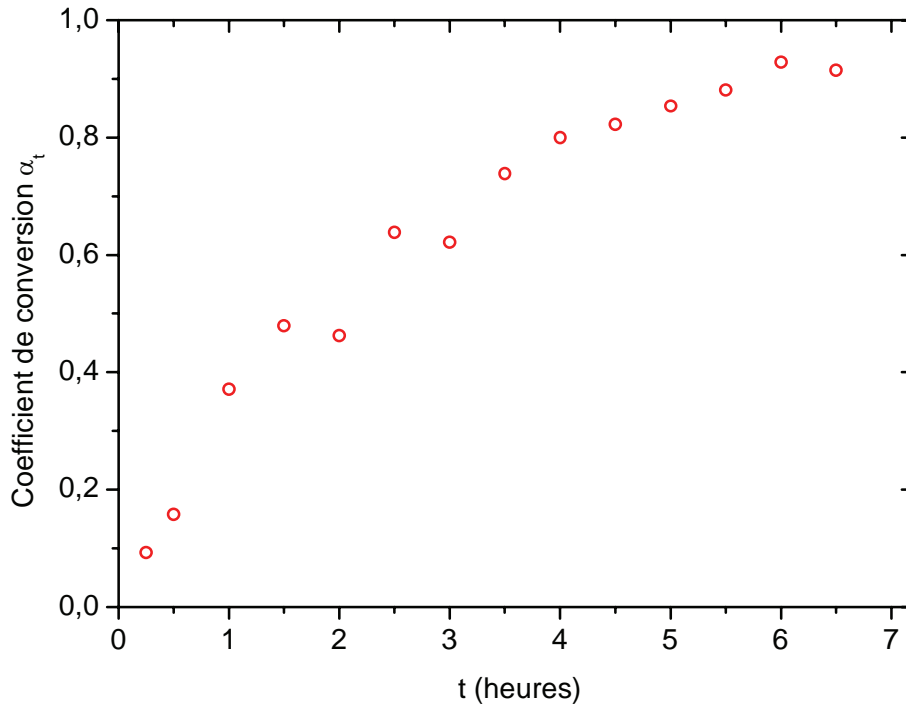


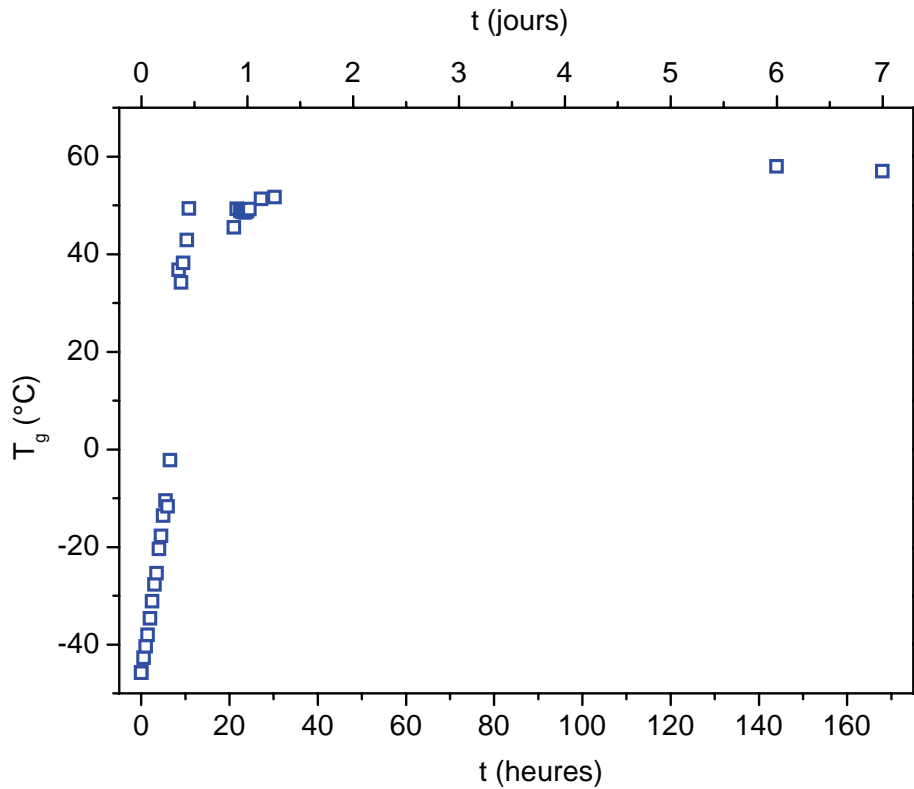
figure III-2. Coefficient de conversion α_t en fonction du temps de polymérisation

Notons tout d'abord que le coefficient de conversion est calculé pour des temps de polymérisation compris entre 0 et 7 heures uniquement. Pour des durées plus longues, l'enthalpie de réaction résiduelle devient faible et α_t tend vers 1 ce qui ne peut être vérifié. En effet, l'aire du pic ne peut être déterminée car nous observons l'apparition d'une transition vitreuse dans la même gamme de température que le pic de polymérisation.

Nous observons également une augmentation non linéaire du coefficient de conversion en fonction du temps de polymérisation. Cette augmentation est plus rapide pour les faibles durées. Elle devient plus lente lorsque le temps de polymérisation augmente. Elle atteint un plateau au-delà de 7 heures de réticulation avec des valeurs de l'ordre de 0,9.

III.1.1.2 Température de transition vitreuse

La création du réseau tridimensionnel lors de la polymérisation de l'adhésif se traduit par une augmentation de la température de transition vitreuse du système. La figure III-3 présente l'évolution de T_g en fonction du temps de polymérisation.



III.1.2.1 Matériau massif

Des éprouvettes d'adhésif à l'état massif de forme parallélépipédique sont étudiées par analyse mécanique dynamique. L'évolution de la relaxation α est observée après différents temps de polymérisation à température ambiante. Les évolutions des parties réelles et imaginaires du module de cisaillement sont présentées respectivement sur la figure III-4a et la figure III-4b.

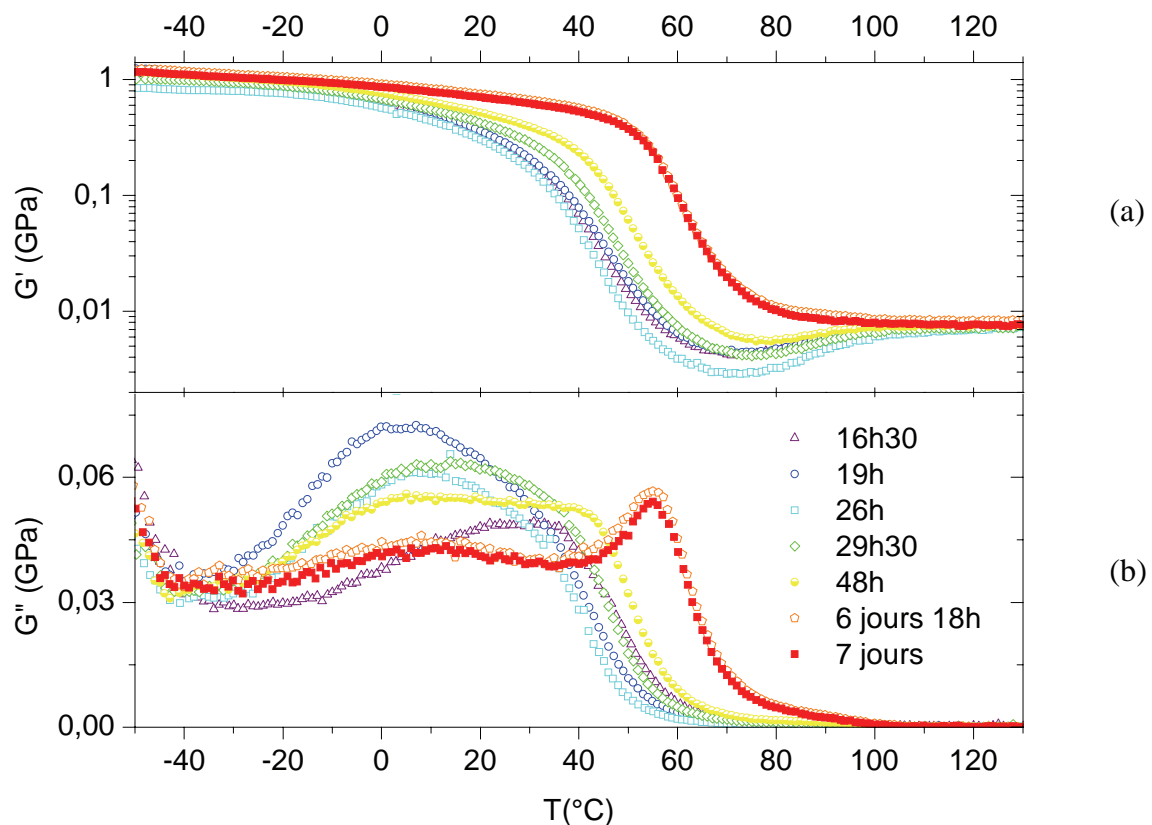


figure III-4. Evolution de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) du module de cisaillement en fonction de la température après différentes durées de polymérisation

Sur la figure III-4a, nous observons une chute de deux décades des valeurs de la partie réelle du module de cisaillement pour tous les échantillons. Elle est caractéristique de la relaxation α : la manifestation mécanique de la transition vitreuse. Le plateau vitreux est de l'ordre de 1 GPa pour tous les échantillons. Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique apparaît pour des températures plus élevées lorsque la durée de la polymérisation augmente. Pour les échantillons polymérisés pendant des durées comprises entre 16h30 et 48h à température

ambiante, les valeurs du plateau caoutchoutique sont de 10 MPa environ. Avant d'atteindre ce plateau, le module diminue lors de la relaxation α et passe par un minimum compris entre 3 et 6 MPa. Pour les échantillons polymérisés pendant des durées de 162 heures (6 jours et 18 h) et 7 jours, la chute du module de cisaillement a lieu entre 50°C et 80°C sans passer par un minimum. Contrairement aux échantillons polymérisés pendant des durées plus faibles, le module n'augmente pas dans la zone caoutchoutique. L'augmentation observée pour les échantillons polymérisés pendant des temps plus courts s'explique par la fin de la réticulation du réseau dans cette zone de température. Après avoir traversé la relaxation α , la mobilité des séquences de chaînes est accrue. Sous l'effet de la température, les groupes réactifs résiduels peuvent réagir et terminer la réticulation. Cela se traduit par une augmentation du module de cisaillement sur le plateau caoutchoutique.

Sur la figure III-4b, la partie imaginaire du module de cisaillement est reportée en fonction de la température. Pour les échantillons polymérisés pendant des durées de 16h30, 19h, 26h et 29h30, nous observons un mode de relaxation large. Il correspond à la superposition de deux modes de relaxation dont le plus haut en température est associé à la relaxation α . Cette observation est confirmée pour l'échantillon polymérisé pendant 48h. Nous relevons la présence de deux maxima sur le thermogramme. Les températures aux maxima des pics se situent à 7°C et 40°C. Les échantillons polymérisés pendant 162 heures (6 jours et 18 h) et 7 jours présentent des thermogrammes comparables. Nous identifions distinctement deux maxima pour des températures égales à 10°C et 55°C. Pour les échantillons réticulés pendant des durées inférieures à 30 heures, il est impossible de déterminer la température du maximum du pic associé à la relaxation α et donc de suivre l'évolution de T_α correspondant à la formation du réseau. Pour avoir une meilleure résolution, nous représentons sur la figure III-5 le facteur de perte d'énergie $\tan \delta$ en fonction de la température pour les mêmes échantillons.

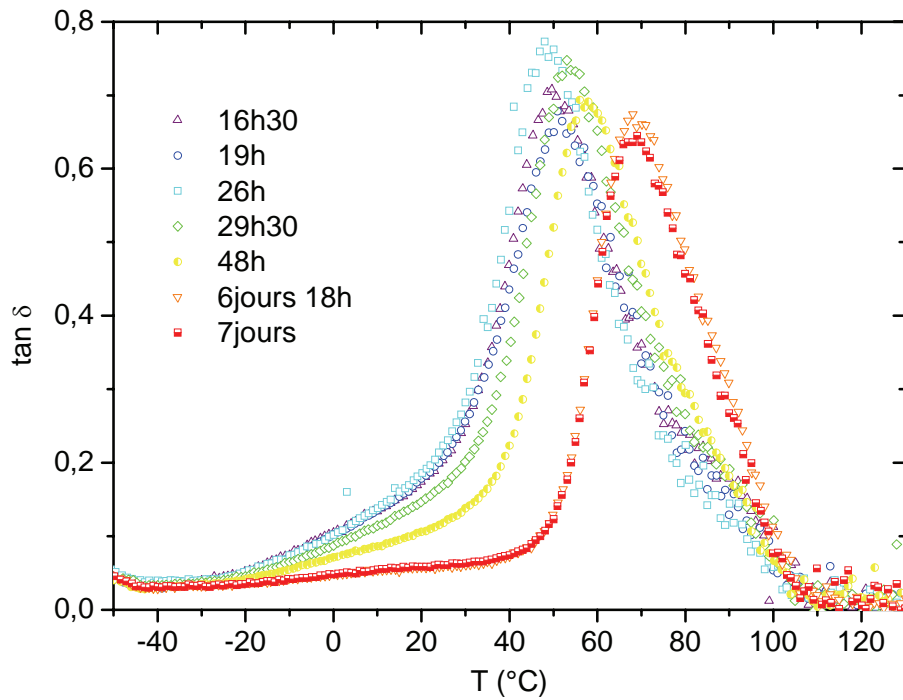


figure III-5. Evolution du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température après différentes durées de polymérisation

Sur la figure III-5, nous observons un pic associé à T_{α} pour tous les échantillons. Pour des temps de polymérisation inférieurs à 48 heures, les valeurs de $\tan \delta$ au maximum du pic sont comprises entre 0,65 et 0,8. Pour les échantillons polymérisés 6 jours 18 heures et 7 jours, $\tan \delta$ est égale à 0,65 au maximum du pic. Nous notons également une évolution de la température du maximum du pic avec le temps de polymérisation. Les températures mesurées au maximum du pic d'après les représentations de la partie imaginaire du module de cisaillement et du facteur de perte sont reportées dans le tableau III-1.

Durée de polymérisation	T_{α} (G'') ($^{\circ}C$)	T_{α} ($\tan \delta$) ($^{\circ}C$)
16 h 30	Non déterminée	50
19 h	Non déterminée	51
26 h	Non déterminée	48
29 h 30	Non déterminée	54
48 h	40	58
162 h	55	69
168 h	55	69

tableau III-1. Températures au maximum du pic déterminées à partir de G'' et $\tan \delta$ en fonction de la durée de la polymérisation

Dans le tableau III-1, nous relevons une augmentation de T_{α} entre l'échantillon polymérisé 48 heures et les échantillons polymérisés 6 jours 18 heures et 7 jours. Les mesures effectuées sur la représentation du facteur de perte donnent accès aux valeurs de $T_{\alpha,\delta}$ pour toutes les durées de polymérisation étudiées. Nous notons une augmentation de cette valeur en fonction de la durée de la polymérisation. Elle atteint un maximum pour les échantillons polymérisés pendant les temps les plus longs. En comparant les valeurs déterminées à partir de G'' et $\tan \delta$, nous retrouvons l'écart dans les valeurs de T_{α} prévu analytiquement (cf. annexe III-1). Pour une durée de polymérisation de 48 heures, l'écart est de $18^{\circ}C$. Pour les échantillons plus fortement réticulés, l'écart est stable ($14^{\circ}C$).

III.1.2.2 Assemblages collés

Pour les assemblages collés, l'influence de la durée de la polymérisation est observée à l'aide d'éprouvettes de cisaillement à simple recouvrement. La contrainte à la rupture est déterminée après différentes durées de polymérisation et reportée sur la figure III-6.

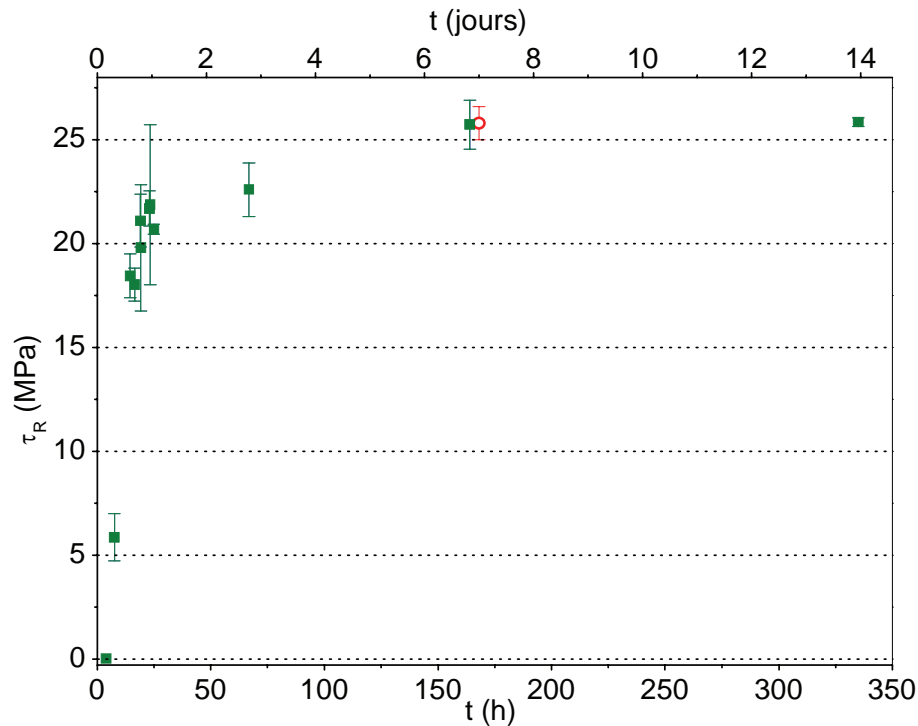


figure III-6. Evolution de la contrainte de cisaillement à la rupture en fonction du temps de polymérisation – En (o) les valeurs obtenues lors du contrôle d'entrée du lot utilisé

Les ruptures observées sont cohésives dans les joints collés. Nous observons sur la figure III-6 que la contrainte à la rupture augmente linéairement pour des durées de polymérisation comprises entre 4 et 25 heures. Elle est égale à $20,7 \pm 0,2$ MPa après 25 heures de polymérisation. Pour des durées comprises entre 25 heures et 7 jours de polymérisation, l'augmentation est plus lente. Après 7 jours de polymérisation, la contrainte à la rupture atteint un plateau (26 ± 1 MPa après 7 jours, $25,9 \pm 0,2$ après 14 jours). Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus pour ce lot d'adhésif lors du contrôle d'entrée² (26 ± 1 MPa après 7 jours de polymérisation).

III.2 Analyse de l'adhésif à l'état initial

L'adhésif à l'état initial est obtenu après une polymérisation de 7 jours à température ambiante. Il est analysé à l'aide de différentes techniques afin de déterminer ses caractéristiques. Dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques du matériau massif

² Le contrôle d'entrée correspond à un essai de qualification de l'adhésif lors de la réception des lots.

sont analysées. Dans un deuxième temps, une étude mécanique des assemblages collés est réalisée. Enfin, la mobilité moléculaire dans les assemblages est comparée à celle du matériau massif.

III.2.1 Analyse de l'adhésif à l'état massif

III.2.1.1 Stabilité thermique

La stabilité thermique de l'adhésif est analysée par ATG. La perte de masse observée est présentée sur la figure III-7 en fonction de la température lors d'un balayage à une vitesse de 10°C/min.

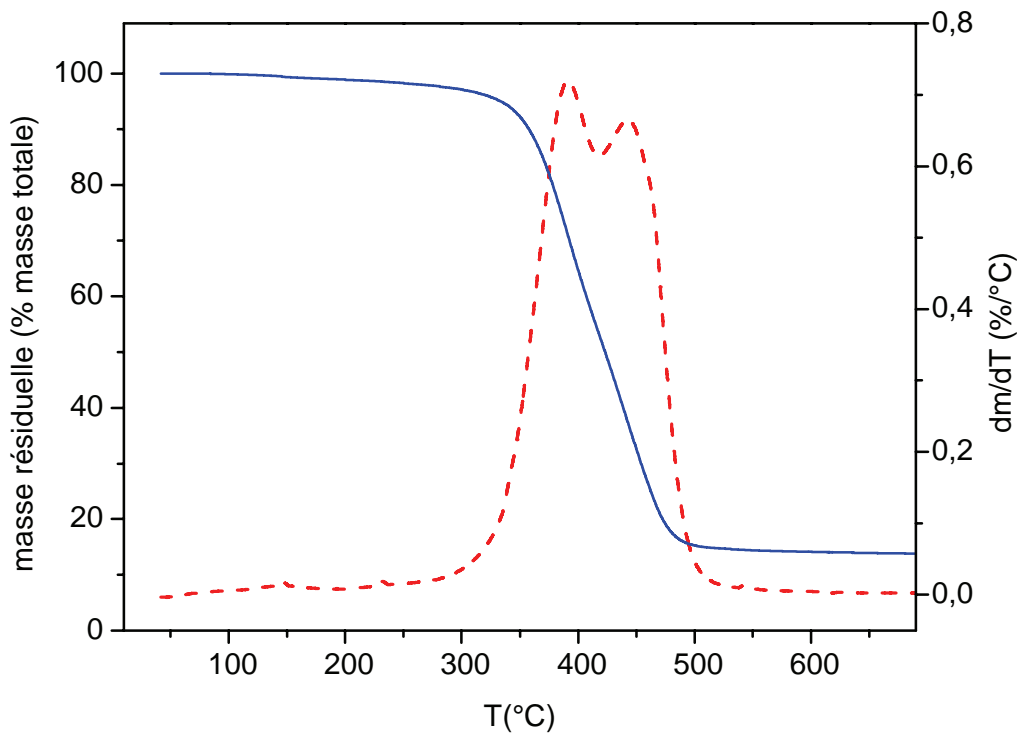


figure III-7. Masse résiduelle (—) et dérivée de la masse (---) de l'adhésif au cours d'un balayage à 10°C/min

Les mesures d'analyse thermogravimétrique mettent en évidence une perte de masse significative à partir de 250°C. La diminution de la masse résiduelle s'effectue en deux étapes. La vitesse de dégradation possède deux maxima à 390° et 440°C. Au-delà de 500°C,

le résidu est de 13% et reste constant. Les résultats d'analyse thermogravimétrique montrent que l'adhésif garde sa structure chimique stable jusqu'à 250°C.

III.2.1.2 Transitions thermodynamiques

Nous présentons sur la figure III-8 le thermogramme ACD de l'adhésif massif obtenu lors d'un balayage à une vitesse de 20°C/min.

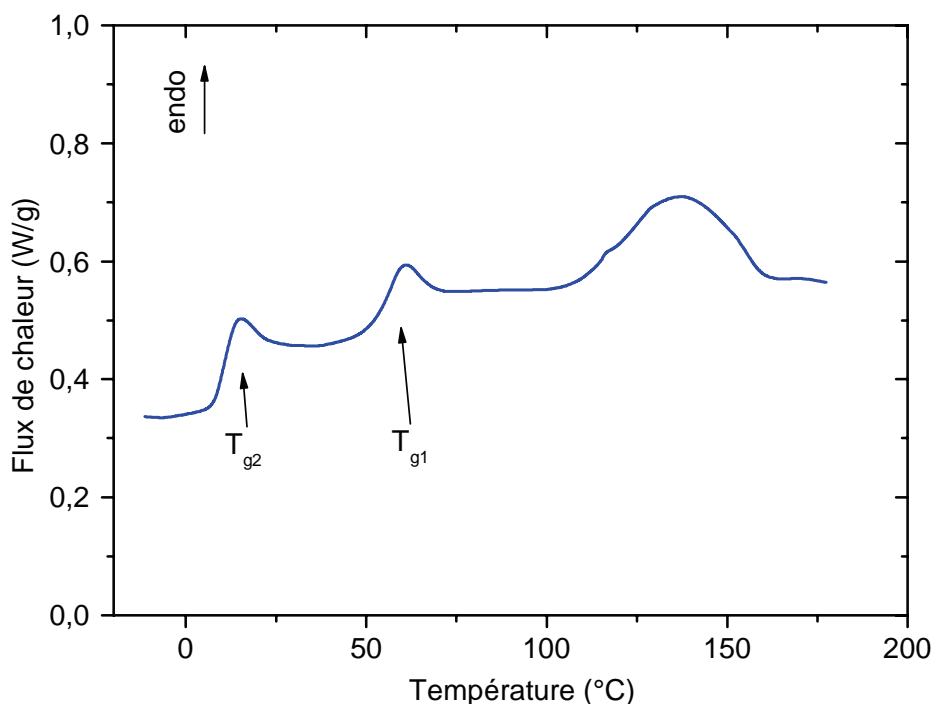


figure III-8. Thermogramme ACD de l'adhésif à l'état initial obtenu pour une vitesse de balayage de 20°C/min

Nous observons sur la figure III-8 plusieurs phénomènes thermodynamiques. A basse température, nous identifions une transition vitreuse à 10°C notée T_{g2} . La valeur du saut de capacité calorifique de cette T_g est de 0,4 J/(g.°C). Nous notons également qu'il s'y superpose un pic de vieillissement physique dont l'enthalpie est égale à 1,2 J/g.

A plus haute température, nous identifions une deuxième transition vitreuse notée T_{g1} . Il s'agit de la transition vitreuse du réseau époxy-amine, suivie dans la partie III.1.1.2 lors de l'étude de la polymérisation. Elle est égale à 57°C pour un ΔC_p de 0,2 J/(g.°C). T_{g1} est également marquée par un pic de vieillissement physique d'enthalpie égale à 1,7 J/g.

L'origine moléculaire de T_{g2} est plus difficile à identifier. Ce point sera discuté ultérieurement.

III.2.1.3 Mobilité moléculaire

La mobilité moléculaire de l'adhésif massif est étudiée par spectroscopie diélectrique dynamique. Nous nous focalisons dans un premier temps sur l'identification des modes de relaxation et sur leur description par l'équation d'Havriliak-Negami (cf. équation II-16). Dans un second temps, nous analysons les paramètres cinétiques.

III.2.1.3.1 Identification des modes de relaxation

La composante dissipative de la permittivité diélectrique de l'adhésif massif entre 10^{-2} et 10^6 Hz pour des mesures isothermes comprises entre -150°C et 150°C est présentée sur la figure III-9.

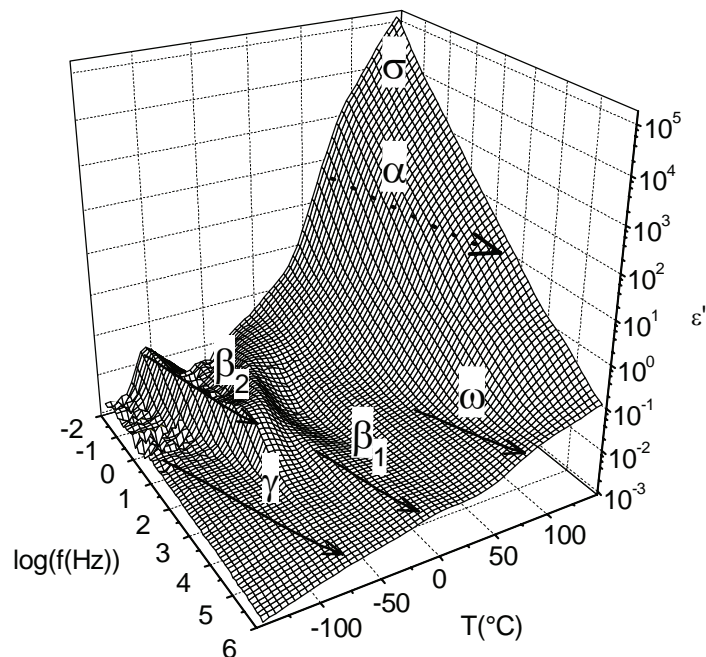


figure III-9. Représentation de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence et de la température pour l'adhésif à l'état massif

Nous observons plusieurs modes de relaxation notés respectivement γ , β_2 , β_1 , ω et α en fonction de la gamme de température dans laquelle ils apparaissent. A haute température et basse fréquence, nous relevons la présence d'un front de conductivité noté σ . L'analyse des modes de relaxation est scindée en deux parties. Nous nous focalisons tout d'abord sur les modes de relaxation sous vitreux puis sur le mode de relaxation principal α .

III.2.1.3.2 Modes de relaxation secondaires

III.2.1.3.2.1 Ajustement analytique

- Mode de relaxation γ

La figure III-10 représente la partie imaginaire de la permittivité diélectrique mesurée et ajustée analytiquement par l'équation HN (cf. équation II-16) en fonction de la fréquence pour différentes isothermes.

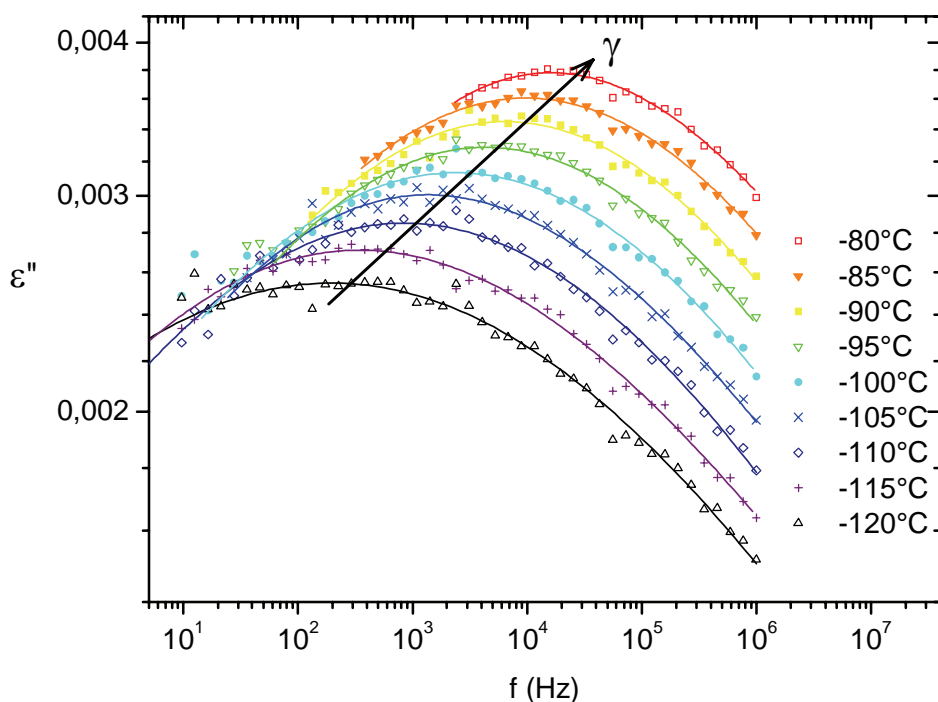


figure III-10. Identification expérimentale et ajustement par l'équation d'Havriliak-Negami du mode de relaxation γ en fonction de la fréquence pour différentes isothermes

Le mode de relaxation γ est identifié pour des températures comprises entre -120°C et -80°C . Il est observé sur une large gamme de fréquence (de 10^1 Hz à 10^6 Hz à -120°C). A -120°C , la permittivité ε'' est maximale et égale à 0,0025 pour une fréquence de 2.10^2 Hz. Pour des températures plus élevées, nous observons que le maximum du pic se décale vers les hautes fréquences. A -85°C , ε'' est maximale et égale à 0,0036 pour une fréquence de 10^4 Hz. L'étude bibliographique [28][29][30][31] permet d'associer ce mode de relaxation à la mobilité locale de séquences de chaînes aliphatiques $(-\text{CH}_2-)_n$.

- Mode de relaxation β_2

Nous verrons par la suite que ce mode de relaxation n'est pas sensible aux conditions de vieillissement de notre étude. Il n'a donc pas été analysé.

- Mode de relaxation β_1

La partie imaginaire de la permittivité diélectrique mesurée et ajustée analytiquement par l'équation HN (cf. équation II-16) en fonction de la fréquence à différentes isothermes est présentée sur la figure III-11.

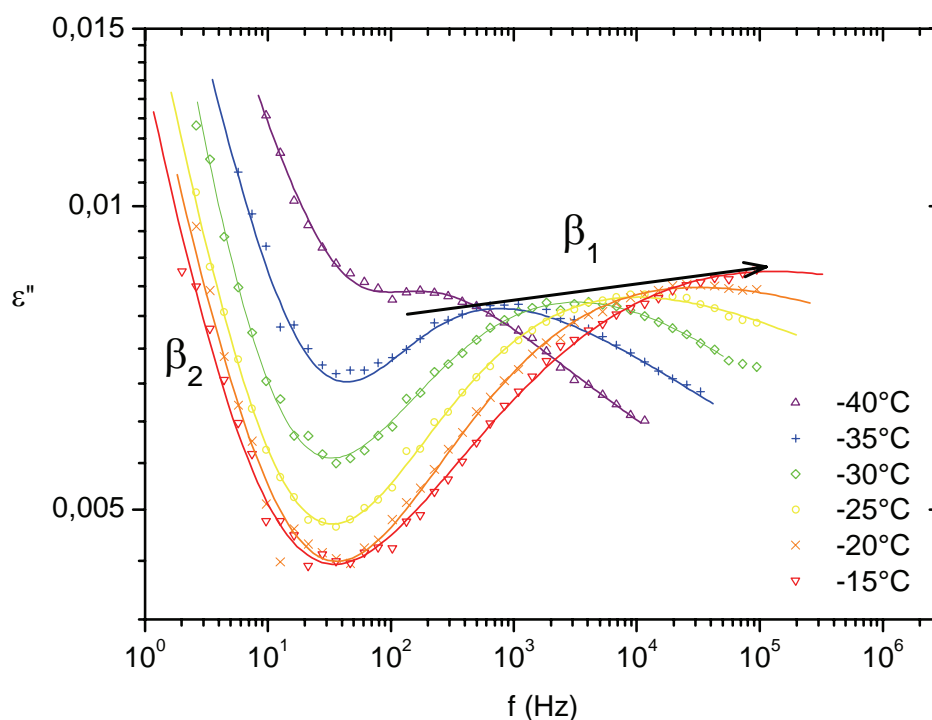


figure III-11. Identification expérimentale et ajustement par l'équation d'Havriliak-Negami du mode de relaxation β_1 en fonction de la fréquence pour différentes isothermes

Sur la figure III-11, nous observons que le mode de relaxation β_1 apparaît pour des températures comprises entre -40°C et -15°C . A basse température, nous constatons qu'il correspond à un épaulement du mode β_2 dont l'amplitude est plus importante. Son amplitude est quasiment constante en fonction de la température et comprise entre 0,04 et 0,02. Lorsque la température augmente, le maximum du pic en ε'' se décale vers les hautes fréquences. Il est observé à $2 \cdot 10^2$ Hz à -40°C et à 10^5 Hz à -15°C . Les modes de relaxation β_1 et β_2 apparaissent dans la gamme de température du mode de relaxation β . La mobilité moléculaire associée peut être attribuée aux entités diphenylpropane [37] et hydroxyéther [32][33][34][35]. Nous constatons que le mode β_1 apparaît pour des fréquences de sollicitation plus élevées que β_2 . Pour cette raison, le mode de relaxation β_1 est associé aux entités dipolaires hydroxyéther qui possèdent des groupements pendants $-\text{OH}$. Les groupes diphenylpropane sont présents le long des chaînes macromoléculaires de la DGEBA. La relaxation associée apparaît à plus basse fréquence car les entités sont moins mobiles.

○ Mode de relaxation ω

La partie imaginaire de la permittivité diélectrique mesurée et ajustée analytiquement par l'équation HN (cf. équation II-16) en fonction de la fréquence pour différentes isothermes est présentée sur la figure III-12.

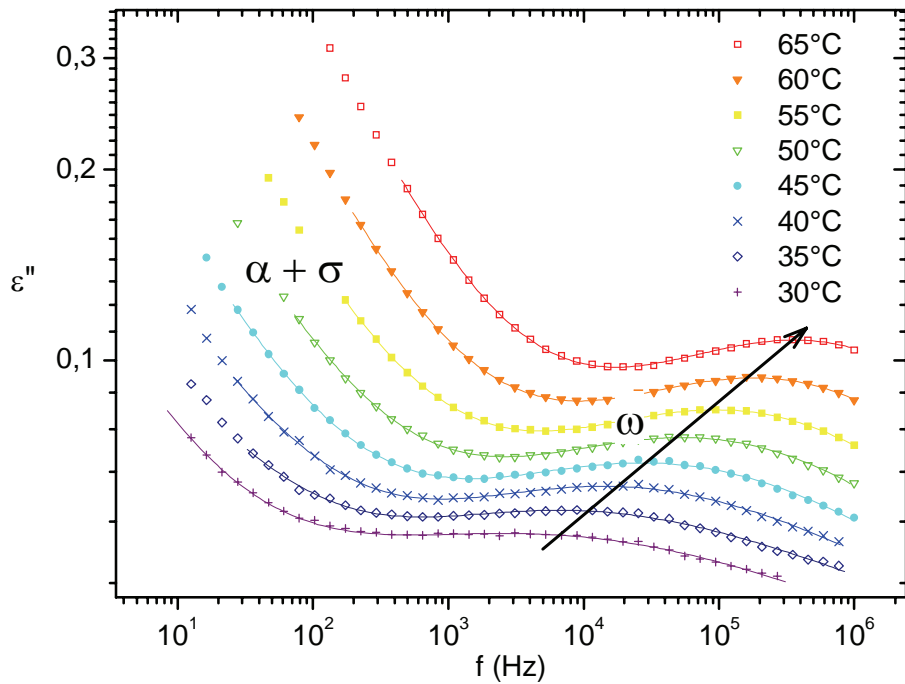


figure III-12. Identification expérimentale et ajustement par l'équation d'Havriliak-Negami du mode de relaxation ω en fonction de la fréquence pour différentes isothermes

Sur la figure III-12, nous observons le mode de relaxation ω pour des températures comprises entre 30°C et 65°C. Il apparaît pour des fréquences comprises entre 10^2 Hz et 10^6 Hz à 30°C. A cette isotherme, ϵ'' est maximale et égale à 0,05 pour une fréquence de $3,1 \cdot 10^3$ Hz. Les spectres obtenus pour des températures inférieures ne sont pas présentés. Nous distinguons le mode de relaxation ω mais il est difficilement ajustable analytiquement en raison de la contribution du mode α et du front de conductivité σ . Lorsque la température augmente, nous constatons une augmentation de ϵ'' et de la fréquence au maximum du pic. A 65°C, ϵ'' est maximale et égale à 0,11 pour une fréquence de $4,2 \cdot 10^5$ Hz. L'origine moléculaire de ce mode de relaxation est un sujet de controverse [38][39][40]. Nous y reviendrons dans la suite de l'étude.

III.2.1.3.2.2 Paramètres d'activation thermique

Les temps de relaxation déterminés d'après l'équation d'Havriliak-Negami pour les modes γ , β_2 , β_1 et ω sont reportés en fonction de la température sur la figure III-13.

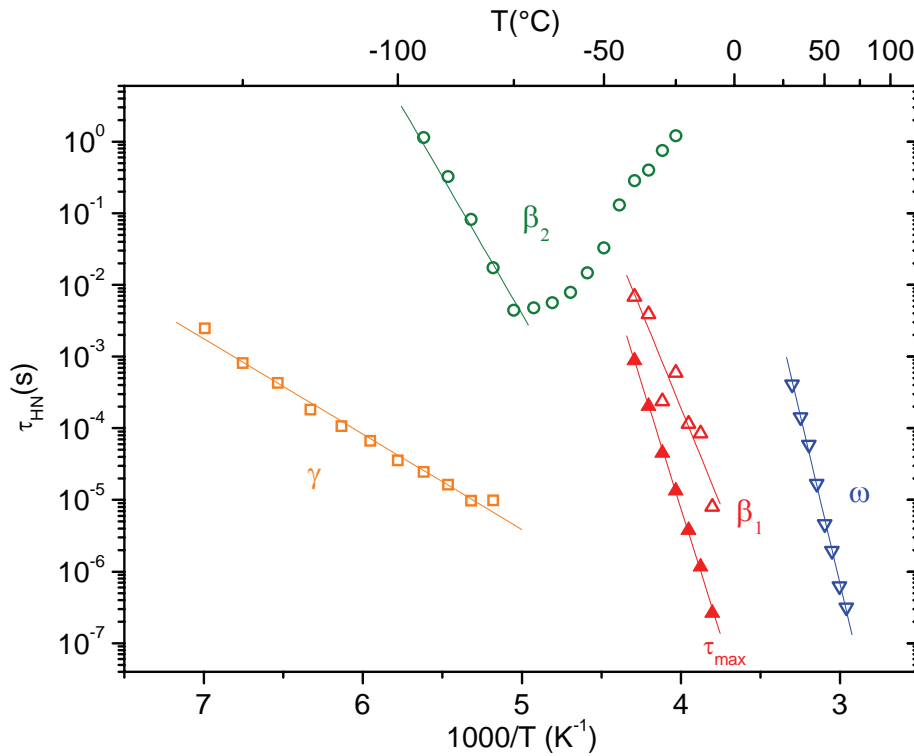


figure III-13. Dépendance en température des temps de relaxation des modes secondaires pour l'adhésif à l'état massif

Nous observons sur la figure III-13 une dépendance en température de type Arrhenius pour les modes de relaxation γ , β_1 et ω . Les temps de relaxation du mode de relaxation β_2 évoluent avec la température selon deux régimes bien distincts. Entre -105°C et -75°C , nous observons une dépendance en température de type Arrhenius. Au-delà, les temps de relaxation augmentent avec la température. Cela traduit une diminution de la mobilité moléculaire des entités associées à ce mode.

Les paramètres d'activation de l'équation d'Arrhenius sont présentés dans le tableau III-2.

	τ_0 (s)	ΔH (kJ/mol)
Mode γ	6.10^{-5}	26 ± 1
Mode β_2	4.10^{-9}	73 ± 3
Mode β_1 (τ_{HN})	9.10^{-11}	104 ± 16
Mode β_1 (τ_{max})	3.10^{-14}	135 ± 2
Mode ω	10^{-14}	180 ± 4

tableau III-2. Paramètres d'activation pour les modes secondaires de l'adhésif à l'état massif

D'après le tableau III-2, nous constatons tout d'abord que les incertitudes sur l'enthalpie d'activation pour les modes de relaxation γ , β_2 et ω sont faibles. Pour le mode de relaxation β_1 , elles sont plus importantes, ce qui traduit la dispersion observée sur la figure III-13. Cependant, l'ajustement des temps de relaxation au maximum du pic montre une dépendance de type Arrhenius plus marquée. Nous relevons que les enthalpies d'activation ΔH augmentent lorsque les modes de relaxation apparaissent dans des gammes de températures plus élevées. A l'inverse, les valeurs du paramètre pré-exponentiel τ_0 diminuent.

III.2.1.3.3 Mode de relaxation principal α

III.2.1.3.3.1 Ajustement analytique

La figure III-12 montre que le mode de relaxation α est masqué par l'apparition d'un front de conductivité. Afin d'éliminer le front de conductivité, une électrode bloquante en Poly(TetraFluoroEthylène) (PTFE) est placée entre une des électrodes et le matériau massif.

La partie imaginaire de la permittivité diélectrique est présentée figure III-14.

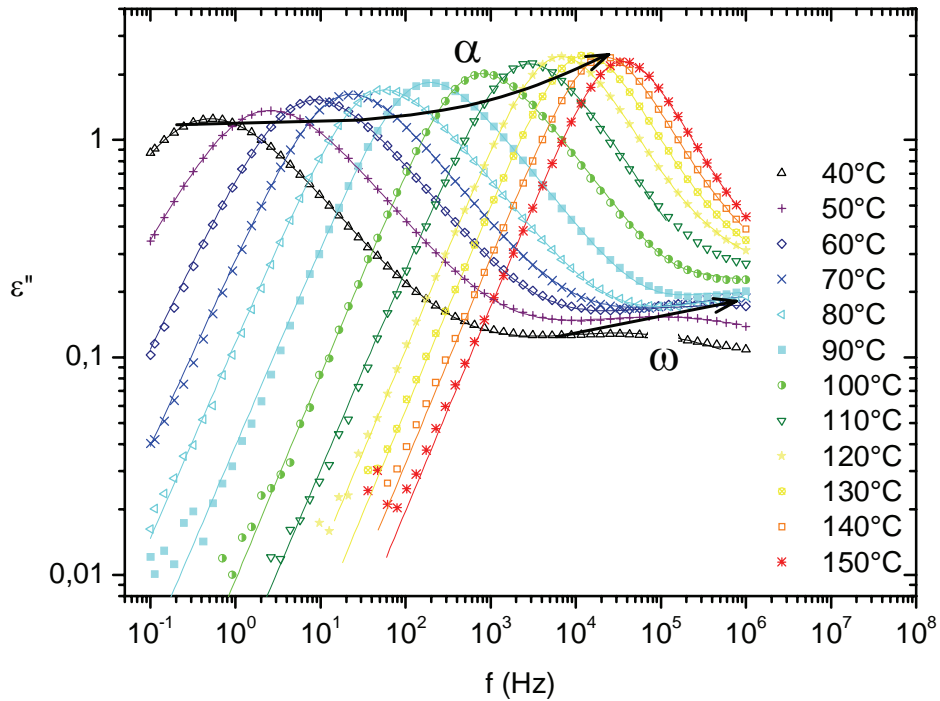


figure III-14. Identification expérimentale et ajustement par l'équation d'Havriliak-Negami du mode de relaxation α en fonction de la fréquence pour différentes isothermes

Le mode de relaxation α est présent sur la totalité de la gamme de fréquence utilisée pour des températures comprises entre 40°C et 150°C. La permittivité ϵ'' au maximum du pic varie de 1,25 pour une température de 40°C à 2,30 pour l'isotherme 150°C. L'amplitude de ce mode de relaxation nous permet de l'attribuer à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Lorsque la température augmente, nous observons une augmentation de la fréquence du maximum du pic. Elle est égale à $5 \cdot 10^{-1}$ Hz à 40°C et à $4 \cdot 10^4$ Hz à 150°C. Pour les températures les plus basses, nous identifions également le mode de relaxation ω à hautes fréquences. La représentation de la partie imaginaire du module diélectrique met aussi en évidence le mode de relaxation α (figure III-15).

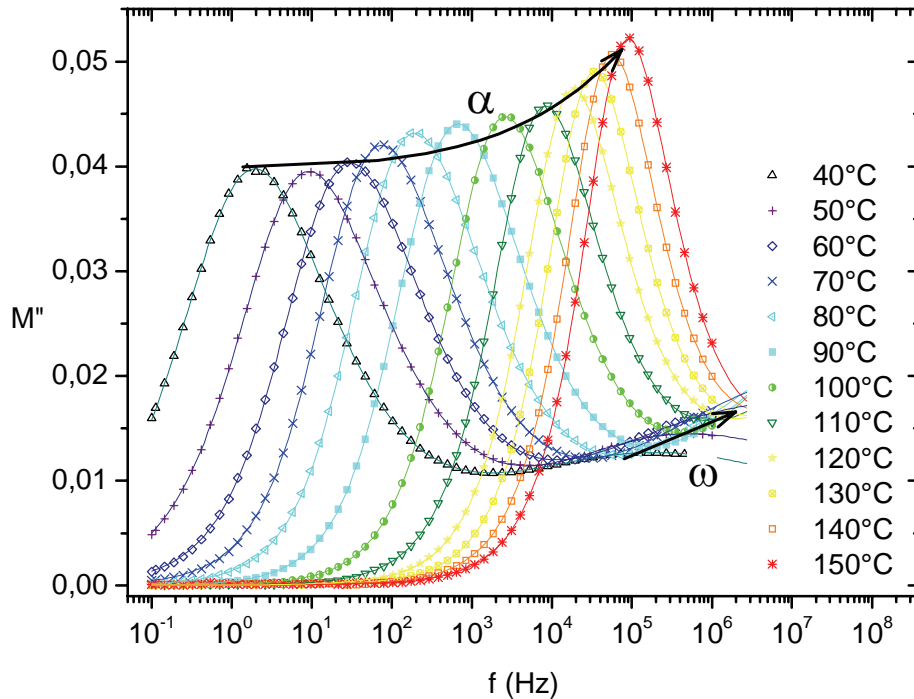


figure III-15. Identification expérimentale et ajustement par l'équation d'Havriliak-Negami en M'' du mode de relaxation α en fonction de la fréquence pour différentes isothermes

Sur la figure III-15, nous relevons que le mode de relaxation α est présent sur une gamme de température comprise entre 40°C et 150°C. La fréquence correspondant au maximum du pic augmente avec la température. Elle est égale à 2 Hz à 40°C et $8,5 \cdot 10^4$ Hz à 150°C.

La correspondance entre les ajustements par l'équation HN réalisés sur la permittivité et le module est abordée dans la partie suivante ainsi que la dépendance en température des temps de relaxation du mode α .

III.2.1.3.3.2 Paramètres du volume libre

La figure III-16 présente la dépendance en température des temps de relaxation déterminés par l'équation d'Havriliak Negami pour la permittivité diélectrique (cf. équation II-16) et le module diélectrique (cf. équation II-18).

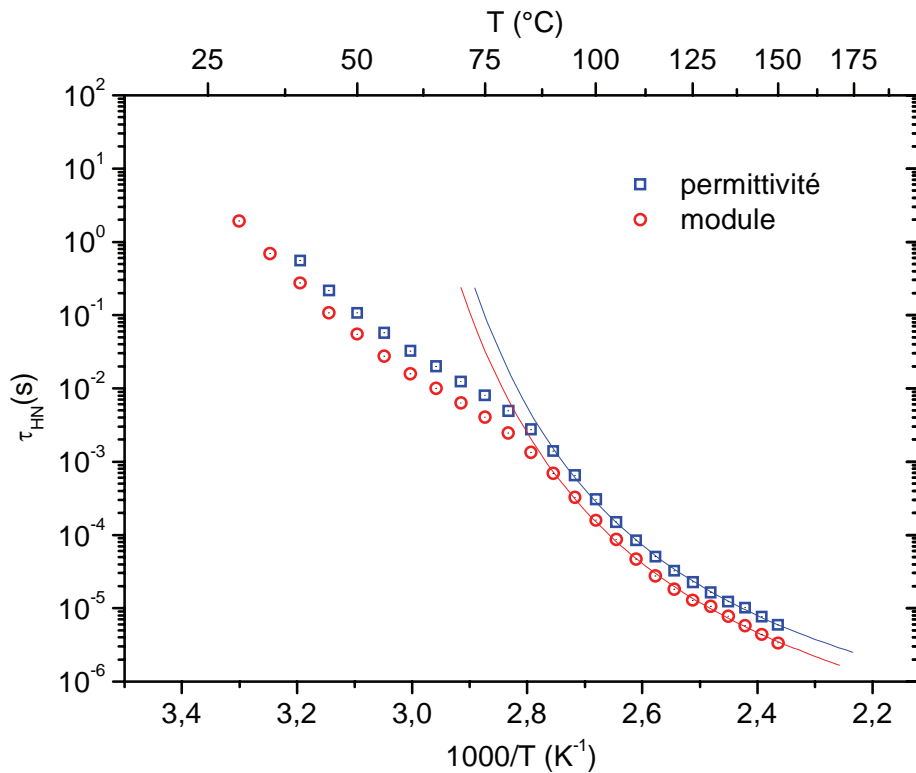


figure III-16. Dépendance en température des temps de relaxation du mode de relaxation α pour l'adhésif à l'état massif – Ajustements selon le modèle VTF obtenus à partir de la permittivité (\square) et du module (\circ)

Sur la figure III-16, nous observons un comportement des temps de relaxation analogue pour les représentations en module et en permittivité diélectriques. Dans les deux cas, nous notons deux régimes en fonction de la température. De 30°C à 85°C, les temps de relaxation diminuent linéairement avec l'inverse de la température. Au-delà de 85°C, nous observons un comportement de type VTF (cf. équation II-25). Cette dépendance en température confirme que ce mode de relaxation correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Il est associé à la mobilité de séquence de chaîne.

Dans le premier régime, les temps de relaxation suivent une loi de type Arrhenius. Le matériau reprend sa polymérisation. Il est vitreux et la mobilité moléculaire activée thermiquement. Dans le deuxième régime, il est caoutchoutique et thermiquement stable. Il suit une loi de type VTF.

Les paramètres d'ajustement du modèle VTF sont présentés dans le tableau III-3. Nous notons également que pour chaque isotherme, le rapport des temps de relaxation déterminés à partir de la permittivité et du module diélectriques est quasiment constant. Ce résultat est présenté en annexe III-2.

	τ_0 (s)	α_f ($^{\circ-1}$)	T_{∞} ($^{\circ}\text{C}$)
Permittivité	5.10^{-8}	$1,9.10^{-3} \pm 2.10^{-4}$	38 ± 3
Module	3.10^{-8}	$1,8.10^{-3} \pm 2.10^{-4}$	35 ± 4

tableau III-3. Paramètres de l'équation VTF pour le mode de relaxation α de l'adhésif à l'état massif

Dans le tableau III-3, nous observons une bonne correspondance entre les ajustements VTF obtenus à partir de la permittivité et du module. Ces résultats montrent que la méthodologie utilisée dans la suite de l'étude, i.e. l'analyse de l'évolution du mode α à partir de la représentation du module diélectrique, permet d'étudier la mobilité associée en s'affranchissant de la conductivité.

III.2.2 Analyse des assemblages collés

L'objet de cette étude consiste à analyser les assemblages collés. Après avoir réalisé une analyse physico-chimique du matériau massif, nous nous focalisons sur les assemblages collés. Dans un premier temps, nous analysons le comportement mécanique des assemblages à l'état initial. Puis, nous les analysons à une échelle plus fine par spectroscopie diélectrique dynamique afin de comparer leur réponse à celle du matériau massif.

III.2.2.1 Etude mécanique des assemblages collés

Les assemblages collés sont caractérisés mécaniquement par des essais de cisaillement sur des éprouvettes à simple recouvrement. Nous présentons dans cette partie le comportement mécanique des assemblages et les modes de rupture pour l'état initial. Les assemblages collés ont pour principal objectif d'assurer un transfert de charge mécanique entre les substrats à travers le joint de colle. L'analyse de leur comportement mécanique donne accès à des

informations à l'échelle macroscopique. Les résultats obtenus à l'état initial constituent une référence par rapport aux échantillons vieilliss.

III.2.2.1.1 Comportement mécanique

Lors des essais de cisaillement, la force et le déplacement imposés sont mesurés. Les courbes force/déplacement pour les assemblages collés à l'état initial sont présentées sur la figure III-17. Nous reportons également les courbes force/déplacement obtenues lors du contrôle d'entrée industriel du lot d'adhésif utilisé. Dans cette deuxième configuration, seule la préparation de surface diffère de celle utilisée dans le cadre de notre étude. Les substrats en aluminium sont abrasés chimiquement à l'aide d'une solution d'acide sulfo-chromique.

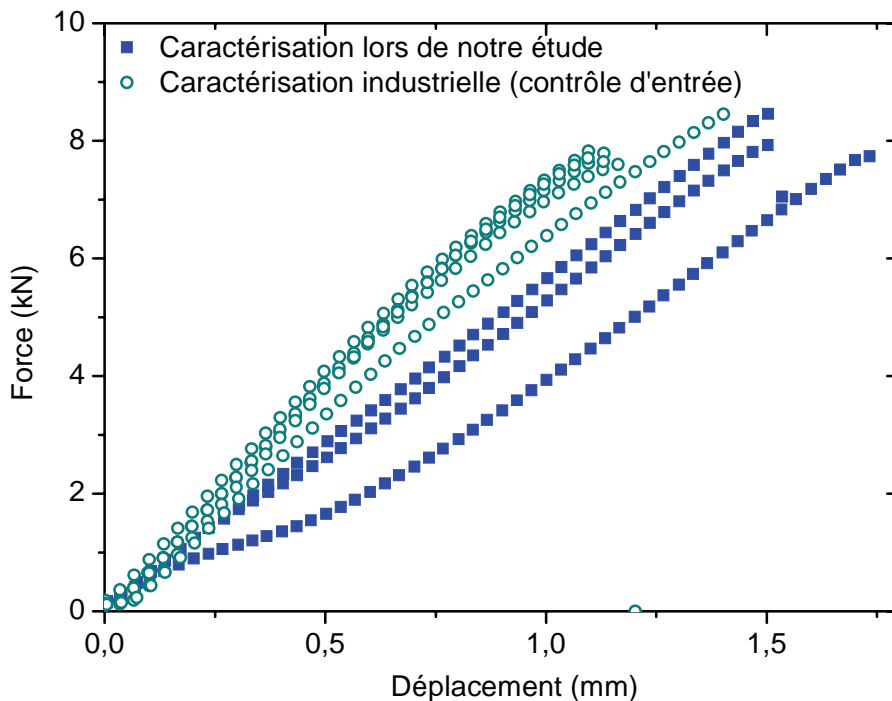


figure III-17. Courbe force/déplacement pour des assemblages collés à l'état initial caractérisés lors du contrôle d'entrée du lot considéré (○) et durant cette étude (■)

Lors de ces essais, nous observons que les déplacements à la rupture sont plus élevés pour les éprouvettes réalisées lors de notre étude (1,5 mm et 1,7 mm) que lors du contrôle d'entrée (entre 1,1 mm et 1,4 mm). Dans les deux cas, les forces à la rupture sont du même ordre de

grandeur. Elles sont comprises entre 7,6 kN et 8,5 kN dans le cas des essais industriels ce qui correspond à une contrainte à la rupture comprise entre 24,3 MPa et 27,2 MPa. Elles varient entre 7,7 kN et 8,5 kN pour les éprouvettes réalisées dans le cadre de notre étude (σ_R varie entre 24,6 et 27,2 MPa). La pente des courbes obtenues est quasi-linéaire pour les éprouvettes du contrôle d'entrée. Les résultats obtenus dans le cadre de notre étude laissent apparaître deux régimes. La pente est tout d'abord non linéaire jusqu'à un déplacement d'environ 0,5 mm pour toutes les éprouvettes. Ce comportement peut s'expliquer par une mise en compression de l'éprouvette lors du serrage des mors. La force mesurée lors du déplacement imposé au démarrage de l'essai ne correspond pas alors au déplacement réellement appliqué au joint collé, mais à la somme du déplacement vrai et du déplacement initial appliqué lors du serrage. Pour des déplacements plus élevés, la pente est linéaire. Elle est comprise entre 5,1 kN/mm et 5,5 kN/mm. Elle est plus faible que celles obtenues pour les éprouvettes de contrôle (comprises entre 6 et 6,6 kN/mm).

III.2.2.1.2 Faciès de rupture

Les faciès de rupture obtenus sur les assemblages collés à l'état initial sont présentés sur la figure III-18.

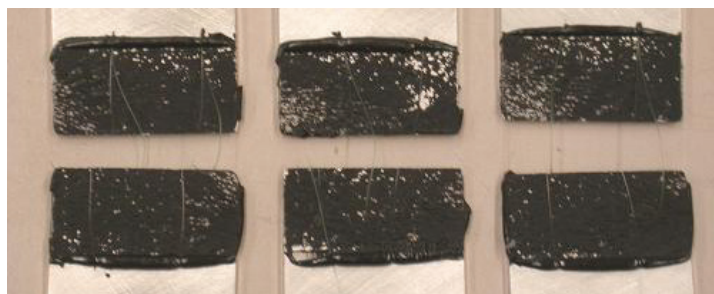


figure III-18. Faciès de rupture pour les assemblages collés à l'état initial réalisés lors de l'étude

Sur la figure III-18, nous observons des ruptures majoritairement cohésives dans le joint de colle pour les 3 éprouvettes de cisaillement. La surface où ce type de rupture est observé correspond à 89 ± 1 % de la surface collée totale. Nous notons en effet des zones de faibles dimensions où les ruptures sont interfaciales. Leur présence peut être due à la faible épaisseur

des joints collés. Le cisaillement n'est pas pur (cf. partie II.2.1), les efforts de torsion et de flexion présents lors de la sollicitation peuvent également engendrer des ruptures localement adhésives.

III.2.2.2 Mobilité moléculaire dans les assemblages collés

Après avoir analysé mécaniquement les assemblages, nous nous focalisons sur la mobilité moléculaire présente dans les joints collés afin de l'identifier et de la comparer à celle du matériau massif présentée dans la partie III.2.1.3. Cette analyse est réalisée par spectroscopie diélectrique dynamique.

III.2.2.2.1 Modes de relaxation

La composante dissipative de la permittivité diélectrique d'un assemblage entre 10^{-1} et 10^6 Hz pour des mesures isothermes comprises entre -150°C et 150°C est présentée sur la figure III-19.

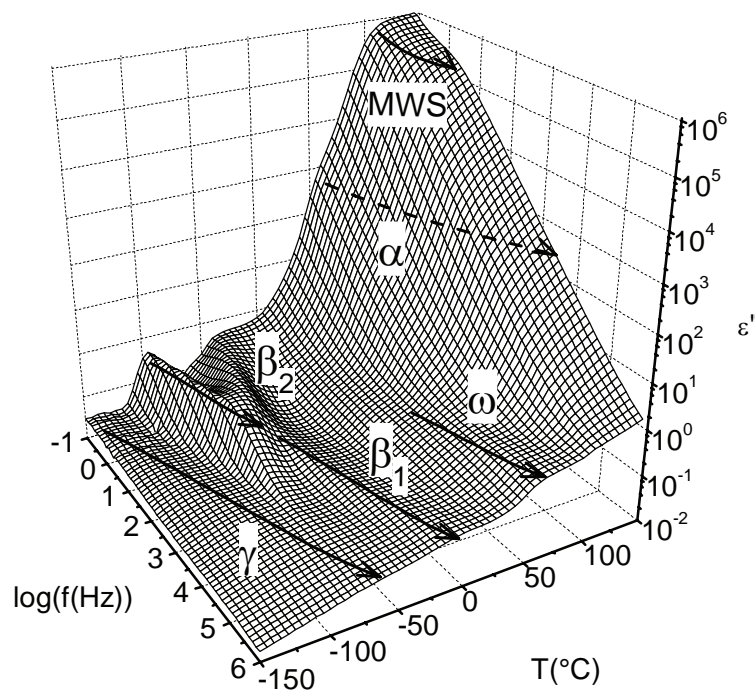


figure III-19. Représentation de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence et de la température pour le joint collé

Sur la figure III-19, nous observons six phénomènes relaxationnels notés γ , β_2 , β_1 , ω , α et MWS dans l'ordre des températures croissantes. Tout comme pour le matériau à l'état massif, le mode de relaxation α est observé mais ne peut être analysé. Il apparaît comme un épaulement dans le mode de relaxation MWS. Le mode MWS est le seul à ne pas avoir été identifié dans le cas du matériau massif (cf. partie III.2.1.3.1). Il correspond à la mobilité de macrodipôles et apparaît généralement dans le cas de matériaux hétérogènes susceptibles de piéger des charges aux interfaces. Dans le cas des assemblages, sa présence s'explique par la présence des substrats collés en aluminium.

III.2.2.2.2 Ajustement analytique

Les modes de relaxation sont analysés selon la même procédure que celle détaillée dans la partie III.2.1.3.1 pour l'adhésif à l'état massif. Le mode de relaxation α est ajusté analytiquement à partir du module diélectrique. Les temps de relaxation sont déterminés par l'équation d'Havriliak Negami (cf. équation II-16). Leur dépendance en température est présentée sur la figure III-20.

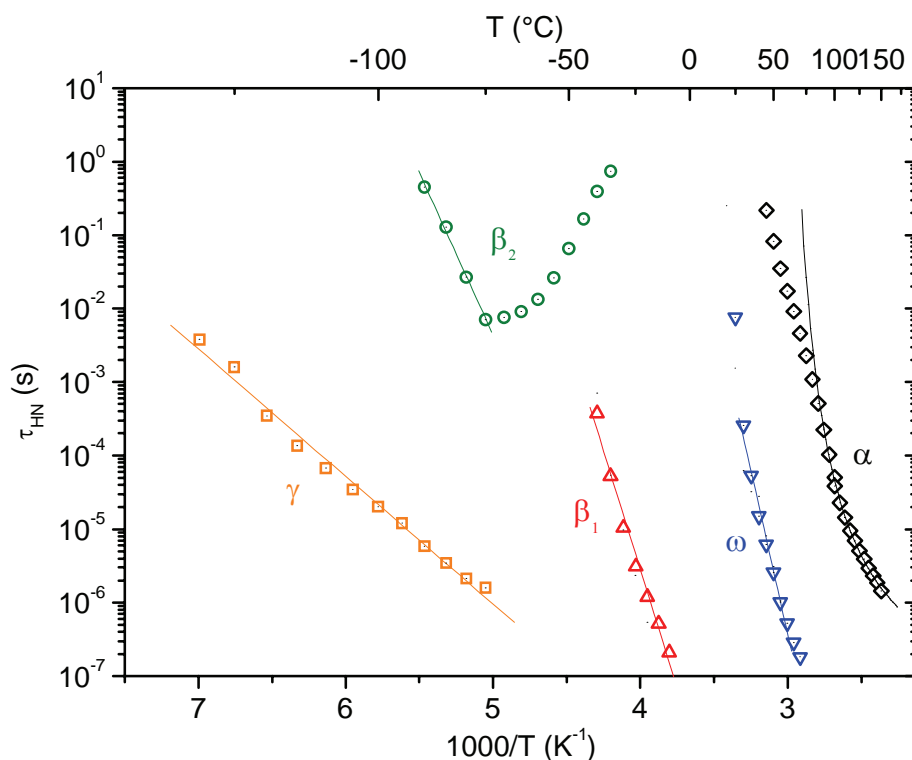


figure III-20. Dépendance en température des temps de relaxation des modes identifiés pour un assemblage collé déterminés selon l'équation d'Havriliak Negami

Sur la figure III-20, les temps de relaxation des modes identifiés dans un assemblage collé aluminium-adhésif sont représentés en fonction de l'inverse de la température. Les temps de relaxation sont déterminés pour le mode γ entre -130°C et -75°C , pour le mode β_2 entre -90°C et -35°C pour le mode β_1 entre -40°C et -20°C , pour le mode ω entre 30°C et 60°C et pour le mode α entre 45°C et 150°C .

Nous observons que les temps de relaxation des modes γ , β_1 et ω suivent une loi d'Arrhenius en fonction de l'inverse de la température. Les temps de relaxation du mode β_2 font apparaître deux régimes. Entre -90°C et -75°C , les temps de relaxation suivent une loi d'Arrhenius. Pour des températures plus élevées, ils augmentent traduisant une diminution de la mobilité moléculaire associée à ce mode de relaxation.

Les temps de relaxation du mode α sont ajustés à partir du module diélectrique. Ils suivent deux régimes avec l'inverse de la température. Entre 45°C et 80°C , ils diminuent linéairement. Au-delà, ils suivent une loi de type VTF.

Plusieurs assemblages collés dans l'état initial sont analysés par spectroscopie diélectrique dynamique. La dépendance en température de tous les échantillons est reportée dans l'annexe III-3. Dans le tableau III-4, nous reportons les moyennes des valeurs d'ajustement de l'équation d'Arrhenius obtenues pour les modes secondaires.

	τ_0 (s)	ΔH (kJ/mol)
Mode γ	2.10^{-5}	27 ± 3
Mode β_2	3.10^{-10}	81 ± 5
Mode β_1	2.10^{-13}	126 ± 5
Mode ω	2.10^{-10}	142 ± 29

tableau III-4. Paramètres d'ajustement selon la loi d'Arrhenius pour les modes secondaires des assemblages collés

Dans le tableau III-4, nous remarquons que les enthalpies d'activation augmentent lorsque les modes de relaxation apparaissent pour des températures plus élevées. Sur les trois échantillons étudiés, nous notons une faible dispersion sur ΔH des modes γ et β_2 et β_1 . Pour le mode de relaxation ω , une dispersion proche de 20% est relevée. Les paramètres pré-exponentiels diminuent lorsque les modes de relaxation apparaissent à plus haute température.

Les paramètres d'ajustement de l'équation VTF sont reportés dans le tableau III-5 pour le mode de relaxation α de chaque échantillon.

	τ_0 (s)	α_f ($^{\circ-1}$)	T_{∞} ($^{\circ}\text{C}$)
Mode α	2.10^{-8}	$1,9.10^{-3} \pm 0,8.10^{-3}$	33 ± 13

tableau III-5. Paramètres d'ajustement selon la loi VTF pour le mode α des assemblages collés à l'état initial

Les résultats présentés dans le tableau III-4 et le tableau III-5 constituent dans la suite de l'étude une référence par rapport à des échantillons vieillis.

III.3 Discussion

III.3.1 Polymérisation

Les analyses réalisées sur l'adhésif massif et les assemblages collés permettent de suivre l'évolution de paramètres thermodynamiques, physiques et mécaniques lors de la polymérisation. Les analyses calorimétriques donnent accès à deux paramètres intrinsèques de l'adhésif, i.e. l'enthalpie résiduelle de réaction et la température de transition vitreuse. Sur la figure III-1, nous observons qu'après 7 heures de polymérisation, l'exothermie caractéristique des réactions entre les groupes amines et oxiranes est minimale. Pour des durées plus élevées, l'analyse des thermogrammes ne permet pas de déterminer l'enthalpie résiduelle. L'évolution de la température de transition vitreuse du réseau caractérise le niveau de réticulation, conséquence des réactions chimiques entre les bases époxydes et les durcisseurs aminés. La T_g augmente avec la durée de la polymérisation comme cela est reporté sur la figure III-3. De la même manière que pour le coefficient de conversion, nous identifions deux étapes dans son évolution. Le ralentissement est observé entre 10 heures et 25 heures de polymérisation, i.e. pour des temps de polymérisation plus longs que pour le ralentissement de α_t . La température de transition vitreuse et le coefficient de conversion dépendent l'un de l'autre non linéairement. Cette observation est confirmée par la figure III-21.

Des modèles physiques permettent de décrire l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du coefficient de conversion. La plupart des modèles sont basés sur les travaux de DiBenedetto [17][107] qui a été un des premiers à établir une relation entre T_g et certains paramètres du réseau lors de la polymérisation. Couchman [108] a également proposé un modèle (cf. équation III-1).

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \alpha_t}{1 - (1 - \lambda)\alpha_t} \quad \text{équation III-1}$$

Avec T_{g0} et $T_{g\infty}$ les températures de transition de vitreuse respectivement au début et à la fin de la polymérisation, λ un paramètre ajustable dépendant de la structure du réseau

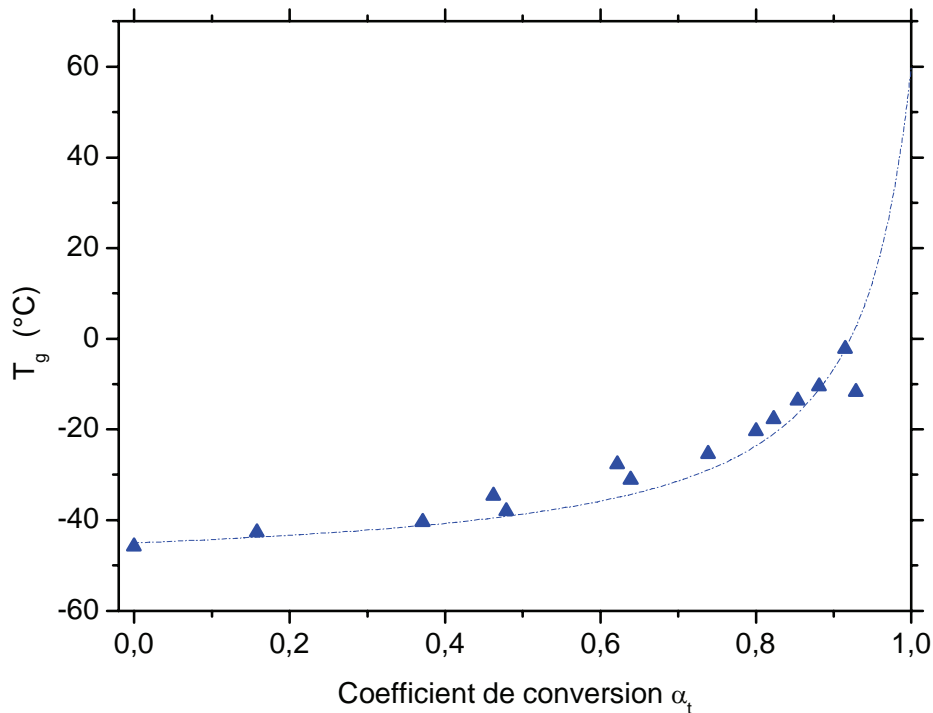


figure III-21. Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du coefficient de conversion : résultats expérimentaux et ajustement selon le modèle de Couchman

Sur la figure III-21, nous notons une augmentation linéaire de la température de transition vitreuse de -45°C à -25°C pour des coefficients de conversion compris entre 0 et 0,74. Au-delà, le caractère non linéaire de cette dépendance est observé. Nous observons que le système étudié suit le modèle de Couchman (cf. équation III-1). Ce résultat indique une

évolution comparable à de nombreux systèmes époxy-amine. Il est caractéristique d'une polymérisation en deux étapes. Dans un premier temps, les réactions époxydes-amines ont lieu librement. Une augmentation de la température de transition vitreuse et une diminution de l'enthalpie de réaction sont observées. Lorsque la vitrification est atteinte, la mobilité moléculaire est réduite. Les réactions sont donc limitées par la diffusion des espèces réactives présentes dans le réseau, ce qui se traduit par une augmentation plus lente de T_g .

Les résultats obtenus lors des mesures d'analyses mécaniques (cf. figure III-4a et la figure III-4b) permettent d'identifier la manifestation mécanique de la transition vitreuse. Les valeurs de T_α reportées dans le tableau III-1 présentent une bonne correspondance avec les valeurs de T_g obtenues par analyse calorimétrique diatherme. Par exemple, pour une durée de polymérisation de 7 jours, nous relevons une valeur de T_α mesurée à partir de G'' égale à 55°C, une valeur de T_α mesurée à partir de $\tan \delta$ égale à 69°C, et une valeur de T_g égale à 60°C. Les ordres de grandeur sont proches et confirment que la température de transition vitreuse mesurée par ACD correspond au réseau tridimensionnel formé par réaction entre amines et époxydes. Nous notons également une lente augmentation de T_α entre 16h30 et 7 jours de polymérisation, comme cela a été observé pour T_g .

Les résultats des tests de cisaillement sur assemblages présentés sur la figure III-6 indiquent une augmentation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de polymérisation selon trois étapes. La dernière étape est identifiée pour des temps de polymérisation supérieurs à 7 jours, où une stabilité de la contrainte à la rupture est observée. En nous focalisant sur des temps compris entre 0 et 7 jours, nous observons, de façon identique à l'évolution de T_g et α_t , deux étapes dans l'évolution de ces paramètres.

L'ensemble des résultats obtenus met en évidence qu'après 7 jours de polymérisation, la majorité des réactions chimiques a eu lieu, la T_g et sa manifestation mécanique ont atteint un maximum, ainsi que la contrainte à la rupture en cisaillement. Dans la suite de l'étude, cet état de polymérisation stable sera appelé état initial.

III.3.2 Etat massif et assemblage collé

Les résultats obtenus par spectroscopie diélectrique dynamique sur les assemblages collés (cf. partie III.2.2.2) sont comparés avec ceux de l'adhésif à l'état massif présentés dans la partie III.2.1.3. Les représentations des parties imaginaires de la permittivité diélectrique pour le matériau massif et un assemblage collé sont présentées respectivement sur la figure III-9 et la

figure III-19. Nous constatons que les modes de relaxation γ , β_2 , β_1 et ω sont présents dans des gammes de température comparables dans les deux configurations. De même, nous identifions difficilement les modes de relaxation α sur ces représentations. Ils sont en effet masqués par un front de conductivité et le mode de relaxation MWS dans le cas de l'assemblage. Pour les mesures sur le matériau massif, la présence du mode MWS est également envisageable mais ne peut être confirmée dans la gamme de température de l'étude. Dans le cas des assemblages, ce mode apparaît à basse fréquence et haute température.

Les analyses par l'équation HN pour le matériau massif montrent une bonne correspondance entre les temps de relaxation associés au mode α déterminés à partir de la permittivité et du module diélectriques. Pour les assemblages, les ajustements analytiques sont réalisés à partir des spectres du module diélectrique.

La dépendance en température des temps de relaxation pour le matériau massif et un assemblage collé est présentée sur la figure III-22.

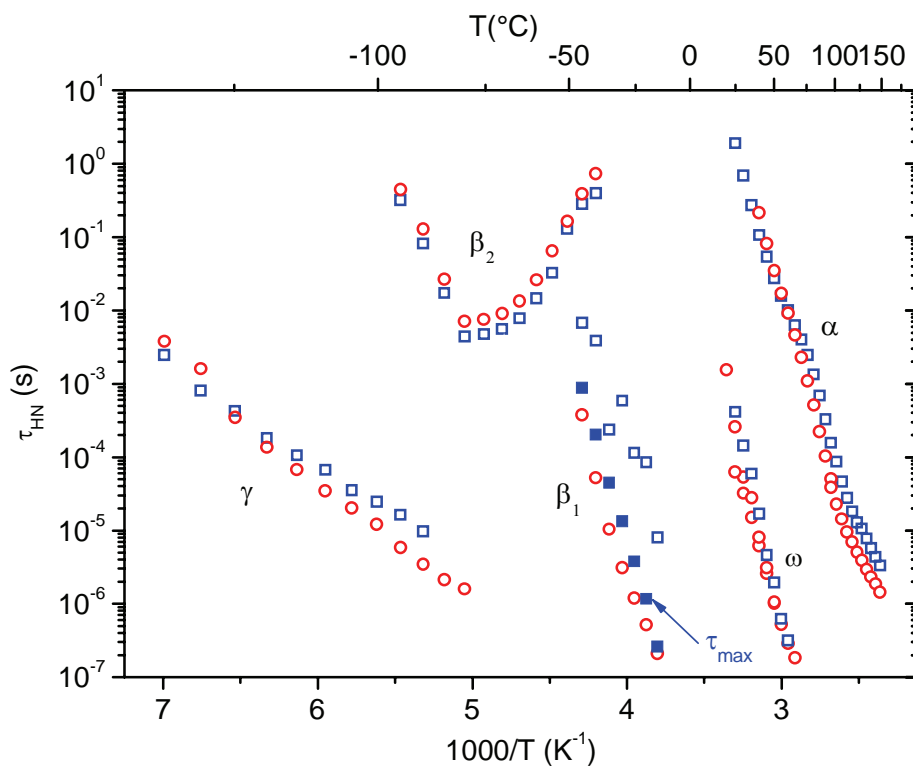


figure III-22. Dépendance en température des temps de relaxation pour le matériau massif (\square) et un assemblage collé (\circ)

Le diagramme d'Arrhenius présenté sur la figure III-22, confirme que les modes de relaxation identifiés dans les deux cas apparaissent pour des gammes de température comparables. Nous relevons cependant des différences qui se traduisent par des écarts lors des ajustements analytiques par les lois d'Arrhenius et de Vogel-Tamman-Fulcher.

- Modes de relaxation secondaires

Les temps de relaxation du mode γ sont comparables entre -130°C et -85°C pour le matériau massif et l'assemblage collé. A -130°C , la distribution des temps de relaxation est centrée sur 3.10^{-3} s pour le matériau massif et 4.10^{-3} s pour l'assemblage. A -85°C , τ_{HN} est égal à 10^{-5} s pour le matériau massif contre 4.10^{-6} s pour l'assemblage. L'ajustement analytique par la loi d'Arrhenius indique des paramètres d'ajustements qui sont du même ordre de grandeur dans les deux configurations. Les enthalpies d'activation obtenues, présentées dans le tableau III-2 pour le matériau massif et le tableau III-4 pour l'assemblage, sont égales à 26 ± 1 et 27 ± 3 kJ/mol respectivement. Les paramètres τ_0 confirment cette tendance avec des ordres de grandeurs de l'ordre de 10^{-5} s dans les deux cas.

Les temps de relaxation du mode β_2 apparaissent dans les deux configurations entre -90°C et -35°C . Dans chaque cas, nous observons les deux régimes de dépendance en température (de -90°C à -75°C , puis de -75°C à -35°C). Quel que soit le régime, nous notons que les temps de relaxation de l'assemblage sont plus lents que ceux du matériau massif. Le rapport des temps de relaxation de l'assemblage et du matériau massif reste cependant constant et proche de 1 dans la gamme de température considérée. Il est égal à $1,6 \pm 0,2$. L'ajustement par la loi d'Arrhenius traduit cette similitude dans les deux réponses entre -90°C et -75°C . Les résultats reportés dans le tableau III-2 pour le matériau massif et dans le tableau III-4 pour l'assemblage montrent des enthalpies d'activation respectivement égales à 73 ± 3 kJ/mol et 81 ± 5 kJ/mol et des valeurs de τ_0 ayant des ordres de grandeurs comparables (respectivement 4.10^{-9} s et 3.10^{-10} s).

Les temps de relaxation moyens des modes β_1 ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Nous notons sur la figure III-1 que la dispersion issue des ajustements par l'équation d'Havriliak-Negami est plus importante dans le cas du matériau massif. Nous observons également que les temps de relaxation associés à ce mode sont plus élevés pour le matériau massif, traduisant

une mobilité moyenne plus faible des entités associées. Les valeurs obtenues lors de l'ajustement de la dépendance en température confirment ces observations. Pour le matériau massif, les résultats présentés dans le tableau III-2 indiquent une enthalpie d'activation égale à 104 ± 16 kJ/mol ; pour les assemblages, (cf. tableau III-4), égale à 126 ± 5 kJ/mol. Les ordres de grandeur des paramètres pré exponentiels sont respectivement 9.10^{-11} s et 10^{-13} s. Cet écart de l'ordre de trois décades est significatif de deux organisations à l'échelle locale. Cependant, nous relevons que dans le cas du matériau massif, τ_{HN} est différent de τ_{max} , ce qui n'est pas le cas pour les assemblages collés. Cet écart traduit une asymétrie du mode β_1 . Cela est confirmé par le paramètre d'ajustement β_{HN} de l'équation d'Havriliak Negami qui est inférieur à 1. Lorsque nous comparons la distribution moyenne des temps de relaxation des assemblages et les temps de relaxation au maximum du pic de relaxation β_1 l'écart est faible. Cela est confirmé par les ajustements analytiques. Nous obtenons des enthalpies d'activation comparables (135 ± 2 kJ/mol pour le matériau massif et 126 ± 5 kJ/mol pour les assemblages). De même les paramètres préexponentiels sont proches (3.10^{-14} s pour le matériau massif et 10^{-13} s pour les assemblages collés).

Les modes de relaxation β_2 et β_1 peuvent être associés aux groupes diphenylpropane et/ou hydroxyéther. Dans le cas du premier mode, les temps de relaxation déterminés pour le matériau massif et le joint de colle sont proches. La présence des groupes diphenylpropanes le long des chaînes macromoléculaires du prépolymère DGEBA permet d'associer ces entités au mode β_2 . Le mode β_1 montre des temps de relaxation différents selon la configuration. Ils sont plus longs dans le cas du matériau massif. Ce résultat indique que la mobilité des entités est plus faible. L'étude bibliographique et la gamme de température de ce mode, permettent d'associer ces entités aux hydroxyéthers. La présence du groupe hydroxyle, pendant aux chaînes macromoléculaires, peut expliquer les écarts observés entre les temps de relaxation du matériau massif et du joint collé. L'étude bibliographique a permis de relever que la polymérisation n'est généralement pas la même dans les deux configurations. Dans notre cas, une migration de certains constituants à l'interface avec les substrats aluminium, même si elle n'a pas été mise en évidence, peut expliquer cette différence. Une plus forte concentration d'amines et d'époxydes à l'interface entraîne une densification du réseau dans cette zone. Par conséquent, un déficit d'espèces réactives au cœur du joint de colle est envisageable. Elle entraîne la création d'un réseau moins dense. Cette hypothèse explique que la mobilité des hydroxyéthers est plus importante dans les joints collés.

L'analyse du mode ω indique des valeurs de temps de relaxation plus élevées dans le cas du matériau massif. Cela se traduit par des paramètres d'ajustement différents selon la loi d'Arrhenius. Nous relevons pour le matériau massif (cf. tableau III-2) une énergie d'activation égale à 181 ± 4 kJ/mol et un paramètre préexponentiel dont l'ordre de grandeur est de 10^{-14} s. Pour les assemblages collés (cf. tableau III-4), l'enthalpie d'activation est plus faible (142 ± 29 kJ/mol) et τ_0 plus élevé ($2 \cdot 10^{-10}$ s). Tout comme pour le mode de relaxation β_1 , nous relevons un écart sur l'énergie d'activation d'environ 40 kJ/mol et de quatre décades sur τ_0 .

- Mode de relaxation primaire

Les temps de relaxation associés au mode α présentés sur la figure III-22 sont issus d'ajustement par l'équation d'Havriliak-Negami sur le module diélectrique. Nous observons que les deux configurations suivent deux régimes de dépendance en température. Jusqu'à 85°C , le logarithme des temps de relaxation décroît linéairement avec l'inverse de la température. Au-delà, τ_{HN} suit une loi VTF. Les paramètres d'ajustement selon cette loi sont présentés dans le tableau III-3 pour le matériau massif et dans le tableau III-5 pour les assemblages. Les paramètres pré-exponentiels ont des ordres de grandeur proches (respectivement $3 \cdot 10^{-8}$ s et $2 \cdot 10^{-8}$ s). Les coefficients de dilatation α_f valent respectivement $1,8 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$ et $1,9 \cdot 10^{-3} \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$. Les températures critiques T_∞ sont également équivalentes, respectivement égales à $35 \pm 4^\circ\text{C}$ et $33 \pm 13^\circ\text{C}$.

III.3.3 Etat initial

Parmi les analyses réalisées à l'état initial, seules les mesures de spectroscopie diélectrique dynamique sont réalisées sur le matériau massif et le joint de colle. Les résultats expérimentaux et l'étude bibliographique ont permis d'identifier les entités dipolaires qui correspondent à chaque mode de relaxation et les différences observées ont été discutées précédemment. Seule la mobilité moléculaire associée au mode de relaxation ω n'a pas été établie. L'étude bibliographique permet d'identifier ce mode de relaxation dans les polyepoxy. Son origine moléculaire, si elle est toujours controversée, l'associe à la présence d'hétérogénéités dans le réseau dont les origines peuvent être diverses (eau, différence de densité de réticulation...). Nous superposons sur la figure III-23 les thermogrammes obtenus

par analyse mécanique dynamique et analyse calorimétrique diatherme sur le matériau massif à l'état initial.

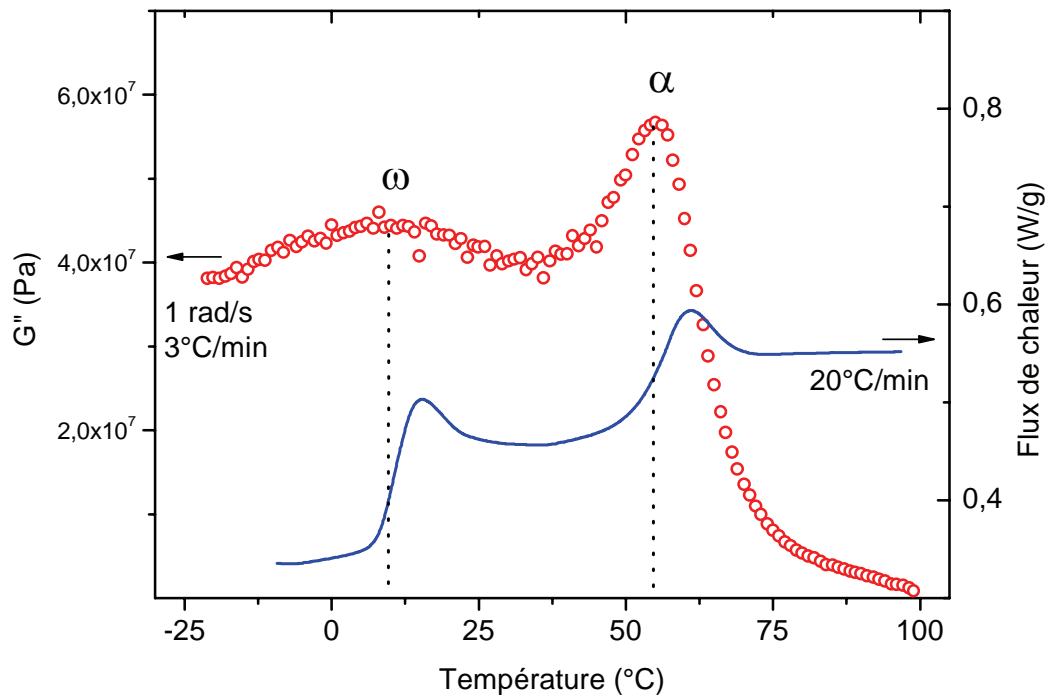


figure III-23. Identification du mode de relaxation ω par AMD et ACD

Sur la figure III-23, nous confirmons la correspondance entre T_{g1} et le mode α , mise en évidence précédemment lors de l'étude de la polymérisation (cf. partie III.1). Nous observons également une bonne correspondance en température entre T_{g2} et le mode ω . Le maximum du pic ω est égal à 10°C pour une vitesse de balayage de 3°C/min . T_{g2} déterminée par ACD au point d'inflexion du saut observé est égale à 10°C pour une vitesse de balayage de 20°C/min . Ce résultat permet d'associer ce mode de relaxation et cette température de transition vitreuse. Ils peuvent correspondre au réseau époxy-amine dans les zones faiblement réticulées ou à la réponse de la deuxième phase.

Le mode de relaxation α identifié lors des analyses SDD est la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Les temps de relaxation associés suivent deux régimes avec l'inverse de la température. Pour les températures les plus basses, nous observons une dépendance de type Arrhenius des temps de relaxation. Dans les deux cas (joints collés et matériau massif), cette diminution des temps de relaxation avec la température peut être attribuée à une fin de

polymérisation. En effet, la température de réticulation est proche de la température ambiante et lors des mesures de spectroscopie diélectrique dynamique, le mode de relaxation α apparaît pour des températures supérieures à la température de polymérisation. Pour des températures plus élevées, nous observons une dépendance en température de type VTF. Les temps de relaxation pour l'assemblage collé sont plus faibles que ceux du matériau massif. Ce résultat traduit une plus grande mobilité des séquences de chaînes pour le joint collé. Elle est due à un réseau moins dense que dans le cas du matériau massif et confirme l'hypothèse émise pour expliquer les différences de mobilité moléculaire au niveau local (mode β_1).

Les écarts observés sur les temps de relaxation des différents modes du matériau massif et des assemblages sont liés à la présence ou non du substrat. Une réticulation différente dans les deux configurations se traduit par une mobilité plus faible d'entités dipolaires localisées et délocalisées dans le matériau massif.

Les mesures d'ACD présentées sur la figure III-8 permettent d'identifier la température de transition vitreuse du réseau époxyde-amine. Elle est en bon accord avec l'analyse SDD.

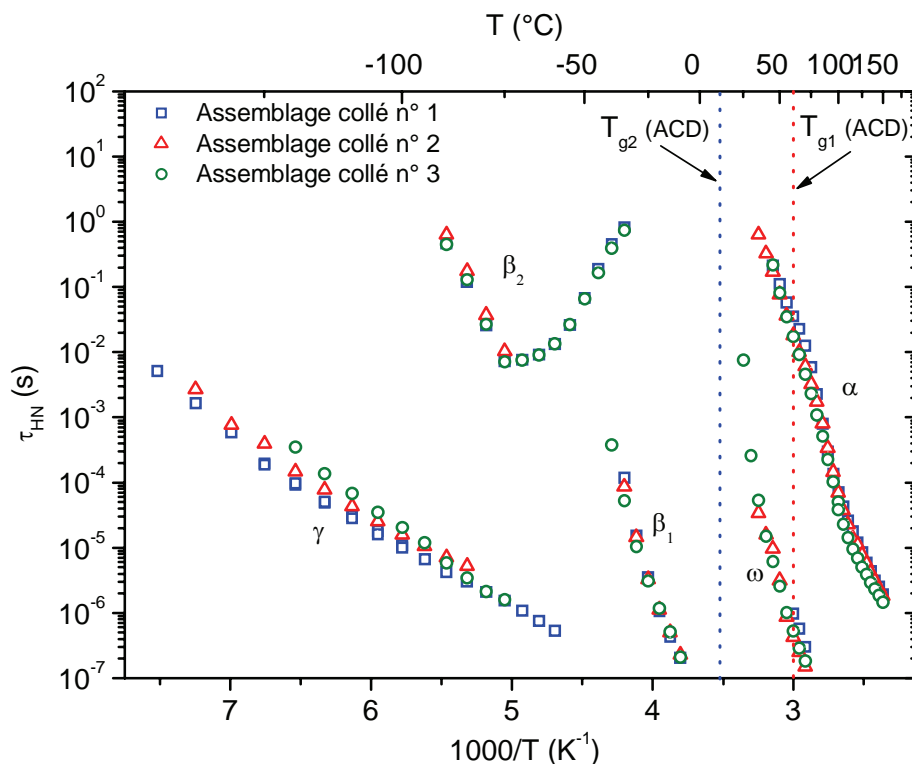


figure III-24. Référence prise pour le système étudié à l'état initial

Pour la suite de l'étude, les données reportées sur la figure III-24 sont utilisées comme références aux échelles mésoscopique et moléculaire. Nous notons que l'extrapolation aux temps longs de relaxation du mode ω confirme pour les assemblages collés, les résultats présentés sur la figure III-23 pour le matériau massif, i.e. que ce mode de relaxation est la manifestation dynamique mécanique et diélectrique de T_{g2} .

A l'état initial, l'analyse de l'adhésif massif et en tant que joint collé a été réalisée. Bien que la polymérisation soit achevée dans les conditions de température imposées, nous mettons en évidence plusieurs points dont nous devons tenir compte lors de l'étude du vieillissement :

- Une évolution de la structure du réseau est observée par élévation de la température au dessus de la température de polymérisation.
- La présence de deux transitions vitreuses indique que le réseau n'est pas homogène, i.e. T_{g1} correspond au réseau fortement réticulé et T_{g2} à la réponse dans les zones où le réseau est moins dense ou à la réponse d'une seconde phase démixée.

IV. ANALYSE DE L'ADHESIF APRES LE VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE

IV.1	VIEILLISSEMENT REEL DE L'ADHESIF	97
IV.1.1	PROPRIETES MECANQUES DES ASSEMBLAGES COLLES	97
IV.1.1.1	Contrainte à la rupture	97
IV.1.1.2	Faciès de ruptures	98
IV.1.2	ETAT THERMODYNAMIQUE DE L'ADHESIF MASSIF	99
IV.1.3	MOBILITE MOLECULAIRE.....	101
IV.1.3.1	Mobilité locale	102
IV.1.3.2	Mode de relaxation α	108
IV.2	VIEILLISSEMENT SIMULE DE L'ADHESIF	109
IV.2.1	PROPRIETES MECANQUES DES ASSEMBLAGES	109
IV.2.1.1	Contrainte à la rupture	109
IV.2.1.2	Faciès de ruptures	112
IV.2.2	ETAT THERMODYNAMIQUE DE L'ADHESIF MASSIF	115
IV.2.3	MOBILITE MOLECULAIRE.....	118
IV.2.3.1	Modes de relaxation sous vitreux	118
IV.2.3.2	Mode de relaxation α	125
IV.2.3.2.1	Températures d'exposition sous vitreuses ($T < T_{g1}$).....	125
IV.2.3.2.2	Températures d'exposition supérieures ou égales à T_{g1}	127
IV.3	DISCUSSION.....	130
IV.3.1	VIEILLISSEMENT LORS DU STOCKAGE	130
IV.3.2	VIEILLISSEMENT SIMULE	132
IV.3.3	CORRELATION ENTRE STOCKAGE ET VIEILLISSEMENT SIMULE	138

IV.1 Vieillessement réel de l'adhésif

Dans cette partie, nous présentons les modifications macroscopiques, mésoscopiques et moléculaires qui ont lieu dans l'adhésif (massif ou collé) au cours du stockage hygrothermique en salle blanche. Nous rappelons que les conditions hygrothermiques sont une température de $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et une humidité relative de $50\% \text{HR} \pm 5\% \text{HR}$.

IV.1.1 Propriétés mécaniques des assemblages collés

IV.1.1.1 Contrainte à la rupture

Nous suivons l'évolution du comportement macroscopique des assemblages collés au cours du stockage dans les conditions d'intégration des satellites. Des prélèvements sont réalisés après différentes durées. La contrainte à la rupture en cisaillement est déterminée et reportée sur la figure IV-1.

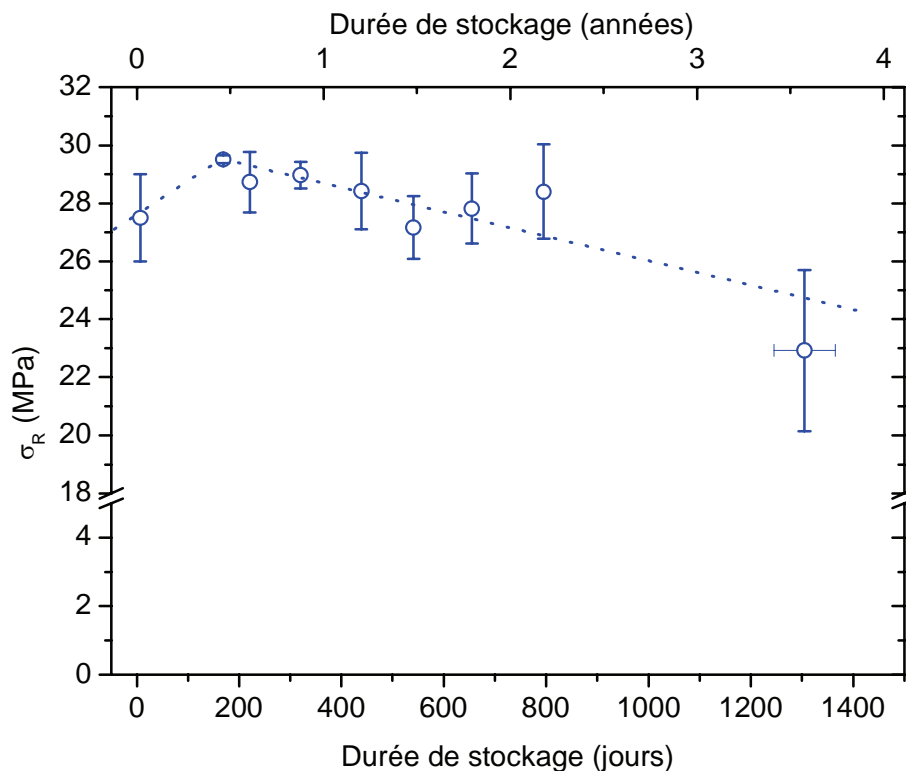


figure IV-1. Contrainte à la rupture en cisaillement en fonction de la durée du stockage

Nous précisons tout d'abord que les valeurs de la contrainte à la rupture de l'état initial correspondent à celles du lot d'adhésif utilisé pour les essais de vieillissement réel. Nous notons qu'elles sont plus élevées que celles obtenues pour l'analyse de l'état initial présentées dans la partie III.2.2.1.1.

Sur la figure IV-1, nous relevons dans un premier temps une augmentation de la contrainte à la rupture d'environ 2 MPa (valeur moyenne) entre l'état initial et 137 jours de stockage. Au-delà, nous observons une légère diminution linéaire de la contrainte à la rupture en cisaillement en fonction de la durée du stockage. Les résultats obtenus pour une durée de stockage de 3,5 ans correspondent à des éprouvettes réalisées avant le début de notre étude stockées dans des conditions non contrôlées. Nous estimons pour ces éprouvettes la température de stockage de l'ordre de 25°C. Elle ne favorise pas l'absorption de molécules d'eau dans les joints collés. En tenant compte des résultats obtenus après 3,5 ans de stockage, nous montrons que la diminution de la contrainte à rupture en cisaillement est de l'ordre de $-1,5 \pm 0,4$ MPa/an (-5%/an par rapport à la valeur initiale). Doyle [109] met en évidence une faible diminution de la contrainte à la rupture en cisaillement d'assemblages collés aluminium-epoxy exposés à des conditions de température et d'humidité plus élevées que lors de notre étude. Les éprouvettes sont immergées à 65°C dans de l'eau distillée. Après une période d'immersion de 730 jours, la diminution est linéaire et d'environ -3,75 MPa/an. Ce résultat est en bon accord avec ceux présentés sur la figure IV-1.

IV.1.1.2 Faciès de ruptures

Les faciès de rupture sont analysés pour chacun des prélèvements réalisés lors du stockage. Ils sont présentés dans l'annexe IV-1. Nous reportons sur la figure IV-2 l'évolution du pourcentage de rupture cohésive dans l'adhésif en fonction de la durée de stockage.

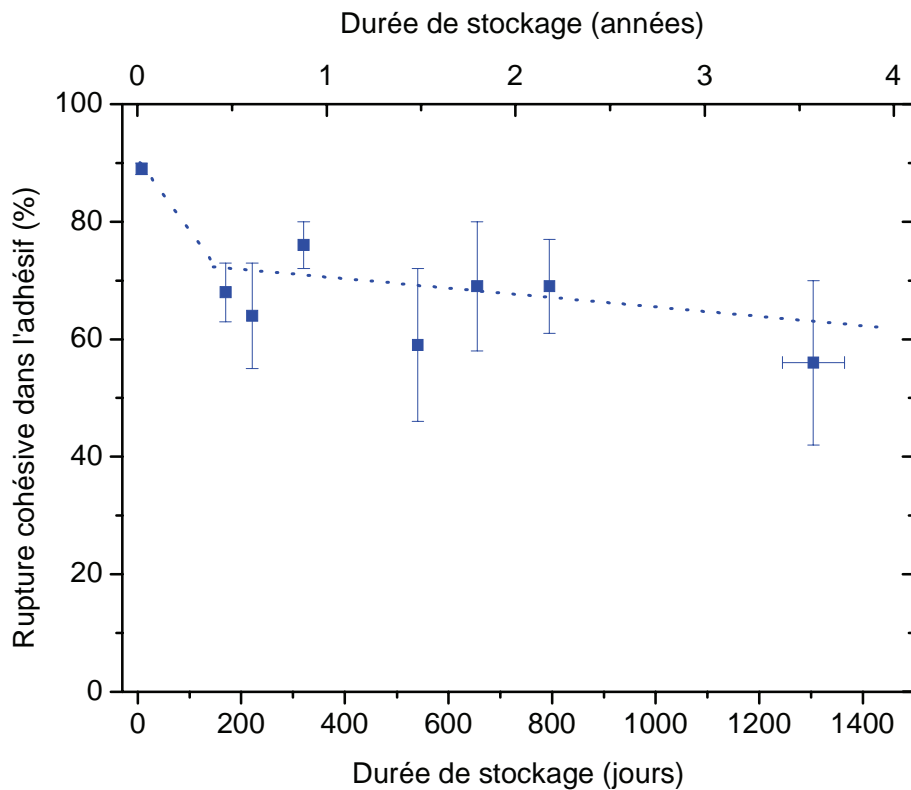


figure IV-2. Pourcentage de rupture cohésive en fonction de la durée du stockage

Sur la figure IV-2, nous observons une légère diminution du pourcentage de rupture cohésive dans l'adhésif lorsque la durée de stockage augmente. Les valeurs obtenues restent majoritairement cohésives. Nous notons que pour l'échantillon stocké pendant une durée de 3,5 ans, l'incertitude sur les valeurs est de $\pm 25\%$. Ce résultat traduit la présence de zones de ruptures interfaciales plus ou moins importantes suivant les échantillons étudiés.

IV.1.2 Etat thermodynamique de l'adhésif massif

L'état physique de l'adhésif à l'état massif est suivi par ACD. Des prélèvements sont réalisés après différentes durées de stockage. Nous suivons l'évolution des transitions vitreuses T_{g2} et T_{g1} identifiées pour l'adhésif à l'état initial (cf. partie III.2.1.2). Nous présentons dans l'annexe IV-2 les thermogrammes déterminés par ACD représentant l'évolution de la température de transition vitreuse T_{g2} . Les thermogrammes représentant T_{g1} au cours du stockage sont présentés dans l'annexe IV-3. Les valeurs de T_{g2} et de T_{g1} déterminées au point d'inflexion des sauts observés sur les thermogrammes sont reportées sur la figure IV-3. Les

valeurs de $\Delta H(T_{g2})$ et $\Delta H(T_{g1})$ sont présentées dans le tableau IV-1. Nous avons mis en évidence dans le chapitre III que la réticulation n'est pas totalement achevée après 7 jours de polymérisation. Le pic exothermique associé à la polymérisation est détectable par ACD pour le matériau à l'état initial mais disparaît totalement pour toutes les durées de stockage étudiées.

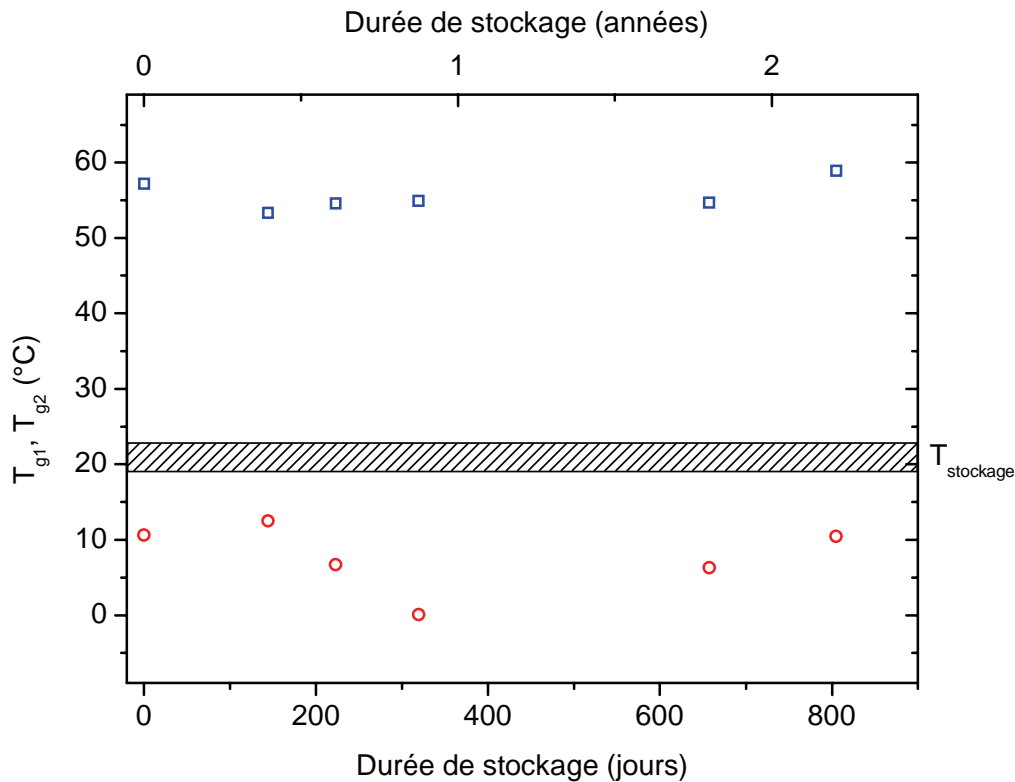


figure IV-3. T_{g2} (o) et T_{g1} (□) déterminées au point d'inflexion en fonction de la durée de stockage

La figure IV-3 indique des valeurs de T_{g2} comprises entre 0°C et 12°C. Elles ne mettent pas en évidence une évolution avec la durée du stockage. Les valeurs de T_{g1} restent relativement constantes. Elles sont comprises entre 53°C et 59°C et ne présentent pas d'évolution significative avec la durée du stockage.

Durée de stockage (jours)	$\Delta H(T_{g2})$ (J/g)	$\Delta H(T_{g1})$ (J/g)
Aucune (Etat initial)	1,2	1,7
144	1	2,7
223	0,7	1,9
319	0,9	3,4
657	1	2,1
805	1,3	1,6

tableau IV-1. Enthalpie des relaxations structurales de T_{g2} et T_{g1} au cours du stockage hygrothermique

Dans le tableau IV-1, nous ne notons pas d'évolution significative des enthalpies des relaxations structurales observées. Ces résultats indiquent que le phénomène de vieillissement physique, i.e. la création de liaisons physiques intermoléculaires et intramoléculaires, n'évolue pas lors du stockage. La température d'exposition peut en être la cause pour T_{g1} ; elle est inférieure d'environ 40°C. Le réseau associé se trouve dans un état figé et la mobilité moléculaire est extrêmement réduite. Pour T_{g2} , les valeurs déterminées après différentes durées de vieillissement sont toutes inférieures à la température de stockage. Le système associé à cette transition vitreuse se trouve donc à l'état d'équilibre. Les variations de T_{g2} ne peuvent être associées au vieillissement étudié.

IV.1.3 Mobilité moléculaire

La mobilité moléculaire dans les joints collés est analysée au cours du stockage par des mesures de spectroscopie diélectrique dynamique. Dans un premier temps, nous décrivons la mobilité des entités relaxantes localisées. Puis, les modifications au niveau délocalisé sont présentées.

IV.1.3.1 Mobilité locale

- Mode γ

Nous reportons sur la figure IV-4 les temps de relaxation issus de l'ajustement du mode par l'équation d'Havriliak-Negami après différentes durées de stockage.

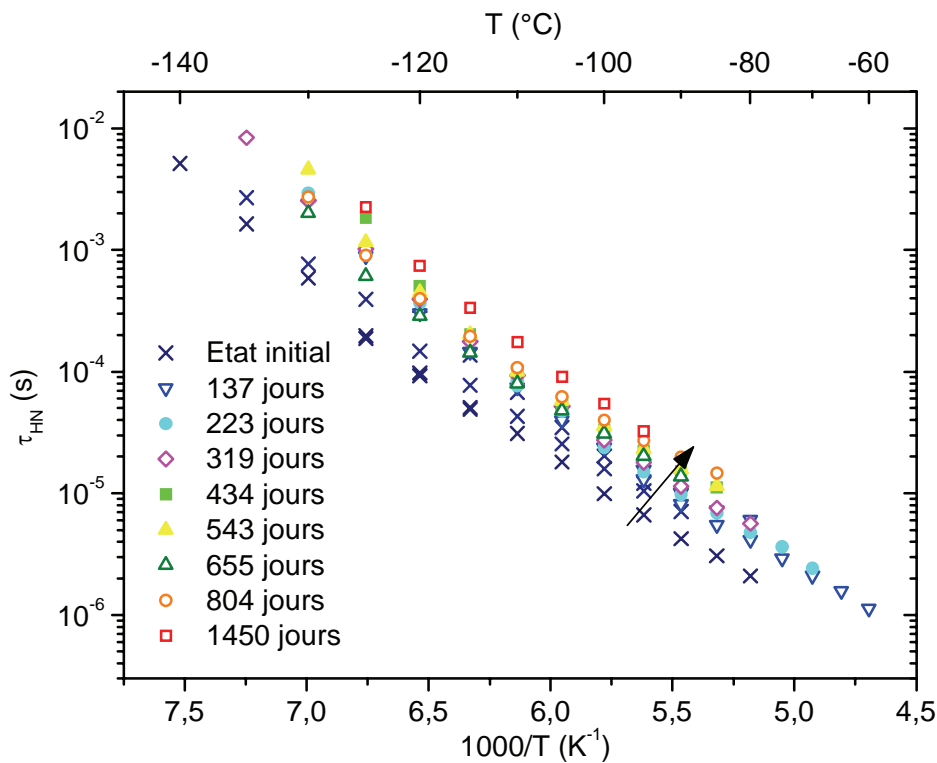


figure IV-4. Influence de la durée de stockage sur les temps de relaxation du mode γ

Sur la figure IV-4, nous observons une augmentation des temps de relaxation du mode γ au cours du stockage. La mobilité des entités relaxantes diminue lorsque la durée de stockage augmente. Les temps de relaxation montrent une dépendance en température de type Arrhenius. L'ajustement analytique permet de déterminer l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation que nous reportons sur la figure IV-5.

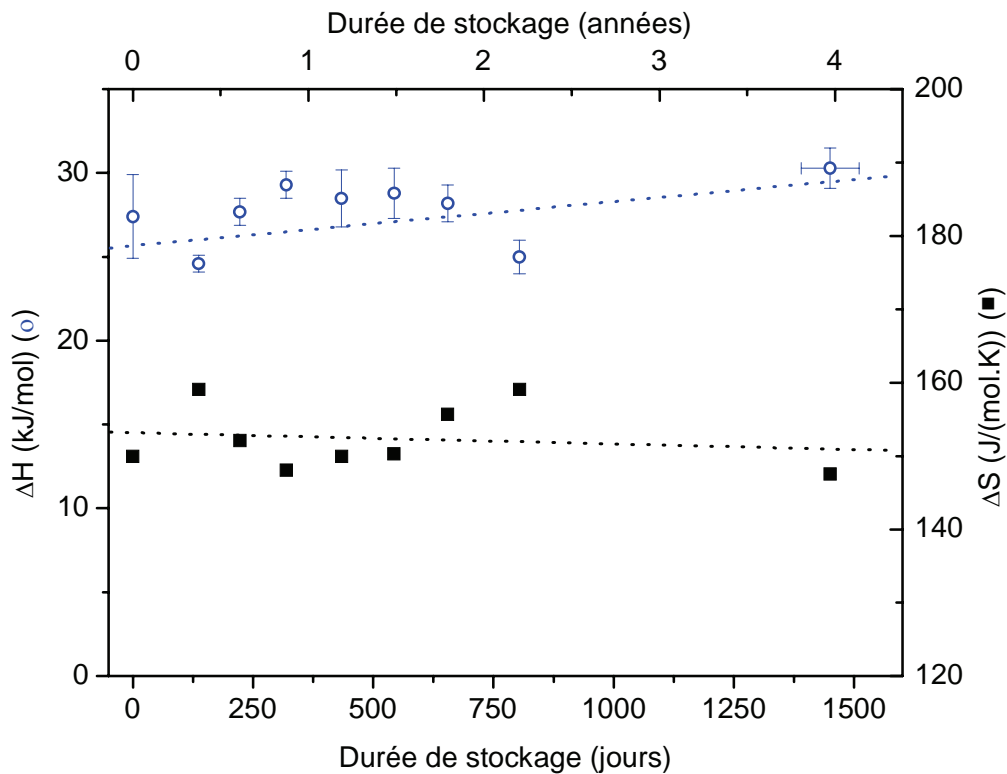


figure IV-5. Evolution de l'enthalpie d'activation (○) et de l'entropie d'activation (■) du mode γ au cours du stockage

Nous observons une légère augmentation de l'enthalpie d'activation de ce mode au cours du stockage. Cette tendance traduit l'augmentation des barrières énergétiques à franchir pour changer l'état de l'entité sollicitée. Parallèlement, nous notons une lente diminution de l'entropie d'activation, représentative de l'ordre local. Ces informations montrent qu'au cours du temps, les séquences de chaînes aliphatiques se réarrangent afin d'atteindre un état d'équilibre plus stable.

○ Mode β_2

Les temps de relaxation de ce mode sont analysés mais restent identiques à ceux déterminés pour les assemblages à l'état initial. Pour cette raison, ils ne sont pas présentés dans cette partie.

o Mode β_1

Nous présentons sur la figure IV-6 les temps de relaxation du mode β_1 déterminés par l'équation d'Havriliak Negami après différentes durées de stockage.

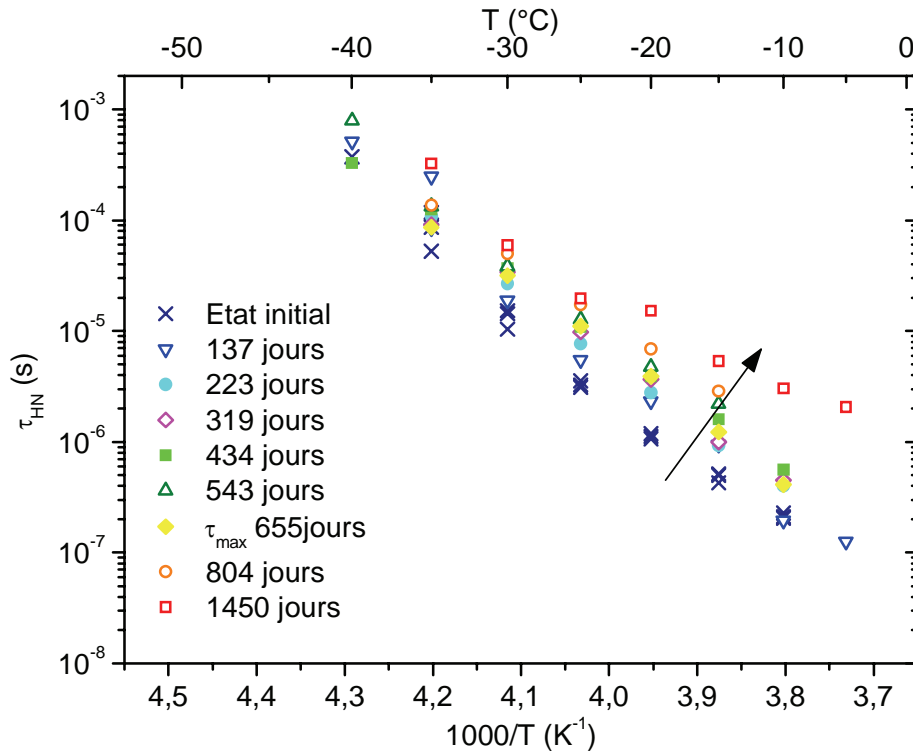


figure IV-6. Influence de la durée de stockage sur les temps de relaxation du mode β_1

Sur la figure IV-6, nous observons que les temps de relaxation sont comparables à ceux déterminés à l'état initial aux basses températures. Lorsque la température augmente, nous notons une augmentation des temps de relaxation par rapport à l'état initial. Nous observons un phénomène d'anticompensation avec des temps de compensation τ_c égaux à 10^{-3} s pour une température T_c égale à -40°C , indépendamment de la durée de stockage. L'équation IV-1 rend compte du phénomène observé.

$$\tau_r = \tau_c \exp\left(\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right) \quad \text{équation IV-1}$$

Avec τ_r le temps de relaxation à la température T associé au vieillissement réel, ΔH_r l'enthalpie d'activation

La dépendance en température des temps de relaxation suit la loi d'Arrhenius. Cet ajustement donne accès à l'enthalpie d'activation du phénomène observé présentée sur la figure IV-7. Nous déterminons également l'entropie d'activation associée au paramètre préexponentiel τ_0 d'après la théorie d'Eyring. Nous reportons les valeurs obtenues sur la figure IV-8.

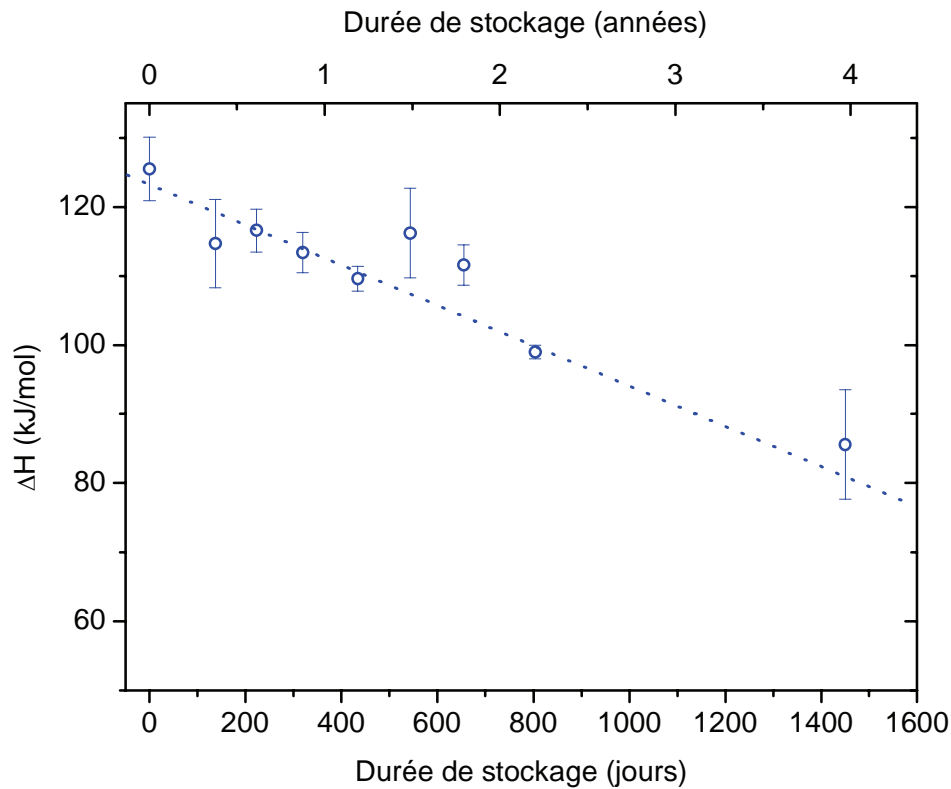


figure IV-7. Enthalpie d'activation du mode β_1 au cours du stockage

Sur la figure IV-7, nous notons une diminution linéaire de ΔH lorsque la durée de stockage augmente. Ce résultat indique une diminution des barrières énergétiques à franchir pour solliciter les groupements hydroxyéther. La dépendance en temps de ΔH se traduit par l'équation IV-2.

$$\Delta H_r = \Delta H_{t_0} - 0,03t \quad \text{équation IV-2}$$

Avec ΔH_{t_0} l'enthalpie d'activation au temps $t = 0$.

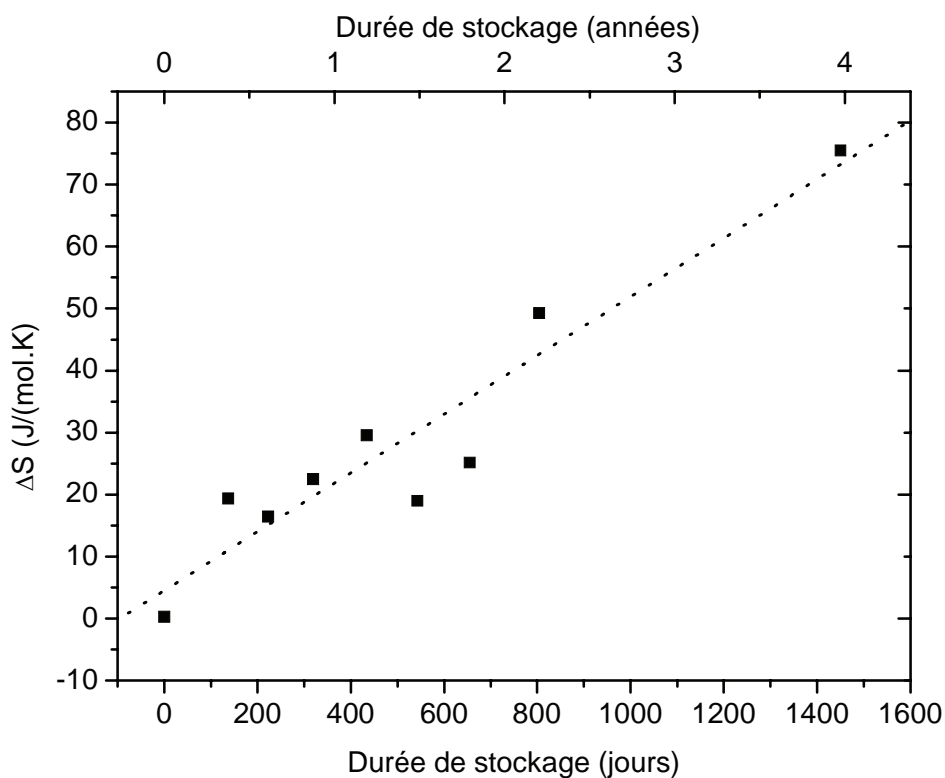


figure IV-8. Entropie d'activation du mode β_1 au cours du stockage

Sur la figure IV-8, nous observons une augmentation linéaire de l'entropie d'activation du mode de relaxation β_1 au cours du stockage. Ce résultat indique que l'environnement autour des entités hydroxyéther se désordonne. L'évolution de ΔS et de ΔH est linéaire. Nous mettons ainsi en évidence un phénomène de compensation présenté sur la figure IV-9.

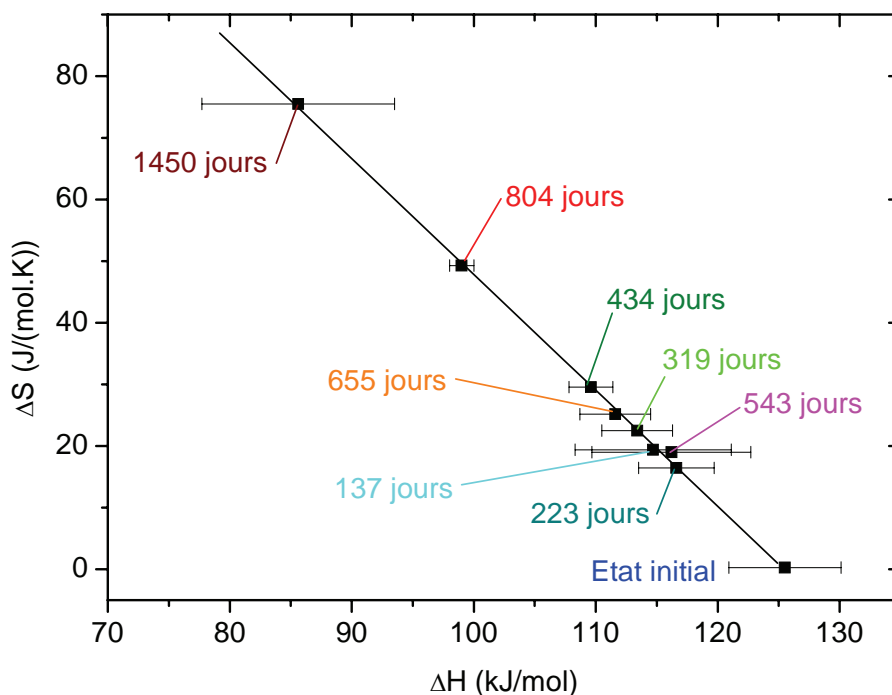


figure IV-9. Compensation entre entropie et enthalpie d'activation de la mobilité associée au mode β_1

Nous observons sur la figure IV-9 une compensation entre l'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation du mode β_1 . Pour des durées de stockage comprises entre 137 et 655 jours, nous relevons des valeurs d'entropies d'activation toujours supérieures à celles déterminées pour les assemblages à l'état initial. Parallèlement, nous notons des enthalpies d'activation toujours inférieures à celle de l'état initial. Pour l'échantillon stocké à une température proche de la température ambiante, nous notons une augmentation de près de 80 J/(mol.K) de l'entropie par rapport à l'état initial. Nous observons également une nette diminution de ΔH comprise entre 25 et 55 kJ/mol. L'analyse de ces résultats met en évidence une modification à l'échelle locale de l'environnement des entités hydroxyéther. Cette modification se traduit par une augmentation du désordre local et par une diminution des barrières énergétiques. La création d'interactions entre les molécules d'eau et ces entités peut expliquer ces résultats. Ce point sera discuté ultérieurement.

○ Mode ω

A l'état initial, ce mode de relaxation a été attribué à la mobilité des séquences de chaînes entre nœuds de réticulation associés au réseau faiblement réticulé. Cependant, l'évolution du mode de relaxation α présentée dans la partie IV.1.3.2 ne permet pas d'ajuster analytiquement le mode ω au cours du stockage.

IV.1.3.2 Mode de relaxation α

A la suite de différentes durées de stockage, nous analysons la mobilité des séquences de chaînes de l'adhésif. Les temps de relaxation du mode α , déterminés par l'équation d'Havriliak Negami, sont présentés sur la figure IV-10.

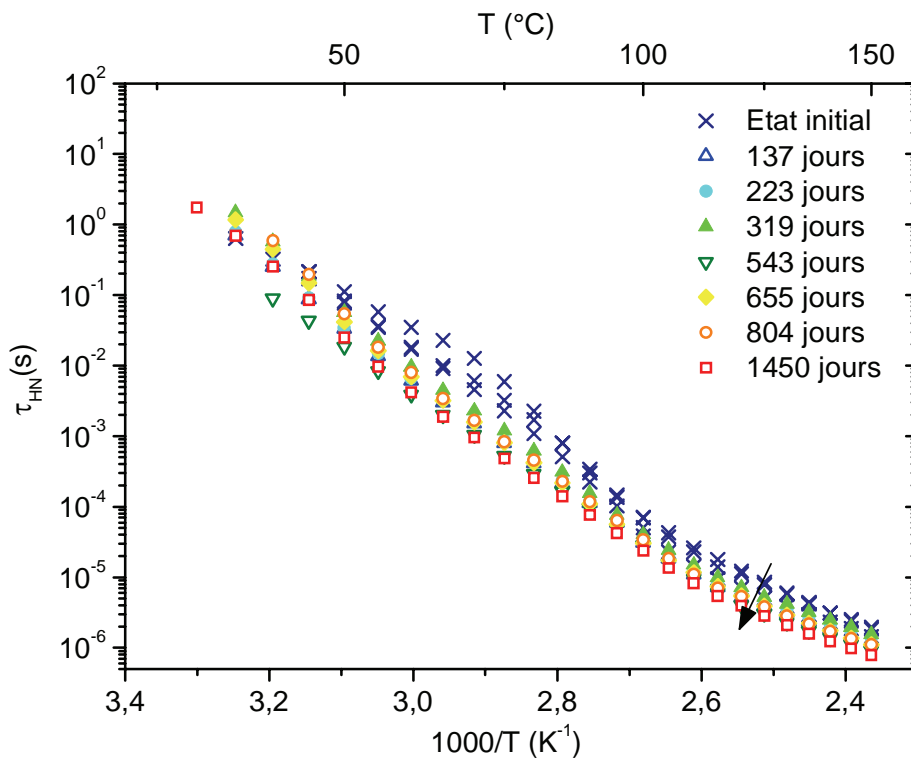


figure IV-10. Temps de relaxation du mode α en fonction de l'inverse de la température pour différentes durées de stockage

Sur la figure IV-10, nous observons une légère modification des temps de relaxation. Lorsque la durée de stockage augmente, les deux régimes observés à l'état initial sont moins marqués. Les temps de relaxation diminuent légèrement en fonction du temps. Cela traduit une

augmentation de la mobilité. Le premier régime associé à la fin de la polymérisation étant difficilement décelable, il semble qu'une post-réticulation ait lieu entre 7 et 137 jours de polymérisation. Nous y reviendrons dans la discussion.

IV.2 Vieillissement simulé de l'adhésif

Les essais de vieillissement simulé sont réalisés selon le protocole défini dans la partie II.3.1. Les conditions hygrothermiques sont imposées pendant une durée de 7 jours. Les assemblages et le matériau à l'état massif sont analysés à différentes échelles.

IV.2.1 Propriétés mécaniques des assemblages

IV.2.1.1 Contrainte à la rupture

Le comportement macroscopique des assemblages collés après 7 jours passés dans différentes conditions hygrothermiques est présenté. L'évolution de la contrainte à la rupture en cisaillement en fonction de la température de vieillissement est reportée sur la figure IV-11.

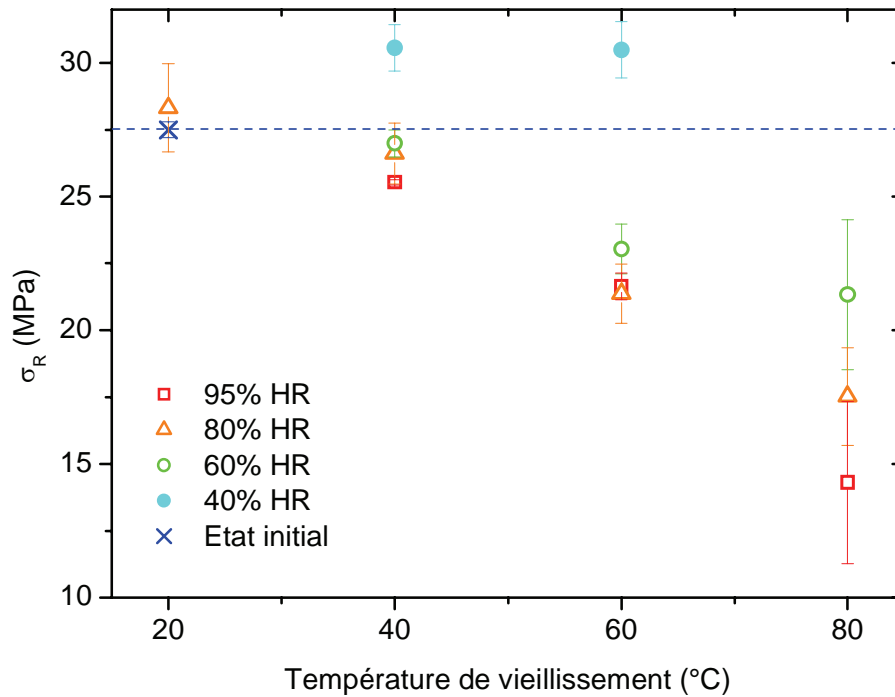


figure IV-11. Contrainte à la rupture en cisaillement en fonction de la température après 7 jours de vieillissement simulé

Sur la figure IV-11, nous observons une diminution linéaire de σ_R en fonction de la température de vieillissement lorsque le pourcentage d'humidité est supérieur ou égal à 60%HR. Lorsque le pourcentage hydrique est égal à 40%HR, nous notons une contrainte à la rupture supérieure à celle obtenue à l'état initial indépendamment de la température de vieillissement.

L'évolution de la contrainte à la rupture en cisaillement en fonction du pourcentage d'humidité relative de vieillissement est présentée sur la figure IV-12.

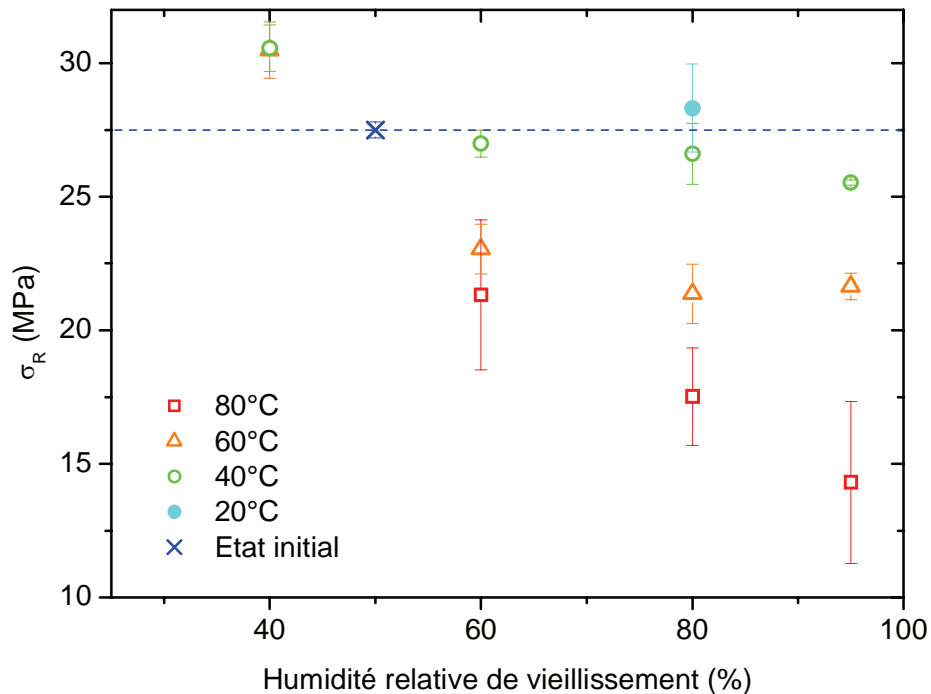


figure IV-12. Contrainte à la rupture en cisaillement en fonction de l'humidité relative après 7 jours de vieillissement simulé

Sur la figure IV-12, nous relevons une diminution linéaire de la contrainte à la rupture en cisaillement en fonction de l'humidité relative de vieillissement pour une température de 40°C. Lorsque la température est plus élevée, cette diminution est non linéaire. La diminution est limitée par la température de vieillissement. Lorsque la température est de 20°C, la contrainte à la rupture est comparable à celle obtenue à l'état initial. Lorsque la température de vieillissement est égale à 40°C, elle est toujours supérieure à 25,5 MPa ; valeur atteinte lorsque le degré hydrique est maximal (95%HR). Pour une température de 60°C, la contrainte à la rupture est égale à 21,6 MPa pour un pourcentage d'humidité relative de 95%HR. Lorsque la température est de 80°C, la contrainte à rupture diminue jusqu'à atteindre une valeur moyenne de 14,3 MPa à 95%HR. Pour cette isotherme de vieillissement, nous observons une incertitude plus importante que pour les autres températures (pour chaque condition hydrique).

IV.2.1.2 Faciès de ruptures

Les faciès de rupture sont analysés pour chacun des essais de vieillissement simulé. Ils sont présentés dans l'annexe IV-5. Nous reportons sur la figure IV-13 l'évolution du pourcentage de rupture cohésive dans l'adhésif en fonction de la température de vieillissement.

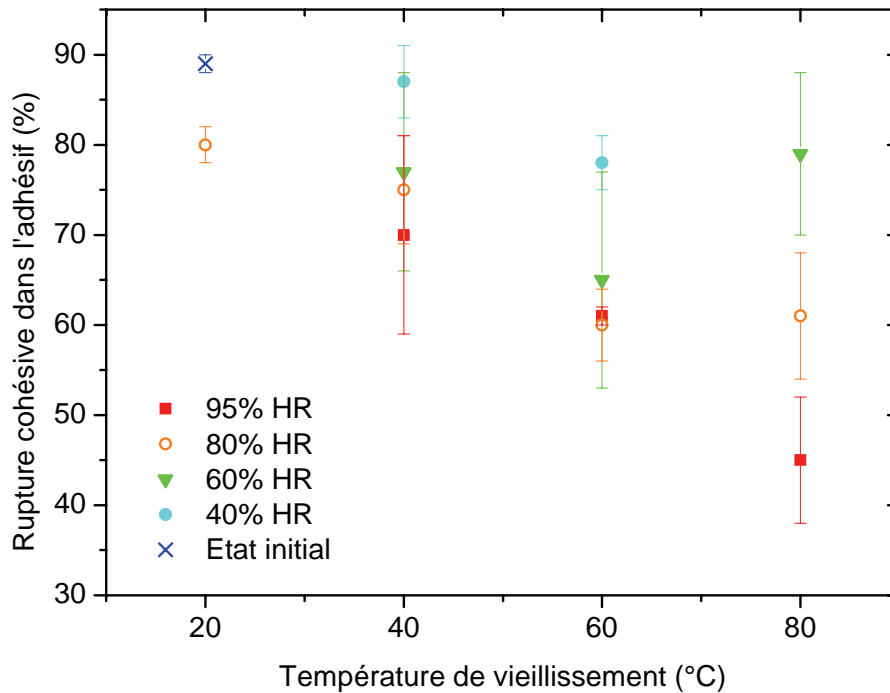


figure IV-13. Pourcentage de rupture cohésive en fonction de la température de vieillissement

Nous observons sur la figure IV-13, une diminution du pourcentage moyen de rupture cohésive lorsque la température de vieillissement augmente excepté pour l'échantillon vieilli à 80°C et 60%HR. Parallèlement, nous notons une augmentation de l'incertitude obtenue suite à l'analyse de trois éprouvettes pour chaque condition d'exposition. Pour la température de vieillissement la plus élevée, i.e. 80°C, nous observons que les ruptures restent majoritairement cohésives dans les joints collés malgré l'incertitude observée. Nous relevons une exception : les échantillons vieillis dans les conditions les plus sévères, i.e. 80°C, 95%HR, ont un pourcentage de rupture cohésive moyen de $45\% \pm 7\%$.

L'influence de l'hygrométrie est reportée sur la figure IV-14.

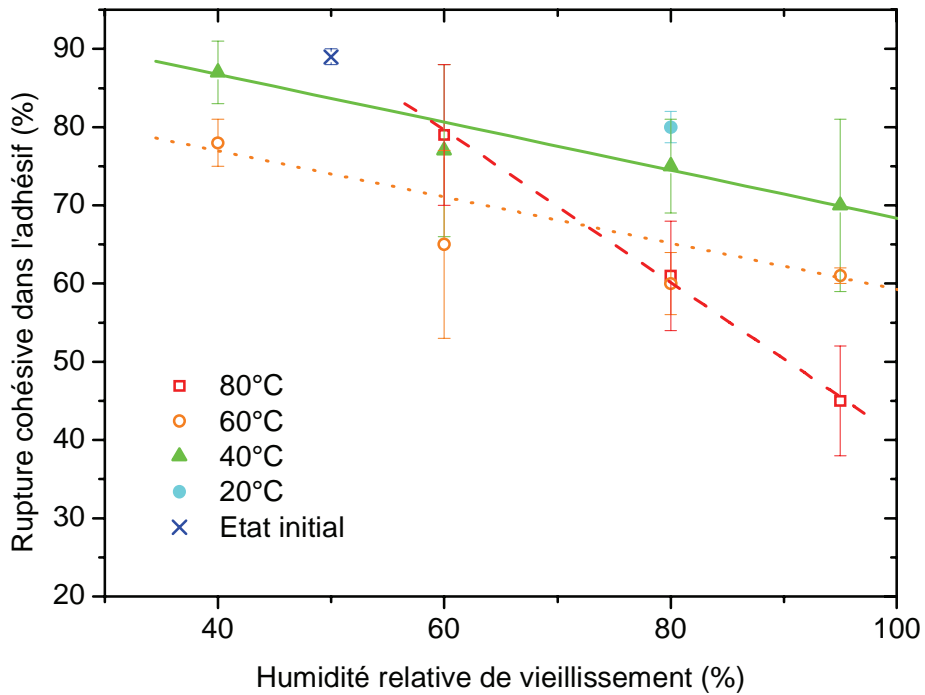


figure IV-14. Influence de l'humidité relative sur le pourcentage de rupture cohésive observé

Lorsque le pourcentage d'humidité augmente, nous observons sur la figure IV-14 une diminution de la zone de rupture cohésive. Cette évolution est sensiblement la même pour des températures de vieillissement de 40°C et 60°C. Pour une température de 80°C, l'influence de l'hygrométrie est plus marquée. Pour une humidité relative de 40%, nous relevons une faible modification par rapport à l'état initial, mais d'autant plus importante que la température augmente.

Nous reportons sur la figure IV-15 la contrainte à la rupture en fonction du pourcentage de rupture cohésive observé.

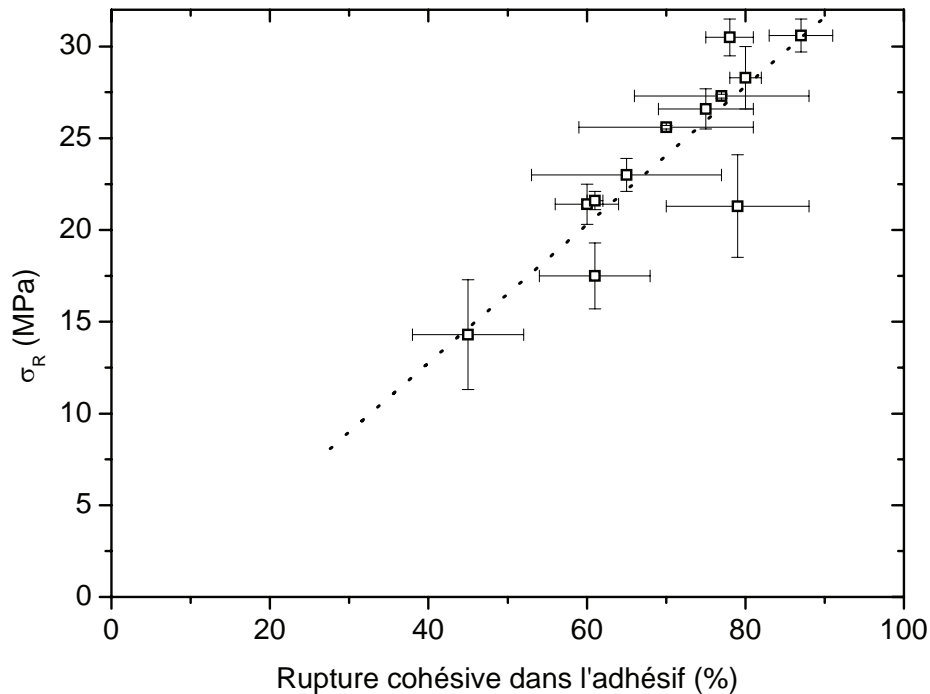


figure IV-15. Evolution de la contrainte à la rupture en cisaillement en fonction du pourcentage de rupture cohésive dans le joint collé

Sur la figure IV-15, nous notons que lorsque la contrainte à rupture diminue, sous l'effet de la température et de l'humidité, la zone de rupture interfaciale devient plus importante. Par extrapolation linéaire, nous obtenons une contrainte à la rupture spontanée ($\sigma_R = 0$ MPa) qui correspond à un pourcentage de rupture cohésive dont l'ordre de grandeur est compris entre 0% et 10%. Ce résultat indique que la diminution de la contrainte à la rupture est directement liée au mode de rupture.

Les résultats de l'analyse mécanique par cisaillement mettent en évidence une diminution de la contrainte à la rupture sous l'effet de la température et de l'humidité. D'après nos résultats, la température apparaît comme le paramètre prépondérant du vieillissement.

IV.2.2 Etat thermodynamique de l'adhésif massif

Nous suivons l'évolution de l'état thermodynamique de l'adhésif massif par ACD après différentes expositions hygrothermiques d'une durée de 7 jours.

Nous nous focalisons tout d'abord sur les thermogrammes obtenus pour des températures de vieillissement sous-vitreuses ($T_g < T_{g1}$). Sur la figure IV-16, nous reportons les thermogrammes obtenus dans la zone des températures de transition vitreuse de l'adhésif lors d'un balayage en température à une vitesse de 20°C/min.

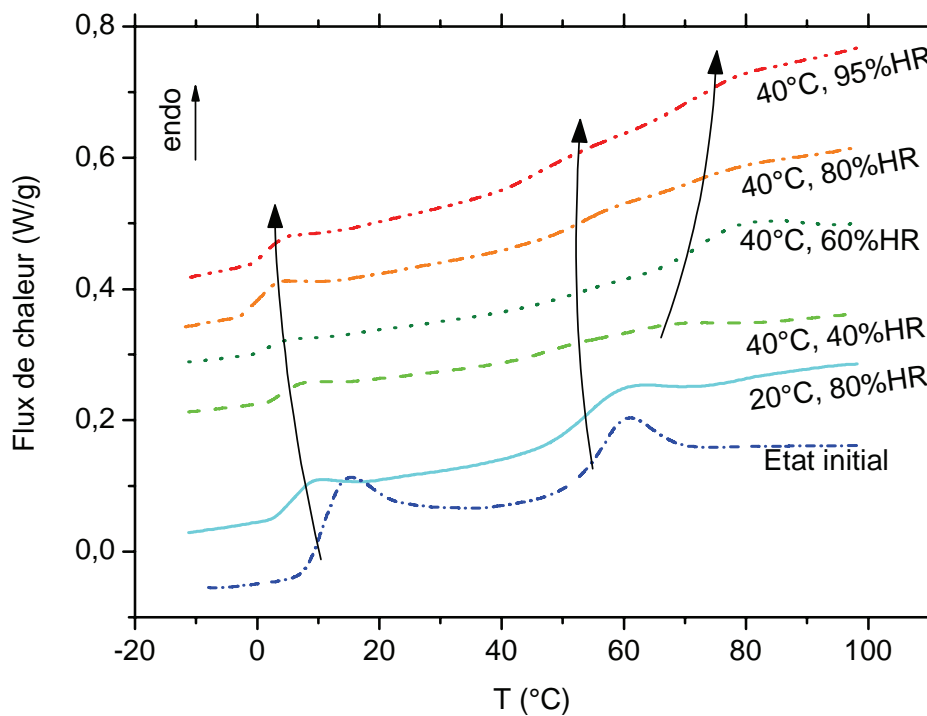


figure IV-16. Influence des conditions d'exposition hygrothermique ($T < T_{g1}$) sur les transitions thermodynamiques de l'adhésif massif

Sur la figure IV-16, nous observons une évolution des valeurs de T_{g2} et T_{g1} par rapport à celles de l'état initial. Nous notons tout d'abord une diminution de l'enthalpie des pics de vieillissement physique superposés à T_{g2} et T_{g1} pour l'échantillon vieilli à 20°C et 80%HR par rapport à celui présent à l'état initial. Pour des températures de vieillissement égales à 40°C, les pics ont totalement disparu. A ces températures, nous relevons la présence de deux températures de transition vitreuse dans la zone de T_{g1} . La première se décale vers les basses températures lorsque l'hygrométrie augmente alors que la seconde se décale vers des

températures plus élevées. La température de transition vitreuse T_{g2} évolue également. Nous observons une diminution lorsque les conditions hygrothermiques s'intensifient. Les valeurs de ces températures de transition vitreuse sont reportées en fonction de l'humidité relative de vieillissement sur la figure IV-17 pour une température de vieillissement de 40°C.

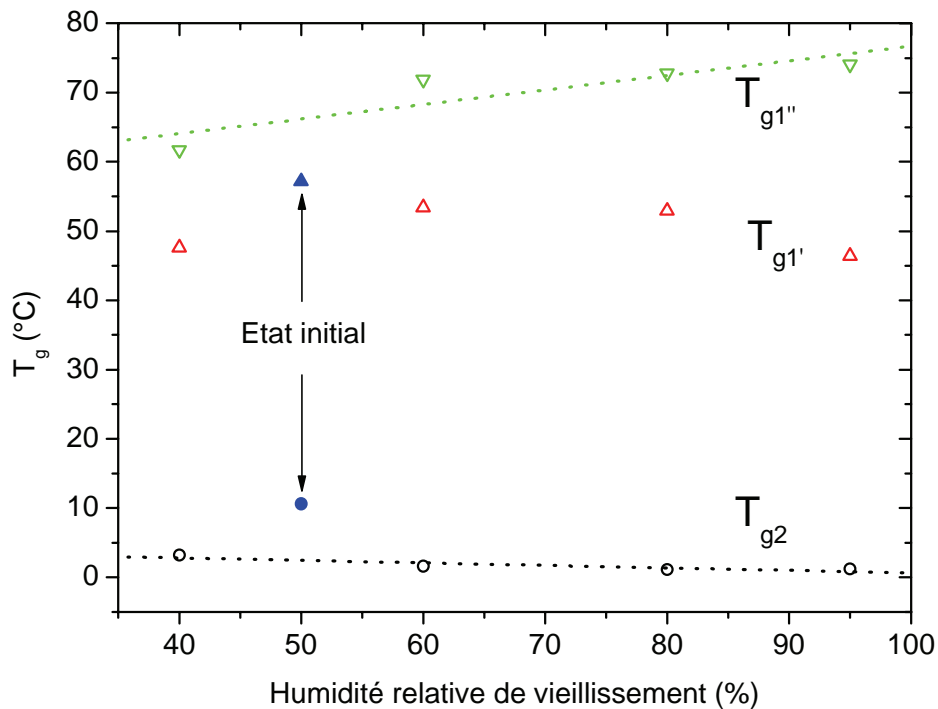


figure IV-17. Evolution des températures de transitions vitreuses de l'adhésif en fonction de l'humidité relative après 7 jours d'exposition à 40°C

La figure IV-17 confirme la tendance observée précédemment. Nous notons un dédoublement de T_{g2} par rapport à l'état initial. Pour la suite de l'étude, nous noterons $T_{g1'}$ et $T_{g1''}$ respectivement la température de transition vitreuse à basse et à haute température. Lorsque le degré hydrique augmente, nous observons une augmentation de $T_{g1''}$ et une diminution de $T_{g1'}$. Nous notons également qu'indépendamment du pourcentage d'hygrométrie appliqué, T_{g1} se situe entre $T_{g1'}$ et $T_{g1''}$. Cette observation confirme l'hypothèse selon laquelle T_{g1} se dédouble au cours du vieillissement simulé. Cette évolution s'explique par des différences de densité de réticulation dans le réseau époxy-amine. Lorsque les conditions hygrothermiques changent, il y a une compétition entre la fin de polymérisation et la diffusion de molécules d'eau dans le réseau. Des résultats similaires ont été mis en évidence par Bockenheimer et al. [111]. Nous observons d'une part une augmentation de $T_{g1''}$: cette transition vitreuse peut

être associée à la réponse du réseau qui se densifie sous l'effet de l'augmentation de la température. D'autre part, T_{g1} diminue, traduisant une plastification du réseau par l'eau. La diminution observée peut également être la conséquence d'une compétition entre une post-réticulation et une plastification, ce dernier phénomène étant prépondérant. Pour un vieillissement à 40°C et 40%HR, nous observons cependant une diminution de T_{g1} alors que le pourcentage d'humidité est plus faible que celui présent durant la polymérisation. Ce résultat s'explique par l'élimination de molécules d'eau présentes initialement dans le joint collé. Le matériau se trouvant à l'état vitreux, la mobilité des séquences de chaînes macromoléculaires associées à T_{g1} et T_{g2} est limitée mais les molécules d'eau laissent la place à un volume libre inoccupé.

La T_{g2} diminue également après vieillissement hygrothermique à 40°C. Plus le degré hydrique est important, plus cette diminution est marquée. Ainsi, cette transition vitreuse est égale à 11°C à l'état initial, 3°C après un vieillissement à 40°C et 40%HR, et 1°C après une exposition à 40°C et 95%HR. Cette diminution traduit une plastification du réseau correspondant à cette transition vitreuse, i.e. dans les zones plus faiblement réticulées à la suite de la polymérisation initiale.

Dans un deuxième temps, nous analysons les résultats de calorimétrie diatherme pour l'adhésif vieilli dans des conditions hygrothermiques avec $T \geq T_{g1}$. Les thermogrammes obtenus sont présentés dans l'annexe IV-4. Ils ne permettent pas de mettre en évidence un effet clair du vieillissement hygrothermique sur le matériau massif pour ces températures.

L'analyse de l'adhésif à l'état massif indique une modification de sa structure. Le vieillissement rend la structure plus hétérogène qu'elle ne l'est à l'état initial. La température et l'humidité ont des rôles complémentaires dans la fin de la polymérisation. Un phénomène de plastification est mis en évidence traduisant une modification physique du réseau dans les zones plus ou moins réticulées. Cependant, cette technique expérimentale montre ses limites. Elle ne permet pas d'analyser les assemblages collés, et lorsque la température de vieillissement est supérieure à T_{g1} les thermogrammes sont difficilement interprétables.

IV.2.3 Mobilité moléculaire

Nous présentons dans cette partie l'influence du vieillissement simulé à l'échelle moléculaire, étudiée par spectroscopie diélectrique dynamique. La permittivité diélectrique est ajustée avec l'équation d'Havriliak Negami.

IV.2.3.1 Modes de relaxation sous vitreux

- Mode de relaxation γ

Les temps de relaxation obtenus sont présentés sur la figure IV-18 en fonction de l'inverse de la température pour les conditions hygrothermiques étudiées.

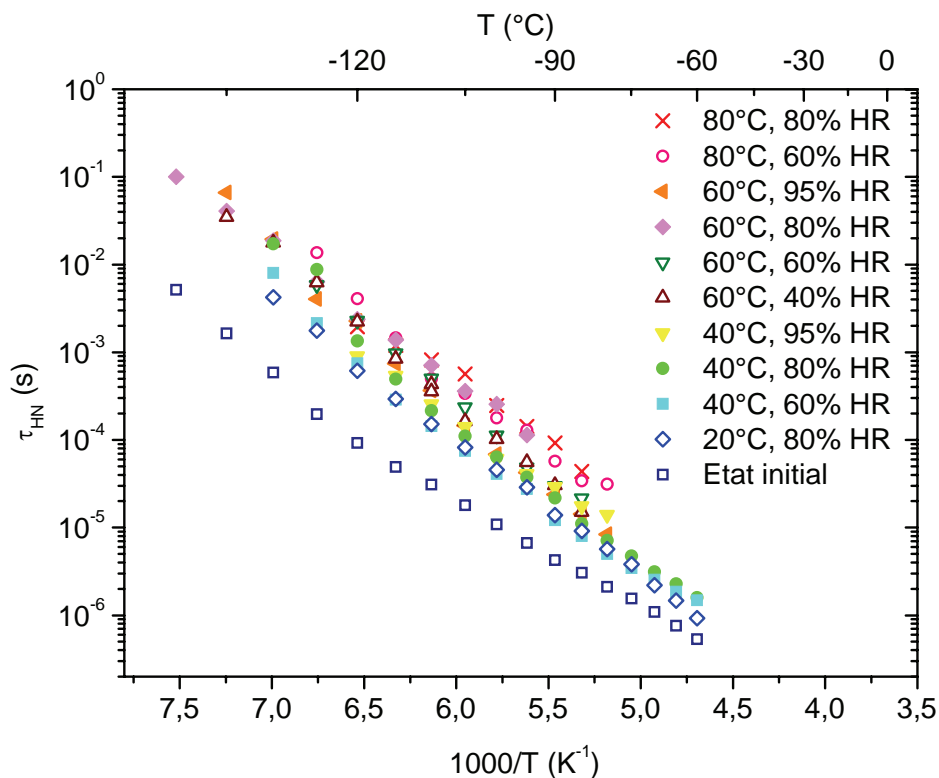


figure IV-18. Influence des conditions hygrothermiques (7 jours) sur les temps de relaxation du mode γ

Sur la figure IV-18, nous observons une augmentation des temps de relaxation après 7 jours de vieillissement hygrothermique. Ils sont d'autant plus longs que les conditions hygrothermiques sont élevées. Ces résultats traduisent que la mobilité des séquences de chaînes aliphatiques associées à ce mode diminue. Les ajustements par l'équation d'Arrhenius rendent compte de ces changements. Les valeurs de l'enthalpie d'activation sont reportées dans l'annexe IV-6 en fonction de la température et de l'humidité. L'influence de la température et de l'humidité relative est difficile à interpréter car peu marquée. Des résultats d'analyses complémentaires sont présentés sur la figure IV-19 qui nous présente l'influence de différents traitements thermiques sur les temps de relaxation du mode γ .

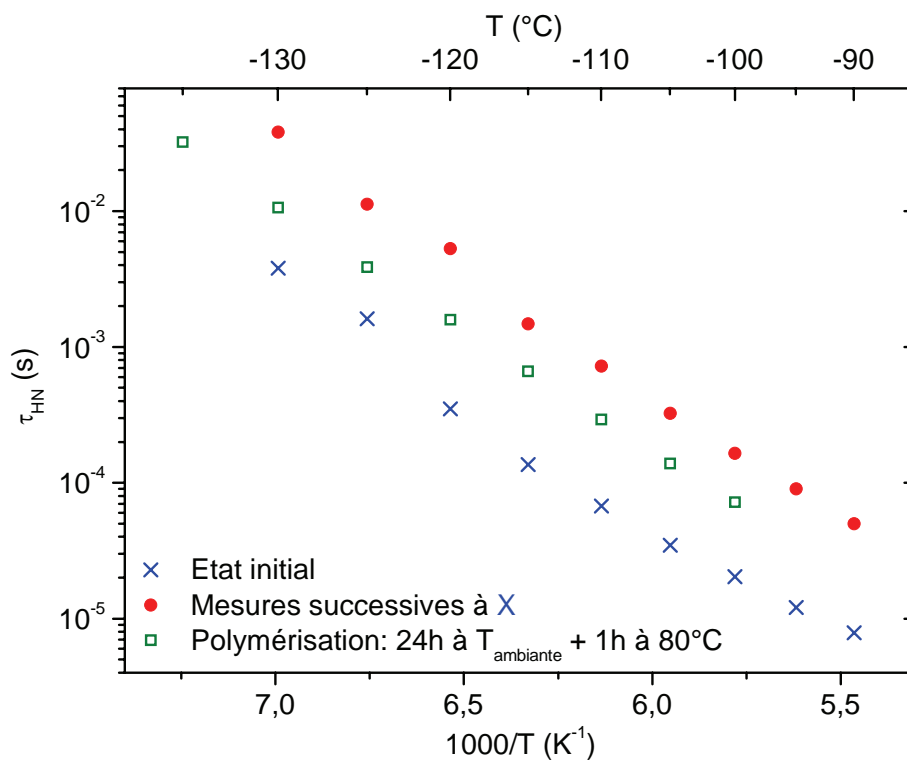


figure IV-19. Influence de différents traitements thermiques sur les temps de relaxation du mode de relaxation γ

Nous observons une augmentation de τ_{HN} en fonction du traitement thermique appliqué. Cette évolution est comparable à celle observée lors des essais de vieillissement simulé. La diminution de la mobilité observée peut s'expliquer par des réarrangements conformationnels à l'échelle locale. Lors de la polymérisation, le réseau se fige dans un état métastable. Au niveau local, cela conduit à des défauts conformationnels. Par élévation de la température au dessus de la température de polymérisation, les entités relaxantes associées au mode de

relaxation γ se réarrangent dans un état d'équilibre thermodynamique plus stable. Dans la gamme de température du mode γ lors de l'analyse SDD, i.e. dans le domaine vitreux, nous observons une mobilité réduite par rapport à l'état initial.

○ Mode β_2

Après les conditions de vieillissement simulé étudiées, nous déterminons les temps de relaxation de ce mode. Ils n'évoluent pas par rapport à ceux de l'état initial.

○ Mode β_1

L'influence de la température et du pourcentage d'humidité sur la mobilité des hydroxyéthers est analysée. Nous reportons sur la figure IV-20 les temps de relaxation du mode β_1 après 7 jours d'exposition à 80%HR pour différentes températures de vieillissement. Par souci de clarté, les résultats obtenus pour 40%HR, 60%HR et 95%HR sont présentés en annexe IV-7.

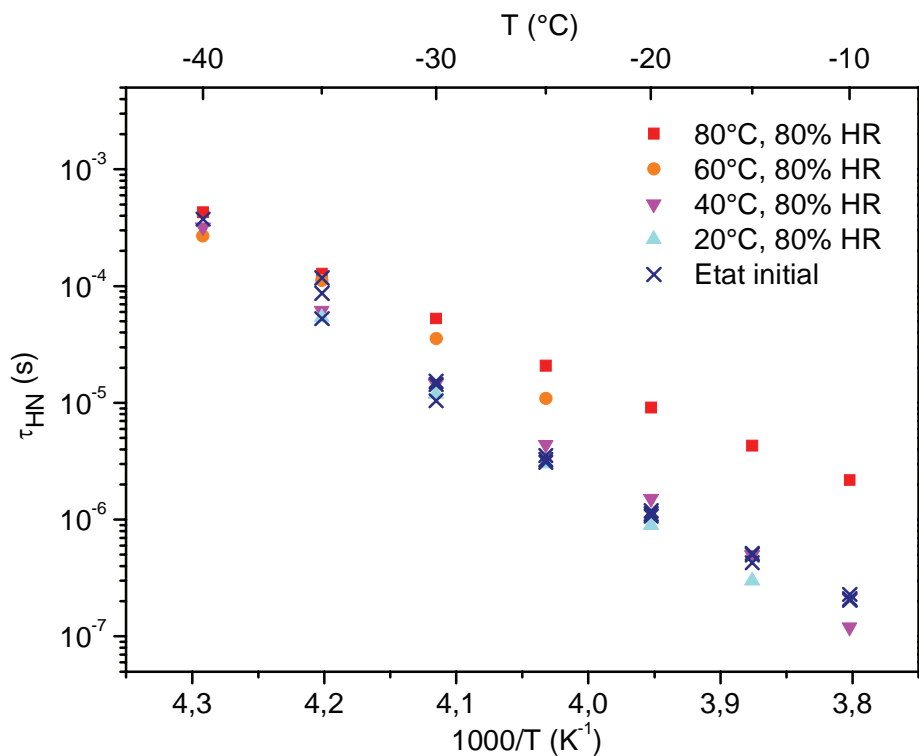


figure IV-20. Influence de la température sur les temps de relaxation de β_1 pour un vieillissement à 80%HR

Sur la figure IV-20, nous observons que les temps de relaxation à l'état initial et après 7 jours de vieillissement à 20°C et 40°C sont comparables pour chaque isotherme. Lorsque la température de vieillissement est de 60°C, nous notons des temps de relaxation plus longs que ceux de l'état initial pour les isothermes -30°C et -25°C. Pour les isothermes plus élevés, les temps de relaxation n'ont pas pu être déterminés. Pour une température de vieillissement de 80°C, les temps de relaxation sont identiques à basse température (-40°C et -35°C). Lorsque la température augmente, nous observons des temps de relaxation de plus en plus longs par rapport à l'état initial.

L'influence de l'humidité relative est également analysée. Les temps de relaxation du mode β_1 sont reportés pour différents degrés d'hygrométrie à 40°C sur la figure IV-21 et à 80°C sur la figure IV-22. Les résultats obtenus pour des températures de vieillissement de 20°C et 60°C sont présentés en annexe IV-8.

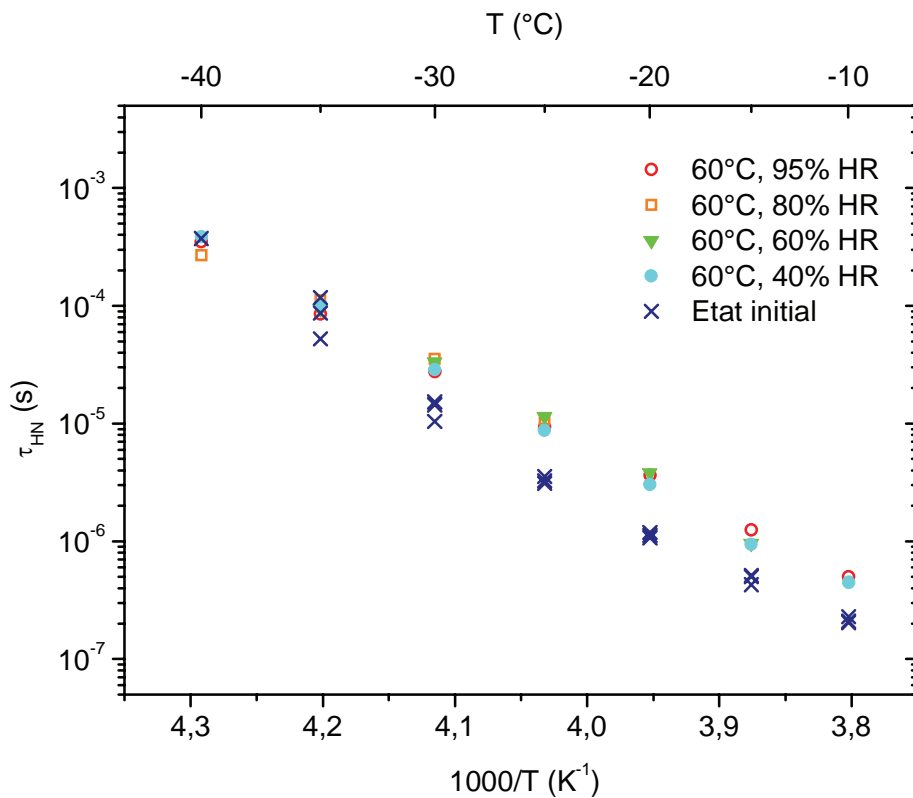


figure IV-21. Influence du pourcentage d'humidité de vieillissement sur les temps de relaxation de β_1 pour un vieillissement à 40°C

Sur la figure IV-21, nous observons des temps de relaxation à cette température de vieillissement comparables à ceux obtenus à l'état initial, quelque soit le pourcentage d'humidité. Les écarts observés ne sont pas significatifs (inférieurs à une demi décade).

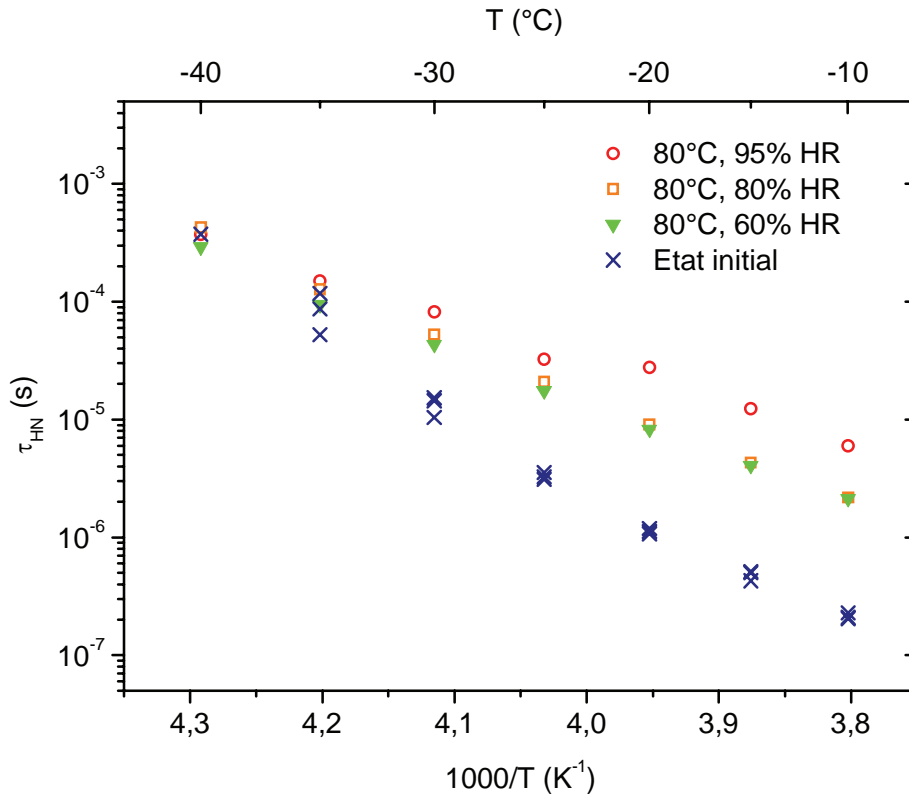


figure IV-22. Influence du pourcentage d'humidité de vieillissement sur les temps de relaxation de β_1 pour un vieillissement à 80°C

Sur la figure IV-22, nous relevons une évolution des temps de relaxation pour tous les échantillons vieillis à 80°C. A -40°C, les temps de relaxation de la référence et des échantillons vieillis sont proches. A basse température, i.e. -40°C et -35°C, les temps de relaxation sont identiques et de l'ordre de 10⁻³ s quel que soit l'échantillon et indépendamment de son état vieilli ou non. Lorsque la température augmente, nous observons des temps de relaxation de plus en plus longs comparés à ceux de l'état initial. Pour des pourcentages d'humidité de 60%HR et 80%HR, nous notons que les temps de relaxation sont les mêmes. Pour une humidité maximale, ils sont systématiquement plus longs pour des températures comprises entre -35°C et -10°C. L'équation IV-3 rend compte du phénomène d'anticompensation observé.

$$\tau_v = \tau_c \exp\left(\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right) \quad \text{équation IV-3}$$

Avec τ_v le temps de relaxation à la température T suite à un vieillissement simulé, ΔH_v l'enthalpie d'activation

La dépendance en température des temps de relaxation de ce mode de relaxation est analysée. Les temps de relaxation montrent une dépendance de type Arrhenius pour toutes les configurations de vieillissement simulé étudiées. Sur la figure IV-23, l'enthalpie d'activation de ce mode de relaxation en fonction de la température de vieillissement est reportée. Nous reportons ΔH en fonction de ce paramètre sur la figure IV-23.

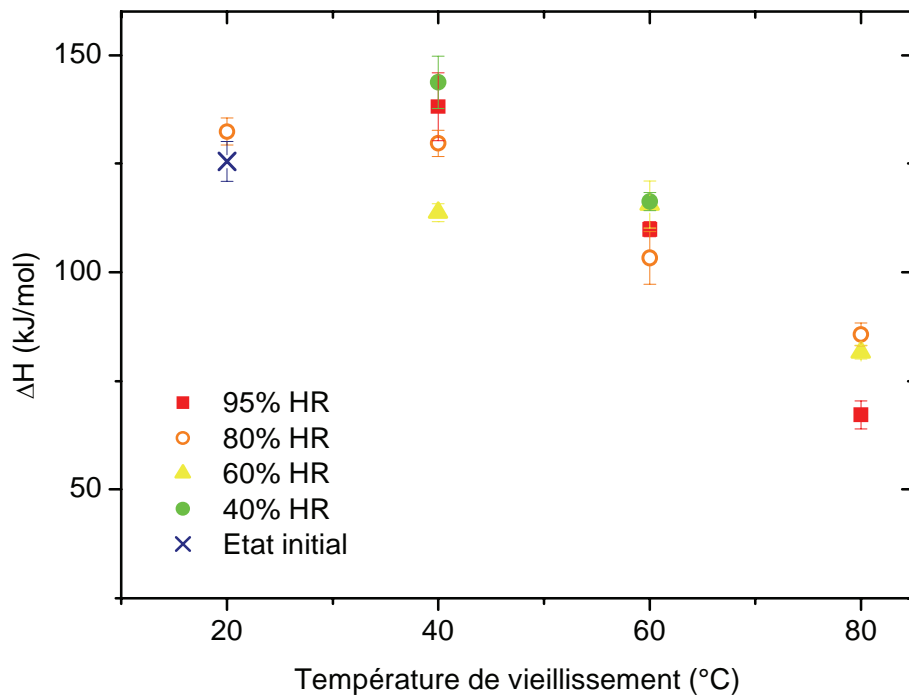


figure IV-23. Enthalpie d'activation du mode de relaxation β_1 en fonction de la température des essais de vieillissement simulé

Sur la figure IV-23, nous notons une diminution de ΔH lorsque la température de vieillissement augmente. Les valeurs déterminées après des essais à 20°C et 40°C correspondent à l'enthalpie d'activation déterminée pour les échantillons à l'état initial. Pour une température de 60°C, nous notons une diminution comprise entre 10 kJ/mol et 25 kJ/mol

pour tous les échantillons par rapport à l'état initial. Pour une température de 80°C, cette diminution est de l'ordre de 40 kJ/mol. Elle est supérieure à 50 kJ/mol pour l'échantillon vieilli à 95%HR. Ces résultats indiquent une influence non négligeable de la température d'exposition. L'enthalpie ne montre aucune dépendance en fonction de l'humidité (cf. annexe IV-9) ce qui traduit une faible influence de ce paramètre. Nous pouvons donc traduire en bonne approximation la dépendance linéaire de ΔH avec la température de vieillissement par l'équation IV-4.

$$\Delta H_v = \Delta H_{v0} - 1,08T_v \quad \text{équation IV-4}$$

Avec ΔH_{v0} l'enthalpie d'activation après 7 jours de vieillissement à 0°C, T_v , la température de vieillissement.

Les ajustements selon l'équation d'Arrhenius permettent de déterminer les entropies d'activation après chaque configuration hygrothermique testée d'après l'équation II-21. Nous reportons ΔS en fonction de la température de vieillissement sur la figure IV-24.

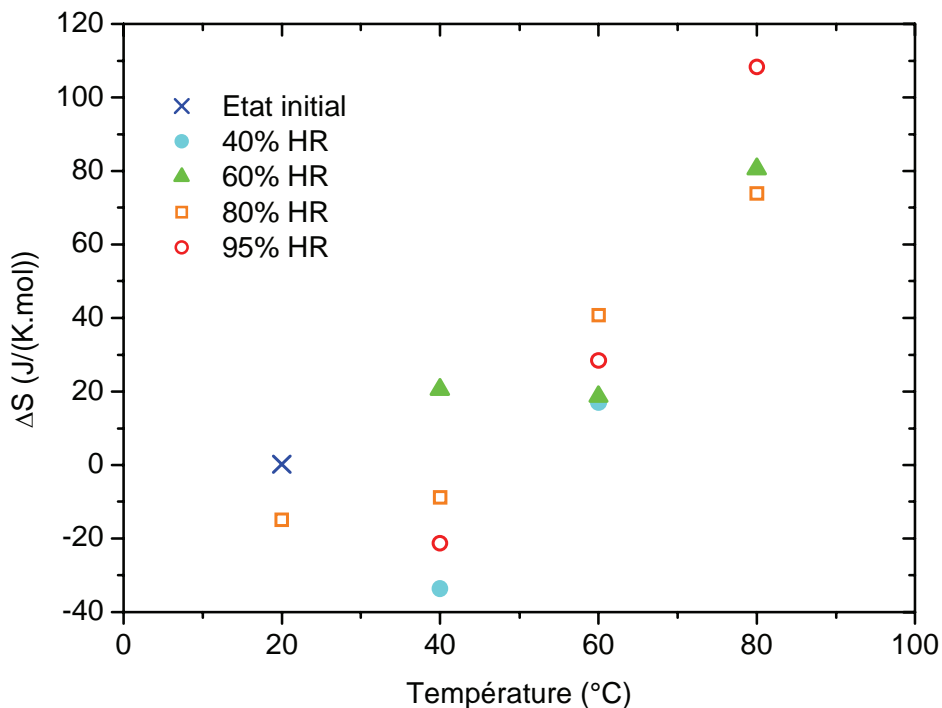


figure IV-24. Entropie d'activation du mode β_1 en fonction de la température des essais simulés

Sur la figure IV-24, nous observons que pour des températures de vieillissement sous-vitreuses, l'entropie d'activation des hydroxyéthers est négative (exceptée pour une exposition à 40°C et 60%HR). Pour des températures proches ou supérieures à la température de transition vitreuse de l'état initial, ΔS est positive. Elle augmente lorsque la température augmente indépendamment du degré hydrique appliqué. Ce résultat traduit une augmentation du désordre local dans l'environnement proche des entités sollicitées lorsque la température de vieillissement augmente.

- Mode ω

Ce mode de relaxation a été identifié à l'état initial dans l'adhésif massif et les assemblages collés. Il est associé à la mobilité des séquences de chaînes macromoléculaires entre nœuds de réticulation dans les zones faiblement réticulés. Après 7 jours d'exposition aux conditions hygrothermiques étudiées, son ajustement analytique par l'équation d'Havriliak-Negami n'est pas possible (présence du mode α dans les mêmes gammes de températures et de fréquences). Son évolution après vieillissement hygrothermique n'est pas présentée dans cette partie.

IV.2.3.2 Mode de relaxation α

La mobilité des séquences de chaînes macromoléculaires dans les joints de colle est analysée après 7 jours d'exposition aux conditions hygrothermiques définies.

IV.2.3.2.1 Températures d'exposition sous vitreuses ($T < T_{g1}$)

Sur la figure IV-25, nous reportons les temps de relaxation pour des températures d'exposition inférieures à la température de transition vitreuse du système à l'état initial. Ils sont déterminés d'après l'équation d'Havriliak-Negami pour le module diélectrique (cf. équation II-18).

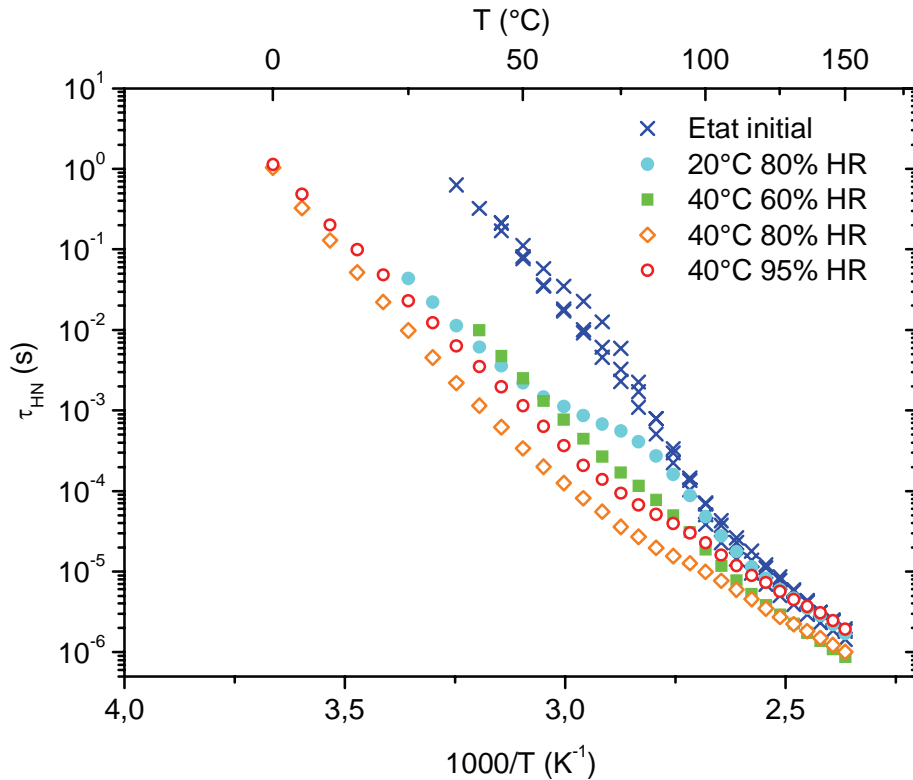


figure IV-25. Influence d'une exposition de 7 jours à des températures sous-vitreuses sur les temps de relaxation du mode α

Sur la figure IV-25, nous relevons une évolution des temps de relaxation par rapport à ceux déterminés à l'état initial. Pour tous les échantillons, la dépendance en température des temps de relaxation suit deux régimes.

Dans le premier, pour l'échantillon vieilli à 20°C et 80%HR, nous notons une diminution des temps de relaxation par rapport à l'état initial pour les isothermes inférieures à 80°C. Pour des températures d'exposition égales à 40°C, le changement de régime est moins marqué. Il apparaît pour des températures proches de 100°C, quel que soit le degré d'hygrométrie. Pour des expositions supérieures ou égales à la température de polymérisation et inférieures à T_{g1} , la dépendance en température des temps de relaxation peut s'expliquer par la fin de la polymérisation. Nous avons en effet observé dans le chapitre III qu'à l'état initial, le joint collé n'est pas totalement réticulé. Parallèlement, nous notons dans le premier régime une diminution des temps de relaxation lorsque les conditions hygrothermiques sont plus sévères. Ce résultat traduit une augmentation de la mobilité des séquences de chaînes. Il traduit une plastification du réseau par l'eau lors du vieillissement simulé.

Dans le deuxième régime, nous retrouvons un comportement de type VTF comme dans le cas d'assemblages à l'état initial. Pour les échantillons vieillis à 40°C, cette dépendance en température est peu marquée. Elle apparaît pour un faible nombre d'isothermes ce qui rend l'ajustement difficile. Les temps de relaxation sont d'autant plus faibles que les conditions hygrothermiques sont intenses. Cela traduit, comme lors du premier régime, une plastification du réseau. Cette tendance est moins marquée qu'à l'état vitreux. Cela peut s'expliquer par le fait que tous les échantillons ont terminé leur polymérisation (en partie lors des essais simulés, puis lors de l'augmentation des isothermes par SDD). De plus, le caractère VTF traduit que les systèmes sont à l'équilibre et que les séquences de chaînes possèdent une mobilité accrue par rapport à l'état vitreux.

Dans les deux régimes, nous notons une exception pour l'échantillon vieilli à 40°C et 95%HR. La dépendance en température du mode α est analogue aux autres échantillons mais les temps de relaxation sont plus élevés que l'échantillon vieilli à 40°C et 80%HR dans les deux régimes, et du même ordre de grandeur qu'à l'état initial dans le deuxième régime. Ce résultat peut s'expliquer par le fort taux d'hygrométrie imposé lors du vieillissement. La température étant de 40°C, l'absorption d'eau est suffisamment activée pour qu'une quantité d'eau plus importante pénètre dans le joint de colle. La plastification du réseau se produit, de manière analogue à celle observée pour les autres échantillons. La quantité d'eau étant cependant plus importante, ce phénomène est intensifié. La mobilité des chaînes est plus importante permettant aux groupes réactifs résiduels de réagir. Pour ce cas d'exposition, il semble que la polymérisation soit prépondérante par rapport à la plastification du réseau, cette dernière pouvant être maximale si le système est saturé en eau.

IV.2.3.2.2 Températures d'exposition supérieures ou égales à T_{g1}

Sur la figure IV-26, nous reportons les temps de relaxation du mode α pour des échantillons soumis à une exposition hygrothermique de 7 jours et des températures supérieures à la température de transition vitreuse du système à l'état initial.

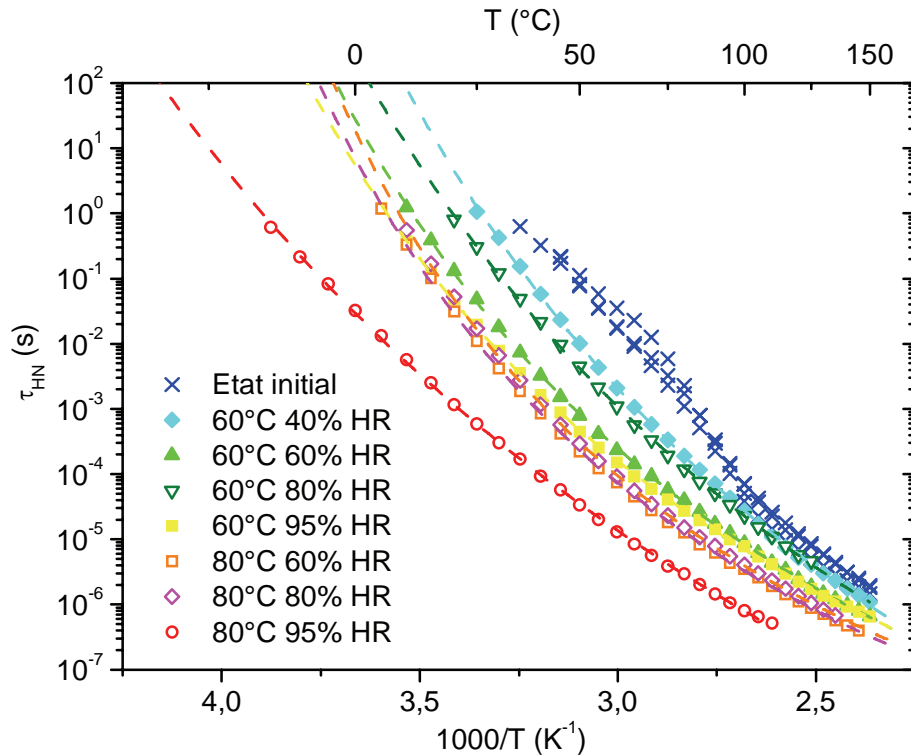


figure IV-26. Influence d'une exposition de 7 jours à des températures supérieures à T_{g1} sur les temps de relaxation du mode α et ajustement selon l'équation VTF (---)

Nous observons sur la figure IV-26 une dépendance en température de type VTF pour toutes les conditions hygrothermiques et sur toute la gamme de température d'apparition des modes α . Pour des températures de vieillissement égales à 60°C, nous relevons des temps de relaxation toujours inférieurs à ceux de l'état initial. Lorsque le degré hydrique augmente, τ_{HN} diminue. L'échantillon vieilli à 60°C et 80%HR présente des temps de relaxation plus élevés que celui vieilli à 60°C et 60%HR. Pour une température de vieillissement égale à 80°C, nous notons que les temps de relaxation sont inférieurs à ceux obtenus pour des vieillissements à 60°C. Pour des conditions égales à 60%HR et 80%HR, les temps de relaxation sont équivalents. Lorsque le degré d'hygrométrie est égal à 95%HR, les temps de relaxation sont inférieurs d'environ une décade à ceux présentés précédemment.

Contrairement aux échantillons vieillis à des températures sous vitreuses, nous observons un seul régime de dépendance en température, de type VTF. Plusieurs causes peuvent expliquer ce résultat. Tout d'abord, les conditions de température imposées sont supérieures à T_{g1} déterminée par ACD. Durant le vieillissement hygrothermique, tous les échantillons sont donc à l'état caoutchoutique. La mobilité des séquences de chaînes macromoléculaires est

maximale. Cela permet au matériau de terminer sa réticulation ce qui se traduit par une augmentation de T_g . Parallèlement, les conditions hydriques sont modifiées par rapport à l'état initial. Pour les températures de 60°C et 80°C, le phénomène d'absorption est activé : les molécules d'eau pénètrent dans le joint collé lorsque le degré hydrique est égal à 60%HR, 80%HR et 95%HR. La présence d'eau dans les joints collés se traduit par une plastification du réseau. Lors des mesures de SDD, nous observons en effet une diminution des temps de relaxation. De plus, la dépendance en température est caractéristique d'un matériau à l'état caoutchoutique. L'ajustement par l'équation VTF permet de déterminer α_f , τ_0 et la température T_∞ liée à T_g d'après l'équation II-24. Nous déterminons également la température T_{100s} [110]. Ces valeurs sont reportées dans le tableau IV-2 en fonction des conditions de vieillissement simulé.

Conditions de vieillissement	τ_0 (s)	α_f ($^{\circ-1}$)	T_∞ ($^{\circ}C$)	T_{100s} ($^{\circ}C$)
60°C, 40%HR	4.10^{-12}	3.10^{-4}	-86 ± 3	9
60°C, 60%HR	6.10^{-11}	5.10^{-4}	-79 ± 1	-4
60°C, 80%HR	9.10^{-12}	4.10^{-4}	-91 ± 4	2
60°C, 95%HR	9.10^{-11}	5.10^{-4}	-83 ± 1	-9
80°C, 60%HR	10^{-10}	6.10^{-4}	-70 ± 1	-4
80°C, 80%HR	2.10^{-10}	6.10^{-4}	-65 ± 1	-7
80°C, 95%HR	10^{-12}	3.10^{-4}	-128 ± 1	-32

tableau IV-2. Paramètres d'ajustement de l'équation VTF et température au temps caractéristique en fonction des conditions de vieillissement hygrothermiques

Dans le tableau IV-2, nous ne notons pas d'évolution significative du paramètre préexponentiel τ_0 en fonction du degré hydrique des essais pour des températures d'essais fixées. Ce paramètre est plus grand lorsque la température est de 80°C excepté lorsque le degré hydrique est de 95%HR. Les valeurs obtenues correspondent à des valeurs classiquement obtenues dans le cas de modes de relaxations secondaires, i.e. associés à la mobilité d'entités moléculaires locales. Le coefficient de dilatation volumique de la fraction de volume libre augmente légèrement lorsque les conditions hydriques augmentent à 60°C. Il est toujours plus élevé à 80°C excepté à 95%HR. L'évolution de T_∞ ne permet pas de mettre

en évidence une influence des paramètres hygrothermiques. Lorsque les conditions sont de 80°C, 95%HR, nous retrouvons une valeur plus faible d'au moins 40°C par rapport aux autres conditions appliquées. De même, les valeurs de T_{100s} font apparaître une valeur plus faible de 20°C au minimum pour les conditions les plus extrêmes par rapport aux autres échantillons, mais aucune tendance ne se dégage des valeurs obtenues.

IV.3 Discussion

IV.3.1 Vieillissement lors du stockage

La modification des joints collés soumis à un environnement hygrothermique constant est analysée à différentes échelles en fonction du temps. L'ensemble des résultats obtenus met en évidence une modification plus ou moins nette des propriétés analysées pour des durées de stockage allant jusqu'à 3,5 ans.

L'analyse de l'adhésif massif et des joints collés présentée dans le chapitre III a permis de mettre en évidence que la réticulation n'est pas totalement terminée après 7 jours. Ce résultat se confirme lors des premiers mois de stockage. La contrainte à la rupture présentée sur la figure IV-1 augmente entre 7 jours et 137 jours. Ce résultat indique qu'il faut une contrainte plus élevée pour rompre les liaisons, i.e. les forces de cohésion sont plus élevées. Ce résultat est appuyé par l'analyse des faciès de rupture présentée sur la figure IV-2 sur laquelle nous relevons une majorité de ruptures cohésives dans l'adhésif. De plus, nous relevons sur les thermogrammes représentant T_{g1} (cf. annexe IV-3) la disparition du pic exothermique associé à la polymérisation durant les premiers mois de stockage alors que la création de liaisons physiques n'est pas identifiée à cette échelle (cf. tableau IV-1). De même, les températures de transition vitreuses T_{g1} et T_{g2} présentées sur la figure IV-3 ne montrent pas d'augmentation pouvant traduire une densification du réseau lors d'une post-réticulation. A l'échelle moléculaire, l'analyse du mode γ indique un réarrangement conformationnel local durant le stockage. Cependant, ce processus continue d'évoluer lorsque les durées de stockage augmentent. Au niveau délocalisé, l'évolution de la mobilité associée au mode α lors des premiers mois de stockage peut également traduire une modification de la structure du réseau lors de la fin de la polymérisation. Nous présentons sur la figure IV-27 les temps de relaxation en fonction de la température déterminés à l'état initial, après 137 et 223 jours de stockage.

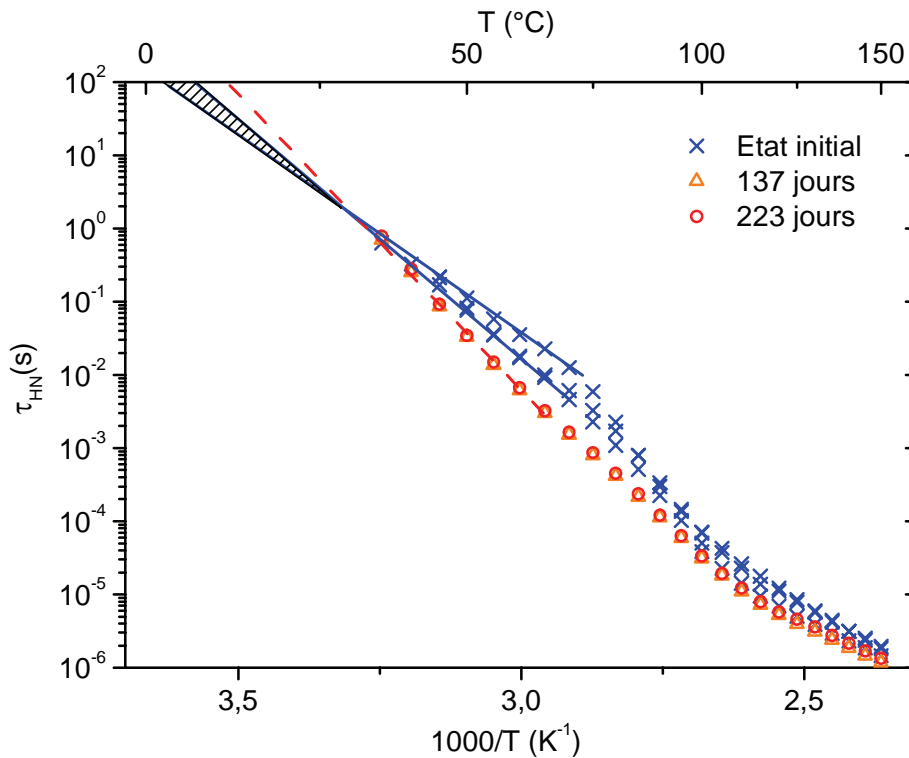


figure IV-27. Temps de relaxation du mode α à l'état initial et après 137 jours et 223 jours de stockage

Sur la figure IV-27, nous observons la disparition des deux régimes de dépendance en température observés à l'état initial pour les faibles durées de stockage. Cette évolution a lieu entre 7 et 137 jours. Aucune évolution supplémentaire n'est observée entre 137 et 223 jours de stockage. A basse température, la dépendance de τ_{HN} est de type Arrhenius. Par extrapolation des temps de relaxation, nous déterminons la température de transition vitreuse dynamique T_{100s} , définie d'après la théorie cinétique de la transition vitreuse établie par Kovacs [110]. Nous constatons que cette température est plus élevée dans le cas des matériaux stockés durant 137 et 223 jours ($\approx 12^\circ\text{C}$) que dans le cas des assemblages à l'état initial ($1^\circ\text{C} < T_{100s} < 7^\circ\text{C}$). Cette augmentation de la transition vitreuse dynamique est en bon accord avec une post-réticulation lors des premiers mois de stockage. Au-delà de 40°C , la dynamique moléculaire est plus rapide dans le cas des matériaux stockés. Cela est d'autant plus vrai que la durée de stockage augmente comme l'indique la figure IV-10.

Lorsque la durée de stockage est supérieure, nous observons une modification des propriétés macroscopiques traduite par une légère diminution de la contrainte à la rupture en cisaillement présentée sur la figure IV-1. Sur la figure IV-2, les faciès de ruptures indiquent que la zone de rupture interfaciale augmente. Elle correspond à $11\% \pm 1\%$ de la surface collée pour les assemblages à l'état initial. Elle augmente très légèrement et linéairement de $1\% \pm 1\%$ à partir de 137 jours de stockage. A l'échelle moléculaire, nous observons également une modification de la mobilité locale (mode γ et β_1) et délocalisée (mode de relaxation α). L'augmentation du désordre local autour des entités hydroxyéther est mise en évidence dans la partie IV.1.3.1. Elle s'accompagne au niveau délocalisé d'une diminution des temps de relaxation du mode α mise en évidence sur la figure IV-10 au-delà de 40°C . Ces deux changements peuvent être interprétés en considérant la pénétration de molécules d'eau dans les joints collés. L'augmentation de la mobilité des séquences de chaîne macromoléculaire traduit une légère plastification du réseau. Dans le même temps, la diminution de la mobilité des hydroxyéthers, entités hydrophiles, peut s'expliquer par la création d'interactions entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles. Lorsque les durées de stockage augmentent, un nombre plus important de molécules d'eau pénètre dans le joint collé. Nous supposons l'absorption lente.

L'ensemble des résultats obtenus lors des essais de vieillissement réel en stockage fait apparaître des modifications aux échelles macroscopiques, mésoscopiques et moléculaires. Plusieurs interprétations sont possibles : le seul paramètre variable étant le temps, l'influence de l'humidité et de la température ne peut être clairement établie. La réalisation d'essais de vieillissement simulé a pour but d'accélérer ces modifications. Le changement des paramètres hygrothermiques doit permettre de vérifier les hypothèses émises lors de l'étude du vieillissement réel et d'identifier les mécanismes physico-chimiques mis en jeu.

IV.3.2 Vieillissement simulé

L'analyse des mécanismes de dégradation des joints collés soumis à un environnement hygrothermique a été souvent étudiée en utilisant une approche macroscopique. Bruneaux [112] propose par exemple un schéma qui décrit l'état de l'eau dans les joints collés. Il est présenté sur la figure IV-28.

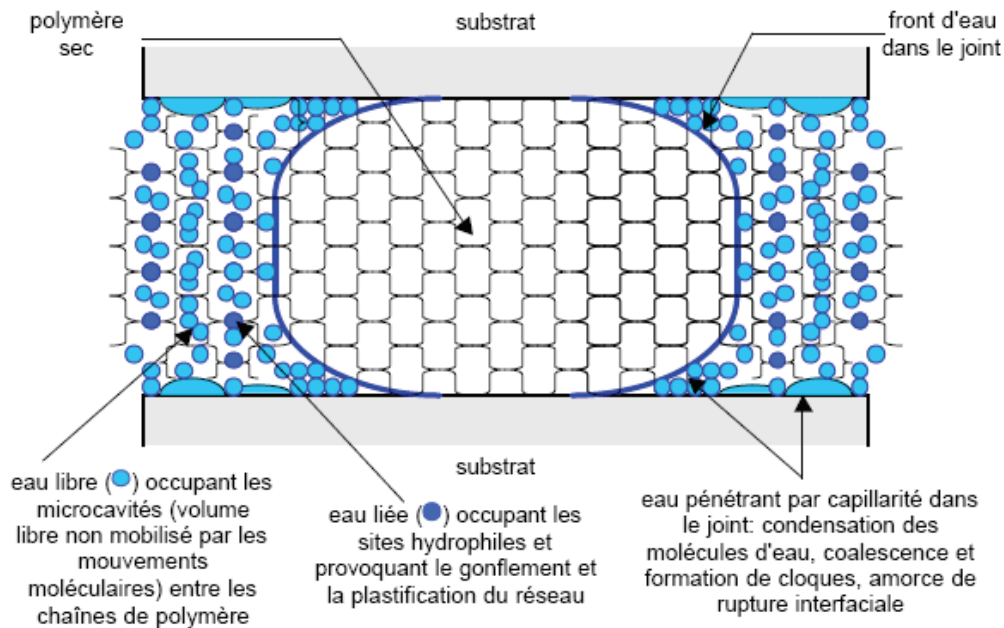


figure IV-28. Représentation des différents modes de pénétration de l'eau dans les joints collés

Cette représentation possède l'avantage de décrire l'état macroscopique des joints collés vieilliss en tenant compte de la présence d'eau dans l'adhésif.

Au cours de notre étude, nous observons la modification de la contrainte à la rupture présentée sur la figure IV-11 et la figure IV-12. Une influence plus marquée de la température que de l'humidité est mise en évidence. Lorsque la température augmente, la contrainte à la rupture diminue indépendamment du taux d'humidité. Lorsque l'humidité augmente, la contrainte à la rupture diminue très légèrement pour une température de 40°C, et d'autant plus que la température est élevée. Mais les valeurs obtenues sont faiblement dépendantes du taux d'humidité. Armstrong évoque l'augmentation de la température comme un facteur de dégradation des propriétés mécaniques dans les assemblages aluminium polyepoxy ce qui appuie nos résultats [113].

Nous retrouvons la même influence des paramètres hygrothermiques à l'échelle moléculaire locale. La mobilité des entités hydroxyéther présentée sur la figure IV-20, la figure IV-21 et la figure IV-22 ainsi que l'évolution des paramètres entropiques et enthalpiques, indiquent une influence prépondérante de la température par rapport au degré hydrique (cf. figure IV-23 et figure IV-24).

Au niveau délocalisé, l'influence du paramètre température est moins importante lors de l'analyse du mode de relaxation α . Lorsque les températures de vieillissement sont inférieures à T_{g1} , nous mettons en évidence sur la figure IV-25 que la polymérisation reste incomplète. Pour des températures supérieures ou égales à 60°C , nous retrouvons un comportement de type VTF avec la température, similaire au comportement obtenu pour un réseau réticulé. Ces résultats permettent d'expliquer l'influence de la température lors des essais de vieillissement simulé. La fin de la réticulation modifie le réseau époxy-amine. Mais, à cette échelle, nous trouvons une influence de l'humidité non négligeable. La compétition entre la plastification du réseau par l'eau et la fin de la polymérisation est probable. Le premier point s'explique par l'absorption de l'eau, sous l'action de la température et en présence d'humidité, le second par une élévation de la température et la plastification du réseau. Dans ce dernier cas, la mobilité moléculaire est accrue, permettant au réseau de terminer la réticulation. Ainsi, après une exposition hygrothermique, la structure du réseau semble d'autant plus modifiée que la température et l'humidité sont intenses.

Les analyses ACD menées sur le matériau massif font apparaître une tendance similaire. Sur la figure IV-16, nous observons une diminution de T_{g2} et un dédoublement de T_{g1} après des expositions à des températures sous vitreuses (20°C et 40°C). Pour un vieillissement à 40°C , lorsque le degré d'hygrométrie augmente (cf. figure IV-17), nous observons une légère plastification de T_{g2} , T_{g1} , et une faible augmentation de T_{g1}' . Lorsque les températures de vieillissement sont plus élevées que la température de transition vitreuse à l'état initial (T_{g1}), les thermogrammes obtenus sont difficiles à analyser, indépendamment de l'humidité des essais (cf. annexe IV-4). Sous l'effet de la température et de l'humidité, nous mettons donc en évidence un changement de comportement sensible. Il indique, de manière moins marquée que pour les résultats obtenus par SDD et les essais de cisaillement, que la température est le paramètre prépondérant dans les modifications physico-chimique de l'adhésif à l'échelle mésoscopique.

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'influence de l'absorption de l'eau dans les joints collés comme facteur de vieillissement principal dès lors que la polymérisation est achevée.

Ils permettent de proposer un mécanisme de dégradation des joints collés. L'analyse des faciès de rupture (cf. figure IV-13 et figure IV-14) indique une modification de la zone de rupture observée en fonction des paramètres hygrothermiques. Sur la figure IV-15, nous

reportons les valeurs de la contrainte à la rupture obtenues (cf. figure IV-11 et figure IV-12) en fonction du pourcentage de rupture cohésive dans le joint collé. L'extrapolation de la dépendance linéaire observée entre la contrainte à la rupture et les faciès de rupture indique que la rupture dépend majoritairement de la zone de rupture interfaciale indépendamment du vieillissement du joint collé. La présence de zones de ruptures interfaciales pour des joints collés soumis à des conditions de vieillissement hygrothermiques a été mise en évidence lors d'études antérieures. Cognard [114] propose notamment un schéma selon lequel l'eau diffuse tout d'abord dans le joint collé. A partir d'une certaine concentration, les molécules d'eau condensent à l'interface ce qui cause la rupture du joint par délamination. D'autres auteurs ont mis en évidence une diffusion plus rapide dans le cas d'assemblages collés par rapport au matériau massif [115] proposant un phénomène de diffusion de l'eau par capillarité au niveau des interfaces. Sur la figure IV-29, nous reportons la prise en masse de l'adhésif à l'état massif et en tant que joint collé à l'état initial lors d'une immersion dans de l'eau distillée à 80°C.

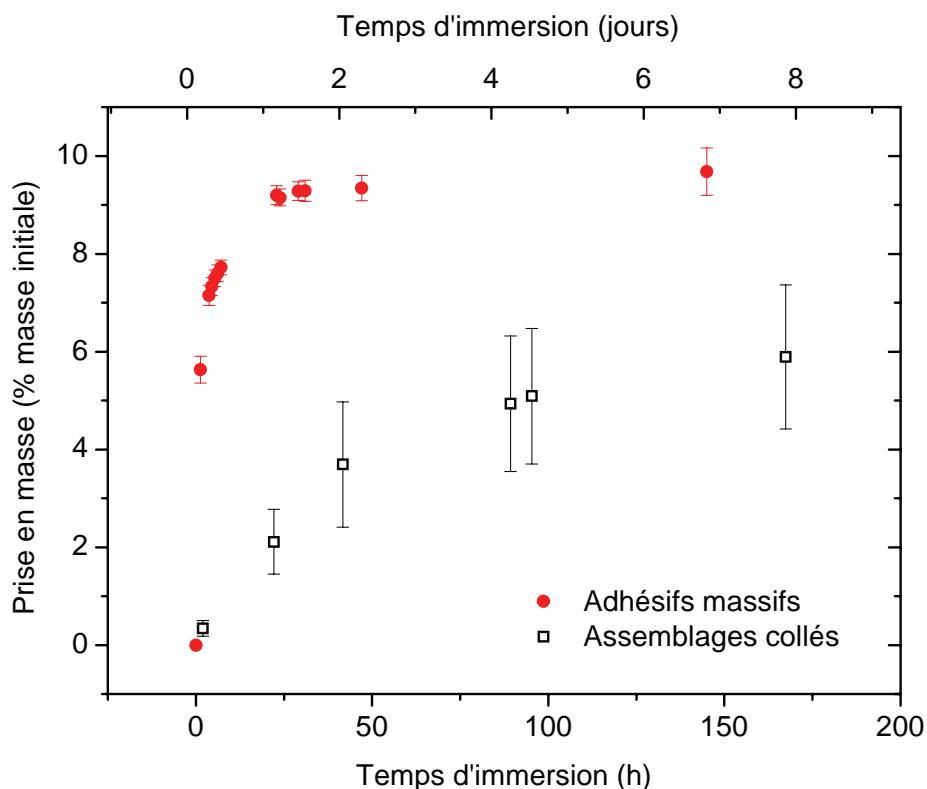


figure IV-29. Comparaison de la prise en eau de l'adhésif à l'état massif et du joint collé lors d'une immersion à 80°C

Sur la figure IV-29, nous observons une absorption plus lente dans le cas des assemblages collés que du matériau massif. Après 7 jours d'immersion, la saturation n'est pas atteinte pour les assemblages ; le matériau massif est saturé en eau après 24 heures d'immersion. Les conditions d'études sont proches des conditions de vieillissement hygrothermiques les plus intenses (80°C, 95%HR). Elles mettent en évidence que le processus d'absorption de l'eau dans le joint collé n'est pas achevé. La diffusion d'eau par capillarité ne semble pas avoir lieu dans notre cas, conformément aux prédictions de Cognard.

L'analyse SDD met en évidence des modifications dans le joint collé à l'échelle moléculaire. Elles peuvent également expliquer la dégradation des propriétés macroscopiques par une modification physico-chimique dans l'adhésif. D'une part, l'eau est présente à l'interface ce qui se traduit par des zones de ruptures interfaciales. D'autre part, le joint adhésif est modifié sous l'effet des conditions hygrothermiques, laissant apparaître des zones de ruptures cohésives même après une exposition à des conditions hygrothermiques sévères (80°C, 95%HR). Précédemment, nous avons émis l'hypothèse d'interactions entre les hydroxyether associés au mode de relaxation β_1 et les molécules d'eau. Plusieurs études ont mis en évidence ces interactions confirmant ainsi notre hypothèse [116][117][118]. Cependant, ces auteurs observent une augmentation de la mobilité des entités relaxantes lorsque la quantité d'eau dans le polymère augmente. Dans notre cas, nous observons une diminution de la mobilité moléculaire pour les températures d'apparition du mode les plus élevées et un phénomène de compensation à -40°C (cf. figure IV-20, figure IV-21 et figure IV-22).

Nous avons reporté sur la figure IV-30 l'entropie d'activation en fonction de l'enthalpie d'activation de ce mode de relaxation pour des couples de paramètres hygrothermiques indiqués.

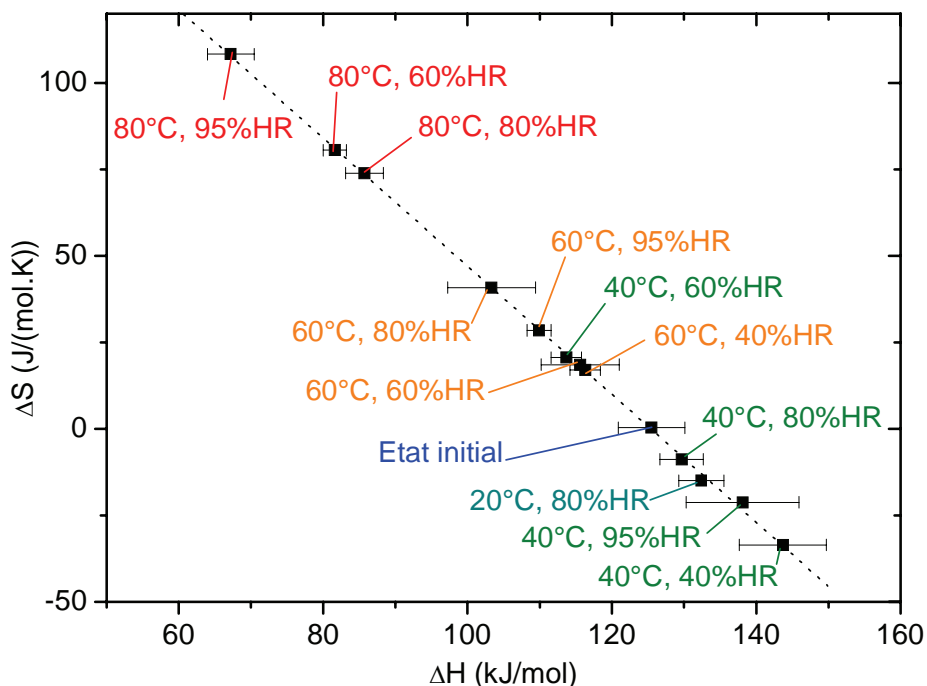


figure IV-30. Evolution de l'entropie d'activation en fonction de l'enthalpie d'activation du mode β_1

Cette figure illustre la compensation entre l'enthalpie et l'entropie d'activation pour le mode β_1 . Pour les températures d'exposition sous vitreuses, nous observons une augmentation de ΔH et une diminution de ΔS . Lorsque la température d'exposition augmente, ΔH diminue et ΔS augmente. Ces résultats indiquent que pour des vieillissements sous vitreux, la zone localement sollicitée (autour des entités hydroxyéther) s'ordonne. Cela se traduit par une diminution de l'entropie. Le système se trouve alors dans un état d'équilibre plus stable qu'à l'état initial et l'enthalpie d'activation est plus élevée. Lorsque les températures de vieillissement augmentent, nous observons le processus inverse. L'augmentation de l'entropie montre que le système se désordonne localement. La diminution de l'enthalpie d'activation indique qu'il se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique moins stable. Une des hypothèses proposées pour expliquer ces résultats est la suivante : Dans le cas de températures sous vitreuses, le phénomène de diffusion est faiblement activé et le réseau se trouve dans un état figé. Peu de molécules d'eau pénètrent alors dans l'adhésif. Lorsque les températures sont supérieures à T_{g1} , l'adhésif est à l'état caoutchoutique et la diffusion d'eau plus fortement activée. Les molécules d'eau pénètrent dans le joint collé en plus grande quantité que pour les vieillissements sous-vitreux. Les entités hydroxyéther sont des entités hydrophiles par la

présence du groupement hydroxyle, nous mettons en évidence des interactions entre les molécules et ces entités. D'un point de vue énergétique, nous observons une augmentation de l'entropie, caractéristique du « désordre » lié à l'introduction de molécules d'eau, et une diminution de ΔH qui traduit une diminution des barrières énergétiques à franchir.

L'augmentation de la mobilité du mode de relaxation α a été interprétée comme la plastification du réseau par l'eau. La diminution de la température de transition vitreuse et de sa manifestation dynamique mécanique a été présentée dans le chapitre I. Nous observons pour des vieillissements sous vitreux une diminution de T_{g1} et T_{g2} mais les résultats obtenus pour des températures plus élevées ne nous permettent pas de mettre en évidence ce phénomène. Cependant, les modifications de la manifestation diélectrique de T_{g1} indiquent une évolution interprétée comme telle et présentée dans la partie IV.2.3.2. La plastification du réseau correspond à la diminution des liaisons hydrogène intermoléculaires du fait de l'occupation du volume libre par l'eau. A un niveau plus local, nous mettons en évidence des interactions entre l'eau et les hydroxyethers.

Le lien entre la dégradation des propriétés macroscopiques et moléculaires a été peu étudié. L'utilisation de la technique de spectroscopie diélectrique possède cependant l'avantage d'étudier les joints collés, ce qui n'est pas possible par spectroscopie ou analyse mécanique, et, à une autre échelle par ACD. Plusieurs auteurs ont établi des corrélations entre l'augmentation de la permittivité diélectrique et la diminution des propriétés mécaniques dans le cadre de vieillissement d'adhésifs polyepoxy [109][119][120]. L'approche réalisée dans notre étude permet de mettre en évidence la diminution des propriétés macroscopiques et de l'associer d'une part à la condensation de l'eau à l'interface, à la plastification du réseau et aux interactions entre l'eau et les hydroxyethers.

IV.3.3 Corrélation entre stockage et vieillissement simulé

Un des objectifs de cette étude est d'établir une corrélation entre le vieillissement lors du stockage et des essais simulés. L'extrapolation des modifications issues d'un vieillissement simulé aux mécanismes de vieillissement réel est une préoccupation actuelle pour estimer la durabilité des matériaux. Comme l'indique Verdu [121], deux approches sont possibles. La première consiste à simuler les essais et s'appuyer sur des lois empiriques. La deuxième qu'il désigne par « approche idéale » consiste à établir des modèles cinétiques liés à la structure du

matériau. Dans notre étude, l'approche moléculaire donne accès aux paramètres structuraux de l'adhésif et un lien avec les propriétés macroscopiques est proposé.

Nous avons mis en évidence une modification des propriétés des assemblages collés et du matériau massif à différentes échelles et après deux protocoles de vieillissement différents. Dans la partie IV.1, l'influence du stockage a été suivie avec comme paramètre la durée de stockage. Dans un deuxième temps (cf. partie IV.2), l'influence de conditions hygrothermiques variables pendant une durée d'exposition de 7 jours a été suivie. Les résultats obtenus sont discutés afin d'établir une corrélation entre les modifications engendrées par les différentes conditions appliquées.

Nous montrons dans le chapitre III qu'à l'état initial, l'adhésif, qu'il soit collé ou massif, n'a pas totalement terminé sa réticulation. Lors du stockage, nous mettons en évidence la fin de la polymérisation au cours des premiers mois de stockage. Cela se traduit par une légère augmentation de la contrainte à la rupture (cf. figure IV-1) une disparition du pic exothermique de la polymérisation (cf. annexe IV-2) et une diminution de la dynamique des séquences de chaînes à l'état vitreux (cf. figure IV-27). Cependant, l'élévation de la température lors des essais simulés a pour conséquence à la fois une post-réticulation et une activation plus importante de la diffusion de l'eau dans l'adhésif (lorsque les conditions hydriques sont supérieures à 50%HR). L'augmentation de T_{g1} , présentée sur la figure IV-16 indique en effet une densification du réseau pour une température de vieillissement de 40°C. Ce résultat fait également apparaître une influence de l'humidité. Une augmentation de la quantité d'eau dans le réseau engendre en effet un phénomène de plastification non décelé à cette échelle lors du stockage. Pour des températures sous vitreuses, la compétition entre la post-réticulation et les modifications physico-chimiques est identifiée. Lorsque les températures sont supérieures à T_{g1} , nous mettons en évidence une modification très marquée des propriétés macroscopiques (cf. figure IV-11) aux échelles locales (cf. figure IV-20) et délocalisées (cf. figure IV-26). Ces modifications, interprétées comme une plastification du réseau par l'eau et des interactions entre les entités hydroxyéther et les molécules d'eau, nous permettent cependant de comprendre les modifications obtenues lors du stockage. Au cours de ce dernier, des similitudes aux différentes échelles sont observées.

D'un point de vue macroscopique, nous observons dans les deux configurations une diminution linéaire de la contrainte à la rupture en cisaillement avec la température et le temps

de vieillissement (cf. figure IV-1 et figure IV-11). De plus, comme le montre la figure IV-31, les valeurs de σ_R correspondent à des faciès de rupture proches lorsque l'on s'affranchit des conditions de vieillissement imposées. Cela traduit des mécanismes de rupture cohérents lors du stockage et du vieillissement simulé. Nous notons cependant que les faciès de rupture obtenus lors du stockage correspondent à des valeurs de contraintes à la rupture plus élevées que lors du vieillissement simulé. Par extrapolation, nous obtenons une rupture totalement interfaciale pour une contrainte à la rupture de l'ordre de 7,5 MPa. Ce résultat est contradictoire avec celui présenté sur la figure IV-15 pour le vieillissement simulé.

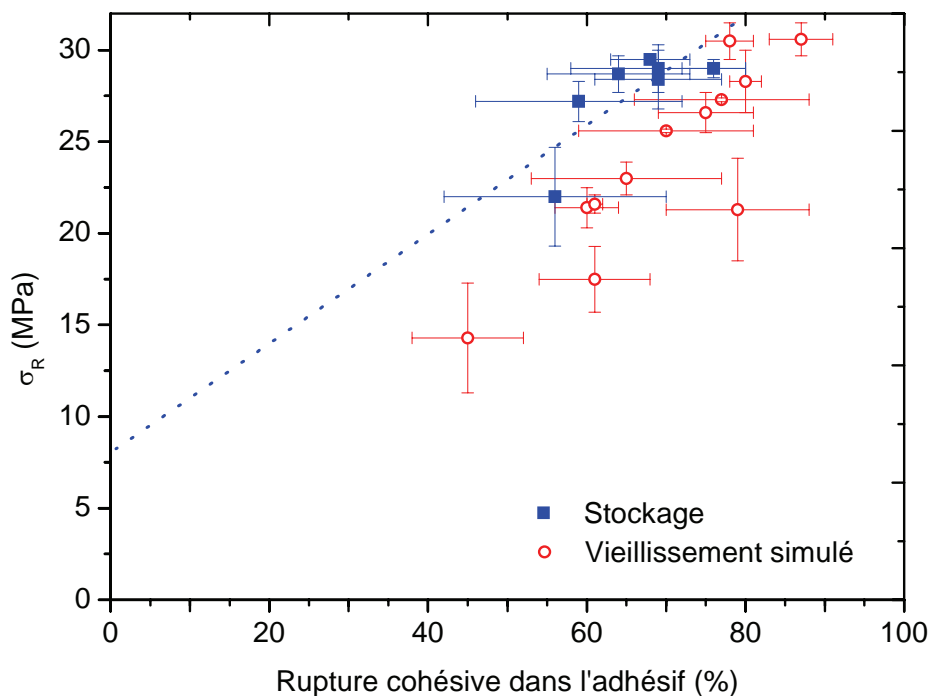


figure IV-31. Comparaison des contraintes à la rupture rapportées au pourcentage de rupture cohésive après vieillissement simulé et stockage

L'estimation de la durabilité des assemblages collés est actuellement prédite en s'appuyant sur les travaux de Hallberg et Peck [122]. Une équation phénoménologique (cf. équation IV-5) permet de définir un facteur de déplacement (généralement lié à une valeur macroscopique) en fonction des paramètres hygrothermiques réels et simulés.

$$a_t = \left(\frac{RH_t}{RH_u} \right)^n \exp \left(\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_u} - \frac{1}{T_t} \right) \right) \quad \text{équation IV-5}$$

Avec RH l'humidité relative, T la température, E_a l'énergie d'activation du phénomène, les indices u et t faisant respectivement référence au vieillissement en utilisation (stockage dans notre cas) et au vieillissement simulé ; n est un paramètre empirique pris égal à 3 et E_a est égale à 0,9 eV (87 kJ/mol).

En considérant la dépendance linéaire de la contrainte à la rupture en fonction du paramètre t (cf. figure IV-1), nous déterminons les facteurs de déplacement en tenant compte des conditions de vieillissement simulé. Nous les reportons sur la figure IV-32, la figure IV-33 et la figure IV-34 ainsi que les ajustements par l'équation IV-5 en fonction de l'humidité des essais simulés pour différentes températures. Pour des pourcentages d'humidité relative inférieurs à 50%HR, les facteurs de déplacements ne sont pas reportés. Avec l'hypothèse d'une diminution linéaire de la contrainte au cours du temps, nous obtenons en effet des durées de vie négatives dues à l'augmentation de σ_R lors de ces conditions.

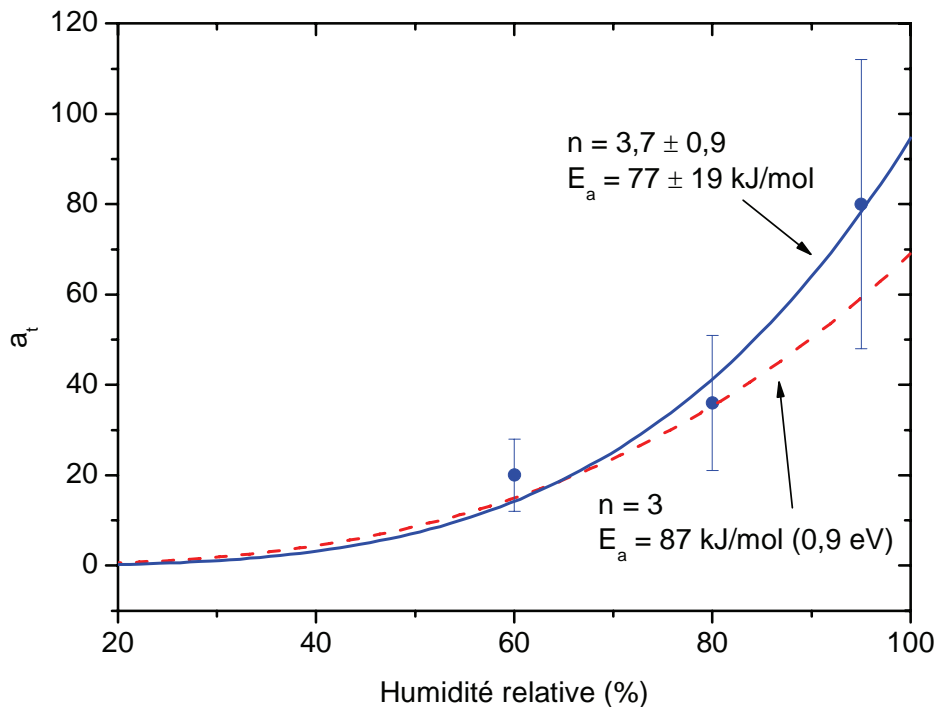


figure IV-32. Facteurs de déplacements expérimentaux et ajustés selon l'équation d'Hallberg-Peck en fonction de HR_t pour $T_t = 40^\circ\text{C}$ (en (---) la loi de Hallberg Peck)

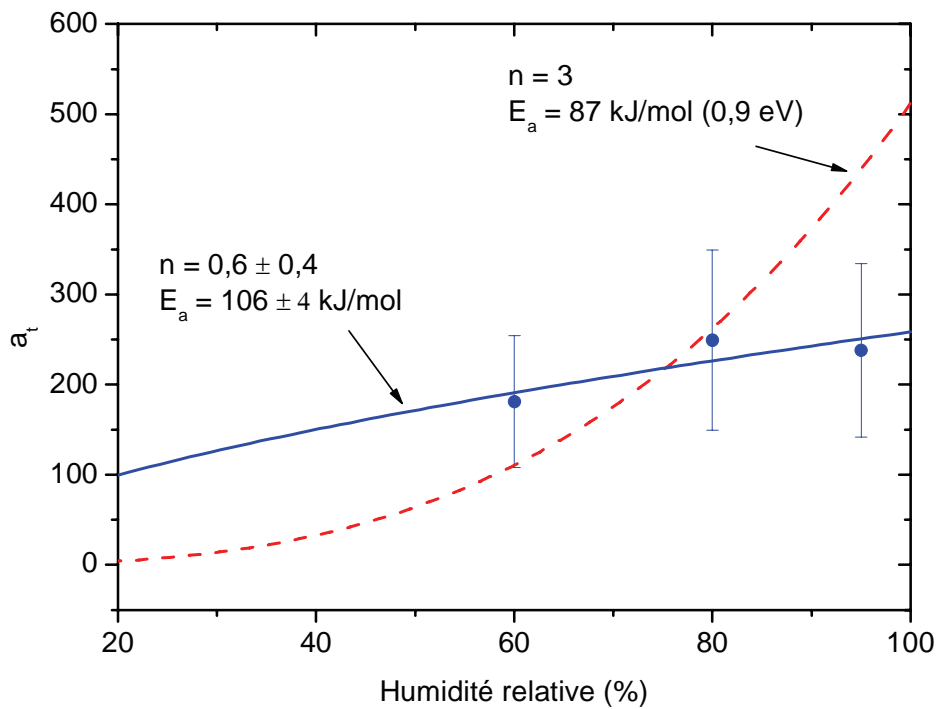


figure IV-33. Facteurs de déplacements expérimentaux et ajustés selon l'équation d'Hallberg-Peck en fonction de HR_t pour $T_t = 60^\circ\text{C}$ (en (---) la loi de Hallberg Peck)

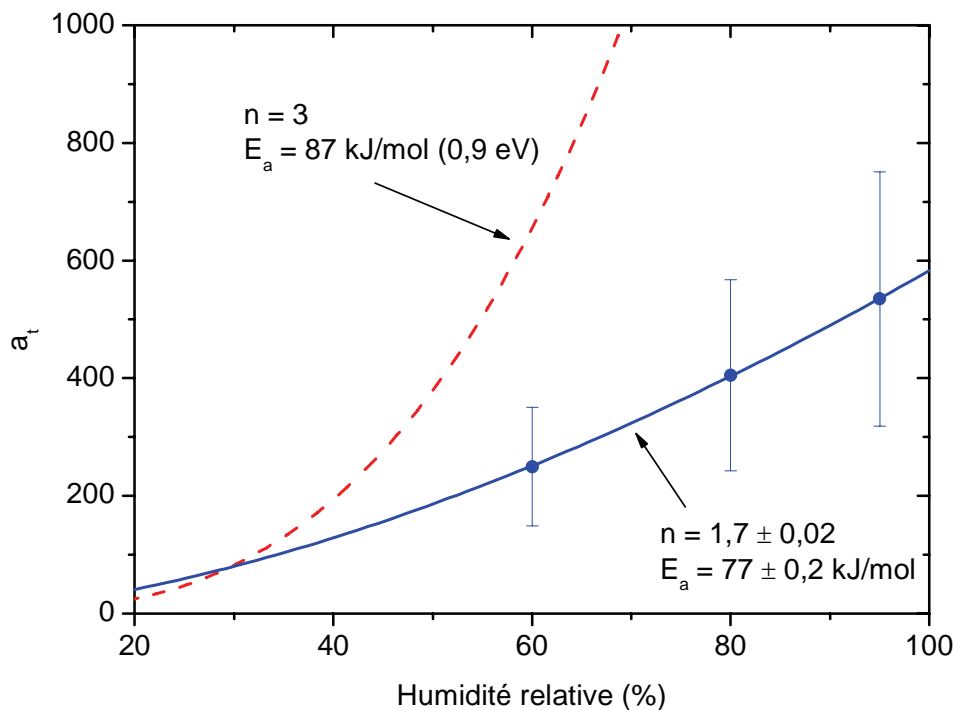


figure IV-34. Facteurs de déplacements expérimentaux et ajustés selon l'équation d'Hallberg-Peck en fonction de HR_t pour $T_t = 80^\circ\text{C}$ (en (---) la loi de Hallberg Peck)

Nous observons sur la figure IV-32 un bon ajustement analytique par la loi de Hallberg Peck utilisant les paramètres n et E_a proposés initialement par Hallberg et Peck. Lorsque la température de vieillissement augmente, nous notons que le modèle diverge lorsque l'humidité est de 95%HR à 60°C et pour toutes les conditions hydriques à 80°C. En modifiant les paramètres n et E_a , nous montrons que l'équation IV-5 permet d'ajuster correctement les facteurs de déplacements déterminés lors de notre étude. A l'échelle macroscopique, ces ajustements confirment lors d'essais de vieillissements simulés au-delà de T_{g1} , que les processus qui interviennent ne sont pas les mêmes que lors de vieillissement sous-vitreux.

A l'échelle locale, nous notons également une similitude entre l'évolution de la mobilité des entités hydroxyether observée lors des deux types de vieillissement étudiés. Dans les deux configurations de vieillissement, nous mettons en évidence un phénomène de compensation entre l'entropie et l'enthalpie (cf. figure IV-9 et figure IV-30). Les ajustements par l'équation IV-5 ne semblent cependant pas adaptés à cette échelle. Nous observons une influence négligeable de l'humidité de vieillissement sur l'enthalpie d'activation de ce mode de relaxation (cf. annexe IV-9). Nous mettons en évidence une diminution de ΔH au cours du temps de stockage figure IV-7 et en fonction de la température des essais simulés (figure IV-23). En s'appuyant sur l'équation IV-1, l'équation IV-2, l'équation IV-3 et l'équation IV-4, nous établissons une équivalence entre le temps de stockage et la température du vieillissement simulé (cf. équation IV-6). Les calculs sont présentés dans l'annexe IV-10.

$$T_v = \frac{(\Delta H_{v0} - \Delta H_{t0}) + 0,03t}{1,08} \quad \text{équation IV-6}$$

Avec ΔH_{t0} l'enthalpie d'activation au temps de stockage $t = 0$, ΔH_{v0} l'enthalpie d'activation après 7 jours de vieillissement à 0°C, T_v la température de vieillissement, t la durée de stockage

A l'échelle délocalisée, une corrélation est possible dans le cadre de conditions de vieillissement simulées sous-vitreuses. Lorsque la température est supérieure à T_{g1} , nous observons une modification de la mobilité (cf. figure IV-26) qui n'est pas comparable à celle mise en évidence lors du stockage (cf. figure IV-10) et de températures de vieillissement sous vitreuses (cf. figure IV-25).

Nous observons une post-réticulation dans les deux configurations. Lors du stockage, elle est la conséquence d'une lente diffusion des espèces réactives résiduelles lors des premiers mois alors que lors du vieillissement simulé, elle est la conséquence de l'élévation de la température et de la plastification du réseau. Etablir une corrélation entre ces mécanismes a priori équivalents ne paraît pas pertinent ; l'augmentation de la température lors des analyses SDD est un paramètre supplémentaire modifiant la structure du réseau.

Conclusion

L'analyse physico-chimique du vieillissement des polyepoxy a fait l'objet d'études approfondies à l'état massif. Dans la configuration d'assemblages collés, les études réalisées concernent principalement les propriétés mécaniques finales qui mettent en évidence le comportement macroscopique des joints collés.

La compréhension des mécanismes mis en jeu implique une observation plus fine de l'évolution des matériaux dans leur configuration opérationnelle. La spectroscopie diélectrique dynamique permet d'accéder à la dynamique relaxationnelle de systèmes complexes, sur une large gamme de fréquence et de température. Cette technique permet donc d'accéder à l'incidence, à l'échelle moléculaire, des paramètres du vieillissement. Son application à ce type de problème est susceptible d'apporter des informations originales.

A l'échelle macroscopique, la décroissance linéaire de la contrainte à la rupture en cisaillement a été mise en évidence en fonction du temps et de la température. Cette évolution se traduit par une augmentation de la zone de rupture interfaciale. La rupture reste majoritairement cohésive dans les conditions de vieillissement de l'étude. La description analytique de l'influence du vieillissement à cette échelle est difficile. L'approche phénoménologique proposée par Hallberg et Peck s'est avérée bien adaptée à notre système.

A l'échelle microscopique, la structure du réseau tridimensionnel est hétérogène ; à l'état initial, la présence de deux températures de transition vitreuse T_{g2} et T_{g1} montre l'existence de deux régions de différente densité de réticulation. Les modes de relaxation ω et α sont leurs manifestations dynamiques. A l'issue de la polymérisation effectuée à basse température, il persiste une métastabilité structurale.

La température est le paramètre prépondérant du vieillissement. Son augmentation révèle la création de liaisons chimiques. Ce phénomène est lié à la métastabilité de la structure. Il est attribué à une reprise de la polymérisation.

La structure physique du réseau évolue également avec la température. Une discontinuité est observée pour des températures proches de T_{g1} . Elle révèle deux régimes de vieillissement différents selon l'état du matériau, i.e. à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique : la mobilité moléculaire conditionne les mécanismes de vieillissement.

L'influence de l'eau sur le vieillissement des joints collés a été mise en évidence. Une évolution du réseau est observée. Lorsque la température est inférieure à T_{g1} , l'apparition de zones plastifiées est relevée. Il en résulte un dédoublement de T_{g1} . A l'état vitreux, ce phénomène de plastification apparaît également lors du vieillissement réel et du vieillissement simulé. Cette modification de la structure du réseau est associée à la présence de molécules d'eau dans le volume libre. A l'état caoutchoutique, la mobilité moléculaire est considérablement augmentée. L'environnement physique est modifié autour d'entités locales. Ce changement met en évidence les interactions entre les molécules d'eau et les entités hydroxyéthers.

Pour toutes les conditions de vieillissement, un phénomène de compensation entre enthalpie et entropie d'activation est observé. Au cours du vieillissement simulé, lorsque la température est inférieure à T_{g1} , le vieillissement physique peut expliquer que la structure s'ordonne. A l'état caoutchoutique, la structure se désordonne. Ce résultat correspond à l'observation de la plastification à l'échelle locale. Au cours du stockage, c'est ce phénomène qui prédomine, la température pouvant expliquer que le vieillissement physique n'ait pas lieu ($T = T_g - 40^\circ\text{C}$). A cette échelle, une description analytique du vieillissement est ainsi disponible. Elle permet de lier le vieillissement au cours du stockage et le vieillissement simulé.

Cette étude montre que l'utilisation de la dynamique moléculaire permet de caractériser l'évolution des joints collés dans différentes conditions environnementales. Afin de compléter

cette étude, il serait intéressant de modifier les stimuli en réalisant par exemple des mesures de spectroscopie mécanique dynamique. Une correspondance avec les propriétés macroscopiques serait alors réalisée. Cette technique présente cependant l'inconvénient d'avoir une bande de fréquence plus étroite que la SDD. Il faut aussi noter qu'il est plus difficile de travailler en configuration opérationnelle.

Références bibliographiques

- [1] LEE H., NEVILLE K., Handbook of epoxy resins, McGraw-Hill, New-York, 1967
- [2] BARDONNET P., Résines époxydes (EP), Composants et propriétés, Techniques de l'ingénieur, A 3465, 1-16
- [3] VISCONTI S., MARCHESSAULT (R.H.), Small angle light-scattering by elastomer-reinforced epoxy resins, Macromolecules, 1974, 7, 913-917
- [4] VERCHERE D., SAUTEREAU H., PASCAULT J.-P., MOSCHIAR S.M., RICCARDI C.C., WILLIAMS J.J., Miscibility of epoxy monomers with carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile random copolymers, Polymer, 1989, 30, 107-115
- [5] HSICH H.S.-Y., Thermodynamically reversible and irreversible control on morphology of multiphase systems, Part 1 Rayleigh-Brillouin laser light scattering study on miscibilities and phase diagrams of rubber-modified epoxies, Journal of materials science, 1990, 25, 1568-1584
- [6] SULTAN J.N., McGARRY F.J., Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy, Polymer engineering and science, 1973, 13, 29-34
- [7] BASCOM W.D., Cottington R.L., Jones R.L., Peyser P., The fracture of epoxy- and elastomer-modified epoxy polymers in bulk and as adhesives, Journal of applied polymer science, 1975, 19, 2545-2562
- [8] MEEKS A.C., Fracture and mechanical properties of epoxy resins and rubber-modified epoxy resins, Polymer, 1974, 15, 675-681
- [9] KIM D.S., CHO K., KIM J.K., PARK C.E., Effects of particle size and rubber content on fracture toughness in rubber-modified epoxies, Polymer engineering and science, 1996, 36, 755-768

- [10] HYDRO R.M., PEARSON R.A., Epoxies toughened with triblock copolymers, *Journal of polymer science: part B: polymer physics*, 2007, 45, 1470-1481
- [11] RITZENTHALER S., COURT F., DAVID L., GIRARD-REYDET E., LEIBLER L., PASCAULT J.-P., ABC triblock copolymers/epoxy-diamine blends. 1. Keys to achieve nanostructured thermosets, *Macromolecules*, 2002, 35, 6245-6254
- [12] CHIPOT E., Mécanismes d'adhésion et de vieillissement d'assemblages d'aluminium collés, Thèse de doctorat de chimie de l'Université de Haute-Alsace, 2002
- [13] DUSEK K., Network formation in curing of epoxy resins, *Advances in polymer science*, 78, 1986, 3-59
- [14] TURI A., *Thermal Characterization of polymeric materials*, volume 2, 2nde edition, Academic Press, London, 1997
- [15] ARONHIME M.T., GILLHAM J.K., Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram of thermosetting polymeric systems, *Advances in polymer science, Epoxy resins and composites III*, 78, 83-113
- [16] BARTON J.M., The application of differential scanning Calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions, *Advances in polymer science*, 1985, 72, 111-154
- [17] NIELSEN L.E., Crosslinking: Effect on physical properties of polymers, *Journal of Macromolecular Science*, - Rev in *Macromolecular Chemistry*, 1969, 69-103
- [18] HORIE K., HIURA H., SAWADA M., MITA I., KAMBE H., Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines, *Journal of Polymer Science: part A1*, 1970, 8, 1357-1372

[19] KAMAL M.R., SOUROUR S., Kinetics and thermal characterization of thermoset cure, *Polymer Engineering and Science*, 1973, 13, 59-64

[20] SOUROUR S., KAMAL M.R., Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics, *Thermochimica Acta*, 1976, 14, 41-59

[21] RYAN M.E., DUTTA A., Kinetics of epoxy cure : a rapid technique for kinetic parameter estimation, *Polymer*, 1979, 20, 203-206

[22] KENNY J.M., TRIVISANO A., FRIGIONE M.E., NICOLAIS L., Thermal analysis of standard and toughened high-performance epoxy matrices, *Thermochimica Acta*, 1992, 199, 213-227

[23] REBIZANT V., VENET A.-S., TOURNILHAC F., GIRARD-REYDET E., NAVARRO C., PASCAULT J.-P., LEIBLER L., Chemistry and mechanical properties of epoxy-based thermosets reinforced by reactive and nonreactive SBMX block copolymers, *Macromolecules*, 2004, 37, 8017-8027

[24] SANKARAN S., Chemical toughening of epoxies. II. Mechanical, thermal and microscopic studies of epoxies toughened with hydroxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile), *Journal of applied polymer science*, 1990, 39, 1635-1647

[25] FINE T., PASCAULT J.-P., Structured thermoplastic/thermoset blends using block copolymers, *Macromolecular symposia*, 2006, 375-385

[26] KAELBLE D.H., Physical and chemical properties of cured resins, *Epoxy resins chemistry and technology*, Ed. C.A. MAY et Y. TANAKA, 1973, 327-371

[27] KANG B.U., JHO J.Y., KIM J., LEE S.-S., PARK M., LIM S., CHOE C.R., Effect of molecular weight between crosslinks on the fracture behaviour of rubber-toughened epoxy adhesives, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79, 38-48

- [28] BERSHTEIN V.A., PESCHANSKAYA N.N., HALARY J.L., MONNERIE L., The sub-Tg relaxations in pure and antiplasticized model epoxy networks as studied by high resolution creep rate spectroscopy, *Polymer*, 1999, 40, 6687-6698
- [29] BOYE J., DEMONT P., LACABANNE C., Secondary retardation modes in diglycidyl ether of bisphenol A- diamino diphenyl methane networks, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1994, 32, 1359-1369
- [30] PANGRLE S., WU C.S., GEIL P.H., Low temperature relaxation of DGEBA epoxy resins: a thermally stimulated discharge current (TSDC) study, *Polymer composites*, 1989, 10, 173-183
- [31] OCHI M., OKAZAKI M., SHIMBO M., Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with aliphatic diamines, *Journal of polymer science: polymer physics*, 1982, 20, 689-699
- [32] DAMMONT F.R., KWEI T.K., Dynamic mechanical properties of aromatic, aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins, *Journal of polymer science: part A2*, 1967, 5, 761-769
- [33] POGANY G.A., Gamma relaxation in epoxy resins related polymers, *Polymer*, 1970, 11, 66-78
- [34] DELATYCKI O., SHAW J.C., WILLIAMS J.G., Viscoelastic properties of epoxy-diamine networks, *Journal of polymer science: part A2*, 1969, 7, 753-762
- [35] HALARY J.-L., CUKIERMAN S., MONNERIE L., Relation entre structure chimique et propriétés mécaniques dans les réseaux époxydes, *Bulletin des sociétés chimiques belges*, 1989, 98, 623-634
- [36] CHARLESWORTH J.M., Effect of crosslink density on the molecular relaxations in diepoxide-diamine network polymers. Part 1. The glassy region, *Polymer Engineering and Science*, 1988, 28, 221-229

[37] WILLIAMS J.G., The beta relaxation in epoxy resin-based networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 23, 3433-3444

[38] KEENAN J.D., SEFERIS J.C., QUINLIVAN J.T., Effects of moisture and stoichiometry on the dynamic mechanical properties of a high-performance structural epoxy, *Journal of applied polymer science*, 1979, 24, 2375-2387

[39] HARISMENDY I., MINER R., VALEA A., LLANO-PONTE R., MUJIK A. F., MONDRAGON I., Strain rate and temperature effects on the mechanical behaviour of epoxy mixtures with different crosslink densities, *Polymer*, 1997, 38, 5573-5577

[40] SANZ G., GARMENDIA J., ANDRES M.A., MONDRAGON I., Dependence of dynamic mechanical behavior of DGEBA/DDM stoichiometric epoxy system on the conditions of curing process, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 55, 75-87

[41] KINLOCH J.A., *Adhesion and adhesives*, Ed. Chapman and Hall, London, 1987

[42] DARQUE-CERETTI E., FELDER E., *Adhésion et adhérence*, CNRS Editions, Paris, 2003

[43] HAIDARA H., *Mouillage et adhésion : aspects moléculaires et macroscopiques*, Module de formation JADH 2005, Société Française du Vide

[44] BIKERMAN J.J., Causes of poor adhesion: weak boundary layers, *Industrial and engineering chemistry*, 1967, 59, 40-44

[45] PERETZ D., Shear stress-strain characteristics of adhesive layers, *Journal of Adhesion*, 1978, 9, 115-122

[46] KNOLLMAN G.C., HARTOG J.J., Experimental determination of the variation in shear modulus through the interfacial zone of an adhesive, *Journal of Adhesion*, 1985, 17, 251-272

[47] KAHRAMAN R., SUNAR M., YILBAS B., Influence of adhesive thickness and filler content on the mechanical performance of aluminium single-lap joints bonded with aluminium powder filled epoxy adhesive, *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, In press

[48] ROCHE A.A., BOUCHET J., BENTADJINE S., Formation of epoxy-diamine/metal interphases, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2002, 22, 431-441

[49] BOUCHET J., ROCHE A.A., HAMELIN P., Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy, *Thin Solid Films*, 1999, 270-276

[50] GOYANES S.N., SAAVEDRA F., RONCAGLIA A.J., RUBIOLO G.H., Variation in physical and mechanical properties with coating thickness in epoxy-diamine-aluminium system, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98, 891-895

[51] POSSART W., KRÜGER J.K., WEHLACK C., MÜLLER U., PETERSEN C., BACTAVATCHALOU R., MEISER A., Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces, *Comptes Rendus Chimie*, 2006, 9, 60-79

[52] MONTOIS P., NASSIET V., PETIT J.A., BAZIARD Y., Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases Part I: Thermal and thermomechanical behaviour, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2006, 26, 391-480

[53] KOLLEK H., Some aspects of chemistry in adhesion on anodized aluminium, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1985, 5, 75-80

[54] BOLOURI H., MacALLISTER J.M.R., PETHRICK R.A., AFFROSSMAN S., Study of epoxy resins: sensitivity of a diglycidyl ether to x-ray or electron irradiation, *Applied Surface Science*, 1985, 24, 18-24

- [55] RANDALL G.S., BELL J.P., Epoxy adhesion to metals, *Advances in Polymer Science*, 1986, 75, 33-71
- [56] BROCKMANN H., Chemical aspects of adhesion between metals and polymers, *Journal of Adhesion*, 1987, 22, 71-76
- [57] NAKAMAE K., NISHINO T., AIRU X., ASAOKA S., Localization of the curing agent at an epoxy resin/oxidized aluminium interface, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1995, 15, 15-20
- [58] VERDU J., Vieillissement des polymères en milieu liquide, *Matériaux et techniques*, 1992, 9-10, 24-26
- [59] ADAMSON M.J., Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials, *Journal of Materials Science*, 1980, 15, 1736-1745
- [60] EL-SA'AD L., DARBY M.I., YATES B., Moisture absorption by epoxy resins: the reverse thermal effect, *Journal of Materials Science*, 1990, 25, 3577-3582
- [61] XIAO G.Z., SHANAHAN M.E.R., Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing, *Polymer*, 1998, 39, 3253-3260
- [62] LOH W.K., CROCOMBE A.D., ABDEL WAHAB M.M., ASHCROFT I.A., Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2005, 25, 1-12
- [63] BOWDITCH M.R., The durability of adhesive joints in the presence of water, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1996, 16, 73-79

[64] BREWER D., GASPARINI D.A., ANDREANI J., Diffusion of water in steel-to-steel bond, *Journal of Structural Engineering*, 1990, 116, 1180-1198

[65] CRANK J., *The mathematics of diffusion*, 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975

[66] BELLENGER V., VERDU J., MOREL E., Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures, Part 2 Water absorption and diffusion, *Journal of Materials Science*, 1989, 24, 63-68

[67] BERENS A.R., HOPFENBERG H.B., Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. separation of diffusion and relaxation parameters, *Polymer*, 1978, 19, 489-496

[68] GUPTA V.B., DRZAL L.T., The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system, *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30, 4467-4493

[69] ZHOU J., LUCAS J.P., Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature, *Polymer*, 1999, 40, 5513-5522

[70] FERNANDEZ-GARCIA M., CHIANG M.Y.M., Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy based adhesive, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84, 1581-1591

[71] WANG J.-Y., PLOEHN H.J., Dynamic mechanical analysis of effect of water on glass bead-epoxy composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59, 345-357

[72] LAPLANTE G., LEE-SULLIVAN P., Moisture effects on FM300 structural film adhesive : stress relaxation, fracture toughness, and dynamic mechanical analysis, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95, 1285-1294

[73] XIAN G., KARBHARI V.M., Segmental relaxation of water-aged ambient cured epoxy, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 1650-1659

- [74] NOGUEIRA P., RAMIREZ C., TORRES A., ABAD M.J., CANO J., LOPEZ J., LOPEZ-BUENO I., BARRAL L., Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80, 71-80
- [75] TOOL A.Q., Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range, *Journal of American Ceramic Society*, 1946, 29, 240
- [76] HUTCHINSON J.M., Physical aging of polymers, *Progress in Polymer Science*, 1995, 20, 703-760
- [77] NARAYANASWAMY O.S., A model of structural relaxation in glass, *Journal of American Ceramic Society*, 1971, 54, 491
- [78] MOYNIHAN C.T., EASTEAL A.J., BOLT M.A., TUCKER J., Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate, *Journal of American Ceramic Society*, 1976, 59, 12
- [79] ZHENG Y., McKENNA G.B., Structural recovery in a model epoxy: comparison of responses after temperature and relative humidity jumps, *Macromolecules*, 2003, 36, 2387-2396
- [80] GOLAND M., REISSNER E., The stresses in cemented joints, *Journal of Applied Mechanics*, 1944, A17-A27
- [81] VOLKERSEN O., Recherches sur la théorie des assemblages collés, *Construction Métallique*, N°4, Paris, 1965, 3-13
- [82] OPLINGER D.W., Effects of adherend deflections in single lap joints, *International Journal of Solids and Structures*, 1994, 31, 2565-2587

- [83] HUTCHINSON A.R., Mechanical testing of adhesive joints, The science of adhesion, University of Surrey, 1991
- [84] KREMER F., SCHÖNHALS A., Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer, Berlin, 2002
- [85] SCHÖNHALS A., Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems, Novocontrol Application Notes Dielectrics 1, 1998
- [86] STEEMAN P.A.M., Van TURNHOUT J., A numerical Kramers-Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from Ohmic conduction losses, Colloid and Polymer Science, 1997, 275, 106-115
- [87] RUNT J.P., FITZGERALD J.J., Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials Fundamentals and Applications, American Chemical Society, Washington, 1997
- [88] HAVRILIAK S., NEGAMI S., A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems, Journal of Polymer Science, Part C, 1966, 14, 99-117
- [89] HAVRILIAK S., NEGAMI S., A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, Polymer, 1967, 8, 161-210
- [90] COLE K.S., COLE R.H., Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics, Journal of Chemical Physics, 1941, 9, 341-351
- [91] DAVIDSON D.W., COLE R.H., Dielectric relaxation in glycerine, Journal of Chemical Physics, 1950, 18, 1417-1422
- [92] DAVIDSON D.W., COLE R.H., Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol, Journal of Chemical Physics, 1951, 19, 1484-1490

[93] SCHLOSSER E., SCHÖNHALS A., CARIUS H.-E., GOERING H., Evaluation method of temperature-dependent relaxation behaviour of polymers, *Macromolecules*, 1993, 26, 6027-6032

[94] McCRUM N.G., READ B.E., WILLIAMS G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Ed. J. Wiley, London, 1967

[95] EYRING E., Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates, *Journal of Chemical Physics*, 1936, 3, 283-290

[96] VOGEL H., Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten., *Physikalische Zeitschrift*, 1921, 22, 645-646

[97] TAMMANN G., HESSE W., Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1926, 156, 245-257

[98] FULCHER G.S., Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses – II, *Journal of the American Ceramic Society*, 1925, 8, 789-794

[99] FERRY J.D., *Viscoelastic properties of polymers*, Ed. J. Wiley, New-York, 1970

[100] WILLIAMS M.L., LANDEL R.F., FERRY J.D., The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 1955, 77, 3701-3706

[101] DOOLITTLE A.K., Studies in Newtonian flow II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space, *Journal of Applied Physics*, 1951, 22, 1471-1475

[102] COHEN M.H., TURNBULL D., Molecular transport in liquids and glasses, *Journal of Chemical Physics*, 1959, 31, 1164-1169

- [103] TURNBULL D., COHEN M.H., Free-volume model of the amorphous phase: glass transition, *Journal of Chemical Physics*, 1961, 34, 120-125
- [104] GIBBS J.H., DIMARZIO E.A., Nature of the glass transition and the glassy state, *Journal of Chemical Physics*, 1958, 28, 373-383
- [105] ADAM G., GIBBS J.H., On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass forming liquids, *Journal of Chemical Physics*, 1965, 43, 139-146
- [106] ANGELL C.A., Relaxation in liquids, polymers and plastics crystals – strong-fragile patterns and problems, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991, 131-133, 13-31
- [107] DI BENEDETTO A.T., Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1987, 25, 1949-1969
- [108] COUCHMAN P.R., KARASZ F.E., A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures, *Macromolecules*, 1978, 11, 117-119
- [109] DOYLE G., PETHRICK R.A., Environmental effects on the ageing of epoxy adhesive joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2008, sous presse
- [110] STRUIK, L.C.E., *Physical aging in amorphous polymers and other materials*, Elsevier, Amsterdam, 1978
- [111] BOCKENHEIMER C., FATA D., POSSART W., New aspects of aging in epoxy networks. II. Hydrothermal aging, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91, 369-377
- [112] BRUNEAUX M.-A., *Durabilité des assemblages collés : modélisation mécanique et physico-chimique*, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Structures et Matériaux, 2004

[113] ARMSTRONG K.B., Long-term durability in water of aluminium alloy adhesive joints bonded with epoxy adhesives, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1997, 17, 89-105

[114] COGNARD J., Blistering of glass-epoxy amine adhesive joints in water vapour at high pressure. An indication of interfacial crumpling, *Journal of Adhesion*, 1994, 47, 83-93

[115] ZANNI-DEFFARGES M.P., SHANAHAN M.E.R., Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1995, 15, 137-142

[116] COLOMBINI D., MARTINEZ-VEGA J.J., MERLE G., Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system, *Polymer*, 2002, 43, 4479-4485

[117] MIJOVIC J., ZHANG H., Local dynamics and molecular origin of polymer network-water interactions as studied by broadband dielectric relaxation spectroscopy, FTIR, and molecular simulations, *Macromolecules*, 2003, 36, 1279-1288

[118] MAGGANA C., PISSIS P., TSDC studies of the effects of plasticizer and water on the sub-T_g relaxations of an epoxy resin system, *Journal of Macromolecular Science: Physics*, 1997, B36, 749-772

[119] COMRIE R., AFFROSSMAN S., DAVID H., PETHRICK R.A., Nondestructive examination of epoxy adhesive-bonded structures exposed to a humid environment: a comparison of low and high frequency dielectric measurements, *The Journal of Adhesion*, 2002, 78, 967-985

[120] IVANOVA K.I., PETHRICK R.A., AFFROSSMAN S., Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy, *Polymer*, 2000, 41, 6787-6796

[121] VERDU J., COLIN X., FAYOLLE B., AUDOUIN L., Methodology of lifetime prediction in polymer aging, *Journal of Testing and Evaluation*, 2007, 35, 289-296

[122] HALLBERG O., PECK D.S., Recent humidity accelerations, a base for testing standards, *Quality and Reliability Engineering International*, 1991, 7, 169-180

Annexes

annexe III-1. Comparaison des valeurs de T_{α} déterminées à partir de G'' et $\tan \delta$	165
annexe III-2. Rapport des temps de relaxation du mode α déterminés à partir de la permittivité et du module diélectrique	167
annexe III-3. Dépendance en température des temps de relaxation pour tous les assemblages collés.....	168
annexe IV-1. Faciès de rupture au cours du stockage	170
annexe IV-2. Thermogrammes ACD représentant les évolutions de T_{g2} au cours du stockage.....	171
annexe IV-3. Thermogrammes ACD représentant les évolutions de T_{g1} au cours du stockage.....	172
annexe IV-4. Thermogrammes ACD après le vieillissement hygrothermique simulé à des températures supérieures à T_{g1}	173
annexe IV-5. Faciès de rupture après le vieillissement hygrothermique simulé.....	174
annexe IV-6. Enthalpie d'activation du mode γ en fonction de la température et de l'humidité des essais simulés	176
annexe IV-7. Temps de relaxation du mode de relaxation β_1 après le vieillissement simulé à 40%HR, 60%HR et 95%HR.....	178
annexe IV-8. Temps de relaxation du mode de relaxation β_1 après le vieillissement simulé à 20°C et 60°C.....	180
annexe IV-9. Enthalpie d'activation du mode β_1 en fonction de l'humidité relative des essais de vieillissement simulé.....	181
annexe IV-10. Equivalence temps de stockage – température de vieillissement simulé pour le mode de relaxation β_1	182

annexe III-1. Comparaison des valeurs de T_α déterminées à partir de G'' et $\tan \delta$

Lors de notre étude de la polymérisation par analyse mécanique dynamique, nous suivons l'évolution de la température au maximum du pic de la relaxation α . Sa détermination n'est pas possible à partir de G'' pour de faibles temps de polymérisation. Elle l'est uniquement à partir de la représentation de $\tan \delta$. Nous présentons dans cette annexe l'écart entre les maxima de ces deux représentations.

Le temps de relaxation τ' de la relaxation α déterminé à partir de $\tan \delta$ est lié au temps de relaxation τ déterminé à partir du module de cisaillement par la relation

$$\tau'(\tan \delta) = \tau \sqrt{\frac{G_\infty}{G_0}}$$

Avec G_∞ , la valeur du module sur le plateau vitreux et G_0 la valeur du module sur le plateau caoutchoutique.

La dépendance en température des temps de relaxation est de type Arrhenius. Nous pouvons donc écrire

$$\frac{\tau'_0 \exp \frac{\Delta H'}{RT'}}{\tau_0 \exp \frac{\Delta H}{RT}} = \sqrt{\frac{G_\infty}{G_0}}$$

Dans notre étude, le plateau vitreux a une valeur proche de 1 GPa et le plateau caoutchoutique est de l'ordre de 10 MPa. En faisant l'hypothèse que les paramètres préexponentiels τ'_0 et τ_0 et les enthalpies d'activation $\Delta H'$ et ΔH sont du même ordre de grandeur, nous obtenons

$$\exp \frac{\Delta H}{R} \frac{\Delta T}{T^2 + T\Delta T} \approx 10$$

Avec $\Delta T = T' - T$.

Nous supposons que $T^2 \gg T\Delta T$ ce qui permet d'écrire

$$\Rightarrow \Delta T \approx \frac{RT^2}{\Delta H} \ln 10$$

Application numérique :

Nous nous plaçons aux températures T_α déterminées à partir de G'' pour des durées de polymérisation longues. Nous choisissons une enthalpie d'activation égale à 150 kJ/mol, valeur couramment rencontrée pour la manifestation mécanique de la transition vitreuse.

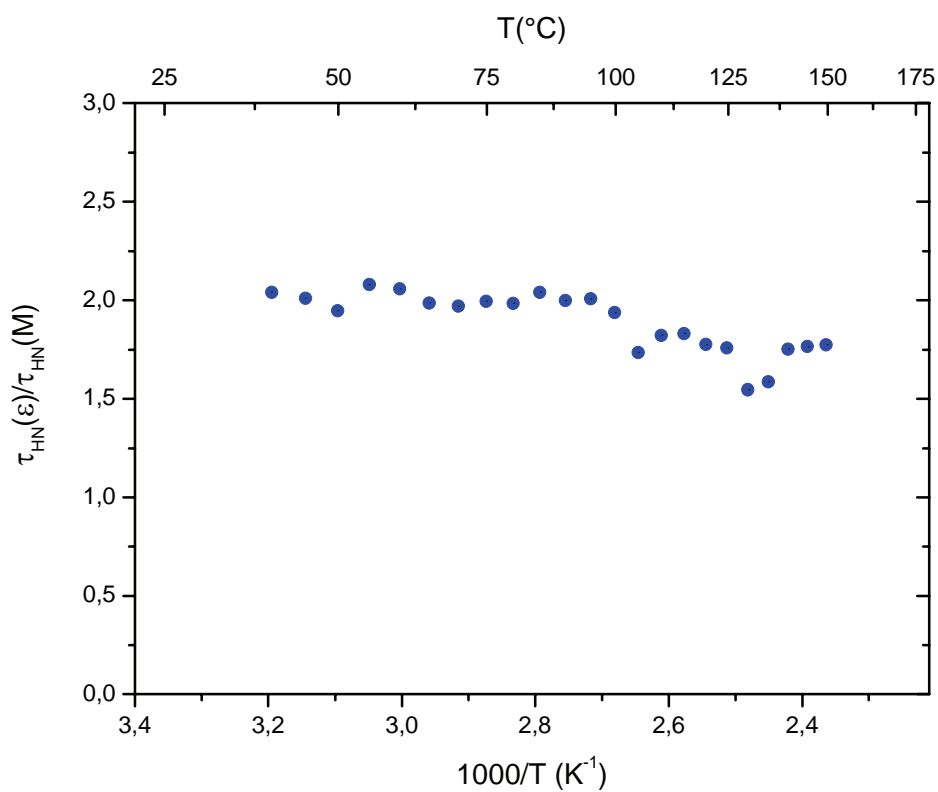
Les valeurs de $T_\alpha (G'')$, $T_\alpha (\tan \delta)$, ΔT expérimental et ΔT calculé sont présentées dans le tableau suivant :

Durée de la polymérisation	$T_\alpha (G'')$ (°C)	$T_\alpha (\tan \delta)$ (°C)	ΔT expérimental (°C)	ΔT calculé (°C)
48 h	40	58	18	13
162 h	55	69	14	14
168 h	55	69	14	14

Nous constatons une bonne correspondance entre les valeurs calculées et déterminées expérimentalement.

annexe III-2. Rapport des temps de relaxation du mode α déterminés à partir de la permittivité et du module diélectrique

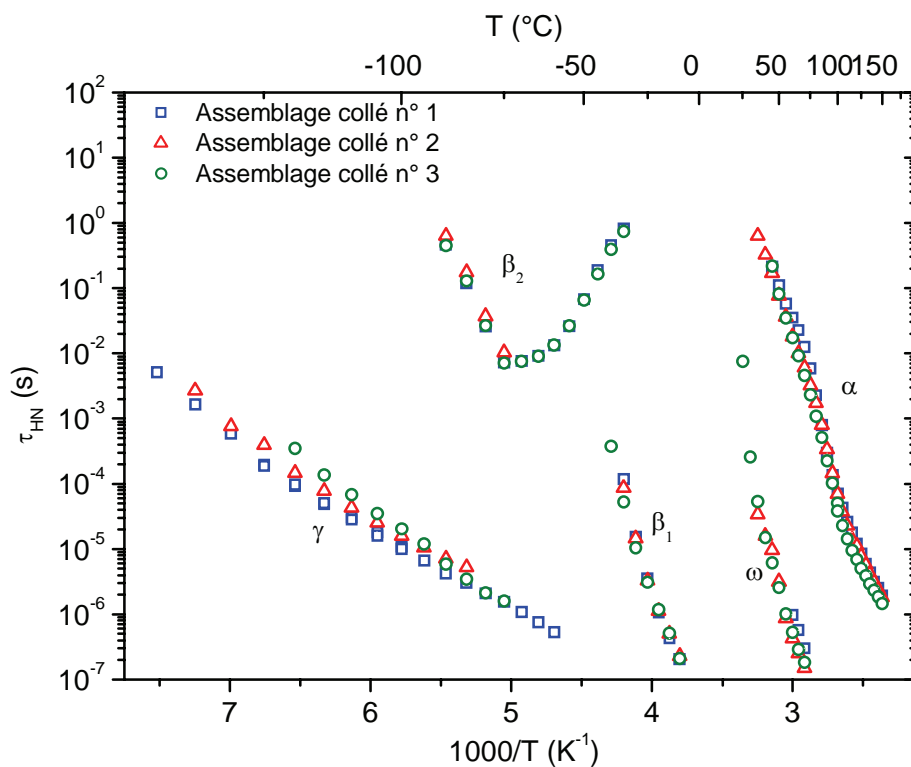
Nous présentons dans cette annexe le rapport des temps de relaxation $\tau_{HN}(\epsilon)$ déterminés par l'ajustement analytique selon l'équation d'Havriliak Negami de la permittivité diélectrique et $\tau_{HN}(M)$ du module diélectrique.



Nous observons que ce rapport est quasiment constant et égal à $1,6 \pm 0,2$. Ce résultat traduit une bonne correspondance entre les ajustements réalisés à partir de la permittivité diélectrique et du module diélectrique.

annexe III-3. Dépendance en température des temps de relaxation pour tous les assemblages collés

Nous présentons dans cette annexe les diagrammes d'Arrhenius représentant les temps de relaxation des modes identifiés pour 3 assemblages collés. Les temps de relaxation sont déterminés en utilisant l'équation d'Havriliak-Negami. Les modes de relaxation secondaires sont ajustés sur la permittivité diélectrique (cf. équation II-16). Le mode de relaxation α est analysé à partir du module diélectrique (cf. équation II-18).



La dépendance en température des temps de relaxation est analysée. Les modes secondaires ont une dépendance de type Arrhenius (cf. équation II-19). Nous reportons dans les tableaux suivants les paramètres d'ajustement pour chaque assemblage.

Assemblage collé n° 1

	τ_0 (s)	ΔH (kJ/mol)	Coefficient de régression linéaire
Mode γ	$3,3 \cdot 10^{-5}$	25,5	0,99
Mode β_2	$2,4 \cdot 10^{-9}$	76,2	0,99
Mode β_1	$5,6 \cdot 10^{-14}$	130,6	0,99
Mode ω	$5,9 \cdot 10^{-10}$	111,9	0,99

Assemblage collé n° 2

	τ_0 (s)	ΔH (kJ/mol)	Coefficient de régression linéaire
Mode γ	$2,9 \cdot 10^{-5}$	26,4	0,99
Mode β_2	$3,6 \cdot 10^{-10}$	83,6	0,99
Mode β_1	$3,4 \cdot 10^{-13}$	121,9	0,99
Mode ω	$2,5 \cdot 10^{-12}$	145,2	0,99

Assemblage collé n° 3

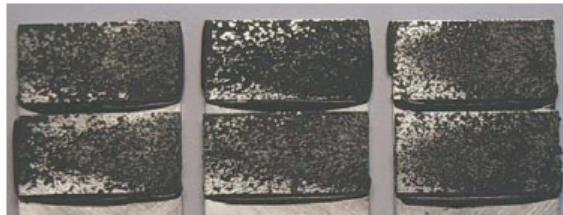
	τ_0 (s)	ΔH (kJ/mol)	Coefficient de régression linéaire
Mode γ	$1,1 \cdot 10^{-5}$	30,2	0,99
Mode β_2	$2,5 \cdot 10^{-10}$	84,4	0,99
Mode β_1	$2,2 \cdot 10^{-13}$	123,9	0,99
Mode ω	$4,5 \cdot 10^{-14}$	169,9	0,99

La dépendance en température du mode de relaxation α est de type VTF (cf. équation II-25) pour des températures supérieures à 80°C. Nous reportons dans le tableau suivant les paramètres d'ajustement pour chaque assemblage collé.

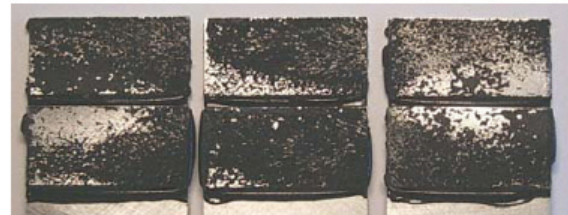
Mode α	τ_0 (s)	α_f ($^{\circ-1}$)	T_{∞} ($^{\circ}\text{C}$)
Assemblage collé n°1	10^{-8}	$1,56 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-4}$	$27,5 \pm 2,3$
Assemblage collé n°2	$8 \cdot 10^{-9}$	$1,45 \cdot 10^{-3} \pm 1,5 \cdot 10^{-4}$	$24,5 \pm 4,1$
Assemblage collé n°3	$5 \cdot 10^{-8}$	$2,81 \cdot 10^{-3} \pm 3,3 \cdot 10^{-4}$	$47,9 \pm 3,5$

annexe IV-1. Faciès de rupture au cours du stockage

Nous présentons dans cette annexe les photos représentant les échantillons de cisaillement après le vieillissement réel et après la rupture.



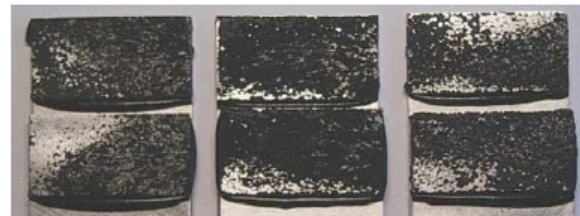
169 jours



221 jours



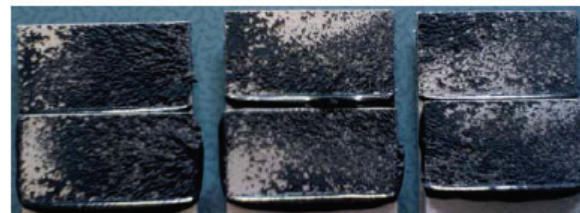
311 jours



541 jours



641 jours



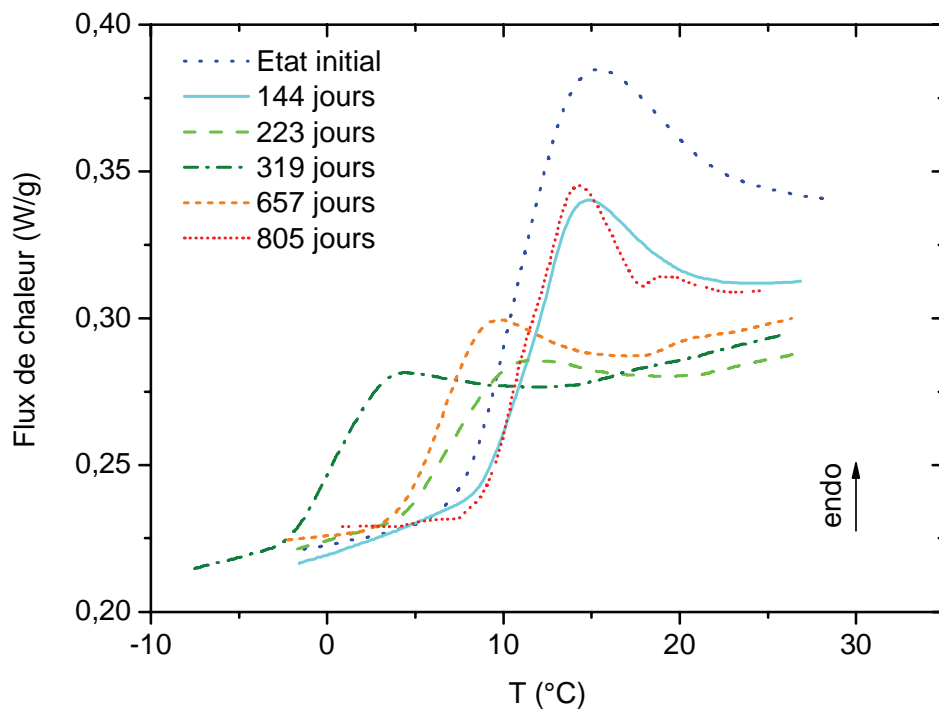
795 jours



1450 jours

annexe IV-2. Thermogrammes ACD représentant les évolutions de T_{g2} au cours du stockage

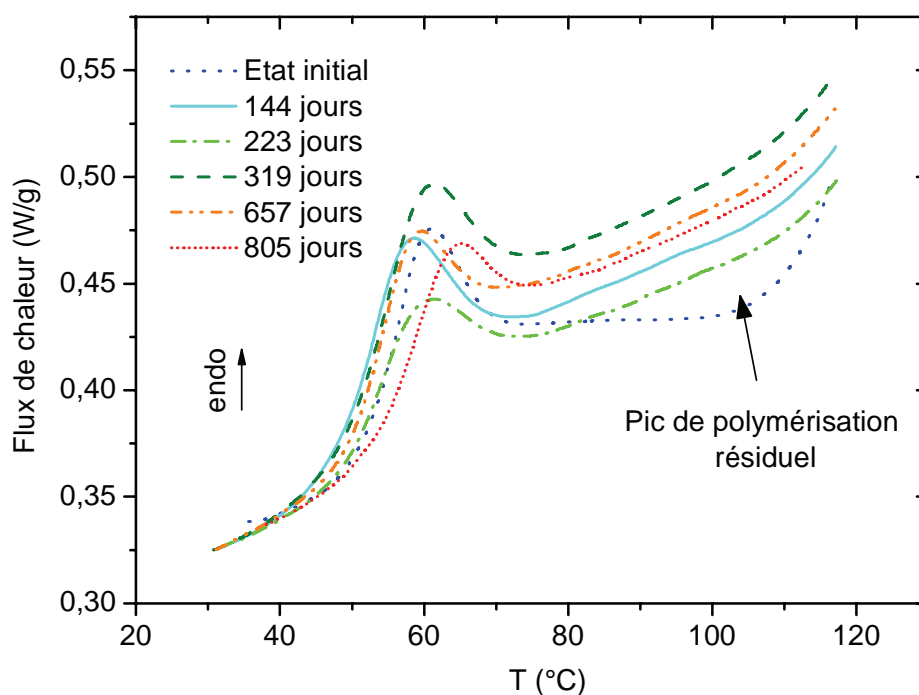
Nous présentons dans cette annexe l'évolution de T_{g2} déterminée par ACD au cours du stockage hygrothermique. La vitesse de balayage est de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Nous constatons une évolution de T_{g2} et de l'enthalpie du pic de vieillissement. Il est cependant difficile d'établir une évolution liée à la durée du stockage.

annexe IV-3. Thermogrammes ACD représentant les évolutions de T_{g1} au cours du stockage

Nous présentons dans cette annexe l'évolution de T_{g1} déterminée par ACD au cours du stockage hygrothermique. La vitesse de balayage est de 20°C/min.

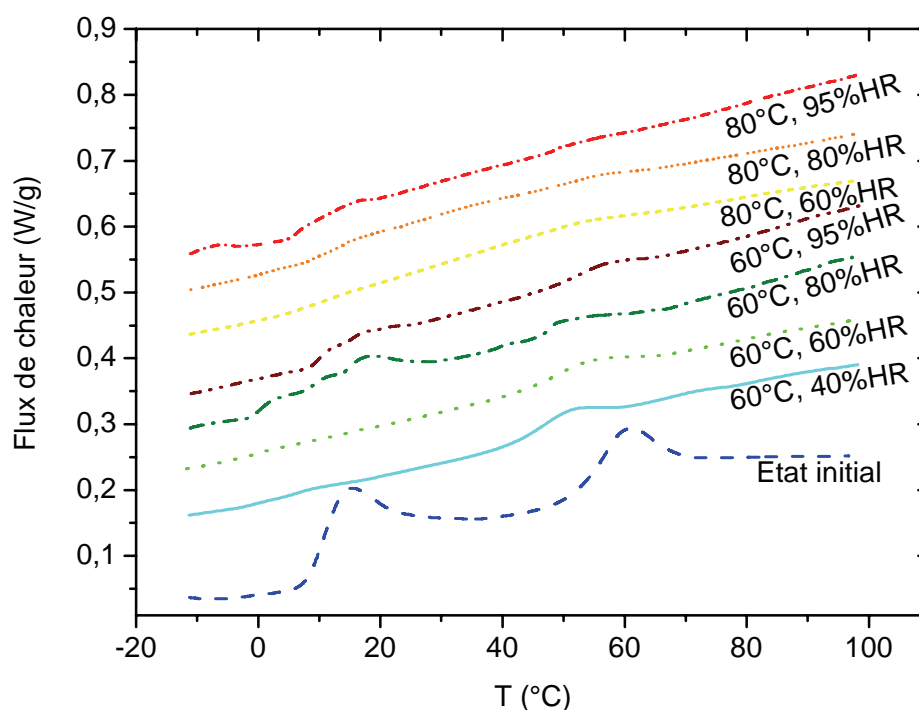


Nous observons une évolution de T_{g1} lors du stockage hygrothermique. Il est difficile de mettre en évidence une évolution de la température de transition vitreuse et de l'enthalpie du pic de vieillissement. A l'état initial, nous relevons le pic de polymérisation résiduel exothermique. Après 144 jours de stockage, il n'apparaît plus.

annexe IV-4. Thermogrammes ACD après le vieillissement hygrothermique simulé à des températures supérieures à

T_{g1}

Dans cette annexe, les thermogrammes obtenus par ACD lors du vieillissement simulé sont reportés. La vitesse de balayage est de 20°C/min. Les conditions de vieillissement sont une température supérieure ou égales à 60°C (T_{g1}) et une humidité variable (de 40%HR à 95%HR).



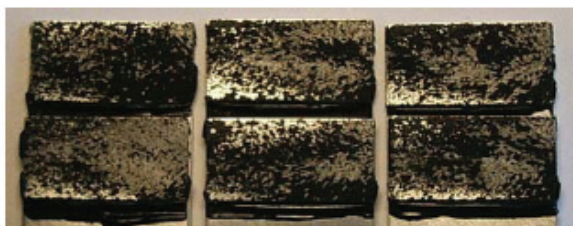
Sur la figure ci-dessus, nous observons une disparition des pics de vieillissement endothermiques superposés à T_{g2} et T_{g1} pour toutes les conditions de vieillissement présentées. Les températures de transitions vitreuses sont difficiles à déterminer. Lorsque cela est possible, nous ne notons pas d'évolution susceptible d'être interprétée en fonction des conditions d'exposition.

annexe IV-5. Faciès de rupture après le vieillissement hygrothermique simulé

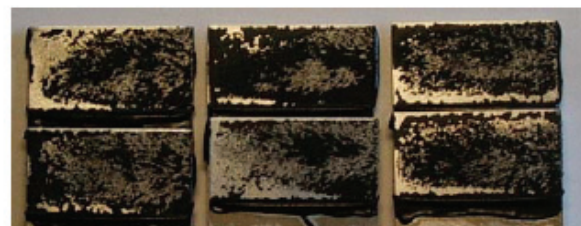
Nous présentons dans cette annexe les photos représentant les échantillons de cisaillement après le vieillissement simulé et après la rupture.



20°C, 80%HR



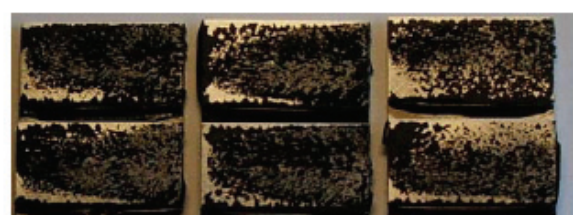
40°C, 40%HR



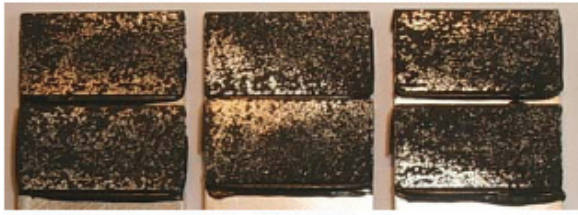
40°C, 80%HR



40°C, 60%HR



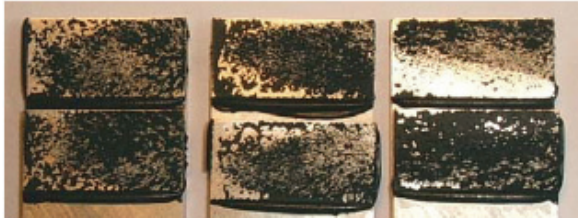
40°C, 95%HR



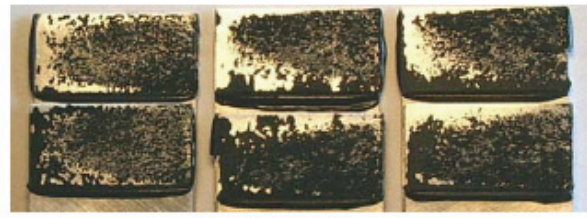
60°C, 40%HR



60°C, 80%HR



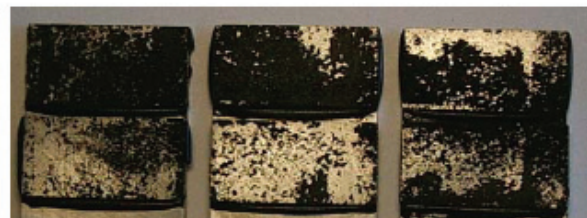
60°C, 60%HR



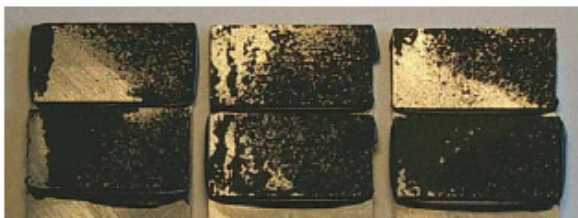
60°C, 95%HR



80°C, 60%HR



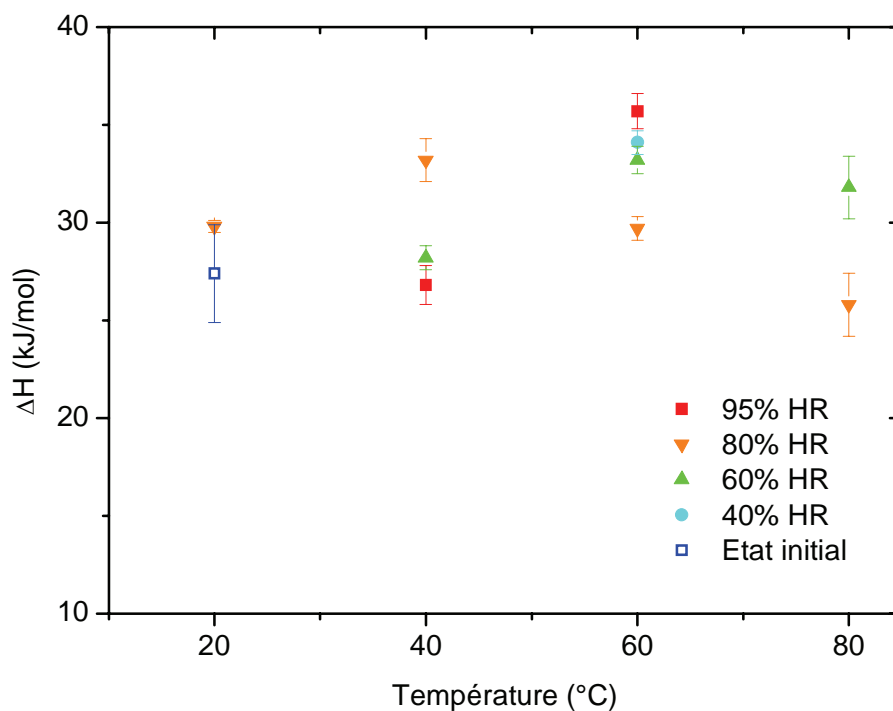
80°C, 95%HR



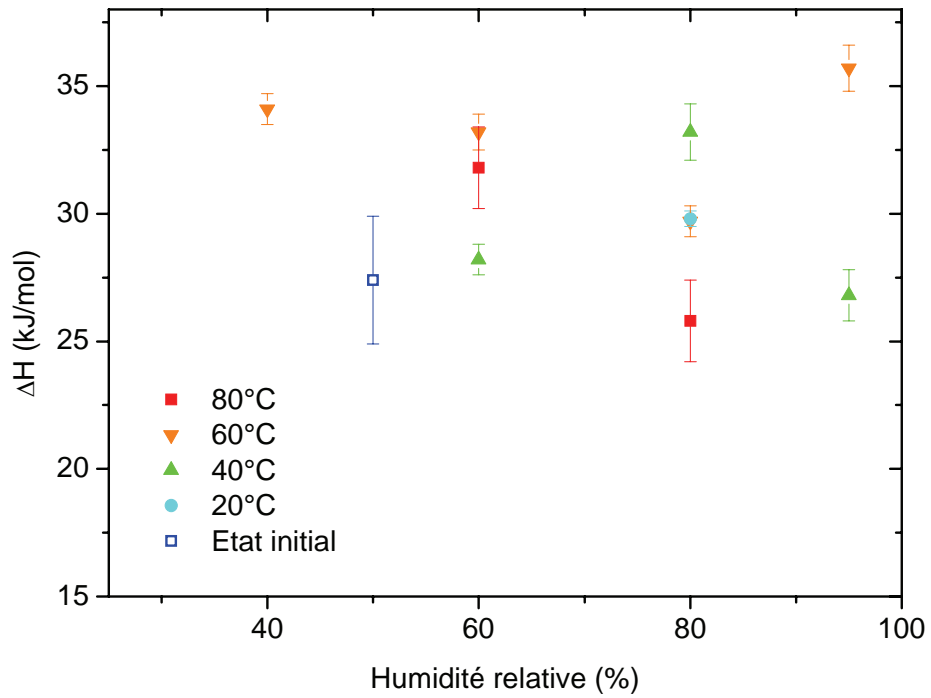
80°C, 80%HR

annexe IV-6. Enthalpie d'activation du mode γ en fonction de la température et de l'humidité des essais simulés

Les paramètres cinétiques sont déterminés à partir de l'équation d'Arrhenius. Nous reportons l'évolution de ΔH en fonction de la température et de l'humidité appliquées lors des essais de vieillissement simulé.



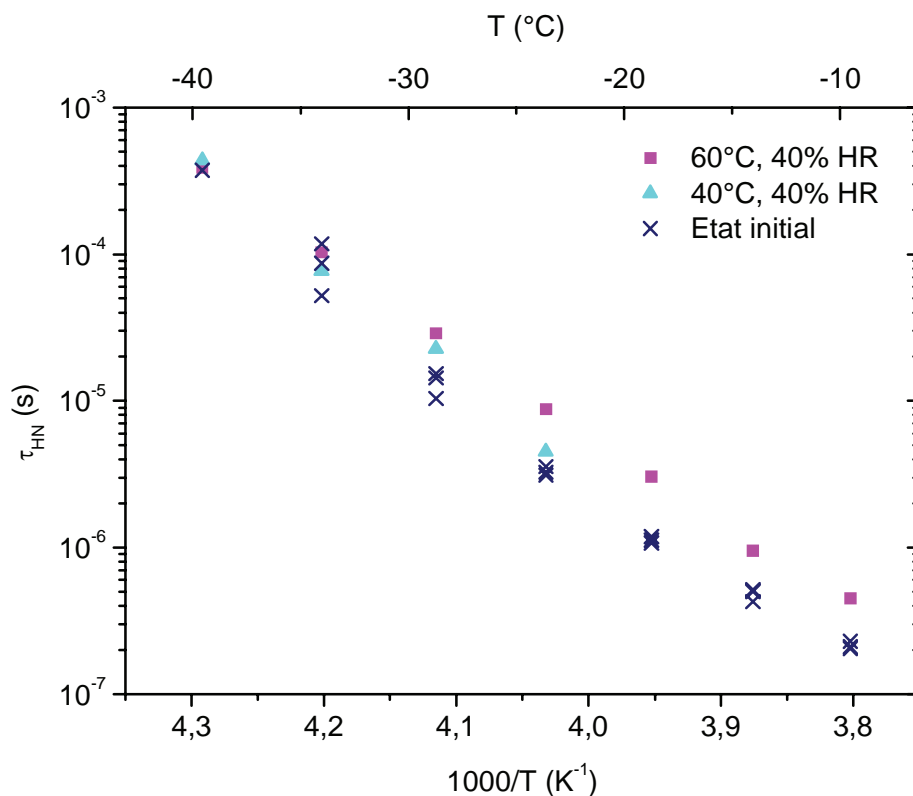
Nous reportons ci-après l'enthalpie d'activation en fonction de l'humidité relative des essais de vieillissement simulé.

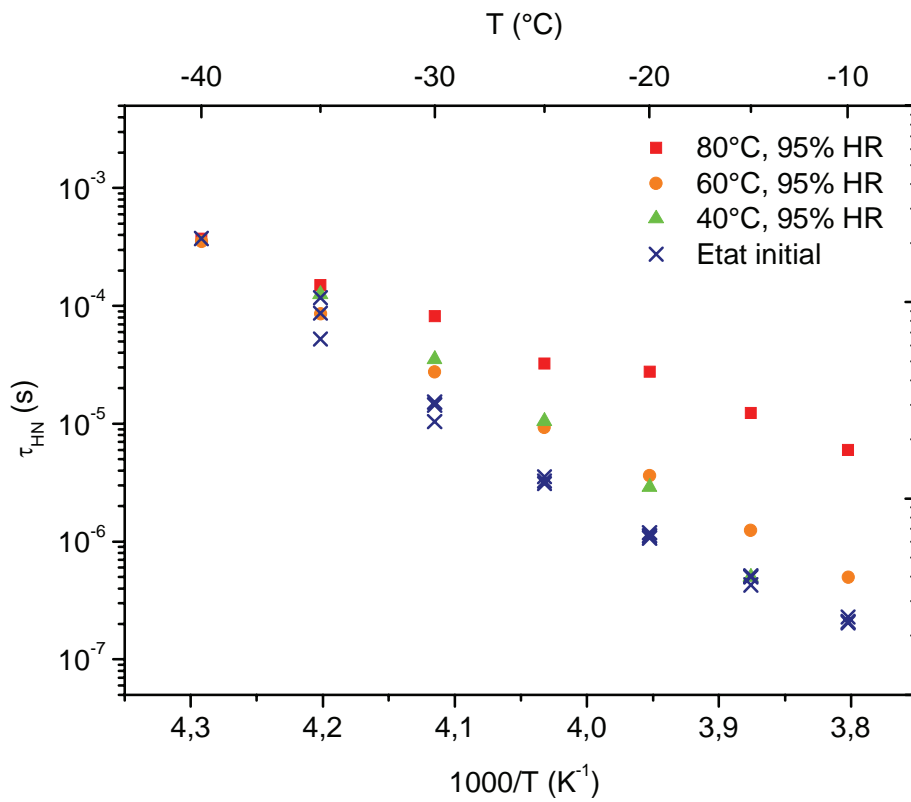
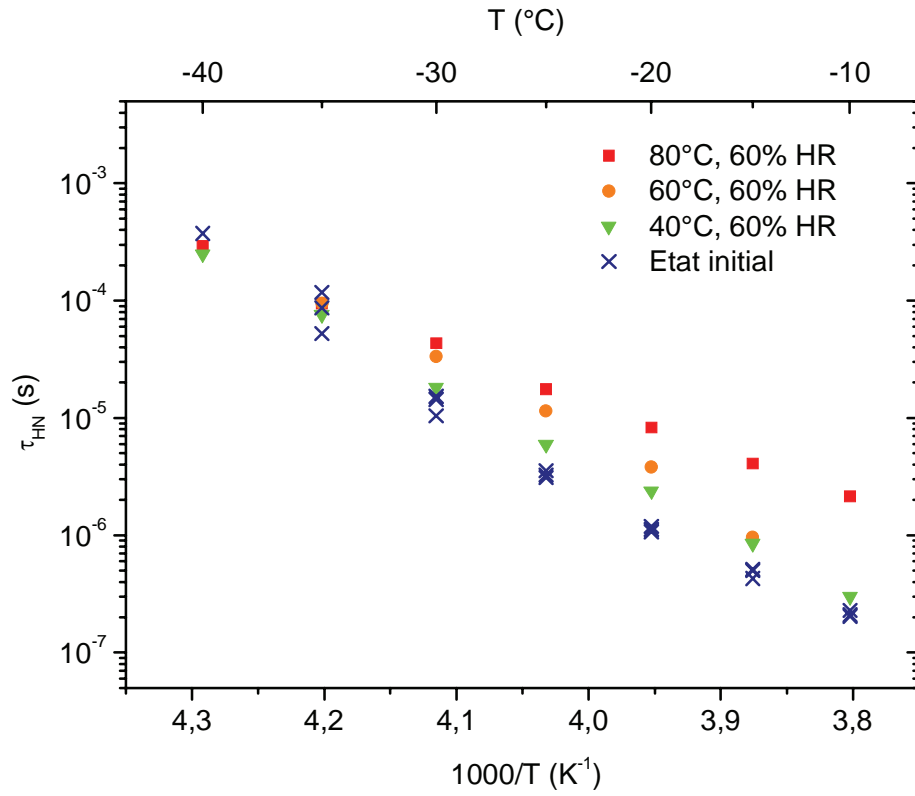


L'influence de la température et de l'humidité relative est difficile à interpréter car peu marquée).

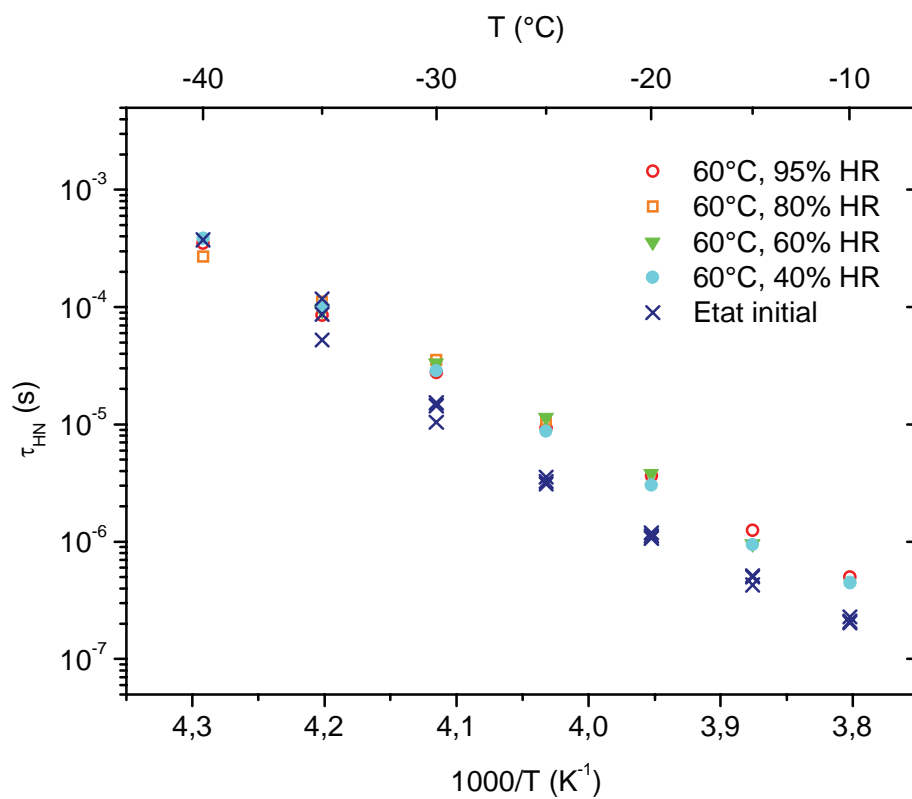
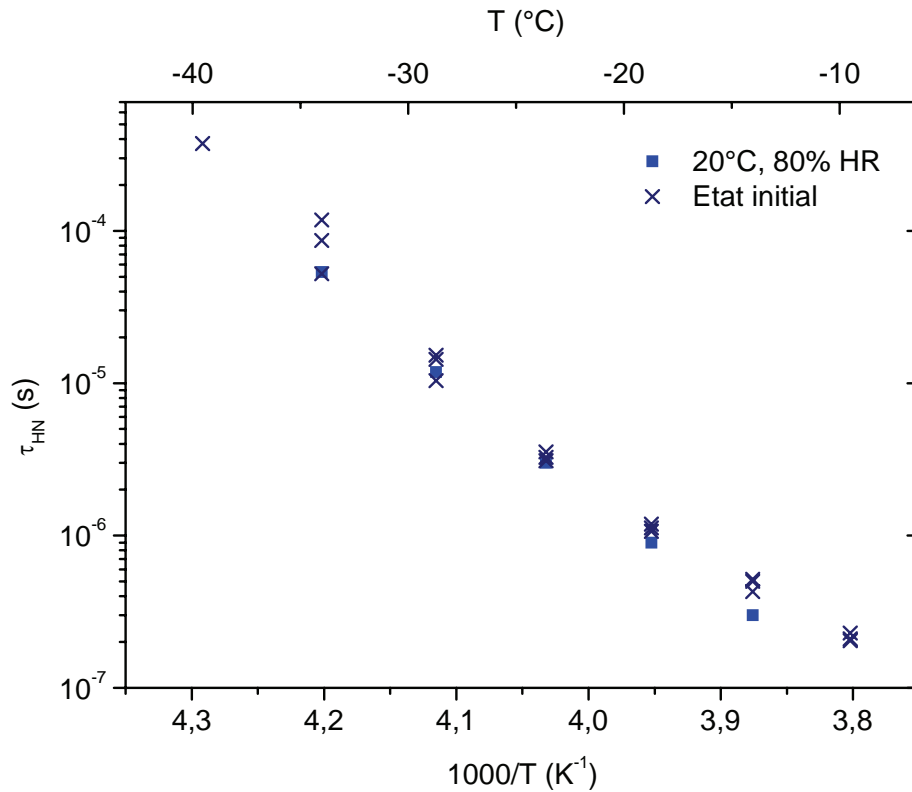
annexe IV-7. Temps de relaxation du mode de relaxation β_1 après le vieillissement simulé à 40%HR, 60%HR et 95%HR

Dans cette annexe, nous mettons en évidence l'influence de la température des essais de vieillissement simulé sur la mobilité des entités hydroxyether. Sur chaque figure, nous reportons les temps de relaxation déterminés à partir de l'équation HN pour un degré d'hygrométrie fixé.



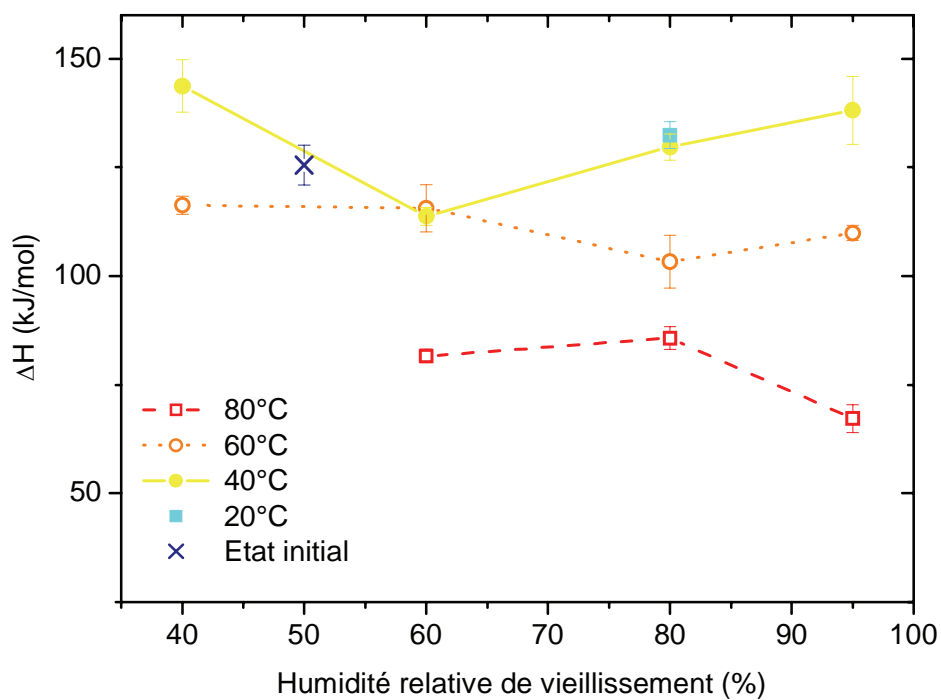


annexe IV-8. Temps de relaxation du mode de relaxation β_1 après le vieillissement simulé à 20°C et 60°C



annexe IV-9. Enthalpie d'activation du mode β_1 en fonction de l'humidité relative des essais de vieillissement simulé

Dans cette annexe, nous reportons l'influence de l'humidité relative sur l'enthalpie d'activation de ce mode de relaxation pour différentes températures de vieillissement.



Pour chaque isotherme de vieillissement, nous n'observons pas d'évolution significative de l'enthalpie d'activation du mode de relaxation β_1 en fonction du degré hydrique. Il semble que la température de vieillissement soit le paramètre le plus important.

annexe IV-10. Equivalence temps de stockage – température de vieillissement simulé pour le mode de relaxation β_1

Au cours du stockage et du vieillissement simulé, nous avons mis en évidence une compensation ($T_c = -40^\circ\text{C}$) des temps de relaxation du mode β_1 . A cette température, le temps de relaxation des entités hydroxyether est constant indépendamment des conditions de vieillissement ($\tau_c = 10^{-3}$ s).

Les lois de compensation sont présentées ci-dessous

$$\tau_{r,v} = \tau_c \exp\left(\frac{\Delta H_{r,v}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right)$$

Avec ΔH_r et ΔH_v respectivement les enthalpies d'activation du phénomène de compensation lors du vieillissement réel et du vieillissement simulé.

La température et le temps caractéristique de la compensation étant identiques dans les deux configurations de vieillissement, nous pouvons écrire que

$$\ln\left(\frac{\tau_v}{\tau_r}\right) = \left(\frac{\Delta H_v - \Delta H_r}{R}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)$$

Les temps de relaxation sont identiques après les deux types de vieillissement si

$$T = T_c$$

ce qui est vrai pour toutes les conditions de l'étude
ou si

$$\Delta H_v = \Delta H_r$$

Lors du stockage, nous mettons en évidence une dépendance en temps de ΔH_r (cf. équation IV-2). Nous mettons également en évidence une dépendance linéaire (en bonne approximation) de ΔH_v en fonction de la température de vieillissement simulé (durée de 7 jours) (cf. équation IV-3).

$$\Rightarrow \Delta H_{v0} - 1,08T_v = \Delta H_{t0} - 0,03t$$

$$\Rightarrow T_v = \frac{\Delta H_{v0} - \Delta H_{t0} + 0,03t}{1,08}$$

Cette équation permet de déterminer une équivalence entre la température des essais simulés pendant 7 jours (indépendamment de l'humidité) et la durée d'un stockage à $21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ et $50\% \pm 5\% \text{HR}$ à l'échelle de la mobilité des entités locales hydroxyether.

températures de transitions vitreuses associées d'une part au réseau dans les zones fortement réticulées et d'autre part au réseau plus faiblement réticulé. L'analyse SDD permet d'identifier la dynamique relaxationnelle du matériau massif et collé sur une large gamme de fréquence et de température. Quatre modes de relaxation sous-vitreux sont identifiés et désignés par γ , β_2 , β_1 et ω , dans l'ordre croissant des températures. Ils sont associés à la mobilité d'entités dipolaires locales. A plus haute température, nous observons le mode de relaxation α , manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Sa dépendance en température révèle la métastabilité de la structure à l'état vitreux ; la polymérisation reprend par élévation de la température. Les analyses SDD indiquent que la mobilité moléculaire dans les assemblages et le matériau massif est analogue.

L'influence de la durée du stockage et des conditions hygrothermiques des essais simulés est présentée dans la quatrième partie. L'évolution de la contrainte à la rupture, des faciès de rupture, des transitions thermodynamiques et de la mobilité des entités associées aux modes de relaxation γ , β_1 et α est suivie. A l'échelle macroscopique, une diminution de la contrainte à la rupture est relevée au cours du stockage et lorsque la température des essais simulés augmente. Une diminution de la zone de rupture cohésive est observée. Le modèle phénoménologique de Hallberg-Peck permet d'établir une corrélation entre les deux types de vieillissement à cette échelle.

La dynamique relaxationnelle met en évidence des interactions physiques entre l'eau et la matrice à des niveaux localisé et délocalisé. La plastification du réseau par l'eau est observée ainsi que des interactions locales. L'état du réseau, i.e. vitreux ou caoutchoutique, révèle deux types de modifications suite au vieillissement. A l'échelle locale, une description analytique permet d'établir une corrélation entre la durée du stockage et la température des essais de vieillissement simulé.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'influence du vieillissement hygrothermique sur une configuration d'assemblage collé utilisée dans le secteur spatial. Nous étudions un adhésif polyépoxy collé entre deux substrats d'aluminium. L'évolution des propriétés physiques, mécaniques et de la dynamique relaxationnelle dans cette configuration opérationnelle sont décrites en fonction du temps, de la température et de l'humidité.

La première partie de ce mémoire est consacrée à la présentation des matrices polyépoxy. Les particularités de l'assemblage par collage sont abordées. Les mécanismes d'adhésion sont multiples et entraînent des modifications physiques par rapport au matériau massif. Une attention particulière sera portée à l'évolution des propriétés physiques des matériaux massifs et des caractéristiques mécaniques des assemblages collés au cours du vieillissement hydrique et thermique.

Dans la deuxième partie, la formulation de l'adhésif, les techniques expérimentales ainsi que le protocole établi pour étudier le vieillissement sont présentés. La formulation de l'adhésif considéré fait intervenir de nombreux constituants parmi lesquels des amines et des résines époxydes. La polymérisation est suivie par Analyse Mécanique Dynamique (AMD) et Analyse Calorimétrique Diatherme (ACD). Au cours du vieillissement hygrothermique et du stockage, les propriétés mécaniques sont suivies par des essais de cisaillement à simple recouvrement. Les transitions thermodynamiques sont analysées par ACD. La dynamique relaxationnelle est suivie par Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD).

Dans la troisième partie, nous suivons la création du réseau lors d'une polymérisation en salle blanche par ACD et AMD sur le matériau à l'état massif. Après 7 jours de polymérisation, l'état initial est défini. La contrainte à la rupture en cisaillement des assemblages est déterminée et le faciès de rupture est cohésif. L'analyse ACD fait apparaître deux