



THÈSE

En vue de l'obtention du

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 **Nicolas CAUSSÉ**

Le 3 décembre 2012

ANALYSE DES RELAXATIONS ENTHALPIQUES, MÉCANIQUES ET DIÉLECTRIQUES POUR L'ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT D'ASSEMBLAGES COLLÉS STRUCTURAUX

JURY

Pr. Jean-Louis HALARY (Rapporteur)

Pr. Christophe DERAÏL (Rapporteur)

Pr. Jean GRENET (Examineur)

Dr. Pierre LE PARLOUËR (Examineur)

Pr. Nadia CHOUMINI-LALANNE (Examineur)

Dr. Pascale GUIGUE (Examineur)

Dr. Mathieu CHEVALIER (Examineur)

Dr. Éric DANTRAS (Directeur de thèse)

Pr. Colette LACABANNE (Directeur de thèse)

École doctorale : Science de la Matière

Unité de recherche : Physique des Polymères CIRIMAT

Directeurs de Thèse : Dr. Éric DANTRAS et Pr. Colette LACABANNE

Rapporteurs : Pr. Jean-Louis HALARY et Pr. Christophe DERAÏL

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé dans l'équipe Physique des Polymères du CIRIMAT à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, en collaboration avec le Centre National d'Études Spatiales et EADS Astrium.

M. Jean Grenet, Professeur à l'Université de Rouen, m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse et je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

J'exprime mes sincères remerciements et mon profond respect à M. Jean-Louis Halary, Professeur à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris, pour l'intérêt et le temps qu'il a consacré à ces travaux en acceptant d'en être rapporteur.

J'adresse toute ma reconnaissance à M. Christophe Derail, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour ses conseils avisés et son appréciation de ce travail.

Je remercie M. Pierre Le Parlouër, Directeur Scientifique de la société SETARAM, d'avoir examiné avec attention ce mémoire.

Mes remerciements vont aussi à Mme. Nadia Chouini-Lalanne, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse pour sa lecture attentive de ce manuscrit.

Je tiens également à remercier mes encadrants industriels, Pascale Guigue et Hélène Combes du CNES ainsi que Claire Tonon et Mathieu Chevalier d'EADS Astrium, pour leur confiance et leurs conseils.

Remerciements

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à mes encadrants académiques, Colette Lacabanne et Éric Dantras. Leur savoir, leur disponibilité, leur pédagogie, et leur clairvoyance en font une source d'inspiration exemplaire au delà de l'aspect scientifique de ce travail.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien et la bienveillance de Mme. Jany Dandurand, à qui j'exprime toute ma sympathie. Son aide s'est avérée précieuse et efficace dans les moments les plus difficiles comme les plus agréables de ces trois années.

Je tiens à remercier Sébastien Racagel et Antoine Lonjon pour leurs apports techniques et leur sens du bon-sens... 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.

J'adresse un "merci" particulier et plus qu'amical à l'attention de Delphine et Simon, ils en connaissent les raisons.

Enfin, je consacre mes plus vifs remerciements à mes parents et à mon frère pour l'ensemble de leur œuvre et particulièrement pour leur confiance.

Toulouse, Décembre 2012

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction	1
1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1.1 Adhésif polyépoxy	5
1.1.1 Formation d'un réseau tridimensionnel	5
1.1.1.1 Prépolymère époxyde	5
1.1.1.2 Durcisseur	6
1.1.1.3 Polymérisation : mécanisme de polyaddition	6
1.1.1.4 Propriétés physiques	7
1.1.1.5 Mobilité moléculaire	7
1.1.2 Éléments de formulation des adhésifs	9
1.1.2.1 Mélanges polymères	10
1.1.2.2 Compatibilisation	11
1.1.2.3 Mécanismes de renforts	11
1.1.2.4 Influence de la morphologie	11
1.1.2.5 Particules préformées initialement immiscibles	13
1.1.3 Assemblage par collage à base d'adhésif	13
1.1.3.1 Interactions substrat - adhésif	13
1.1.3.2 Propriétés des assemblages collés	15
1.2 Vieillessement thermique des assemblages collés	16
1.2.1 Vieillessement thermique de l'adhésif	16
1.2.1.1 Vieillessement physique	16
1.2.1.2 Vieillessement chimique	21
1.2.2 Influence du vide	22
1.2.3 Vieillessement en cyclage thermique	23

Table des matières

2	MATÉRIAUX ET MÉTHODES	27
2.1	Adhésif polyépoxy et assemblages collés	27
2.1.1	Adhésif polyépoxy	27
2.1.1.1	Partie résine	27
2.1.1.2	Partie durcisseur	28
2.1.2	Substrats aluminium	28
2.1.3	Polymérisation - État initial	29
2.2	Techniques d'analyse	30
2.2.1	Essai de cisaillement à simple recouvrement	30
2.2.2	Analyse mécanique dynamique	30
2.2.3	Analyse calorimétrique diatherme active	32
2.2.4	Analyses diélectriques	33
2.2.4.1	Polarisation électrique	33
2.2.4.2	Spectroscopie diélectrique dynamique	33
2.2.4.3	Courants thermostimulés	35
2.2.4.4	Dépendance en température des temps de relaxation	38
2.3	Méthodes d'étude du vieillissement	39
2.3.1	Principe de l'analyse du vieillissement physique	39
2.3.1.1	Analyse calorimétrique diatherme	40
2.3.1.2	Analyse mécanique dynamique	41
2.3.1.3	Courants thermostimulés	41
2.3.2	Vieillissement isotherme	42
2.3.2.1	Protocole de vieillissement isotherme	42
2.3.2.2	Réalisation des cellules de vieillissement	42
2.3.3	Vieillissement en cyclage thermique	44
2.3.3.1	Protocole de vieillissement en cyclage thermique	44
2.3.3.2	Enceintes de vieillissement	44
3	ANALYSE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE LA FORMULATION DE L'ADHÉSIF	45
3.1	Analyse de l'état initial	46
3.1.1	Propriétés mécaniques à la rupture	46
3.1.2	Structure physique de l'adhésif	46
3.1.3	Relaxations mécaniques anélastiques de l'adhésif	48
3.1.4	Relaxations mécaniques de l'adhésif en configuration assemblage collé : influence de l'interface	50
3.1.4.1	Analyse du substrat	50
3.1.4.2	Module conservatif équivalent des assemblages collés	51

3.1.4.3	Module dissipatif équivalent des assemblages collés	52
3.1.5	Relaxations diélectriques de l'adhésif en configuration assemblage collé	54
3.1.5.1	Surface de relaxation diélectrique	54
3.1.5.2	Courants thermostimulés	55
3.1.5.3	Diagramme d'Arrhenius large bande	56
3.1.5.4	Paramètres cinétiques	58
3.2	Analyse de la formulation de l'adhésif	60
3.2.1	Séparation et caractérisation des éléments de formulation	60
3.2.1.1	Partie résine	60
3.2.1.2	Partie durcisseur	60
3.2.2	Identification des réponses des éléments séparés	61
3.2.2.1	Transitions thermiques	62
3.2.2.2	Modes de relaxation mécanique	64
3.2.2.3	Modes de relaxation diélectrique	65
3.3	Discussion	70
3.3.1	Mobilité localisée du réseau polyépoxy	70
3.3.2	Mobilité délocalisée de la phase élastomère	72
3.3.3	Mobilité délocalisée du réseau polyépoxy	72
3.3.4	Comportement mécanique dynamique de l'assemblage collé	74
3.3.4.1	Comportement mécanique dynamique des substrats aluminium	74
3.3.4.2	Comparaison entre état massif et configuration assemblage collé	75
3.3.4.3	Influence de l'épaisseur d'adhésif sur l'amplitude de la visco-élasticité	76
3.3.4.4	Influence de l'épaisseur sur la mobilité du réseau polyépoxy .	77
3.3.5	Instabilité de l'état initial	78
4	ANALYSE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE STATIQUE ET DYNAMIQUE DES ASSEMBLAGES COLLÉS	81
4.1	Vieillissement physique	81
4.1.1	Relaxation enthalpique	82
4.1.1.1	Influence du temps et de la température de recuit	82
4.1.1.2	Influence de la vitesse de refroidissement	83
4.1.1.3	Modélisation de Tool Narayanaswamy Moynihan (T.N.M.) . .	84
4.1.2	Relaxations mécaniques	86
4.1.3	Relaxations diélectriques	87
4.2	Vieillissement isotherme	88

Table des matières

4.2.1	Propriétés mécaniques à la rupture	89
4.2.2	Transition vitreuse	90
4.2.3	Relaxations mécaniques	92
4.2.3.1	Module conservatif équivalent de cisaillement des assemblages collés	92
4.2.3.2	Module dissipatif équivalent de cisaillement des assemblages collés	93
4.2.4	Relaxations diélectriques	95
4.2.4.1	Analyse par SDD	95
4.2.4.2	Analyse des courants thermostimulés	101
4.3	Vieillissement en cyclage thermique	103
4.3.1	Propriétés mécaniques à la rupture	104
4.3.2	Transition vitreuse	104
4.3.3	Relaxations mécaniques	105
4.3.4	Relaxations diélectriques	107
4.3.4.1	Analyse par SDD	107
4.3.4.2	Analyse des courants thermostimulés	110
4.4	Discussion	111
4.4.1	Vieillissement physique de l'adhésif	111
4.4.2	Vieillissement isotherme	112
4.4.2.1	Propriétés mécaniques	112
4.4.2.2	Mobilité délocalisée du réseau polyépoxy	113
4.4.2.3	Mobilité délocalisée de la phase élastomère	115
4.4.2.4	Mobilité localisée du réseau polyépoxy	116
4.4.3	Vieillissement simulé	120
4.4.3.1	Effet de la pression de vieillissement	120
4.4.3.2	Effet du cyclage thermique	122
	Conclusion	125
	Bibliographie	140
	A Annexes	141
A.1	Configurations d'essais	142
A.2	Courant de polarisation	143
A.3	Paramètres d'activation des mouvements CTS élémentaires de l'adhésif à l'état initial	144

A.4 Comportement mécanique linéaire de l'adhésif, de l'aluminium et des assemblages collés	145
A.5 Analyse mécanique dynamique de l'adhésif à l'état massif après vieillissement isotherme	146
Résumé	150

Introduction

L'environnement orbital impose des contraintes spécifiques envers les matériaux qui constituent les plateformes et les instruments des satellites : vide, cyclage en température, radiations. Des évolutions de leurs propriétés au cours du temps sont susceptibles d'entraîner la défaillance des systèmes. Les démarches qualité-matériaux visent à acquérir une meilleure connaissance des mécanismes physico-chimiques de vieillissement mis en jeu afin de garantir l'intégrité des performances des équipements durant la mission.

Tout matériau utilisé sur un satellite doit ainsi être approuvé par une démarche de qualification. Deux types d'approches sont employés : le vieillissement en conditions réelles (au sol ou en orbite) et les simulations accélérées (au sol) :

- Le **vieillissement réel** offre des informations sur le vieillissement des matériaux soumis à la totalité des sollicitations (effet cumulatif). En revanche, il ne permet pas d'identifier l'influence de chacun des facteurs sur les mécanismes de vieillissement. De plus cette approche est longue et coûteuse.
- Les essais de **vieillissement simulé** permettent de tester un nombre plus important de configurations sur des périodes plus courtes. Il est possible de dissocier l'influence des facteurs de vieillissement. Le principal inconvénient est la validation de la représentativité par rapport à la réalité. Elle se base sur les retours d'expériences d'équipements utilisés lors de missions passées : cette information est limitée à l'évaluation d'un fonctionnement conforme ou non-conforme car les satellites ne sont pas récupérés en fin de mission.

Les essais de **qualification** sont quasi-exclusivement simulés donc accélérés. Ils doivent prendre en compte, de manière prédictive, les conditions en service avant lancement et pendant la mission. À l'issue de ces vieillissements accélérés, les matériaux sont testés afin de s'assurer qu'ils respectent les critères acceptables définis dans le cahier des charges de

Introduction

l'application.

L'**assemblage par collage** est utilisé lors de l'intégration des satellites afin d'assurer un transfert de charge mécanique entre différents systèmes, sans les endommager. Ces structures permettent un gain de masse mais l'assemblage de substrats présentant de fortes différences de coefficients de dilatation thermique (métaux, polymères, céramiques et composites) les rend sensibles aux variations cycliques de température. Des essais de qualification en **cyclage thermique** servent à déterminer leur capacité à supporter les variations de température prévues lors de la mission. Ces essais sont basés sur une norme de l'European Cooperation on Space Standardization (ECSS-Q-ST-70-04C) [1]. Elle recommande de manière informative une démarche d'évaluation des effets du cyclage thermique sur les matériaux.

La **définition** et la **validité** de ces essais sont **empiriques**. Le nombre de cycles est arbitrairement fixé à 100. Les vitesses de rampes en température imposées sont de 10 °C/min mais sont souvent dépendantes des enceintes de vieillissement. Le choix des températures extrêmes est conditionné par la précision des modèles de prédiction des conditions orbitales : des marges sont ajoutées au modèle thermique pour prendre en compte ses incertitudes et les exigences du client. Le nombre de cycles effectués sous vide est compris entre 0 et 100 le plus souvent autour de 5 (les autres étant réalisés à pression atmosphérique sous air ou sous azote). Le vide est considéré comme influant sur les premiers cycles (phénomènes de dégazage) mais il est possible de s'en affranchir par la suite pour diminuer le coût.

Une démarche d'identification et de compréhension des effets du cyclage thermique est donc entreprise. Elle porte sur un assemblage représentatif d'applications sur satellite : il est constitué d'un adhésif commercial polyépoxy et de substrats aluminium.

La grande diversité des systèmes polyépoxy commerciaux rend difficile la généralisation de leur comportement, notamment vis à vis des phénomènes de vieillissement. Leur utilisation en tant qu'adhésif ajoute certaines spécificités liées à la présence de substrat métallique (phénomènes d'interface). Les **analyses dynamiques à l'échelle mésoscopique** représentent une approche originale permettant de **résoudre ces systèmes formulés complexes**. Elles nécessitent d'être appliquées aux **configurations opérationnelles ou représentatives** afin de déduire des paramètres liés aux propriétés d'usage.

Les études de cyclage thermique sur assemblages collés ou sur composites se limitent le plus souvent à décrire l'évolution de propriétés fonctionnelles des assemblages (propriétés mécaniques ou propagation de fissures) face à un protocole particulier de cyclage thermique. Ces travaux impliquent fréquemment d'autres paramètres de vieillissement (majoritairement l'eau dans le cas de simulation d'environnements aéronautiques et les radiations pour les environnements spatiaux), rendant difficile l'interprétation des effets de chacun de ces paramètres. Par ailleurs, l'effet du vide est peu étudié : lorsque ce dernier n'est pas considéré comme atmosphère neutre, il est analysé par perte de masse consécutive au dégazage des matériaux. Une approche simplifiée est donc nécessaire au travers de **modèles de vieillissement** mettant en jeu un **nombre de paramètres variables limité**. Des modèles de **vieillissement physique** (effets de la relaxation structurale) et **statique isotherme** (effets de la température et du vide) sont élaborés et **comparés au modèle industriel de vieillissement dynamique** en cyclage thermique. Le suivi de l'évolution des propriétés des assemblages collés à différentes échelles doit conduire à une meilleure caractérisation des effets des paramètres des essais de simulation du vieillissement en cyclage thermique.

Ce manuscrit est ainsi structuré en quatre parties :

- La première est dédiée à l'**étude bibliographique**. Elle propose une description non exhaustive des systèmes polyépoxy par l'intermédiaire de leurs propriétés, de leurs éléments d'addition couramment employés dans la formulation d'adhésifs ainsi que de leur vieillissement.
- La deuxième partie présente les **matériaux et les techniques expérimentales** utilisés ainsi que les méthodologies d'étude du vieillissement physique, statique isotherme et dynamique en cyclage thermique.
- La troisième partie expose l'**analyse de l'adhésif après polymérisation**. La structure chimique, physique et la dynamique relaxationnelle de l'adhésif en configuration massive et assemblage collé sont notamment sondées au moyen de modèles phénoménologiques et analytiques.
- La quatrième partie est consacrée à l'**étude des effets des vieillissements** physique, statique isotherme et dynamique en cyclage thermique au regard de l'analyse de l'adhésif après polymérisation. La pertinence de ces modèles de vieillissement est discutée.

1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Adhésif polyépoxy

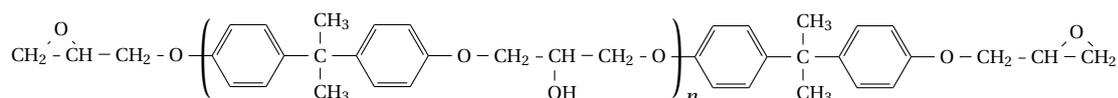
Les polyépoxy forment une grande famille de polymères thermodurcissables. Une large pluralité de formulations est aujourd'hui disponible selon les propriétés attendues. Cette polyvalence leur confère un large champ d'applications industrielles. Ils sont utilisés comme matériaux de structure (matrice de composites hautes performances), de revêtement (peintures) ou d'assemblage (adhésifs structuraux). De nombreuses études ont été menées sur ces polymères, notamment sur les liens entre structure (physique et chimique) et propriétés [2]. Cette première partie décrit la formulation d'adhésifs polyépoxy en rapport avec l'étude et présente leurs spécificités en termes de propriétés.

1.1.1 Formation d'un réseau tridimensionnel

La synthèse de réseaux tridimensionnels polyépoxy se fait par réaction entre un prépolymère époxyde et un durcisseur. Cette revue bibliographique [3] [4] [5] se focalise uniquement sur les réactifs couramment employés dans la formulation d'adhésifs et sur leurs propriétés à l'état massif.

1.1.1.1 Prépolymère époxyde

Un prépolymère époxy contient au moins deux fonctions réactives oxirane (aussi appelées époxyde), le plus souvent rencontrées aux extrémités de la chaîne. Le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) est le plus ancien et le plus fréquemment utilisé dans la formulation d'adhésif. Sa formule chimique est la suivante :



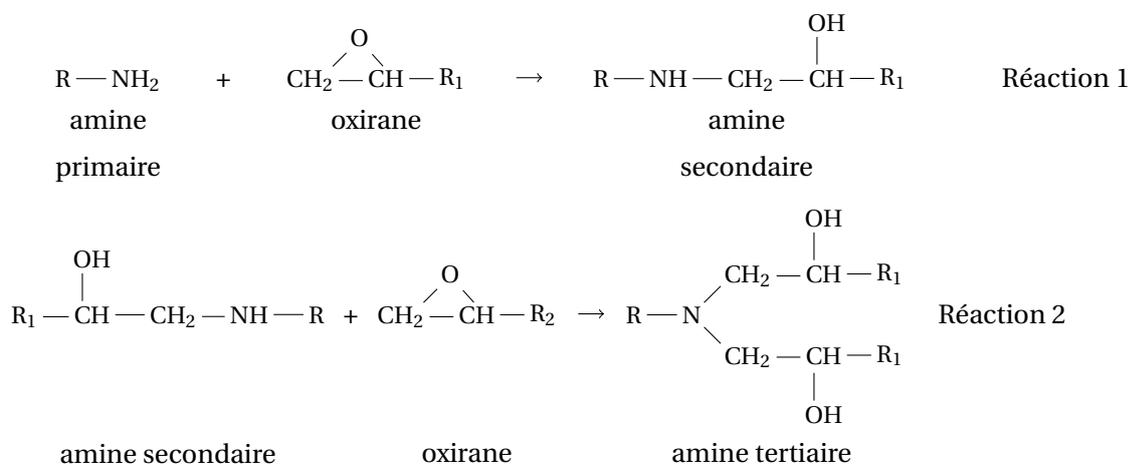
1.1.1.2 Durcisseur

Les prépolymères époxy peuvent réagir avec plusieurs types de groupes fonctionnels mais c'est la réaction avec les groupements amines qui est la plus utilisée. Les principaux durcisseurs peuvent être classés en trois familles : les polyamines aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques.

Les polyamines aliphatiques ont l'avantage de réagir à température ambiante mais de manière souvent incomplète et avec des cinétiques plus lentes. La séquence de chaîne aliphatique, par sa longueur, confère une plus grande souplesse au réseau final.

1.1.1.3 Polymérisation : mécanisme de polyaddition

Les groupements fonctionnels de la résine (oxirane) et du durcisseur (amine primaire) réagissent pour former une amine secondaire (réaction 1) [6]. Celle-ci réagit avec un groupement oxirane pour conduire à la formation d'une amine tertiaire et donc d'un nœud de réticulation (réaction 2). Chaque ouverture de cycle oxirane induit la présence d'un groupement hydroxyle (propriétés d'adhésion). Sous différentes conditions¹, une réaction d'homopolymérisation (éthérification entre groupements époxyde et hydroxyle) peut avoir lieu mais est souvent négligeable.



Ce processus entraîne le passage d'un liquide visqueux à un solide vitreux en deux

1. Excès de fonctions époxyde, basicité importante de l'amine, emploi d'accélérateur, température de polymérisation élevée.

étapes : gélification et vitrification. La polymérisation par étapes entre les différents monomères conduit, au point de gel, à la formation irréversible d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel imparfait mais insoluble et infusible. Les réactions de polymérisation entraînent une augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) du réseau en formation jusqu'à ce qu'elle devienne supérieure à la température de polymérisation (vitrification). Cette condition peut être remplie indépendamment de la gélification et quel que soit le cycle de polymérisation : isotherme ou non-isotherme. La mobilité moléculaire du réseau diminue brusquement. Les vitesses de réaction sont aussi impactées : elles sont alors fortement ralenties car conditionnées par la diffusion des espèces n'ayant pas réagi dans le réseau.

1.1.1.4 Propriétés physiques

Un des avantages de l'utilisation des systèmes polyépoxy réside dans la modulation des propriétés finales grâce à la diversité des formulations. Leur transition vitreuse présente une grande disparité selon le système étudié. En termes de propriétés mécaniques, les polyépoxy font partie de la famille des matrices hautes performances avec une large gamme d'utilisation en température². Leur coefficient de dilatation thermique linéique (CTE : Coefficient of Thermal Expansion) est compris entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à l'état vitreux et leur conductivité thermique d'environ $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La ténacité est le principal point faible des réseaux polyépoxy réticulés. Ce sont des matériaux fragiles, peu flexibles, peu résistants aux chocs et à la propagation de fissure. La flexibilité peut être améliorée en ajustant la formulation et notamment les longueurs de chaînes de la résine ou du durcisseur. La stratégie est de diminuer la densité de réticulation et donc d'accroître la déformation du système réticulé [7]. La fragilité des systèmes polyépoxy peut être corrigée par l'introduction d'additifs (voir 1.1.2 page 9).

1.1.1.5 Mobilité moléculaire

L'effet de la température sur un matériau polymère entraîne une modification de la mobilité des segments de chaînes macromoléculaires. En sollicitation dynamique à fréquence constante, les propriétés physiques sont alors impactées. Une relaxation moléculaire a lieu lorsque la mobilité d'un type d'entités se fige (refroidissement) ou se libère (chauffe). Elle se caractérise par un temps de relaxation³ moyen τ .

2. Valeurs moyennes à 25°C communément admises comme référence : module d'Young entre 3 et 10 GPa, contrainte à la rupture en traction entre 70 et 80 GPa, allongement à la rupture entre 1 et 3 %.

3. La description de la dépendance en température des temps de relaxation sera abordée au chapitre 2.

Les polymères, de par leur complexité microstructurale, présentent une distribution des temps de relaxation. Elle est majoritairement due à la distribution des longueurs de chaînes et à la diversité d'interactions entre segments de chaînes (physiques ou chimiques).

Dans le cas des polyépoxy, ces relaxations sont communément nommées γ , β , ω et α dans l'ordre des températures croissantes⁴.

La relaxation γ est associée à la mobilité des groupements méthylène ($-CH_2-$) des séquences aliphatiques [8] [9]. Dans des systèmes à base de résine DGEBA, elle n'a lieu que lorsque la séquence aliphatique comprend au moins quatre unités méthylène [10] [11] [12]. Le mouvement de relaxation souvent évoqué est celui de vilebrequin ("crankshaft"). La température de cette transition est comprise entre -120 et -100 °C.

La relaxation β est liée à la mobilité des groupements hydroxyether [9] [13] [14]. La gamme de températures de cette relaxation peut varier entre -80 et -40 °C. Ce mode est caractérisé par une large distribution en température ce qui est sujet à controverse. Plusieurs études mettent en évidence une double composante à ce mode [8] [10] [11] [15] [16]. Certains auteurs avancent l'existence de plusieurs types de segments hydroxyether ayant des mobilités différentes. D'autres évoquent la contribution des groupes diphenylpropane [13] [17]. En travaillant sur la modification chimique des réseaux (ajout d'antiplastifiant ou modification de la densité de réticulation), des études [12] [18] [19] [20] [21] ont mis en évidence l'influence de la mobilité des nœuds de réticulation sur la partie haute température de ce mode (avec apparition d'une coopérativité⁵ des mouvements).

La relaxation ω n'est pas présente dans tous les systèmes polyépoxy [22]. Son origine moléculaire est mal définie. Certains auteurs la relie à la mobilité des hétérogénéités du réseau. Il peut s'agir de segments de chaînes n'ayant pas réagi ou ayant réticulé de façon incomplète [23] [24]. L'influence de l'humidité [25] [26] sur la forme et la température de ce mode de relaxation a permis à certains auteurs de l'associer aux zones de faible densité de réticulation dans lesquelles l'eau diffuse préférentiellement. Ce mode de relaxation a aussi été associé à la mobilité des noyaux aromatiques [27] ou des hydroxyethers dans des zones

4. La relaxation δ n'est pas traitée car elle a été peu étudiée du fait de sa manifestation à des températures comprises entre -200 et -270 °C.

5. La notion de coopérativité des mouvements moléculaires a été introduite pour décrire des mouvements se propageant sur plusieurs unités le long de la chaîne.

fortement réticulées [22].

La relaxation α est la manifestation dynamique (mécanique ou diélectrique) de la transition vitreuse. Elle correspond à la mobilité de segments de chaînes macromoléculaires de quelques nanomètres. La présence de longues séquences aliphatiques augmente la mobilité et diminue la température de cette relaxation. Les nœuds de réticulation (interactions chimiques) et les liaisons de type hydrogène ou van der Waals (interactions physiques) diminuent la mobilité de ces segments de chaînes et augmentent la température de cette transition [2] [28].

1.1.2 Éléments de formulation des adhésifs

En plus de la large modularité des propriétés inhérente à la diversité des systèmes résine-durcisseur, des éléments macromoléculaires sont ajoutés lors de la formulation. Ils sont le plus souvent utilisés pour fonctionnaliser le matériau ou baisser les coûts de production.

Ils servent à améliorer ou faciliter la mise en œuvre des adhésifs [29]. Des catalyseurs sont incorporés aux systèmes mettant en jeu des amines aliphatiques pour accélérer la réaction de réticulation. Les propriétés rhéologiques (viscosité, thixotropie) sont adaptées par l'introduction de diluants ou de charges inorganiques (particules ou fibres). Les charges inorganiques ralentissent les vitesses de réaction, augmentent le temps d'utilisation des mélanges et diminuent l'exothermie de la réaction.

Les systèmes polyépoxy présentent une faible ténacité (résistance à la propagation de fissure). Pour pallier cette faiblesse, des charges sont dispersées dans la matrice polyépoxy. Des nanoparticules inorganiques de silice (14% en volume) [30] permettent par exemple d'augmenter d'un facteur 2,5 l'énergie de fracture d'un polyépoxy (Tetraglycidylmethylenedianiline - TGMDA) réticulé par un durcisseur aminé (mélange de diéthanolamine et de diisopropylamine) et d'un facteur 4 celle d'un système DGEBA-polyoxypropylènediamine.

La voie privilégiée reste l'emploi de renforts élastomères et thermoplastiques capables de former des nodules dispersés dans la matrice polymère. L'obtention de cette phase dispersée à l'échelle microscopique est gouvernée par les phénomènes de miscibilité entre deux polymères.

1.1.2.1 Mélanges polymères

Deux approches co-existent pour l'obtention d'une phase élastomère dispersée dans une matrice continue :

- la phase élastomère est initialement miscible avec la résine ou le durcisseur. Dans ce cas, la dispersion sous forme de nodules se fait lors de la réaction de réticulation par séparation (ou ségrégation) de phases.
- la phase élastomère est initialement non miscible avec la résine ou le durcisseur et elle est dispersée sous forme nodulaire. Elle conserve sa structuration lors de la réaction de réticulation.

La miscibilité d'un mélange de polymères est convenablement décrite par la théorie de Flory-Huggins⁶ [31] [32]. La miscibilité d'un mélange est gouvernée par la variation de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T.\Delta S_m \quad (1.1)$$

avec ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température. La condition nécessaire mais non suffisante de miscibilité entre deux polymères est : $\Delta G_m < 0$.

Le terme d'origine entropique traduit le nombre de complexions accessibles (généralement faible, voire négligeable pour les mélanges macromoléculaires). Le terme enthalpique est associé aux interactions moléculaires (généralement répulsives entre deux monomères de nature différente). Les mélanges de polymères sont donc majoritairement immiscibles.

Une miscibilité est possible lorsque les interactions attractives entre les deux composés sont nombreuses : le terme enthalpique est alors négatif ou positif mais suffisamment faible pour être compensé par le terme entropique. C'est par exemple le cas des mélanges compatibles entre un polymère et un de ses copolymères dérivés.

Dans le cas des systèmes polyépoxy, lorsque la phase élastomère est initialement miscible avec la résine ou le durcisseur, la démixtion est due à l'augmentation de la masse moléculaire des chaînes polyépoxy lors de la réaction de réticulation. La contribution entropique diminue jusqu'à devenir trop faible pour rendre l'enthalpie libre de mélange

6. Les hypothèses principales sont que le volume du mélange soit constant et que les masses molaires des deux constituants soient proches.

négative.

1.1.2.2 Compatibilisation

Les élastomères utilisés peuvent être de différentes natures mais les plus employés sont les dérivés du polybutadiène. Ils sont associés à des monomères d'acrylonitrile, qui, par leur polarité, augmentent les affinités avec la matrice polyépoxy [33] [34]. Ces copolymères sont fonctionnalisés pour réagir et créer des liaisons covalentes avec la matrice par l'intermédiaire d'une fonction carboxyle (CTBN) [35], d'une fonction amine (ATBN) [36], d'une fonction époxyde (ETBN) [37] ou d'une fonction hydroxyle (HTBN) [38] en groupement terminal. Il faut toutefois éviter une trop grande miscibilité du mélange, la phase élastomère faisant alors office de plastifiant sans séparation de phase [34].

1.1.2.3 Mécanismes de renforts

Dans les polymères ductiles, la déformation engendrée par la sollicitation mécanique est gouvernée par des phénomènes de cavitation⁷ et de déformation plastique [39] [40]. Dans les systèmes polyépoxy réticulés la déformation plastique reste localisée. La dissipation d'énergie est donc restreinte. L'objectif de l'introduction d'une phase élastomère dans un matériau thermodurcissable est de prévenir l'apparition de fissures et limiter leur propagation en créant de la déformation plastique :

- Les phénomènes de cavitation peuvent avoir lieu soit à l'interface matrice - particule d'élastomère soit à l'intérieur de cette particule [35] [41] [42]. Lors de la cavitation, des fibrilles se créent et pontent la fissure. Leur formation et leur déformation plastique induisent une dissipation d'énergie.
- L'apparition de bandes de cisaillement est aussi évoquée [35] [43] [44] [45]. Le glissement des macromolécules les unes par rapport aux autres sans changement de volume macroscopique entraîne une dissipation de l'énergie mécanique. La présence des nodules de phase élastomère dispersés induit une répartition triaxiale de la contrainte en front de fissure initialement uniaxiale. Ceci favorise la formation et la multiplication de ces bandes de cisaillement.

1.1.2.4 Influence de la morphologie

La taille des domaines dispersés influence ces phénomènes. En dessous d'une taille critique (100 nm), les phénomènes de cavitation ne sont plus décelés [35] [41] [46]. Une mo-

7. Lorsqu'il existe un fort contraste de propriétés mécaniques et d'états de contraintes entre la phase élastomère et la matrice, la sollicitation macroscopique se traduit par le développement d'une dépression interne dans les particules ou à l'interface matrice - particule.

délisation de ces phénomènes montre qu'en réalité, la diminution de la taille des domaines induit une augmentation de la contrainte nécessaire à leur cavitation [47]. Ceci est confirmé par la présence de cavitation pour des particules de 100 nm de diamètre [48] ou 15 nm de diamètre [49]. Pour des diamètres supérieurs à 20 μm , les particules perdent leur fonction. Statistiquement, la probabilité d'interaction avec la zone de déformation plastique en front de fissure diminue et l'effet devient limité [46] [50].

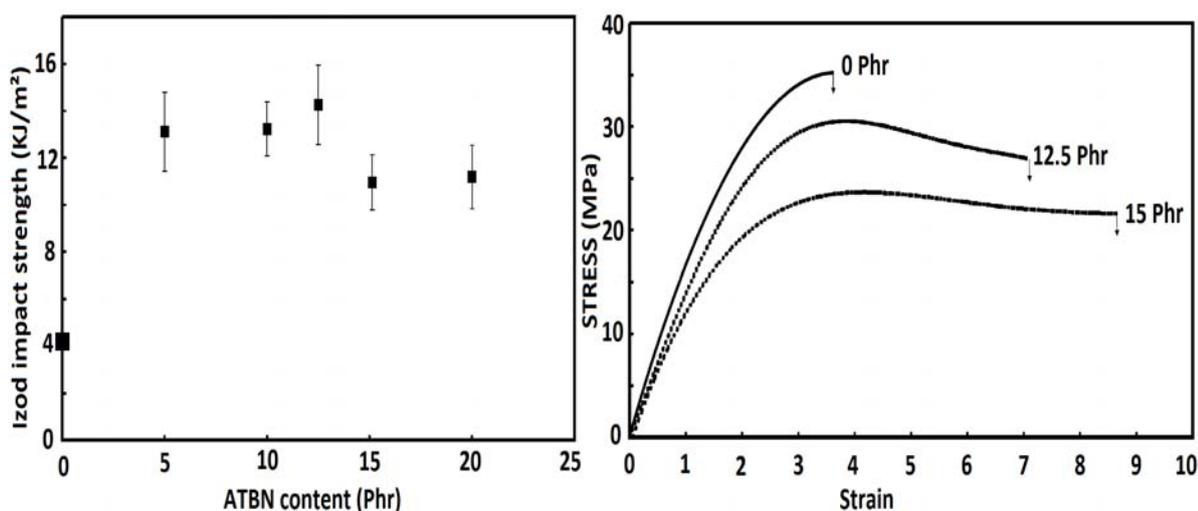


FIGURE 1.1 – Modification d'un système polyépoxy par introduction d'une phase ATBN, d'après [36].

L'effet de la fraction volumique est aussi largement étudié [35] [36] [38] [45] [51]. L'amélioration de la ténacité augmente avec la quantité de phase élastomère introduite. Certains systèmes présentent toutefois une fraction volumique pour laquelle l'amélioration est maximale [38] [51]. De trop faibles concentrations limitent la probabilité d'interaction entre la phase élastomère et la fissure. De trop fortes concentrations limitent la quantité de matrice polyépoxy capable de déformation plastique. La teneur optimale en phase élastomère est généralement comprise entre 5 et 20 % en masse.

L'introduction d'une phase élastomère implique une diminution de la vitesse de réticulation, de la température de transition vitreuse du réseau polyépoxy, du module élastique et de la contrainte à la rupture. L'introduction de 20 phr⁸ en masse d'ATBN (voir figure 1.1) dans un système DGEBA - polyaminoimidazoline triple sa résistance à l'impact (Izod⁹) mais diminue de 20% son module élastique et de 6 °C sa température de transition vitreuse [36].

8. phr : Parts per Hundred Resin ou nombre de parties pour cent parties de résine

9. Essai de choc par mouton pendule sur une éprouvette entaillée fixée à une de ses extrémités

1.1.2.5 Particules préformées initialement immiscibles

Le processus de séparation de phases d'un élastomère liquide dépend du système et du procédé de réticulation. Il est rare de pouvoir prédire et maîtriser la morphologie et la fraction volumique de la phase dispersée. Or, ces paramètres influencent son efficacité. L'ajout de particules de morphologie prédéfinie initialement immiscibles dans les constituants de base du système est une alternative [52] [53] [54].

Ces particules sont le plus souvent constituées d'un cœur immiscible et d'une écorce compatible avec la résine époxyde (le plus souvent du PMMA). Il est ainsi possible de faire varier la taille des nodules, la densité de réticulation de l'élastomère, les propriétés de l'interface entre le réseau polyépoxy et le nodule dispersé. Ces paramètres influencent les phénomènes de cavitation à l'intérieur de la particule [55]. Il est ainsi possible d'augmenter l'énergie de fracture de 77 J/m² pour un système non modifié à 840 J/m² pour le même système contenant 15 % en masse de particules de 100 nm de diamètre. La T_g est inchangée alors que le module d'Young et la contrainte à la rupture en traction diminuent d'environ 20% [56].

1.1.3 Assemblage par collage à base d'adhésif

Un adhésif polymère est utilisé pour assembler deux surfaces de natures diverses. Dans le cadre de cette étude, les substrats sont métalliques ce qui peut engendrer un comportement spécifique de l'adhésif à l'interface.

1.1.3.1 Interactions substrat - adhésif

De nombreuses théories ont été établies et coexistent pour expliquer l'adhésion entre un adhésif et un substrat [57]. L'idée d'un ancrage mécanique, mettant en jeu la pénétration de l'adhésif dans les porosités (rugosité) de surface, est la plus ancienne. D'autres théories expliquent l'adhésion par la formation de liaisons de différentes natures : chimiques (liaisons covalentes) ou physiques (liaisons hydrogène, van der Waals ou électrostatiques). Enfin, les théories de diffusion ou d'interpénétration ne s'appliquent que dans le cas d'une nature chimique proche entre adhésif et substrat. Aucune de ces théories n'explique à elle seule l'adhésion mais elles sont complémentaires.

Des traitements de surface peuvent être appliqués pour favoriser les interactions entre adhésif et substrat. Un simple nettoyage (dégraissage) permet de supprimer les contaminants néfastes à l'adhésion. Une abrasion (mécanique ou chimique) ou un sablage peuvent éliminer la couche superficielle (oxyde métallique par exemple) ou augmenter la rugosité de la surface de contact. Un traitement de conversion¹⁰ ou un dépôt (primaire d'adhésion, plasma) modifient chimiquement la nature des interactions ou la polarité de la surface et augmentent la création d'interactions. L'efficacité d'un même traitement de surface est fortement dépendante du substrat (nuance d'alliage métallique) et du système époxy - amine [58].

La mise en contact d'un système époxy - amine avec une surface métallique puis sa réticulation entraînent la formation d'une couche d'adhésif spécifique à l'interface entre ces deux matériaux. Ses propriétés et sa composition diffèrent de celles de l'adhésif à l'état massif. L'épaisseur de cette couche est comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres selon les systèmes et selon les propriétés considérées. Des modifications des valeurs de température de transition vitreuse [59] [60], du degré de réticulation [59] [60] [61] [62] et des propriétés mécaniques [59] [60] [61] [63] [62] dans cette couche ont été mis en évidence. Ces propriétés spécifiques sont souvent impliquées dans la tenue mécanique et la durabilité des assemblages collés [62] [63] [64].

Dans le cas de systèmes polyépoxy (DGEBA-diamines) - surface aluminium, certains auteurs évoquent des effets de ségrégations morphologiques [61] ou des variations de compositions [65] au niveau de l'interface. Elles engendrent la création d'hétérogénéités dans le réseau. D'autre part, de nombreux travaux portent sur la dissolution de la couche d'oxyde par les composés aminés du durcisseur [59] [60] [66]. Les terminaisons amines interagissent avec un cation aluminium (mécanisme de Lewis), un groupe hydroxyle en surface de l'aluminium (mécanisme de Brønsted), ou avec un contaminant de surface carboné [67]. Les complexes formés migrent dans le prépolymère non réticulé et réagissent avec les fonctions époxyde pour former un réseau différent de celui "à cœur" du joint. Ces travaux restent toutefois contestés car ils ne prennent pas en compte l'influence d'une exposition prolongée des échantillons à l'humidité et à l'air ambiant [68].

10. Ces traitements consistent à modifier la surface d'un métal pour former un de ses composés dérivés.

1.1.3.2 Propriétés des assemblages collés

Différentes méthodes sont utilisées pour caractériser les performances mécaniques des assemblages collés (voir figure 1.2). Elles sont adaptées pour reproduire une sollicitation en service mais le plus souvent destructive. La rupture d'un assemblage collé peut avoir lieu de manière cohésive (dans l'adhésif) ou adhésive (à l'interface). Dans le cas de ruptures cohésives, ce sont les propriétés de l'adhésif qui conditionnent la tenue de l'assemblage alors que dans le cas d'une rupture adhésive ce sont celles de la liaison collée.

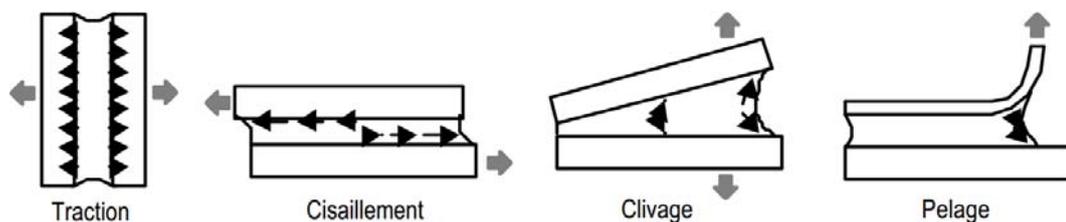


FIGURE 1.2 – Tests mécaniques d'assemblages collés [69].

Il existe des tests de traction de joint bout à bout adaptés aux adhésifs non structuraux en couche épaisse. Les tests de cisaillement de joint à recouvrement sont largement employés pour déterminer la contrainte à la rupture des adhésifs structuraux car ils sont représentatifs des contraintes en service. Ces essais suscitent cependant de nombreuses questions sur l'influence des paramètres géométriques, des propriétés mécaniques des substrats et de la distribution des contraintes dans le joint. L'influence des contraintes normales est non négligeable et les contraintes (normales ou tangentielles) sont plus élevées en périphérie du joint [70] [71]. Le test de clivage est un test de rupture avec propagation de fissure qui permet de quantifier les énergies de rupture. Les tests de pelage sont appliqués lorsqu'au moins l'un des substrats est souple ou de faible épaisseur.

Certains auteurs ont travaillé sur la différence de comportement macroscopique mécanique d'un adhésif selon qu'il est en configuration "massive" ou en configuration "assemblage collé". Nombre d'entre eux ont conclu à une bonne corrélation des propriétés mécaniques entre les deux [72] [73] [74] [75] [76]. D'autres auteurs [77] [78] [79] détectent certaines différences, notamment une rigidification pour des épaisseurs de joints plus faibles. Ils concluent que ces différences sont dues au matériau et plus particulièrement à la présence d'une interface ayant des propriétés spécifiques. Certains incriminent au contraire les mesures expérimentales qui seraient faussées par une incertitude trop grande sur la mesure des épaisseurs et des déformations ainsi qu'un état de contrainte complexe et mal défini dans le cas d'échantillons de faible épaisseur.

1.2 Vieillessement thermique des assemblages collés

Après fabrication, test et lancement, les assemblages collés sont susceptibles de voir leurs propriétés évoluer sous l'effet du vieillissement. Le vieillissement peut être chimique ou physique : il dépend de l'environnement et des conditions d'utilisation de l'assemblage. L'environnement spatial implique plusieurs sources de vieillissement. Les principales sont :

- le niveau de vide secondaire atteint après dépressurisation en orbite ($P < 10^{-5}$ mbar) ;
- les variations de température dues aux passages successifs du satellite face au soleil puis en zone d'éclipse ainsi qu'au fonctionnement des équipements à l'intérieur du satellite ;
- les radiations de type rayonnement ultraviolet, X ou γ et particules chargées (électrons, protons et ions lourds¹¹) ;
- l'oxygène atomique en orbite basse ;
- les impacts avec des débris ou des micrométéorites.

Dans cette étude, nous nous concentrons uniquement sur les effets du cyclage thermique sous vide.

1.2.1 Vieillessement thermique de l'adhésif

Les assemblages collés à usage spatial sont soumis à des variations de température sous vide. Elles impliquent régulièrement une sollicitation des adhésifs de part et d'autre de leur température de transition vitreuse. Ces températures peuvent engendrer des phénomènes de vieillissement physique et chimique de l'adhésif dans l'assemblage collé.

1.2.1.1 Vieillessement physique

Approche phénoménologique

La structure physique d'un réseau polyépoxy est amorphe. Elle est bloquée par la présence de nœuds de réticulation qui diminue la possibilité de réarrangements. Elle contient donc une quantité de volume libre susceptible d'évoluer sous certaines conditions. Lorsqu'un polymère est refroidi depuis des températures élevées, son volume spécifique décroît en suivant la droite d'équilibre du verre (voir figure 1.3). Les différents états d'équilibre thermodynamiques successifs, qui ne dépendent que de T et de P, sont atteints par l'intermédiaire de réarrangements moléculaires.

11. Les ions lourds ($Z > 2$) sont produits lors de l'explosion des supernovae.

1.2. Vieillissement thermique des assemblages collés

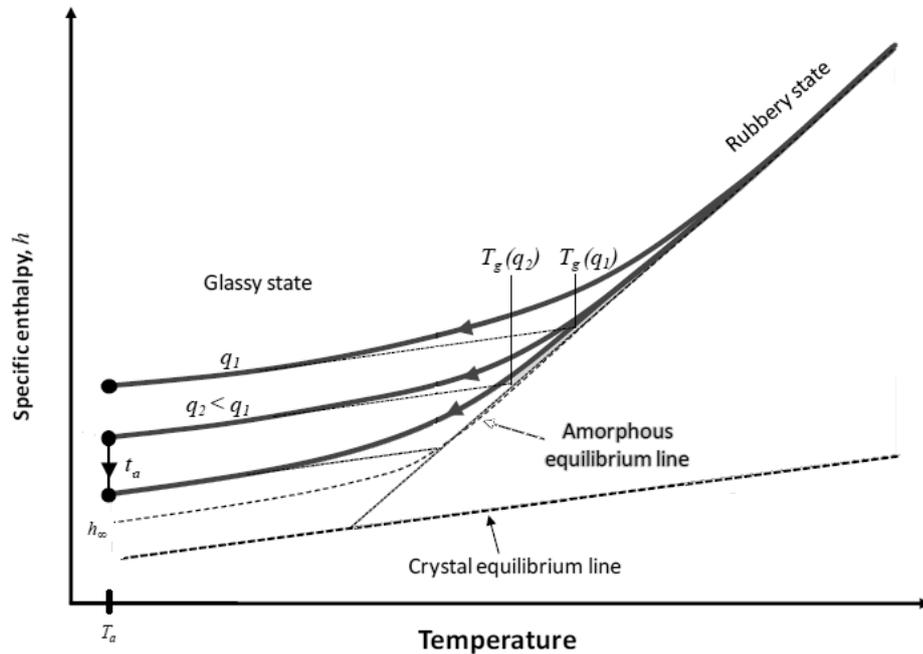


FIGURE 1.3 – Enthalpie lors du refroidissement d'un polymère (d'après [80]).

Lorsque la vitesse de ces réarrangements devient du même ordre de grandeur que la vitesse de refroidissement, le système présente une transition vers l'état vitreux (T_g). La cinétique des mouvements de chaînes devient trop lente et le système s'écarte de son état d'équilibre de façon non linéaire (voir figure 1.3). Il acquiert des propriétés spécifiques (volume, enthalpie,...) par rapport à l'état d'équilibre théorique (droite d'équilibre du cristal). Une vitesse de refroidissement lente permet au système de conserver son équilibre à des températures plus basses. À l'état vitreux, pour une température donnée, l'enthalpie est plus faible pour une vitesse de refroidissement lente (q_1) que celle obtenue après un refroidissement rapide (q_2).

Le passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux entraîne une diminution (sous la forme d'une sigmoïde) de la capacité calorifique (C_p) et de la dilatation volumique (α). Lorsque le refroidissement se poursuit, l'enthalpie du système diminue avec une cinétique plus lente, selon une droite correspondant à l'équilibre du solide.

L'état vitreux est hors équilibre : il est dépendant du temps, et susceptible d'évoluer progressivement vers un nouvel équilibre structural (h_∞ sur la figure 1.4). Cette évolution, appelée relaxation structurale, est donc fonction de la pression, de la température (T_a) et du temps (t_a). Pour une durée (t_a) de recuit isotherme constante, l'évolution sera d'autant plus rapide que la température (T_a) est proche de T_g . Cette évolution structurale est à l'origine

du vieillissement physique.

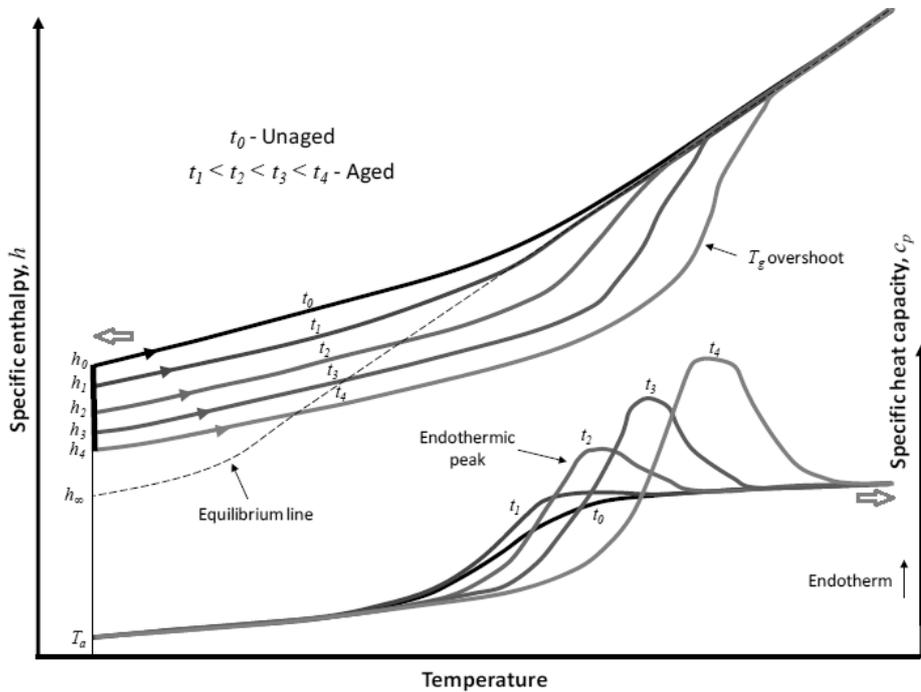


FIGURE 1.4 – Enthalpie et capacité calorifique d'un système vitreux enregistrées en chauffe en fonction du temps de recuit sous T_g (d'après [80]).

Lorsque le polymère vieilli est réchauffé, à l'approche de sa transition vitreuse, la mobilité (ou l'énergie) est trop faible pour suivre la courbe d'équilibre. Le passage à l'état caoutchoutique est donc retardé en température (augmentation de T_g pour un polymère vieilli). Lorsque cela devient possible, l'enthalpie du système regagne la courbe d'équilibre avec une pente d'autant plus importante que la relaxation structurale est avancée. Le vieillissement physique se manifeste lors de la chauffe par la présence d'un pic endothermique superposé au saut de C_p caractéristique du passage de la transition vitreuse (voir figure 1.4). Lorsque le système est porté au-delà de sa température de transition vitreuse, un effacement de ces phénomènes de vieillissement (ou rajeunissement) est possible. Il est communément admis que les températures à atteindre doivent être supérieures à $T_g + 50$ °C pour rajeunir totalement les systèmes polyépoxy [81]. Un rajeunissement par déformation mécanique est aussi évoqué [82] mais reste sujet à controverses [83].

Le vieillissement physique isotherme sub- T_g se traduit aussi par une modification de la mobilité moléculaire et du volume libre du polymère. Les propriétés pilotées par ces deux paramètres s'en trouvent donc affectées. Le comportement mécanique des systèmes polyépoxy est notamment modifié par un vieillissement physique. Un système DGEBA - DAO

1.2. Vieillissement thermique des assemblages collés

(diamine aliphatique) voit notamment sa limite d'élasticité en traction augmenter de 20 % après un stockage 12 °C en dessous de sa T_g pendant 3 jours (voir figure 1.5). En statique, l'effet sur le module d'élasticité est par contre limité. En dynamique, des études ont mis en évidence une augmentation du module sous-vitreux après une semaine de vieillissement pour deux systèmes différents (DGEBA - 1,3 - bisaminométhylcyclohexane (1,3-BAC)) [84] et (tetraglycidyl - 4,4 - diaminodiphénylméthane (TGDDM) - novolac glycidyl ether resin (EPN) - 4,4 - diaminodiphénylsulfone (DDS)) [85]. Dans ce dernier exemple, le mode basse température β n'est plus observé pour les vieillissements les plus marqués. Cette évolution est interprétée par une diminution de la mobilité du réseau, empêchant cette relaxation mécanique.

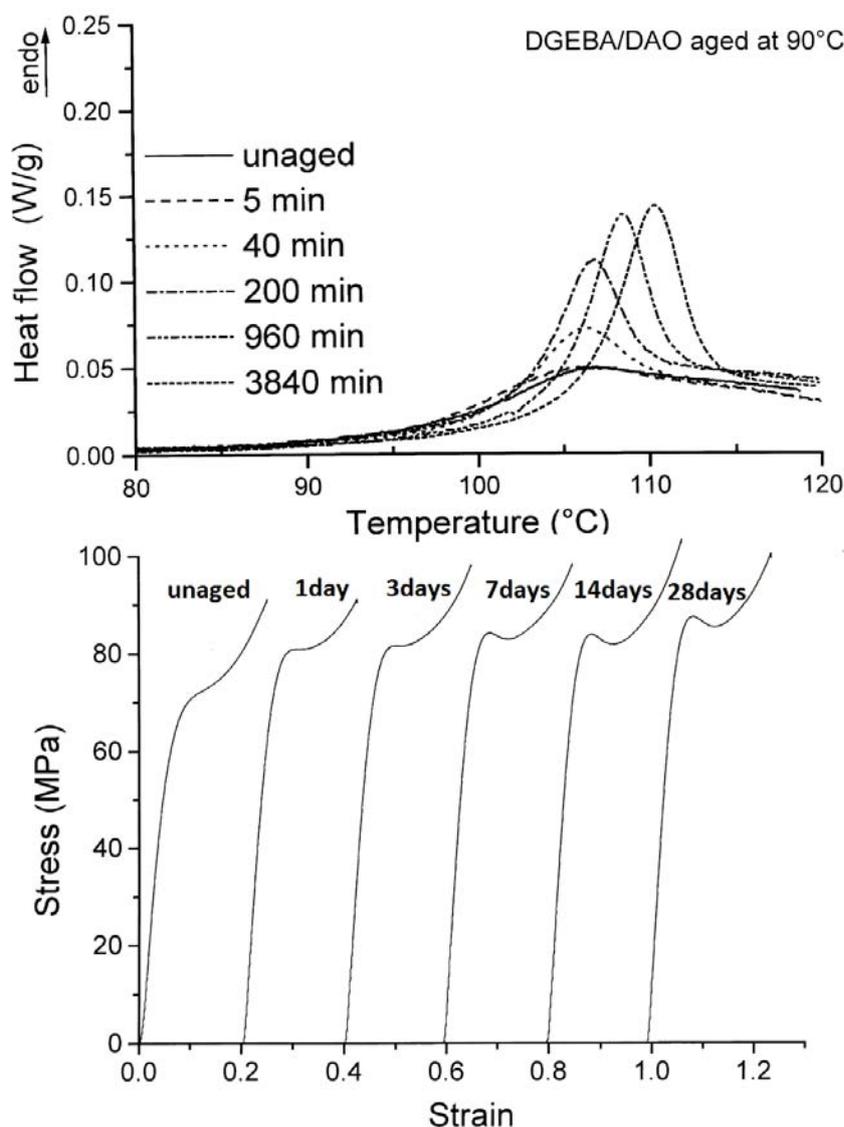


FIGURE 1.5 – Effets du vieillissement physique sur un système polyépoxy DGEBA - DAO en fonction du temps de recuit sous T_g , d'après [86].

Description analytique

Cette relaxation ne suit pas une simple équation cinétique dans laquelle le temps de relaxation (τ) ne dépendrait que de la température. Tool [87] le premier a proposé que ce temps de relaxation dépende aussi de la structure du verre qu'il caractérisa par la température fictive (T_f). Plus tard, Kovacs [88] a illustré cette double dépendance en démontrant la "non-linéarité" de la relaxation. Il a aussi démontré qu'il existe une distribution de temps de relaxation ("non-exponentialité") en mettant en évidence un effet mémoire du verre envers son histoire thermique.

Des modèles ont été mis en place pour décrire la relaxation structurale. Les modèles KAHR (Kovacs, Aklonis, Hutchinson, Ramos), TNM (Tool-Narayanaswamy-Moynihan) et Adams-Gibbs modifié décrivent correctement les phénomènes en prenant en compte les spécificités de cette relaxation. Dans le cadre de cette étude, seul le modèle TNM est utilisé et présenté car il introduit une mesure directe du vieillissement physique par l'évolution de la température fictive T_f . Cette température fictive décrit la structure du verre et peut se déterminer à partir d'expériences d'Analyse Calorimétrique Diatherme.

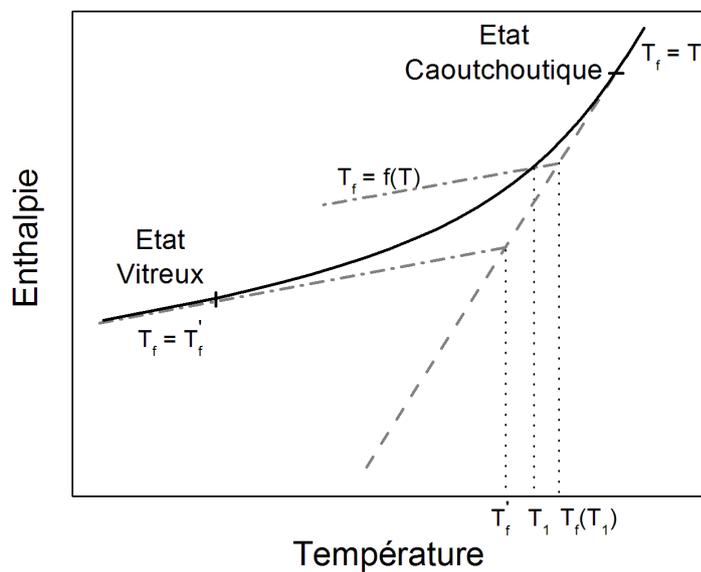


FIGURE 1.6 – Définition de la température fictive T_f .

La température fictive peut être définie comme la température pour laquelle le système vitreux serait à l'équilibre (voir figure 1.6). L'hypothèse associée est que la structure du verre hors équilibre est similaire à celle du système à l'équilibre à la température T_f . Dans le domaine caoutchoutique T_f est égale à la température du système. À l'état vitreux, lorsque la température est très inférieure à T_g , T_f prend une valeur limite constante notée T_f' . La

1.2. Vieillissement thermique des assemblages collés

détermination expérimentale de T_f est issue de la définition :

$$\int_{T_f}^{T_0} (C_{p,r} - C_{p,g}) dT' = \int_T^{T_0} (C_p - C_{p,g}) dT' \quad (1.2)$$

avec C_p la capacité calorifique mesurée, $C_{p,r}$ et $C_{p,g}$ les capacités calorifiques respectivement à l'état caoutchoutique et vitreux, T_0 une température de référence au-delà de T_g pour laquelle le système est en équilibre.

Le temps de relaxation s'écrit alors :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{x\Delta h^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f}\right) \quad (1.3)$$

avec τ_0 le facteur pré-exponentiel, x le paramètre de non linéarité compris entre 0 et 1, R la constante des gaz parfaits et Δh^* l'énergie d'activation du processus de relaxation.

Cette expression sépare la contribution thermique (T) de la contribution structurale (T_f) par l'intermédiaire du paramètre de non-linéarité. La non-exponentialité est décrite en introduisant une fonction réponse en exponentielle étirée ou fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW). Ce formalisme a été testé sur des systèmes polyépoxy et permet de décrire correctement leur réponse (en termes de température fictive) à différentes histoires thermiques [89] [90].

1.2.1.2 Vieillissement chimique

Lors du vieillissement thermique, plusieurs phénomènes peuvent engendrer des évolutions de propriétés par vieillissement de l'adhésif : les coupures de chaînes et la réticulation. Des mécanismes de vieillissement chimique ont été proposés pour différents systèmes polyépoxy. Ils incluent des ruptures de chaînes (sous l'effet de la température et de la réaction avec l'oxygène de l'atmosphère) suivies d'un dégagement d'espèces volatiles qui diffusent hors du polymère [91] [92] [93] [94] [95] et d'une coloration [96] [97].

La perte de propriétés mécaniques a été mise en évidence par analyse mécanique dynamique, essais de traction et d'impact après un stockage isotherme à 156 °C au-delà de T_g (dans cet exemple, $T_g = 138$ °C) [98] [99]. Elle s'accompagne d'une diminution de l'intensité du mode de relaxation mécanique β . Une perte de masse croissante avec le vieillissement est aussi notée. De plus, la température de transition vitreuse augmente fortement durant

les premières heures de vieillissement puis diminue avec l'augmentation des durées de vieillissement [98] [100]. Cela pourrait être attribué à une étape (cinétiquement lente) d'augmentation de la densité de réticulation ¹². Ensuite, la dégradation par oxydation dans des zones proches des nœuds de réticulation peut être associée à la diminution de la valeur de T_g .

Les systèmes présentés dans ces études sont majoritairement issus d'une réaction avec une amine aromatique, qui augmente leur tenue en température. Ils sont utilisés dans des applications "haute température" et testés dans des gammes de températures avoisinant leur limite d'utilisation, c'est à dire proche de leur dégradation thermique [91] [92] [93] [94] [95]. Des mécanismes de dégradation similaires (scissions de chaînes principales et des nœuds de réticulation) ont aussi été identifiés en présence d'oxygène à des températures plus basses (100 °C), mais bien au-delà de la T_g d'un système DGEBA - Poly(oxypropylène) diamine ($T_g = -50$ °C) [96] [97].

L'oxygène est un facteur de vieillissement qui entraîne des scissions de chaînes [102]. Sa présence dans l'atmosphère de vieillissement accélère ou aggrave les phénomènes de vieillissement (perte de masse, micro fissuration des composites) [91] [92] [93] [103].

1.2.2 Influence du vide

Le vide spatial est un paramètre spécifique de l'environnement spatial. Il se caractérise par une faible pression partielle en molécules : l'absence d'oxygène empêche les phénomènes de vieillissement des polymères par oxydation.

Le vide affecte fortement les phénomènes de transfert de chaleur puisque les effets convectifs sont supprimés. Seuls subsistent les modes d'échange par rayonnement et conduction. Les niveaux de température et les vitesses de variations de température sont donc modifiés : ils sont dépendants de la position dans la structure du satellite.

Les matériaux polymères peuvent contenir des espèces de faible masse molaire dans leur formulation. C'est notamment le cas de certains additifs (plastifiants, diluants, voir 1.1.2 page 9) ou d'espèces non liées dans le cas de réticulations incomplètes [104]. Le vide est susceptible de provoquer l'évaporation de ces composés. La perte de ces constituants est responsable du dégazage de ces matériaux et peut entraîner une modification de leurs

12. Dans de nombreux systèmes commerciaux, les réactions de réticulation sont incomplètes et sont thermiquement activées lors du vieillissement en température [101]

1.2. Vieillissement thermique des assemblages collés

propriétés. Le vide est donc régulièrement pris en compte dans les essais de simulation du vieillissement en environnement spatial au même titre que les radiations, les particules chargées, l'oxygène atomique ou la température [101] [105]. Il ne fait par contre que très rarement l'objet d'étude spécifique pour comprendre son influence sur les propriétés, et il est comparé avec une atmosphère oxydante en tant qu'atmosphère "neutre".

En orbite, les composés dégazés peuvent se condenser sur des surfaces froides. Les instruments optiques et les cellules solaires peuvent ainsi perdre une partie de leur fonction (observation, positionnement, générateur de puissance, ...) [106]. Les cellules solaires perdent aussi de leur efficacité. Cette problématique de contamination [107] est prise en compte grâce à des spécifications en termes de dégazage sous vide. Une norme [108] de l'European Cooperation on Space Standardization définit un protocole d'essais (voir figure 1.7) pour déterminer la masse totale dégazée TML (Total Mass Loss) et impose les spécifications suivantes pour des masses de matériau testées inférieures à 10 g :

- une masse totale dégazée exceptée l'eau RML (Recovered Mass Loss) inférieure à 1% ;
- une masse volatile recondensable CVCM (Collected Volatile Condensable Material) inférieure à 0,1%.

Après une étape de conditionnement, le test consiste à mesurer la masse d'un matériau à l'aide d'une microbalance à quartz placée dans une étuve à 125 °C sous vide secondaire ($P < 10^{-5} \text{ mbar}$) pendant 24h. Une plaque métallique maintenue à température ambiante permet de collecter les espèces condensables. Une étape de conditionnement après le test permet de calculer la reprise en masse de l'échantillon due à l'humidité de l'air ambiant WVR (Water Vapour Regained). La soustraction de cette dernière valeur à la masse totale dégazée permet d'obtenir RML, la masse totale dégazée exceptée l'eau.

1.2.3 Vieillissement en cyclage thermique

Le cyclage thermique consiste à soumettre un échantillon à des variations de température cycliques avec un temps de stabilisation aux extrêmes suffisant pour permettre un équilibre thermique dans le système. Les vitesses de montée ou de descente en température sont suffisamment faibles (de l'ordre de 1 à 10 °C/min) pour dissocier ce type de traitement du choc thermique.

Lorsqu'ils sont soumis à des cycles de température, les systèmes multi-matériaux subissent la dilatation différentielle entre les différents constituants. Dans le cas des composites (fibre - matrice) et des assemblages collés (substrat- adhésif) cela induit l'apparition

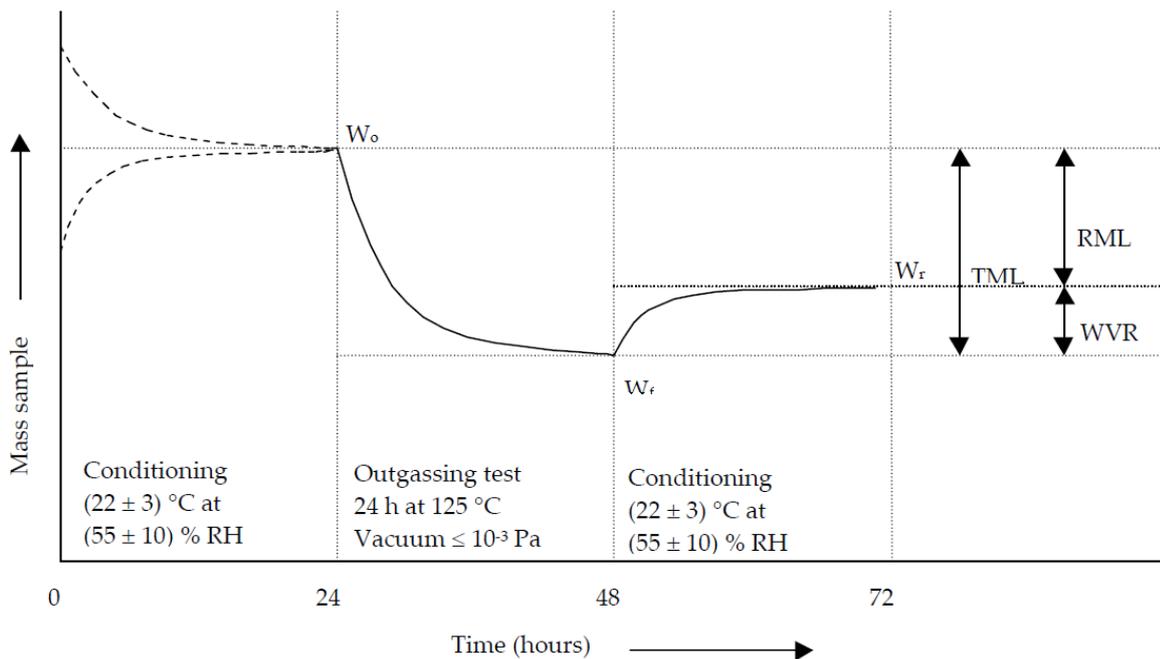


FIGURE 1.7 – Protocole de l'essai de dégazage des matériaux selon l'ECSS Q-ST-70-02C.

de contraintes thermomécaniques aux interfaces. Dans le cas des assemblages collés, elles peuvent engendrer une rupture adhésive. La modélisation du problème a permis d'étudier la dilatation de l'adhésif [109] et l'accumulation des contraintes thermomécaniques avec les cycles en température [110].

Les variations de température¹³ subies par un matériau utilisé dans un satellite sont difficilement généralisables car fortement dépendantes du type d'application (orbite à laquelle se trouve le satellite) et du positionnement dans le satellite (voir figure 1.8). Elles ont plusieurs causes dont les principales sont :

- le "fond diffus cosmologique" (ou "rayonnement fossile") qui se comporte comme un puits thermique¹⁴ à quelques Kelvin [111] ;
- le rayonnement solaire direct et réfléchi ;
- le fonctionnement des équipements à l'intérieur du satellite.

Il faut ajouter à ces causes les phases de tests auxquels sont systématiquement soumis les satellites ou leurs sous-ensembles afin de vérifier leur bon fonctionnement avant lancement. Les variations de température sont peu nombreuses mais se font sur une plus large

13. Le mode d'échange de chaleur principal dans le vide est le rayonnement (selon la loi de Stefan, la puissance rayonnée par un corps est proportionnelle à sa température à la puissance quatre). Des effets de conduction entre les différentes parties d'un satellite subsistent aussi .

14. Seule la présence de ce rayonnement rend la définition de la température possible malgré le vide.

1.2. Vieillesse thermique des assemblages collés

gamme qu'en service : des marges de sécurité thermique sont ajoutées pour prendre en compte l'imprécision du modèle et les exigences du client.

À l'intérieur du satellite ces variations sont amoindries car la présence d'équipements électroniques impose des températures stables autour du point de fonctionnement optimal. Lors de la conception d'un satellite, l'objectif est de minimiser au maximum les gradients de température. Pour cela, des matériaux thermiquement protecteurs sont utilisés. Les deux principaux outils pour stabiliser la température sont des protections passives (ex : couvertures MLI : Multi Layers Insulation, miroirs OSR (Optical Solar Relector)) et des contrôleurs actifs (ex : caloducs, réchauffeurs). Ces derniers permettent de créer des échanges thermiques entre les zones froides et les zones chaudes.

Orbite	Satellite télécommunications Orbite géostationnaire GEO	Satellite observation Orbite basse LEO
Altitude	36 000 km	500 - 850 km
Durée de vie	15 ans	5 ans
Fréquence de cyclage	1 par jour (100 jours par an ¹⁵)	16 par jour (tous les jours)
Nombre de cycles	1 500	> 27 000

FIGURE 1.8 – Caractéristiques "typiques" des cycles de température en fonction de l'orbite

Les assemblages collés étudiés dans le cadre de cette étude sont localisés dans des zones régulées en température (contrôle actif) et dans des zones sous protection passive. La gamme de températures de qualification de ces assemblages est donc large pour couvrir la totalité des applications. Elle s'étend entre -70 °C et +100 °C.

15. Selon l'orbite, le reste de l'année, le satellite reste face au soleil ou éclipsé en zone d'ombre et ne subit pas de variations de température.

2 MATÉRIAUX ET MÉTHODES

2.1 Adhésif polyépoxy et assemblages collés

2.1.1 Adhésif polyépoxy

L'adhésif considéré dans le cadre de cette étude est un adhésif bi-composant polyépoxy utilisé lors de l'intégration des satellites. Il permet de réaliser des collages directement sur satellites. Sa réticulation se fait donc à température ambiante. Les informations présentées dans cette section sont une compilation des informations contenues dans la fiche de données de sécurité, les données CAS (Chemical Abstracts Service), les brevets du fabricant ainsi que celles obtenues lors d'échanges avec le formulateur de cet adhésif.

2.1.1.1 Partie résine

- La partie B de cet adhésif est majoritairement constituée par la résine époxy. Il s'agit d'une résine DGEBA de masse molaire inférieure à $700\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Un diluant réactif est ajouté à hauteur ¹ de 10 à 30% afin d'ajuster la viscosité et de diminuer la tension de surface de l'adhésif. Il s'agit du 1-4-bis[(2,3-époxypropoxy)méthyl]-cyclohexane ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$) contenant deux fonctions oxiranes qui participent à la réaction de réticulation.
- Afin d'améliorer la ténacité du réseau final, un copolymère tribloc butadiène styrène méthacrylate de méthyle est incorporé (10-30%) sous forme de poudre de taille micro-nique. Les domaines de cette phase élastomère sont donc structurés avant réaction

1. Les pourcentages sont donnés en masse

de réticulation.

- La coloration de cette partie est due au noir de carbone (1-5%) et au dioxyde de titane (1-5%).
- Les bulles de verre (billes creuses) de diamètre moyen 30 μm (1 à 5 %) fonctionnalisées en surface permettent d'ajuster la stœchiométrie en volume du mélange. Le rapport stœchiométrique entre résine et durcisseur étant de 1 pour 2 en masse, l'utilisation en cartouche implique donc un ajustement en volume de ce rapport. Ces bulles de verre sont fragiles afin de ne pas influencer l'épaisseur du joint.
- Le produit de réaction du diméthylsiloxane et de la silice (1-5%) (aussi appelé silice pyrogénée) est un agent qui confère la thixotropie au mélange résine - durcisseur non réticulé.
- Le 3-((glycidoxypropyl)triméthoxysilane) est un promoteur d'adhésion ajouté à hauteur de 0,5 à 1,5 % pour réagir avec les oxydes métalliques.

2.1.1.2 Partie durcisseur

- La partie A contient le durcisseur qui est un mélange de quatre diamines de type aliphatique dont la principale contient 18 fonctions CH_2 entre deux fonctions diamine ($\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_2$). Ce mélange est directement formulé par le fabricant de l'adhésif.
- Cette partie contient d'autres composés comportant des fonctions amine tels que : la diamine aliphatique 3,3'-Oxybis(éthylèneoxy)bis(propylamine) (5-10%), la 2-Pipérazine-1-yléthylamine (0,1-1%) et le catalyseur 2,4,6-tris[(diméthylamino)méthyl]phénol (7-13%).
- Une phase élastomère de type ATBN (copolymère statistique butadiène-acrylonitrile à terminaison amine) est présente dans cette partie (10 à 30 %). Elle est initialement miscible et la séparation de phase a lieu lors de la réticulation.
- Comme dans la partie B, le produit de réaction du diméthylsiloxane et de la silice est ajouté (7-13%) comme agent thixotrope.
- Le dioxyde de titane colore cette partie (1-5%).

2.1.2 Substrats aluminium

Deux nuances d'aluminium sont utilisées pour la mise en œuvre des assemblages collés. Dans la majorité des cas, la nuance d'aluminium 2024 T351 est sélectionnée : elle est représentative des applications spatiales. Dans le cadre des essais d'analyse mécanique dynamique menés en configuration assemblage collé, les substrats en aluminium de faible épaisseur (100 μm) appartiennent à la série 1000.

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 puis à décaper manuellement avec du papier abrasif selon un protocole EADS Astrium. Un nettoyage est ensuite réalisé à l'acétone puis à l'isopropanol.

2.1.3 Polymérisation - État initial

La mise en œuvre de l'adhésif est faite à l'aide d'une cartouche pré-dosée contenant les deux parties A et B. Les deux parties sont extrudées dans une buse mélangeuse en proportions volumiques 2 :1 entre la partie résine et la partie durcisseur. Ce système garantit, en sortie de buse, l'obtention d'un mélange reproductible sans inclusion d'air.

La polymérisation se déroule dans des conditions environnementales identiques à celles des salles blanches d'intégration des satellites : $21 \pm 2^\circ\text{C}$, $50 \pm 5\% \text{HR}$. À cette température, selon le cycle préconisé par le formulateur, elle se déroule en 7 jours.

La polymérisation de cet adhésif a été étudiée grâce à une approche thermodynamique et mécanique dans une précédente étude [112]. Elle se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, les réactions époxyde - amine ont lieu librement. Une augmentation de la température de transition vitreuse, une diminution de l'enthalpie de réaction et une hausse des propriétés mécaniques sont observées. Lorsque la vitrification est atteinte, la mobilité des chaînes est ralentie. Les réactions sont donc limitées par la diffusion des espèces réactives au sein du réseau, ce qui se traduit par une augmentation plus lente de T_g et une stabilisation des propriétés mécaniques.

Après 7 jours de réticulation à température ambiante l'état initial est atteint, il sert d'**état de référence** ou d'**état initial** à l'étude du vieillissement.

2.2 Techniques d'analyse

Les différentes techniques d'analyse utilisées sont présentées dans cette partie. Les configurations d'essais ainsi que le nombre d'échantillons analysés sont indiqués en annexe A.1 page 142.

2.2.1 Essai de cisaillement à simple recouvrement

Les essais de cisaillement à simple recouvrement permettent de mesurer la force nécessaire à la rupture d'un assemblage collé (F_R). La contrainte apparente à la rupture (σ_R) est calculée en divisant cette force par la surface de collage (S).

$$\sigma_R = \frac{F_R}{S} \quad (2.1)$$

Les éprouvettes sont biseautées (voir figure 2.1) afin de minimiser les contraintes aux extrémités de la zone de recouvrement et les contraintes normales (voir 1.1.3.2 page 15).

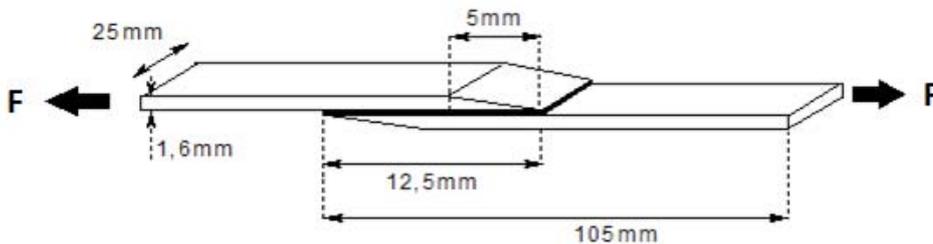


FIGURE 2.1 – Schéma des éprouvettes des essais de cisaillement simple recouvrement (les flèches F représentent le sens de l'application de l'effort de traction, échelles non respectées).

Les essais de cisaillement par traction sont réalisés à l'aide d'une machine de traction INSTRON 4505 équipée d'une cellule de mesure de 100 kN. La vitesse de déplacement est de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. L'épaisseur des joints collés est comprise entre 90 et 110 μm . La surface collée représente une surface de 312,5 mm^2 . Les faciès de rupture sont inspectés visuellement afin de déterminer la nature cohésive ou adhésive de la rupture.

2.2.2 Analyse mécanique dynamique

Le module mécanique complexe d'un polymère peut être déterminé par Analyse Mécanique Dynamique (AMD). En torsion, le module de cisaillement complexe est noté $G^*(\omega, T)$. L'échantillon est soumis à un déplacement angulaire (voir figure 2.2) qui engendre une

déformation sinusoïdale γ^* de pulsation ω représentée par :

$$\gamma^*(\omega, T) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.2)$$

Le couple induit par cette déformation est mesuré (voir figure 2.2). Il permet de calculer la contrainte induite σ de même pulsation mais déphasée d'un angle de perte δ :

$$\sigma^*(\omega, T) = \sigma_0 e^{i\omega t + \delta} \quad (2.3)$$

Le module de cisaillement complexe est défini par :

$$G^*(\omega, T) = \frac{\sigma^*(\omega, T)}{\gamma^*(\omega, T)} = G'(\omega, T) + iG''(\omega, T) \quad (2.4)$$

avec $G'(\omega)$ la partie réelle et $G''(\omega)$ la partie imaginaire du module mécanique complexe. G' est le module conservatif, G'' est le module dissipatif².

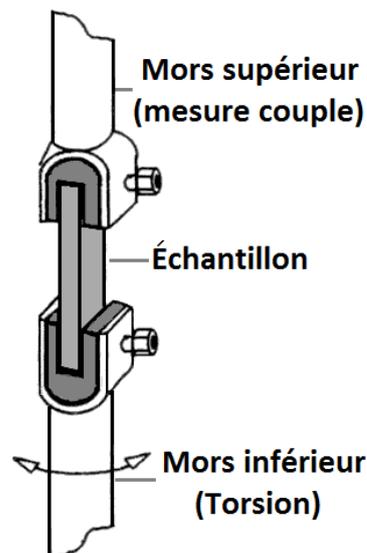


FIGURE 2.2 – Cellule de torsion rectangulaire par analyse mécanique dynamique.

L'analyseur utilisé est un rhéomètre à déformation imposée ARES de TA Instruments, utilisé en torsion rectangulaire.

Les mesures sont effectuées en chauffe ($+3 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) dans le domaine de linéarité³ des échantillons avec un sollicitation dynamique de pulsation $1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ et une déformation de 0,01 %.

2. Le rapport des deux modules définit l'angle de perte d'énergie mécanique : $\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$

3. Dans le domaine de linéarité, le couple mesuré est proportionnel à la déformation imposée.

Les échantillons sont de géométrie parallélépipédique. Leur largeur est fixée à 10 mm et leur longueur est d'environ 50 mm (soit une distance entre mors d'environ 30 mm). Deux configurations ont été mises en œuvre pour cette étude mécanique :

- des échantillons d'adhésif massif sont élaborés dans un moule en PTFE et leur épaisseur est de 1200 μm ;
- des assemblages collés sont préparés en déposant une couche d'adhésif entre deux clinquants d'aluminium de 100 μm d'épaisseur. Les épaisseurs d'adhésif testées sont de 600 μm , 260 μm et 100 μm .

2.2.3 Analyse calorimétrique diatherme active

La caractérisation de la structure physique de l'adhésif est effectuée par Analyse Calorimétrique Diatherme active (ACD). Elle se base sur la mesure du flux de chaleur échangé par le matériau étudié avec le four. Ce flux de chaleur est comparé à celui échangé entre une référence et un deuxième four. Les deux fours sont indépendants et le système permet de les maintenir à la même température par ajustement de la puissance d'entrée lors de la variation de température. Dans le cas d'une variation linéaire en fonction du temps q , la compensation de puissance W s'écrit :

$$W = \frac{dH}{dt} = q \cdot \frac{dH}{dT} = q \cdot m \cdot C_p \quad (2.5)$$

avec H l'enthalpie, m la masse de l'échantillon et C_p la capacité calorifique de l'échantillon.

Le calorimètre à compensation de puissance est un Pyris Diamond de Perkin Elmer. Les fours, sous atmosphère d'hélium gazeux, sont calibrés grâce aux enthalpies et températures de fusion de l'indium ($\Delta H_f = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$; $T_f = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$) et du mercure ($\Delta H_f = 11,29 \text{ J.g}^{-1}$; $T_f = -38,4 \text{ }^\circ\text{C}$). Les variations de températures sont linéaires et leur vitesse est de $\pm 20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ sauf indication contraire. La masse d'adhésif extrudé puis polymérisé dans les coupelles d'aluminium est comprise entre 5 et 20 mg. Les thermogrammes présentés dans le cadre de cette étude reportent la variation de $\frac{dH}{dT}$ en chauffe en fonction de la température de l'échantillon. Les températures de transition vitreuse sont mesurées à mi-hauteur du saut de flux de chaleur correspondant.

2.2.4 Analyses diélectriques

2.2.4.1 Polarisation électrique

Lorsqu'un diélectrique est soumis à un champ électrique \vec{E} , celui-ci induit une polarisation \vec{P} :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon - 1) \cdot \vec{E} \quad (2.6)$$

avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide et ε la permittivité du milieu.

Cette polarisation macroscopique est la résultante de l'orientation suivant le champ local des moments dipolaires ou induits. Les différentes contributions à la polarisation peuvent être électroniques, ioniques, dipolaires ou interfaciales dans l'ordre de leurs temps d'observation caractéristiques croissants. Le domaine d'analyse des techniques diélectriques correspond à l'étude des phénomènes de polarisation dipolaire, et interfaciale (temps caractéristiques de l'ordre de 10^{-9} - 10^5 s).

La contribution dipolaire est liée à la présence de moments dipolaires permanents qui sont susceptibles de s'orienter sous l'effet du champ électrique. Les mouvements des différents dipôles ayant des temps d'établissement propres, la réponse du système en termes de polarisation est retardée. Le retour à l'équilibre induit donc des phénomènes de relaxation pouvant être résolus par leur cinétique. Elle est fonction de la fréquence et de la température de sollicitation, de la nature du dipôle ainsi que de son environnement. L'étude de la polarisation dipolaire peut se faire en statique ou en dynamique et, dans le cas des polymères notamment, permet un suivi de la dynamique des chaînes.

2.2.4.2 Spectroscopie diélectrique dynamique

La Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD) [113] permet une analyse diélectrique isotherme à champ électrique variable E^* . Ce champ induit une polarisation P^* de l'échantillon de même pulsation mais déphasée par la présence du diélectrique.

En pratique, l'échantillon diélectrique est placé entre deux électrodes aux bornes desquelles une tension sinusoïdale de pulsation ω est imposée. Les courants induits en phase et en quadrature de phase permettent de déduire l'impédance complexe $Z^*(\omega)$ du circuit équivalent (voir figure 2.3). Le paramètre intrinsèque qui met en évidence les phénomènes

de relaxation diélectrique est la permittivité diélectrique complexe $\varepsilon^*(\omega)$ définie par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (2.7)$$

avec C_0 la capacité d'un condensateur plan dont le diélectrique serait du vide. La permittivité diélectrique complexe est constituée d'une partie réelle ε' dite conservatrice et d'une partie imaginaire ε'' dite dissipative telles que :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.8)$$

Les permittivités diélectriques sont déterminées à l'aide de l'analyseur d'impédance Solartron SI1260 couplé à un spectromètre Novocontrol BDS 4000 [114]. La gamme de fréquences de mesure est comprise entre 10^{-1} Hz et 10^6 Hz. Les mesures sont effectuées en isotherme entre -150 °C et 150 °C par pas de 5 °C. Les échantillons sont des assemblages collés aluminium - adhésif polyépoxy d'épaisseur comprise entre 180 et 250 μm et de géométrie circulaire de diamètre 35 mm (voir figure 2.3).

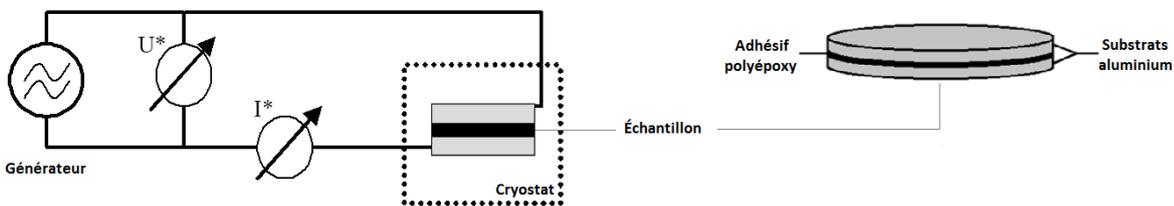


FIGURE 2.3 – Principe de mesure de spectroscopie diélectrique dynamique et géométrie de l'échantillon.

Analyse des processus de relaxation

Les processus de relaxation dans les polymères ne possèdent pas un temps de relaxation unique comme décrit par le modèle de Debye. Différentes approches existent pour rendre compte de la complexité du phénomène [114]. En SDD, l'équation paramétrique d'Havriliak-Negami [115] décrit la largeur et l'asymétrie de la relaxation :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \quad (2.9)$$

avec ε_∞ et ε_s les permittivités relatives à fréquence infinie et à fréquence nulle (statique), τ_{HN} le temps de relaxation moyen d'Havriliak-Negami, α_{HN} et β_{HN} les paramètres de largeur et d'asymétrie du pic compris⁴ entre 1 et 0.

4. le modèle de Debye se retrouve pour $\alpha_{HN} = \beta_{HN} = 1$.

À basse fréquence et haute température, la mobilité des porteurs de charges libres induit l'apparition d'un front de conductivité. Le formalisme du module diélectrique permet de s'affranchir de ce front lors de l'analyse des phénomènes relaxationnels⁵ :

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = M_\infty - \frac{M_\infty - M_0}{1 + i\omega\tau} \quad (2.10)$$

Une bonne équivalence a été démontrée entre les temps de relaxation extraits en module et en permittivité pour le mode principal α de cet adhésif [112].

L'équation d'Havriliak-Negami devient :

$$M^*(\omega) = M_\infty - \frac{M_\infty - M_0}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \quad (2.11)$$

2.2.4.3 Courants thermostimulés

Initialement mise au point pour l'étude de systèmes inorganiques cristallins [116], la technique des courants thermostimulés a ensuite été adaptée à l'étude des polymères [117] [118]. L'appareil utilisé est un TSC II Setaram.

L'application d'un champ électrique statique entraîne l'établissement d'un état hors équilibre par orientation des dipôles dont le temps de relaxation est suffisamment court à la température de polarisation. Cet état de polarisation est figé par une trempe. Une montée linéaire en température provoque le retour à l'équilibre lorsque la mobilité le permet, induisant un courant de dépolarisation. Cette technique permet d'accéder aux relaxations diélectriques à une fréquence équivalente plus faible qu'en SDD (10^{-3} - 10^{-4} Hz) et en l'absence de tout champ extérieur.

Thermogrammes complexes

Les assemblages collés sont similaires à ceux étudiés en SDD. Leur diamètre est de 10 mm et leur épaisseur comprise entre 200 et 500 μm . Ils sont polarisés avec un champ E de l'ordre de 100 kV.m^{-1} pendant une durée $t_p = 2 \text{ min}$ à une température $T_p = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (voir figure 2.4a). L'échantillon est ensuite refroidi sous champ jusqu'à une température

5. ou $M^*(\omega) = M_0 + (M_\infty - M_0) \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau}$

T_0 à laquelle il est placé en court-circuit pendant $t_{cc} = 2$ min afin d'éliminer les charges surfaciques ou libres. Une montée linéaire en température à $q_c = +7$ °C.min⁻¹ est ensuite imposée pendant laquelle le courant est enregistré aux bornes de l'échantillon : c'est le courant de dépolarisation complexe.

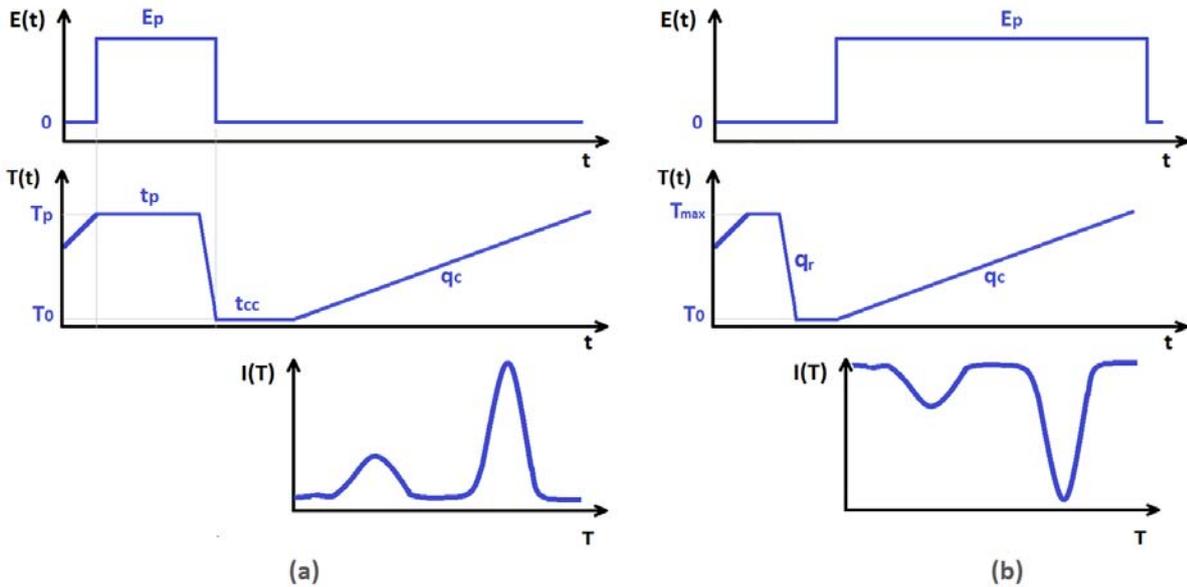


FIGURE 2.4 – Protocoles d'obtention d'un thermogramme complexe de dépolarisation (a) et de polarisation (b).

Afin de ne pas effacer l'histoire thermique du matériau lors de l'étape de polarisation, il est utile de travailler en courants de polarisation (voir figure 2.4b). Depuis sa température initiale T_{max} , l'échantillon est porté à une température T_0 avec une vitesse de refroidissement q_r . Le champ électrique E de l'ordre de 100 kV.m⁻¹ est appliqué durant une montée linéaire à $q_c = +7$ °C.min⁻¹. Le courant de polarisation complexe est enregistré simultanément. Il est analogue au courant de dépolarisation mais de signe opposé. Les thermogrammes enregistrés sont le plus souvent complexes. Ils permettent une description qualitative des modes de relaxation.

Pour faciliter les études comparatives, la conductivité σ est utilisée. Elle est définie par :

$$\sigma(T) = \frac{I(T)}{E.S} \quad (2.12)$$

avec E le champ électrique appliqué, $I(T)$ le courant de dépolarisation (ou de polarisation) enregistré et S la surface de l'échantillon.

Thermogrammes élémentaires : technique des polarisations fractionnées

La technique des polarisations fractionnées procure la décomposition expérimentale du thermogramme complexe en une somme de thermogrammes élémentaires bien décrits dans l'hypothèse d'un temps de relaxation unique.

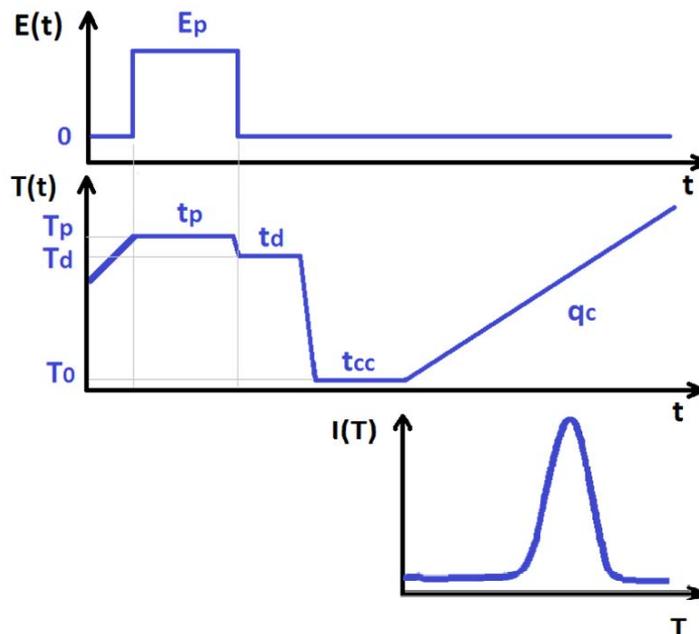


FIGURE 2.5 – Protocole d'obtention d'un thermogramme élémentaire par la technique des courants thermostimulés.

Pour cela, un protocole similaire à celui appliqué pour l'obtention des thermogrammes complexes est utilisé (voir figure 2.5). Le champ est appliqué à T_p ($t_p = 2$ min), puis les échantillons sont placés en court circuit à une température T_d telle que $T_p - T_d = 5$ °C ($t_p = 2$ min) [118]. Seules les entités ayant le même temps de relaxation élémentaire sont orientées. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à T_0 pour figer cette orientation. Après un temps de stabilisation en court-circuit $t_{cc} = 2$ min, l'enregistrement du courant de dépolarisation est effectué lors d'une montée en température à $q_c = +7$ °C.min⁻¹. Le thermogramme élémentaire est ainsi obtenu et il correspond au retour à l'équilibre d'entités élémentaires relaxantes de même cinétique. En déplaçant la fenêtre de polarisation dans l'ordre des températures croissantes, l'ensemble des pics élémentaires constitutifs du thermogramme complexe est défini.

Analyse des thermogrammes élémentaires

La méthode des polarisations fractionnées s'appuie sur l'hypothèse que la réponse globale des entités dipolaires est la somme des réponses de chaque entité. Ces réponses sont assimilées à des processus de type Debye à un temps de relaxation unique τ , fonction de l'entité et de son environnement. La polarisation P obéit à l'équation différentielle :

$$\frac{dP}{dt} + \frac{P(t)}{\tau} = 0 \quad (2.13)$$

Le courant de dépolarisation $I(T)$ d'un échantillon de surface S et la polarisation P permettent le calcul du temps de relaxation τ :

$$\tau(T) = \frac{S \cdot P(T)}{I(T)} \quad (2.14)$$

2.2.4.4 Dépendance en température des temps de relaxation

La dépendance en température des temps de relaxation est fonction de l'état du polymère : vitreux ou caoutchoutique.

État vitreux : théorie des barrières

La théorie des barrières [119] consiste à représenter l'environnement des dipôles par une enthalpie libre d'activation variable (ΔG) dont les minima correspondent à des sites accessibles. La dépendance en température des temps de relaxation des dipôles s'exprime par l'équation :

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (2.15)$$

avec τ_0 le facteur pré-exponentiel et R la constante des gaz parfaits. En explicitant ΔG en fonction de l'enthalpie d'activation ΔH et l'entropie d'activation ΔS , le temps de relaxation obéit alors à une équation de type Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.16)$$

avec [120] :

$$\tau_0 = \frac{h}{k_B \cdot T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (2.17)$$

où h est la constante de Planck, et k_B la constante de Boltzmann.

État caoutchoutique : théorie du volume libre

La description de ce comportement peut s'effectuer par la notion de volume libre [121] [122]. À une température inférieure à T_∞ , le volume libre est nul et la mobilité est figée. À partir de cette température, le volume libre augmente linéairement avec un coefficient de dilatation thermique α_f . Les réarrangements s'effectuent alors sans apport d'énergie. Le temps de relaxation obéit à une équation de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [123] [124] [125] :

$$\tau(T) = \tau_{0vft} \cdot \exp\left(\frac{1}{\alpha_f(T - T_\infty)}\right) \quad (2.18)$$

avec τ_{0vft} le facteur pré-exponentiel.

2.3 Méthodes d'étude du vieillissement

Le vieillissement de l'adhésif en cyclage thermique est étudié. Afin de décorréler les paramètres de vieillissement identifiés dans l'étude bibliographique (voir partie 1.2 page 16), trois protocoles de vieillissement sont analysés. La relaxation structurale de l'adhésif est décrite par l'intermédiaire de l'étude du vieillissement physique dans la partie 2.3.1. Outre l'influence du vieillissement physique sur la transition vitreuse, elle permet d'appréhender l'influence des temps de paliers et des vitesses de refroidissement. Les influences du vide et de la température sont explorées grâce à un protocole de vieillissement isotherme exposé dans la partie 2.3.2. Les effets de ces deux protocoles de vieillissement sont comparés à ceux du protocole normalisé de simulation du vieillissement en cyclage thermique détaillé dans la partie 2.3.3.

2.3.1 Principe de l'analyse du vieillissement physique

Deux protocoles sont employés pour mener l'étude des effets de la relaxation structurale (voir 1.2.1.1 page 21). Il est possible [126] [127] [128] d'analyser les phénomènes de

vieillessement physique par l'intermédiaire :

- de recuits de durées variables à des températures inférieures à la température de transition vitreuse ;
- de vitesses de refroidissement variables au passage de T_g .

Les deux types d'histoire thermique ont été utilisés en analyse calorimétrique diatherme. Les études d'AMD et de CTS ont été réalisées en appliquant le protocole à vitesse de refroidissement variable.

2.3.1.1 Analyse calorimétrique diatherme

Dans les deux protocoles, les échantillons sont à l'état initial et subissent 3 cycles en température entre -120 et +200 °C à ± 20 °C.min⁻¹ afin d'effacer leur histoire thermique. Depuis cet état qualifié de "rajeuni", les deux protocoles sont :

- L'échantillon est porté à une température de recuit $T_a = [25, 30, 35]$ °C pendant une durée $t_a = [0; 10; 60; 120; 360; 600]$ min. Le refroidissement est ensuite poursuivi jusqu'à $T_0 = -50$ °C. Le thermogramme est enregistré au cours de la chauffe à +20 °C.min⁻¹.
- L'échantillon est porté à une température $T_i = 80$ °C (supérieure à sa T_g). Il est ensuite refroidi avec une vitesse $q_r = [-40; -20; -10; -5; -3; -1; -0,5; -0,25]$ °C.min⁻¹ jusqu'à atteindre une température $T_0 = -50$ °C très inférieure à T_g . Le thermogramme est enregistré en cours de chauffe à +20 °C.min⁻¹.

Le modèle Tool-Narayanaswamy-Moynihan (voir 1.2.1.1 page 21) est utilisé pour décrire la relaxation structurale en utilisant la température fictive T_f .

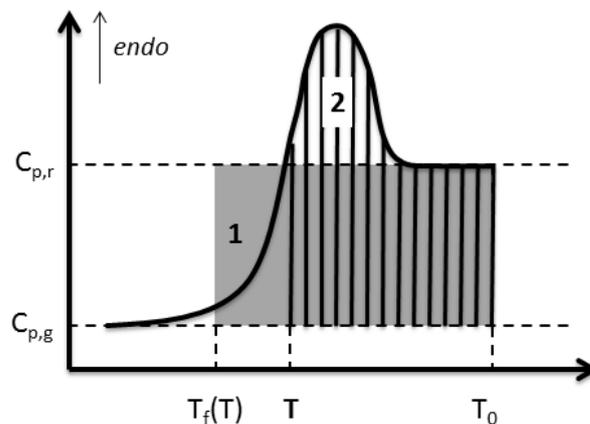


FIGURE 2.6 – Méthode de calcul de la température fictive expérimentale sur un thermogramme modèle.

La détermination expérimentale de T_f à une température T consiste à ajuster la valeur de $T_f(T)$ afin d'égaliser les aires 1 et 2 sur la figure 2.6. Pour des températures très inférieures à T_g , T_f prend une valeur limite, notée T'_f , qui est fonction de l'état structural du verre. En faisant varier la vitesse de refroidissement q_r au passage de la transition vitreuse, il est possible d'obtenir plusieurs couples $(q_r ; T'_f)$. L'énergie d'activation Δh^* est déterminée à partir de l'équation :

$$\frac{d \ln |q_r|}{d \left(\frac{1}{T'_f} \right)} = - \frac{\Delta h^*}{R} \quad (2.19)$$

2.3.1.2 Analyse mécanique dynamique

Après une étape de rajeunissement identique à celle pratiquée en ACD, l'échantillon est porté à une température $T_i = 150$ °C. Il est ensuite refroidi avec une vitesse $q_r = [-5 ; -2 ; -1 ; -0,7]$ °C.min⁻¹ jusqu'à atteindre une température $T_0 = -130$ °C. Après un temps de stabilisation (1 min), le module mécanique est enregistré (selon les conditions expérimentales décrites dans la partie 2.2.2 page 30) au cours de la chauffe à $+3$ °C.min⁻¹.

2.3.1.3 Courants thermostimulés

Après une étape de rajeunissement identique à celles pratiquées en ACD et AMD, l'échantillon est porté à une température $T_i = 100$ °C. Il est ensuite refroidi avec une vitesse $q_r = [-20 ; -10 ; -5 ; -2,5 ; -1 ; -0,5 ; -0,25]$ °C.min⁻¹ jusqu'à atteindre une température $T_0 = -30$ °C. Après un temps de stabilisation (1 min), le courant de polarisation est enregistré sous champ (selon les conditions expérimentales décrites dans la partie 2.2.4.3 page 35) au cours de la chauffe à $+7$ °C.min⁻¹.

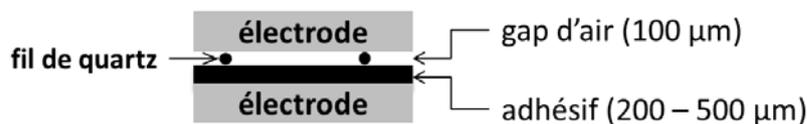


FIGURE 2.7 – Dispositif expérimental pour l'étude du vieillissement physique par CTS.

Les échantillons utilisés pour l'étude du vieillissement physique par CTS diffèrent de ceux présentés dans la partie 2.2.4.3 : ils ne présentent qu'une seule interface métal - adhésif (voir figure 2.7). L'adhésif est déposé en couche d'épaisseur comprise entre 200 et 500 μm sur une électrode en aluminium. Après polymérisation, deux fils de quartz de 100 μm de diamètre sont intercalés entre la surface libre de l'adhésif et une seconde électrode. Un "gap

d'air" est ainsi constitué entre l'adhésif et l'électrode supérieure [129]. Cette configuration limite le flux macroscopique de charges entre les électrodes et donc le front de courant⁶ sur les thermogrammes CTS. La représentativité de la configuration est conservée par la présence d'une interface métal - adhésif.

2.3.2 Vieillissement isotherme

2.3.2.1 Protocole de vieillissement isotherme

Les différents échantillons sont élaborés puis réticulés 7 jours à température ambiante en conditions salle blanche (voir 2.1.3). Ils sont ensuite placés dans une enceinte sous atmosphère et température contrôlées pendant 7 jours. À l'issue de ces 7 jours de vieillissement, ils sont portés à température ambiante et sont soumis aux différentes techniques d'analyse. Deux types d'atmosphère de vieillissement sont testés afin d'évaluer l'influence du vide secondaire lors du vieillissement thermique⁷ :

- un environnement à pression atmosphérique sous gaz neutre (azote) : les échantillons sont placés dans une boîte hermétique saturée en azote gazeux ;
- un environnement sous vide secondaire ($P < 10^{-5}$ mbar) : les échantillons sont placés dans une enceinte reliée à un système de pompage secondaire (pompe à diffusion).

Ces deux cellules de vieillissement sont ensuite placées dans une autre enceinte régulée en température de façon isotherme. Les isothermes testés sont : [20 ; 40 ; 60 ; 80 ; 100 ; 150] °C. La température de 150 °C permet l'étude du vieillissement à haute température au delà de la gamme de qualification de l'adhésif. Des vieillissements isothermes à -20 °C et -70 °C sont aussi réalisés dans des enceintes spécifiques (CNES). Ces essais sont menés uniquement sous vide secondaire.

2.3.2.2 Réalisation des cellules de vieillissement

La conception et la fabrication des deux cellules de vieillissement thermique (sous vide et sous azote) constituent une étape préliminaire à cette étude.

La cellule sous azote est hermétique et saturée en azote gazeux. Les échantillons y sont introduits dans une boîte à gants sous azote.

6. Ce front de courant masque le mode principal α qui est utilisé pour l'étude sur le vieillissement physique.

7. L'étude du vieillissement thermique par AMD est effectué à pression atmosphérique sous azote uniquement

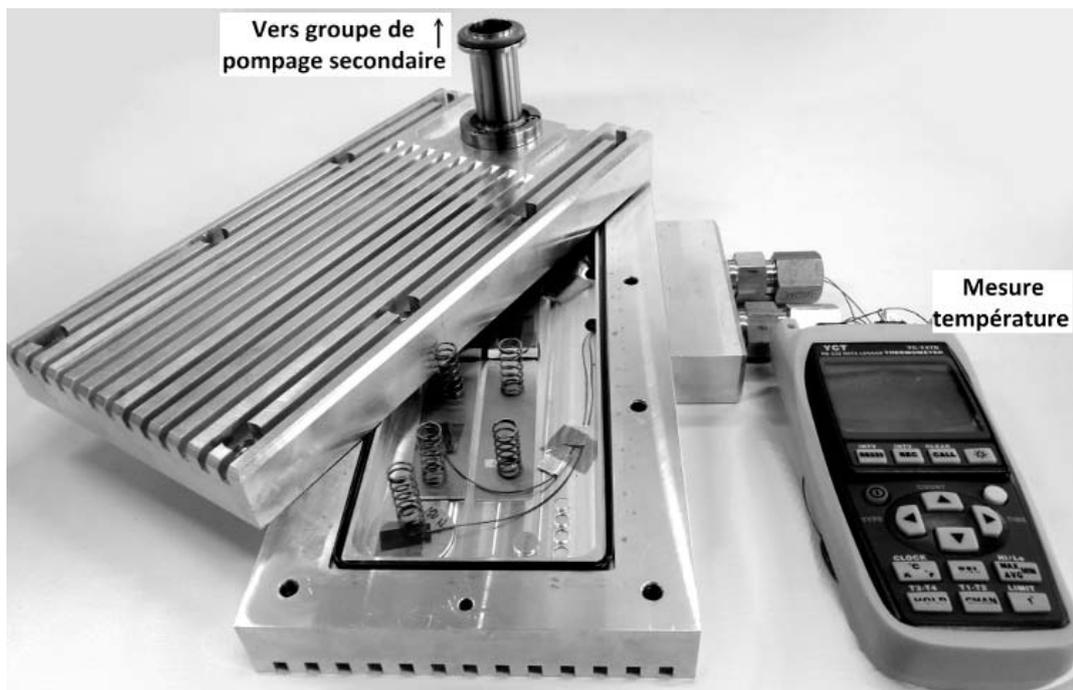


FIGURE 2.8 – Enceinte de vieillissement isotherme sous vide secondaire.

La cellule sous vide est usinée dans un bloc d'aluminium (voir figure 2.8). Les parois sont optimisées pour un bon échange thermique avec l'extérieur (système d'ailettes). Une arrivée de vide reliée à une pompe est soudée sur le couvercle. Un double système d'étanchéité est en place : un jeu de joints élastomères est associé à un joint métallique qui doit être remplacé après chaque ouverture de la cellule. La fermeture de la cellule est assurée par 8 boulons de type M8.

Des passages à vide sont aménagés pour permettre une mesure de la température dans la cellule par l'intermédiaire de 4 thermocouples de type T. La température est contrôlée et enregistrée en continu. Les thermocouples sont fixés sur les échantillons. Les échantillons sont mis en température grâce au contact avec les parois de la cellule. La température est pilotée à partir du réglage du thermostat de l'enceinte thermique dans laquelle sont placées les cellules sous vide et sous azote. Pour optimiser et garantir le contact thermique entre les échantillons et les parois de la cellule régulées en température, des ressorts de maintien (minimum deux par échantillon) sont utilisés.

2.3.3 Vieillissement en cyclage thermique

2.3.3.1 Protocole de vieillissement en cyclage thermique

Les vieillissements en cyclage thermique sont effectués en conformité avec l'ECSS-Q-ST-70-04C [1]. L'adhésif est qualifié pour une utilisation dans la gamme [-70 ; +100] °C. Le protocole de vieillissement prévoit donc 100 cycles entre -70 °C et +100 °C avec des variations de température de 10 °C.min⁻¹ et des temps de maintien de 10 minutes aux températures extrêmes. Ces essais ont été réalisés sous vide secondaire et à pression atmosphérique sous azote.

2.3.3.2 Enceintes de vieillissement

Les vieillissements sous azote se font dans une enceinte thermique Instron. Les échantillons sont positionnés sur une plaque en aluminium. Trois thermocouples sont installés sur les échantillons. Ils sont alors emballés dans du papier aluminium afin d'obtenir une enceinte relativement hermétique. Un filet d'azote est injecté en continu durant toute la durée du vieillissement à l'intérieur de cette enceinte afin de réaliser le vieillissement thermique des échantillons sous azote.

Le vieillissement sous vide s'effectue dans une enceinte du Service Thermique du CNES. Les échantillons sont fixés sur un plateau régulé en température afin d'assurer un bon contact thermique. La mise en température du plateau est assurée par une circulation d'azote liquide et une résistance chauffante. La consigne est asservie par rapport à la mesure de température sur le plateau. Ce plateau est situé dans un caisson dont la pression est inférieure à 10⁻⁵ mbar.

3 ANALYSE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE LA FORMULATION DE L'ADHÉSIF

L'étude bibliographique du premier chapitre met en évidence l'existence d'une grande diversité de systèmes polyépoxy utilisés dans la formulation d'adhésifs. La spécificité et la complexité des adhésifs commerciaux sont renforcées par l'introduction d'éléments de formulation. Il est donc nécessaire de connaître la composition, la structure et les propriétés de l'adhésif commercial considéré.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la définition de l'état initial de l'adhésif qui sert de référence dans l'étude de vieillissement. Afin de prendre en compte les phénomènes d'interface (exposés dans l'étude bibliographique partie 1.1.3.1 page 13) et d'assurer la représentativité de l'échantillonnage par rapport aux applications industrielles, l'adhésif est étudié sous sa forme massive et en configuration assemblage collé. Outre les essais normalisés de cisaillement par traction, les techniques diélectriques ont été adaptées lors de précédents travaux pour répondre à cette problématique [112]. Pour compléter cette approche, une nouvelle configuration d'échantillon pour l'analyse mécanique dynamique est proposée. Elle permet de solliciter l'interface entre l'adhésif et le substrat et d'accéder au comportement mécanique de l'adhésif en configuration assemblage collé.

Dans une seconde partie, les principaux constituants de la formulation de l'adhésif sont séparés et analysés. Une comparaison des résultats de cette analyse des éléments séparés avec ceux de l'analyse de l'adhésif à l'état initial est menée. Elle permet dans une troisième partie d'identifier et d'attribuer les réponses expérimentales de chaque élément sur le signal complexe de l'adhésif formulé.

3.1 Analyse de l'état initial

Les propriétés mécaniques à la rupture des assemblages collés sont analysées. Elles servent de référence par rapport aux essais normalisés dans l'industrie spatiale. La structure physique de l'adhésif est définie au travers de l'étude des transitions thermiques de l'adhésif massif par Analyse Calorimétrique Diatherme (ACD). Une étude mécanique de l'adhésif massif est réalisée par Analyse Mécanique Dynamique (AMD). Le comportement mécanique (AMD) de l'adhésif en configuration massive est ensuite comparé à celui de l'adhésif en configuration représentative d'assemblage collé. Enfin, la mobilité moléculaire de l'adhésif est étudiée en configuration assemblage collé par Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD) et par la technique des Courants ThermoStimulés (CTS).

3.1.1 Propriétés mécaniques à la rupture

Les propriétés mécaniques à la rupture des assemblages collés sont déterminées par des essais de cisaillement simple recouvrement. Le joint de colle est cisailé lors d'un essai de traction et la force nécessaire à la rupture est déterminée. Dans le cas de ce test, les propriétés de l'adhésif à l'état initial sont celles déterminées lors du contrôle d'entrée industriel du lot d'adhésif.

Au cours de ce test normalisé, la force augmente linéairement avec le déplacement jusqu'à la rupture qui est cohésive dans l'adhésif. La force à la rupture est de 8530 ± 375 N soit une contrainte à la rupture σ_R de $27,3 \pm 1,2$ MPa pour un déplacement de 1,9 mm environ. Ces propriétés mesurés par une analyse normalisée classent cet adhésif dans la famille des adhésifs structuraux ($\sigma_r > 10$ MPa [130] ou $\sigma_r > 20$ MPa [131]).

3.1.2 Structure physique de l'adhésif

Stabilité thermique

La stabilité thermique de cet adhésif a été analysée dans une précédente étude [112]. Des mesures thermogravimétriques mettent en évidence une perte de masse négligeable entre 20 °C et 200 °C (de l'ordre d'1 % de la masse initiale) puis significative au delà de 250°C.

Transitions thermiques

La structure physique de l'adhésif est déterminée par Analyse Calorimétrique Diatherme active entre -120 °C et +200°C. La figure 3.1 présente le thermogramme de l'adhésif à l'état

initial enregistré lors de quatre montées successives en température.

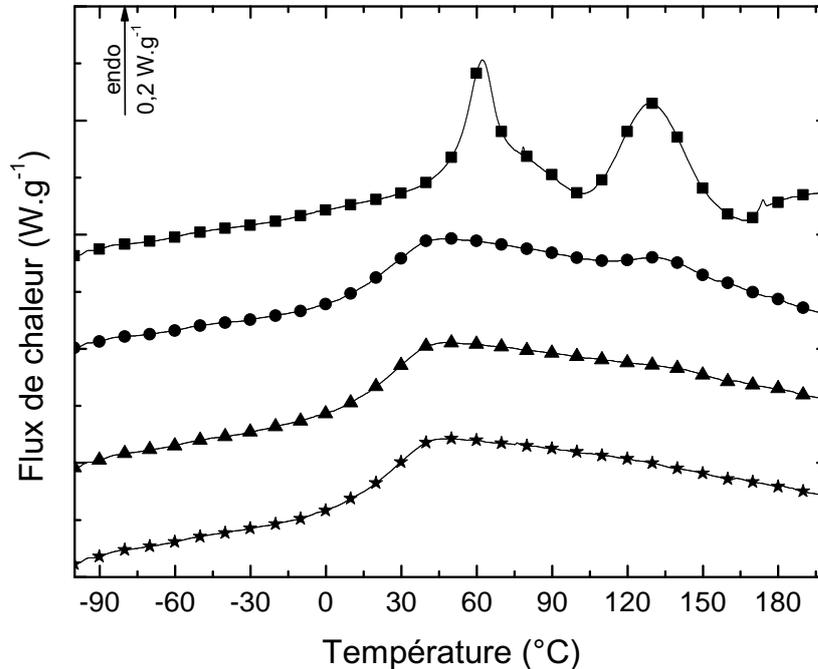


FIGURE 3.1 – Thermogrammes ACD en chauffés successives (± 20 °C/min) de l'adhésif à l'état initial : 1^{ère} rampe (■) ; 2^{ème} rampe (●) ; 3^{ème} rampe (▲) ; 4^{ème} rampe (★).

Lors de la première montée en température, plusieurs événements thermiques sont observés :

- une transition¹ vitreuse $T_{g1}^{ref} = 56$ °C : le saut de capacité calorifique est de l'ordre de $0,2 \text{ J.g}^{-1}\text{°C}^{-1}$ et le pic de vieillissement physique superposé possède une enthalpie² de 4 J.g^{-1} ;
- un pic exothermique de fin de polymérisation de l'adhésif à 100 °C d'enthalpie résiduelle $\Delta H^{res} = 4 \text{ J.g}^{-1}$;
- un pic endothermique à 130 °C d'enthalpie 6 J.g^{-1} .

Lors de la seconde rampe en température, un saut de capacité calorifique de $0,3 \text{ J.g}^{-1}\text{°C}^{-1}$ est noté à 31 °C. Il correspond à la transition vitreuse T_{g2}^{ref} . Un pic endothermique à 130 °C subsiste mais son enthalpie est inférieure à $0,5 \text{ J.g}^{-1}$. Sur les thermogrammes enregistrés lors de la troisième et quatrième rampe, seule la transition vitreuse à 35 °C est apparente (avec la même valeur de ΔC_p).

1. À l'état initial, les valeurs de T_g mesurées lors des différentes rampes présentent un écart-type sur la valeur moyenne de l'ordre de ± 3 °C.

2. Les enthalpies sont calculées à partir de l'aire des pics sur les thermogrammes normalisés à la masse de l'échantillon

3.1.3 Relaxations mécaniques anélastiques de l'adhésif

La figure 3.2 présente les résultats d'Analyse Mécanique Dynamique réalisée sur l'adhésif massif à l'état initial lors de deux rampes successives en température.

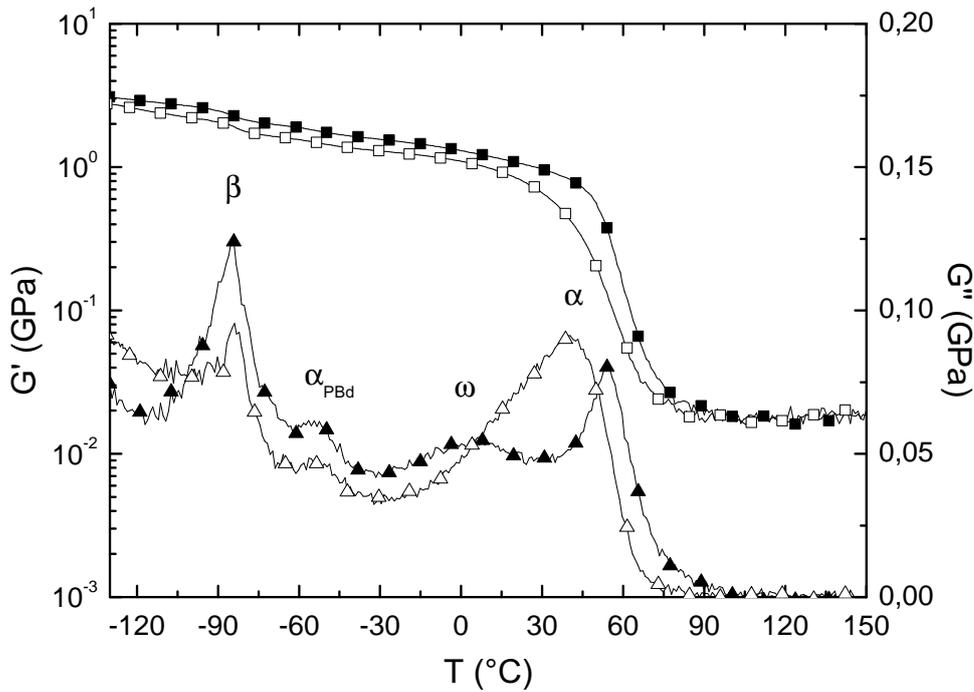


FIGURE 3.2 – Module conservatif G' (1^{ère}(■) et 2^{ème}(□) rampes) et module dissipatif G'' (1^{ère}(▲) et 2^{ème}(△) rampes) en cisaillement de l'adhésif en fonction de la température.

Lors de la première montée en température, le module G' présente³ un plateau vitreux entre 3 GPa à -130 °C et 1 GPa à 30 °C. La valeur du module diminue dans la zone de transition viscoélastique entre 30 °C et 80 °C pour atteindre le plateau caoutchoutique à 0,02 GPa. Lors de la seconde rampe en température, les valeurs de G' sur le plateau vitreux diminuent de 15 % par rapport à la première rampe. La valeur de G' sur le plateau caoutchoutique est inchangée (0,02 GPa). La zone de transition viscoélastique s'étend entre 10 °C et 80 °C.

L'évolution du module G'' en fonction de la température met en évidence la présence de quatre modes de relaxation mécanique dont l'origine moléculaire est discutée ultérieurement :

- À -84 ± 1 °C, l'adhésif présente une relaxation nommée β . Le maximum du pic associé n'est pas modifié lors de la seconde rampe en température alors que son amplitude

3. Des essais de reproductibilité ont été menés sur cinq échantillons. Les écart-types sur le module G' sont inférieurs à 10 % de sa valeur.

diminue.

- À -54 ± 2 °C, un mode α_{PBd} est relevé. Il est invariant lors de la deuxième rampe.
- À 6 ± 3 °C, le mode ω se caractérise par sa large distribution en température. Lors de la seconde rampe, il n'est pas détectable.
- À 54 ± 2 °C, le mode α est associé à la transition viscoélastique observée sur le module G' . C'est la manifestation anélastique de la transition vitreuse. Lors de la seconde rampe, le maximum du pic est décalé vers les basses températures (39 ± 1 °C). Ce pic s'élargit et masque le mode ω .

Une analyse complémentaire de la cinétique du mode β est présentée sur la figure 3.3. Un échantillon est analysé dans la zone de température du mode β en effectuant 5 rampes successives en température avec une fréquence de sollicitation croissante. En relevant la température du maximum du pic, il est possible de tracer le diagramme d'Arrhenius correspondant.

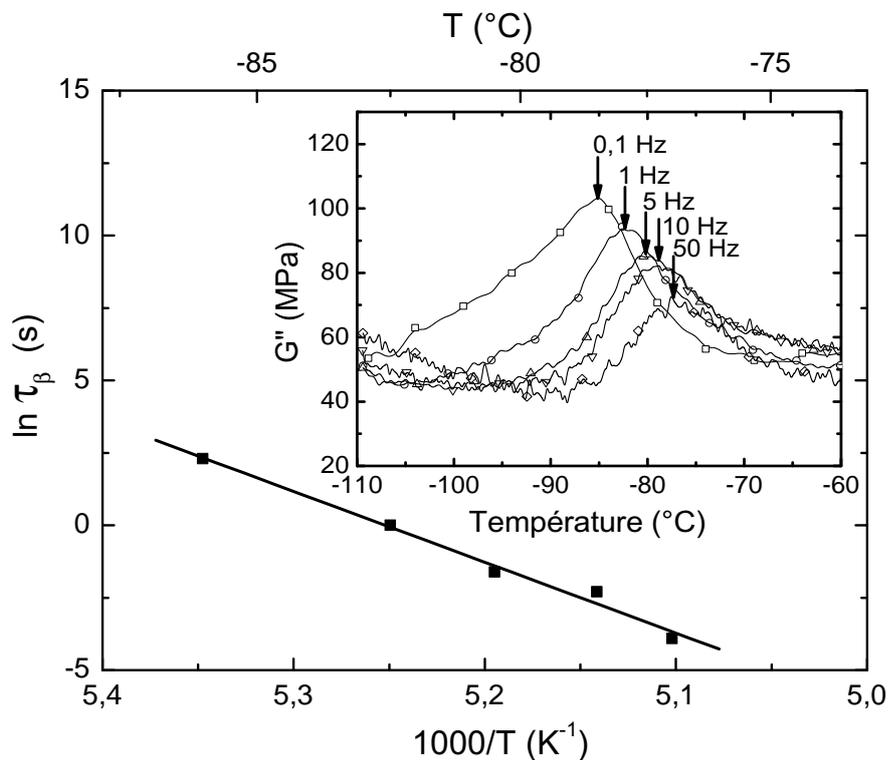


FIGURE 3.3 – Module dissipatif de l'adhésif en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation et diagramme d'Arrhenius associé pour le mode β .

La dépendance en température des temps de relaxation équivalents à la fréquence de sollicitation est linéaire dans le diagramme d'Arrhenius. L'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 200 kJ.mol^{-1} .

3.1.4 Relaxations mécaniques de l'adhésif en configuration assemblage collé : influence de l'interface

L'étude bibliographique du premier chapitre montre une influence du substrat sur les propriétés de l'adhésif (partie 1.1.3.1 page 13). Afin de mettre en évidence ces effets, une configuration d'essai en AMD représentative d'un assemblage collé est développée (voir partie 2.2.2 page 30). L'objectif est d'accéder à la mobilité moléculaire de l'adhésif dans sa configuration opérationnelle. L'adhésif polyépoxy (partie 3.1.3) et le substrat aluminium sont analysés séparément avant d'étudier le comportement mécanique de l'assemblage collé.

Au préalable, les échantillons sont soumis à un balayage en déformation pour déterminer les limites de leur domaine visco-élastique linéaire. Ces essais sont reportés en annexe A.4 pour le clinquant en aluminium, l'adhésif massif et l'assemblage collé. Une déformation de 1.10^{-2} % est ainsi choisie pour la suite de l'étude.

3.1.4.1 Analyse du substrat

Les thermogrammes des modules conservatif G' et dissipatif G'' de cisaillement des clinquants aluminium sont présentés sur la figure 3.4.

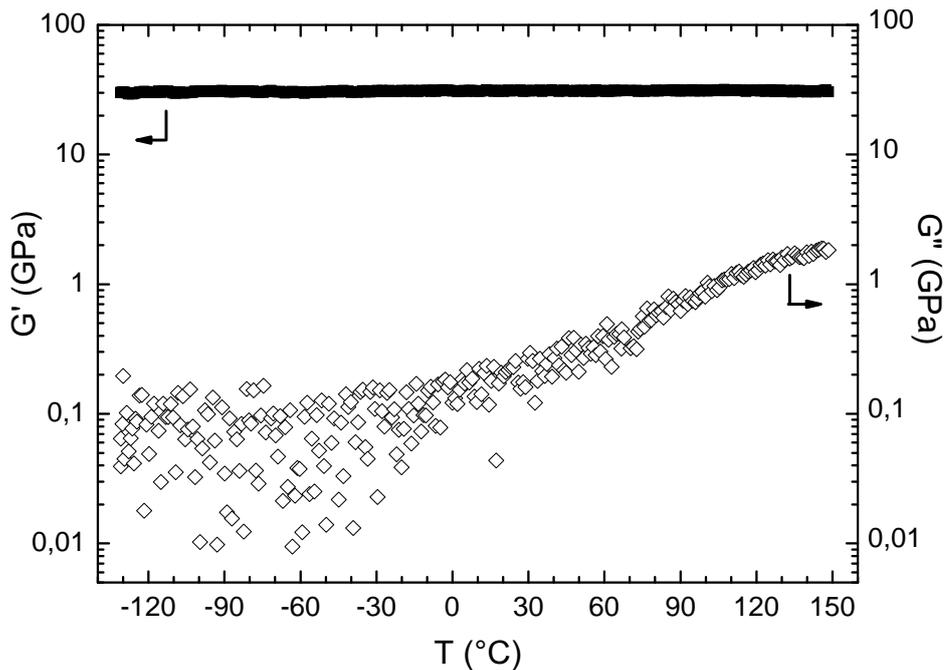


FIGURE 3.4 – Modules conservatif (■) et dissipatif (◇) de cisaillement du clinquant en aluminium.

Le module conservatif G' de l'aluminium est constant sur toute la gamme de températures. Il est égal à 30 GPa. Le module dissipatif G'' est fortement dispersé pour des températures comprises entre -130 °C et 20 °C, oscillant autour de 0,1 GPa. Pour des températures supérieures à 20 °C, il augmente avec la température jusqu'à 2 GPa à 150 °C.

3.1.4.2 Module conservatif équivalent des assemblages collés

Les assemblages collés sont analysés et les thermogrammes du module conservatif équivalent de cisaillement sont reportés sur la figure 3.5 en fonction de l'épaisseur du joint d'adhésif. Dans le cas de l'assemblage, les modules mécaniques sont dits "équivalents". Ils résultent en effet de l'assemblage de plusieurs matériaux sous la forme d'une structure sandwich.

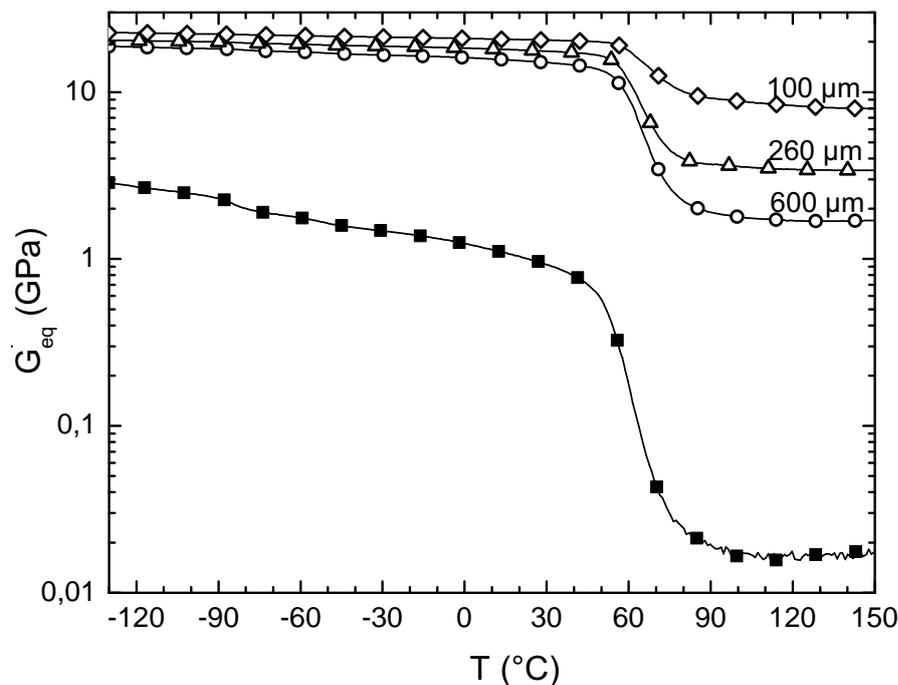


FIGURE 3.5 – Module conservatif équivalent de cisaillement de l'adhésif (■) et de l'assemblage collé en fonction de différentes épaisseurs d'adhésifs : (○) 600 µm ; (△) 260 µm ; (◇) 100 µm.

Le module conservatif équivalent de l'assemblage collé est supérieur à celui de l'adhésif massif sur les plateaux vitreux et caoutchoutique. Lorsque l'épaisseur du joint d'adhésif diminue de 600 µm à 100 µm, G'_{eq} de l'assemblage collé augmente.

3.1.4.3 Module dissipatif équivalent des assemblages collés

Le module dissipatif équivalent de cisaillement est également étudié en fonction de l'épaisseur d'adhésif dans le joint. Les modules de l'adhésif et des assemblages collés de différentes épaisseurs sont présentés sur la figure 3.6. La position et l'amplitude des pics de relaxation permettent d'accéder à la mobilité des segments de chaîne d'adhésif en configuration assemblage collé.

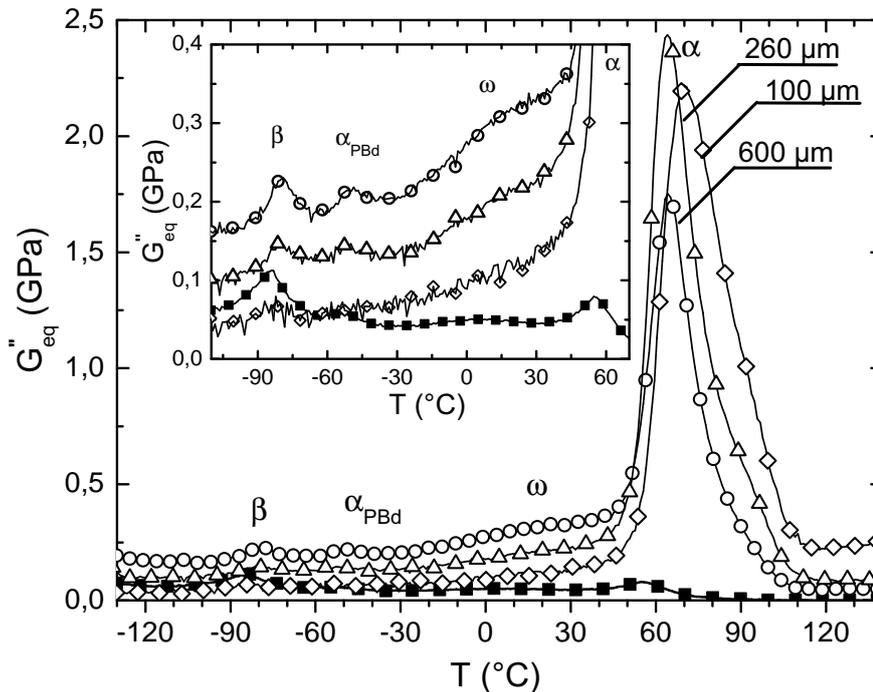


FIGURE 3.6 – Module dissipatif équivalent de cisaillement de l'adhésif (■) et de l'assemblage collé en fonction de l'épaisseur d'adhésif : 600 µm (○) ; 260 µm (△) ; 100 µm (◇).

Le module dissipatif des assemblages est supérieur à celui de l'adhésif à l'état massif. Il est d'autant plus élevé que l'épaisseur d'adhésif est élevée. Quatre modes de relaxation mécanique sont identifiés dans le cas de l'assemblage collé comme de l'adhésif massif⁴(voir partie 3.1.3 page 48). Le maximum du pic correspondant au mode de relaxation β est situé à -80 ± 1 °C soit 4 °C au dessus de celui de l'adhésif massif. La position en température du mode α_{PBd} est inchangée quelle que soit la configuration d'étude : elle est à -54 ± 2 °C pour l'assemblage collé et à -50 ± 2 °C pour l'adhésif massif.

Le fond continu de G''_{eq} (assimilable à une ligne de base) est différent pour chacune des configurations et les amplitudes des pics ne peuvent pas être directement comparées. Seules

4. Dans le cas de l'assemblage collé de 100 µm, les modes de relaxation secondaire ne peuvent pas être analysés : la quantité de matière devient insuffisante pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

les augmentations de G''_{eq} par rapport au fond continu lors des relaxations mécaniques sont comparables. Pour les modes β , α_{PBd} et ω , ces augmentations G''_{eq} sont similaires quelle que soit la configuration d'étude.

Le mode principal α , manifestation mécanique de la transition vitreuse, est modifié. Dans le cas de l'adhésif massif le maximum du pic se situe à 54 ± 1 °C. Pour les assemblages collés d'épaisseurs 600 μm et 260 μm , ce pic se décale vers les hautes températures ($T_{max} = 63 \pm 1$ °C). Lorsque l'épaisseur d'adhésif diminue à 100 μm , le maximum du pic est relevé à 69 ± 1 °C. La diminution de l'épaisseur entraîne une augmentation de la largeur du pic (la largeur à mi-hauteur augmente de 50 % environ entre les assemblages d'épaisseurs 600 μm et 100 μm). L'amplitude du pic est aussi fortement modifiée. Elle est inférieure à 0,1 GPa dans le cas de l'adhésif massif et comparable à celles des modes de relaxation secondaire. Dans le cas de l'assemblage collé, elle est de 2 GPa environ, soit largement supérieure à celle des modes secondaires. L'épaisseur d'adhésif a peu d'influence sur cette amplitude⁵.

5. Par soucis de clarté, un seul thermogramme est représenté par épaisseur : les variations d'amplitude du pic α avec l'épaisseur ne sont pas significatives par rapport à la reproductibilité.

3.1.5 Relaxations diélectriques de l'adhésif en configuration assemblage collé

3.1.5.1 Surface de relaxation diélectrique

La surface de relaxation diélectrique de l'adhésif en configuration assemblage collé est présentée sur la figure 3.7. Elle représente la composante dissipative ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la température et de la fréquence.

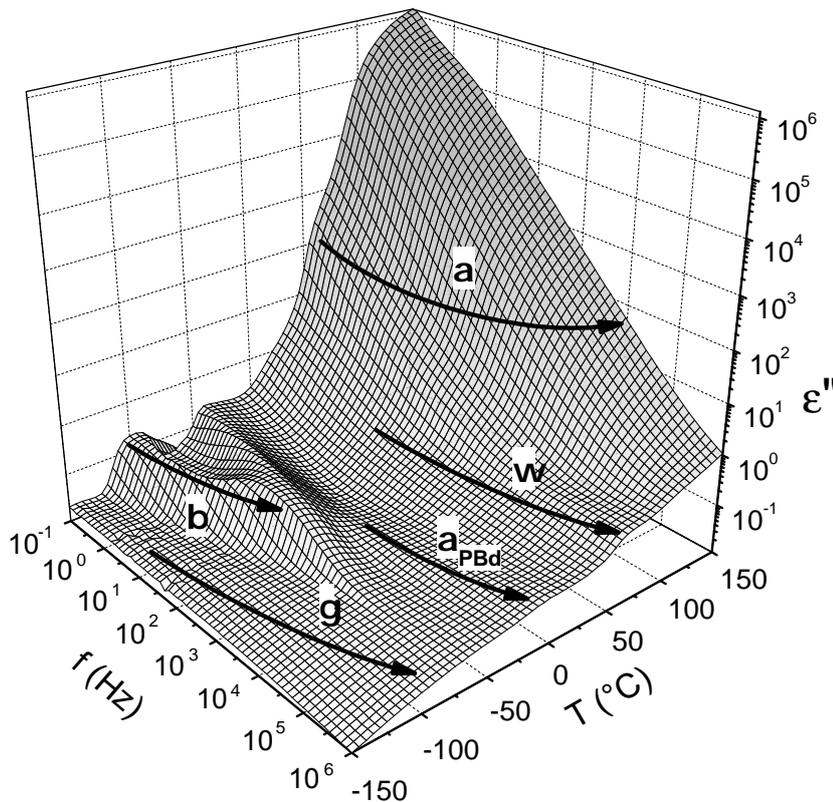


FIGURE 3.7 – Surface de relaxation diélectrique de l'adhésif à l'état initial.

Quatre modes de relaxation sont identifiés. À haute température et basse fréquence, un front de conductivité masque une cinquième relaxation notée α . Les pics associés à ces modes présentent un comportement similaire : lorsque la température augmente, ils se déplacent vers les hautes fréquences. La description approfondie du comportement en température et en fréquence de ces modes de relaxation diélectrique a déjà été présentée [112]. Elle est brièvement résumée ci-après :

- Le mode de relaxation γ est identifié pour des températures comprises entre $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette relaxation est largement distribuée et symétrique.
- Le mode de relaxation β est observable entre $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entre $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce mode affiche une double composante qui se traduit par la présence d'un épaulement ⁶.

6. une illustration du caractère bi-modal de cette relaxation est présentée sur la figure 3.16 page 66

Pour des températures supérieures, l'analyse de ce mode est rendue impossible par la présence d'un pic d'origine non définie. Il présente un comportement atypique en fréquence et en température : lorsque la température augmente, le maximum de ce pic se décale vers les basses fréquences.

- Le mode de relaxation α_{PBd} est de faible amplitude mais peut-être relevé pour des températures comprises entre -25 °C et 5 °C .
- Le mode ω constitue un épaulement au mode α . Il est analysé entre 40 °C et 75 °C .
- Le mode de relaxation α est masqué par le front de conductivité. Il est analysé entre 45 °C et 150 °C grâce au formalisme du module diélectrique (voir partie 2.2.4.2 page 33).

3.1.5.2 Courants thermostimulés

Les thermocourants complexe et élémentaires de l'adhésif en configuration assemblage collé sont illustrés sur la figure 3.8. La gamme d'étude se situe entre -150 °C et 30 °C . Pour des températures supérieures, un front de conductivité masque les phénomènes relaxationnels.

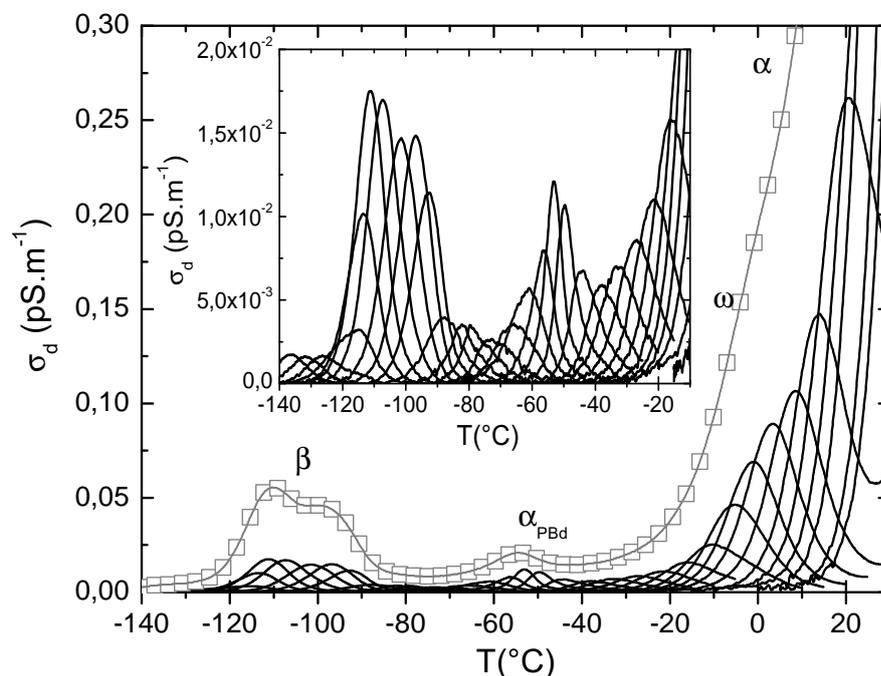


FIGURE 3.8 – Courants thermostimulés complexe ($T_p=20\text{ °C}$) (\square) et élémentaires (—) de l'adhésif à l'état initial.

Deux modes de relaxation sont mis en évidence :

- Le mode de relaxation β présente un pic dont le maximum se situe à -110 °C et un épaulement à -100 °C environ. Deux pics élémentaires possèdent une amplitude localement maximale à -110 °C et -98 °C ce qui confirme l'existence d'une distribution

bi-modale.

- Le mode de relaxation α_{PBd} est situé à $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le front de courant débute à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce front est la résultante de plusieurs phénomènes. Un d'entre eux correspond à un transport de charges entre les deux électrodes. Compte tenu des informations issues de la décomposition expérimentale (thermogrammes élémentaires) et de l'étude de l'influence du vieillissement physique (chapitre suivant), il est également possible d'identifier un autre phénomène de relaxation : le mode α , à $31\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il comporte un épaulement dans sa partie basse température : le mode ω à $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1.5.3 Diagramme d'Arrhenius large bande

Les données expérimentales de SDD sont ajustées par l'équation d'Havriliak Negami qui permet d'extraire le temps de relaxation moyen pour chaque isotherme de mesure (voir partie 2.2.4.2). Les thermogrammes élémentaires de CTS sont analysés (voir partie 2.2.4.3) pour déterminer les temps de relaxation élémentaires à partir de la mesure de $I(T)$. Les temps de relaxation sont reportés dans un diagramme d'Arrhenius large bande (figure 3.9).

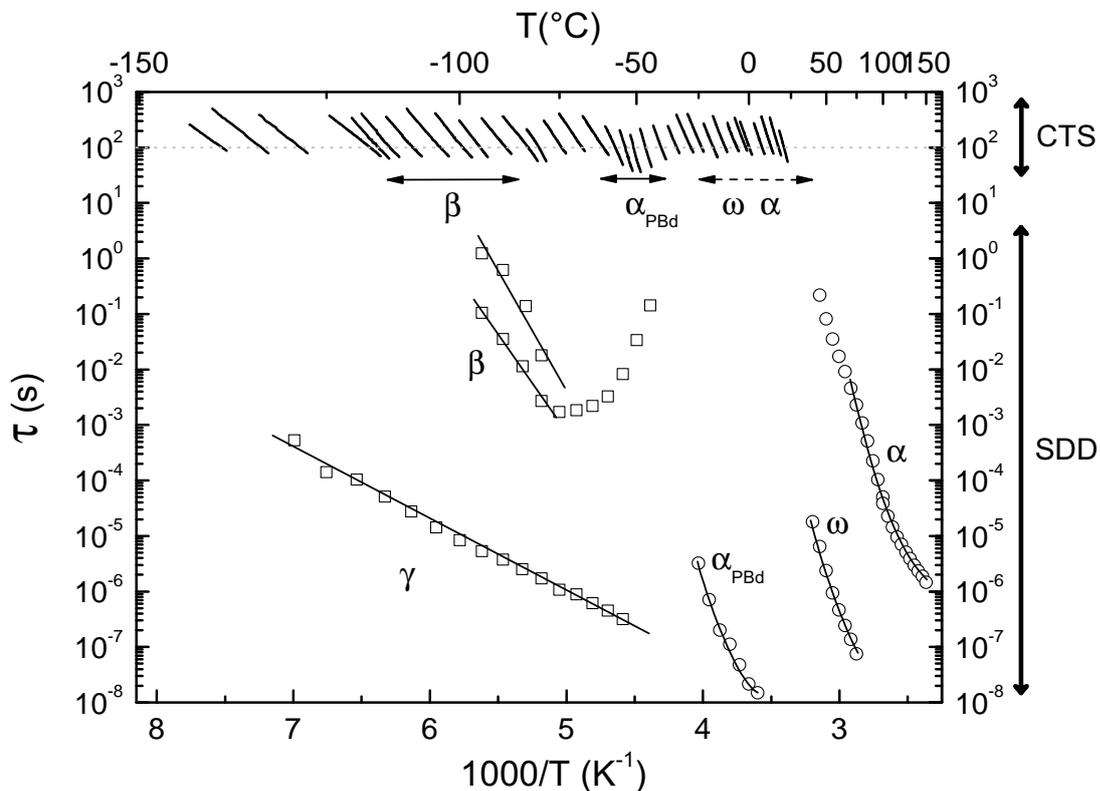


FIGURE 3.9 – Diagramme d'Arrhenius large bande des temps de relaxation diélectrique de l'adhésif à l'état initial.

Sur ce diagramme, les différents comportements des temps de relaxation obtenus par les deux techniques peuvent être reliés.

- Le mode γ présente une dépendance en température de type Arrhenius. Il n'est pas accessible dans la gamme des analyses CTS.
- Les pics associés au mode β présentent un épaulement sur les spectres de SDD. Ces spectres sont donc ajustés par une somme de deux équations d'Havriliak-Negami. L'épaulement est peu marqué et peu d'isothermes sont ajustables : l'incertitude sur cet ajustement est grande. La présence d'une double composante est confirmée par l'observation d'un pic dédoublé en CTS⁷ dans la gamme de température [-120 ; -90] °C. Le comportement des temps de relaxation élémentaires associés est de type Arrhenius.
- La faible amplitude des pics associés au mode α_{PBd} induit une incertitude importante dans son ajustement analytique. Les temps de relaxation obtenus par SDD suivent une dépendance en température de type VFT. Extrapolée aux temps longs, cette loi permet de relier ce mode de relaxation avec celui identifié en CTS à -55°C (pour $\tau = 10^2$ s, $T\alpha_{PBd}^{eq} = -45$ °C). Les temps de relaxation élémentaires associés suivent une loi d'Arrhenius dans cette gamme de température.
- Le mode ω montre une dépendance en température des temps de relaxation extraits des expériences de SDD de type VFT. En CTS (pour $\tau = 10^2$ s, $T\omega^{eq} = 6$ °C), les temps de relaxation élémentaires obéissent à une loi d'Arrhenius.
- Le mode de relaxation α suit une loi de type Arrhenius pour des températures inférieures à 80°C (en SDD comme en CTS). Au delà de cette température, le comportement est de type VFT.

7. En CTS, la fréquence équivalente d'observation étant plus basse, les pics sont mieux résolus.

3.1.5.4 Paramètres cinétiques

L'ajustement analytique de la dépendance en température des temps de relaxation est effectué par les équations 2.16 et 2.18 décrites dans la partie 2.2.4.4 page 38. Les paramètres Arrhenius et VFT extraits de l'ajustement des temps de relaxation moyens de SDD sont reportés⁸ dans la figure 3.10.

Mode	T (°C)	$\tau_0^{Arrhenius}$ (s)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹)	τ_0^{VFT} (s)	T_∞ (°C)	α_f (°C ⁻¹)
γ	[-130; -50]	2.10^{-13}	25±1	3	-	-	-
β	[-95; -75]	6.10^{-22}	69±5	165	-	-	-
	[-95; -75]	7.10^{-23}	77±20	184	-	-	-
α_{PBd}	[-25; 5]	-	-	-	3.10^{-11}	-59±6	3 ± 1.10^{-3}
ω	[40; 75]	-	-	-	2.10^{-12}	-28±6	9 ± 1.10^{-4}
α	[45; 150]	-	-	-	6.10^{-9}	13±5	1 ± 1.10^{-4}

FIGURE 3.10 – Paramètres d'activation (Arrhenius) et du volume libre (VFT) des modes de relaxation de l'adhésif à l'état initial.

Pour les modes qui suivent une dépendance en température de type Arrhenius, l'énergie d'activation augmente avec la gamme de température d'occurrence de la relaxation associée. À l'inverse, le facteur pré-exponentiel τ_0 diminue. Les autres modes, ajustés par une loi de type VFT, présentent des valeurs de coefficient de dilatation de la fraction de volume libre similaires. La température T_∞ est d'autant plus élevée que la relaxation a lieu à haute température.

Les temps de relaxation élémentaires de CTS sont ajustés par des lois de type Arrhenius. Les enthalpies d'activation des relaxations élémentaires sont reportées sur la figure 3.11 en fonction de la température du maximum du pic correspondant (les valeurs du facteur pré-exponentiel τ_0 sont aussi reportées en annexe A.3).

Les enthalpies d'activation des relaxations élémentaires associées au mode β sont de l'ordre de 50 kJ.mol⁻¹. Les valeurs de ces enthalpies suivent la droite d'entropie nulle⁹ ce

8. Les incertitudes renseignées sont inhérentes à l'ajustement des temps de relaxation par des modèles de types Arrhenius ou VFT. Sur les valeurs de τ_0 et ΔS , elles sont estimées à 20 %. Les incertitudes induites par l'échantillonnage et par l'ajustement mathématique des données expérimentales par l'équation d'Havriliak Negami à cinq paramètres variables ne sont pas accessibles.

9. La "droite d'entropie nulle" ou "droite de Starkweather" décrit l'enthalpie d'activation théorique pour laquelle l'entropie d'activation est nulle

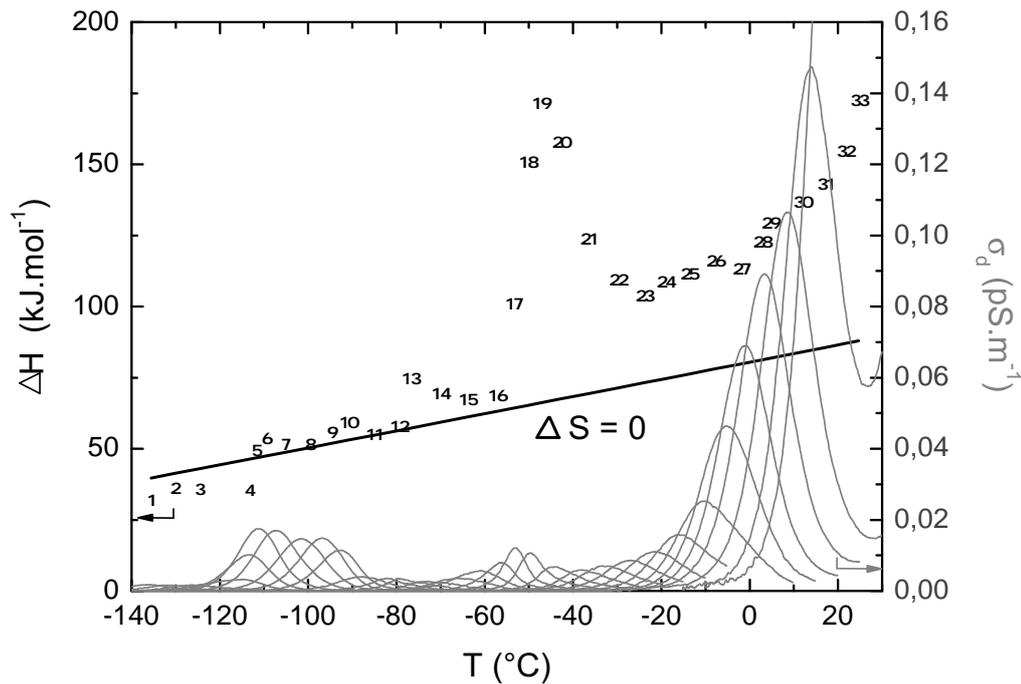


FIGURE 3.11 – Distribution d'enthalpies d'activation des relaxations élémentaires de l'adhésif à l'état initial. (Droite de Starkweather (—) et courants thermostimulés élémentaires de l'adhésif (—)).

qui caractérise des relaxations localisées et non-coopératives : elles ont lieu sans création d'entropie.

Le mode α_{PBd} affiche un caractère coopératif. Ses valeurs d'enthalpie d'activation s'étalent entre 100 kJ.mol^{-1} et 170 kJ.mol^{-1} et ne suivent plus la droite d'entropie nulle. Le mouvement d'une entité élémentaire entraîne la création d'entropie et participe à la mobilité des entités voisines.

Pour des températures supérieures à $-30 \text{ }^\circ\text{C}$, les enthalpies d'activation sont supérieures à 100 kJ.mol^{-1} et augmentent avec la température. Elles ne suivent pas la droite d'entropie nulle et correspondent donc à une mobilité coopérative délocalisée. Il n'est pas possible de dissocier les deux modes de relaxation ω et α par les valeurs d'enthalpie.

3.2 Analyse de la formulation de l'adhésif

Les caractéristiques de l'adhésif à l'état initial sont liées à sa structure chimique et aux éléments présents dans la formulation. Afin d'attribuer les différentes réponses (transitions thermiques, modes de relaxation mécanique et diélectrique), les principaux constituants de l'adhésif sont séparés par mise en solution sélective des deux parties A et B. Après caractérisation, ils sont analysés et leurs réponses comparées à celle de l'adhésif à l'état initial.

3.2.1 Séparation et caractérisation des éléments de formulation

Le protocole de séparation des éléments de formulation est décrit dans cette partie. La caractérisation des principaux éléments est effectuée par spectroscopie infra rouge en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Les spectres (non présentés dans ce manuscrit) sont comparés à une bibliothèque¹⁰ de spectres d'éléments connus et confrontés à la composition de l'adhésif (exposée dans la partie 2.1.1 page 27).

3.2.1.1 Partie résine

La partie B est mise en solution dans l'éther. La filtration de cette solution permet de séparer deux phases :

- dans le filtre, les charges telles que le noir de carbone et un **copolymère de poly (butadiène ; styrène ; méthacrylate de méthyle)**¹¹ ;
- le filtrat, après évaporation du solvant, est identifié comme une **résine époxyde** de faible masse molaire ($< 700 \text{ g.mol}^{-1}$).

3.2.1.2 Partie durcisseur

Les principaux éléments de la partie A sont séparés en trois étapes.

- Une première mise en solution est effectuée dans l'acétone. Une étape de filtration

10. Spectromètre : Nicolet 5700 FT-IR Thermo Electron Corporation. Bibliothèque : HR Hummel Polymer and Additives.

11. Ce copolymère ne peut pas être mis en solution et séparé des autres charges telles que le noir de carbone.

permet de séparer un résidu constitué des charges minérales. L'acétone est ensuite évaporée du filtrat.

- Le liquide visqueux transparent obtenu est mis en solution dans l'éthanol. Cette étape entraîne la précipitation d'un polymère identifié comme un **copolymère poly (butadiène ; acrylonitrile)** (21% d'acrylonitrile) qui est extrait du mélange.
- L'éthanol évaporé, le composé restant est identifié comme un **liquide réactif à base d'un mélange d'amines**.

3.2.2 Identification des réponses des éléments séparés

La séparation des éléments de l'adhésif permet d'isoler les principaux constituants de l'adhésif :

- la résine et le mélange d'amine : un réseau polyépoxy qualifié de "**réseau non-formulé**" est reconstruit (plusieurs rapports stœchiométriques ont été testés afin d'obtenir une réponse thermique en ACD similaire à celle du réseau formulé) ;
- les deux copolymères qui composent la phase élastomère.

La réponse de ces éléments est étudiée dans cette partie par les différentes techniques d'analyse utilisées précédemment pour caractériser l'état initial de l'adhésif.

3.2.2.1 Transitions thermiques

La figure 3.12 présente le thermogramme du réseau non-formulé obtenu pour un rapport en masse 1 : 2 entre résine et durcisseur.

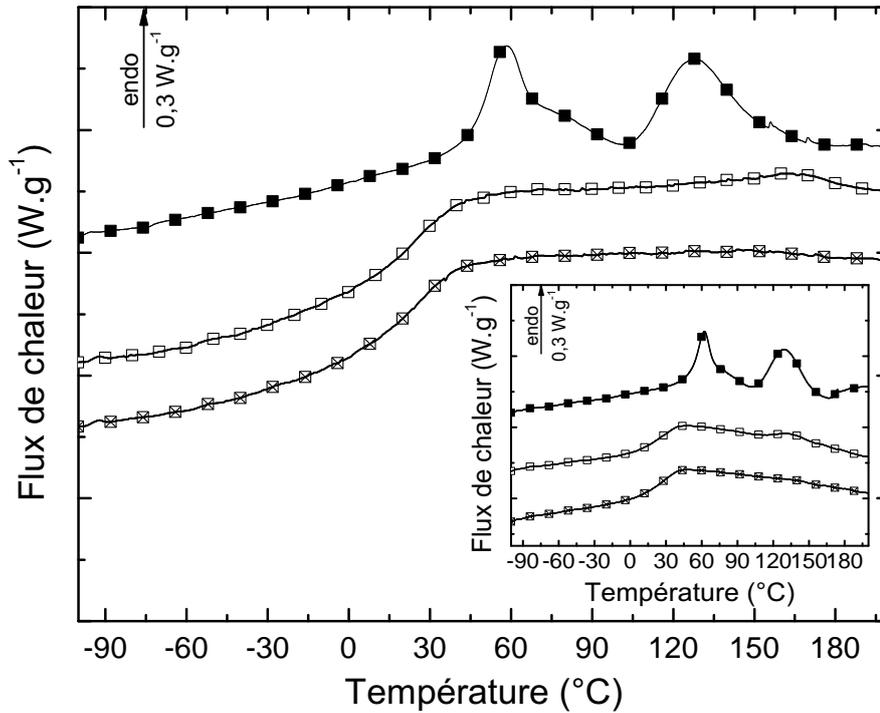


FIGURE 3.12 – Thermogrammes ACD (+20 °C.min⁻¹) de l'adhésif non formulé : 1^{ère} (■), 2^{ème} (□) et 3^{ème} (⊠) rampes (en insert, thermogrammes de l'adhésif formulé déjà présenté page 47).

Lors de la première montée en température, le thermogramme met en évidence un saut de capacité calorifique (0,2 J.g⁻¹.°C⁻¹) caractéristique d'une transition vitreuse à 51 °C. Un pic endothermique caractéristique du vieillissement physique est superposé à cet événement. À 100 °C, un pic exothermique de fin de polymérisation est observé. Son enthalpie résiduelle est évaluée à 5 J.g⁻¹. Un pic endothermique d'aire 7 J.g⁻¹ est relevé à 130°C. Lors des seconde et troisième montées en température, seule la transition vitreuse est observée. Sa température est inférieure à celle mesurée lors de la première montée et se situe à 25 °C.

Les deux copolymères à base polybutadiène sont aussi analysés en ACD et leurs thermogrammes sont présentés sur la figure 3.13.

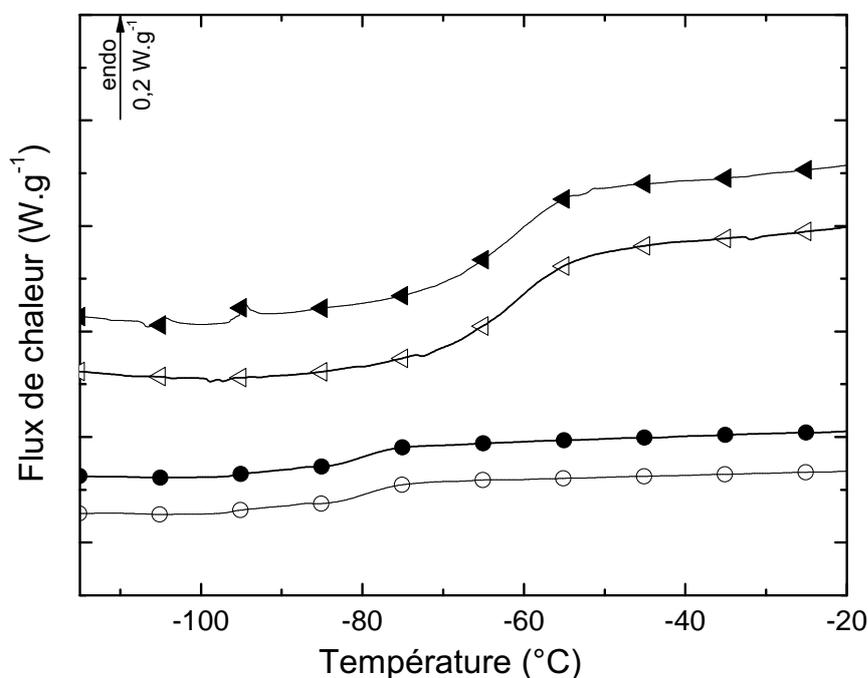


FIGURE 3.13 – Thermogrammes ACD en chauffe (+ 20 °C.min⁻¹) : du copolymère présent dans la partie contenant la résine ¹²(1^{ère} rampe (●), 2^{ème} rampe (○)) et du copolymère extrait de la partie contenant le durcisseur (1^{ère} rampe (◄), 2^{ème} rampe (◂)).

Les thermogrammes présentent chacun un saut de capacité calorifique. Seules les transitions vitreuses des comonomères polybutadiène de chacun des deux copolymères sont observables :

- La transition vitreuse du polybutadiène contenu dans la partie résine se situe à -80 °C. Le saut de capacité calorifique associé est de 0,1 J.g⁻¹.°C⁻¹.
- La transition vitreuse du polybutadiène contenu dans la partie durcisseur se situe à -60 °C. Le saut de capacité calorifique associé est de 0,5 J.g⁻¹.°C⁻¹.

Lors des deux montées successives en température, les thermogrammes sont identiques et les T_g inchangées. Il faut noter que ces deux transitions vitreuses ne sont pas observées sur le thermogramme de l'adhésif à l'état initial (figure 3.1 page 47).

¹². Le copolymère extrait de la partie résine est associé à des charges : la normalisation du flux de chaleur est donc effectuée par rapport à la masse totale charges + copolymère.

3.2.2.2 Modes de relaxation mécanique

L'adhésif non-formulé est mis en œuvre sous la forme d'une éprouvette de torsion rectangulaire afin de l'analyser par AMD. Le thermogramme du module dissipatif de cet adhésif non-formulé est comparé à celui de l'adhésif à l'état initial sur la figure 3.14. L'objectif est d'attribuer les modes de relaxation mécanique propres au réseau polyépoxy et ceux engendrés par les éléments de formulation.

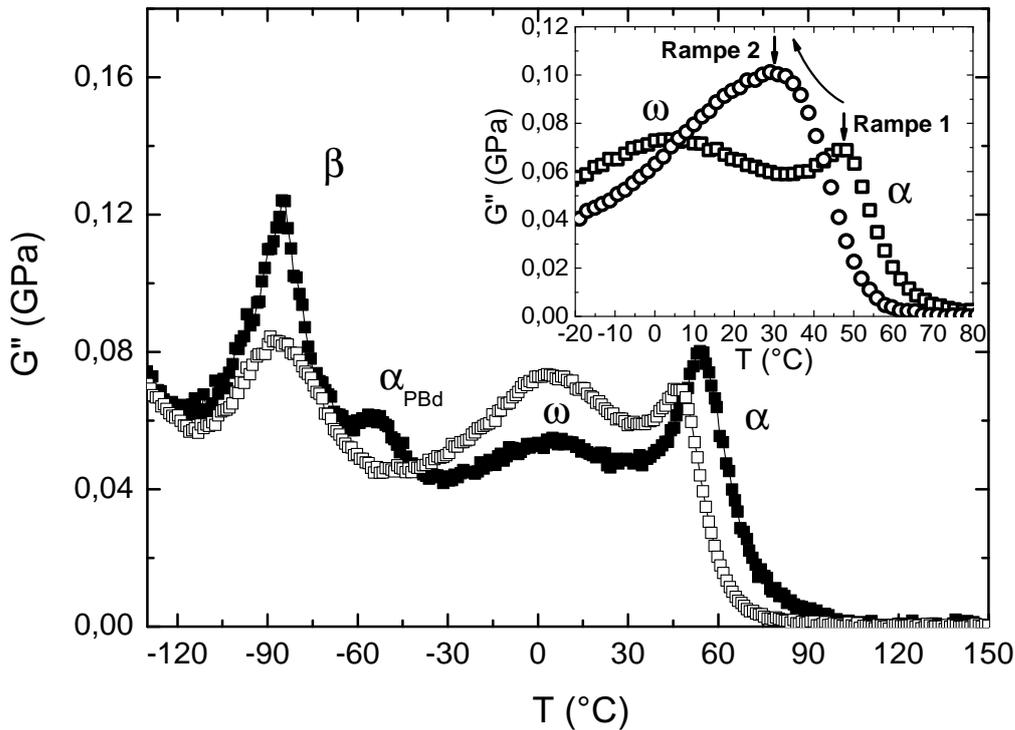


FIGURE 3.14 – Module dissipatif en cisaillement de l'adhésif formulé (1^{ère} rampe (■)) et de l'adhésif non formulé (1^{ère} rampe (□) et 2^{ème} rampe (○) en insert) en fonction de la température.

Le thermogramme de l'adhésif non-formulé met en évidence trois modes de relaxation :

- Le pic à -89 °C coïncide avec la position du mode β de l'adhésif. Son amplitude est diminuée dans le cas de l'adhésif non-formulé.
- Le pic à 3 °C correspond à la relaxation ω observée pour l'adhésif à l'état initial. La hauteur de ce pic est plus élevée dans le cas de l'adhésif non-formulé.
- Le pic à 45 °C est la manifestation mécanique α de la transition vitreuse du réseau non-formulé. Lors de la seconde rampe en température, le pic possède un comportement similaire à celui de l'adhésif à l'état initial (voir figure 3.2 page 48) : il est décalé de 15°C vers les basses températures.

Le mode α_{PBd} à -55 °C de l'adhésif à l'état initial n'est pas observé dans le cas de l'adhésif non-formulé.

3.2.2.3 Modes de relaxation diélectrique

La viscosité de l'adhésif non-formulé ne permet pas la réalisation d'assemblages collés. Il a donc été mis en œuvre sous forme de film de faible épaisseur. Ces films peuvent ainsi être analysés grâce aux techniques diélectriques.

Relaxations dynamiques

La composante dissipative de la permittivité diélectrique de l'adhésif non-formulé est représentée sur la figure 3.15a) en fonction de la fréquence et de la température.

Le copolymère extrait de la partie résine est associé à des charges de type noir de carbone. Ces charges étant conductrices, il n'est pas possible d'étudier ce mélange par les techniques diélectriques. En revanche, le copolymère contenu dans la partie durcisseur est analysé en SDD. Sa carte de relaxation diélectrique est représentée sur la figure 3.15b).

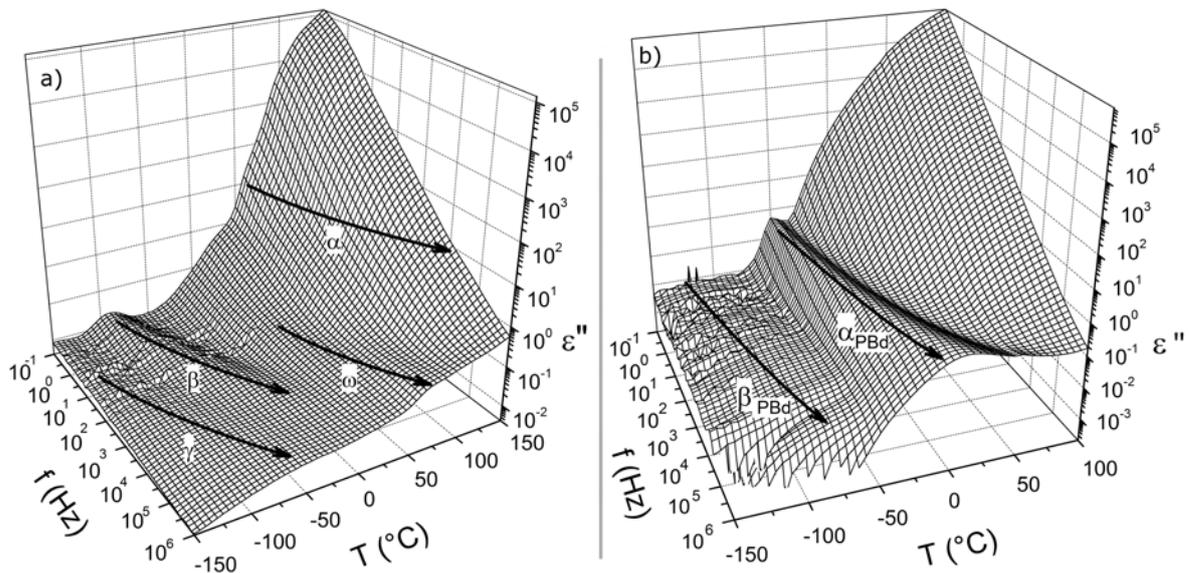


FIGURE 3.15 – Carte de relaxation diélectrique de l'adhésif non-formulé a) et du copolymère extrait de la partie contenant le durcisseur b).

Dans le cas de l'adhésif non-formulé, trois modes de relaxation sont identifiés à basse température : les modes γ , β et ω dans l'ordre croissant des températures. Le mode α est masqué par un front de conductivité et son analyse en module est faussée par la présence d'un épaulement au pic de relaxation. Cet épaulement, associé à la mobilité des charges piégées aux interfaces, est causé par un mauvais contact entre le film d'adhésif et les électrodes conductrices.

La figure 3.16 présente la permittivité ε'' en fonction de la température dans la zone de la relaxation β . Comme décrit précédemment, cette relaxation est bi-modale dans le cas de l'adhésif à l'état initial. Dans le cas de l'adhésif non-formulé, la relaxation est mono-modale et largement distribuée en température. Le maximum du pic β de l'adhésif non-formulé coïncide avec la partie haute température du mode β de l'adhésif à l'état initial.

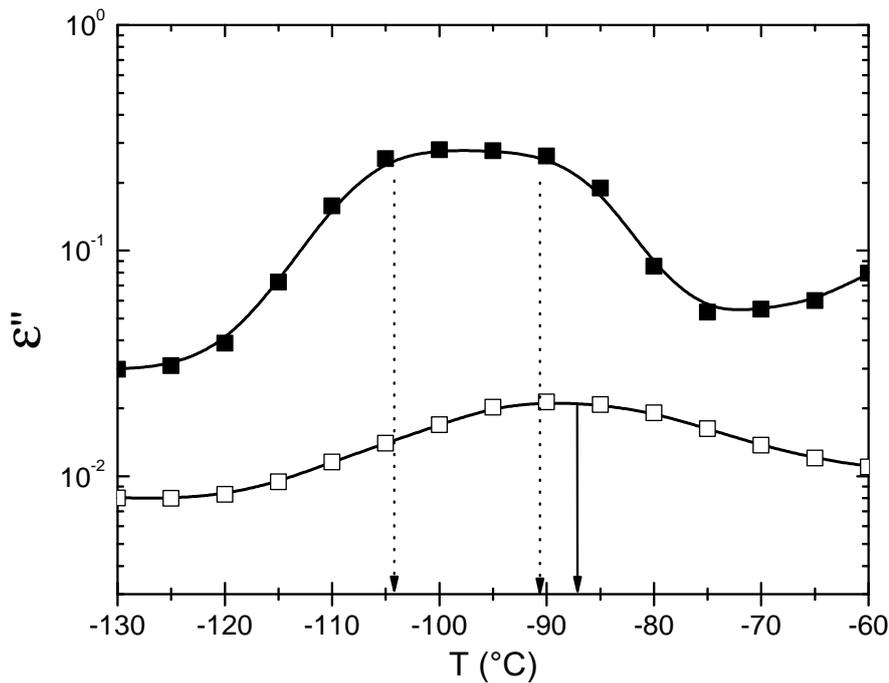


FIGURE 3.16 – Pertes d'énergie diélectrique associées au mode β de l'adhésif (■) et de l'adhésif non-formulé (□) en fonction de la température (fréquence de sollicitation électrique = 0,15 Hz).

Le copolymère présente deux modes de relaxation β_{PBd} [-90 ; -55] °C et α_{PBd} [-45 ; 10] °C. Ces relaxations ont lieu à basse température et sont associées au polybutadiène. À haute température, un front de conductivité est noté.

Les temps de relaxation diélectrique des modes décrits précédemment (de l'adhésif non-formulé et du polybutadiène extrait de la partie durcisseur) sont superposés à ceux de l'adhésif à l'état initial sur la figure 3.17.

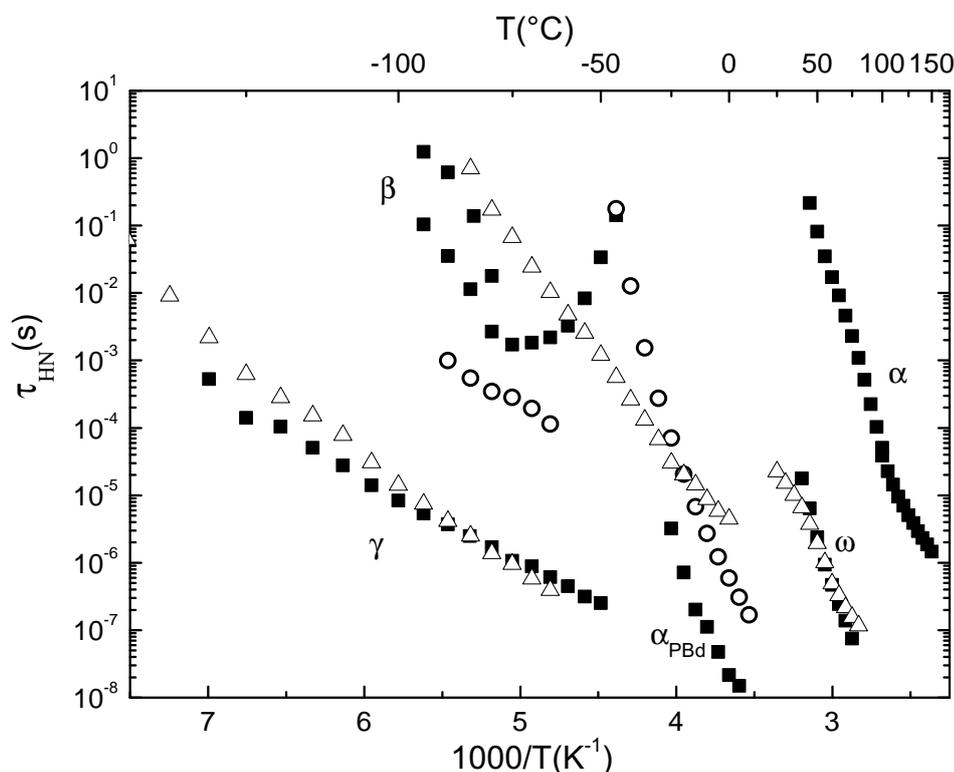


FIGURE 3.17 – Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique : de l'adhésif formulé (■), non-formulé (Δ) et du polybutadiène extrait de la partie contenant le durcisseur (○).

Les temps de relaxation des trois modes de l'adhésif non-formulé sont comparés à ceux de l'adhésif à l'état initial :

- Le mode γ de l'adhésif non-formulé se situe dans la même gamme de température $[-145; -65] \text{ } ^\circ\text{C}$ et de temps de relaxation $[4.10^{-7}; 3.10^{-1}] \text{ s}$ que le mode γ de l'adhésif à l'état initial. Il présente une dépendance en température de type Arrhenius. Son énergie d'activation est de 36 kJ.mol^{-1} et son facteur pré-exponentiel de l'ordre de 2.10^{-16} s . Ces valeurs sont proches de celles du mode γ de l'adhésif à l'état initial.
- Le mode β de l'adhésif non-formulé s'étend de $-85 \text{ } ^\circ\text{C}$ à $0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Le comportement des temps de relaxation associés est de type Arrhenius. Son énergie d'activation est de 60 kJ.mol^{-1} et son facteur pré-exponentiel de l'ordre de 9.10^{-18} s . Ce mode est donc proche du mode β de l'adhésif à l'état initial même si la gamme d'observation en température est différente ($[-95; -65] \text{ } ^\circ\text{C}$ dans le cas de l'adhésif à l'état initial).
- Le mode ω de l'adhésif non-formulé met en évidence deux régimes de dépendance

en température des temps de relaxation. De 25 °C à 40 °C, les temps de relaxation diminuent de façon quasi-linéaire avec la température de mesure. De 45 °C à 80 °C, cette décroissance s'effectue selon une loi de type VFT avec pour paramètres : $\tau_0^{VFT} = 5.10^{-11}$ s, $T_\infty = -33$ °C et $\alpha_f = 1.10^{-3}$ °C⁻¹.

En ce qui concerne le polybutadiène, le mode β_{PBd} présente une dépendance en température de type Arrhenius. Son énergie d'activation est de 18 kJ.mol⁻¹ et son facteur pré-exponentiel de l'ordre de 5.10⁻⁸ s. Ce mode est peu intense lorsque le copolymère est analysé séparément et n'est pas identifiable sur la carte de relaxation de l'adhésif à l'état initial. Les temps de relaxation du mode α_{PBd} suivent une loi de type VFT avec : $\tau_0^{VFT} = 4.10^{-12}$ s, $T_\infty = -87$ °C et $\alpha_f = 1.10^{-3}$ °C⁻¹. Ce mode peut-être rapproché du mode α_{PBd} de l'adhésif à l'état initial. Lorsque l'analyse est effectuée sur le copolymère séparé, la gamme de température d'observation [-45 ; 10] °C est plus large que dans le cas de l'adhésif à l'état initial [-25 ; 5] °C.

Courants thermostimulés

Avec une approche comparative similaire, les différents constituants sont étudiés en CTS. Leurs courants thermostimulés complexes sont retranscrits sur la figure 3.18.

L'adhésif non-formulé possède un mode de relaxation (également représenté dans l'insert pour des questions d'échelle) dont le maximum est situé à -96 °C. La gamme de température de cette relaxation est similaire à celle de la relaxation β de l'adhésif à l'état initial. Toutefois, comme en SDD, le pic correspondant à l'adhésif non-formulé n'est pas dédoublé mais est largement distribué. Le maximum de ce pic coïncide avec la composante haute température du mode β de l'adhésif à l'état initial. À partir de -50 °C, la conductivité augmente. L'adhésif non-formulé ne contenant pas de charges conductrices, le front de conductivité est décalé vers des températures plus élevées par rapport à l'adhésif à l'état initial. Un épaulement situé entre -20 °C et 0 °C est noté, proche de l'épaulement ω de l'adhésif à l'état initial.

Le thermogramme CTS complexe du copolymère extrait de la partie durcisseur présente un pic de relaxation à -40 °C. Il s'agit de la manifestation diélectrique de la transition vitreuse du polybutadiène. Malgré un décalage en température, ce pic est associé au mode α_{PBd} . Pour des températures supérieures, un transport de charges entre les deux électrodes

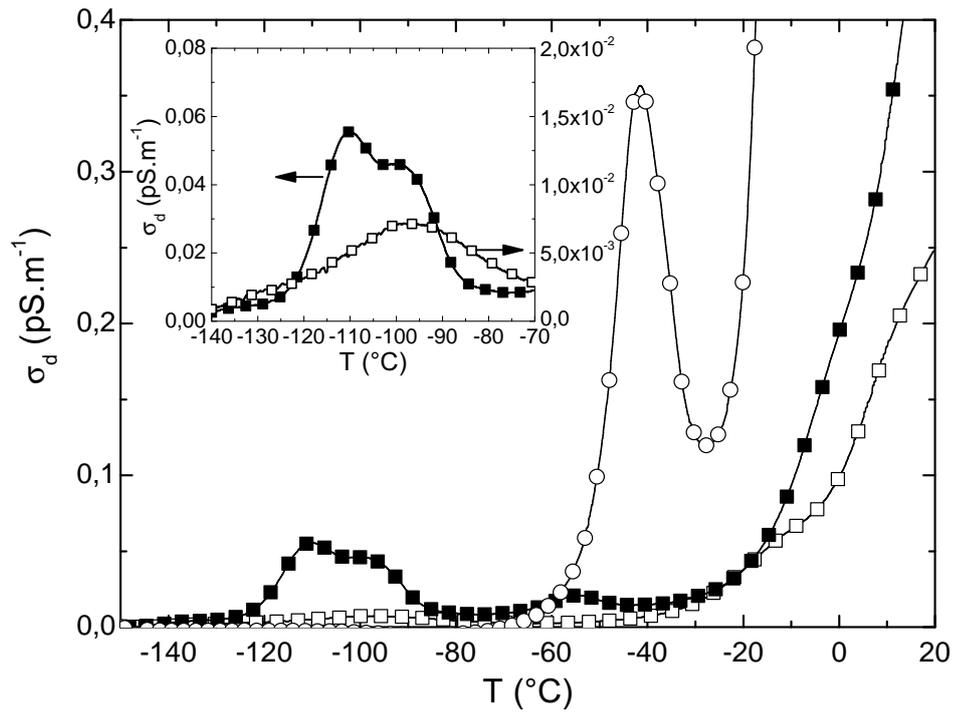


FIGURE 3.18 – Courants thermostimulés complexes ($T_p=20^\circ\text{C}$) : de l'adhésif formulé (■), non formulé (□) et du polybutadiène extrait de la partie contenant le durcisseur (○).

entraîne une forte augmentation des thermocourants.

3.3 Discussion

Les différentes analyses menées sur l'adhésif après 7 jours de réticulation à température ambiante permettent de définir un état initial de la structure physique. Cette structure est décrite par les comportements thermique et mécanique de l'adhésif à l'état massif ainsi que par la dynamique relaxationale des chaînes polymères en configuration assemblage collé.

3.3.1 Mobilité localisée du réseau polyépoxy

La mobilité moléculaire de l'adhésif est sondée par les techniques diélectriques et mécaniques. Elle permet de mettre en évidence deux modes de relaxation localisée dont l'origine est discutée :

Mode γ

À basse température, le mode γ n'est accessible que dans la gamme de fréquences et de températures de la SDD (figures 3.7 et 3.9). Ce mode est spécifique du réseau polyépoxy car il se retrouve lors de l'analyse de l'adhésif non-formulé (figures 3.15 et 3.17). Sa position en température ainsi que ses paramètres d'activation thermique permettent de l'associer à la mobilité locale des séquences aliphatiques [8] [15] [16]. Ce mode est observé pour des séquences d'au moins quatre groupements méthylène ce qui est le cas pour le durcisseur [132].

Mode β

Le mode de relaxation β est identifié en AMD à -84 °C (figure 3.2). Ce mode est présent sur le thermogramme de l'adhésif non-formulé (figure 3.14), mais son amplitude est moins élevée. Une étude cinétique de ce mode est présentée sur la figure 3.3. La dépendance en température des temps de relaxation est linéaire dans le diagramme d'Arrhenius. L'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 200 kJ.mol^{-1} [133] [134]. Cette valeur étant très élevée pour une relaxation localisée il est difficile de conclure sur l'origine de ce mode de relaxation mécanique.

Le mode β est identifié par SDD dans une gamme de température comprise entre -95 °C et -45 °C (figure 3.7). Seuls les temps de relaxation obtenus à des températures inférieures

à -75 °C sont analysés. Les énergies d'activation associées sont de l'ordre de 70 kJ.mol⁻¹, équivalentes à celle relevé pour le mode β de l'adhésif non-formulé (figure 3.17). À des températures supérieures, les temps de relaxation montrent une dépendance en température atypique. Le seul exemple connu d'une dépendance de ce type est observée lors de l'étude de l'influence de l'eau sur des verres de silice nano-poreux [135][136]. Le mode de relaxation est associé à la réorientation de molécules d'eau confinées au voisinage d'un défaut. Les ajustements analytiques utilisés pour décrire ces phénomènes ne permettent pas de décrire la dépendance en température du mode β de l'adhésif. De plus, le comportement de ce mode après polymérisation en atmosphère humide permet de conclure que la partie haute température de ce mode n'est pas influencée par le taux d'humidité lors de la polymérisation¹³.

En CTS, le mode β est identifié dans une gamme de température comprise entre -120 °C et -90 °C (figure 3.8). Son énergie d'activation est de l'ordre de 50 à 80 kJ.mol⁻¹. L'étude de l'adhésif non-formulé révèle que ce mode provient de la mobilité d'unités propres au réseau polyépoxy (figure 3.18).

L'hypothèse que ce pic soit la somme de plusieurs contributions expliquerait le comportement atypique de ce mode à des températures supérieures à -80 °C (AMD et SDD). Les entités impliquées sont le réseau polyépoxy (dont la réponse est également relevée pour l'adhésif non-formulé) et les séquences polybutadiène contenues dans la partie résine dont la transition vitreuse se situe à -80 °C (figure 3.13). En CTS à basse fréquence, la séparation des deux contributions est meilleure : seule la relaxation bi-modale β du réseau est relevée à plus basse température (entre -120 °C et -90 °C).

Les valeurs d'enthalpie d'activation de la relaxation β de l'adhésif non-formulé et de la relaxation bi-modale de l'adhésif formulé permettent d'interpréter cette relaxation en termes de mobilité localisée des segments hydroxyéther [9] [13] [14][132]. Ce mode possède une double composante (figure 3.16) ce qui rend son analyse par SDD difficile mais possible en CTS par la technique de polarisation fractionnée (figure 3.8). L'adhésif non-formulé ne comporte en revanche qu'un pic de relaxation (figures 3.16 et 3.18). L'existence d'une double composante a déjà été mise en évidence sur des modes de type β dans des systèmes polyépoxy. Cette double composante est généralement liée à l'existence de deux types d'entités hydroxyéthers ou à la mobilité des entités hydroxyéthers et diphenylpropanes, le mouvement des uns entraînant celui des autres [8] [10] [11] [15] [16].

13. Les résultats ne sont pas présentés ici.

Dans le cas présent (figure 3.11), les énergies d'activation des relaxations élémentaires des deux composantes du mode sont faibles et proches (comprises entre 50 et 60 kJ.mol⁻¹). Il existe deux populations d'entités d'origine moléculaire identique mais de mobilité différente. Ceci peut s'expliquer par des environnements autour des entités relaxantes différents, un niveau d'interactions différent ou une hétérogénéité des zones de réticulation. L'hétérogénéité associée à cette relaxation bi-modale est introduite par la formulation.

3.3.2 Mobilité délocalisée de la phase élastomère

La présence du mode α_{PBd} est relevée par l'ensemble des techniques à une température de l'ordre de -55 °C (figures 3.2, 3.7 et 3.8). Lors de l'analyse de l'adhésif non-formulé (figures 3.14, 3.15 et 3.18), ce mode n'est présent sur aucun thermogramme. En SDD comme en CTS, son comportement est proche de celui du mode α_{PBd} observé lors de l'analyse du polybutadiène du copolymère contenu dans la partie durcisseur (figures 3.17 et 3.18). Cette température de transition est en accord avec la T_g mesurée en ACD à -55°C et avec de précédents résultats sur l'incorporation de secondes phases CTBN et ATBN dans un système polyépoxy [34].

En CTS (figure 3.9), les temps de relaxation associés à ce mode suivent une dépendance en température de type Arrhenius. Les énergies d'activation des relaxations élémentaires sont supérieures à 100 kJ.mol⁻¹ (figure 3.11). Ces valeurs sont classiquement assorties d'une mobilité à l'échelle délocalisée, ce qui est confirmé par la création d'entropie lors de la relaxation (caractère coopératif de la relaxation : figure 3.11). Les entités sont donc sondées à l'état vitreux grâce aux basses fréquences équivalentes de sollicitation de la technique CTS. En SDD (figure 3.9), ce mode est accessible à des températures supérieures à -60 °C et à des fréquences plus élevées. Les entités sont sollicitées dans leur état caoutchoutique et le mode de relaxation présente un comportement VFT.

3.3.3 Mobilité délocalisée du réseau polyépoxy

L'adhésif est majoritairement formé par un réseau polyépoxy dans lequel sont ajoutés des éléments de formulation. Le réseau polyépoxy est obtenu par réaction entre une résine DGEBA et un mélange d'amines de type aliphatique. À l'état initial, ce réseau n'est pas totalement formé, en témoigne la présence d'un pic de polymérisation résiduelle [112] sur le thermogramme ACD lors de la première montée en température.

L'hétérogénéité du réseau dans les polyépoxy est assortie d'une accélération de la mobilité moléculaire qui se traduit par une composante basse température du mode α . Le mode ω est identifié par les deux types de techniques : diélectrique (figures 3.7 et 3.8) et mécanique (figure 3.2). Ce mode est également identifié dans le cas de l'adhésif non-formulé (figures 3.14, 3.15 et 3.18). En SDD (figure 3.9), ses temps de relaxation suivent une dépendance en température de type VFT. En CTS (figure 3.9), ils suivent une loi de type Arrhenius avec des énergies d'activation supérieures à 100 kJ.mol^{-1} et un caractère coopératif (figure 3.11). La mobilité associée est donc de type délocalisée. Son origine moléculaire est controversée mais généralement associée à la présence d'hétérogénéités dans le réseau [22] [15].

Dans le cas de ce réseau polyépoxy, ce mode est largement distribué (entre $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ et $+30 \text{ }^\circ\text{C}$ en AMD). En AMD (figure 3.14), le mode ω de l'adhésif non-formulé présente une amplitude supérieure à celle de l'adhésif à l'état initial, avec une position en température identique. La fabrication d'éprouvettes de torsion rectangulaire nécessite une quantité de matière importante, les conditions de mélange ne sont pas optimisées et le rapport stœchiométrique entre la résine et le durcisseur séparés est approché (voir partie 3.2.2). La qualité du mélange résine - durcisseur est moins bonne que dans le cas de l'adhésif commercial extrudé par l'intermédiaire d'une buse mélangeuse. Ceci est confirmé par une diminution de la température du maximum du pic associé à la manifestation mécanique de la transition vitreuse de l'adhésif non-formulé. Lorsque le réseau est plus hétérogène (adhésif non-formulé), le mode ω est plus intense. Son origine peut donc être attribuée à la mobilité de zones ayant une densité de réticulation moindre, ou étant plastifiées par la présence de chaînes pendantes ou d'espèces non réticulées.

Le réseau possède une température de transition vitreuse de l'ordre de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ ce qui le classe parmi les systèmes polyépoxy ayant une T_g basse. Cette souplesse du réseau est due à une faible densité de réticulation. La longueur de la chaîne aliphatique du durcisseur (18 motifs carbonés) en est la principale cause. La présence d'un pic endothermique superposé au saut de C_p traduit un état de vieillissement physique important à l'état initial. Les réactions de polymérisation ont lieu à température ambiante durant 7 jours. Or, il a été montré qu'au bout de 10 h de réaction, la T_g du système devient supérieure à $21 \text{ }^\circ\text{C}$ [112]. L'adhésif se trouve donc dans une gamme de températures inférieures mais proches de sa T_g (qui augmente entre $21 \text{ }^\circ\text{C}$ et $55 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant les 6,5 jours restants). Au cours de la formation du réseau, celui-ci est donc soumis au phénomène de relaxation structurale.

La valeur de T_{g1}^{ref} est confirmée par l'étude de la transition viscoélastique en AMD. Cette transition est caractérisée par une diminution de deux décades de la valeur du module mécanique conservatif entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. Cette transition conduit à une perte d'énergie mécanique maximale à 52 °C.

Cette transition est aussi étudiée sur l'adhésif en configuration assemblage collé grâce aux techniques diélectriques : le mode α est la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Cette relaxation présente une double dépendance en température des temps de relaxation :

- La dépendance est de type Arrhenius lors de l'analyse des thermogrammes de relaxation élémentaires en CTS. En SDD, il y a continuité et ce comportement est conservé pour des températures inférieures à 80 °C. Pour ces couples de fréquences et températures, l'adhésif est sondé à l'état vitreux, ce qui explique ce comportement.
- Pour des températures supérieures à 80 °C, l'adhésif est à l'état caoutchoutique et son comportement est VFT. L'extrapolation de ce comportement à des temps de relaxation de l'ordre de 100 s¹⁴ confirme la présence d'une T_g thermodynamique (ACD) à 55°C. La température de changement de comportement (80 °C) est la résultante de plusieurs mécanismes et ne peut pas être interprétée ici.

3.3.4 Comportement mécanique dynamique de l'assemblage collé

3.3.4.1 Comportement mécanique dynamique des substrats aluminium

Une nouvelle configuration d'échantillon est développée afin d'analyser par AMD l'adhésif sous forme d'assemblage collé. L'utilisation de substrats métalliques de faible épaisseur rend possible cette analyse. La partie conservative du module de cisaillement de cet aluminium de série 1000 est de $G' = 30$ GPa (figure 3.4). Cette valeur est conforme aux valeurs généralement rencontrées dans la littérature [137]. La composante dissipative du module de cisaillement peut-être considérée comme nulle pour des températures inférieures à l'ambiante : elle se situe en limite de sensibilité de l'appareil de mesure. Pour des températures supérieures, elle augmente d'une décade environ sur 100 °C.

L'aluminium n'a pas un comportement purement élastique. La présence d'une composante dissipative a déjà été mise en évidence dans le cas d'aluminium purs [138][139] ou sous forme d'alliages [140] [141]. Cette composante dissipative est associée à un déplacement de

14. Le temps de relaxation équivalent des chaînes polymère au passage de la transition vitreuse en ACD est communément pris égal à 100 s.

dislocations ou un glissement de joints de grains sous l'effet de la température. Il faut noter que ces matériaux sont fortement contraints lors de leur mise en œuvre (laminage). Malgré une étape de recuit, il est possible qu'une élévation de température provoque une relaxation des contraintes résiduelles, entraînant une faible dissipation d'énergie mécanique.

3.3.4.2 Comparaison entre état massif et configuration assemblage collé

Les assemblages collés présentent un module conservatif de cisaillement équivalent G'_{eq} supérieur à celui de l'adhésif à l'état massif (figure 3.5). Les clinquants aluminium ont un module conservatif plus élevé (30 GPa). Ils jouent un rôle de renforts et la structure sandwich est rigidifiée.

Deux comportements de la composante dissipative G''_{eq} des assemblages collés, relative à la quantité d'énergie mécanique dissipée, sont observés.

Relaxations secondaires de l'adhésif

L'énergie mécanique dissipée lors des modes de relaxation secondaire n'est pas modifiée (figure 3.6). En dehors de la relaxation α , le fond continu de la composante dissipative des assemblages est du même ordre de grandeur mais plus élevé que celui de l'adhésif massif. La liaison collée substrat-adhésif est forte et la dissipation d'énergie par friction entre ces deux composants peut donc être négligée. Les substrats aluminium rigides restituent à l'adhésif la totalité de l'énergie engendrée par la sollicitation de torsion (comportement élastique). Ils imposent localement un champ de déformation supplémentaire par rapport à l'adhésif massif pour lequel les faces extérieures sont libres. La dissipation d'énergie est donc supérieure dans le cas de l'assemblage (fond continu de G''_{eq}). Cette dissipation additionnelle est toutefois limitée car, à l'état vitreux, l'adhésif présente un module G' de 3 GPa "proche" de celui de l'aluminium (30 GPa). La déformation additionnelle due à la présence des substrats aluminium a donc peu d'influence par rapport à la déformation imposée. La dissipation d'énergie est donc similaire quelle que soit la configuration.

Relaxation primaire de l'adhésif

L'amplitude du pic associé à la relaxation α de l'adhésif en configuration assemblage collé est fortement augmentée par rapport à celle de l'adhésif massif. Au voisinage de la transition α , la mobilité moléculaire de l'adhésif augmente avec la température et le module

G' de l'adhésif diminue d'environ deux décades. La différence de module entre le substrat et l'adhésif croît. La torsion des substrats impose une déformation de cisaillement supplémentaire le long des interfaces substrat - adhésif (ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon d'adhésif massif dont les faces sont libres). Cette déformation s'ajoute à celle générée par les oscillations du moteur. La dissipation d'énergie est donc plus importante lors du passage de la transition viscoélastique de l'adhésif en configuration assemblage collé.

3.3.4.3 Influence de l'épaisseur d'adhésif sur l'amplitude de la viscoélasticité

L'épaisseur d'adhésif dans le joint collé influence la composante conservative du module de cisaillement : lorsque l'épaisseur diminue, le module équivalent G'_{eq} augmente. Cette évolution est similaire à celles constatées par d'autres auteurs [77] [78] [79].

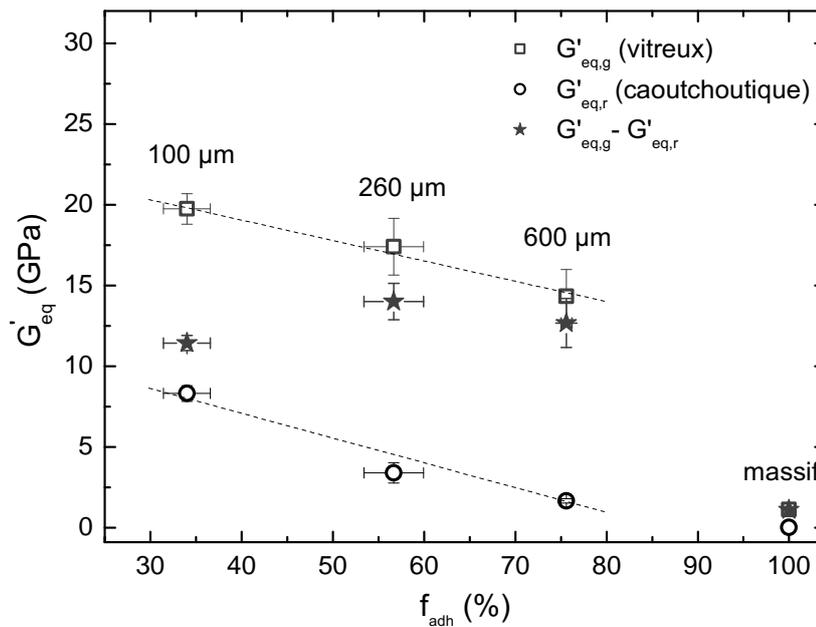


FIGURE 3.19 – Module équivalent conservatif de cisaillement de l'assemblage collé sur le plateau vitreux (□), sur le plateau caoutchoutique (○) et amplitude de la transition viscoélastique $G'_{eq,g} - G'_{eq,r}$ (★) en fonction de la fraction volumique d'adhésif dans l'assemblage collé.

Les évolutions de G'_{eq} sur le plateau vitreux ($G'_{eq,g}$ mesuré à 10 °C) et sur le plateau caoutchoutique ($G'_{eq,r}$ mesuré à 100 °C) sont reportées sur la figure 3.19 en fonction de la fraction volumique d'adhésif dans les assemblages collés. Le phénomène de rigidification de la structure par la présence des substrats aluminium (haut module) est accentué lorsque la fraction volumique d'adhésif (bas module) diminue. Cette évolution est continue et ne met pas en évidence de "sur-rigidification" (augmentation des propriétés mécaniques) de l'adhésif lorsque il est réticulé au contact d'une surface métallique (voir la description des

phénomènes d'interface partie 1.1.3.1 page 13). Sur la figure 3.19, l'amplitude de la chute de module au passage de la transition viscoélastique ($G'_{eq,g} - G'_{eq,r}$) est aussi reportée. Contrairement aux valeurs de G'_{eq} sur les plateaux vitreux et caoutchoutiques, elle est indépendante de la géométrie de l'échantillon (raideur de la structure sandwich). Elle est caractéristique de la viscoélasticité de l'adhésif en configuration assemblage collé. Sa valeur peut être considérée comme constante : l'épaisseur d'adhésif dans l'assemblage ne modifie pas les propriétés mécaniques intrinsèques de l'adhésif. Les variations de G'_{eq} sont attribuées à un effet de rigidification de la structure par les substrats.

À l'état vitreux, les évolutions du fond continu de G''_{eq} avec l'épaisseur d'adhésif sont limitées par rapport à celles de G'_{eq} . Lorsque l'épaisseur d'adhésif diminue, ce fond continu diminue car la quantité d'adhésif capable de dissiper l'énergie mécanique diminue. Au passage de la transition α , la composante dissipative G''_{eq} est invariante quelle que soit l'épaisseur d'adhésif : sur la figure 3.19, la différence $G'_{eq,g} - G'_{eq,r}$ (proportionnelle à G''_{eq}) est constante.

La configuration assemblage collé avec une épaisseur d'adhésif de 600 μm a été retenue pour l'étude du vieillissement dans le chapitre suivant. Les propriétés mécaniques de l'assemblage collé fournissent une information sur le comportement mécanique de l'adhésif, suivant un modèle à deux phases sans interactions. Outre sa mise en œuvre facilitée, elle représente un compromis entre sa représentativité et la qualité de son rapport signal sur bruit qui permet d'étudier la mobilité moléculaire de l'adhésif.

3.3.4.4 Influence de l'épaisseur sur la mobilité du réseau polyépoxy

Les propriétés mécaniques intrinsèques de l'adhésif en configuration assemblage collé ne sont pas modifiées par une diminution de l'épaisseur jusqu'à 100 μm . Une augmentation de la température T_α du maximum du pic α pour les faibles épaisseurs d'adhésif est constatée. Cette température correspond à un maximum de dissipation d'énergie mécanique et se rapproche de la définition de la transition vitreuse calorimétrique [142]. À l'état massif, T_α et T_g sont équivalentes et égales à 55 °C. La température de transition vitreuse du réseau polyépoxy en configuration assemblage collé est supérieure à celle de l'adhésif massif. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation de la température du mode β , propre au réseau polyépoxy, dans le cas de la configuration assemblage collé. Ce résultat est conforme à l'hypothèse de rigidification du réseau polyépoxy lors d'une réticulation en présence d'un substrat métallique [59] [60] [61] [62] [63]. Lorsque l'épaisseur d'adhésif

diminue, la relaxation α est plus largement distribuée dans la partie haute température du mode. La proportion relative de chaînes polymères influencées par les substrats (interface) augmente par rapport à la proportion de chaînes non impactées ("cœur" du joint).

L'étude par AMD des assemblages collés permet de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur d'adhésif sur les propriétés mécaniques de la structure. Les résultats indiquent une modification de la température de transition vitreuse de l'adhésif par la présence des substrats aluminium. Cette analyse de la mobilité moléculaire par l'intermédiaire des relaxations mécaniques est toutefois limitée par la sensibilité de la mesure lorsque la quantité d'adhésif devient faible : l'information sur les modes de relaxation secondaire devient inaccessible.

3.3.5 Instabilité de l'état initial

En ACD et en AMD, lorsque l'adhésif est chauffé par l'intermédiaire d'une première montée en température, les thermogrammes enregistrés lors de la seconde rampe présentent des différences importantes sur la position de la transition vitreuse (ou de sa manifestation mécanique) :

- en ACD (figure 3.1), la T_g diminue de 20°C environ lorsque l'adhésif est porté à 200 °C lors de la première rampe. Cette diminution s'accompagne d'un rajeunissement, c'est à dire un effacement des phénomènes de vieillissement physique lorsque l'adhésif est porté à une température supérieure à sa T_g . Ce phénomène est aussi constaté dans le cas de l'adhésif non-formulé. La diminution de T_g est de 25 °C. La présence d'additifs, notamment sous forme caoutchoutique, tel que le polybutadiène ne peut donc être responsable de cette évolution.
- en AMD (figure 3.14), T_α diminue de 13 °C environ lorsque l'adhésif est porté à 150 °C lors de la première rampe. Cette diminution provoque un déplacement du pic α qui se superpose à celui de la relaxation ω . De plus, ce phénomène engendre une translation vers les basses températures de la zone de transition viscoélastique. La chute de deux décades du module conservatif G' a lieu à des températures inférieures lors de la seconde rampe en température. Enfin, une diminution de l'ordre de 15 % du module G' sur le plateau vitreux est constatée.

Le terme de "plastification" du réseau est utilisé pour qualifier cette diminution de la température de transition vitreuse et de ses manifestations. Cette plastification peut avoir différentes origines extrinsèques ou intrinsèques au réseau polyépoxy.

Dans le cas d'un phénomène d'origine externe, l'incorporation d'une molécule de petite taille¹⁵ dans la matrice polymère induit une diminution des interactions entre les chaînes, induisant une diminution de la température de transition vitreuse. Ces molécules peuvent provenir de l'environnement ou des éléments de formulation. Dans le cas de cet adhésif, le phénomène de plastification a lieu en atmosphère sèche (flux d'hélium sec en ACD et flux d'azote en AMD) en l'absence d'éléments de formulation. Il ne s'agit donc pas d'un phénomène de plastification extrinsèque.

Dans le cas d'un phénomène d'origine interne, plusieurs hypothèses peuvent expliquer une diminution de T_g . La présence d'espèces non réticulées ou faiblement réticulées et de chaînes pendantes peuvent provoquer cette plastification [21] [145]. Lors d'une première chauffe, la mobilité du réseau et de ces entités est relâchée, provoquant la diffusion de ces espèces entre les chaînes du réseau. Cette hypothèse est discutée ultérieurement car elle nécessite une étude de l'influence de la température sur ce phénomène. Enfin, l'effacement des phénomènes de vieillissement physique (présentés dans l'étude bibliographique partie 1.2.1.1) peut engendrer une forte diminution de T_g [82] [146]. Ces phénomènes sont également étudiés dans la partie suivante.

L'état initial de l'adhésif, atteint dans des conditions imposées par les contraintes industrielles d'intégration des satellites, est désormais défini. La structure physique et l'architecture chimique de l'adhésif permettent d'expliquer les réponses du matériaux à différentes sollicitations mécaniques et diélectriques dans une large gamme de fréquence et de température.

15. L'influence des molécules d'eau sur la transition vitreuse en est l'illustration la plus couramment étudiée [143] [144].

4 ANALYSE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE STATIQUE ET DYNAMIQUE DES ASSEMBLAGES COLLÉS

La description de l'état initial permet d'identifier des paramètres qui caractérisent la structure physique et chimique de l'adhésif. Ces paramètres sont aussi définis lorsque l'adhésif est analysé en configuration assemblage collé (en cisaillement simple recouvrement, SDD, CTS et AMD). L'objectif de ce chapitre est d'analyser les effets du vieillissement en cyclage thermique sur ces paramètres. Le protocole de vieillissement simulé normalisé est complexe et il induit un nombre de paramètres élevé. Afin de comprendre les effets d'un tel vieillissement, ces paramètres doivent être décorrélés les uns des autres. Les effets cinétiques (vitesses de rampe, temps de paliers) sont abordés au travers de l'étude du vieillissement physique. Les effets de la température et de la pression de vieillissement sont étudiés grâce au protocole de vieillissement statique (isotherme). Ils sont ensuite comparés à ceux de l'essai normalisé de simulation du cyclage thermique.

4.1 Vieillissement physique

L'objectif de l'étude des phénomènes de vieillissement physique est double. Dans un premier temps, suite aux hypothèses sur l'instabilité de l'état initial (exposées au chapitre précédent), il s'agit de vérifier l'influence de la relaxation structurale sur la température de transition vitreuse de l'adhésif. Dans un second temps, la finalité est d'évaluer l'influence de la vitesse de refroidissement (un des paramètres des essais de cyclage thermique) sur les propriétés mécaniques et diélectriques de l'adhésif.

Cette étude consiste à engendrer différents états contrôlés de vieillissement physique de l'adhésif et à en évaluer l'incidence sur ses propriétés.

4.1.1 Relaxation enthalpique

La relaxation enthalpique est étudiée par ACD suivant les protocoles présentés dans la partie 2.3.1 (page 39). Ces protocoles sont appliqués après une étape de rajeunissement qui permet de s'affranchir de l'instabilité de l'adhésif à l'état initial. Cet état rajeuni est décrit dans cette même partie 2.3.1.

4.1.1.1 Influence du temps et de la température de recuit

La relaxation enthalpique est analysée au moyen de recuits sous T_g de durées variables. La figure 4.1 présente les thermogrammes enregistrés en chauffe ($+20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) après des recuits de durées croissantes entre 0 et 600 min : [0,10, 30, 60, 120, 300, 600] min à une température de 30 °C . La température de recuit a été choisie pour être inférieure mais proche de la T_g de l'adhésif rajeuni.

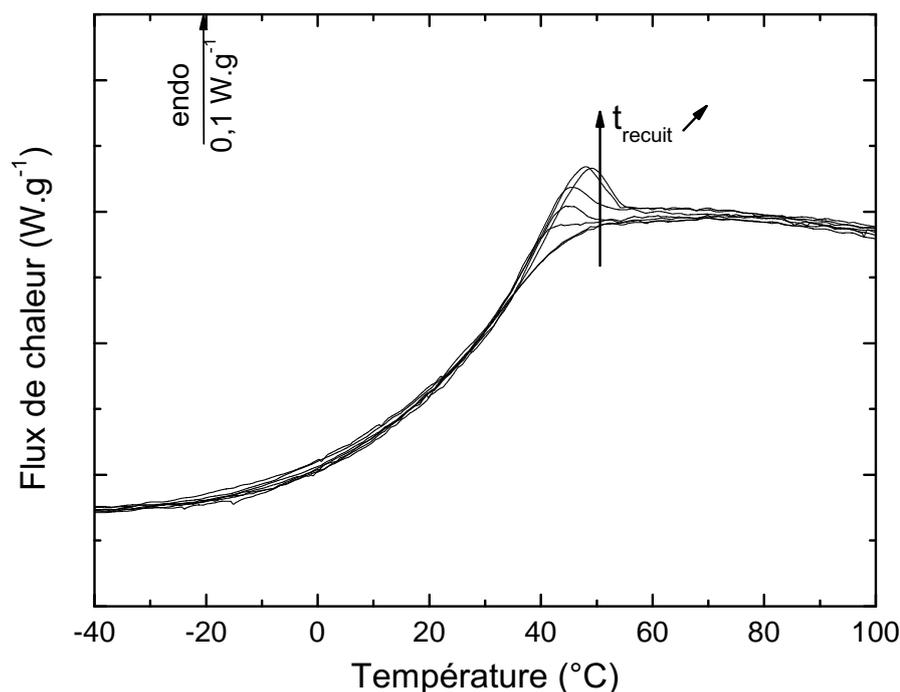


FIGURE 4.1 – Thermogrammes ACD en chauffe ($+20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) après différents recuits à 30°C de durées croissantes ($0 < t_{\text{recuit}} < 600\text{ min}$).

Lorsque la durée de recuit est supérieure à 10 min, un pic endothermique se superpose au saut de capacité calorifique associé à la transition vitreuse de l'adhésif. L'amplitude et la température du maximum de ce pic augmentent avec la durée de recuit. L'onset et le point d'inflexion de la transition vitreuse ne sont pas influencés par les phénomènes de vieillissement physique engendrés par ce type d'histoire thermique.

4.1.1.2 Influence de la vitesse de refroidissement

La relaxation enthalpique est analysée en fonction de la vitesse de refroidissement q_r au passage de la transition vitreuse. Les thermogrammes de la figure 4.2 sont enregistrés en chauffe suite à des refroidissements de vitesses $|q_r| = [40; 20; 10; 5; 3; 1; 0,5; 0,25]$ °C.min⁻¹.

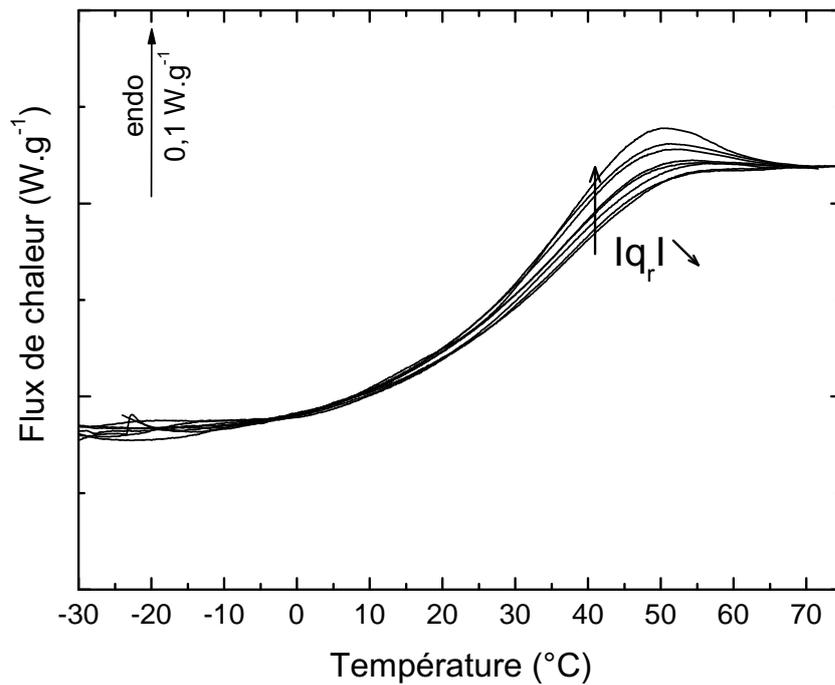


FIGURE 4.2 – Thermogrammes ACD en chauffe après un refroidissement effectué à différentes vitesses ($0,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1} < |q_r| < 40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Les thermogrammes présentent un pic endothermique superposé à la transition vitreuse. Ce pic est d'autant plus intense que la vitesse de refroidissement est lente. La relaxation enthalpique est donc plus importante lorsque la vitesse de refroidissement est lente. Comme précédemment, l'*onset* et le point d'inflexion de la transition sont invariants quel que soit l'état de vieillissement physique du réseau.

4.1.1.3 Modélisation de Tool Narayanaswamy Moynihan (T.N.M.)

Le modèle T.N.M. est utilisé pour décrire la relaxation structurale sur la base du concept de température fictive, T_f (voir partie 1.2.1.1 page 21). Les thermogrammes de la figure 4.2 traduisent différents états structuraux de l'adhésif à l'état vitreux, dépendants de l'histoire thermique. Ces états sont décrits par T_f , qui est reportée sur la figure 4.3 en fonction de la température et de la vitesse de refroidissement.

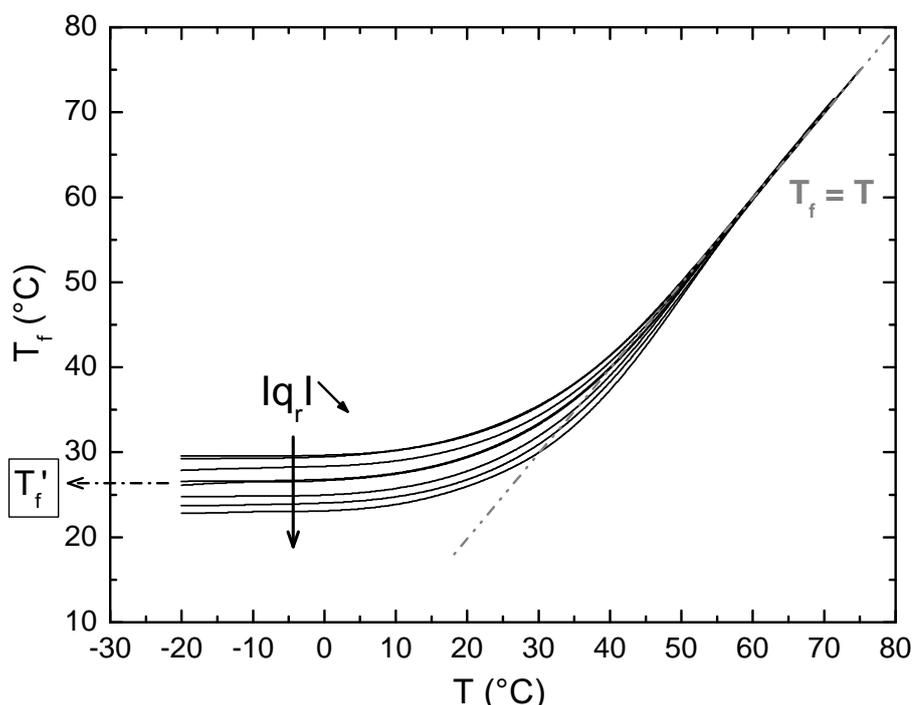


FIGURE 4.3 – Variation de la température fictive en fonction de la température pour des vitesses de refroidissement décroissantes.

Pour des températures supérieures à la transition vitreuse, l'adhésif est à l'état d'équilibre (état caoutchoutique). La température fictive suit la droite d'équilibre $T_f = T$ pour chaque vitesse de refroidissement. Dans l'état vitreux, en dessous de la zone de transition vitreuse, T_f prend une valeur asymptotique, la température fictive limite T'_f , indépendante de la température de l'adhésif. Les valeurs de T'_f sont reportées dans la figure 4.4.

$ q_r $ (°C.min ⁻¹)	40	20	10	5	3	1	0,5	0,25
T'_f (°C)	29,6	29,4	28,3	26,7	26,6	25,0	24,0	23,0

FIGURE 4.4 – Température fictive limite en fonction de la vitesse de refroidissement.

Les vitesses de refroidissement $|q_r|$ de $40 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entraînent un état structural du verre identique. Pour $|q_r| < 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la valeur de T'_f diminue lorsque la vitesse de refroidissement est abaissée. Cette valeur de T'_f est utilisée pour calculer l'énergie d'activation associée à la relaxation structurale (méthodologie décrite dans la partie 2.3.1). La variation du logarithme de la vitesse de refroidissement $|q_r| < 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est reportée en fonction de l'inverse de T'_f sur la figure 4.5.

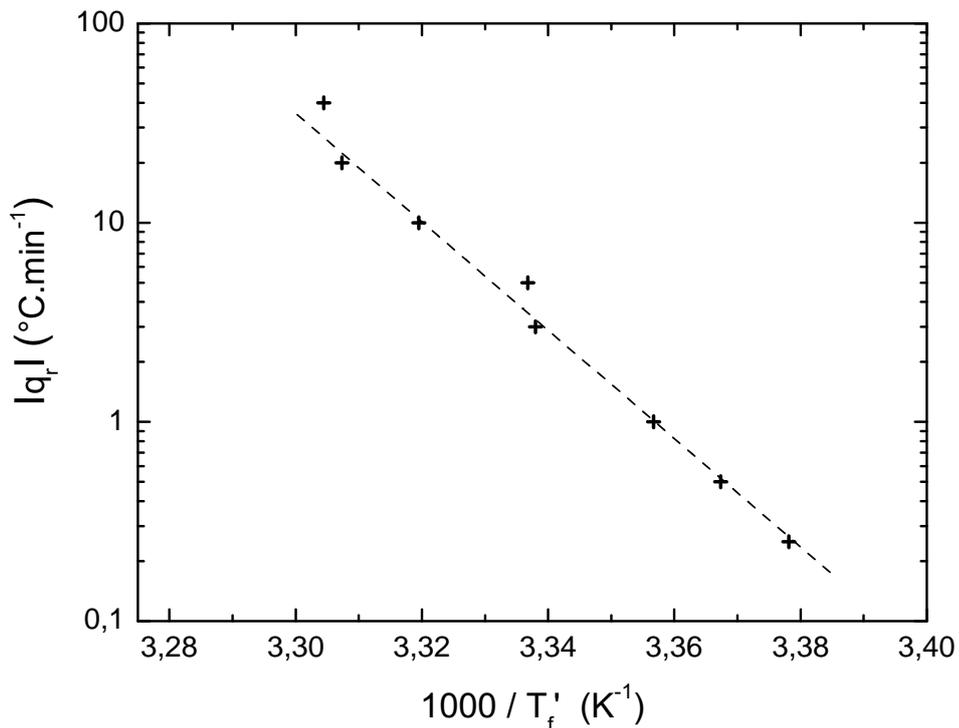


FIGURE 4.5 – Diagramme d'activation de la relaxation structurale.

La variation du logarithme de la vitesse de refroidissement en fonction de l'inverse de la température fictive est linéaire. L'énergie d'activation calculée est $\Delta h^* = 520 \pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'incertitude sur cette valeur est associée à l'ajustement des données par régression linéaire et non à l'expérience.

4.1.2 Relaxations mécaniques

L'influence du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques de l'adhésif à l'état massif est évaluée par AMD. Le protocole de vitesses de refroidissement variables est étendu à la gamme des températures des modes secondaires afin d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la mobilité moléculaire localisée. La gamme de vitesses de refroidissement accessible est réduite par l'étendue de la gamme d'étude [-130 ; 150] °C et par les tailles des échantillons et du four qui limitent les échanges thermiques.

Les thermogrammes de la figure 4.6 sont enregistrés en chauffe suite à des refroidissements de vitesses $|q_r| = [5; 2; 1; 0,7] \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

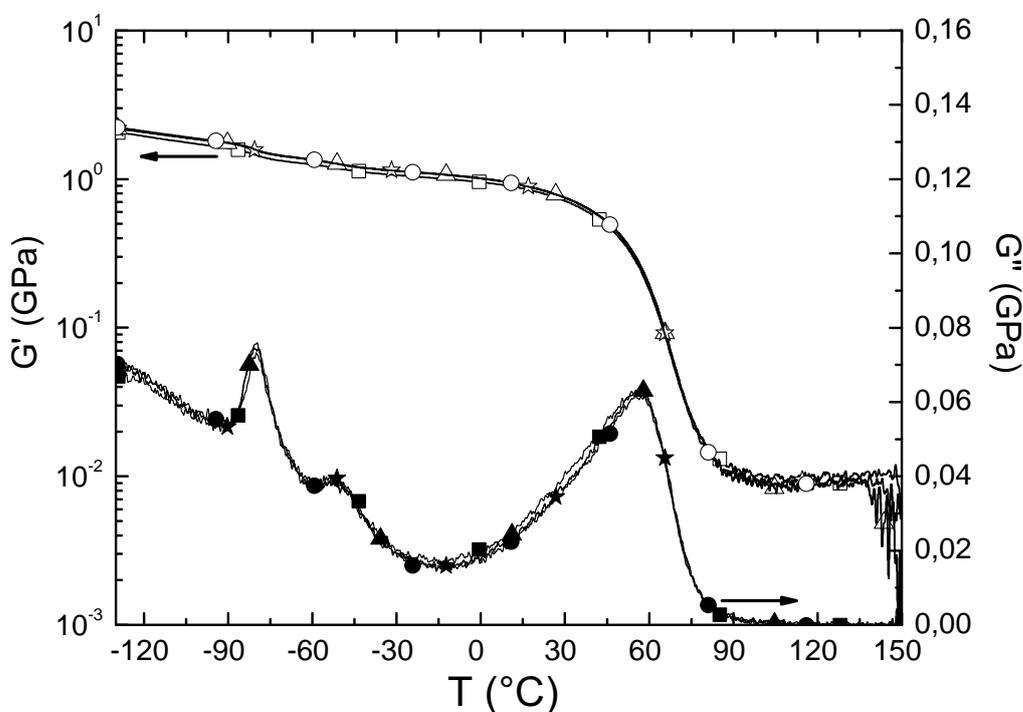


FIGURE 4.6 – Modules mécaniques conservatif et dissipatif de cisaillement de l'adhésif après différentes vitesses de refroidissement ($0,7^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (\square) $< |q_r| < 5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (\circ)).

Les quatre thermogrammes enregistrés suite aux différents refroidissements sont superposés et ne présentent pas de différences significatives. L'analyse des valeurs de G' et G'' ne permet pas de discriminer les différents états de vieillissement physique.

4.1.3 Relaxations diélectriques

L'influence du vieillissement physique sur le mode de relaxation principal α est étudiée par CTS. La configuration de l'échantillon est adaptée afin d'introduire un gap d'air (voir partie 2.3.1.3 page 41) qui limite le transport de charges entre les électrodes du condensateur. Cette configuration permet ainsi de déplacer le front de conductivité vers de plus hautes températures et d'accéder aux informations relatives au mode α en présence d'une interface métal - adhésif. L'équivalence entre les courants de polarisation et de dépolarisation est présentée en annexe A.2

Sur la figure 4.7, les thermogrammes de polarisation de l'échantillon sont enregistrés en chauffe suite à des refroidissements de vitesses $|q_r| = [20; 10; 5; 2,5; 1; 0,5; 0,25] \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

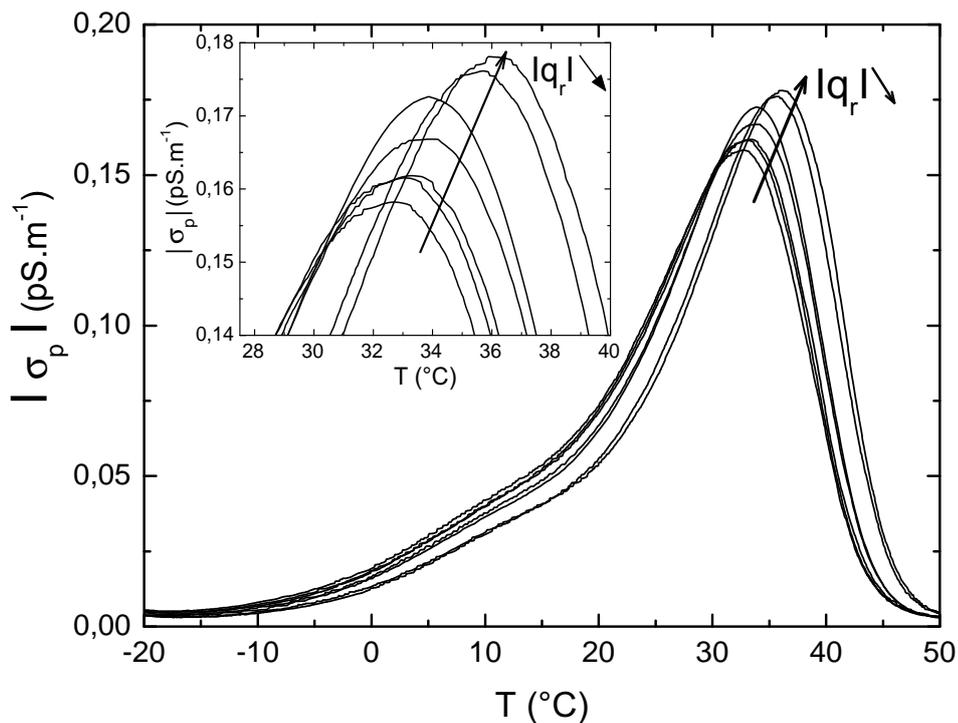


FIGURE 4.7 – Thermocourants complexes de polarisation enregistrés en chauffe ($+3 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) après différentes vitesses de refroidissement ($0,25 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} < |q_r| < 20 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Les thermocourants de l'adhésif à l'état rajeuni présentent un pic largement distribué entre $-15 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $50 \text{ } ^\circ\text{C}$. Son maximum se situe à $31 \text{ } ^\circ\text{C}$ environ et il comporte un épaulement dans sa partie basse température : le mode ω . Lorsque la vitesse de refroidissement est abaissée, le maximum du pic se décale vers les hautes températures. La fonction de distribution associée à cette relaxation est aussi impactée puisque l'amplitude du pic croît et la largeur à mi-hauteur diminue.

Les températures et intensités maximales des pics sont reportées sur la figure 4.8 en fonction du logarithme de la vitesse de refroidissement.

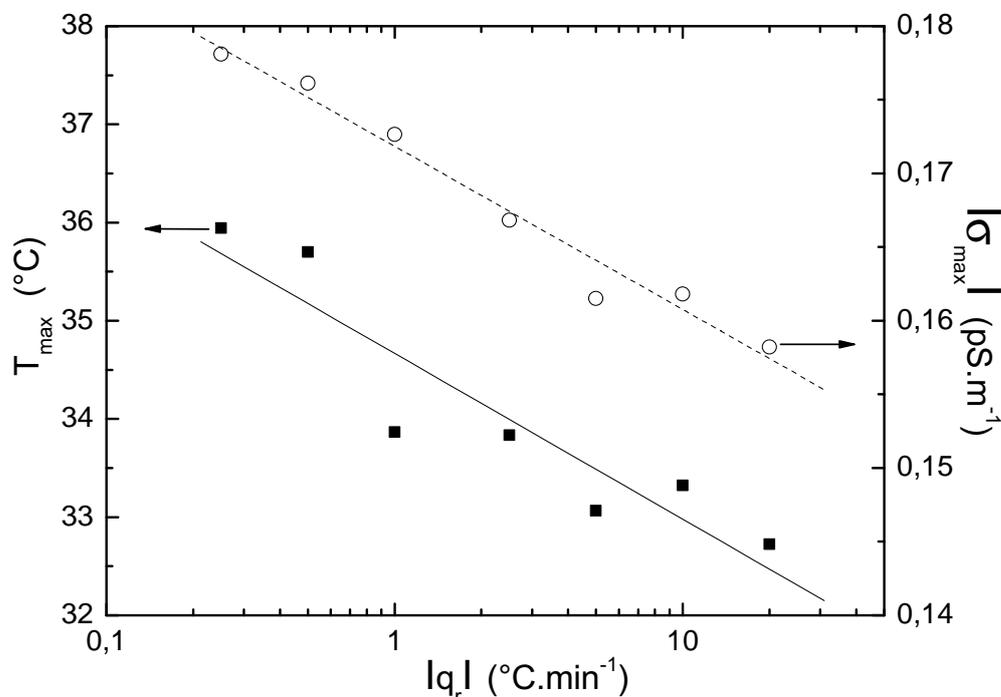


FIGURE 4.8 – Température et intensité maximales du pic associé au mode α en fonction de la vitesse de refroidissement.

Comme décrit qualitativement dans la figure 4.7, la température maximale du pic croît lorsque la vitesse de refroidissement diminue. Elle augmente de $32,5^{\circ}\text{C}$ après un refroidissement à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (état le moins vieilli) à 36°C après un refroidissement à $0,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (état le plus vieilli). De même, l’amplitude augmente de $0,2\text{ pS}\cdot\text{m}^{-1}$ entre ces deux histoires thermiques. L’évolution des intensités et des températures maximales du pic sont linéaires avec le logarithme de la vitesse de refroidissement. L’évolution de la largeur à mi-hauteur n’est pas représentée : elle suit une décroissance linéaire d’environ 2°C entre les deux états de vieillissement physique extrêmes ($q_r = -20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $q_r = -0,25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.2 Vieillissement isotherme

Après avoir atteint l’état initial, les échantillons sont soumis au protocole de vieillissement isotherme décrit dans la partie 2.3.2 (page 42). À l’issue de cette période de 7 jours de vieillissement, les échantillons sont analysés par les différentes techniques utilisées pour décrire l’état initial au chapitre 3. Les configurations d’essais ainsi que le nombre d’échantillons analysés pour chaque condition de vieillissement sont rappelés en annexe A.1.

4.2.1 Propriétés mécaniques à la rupture

La contrainte à la rupture des assemblages collés après vieillissement isotherme est déterminée lors d'essais de cisaillement simple recouvrement. Cette contrainte est reportée sur la figure 4.9 en fonction de la température et de la pression de vieillissement. L'inspection des faciès de rupture indique un type de rupture 100 % cohésive. Les vieillissements à -70 °C et -20 °C sont réalisés sous vide seulement.

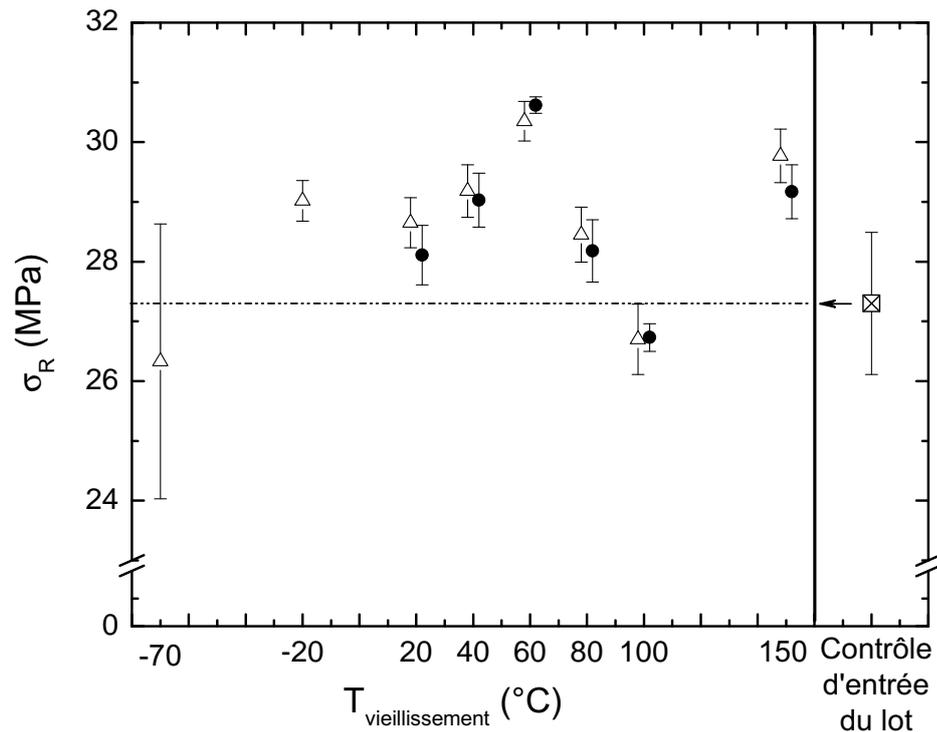


FIGURE 4.9 – Contrainte à la rupture des assemblages collés après vieillissement isotherme à pression atmosphérique sous azote (●) et sous vide secondaire $P < 10^{-5}$ mbar (Δ) (État initial¹ (⊠)).

Pour chaque isotherme ($T_{vieillissement} > 20$ °C), les valeurs moyennes de contrainte à la rupture sont identiques quelle que soit la pression de vieillissement : les faibles écarts constatés sont inférieurs aux écart-types associés aux valeurs moyennes. La contrainte à la rupture des échantillons vieillis à -70 °C est assortie d'un écart-type plus élevé que les autres valeurs : l'inspection des faciès de rupture montre la présence d'un défaut introduit lors de la réalisation d'un des échantillons. Après vieillissement, la contrainte à la rupture des assemblages augmente par rapport à l'état initial, excepté après un vieillissement à 100 °C pour lequel elle est de 26,7 MPa. La contrainte à la rupture la plus élevée est relevée à 30,6 MPa après un vieillissement à 60°C.

1. L'état initial correspond ici au contrôle d'entrée industriel du lot d'adhésif approvisionné dans le cadre de l'étude.

4.2.2 Transition vitreuse

La température de transition vitreuse T_{g1} de l'adhésif est mesurée par ACD lors de la première montée en température après vieillissement. La figure 4.10 reproduit l'évolution de cette température en fonction de la température et de la pression de vieillissement isotherme.

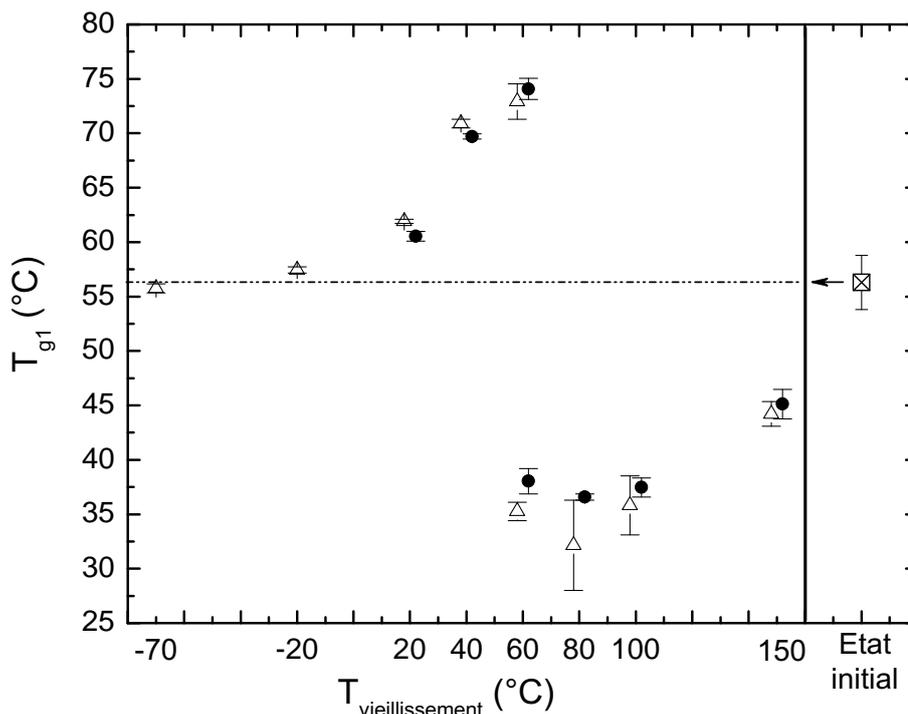


FIGURE 4.10 – Température de transition vitreuse de l'adhésif mesurée lors de la première rampe (+20°C.min⁻¹) après vieillissement isotherme à pression atmosphérique sous azote (●) et sous vide secondaire (△).

Les différences constatées sur les valeurs de température de transition vitreuse de l'adhésif T_{g1} mesurée après vieillissement sous vide secondaire sont comparables à celles mesurées après vieillissement à pression atmosphérique sous azote. Les vieillissements à des températures inférieures à l'ambiante n'entraînent pas d'évolution de T_{g1} par rapport à l'état initial ($T_{g1}^{ref} = 56$ °C). Pour des températures de vieillissement de 20 °C et 40 °C, T_{g1} augmente par rapport à l'état initial. Après un vieillissement à 60 °C, deux transitions vitreuses sont identifiées sur les thermogrammes, l'une à 73 °C, l'autre à 33 °C. Lorsque l'adhésif est vieilli à plus haute température, T_{g1} diminue par rapport à l'état initial : sa valeur est d'environ $T_{g1} = 35$ °C après un vieillissement à 80 °C ou 100 °C et de $T_{g1} = 45$ °C après un vieillissement à 150 °C. Deux régimes d'évolutions de T_{g1} sont donc identifiés avec la température de vieillissement :

- pour $T_{\text{vieillessement}} < T_{g1}^{ref}$: la température de transition vitreuse augmente par rapport à l'état initial et augmente avec la température de vieillissement ;

- pour $T_{vieillissement} > T_{g1}^{ref}$: la température de transition vitreuse diminue par rapport à l'état initial et augmente avec la température de vieillissement.

La température de transition vitreuse T_{g2} mesurée lors de la seconde rampe après vieillissement isotherme est reproduite sur la figure 4.11 en fonction de la température et de la pression de vieillissement.

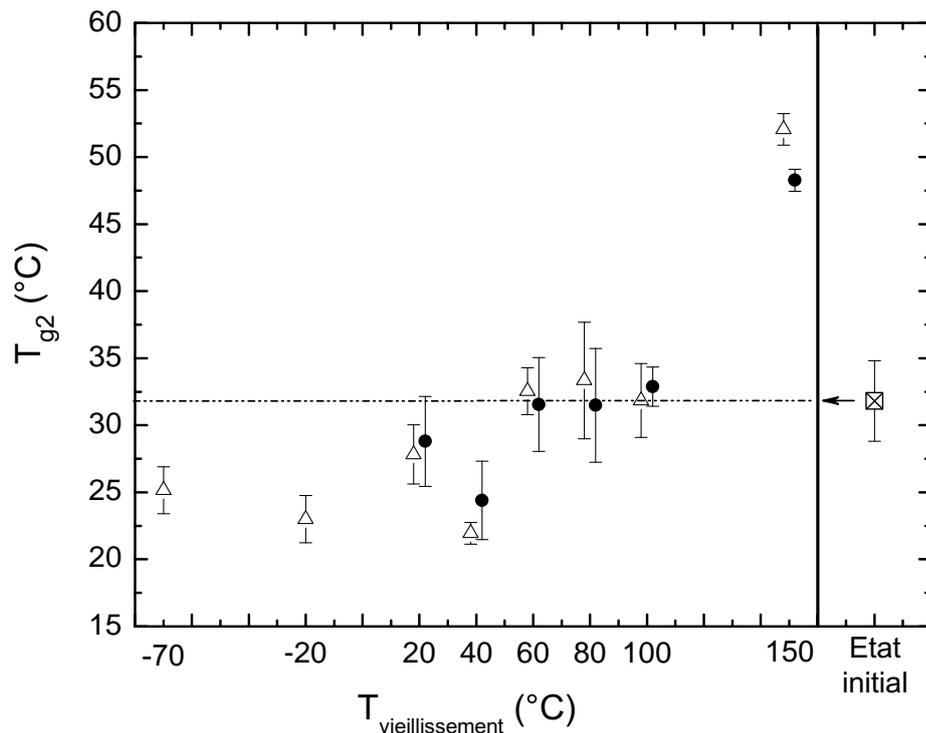


FIGURE 4.11 – Température de transition vitreuse de l'adhésif mesurée lors de la seconde rampe ($+20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) après vieillissement isotherme à pression atmosphérique sous azote (●) et sous vide secondaire (Δ).

Comme pour T_{g1} , les valeurs de T_{g2} sont comparables quelle que soit la pression de vieillissement. À l'état initial (voir partie 3.1.2, page 46), lors de la seconde rampe en température, T_{g2}^{ref} diminue par rapport à T_{g1}^{ref} mesurée lors de la première rampe. Le même comportement est noté pour T_{g2} lorsque les échantillons sont vieillis à -70°C , -20°C , 20°C et 40°C et 60°C . Dans ces cas, T_{g2} est comprise entre 25°C et 35°C . Pour les températures de vieillissement supérieures à 60°C , la valeur de T_{g2} est équivalente à celle de T_{g1} , sauf pour un vieillissement à 150°C pour lequel $T_{g2} = 52^{\circ}\text{C}$ est supérieure à $T_{g1} = 45^{\circ}\text{C}$.

4.2.3 Relaxations mécaniques

L'influence des conditions de vieillissement sur les modes de relaxation mécanique est analysée par AMD.

4.2.3.1 Module conservatif équivalent de cisaillement des assemblages collés

Les assemblages collés sont analysés par AMD afin de déterminer l'influence de la température de vieillissement sur la composante conservative du module équivalent de cisaillement. Ce module est relevé à différentes températures sur la gamme de mesure : -125 °C, -70°C, 25°C, 100 °C et 150°C. Ces relevés sont représentés sur la figure 4.12 en fonction de la température de vieillissement et superposés au thermogramme de l'état initial.

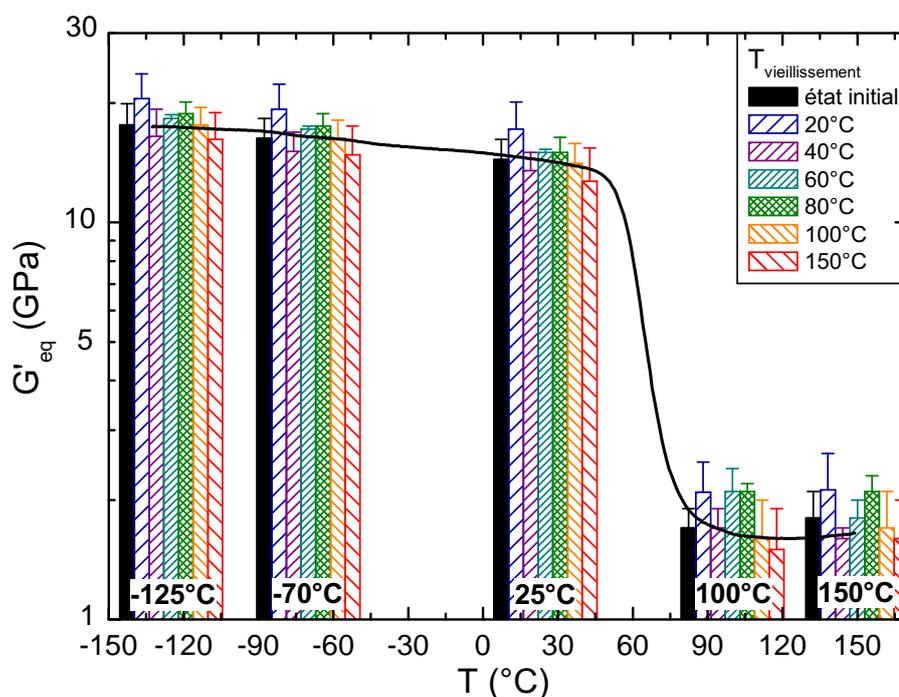


FIGURE 4.12 – Module conservatif équivalent de cisaillement de l'assemblage collé à l'état initial (—) et après vieillissement isotherme à pression atmosphérique sous azote relevé à différentes températures sur la gamme de mesure (-125, -70, 25, 100 et 150 °C).

Les valeurs de G'_{eq} sur les plateaux vitreux et caoutchoutique des assemblages collés sont peu influencées par la température de vieillissement isotherme. Les différences sur les valeurs moyennes de G'_{eq} ne sont pas significatives par rapport aux écart-types associés. Sur le plateau caoutchoutique, les écarts constatés (notamment sur la valeur de G'_{eq} relevée à 150 °C) sont attribués à la dispersion des valeurs sur le plateau caoutchoutique commune à tous les échantillons. Les mêmes conclusions sont faites sur les valeurs de G' de l'adhésif à l'état massif présentées en annexe A.5.

4.2.3.2 Module dissipatif équivalent de cisaillement des assemblages collés

Les évolutions des modes de relaxation mécanique et diélectrique identifiés au chapitre 3 sont analysées par AMD, SDD et CTS. L'analyse des relaxations mécaniques est effectuée sur les thermogrammes du module dissipatif G''_{eq} des assemblages collés. Les résultats sont similaires à ceux constatés lors de l'analyse de l'adhésif à l'état massif après vieillissement (présentés en annexe A.5) qui permet une meilleure définition des modes basses températures. Les thermogrammes de la partie dissipative G''_{eq} du module équivalent sont reportés sur la figure 4.13 en fonction de la température de vieillissement.

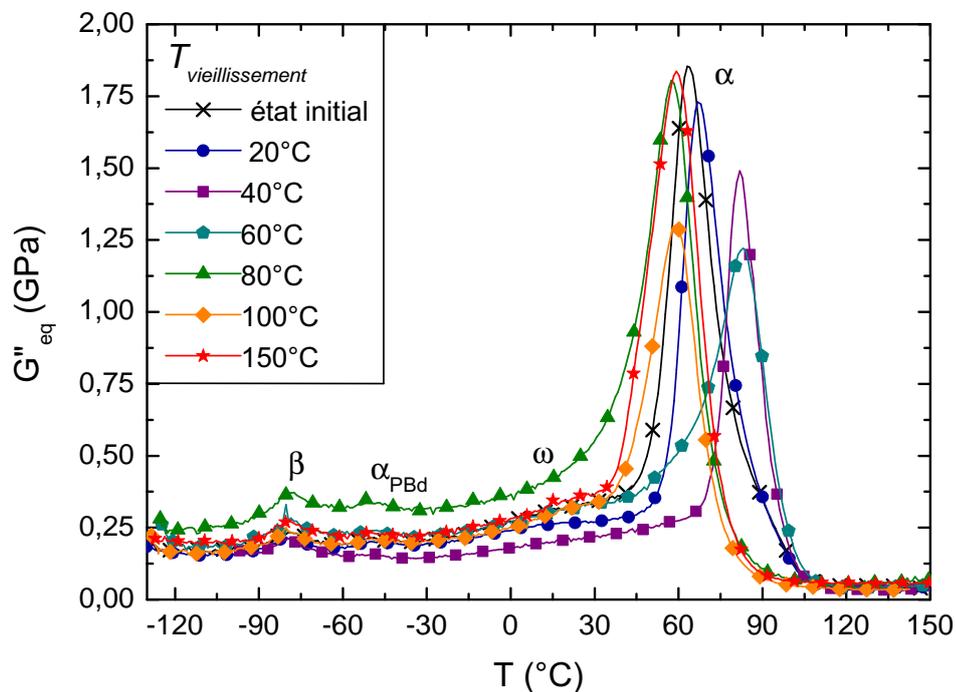


FIGURE 4.13 – Module dissipatif équivalent de cisaillement de l'assemblage collé à l'état initial et après vieillissement isotherme sous azote.

À basse température, la valeur du module G''_{eq} n'est pas influencée par le vieillissement isotherme. La position en température et l'amplitude du mode β sont inchangées quelles que soient les conditions de vieillissement. La température du maximum du pic associé au mode α_{PBd} est invariante avec la température de vieillissement. Seule son amplitude diminue faiblement pour des vieillissements à 100 °C et 150 °C. Le mode ω n'est pas modifié pour les températures de vieillissement inférieures ou égales à 60 °C. Pour les températures de vieillissement supérieures, l'analyse du mode ω n'est pas possible à cause de la translation du pic α vers les basses températures.

Ce mode α est fortement influencé par la température de vieillissement : la température T_α du maximum du pic mesurée lors des première et seconde rampes est reportée sur la

figure 4.14 en fonction de la température de vieillissement.

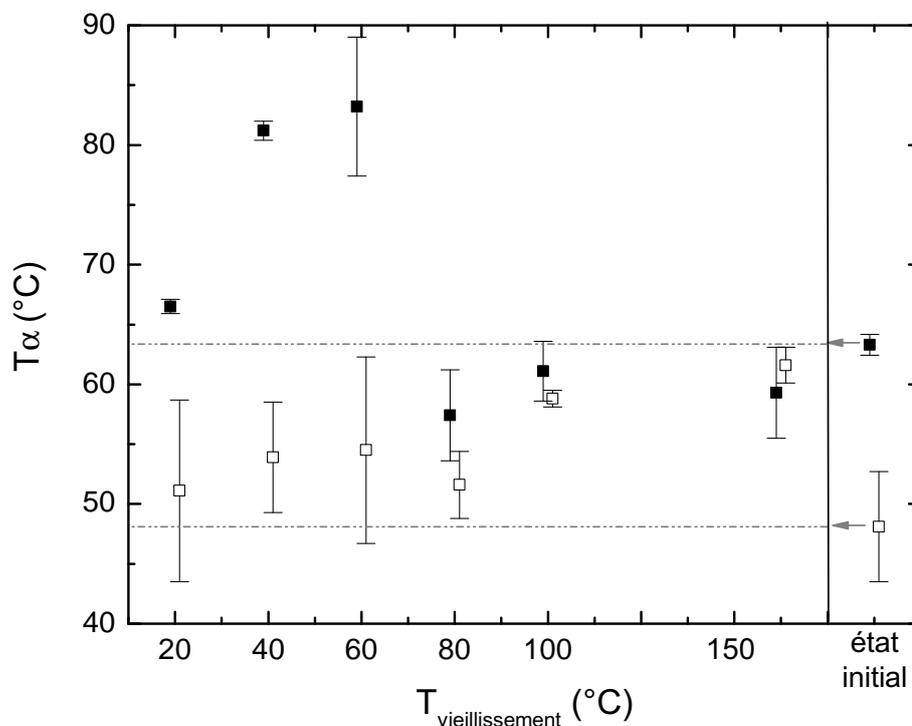


FIGURE 4.14 – Manifestation anélastique de la transition de l’adhésif en configuration assemblage collé à l’état initial et après vieillissement isotherme sous azote mesurée lors des première (■) et seconde (□) rampes (+3°C/min).

Pour des températures de vieillissement de 20 °C et 40 °C, T_α mesurée lors de la première rampe augmente par rapport à l’état initial et avec la température de vieillissement. Après un vieillissement à 60 °C, le pic α est largement distribué (voir figure 4.13) et comporte une double composante. Sur les thermogrammes des assemblages un seul maximum local peut être relevé à 83 ± 6 °C (la présence de deux composantes est confirmée par l’analyse de l’adhésif massif sur la figure A.4 en annexe page 147. Pour des températures de vieillissement supérieures, la valeur de T_α diminue par rapport à l’état initial mais est constante ($T_\alpha \approx 60$ °C), quelles que soient les conditions de vieillissement.

Lors de la seconde rampe en température, T_α diminue fortement ($T_\alpha \approx 50$ °C) dans le cas des échantillons à l’état initial et vieillis à 20 °C, 40 °C et 60 °C. Une augmentation de T_α mesurée lors de la seconde rampe avec la température de vieillissement est notée et confirmée par l’analyse de l’adhésif massif (figure A.5 page 148).

4.2.4 Relaxations diélectriques

4.2.4.1 Analyse par SDD

L'influence des conditions de vieillissement sur les modes de relaxation diélectrique est analysée par SDD. Cette influence sur les modes α_{PBd} et ω n'est pas significative : elle n'est pas reportée dans cette étude².

Mode γ

Le mode de relaxation γ est ajusté par l'équation d'Havriliak-Negami et les temps de relaxation extraits sont reportés sur le diagramme d'Arrhenius de la figure 4.15. Les résultats après vieillissement sous azote ne sont pas représentés, mais les paramètres d'activation correspondants sont reportés sur la figure 4.16.

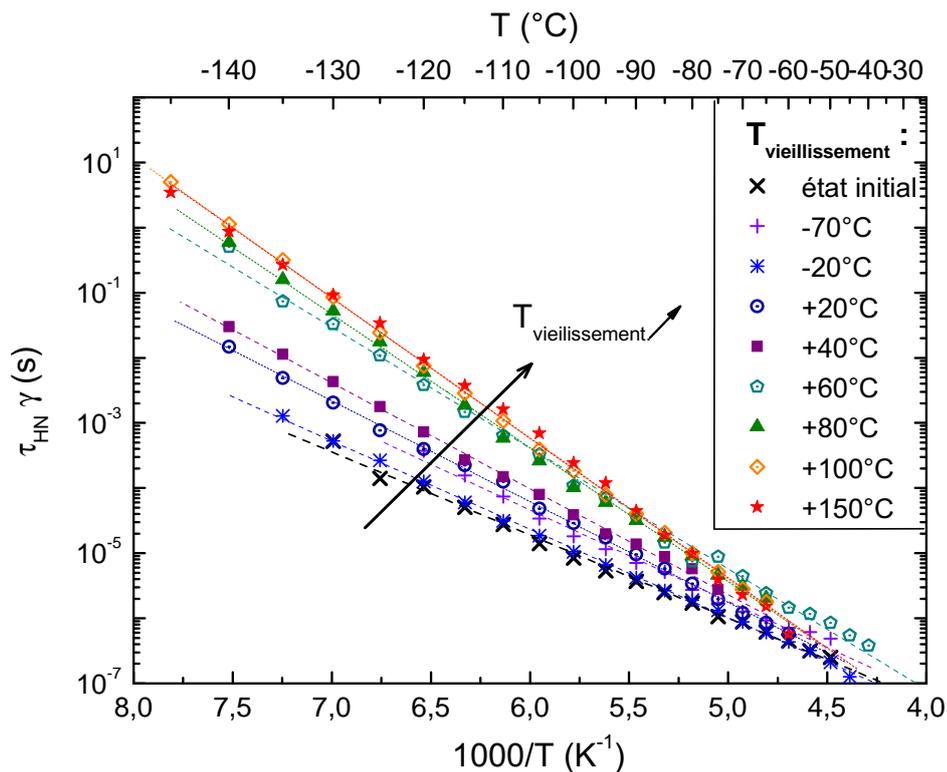


FIGURE 4.15 – Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation du mode γ après vieillissement isotherme sous vide secondaire.

Pour une température de mesure fixée, le temps de relaxation augmente avec la tem-

2. Les modes α_{PBd} et ω sont de faible amplitude et ils sont accessibles sur une gamme de températures de mesure restreinte. Ces modes α_{PBd} et ω sont des épaulements des modes β et α , qui présentent une amplitude plus élevée. La position en température de ces modes β et α varie avec les conditions de vieillissement, perturbant ou empêchant l'analyse des modes α_{PBd} et ω . Les incertitudes constatées sont donc importantes et les évolutions de ces modes α_{PBd} et ω avec le vieillissement non significatives.

Chapitre 4. ANALYSE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE STATIQUE ET DYNAMIQUE DES ASSEMBLAGES COLLÉS

pérature de vieillissement. Cette augmentation est plus importante dans la partie basse température du mode : à -125 °C , $\tau = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{ s}$ à l'état initial alors que $\tau = 3,5 \cdot 10^{-2}\text{ s}$ après un vieillissement isotherme à 150 °C par exemple. Dans la partie haute température, les temps de relaxation convergent vers une même valeur de $\tau_c = 2 \cdot 10^{-7}\text{ s}$ à $T_c = -50\text{ °C}$ quelle que soit la température de vieillissement : la dynamique de relaxation des entités n'est pas influencée par les conditions de vieillissement. La dépendance en température des temps de relaxation suit une loi d'Arrhenius. L'ajustement des temps de relaxation par une loi de ce type permet d'accéder à l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) d'activation de la relaxation, représentées sur la figure 4.16.

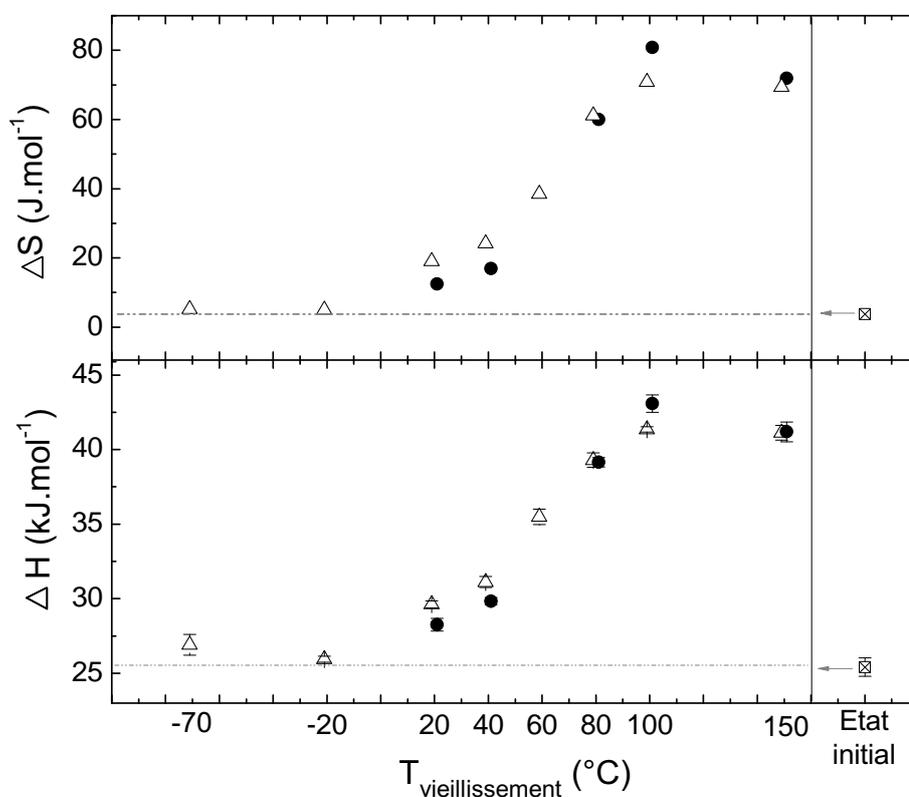


FIGURE 4.16 – Paramètres d'activation thermique³ de la relaxation γ après vieillissement isotherme à pression atmosphérique sous azote (\bullet) et sous vide secondaire (Δ).

Les différences constatées sur les paramètres d'activation entre les deux pressions de vieillissement ne sont pas significatives. Lorsque la température de vieillissement isotherme augmente, l'enthalpie d'activation augmente. Cette augmentation est de l'ordre de 15 kJ.mol^{-1} entre l'état de référence et un vieillissement à 150 °C . Dans le même temps, l'entropie d'activation augmente aussi. À l'état initial, elle est proche de 0 et tend vers des valeurs de l'ordre de 80 J.mol^{-1} pour les vieillissements à haute température.

3. Les incertitudes dues à la régression linéaire effectuée pour extraire les valeurs de ΔS sont de l'ordre de 20 %, celles sur ΔH sont indiquées sur les figures.

Mode β

Les temps de relaxation du mode β sont présentés sur la figure 4.17 pour différentes températures de vieillissement sous vide secondaire.

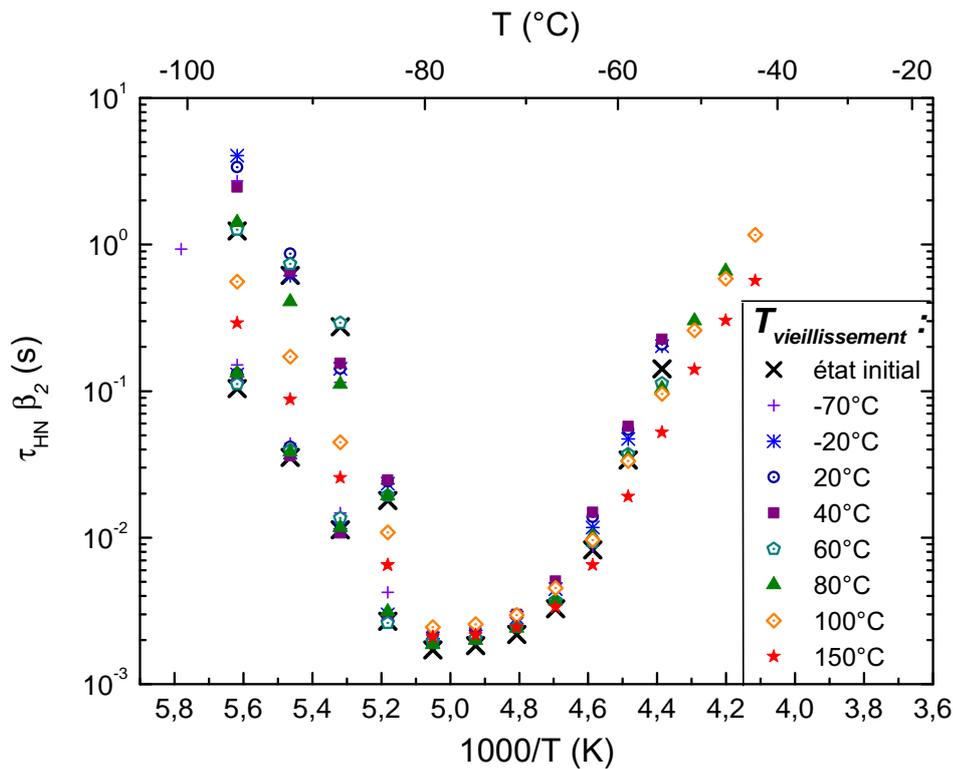


FIGURE 4.17 – Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation du mode β après vieillissement isotherme sous vide secondaire.

Seuls les temps de relaxation obtenus à des températures inférieures à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont analysés : au-delà, les temps de relaxation montrent une dépendance en température atypique (déjà observée dans la partie 3.1.5.1) qui n'est pas influencée par le vieillissement. Le seul exemple d'une dépendance de ce type est observée lors de l'étude de l'influence de l'eau sur des verres de silice nano-poreux [135][136]. Le mode de relaxation est associé à la réorientation de molécules d'eau confinées au voisinage d'un défaut. Les lois utilisées pour décrire ce phénomène ne permettent pas d'ajuster la dépendance en température du mode β de l'adhésif. De plus, en comparant le comportement de ce mode après polymérisation en atmosphère humide et sèche, il est possible de conclure que ce mode n'est pas influencé par les conditions d'humidité lors de la polymérisation ⁴.

Pour des températures de vieillissement inférieures ou égales à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, la relaxation est

4. Les résultats ne sont pas présentés ici.

Chapitre 4. ANALYSE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE STATIQUE ET DYNAMIQUE DES ASSEMBLAGES COLLÉS

bimodale. Comme à l'état initial, deux équations d'Havriliak-Negami sont additionnées pour ajuster ce mode : pour chaque température de mesure, il en résulte deux temps de relaxation. Lorsque la température de vieillissement est supérieure à 80 °C, la relaxation est mono-modale : un modèle à un temps de relaxation (un seul pic) suffit pour ajuster le mode. Dans tous les cas, la dépendance en température des temps de relaxation est de type Arrhenius. Les paramètres d'activation thermique sont représentés sur la figure 4.18.

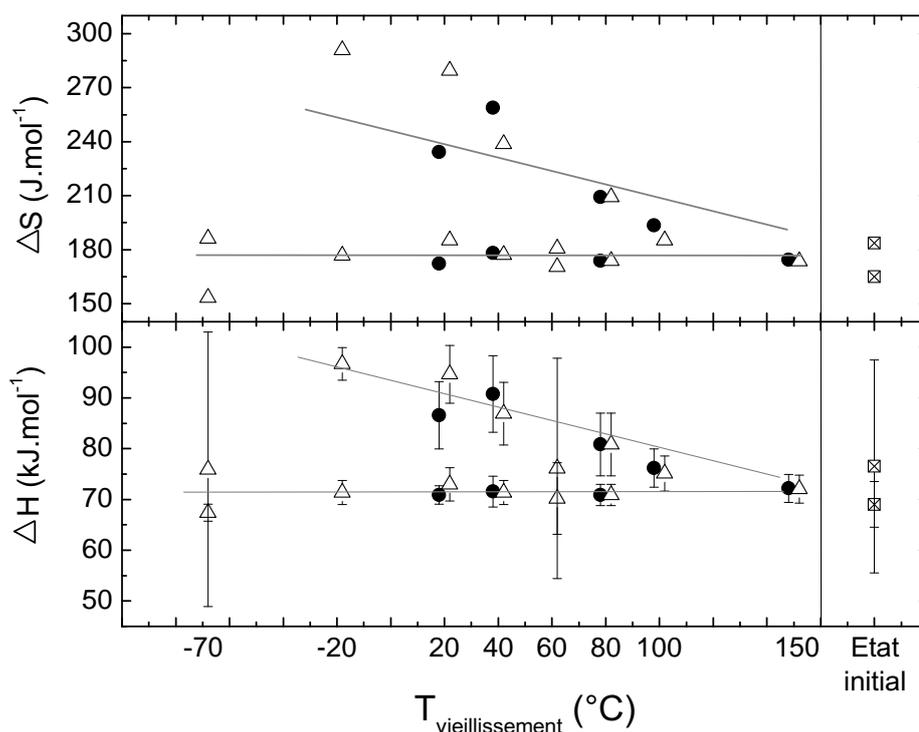


FIGURE 4.18 – Paramètres d'activation thermique de la relaxation β après vieillissement isotherme à pression atmosphérique sous azote (●) et sous vide secondaire (Δ).

Les deux paramètres d'activation thermique ne présentent pas de variation significative avec la pression de vieillissement. La composante basse température du mode possède l'enthalpie et l'entropie d'activation les plus faibles. Ces deux paramètres sont invariants quelle que soit la température de vieillissement : $\Delta H \approx 70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta S \approx 175 \text{ J.mol}^{-1}$. Les paramètres d'activation associés à la composante haute température du mode sont supérieurs. Leurs valeurs diminuent lorsque la température de vieillissement augmente. Ces valeurs tendent vers celles des paramètres d'activation de la composante basse température. Les incertitudes sur cette analyse sont élevées car peu de points expérimentaux sont disponibles et l'ajustement des données par l'addition de deux équations d'Havriliak-Negami est imprécise (les deux pics sont peu séparés). L'étude CTS présentée ultérieurement permet une analyse plus fine.

Mode α

Après les différents vieillissements isothermes, la mobilité des séquences de chaînes de l'adhésif est analysée par le formalisme du module diélectrique. Les temps de relaxation du mode α obtenus par l'équation d'Havriliak-Negami sont présentés sur la figure 4.19.

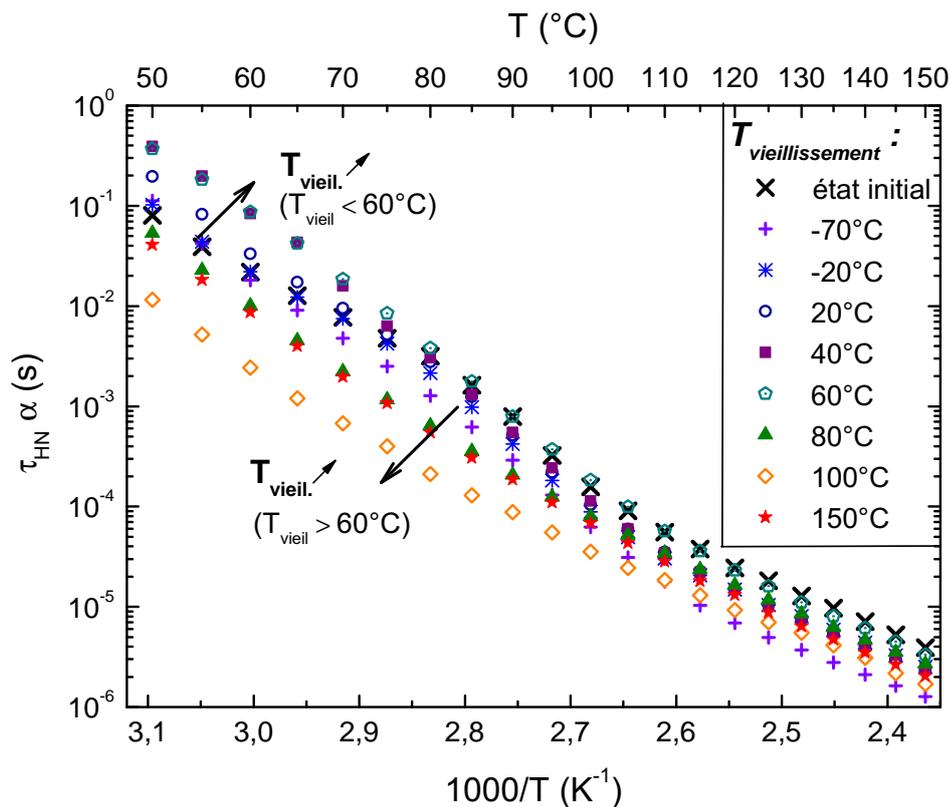


FIGURE 4.19 – Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation du mode α après vieillissement isotherme sous vide secondaire.

L'évolution des temps de relaxation avec la température de vieillissement est scindée en deux comportements :

- Lorsque $T_{vieil} \leq 60^{\circ}C$: les temps de relaxation augmentent par rapport à l'état initial dans la partie basse température du mode ($T < 85^{\circ}C$, dépendance en température de type Arrhenius). Plus la température de vieillissement est élevée, plus l'augmentation de τ est importante. Les temps de relaxation après un vieillissement à $40^{\circ}C$ sont identiques à ceux mesurés après un vieillissement à $60^{\circ}C$. Dans la partie haute température dans laquelle les temps de relaxation affichent une dépendance de type VFT, la température de vieillissement n'a pas d'influence. La transition entre les deux types de comportements (Arrhenius - VFT) est conservée pour toutes ces températures de vieillissement.

- Lorsque $T_{\text{vieillissement}} > 60\text{ °C}$: les temps de relaxation diminuent. Pour une température de mesure de 60 °C par exemple, $\tau = 2,4 \cdot 10^{-3}\text{ s}$ après un vieillissement à 100 °C alors que $\tau = 8,7 \cdot 10^{-2}\text{ s}$ après un vieillissement à 40 °C . Le vieillissement à 100 °C conduit aux valeurs de temps de relaxation les plus basses : pour une température de vieillissement de 150 °C , les temps de relaxation sont supérieurs (à 60 °C , $\tau = 8,7 \cdot 10^{-3}\text{ s}$). La dépendance en température des temps de relaxation est de type VFT sur toute la gamme de mesure. La transition entre les deux types de comportements (Arrhenius - VFT) se situe à une température plus basse, non accessible dans la gamme de fréquences de sollicitation de la SDD.

Une loi VFT est employée pour ajuster la dépendance en température des temps de relaxation. Les paramètres de cet ajustement T_{∞} , α_f et τ_0 sont présentés sur la figure 4.20.

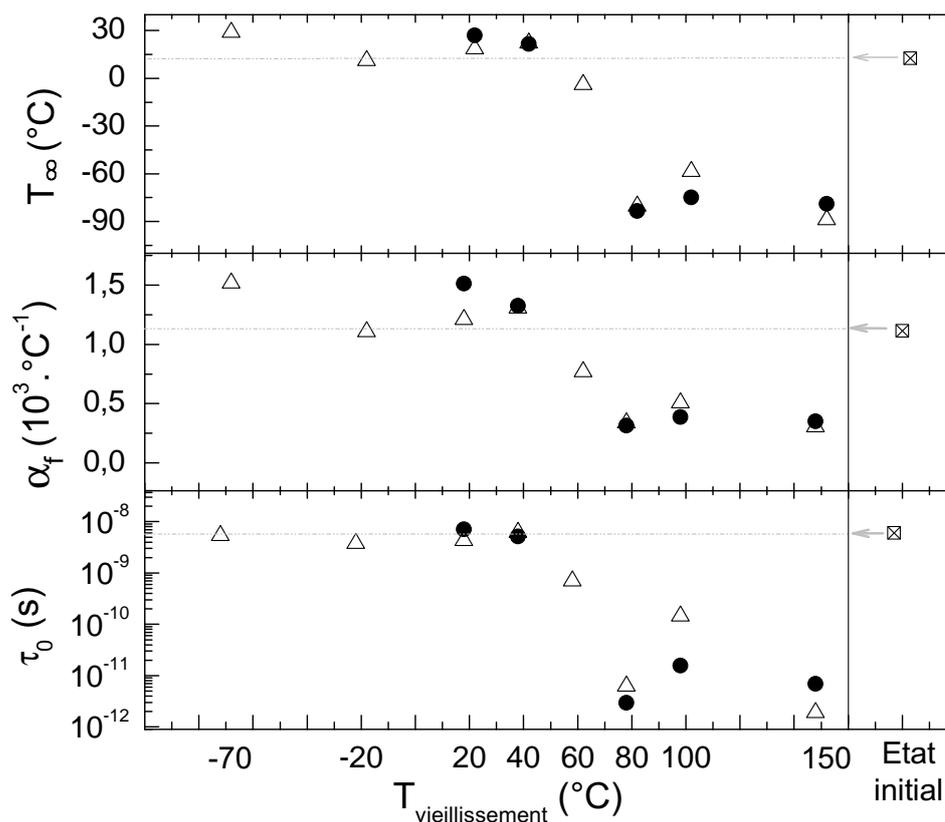


FIGURE 4.20 – Paramètres de l'équation VFT associés à la relaxation α après vieillissement isotherme à pression atmosphérique sous azote (●) et sous vide secondaire (Δ).

Les trois paramètres suivent une évolution similaire avec la température de vieillissement, ils ne sont pas influencés de manière significative par la pression de vieillissement. Lorsque la température de vieillissement est inférieure à 60 °C ces paramètres augmentent par rapport à l'état initial. Pour T_{∞} , l'augmentation est de l'ordre de 15 °C par rapport à

l'état initial. Concernant α_f , cette augmentation est de l'ordre de $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Pour des températures de vieillissement supérieures à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, ils diminuent fortement : T_∞ est de l'ordre de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ et α_f de $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Le vieillissement à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ conduit à des valeurs intermédiaires de ces paramètres, inférieures à celles de l'état initial mais supérieures à celles des états vieillis à haute température.

4.2.4.2 Analyse des courants thermostimulés

Après chacun des vieillissements isothermes, les assemblages collés sont analysés par CTS. Les thermocourants complexes sont présentés sur la figure 4.21. Aucune différence due à la pression de vieillissement n'est détectée et seuls les résultats après vieillissement à pression atmosphérique sous azote sont reportés.

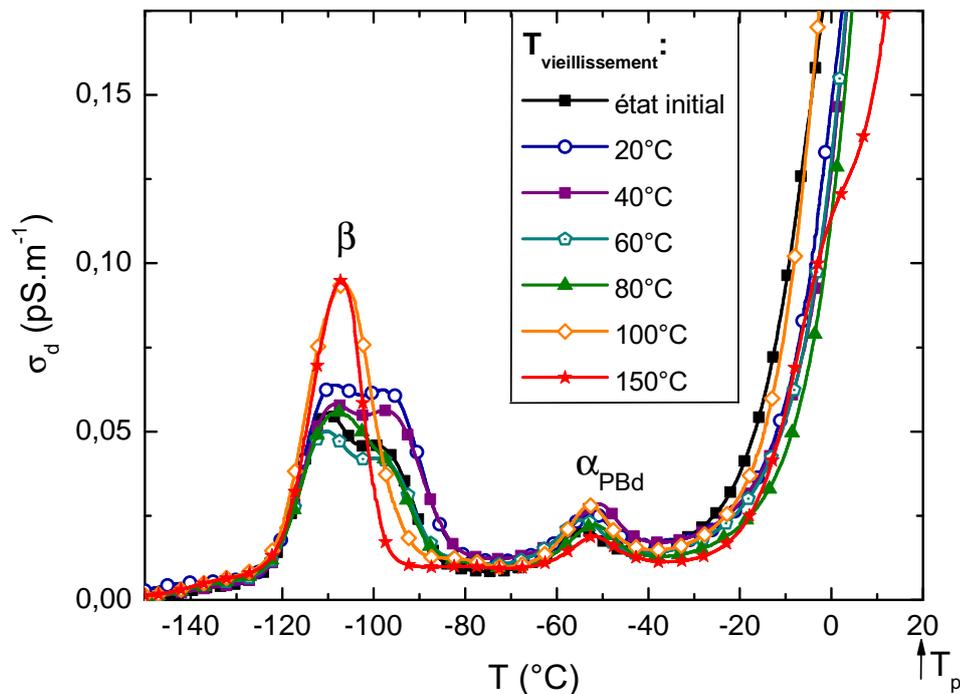


FIGURE 4.21 – Thermocourants complexes ($T_p=20^\circ\text{C}$) de l'adhésif après vieillissement à pression atmosphérique sous azote.

Les thermocourants complexes de l'adhésif en configuration assemblage collé après vieillissement présentent, comme à l'état initial, deux modes de relaxation β et α_{PBd} et un front de conductivité qui débute à $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Le mode de relaxation α_{PBd} n'est pas modifié par le protocole de vieillissement : l'amplitude et la position en température du pic sont invariantes. Le pic associé à la relaxation β possède une double composante à l'état initial. Après vieillissement à des températures de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et $60 \text{ }^\circ\text{C}$, cette double composante est conservée sans modification significative. Pour des températures de vieillissement supérieures, l'amplitude de la composante haute température diminue, et ce, d'autant plus que

Chapitre 4. ANALYSE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE STATIQUE ET DYNAMIQUE DES ASSEMBLAGES COLLÉS

la température de vieillissement est élevée. Après un vieillissement à 150 °C, cette composante haute température n'est plus détectable. À l'inverse, l'amplitude de la composante basse température augmente lorsque la température de vieillissement augmente.

La décomposition du signal complexe en thermocourants élémentaires permet d'accéder à l'enthalpie d'activation des relaxations élémentaires. Ces enthalpies sont représentées sur la figure 4.22 en fonction de la température des maxima des pics élémentaires et de la température de vieillissement à pression atmosphérique sous azote.

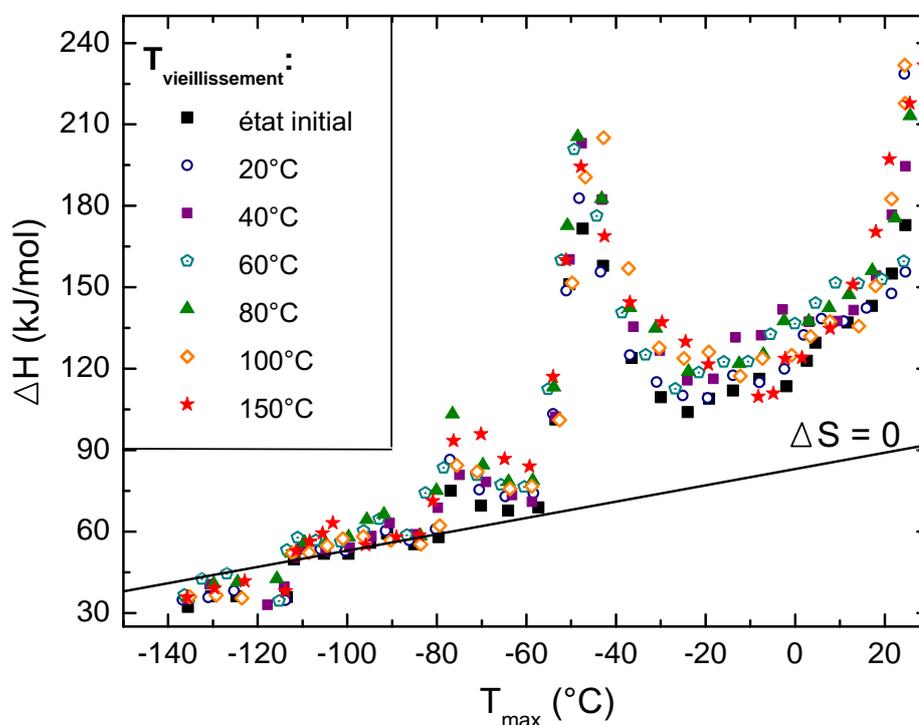


FIGURE 4.22 – Distribution d'enthalpies d'activation des processus élémentaires de l'adhésif après vieillissement à pression atmosphérique sous azote (Droite de Starkweather (—)).

Les différentes températures de vieillissement n'influencent pas de façon significative les enthalpies de relaxation élémentaire des modes β et α_{PBd} . Les seules différences significatives sont constatées lorsque les maxima des pics élémentaires sont situés à des températures supérieures à 20 °C. Elles sont attribuées à l'influence plus ou moins marquée du front de conductivité observé à haute température. Sa position en température varie avec l'épaisseur de l'échantillon ce qui perturbe l'obtention et l'analyse des pics élémentaires. La mise en œuvre d'assemblages de faible épaisseur induit une orientation préférentielle des charges conductrices dont la taille n'est pas connue.

4.3 Vieillessement en cyclage thermique

Le modèle de vieillissement industriel visant à simuler les contraintes de l'environnement spatial est encadré par la norme de l'European Cooperation for Space Standardization [1]. Les échantillons à l'état initial sont soumis à 100 cycles entre -70 °C et 100 °C à une vitesse de $\pm 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ avec des temps de palier aux températures extrêmes de 10 min (voir partie 2.3.3 page 44). Les échantillons sont ensuite analysés afin de déterminer les effets du cyclage thermique sur les différents paramètres identifiés lors de la description de l'état initial.

La figure 4.23 regroupe les résultats de cisaillement simple recouvrement, d'ACD, et d'AMD après vieillissement en cyclage thermique et à l'état initial.

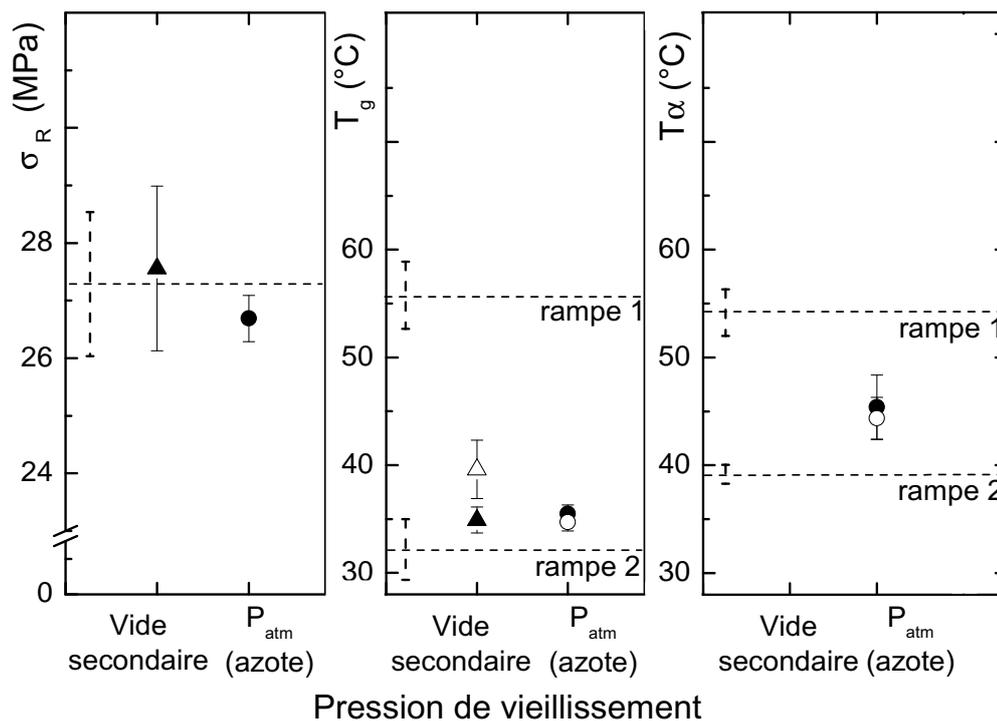


FIGURE 4.23 – Propriétés mécaniques à la rupture des assemblages, températures de transition vitreuse et de la manifestation anélastique de l'adhésif après cyclage thermique sous vide secondaire : 1^{ère} (△) et 2^{ème} (▲) rampes et à pression atmosphérique sous azote : 1^{ère} (○) et 2^{ème} (●) rampes. État initial (- - -).

4.3.1 Propriétés mécaniques à la rupture

La contrainte à la rupture des assemblages collés après les essais de vieillissement en cyclage thermique sous vide secondaire et à pression atmosphérique est reportée sur la figure 4.23.

Elle est de $\sigma_R = 27,6 \pm 1,4$ MPa après vieillissement sous vide secondaire et $\sigma_R = 26,7 \pm 0,4$ MPa lorsque le vieillissement est effectué à pression atmosphérique sous azote. La dispersion des valeurs de contraintes à la rupture est plus élevée dans le cas d'un vieillissement sous vide. En considérant cette incertitude, le vieillissement sous vide conduit à une valeur de σ_R comparable à celle de l'état initial ($\sigma_R = 27,3 \pm 1,2$ MPa) alors que le vieillissement à pression atmosphérique engendre une baisse de la contrainte à la rupture des assemblages par rapport à l'état initial.

4.3.2 Transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) de l'adhésif après vieillissement est également représentée sur la figure 4.23.

La température de transition vitreuse de l'adhésif mesurée lors de la première rampe en température après vieillissement en cyclage thermique T_{g1} est identique quelle que soit la pression : $T_{g1} = 35 \pm 1$ °C après vieillissement sous vide et $T_{g1} = 36 \pm 1$ °C après vieillissement à pression atmosphérique. Cette température T_{g1} est donc diminuée par rapport à celle mesurée à l'état initial ($T_{g1}^{ref} = 56 \pm 3$ °C). Lors de la seconde rampe en température, T_{g2} varie peu par rapport à T_{g1} : dans le cas d'un vieillissement à pression atmosphérique $T_{g2} = 35 \pm 1$ °C et sous vide secondaire $T_{g2} = 39 \pm 3$ °C.

4.3.3 Relaxations mécaniques

L'adhésif est analysé par AMD après le protocole de vieillissement en cyclage thermique. La partie conservative du module de cisaillement est représentée sur la figure 4.24.

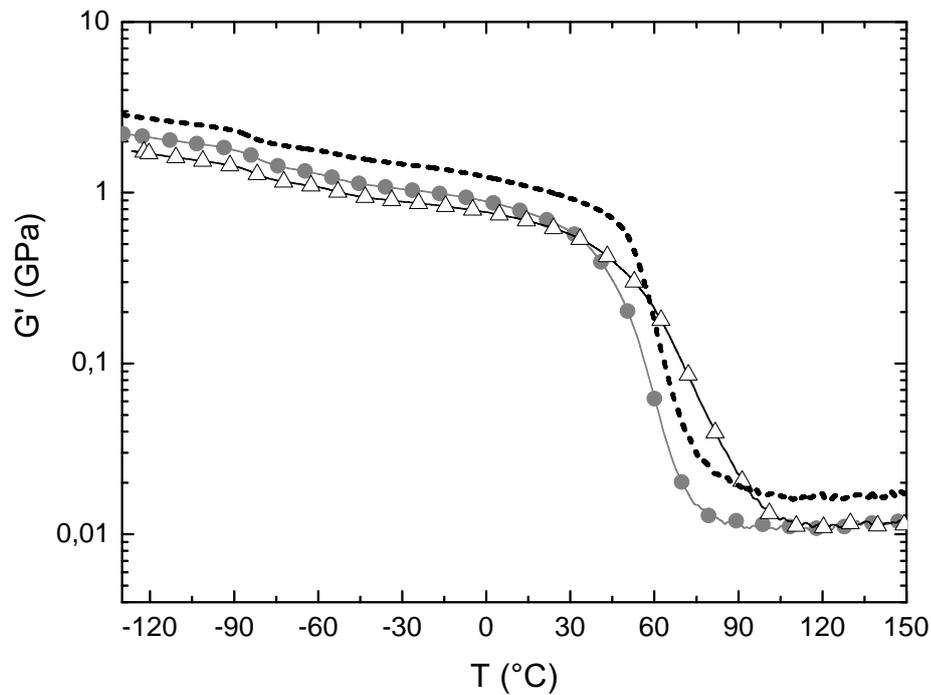


FIGURE 4.24 – Module conservatif de cisaillement de l'adhésif après cyclage thermique à pression atmosphérique sous azote (●) et sous vide secondaire (Δ) ; état initial (- -).

Les thermogrammes des échantillons soumis au cyclage thermique sous vide évoluent : le niveau des plateaux vitreux et caoutchoutique varie d'un échantillon à l'autre (entre 1 et 3,5 GPa à basse température et entre 7 et 20 MPa à haute température)⁵. Il est donc difficile de conclure sur l'effet du cyclage thermique sous vide. Les échantillons vieillis sous azote présentent un module vitreux à basse température de 2,3 GPa à -130 °C et un module caoutchoutique de 10 MPa à 100 °C. Ces valeurs sont inférieures à celles de l'état initial (3 GPa et 20 MPa).

5. Les raisons de cette singularité sont discutées ultérieurement dans la partie 4.4.3.1.

La partie dissipative du module de cisaillement de l'adhésif est représentée sur la figure 4.25.

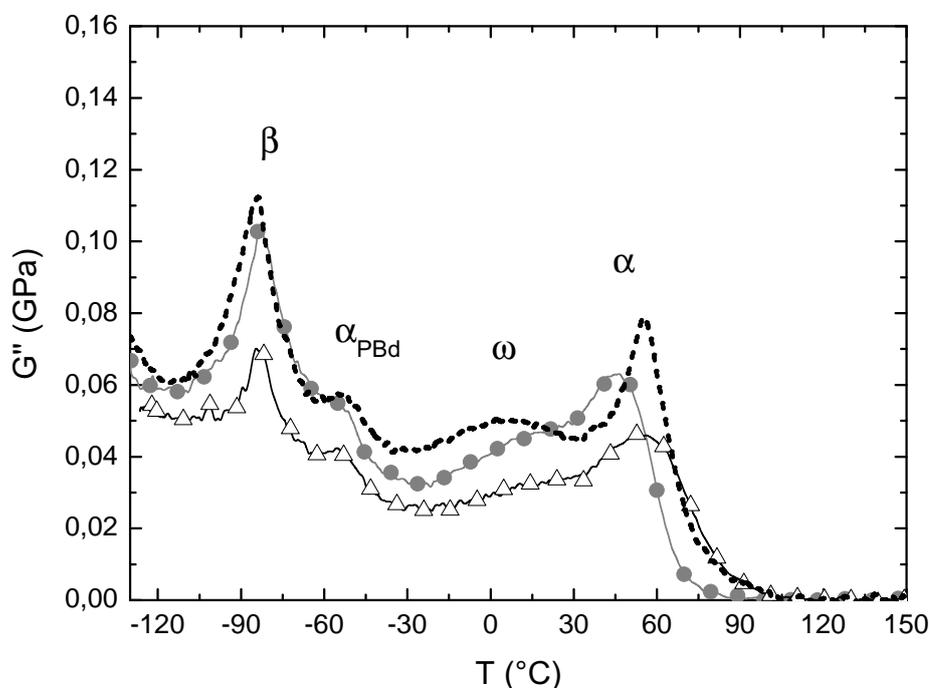


FIGURE 4.25 – Module dissipatif de cisaillement de l'adhésif après cyclage thermique à pression atmosphérique sous azote (●) et sous vide secondaire (Δ); état initial (- - -).

Les positions en température des modes basse température β et α_{PBd} sont invariantes quel que soit la pression. Elles sont identiques à celles définies à l'état initial. La transition viscoélastique est dépendante du vieillissement. Sur les thermogrammes de G'' mesurés après vieillissement sous vide, il n'est pas possible d'analyser de façon significative le pic associé à cette relaxation du fait de sa dispersion. Après vieillissement sous azote, T_{α} est diminuée par le protocole de vieillissement (voir figure 4.23) et la distribution en température du mode s'élargit. T_{α} diminue de 10°C environ par rapport à l'état initial ($T_{\alpha} = 54 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Lors de la seconde rampe, T_{α} est comparable à la valeur mesurée lors de la première rampe. La translation du pic α rend impossible l'analyse du mode ω qui, après cyclage thermique, est un épaulement du mode α .

4.3.4 Relaxations diélectriques

4.3.4.1 Analyse par SDD

Les assemblages collés sont analysés par SDD afin de déterminer leur permittivité diélectrique complexe. Les temps de relaxation des modes γ , β et α qui sont portés sur un digramme d'Arrhenius, figure 4.26.

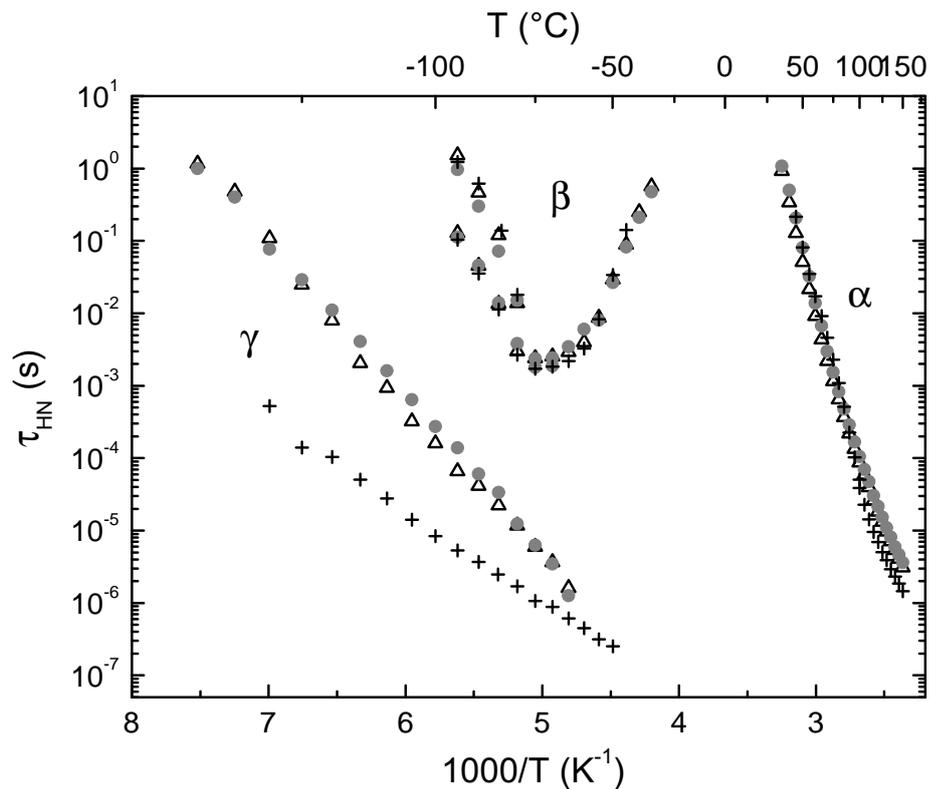


FIGURE 4.26 – Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation de l'adhésif après cyclage thermique à pression atmosphérique sous azote (●), sous vide secondaire (Δ) et à l'état initial (+).

Une bonne concordance est notée entre les temps de relaxation de l'échantillon vieilli en cyclage thermique à pression atmosphérique et celui vieilli selon le même protocole sous vide secondaire. Les temps de relaxation associés au mode γ augmentent par rapport à l'état initial (dans la partie basse température du mode). Dans la partie haute température du mode, les temps de relaxation convergent vers $\tau_c = 2.10^{-7}$ s à $T_c = -50$ °C quelle que soit l'histoire thermique des échantillons. À l'état vieilli, le mode β présente une double composante, comme à l'état initial. Les temps de relaxation de la composante basse température ne sont pas influencés par le vieillissement, alors que ceux de la composante haute température diminuent. Les temps de relaxation du mode α suivent une dépendance en température de type VFT sur la gamme de mesure. À l'état initial, cette dépendance est de type Arrhenius jusqu'à 80 °C et de type VFT pour des températures supérieures.

Chapitre 4. ANALYSE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE STATIQUE ET DYNAMIQUE DES ASSEMBLAGES COLLÉS

Les dépendances en température des temps de relaxation des modes γ et β sont ajustées par une loi d'Arrhenius. Les paramètres d'activation ΔH et ΔS sont calculés pour chaque pression de vieillissement en cyclage thermique et reportés dans le tableau de la figure 4.27.

Mode	Pression de vieillissement	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹)
γ	Vide secondaire	42	71
	P_{atm} (azote)	41	65
β	Vide secondaire	65	140
		88	250
	P_{atm} (azote)	71	170
		96	290

FIGURE 4.27 – Paramètres d'activation (Arrhenius) des modes de relaxation γ et β de l'adhésif après cyclage thermique.

L'enthalpie et l'entropie d'activation de la relaxation γ augmentent après le vieillissement en cyclage thermique. Cette augmentation est identique quelle que soit la pression de vieillissement. L'enthalpie augmente de 15 kJ.mol⁻¹ et l'entropie de 65 J.mol⁻¹.

Le mode β présente une double composante quelle que soit la pression de vieillissement. L'enthalpie d'activation de la composante basse température est invariante (≈ 70 kJ.mol⁻¹). Celle de la composante haute température est de l'ordre de 90 kJ.mol⁻¹.

Après vieillissement en cyclage thermique, les temps de relaxation du mode α suivent une dépendance en température de type VFT sur la gamme de mesure des expériences de SDD. Les paramètres de cette loi sont exposés sur la figure 4.28 et comparés à ceux de l'état initial.

4.3. Vieillessement en cyclage thermique

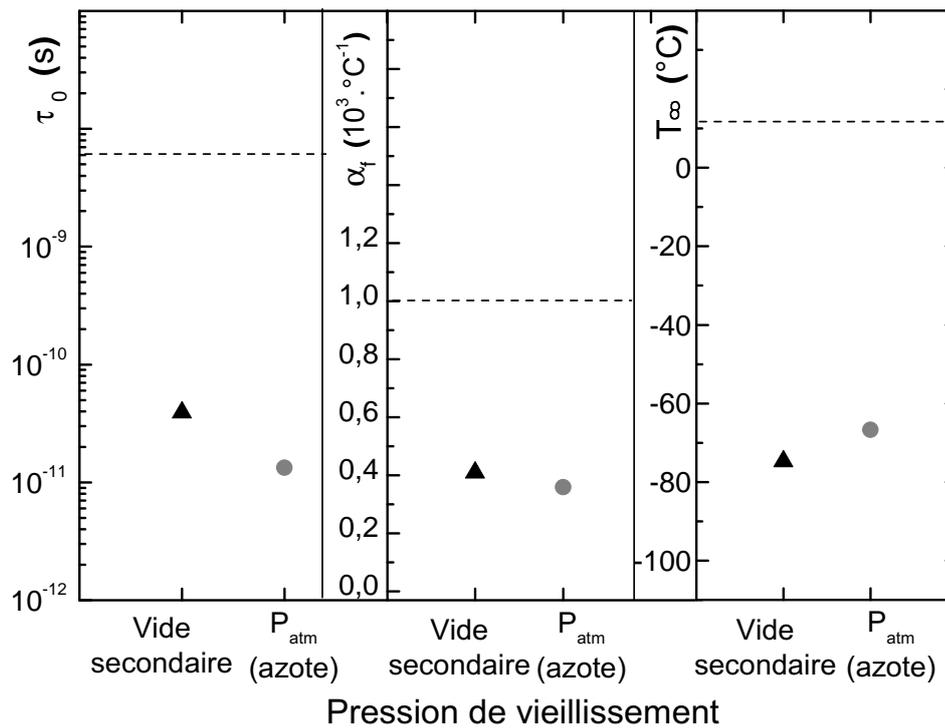


FIGURE 4.28 – Paramètres de l'équation VFT de la relaxation α après cyclage thermique à pression atmosphérique sous azote (●) et sous vide secondaire (▲); état initial (- - -).

Les différences constatées entre les valeurs des paramètres VFT après vieillissement à pression atmosphérique ou après vieillissement sous vide ne sont pas significatives. Les trois paramètres VFT diminuent par rapport à ceux enregistrés à l'état initial. τ_0 est de l'ordre de 10^{-11} s et diminue d'environ deux décades par rapport à l'état initial. α_f est égal à $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ après vieillissement alors que sa valeur est de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à l'état initial. T_∞ diminue d'environ $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ entre les deux états : sa valeur est de $-70 \text{ } ^\circ\text{C}$ après vieillissement.

4.3.4.2 Analyse des courants thermostimulés

Des analyses CTS sont effectuées sur les assemblages collés soumis au protocole de vieillissement en cyclage thermique. Le thermogramme complexe et les enthalpies d'activation des relaxations élémentaires des échantillons vieillis sont superposés sur la figure 4.29. Seuls les résultats après vieillissement sous vide secondaire sont reproduits sur cette figure.

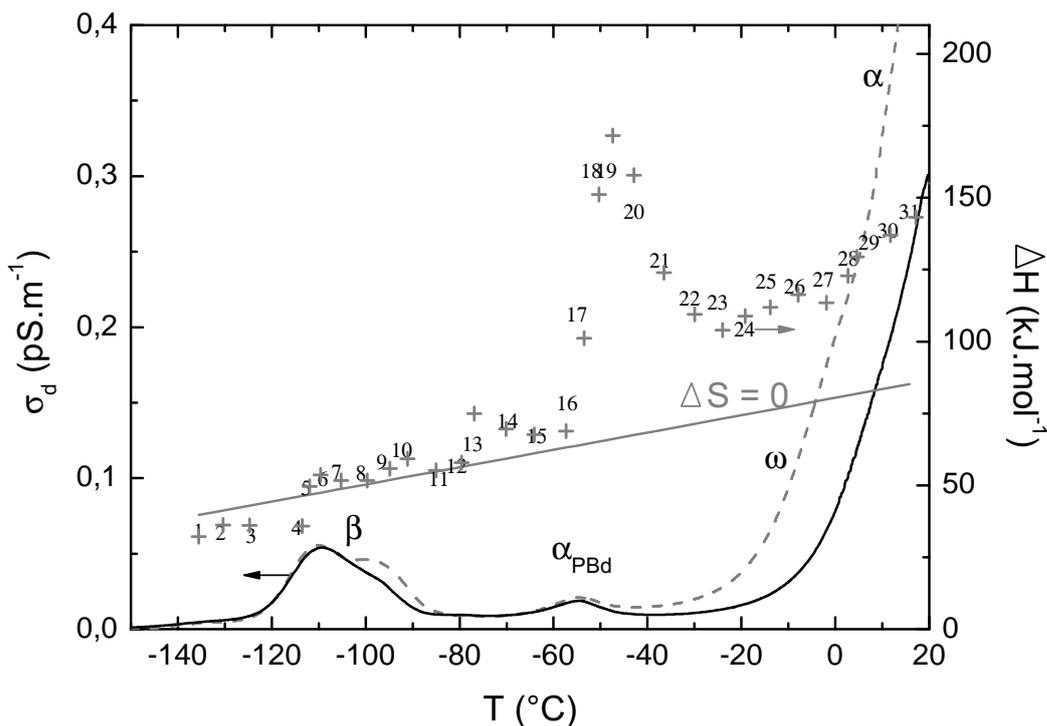


FIGURE 4.29 – Thermocourants complexes ($T_p=20^\circ\text{C}$) de l'adhésif (—) après cyclage thermique sous vide secondaire (état initial (- - -)) et distribution d'enthalpies d'activation des relaxations élémentaires (1, 2, 3, ...) (état initial (+)).

Le cyclage thermique provoque une modification de la distribution en température du mode β . À l'état initial, ce mode comporte une double composante. Après vieillissement, l'amplitude de la composante haute température diminue. Les autres modes de relaxation ne sont pas influencés par le vieillissement. Les valeurs des enthalpies d'activation des relaxations élémentaires ne sont pas modifiées par le cyclage thermique.

4.4 Discussion

4.4.1 Vieillissement physique de l'adhésif

Différentes techniques d'analyse sont utilisées pour évaluer l'influence des phénomènes de vieillissement physique sur les propriétés de l'adhésif. En ACD, deux types d'histoire thermique sont imposés afin d'accéder à différents états contrôlés de vieillissement. En CTS et en AMD, seule la méthode des vitesses de refroidissement variables est employée.

La méthode des recuits de durées variables (figure 4.1) est testée dans cette étude afin d'évaluer qualitativement son influence sur la transition vitreuse. La température de recuit de 30 °C est sélectionnée⁶ afin de se placer en dessous mais le plus proche possible de T_g , dans une gamme pour laquelle les phénomènes de vieillissement physique sont les plus marqués [126]. Les recuits de durée croissante provoquent des phénomènes de vieillissement physique de plus en plus marqués. Ils se manifestent par la présence d'un pic endothermique superposé au saut de capacité calorifique d'intensité croissante. La position en température de la transition vitreuse est inchangée.

La vitesse de refroidissement au passage de la transition vitreuse est un autre moyen de provoquer les phénomènes de vieillissement physique. Lorsqu'elle est ralentie, ces phénomènes sont d'autant plus importants et leurs manifestations d'autant plus marquées. En ACD (figure 4.2), cela se traduit par un pic de vieillissement physique plus intense qui se décale vers les hautes températures. Par contre, la position en température de la transition vitreuse n'est pas modifiée. En CTS (figure 4.7) le pic associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse croît en intensité et la température de son maximum augmente. Si l'évolution de ces paramètres est conforme à de précédentes études [126] [128], elle reste très faible ce qui est cohérent avec les mesures d'ACD (pas de modification de la position en température de la transition vitreuse). En AMD (figure 4.6), le vieillissement physique n'engendre pas de modification des propriétés viscoélastiques et de la mobilité moléculaire de l'adhésif à l'état massif.

Le traitement analytique par le modèle TNM permet de déterminer l'énergie d'activation associée à la relaxation structurale. Sa valeur ($\Delta h^* = 520 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est faible par rapport à d'autres systèmes polyépoxy [80]. Elle est par exemple de $1030 \pm 166 \text{ kJ.mol}^{-1}$ dans le cas d'un système DGEBA - Ethylènediamine [147]. Il existe une corrélation entre la valeur

6. D'autres températures (20 °C; 25 °C; 35 °C) ont été testées

de cette énergie d'activation et la densité de réticulation à chimie constante. Lorsque la distance entre nœuds de réticulation augmente, Δh^* diminue. Ainsi Δh^* est de 620 kJ.mol^{-1} pour ce même système partiellement réticulé.

Le vieillissement physique de cet adhésif provoque des modifications mineures de la structure de l'adhésif. La vitesse de refroidissement impacte peu ses propriétés. De plus, les phénomènes de vieillissement physique occasionnés par différentes histoires thermiques, de façon contrôlée, ne permettent pas d'expliquer la variation de la température de transition vitreuse de l'adhésif à l'état initial lorsqu'il est porté dans son état caoutchoutique pour la première fois (phénomène de plastification discuté au chapitre précédent). En effet, contrairement à d'autres polymères soumis à des études de vieillissement physique [88] [146], la température de la transition vitreuse est inchangée.

4.4.2 Vieillissement isotherme

4.4.2.1 Propriétés mécaniques

La température de vieillissement isotherme entraîne des fluctuations de la contrainte à la rupture des assemblages collés σ_R . Ces variations sont peu marquées mais significatives au regard des incertitudes sur la mesure : entre un vieillissement à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et un vieillissement à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, la diminution de σ_R est de l'ordre de 4 MPa .

L'AMD en torsion rectangulaire ne met pas en évidence de changement significatif de la partie conservative du module de cisaillement de l'adhésif à l'état massif et des assemblages collés sur les plateaux vitreux et caoutchoutique. Dans le cas des assemblages collés, les incertitudes demeurent trop élevées par rapport aux évolutions constatées. Dans le cas de l'adhésif massif, les incertitudes sont moindres mais il ne se dégage pas de tendance d'évolution des valeurs de module en fonction de la température de vieillissement.

Il est par contre possible de corrélérer les valeurs de contrainte à la rupture des assemblages à celles de température de transition vitreuse T_{g1} de l'adhésif et de la manifestation mécanique (T_α) de la transition vitreuse de l'adhésif en configuration assemblage collé après vieillissement. La figure 4.30 superpose les valeurs de ces deux paramètres en fonction des conditions de vieillissement.

Pour des températures de vieillissement inférieures ou égales à 60°C , σ_R et T_α aug-

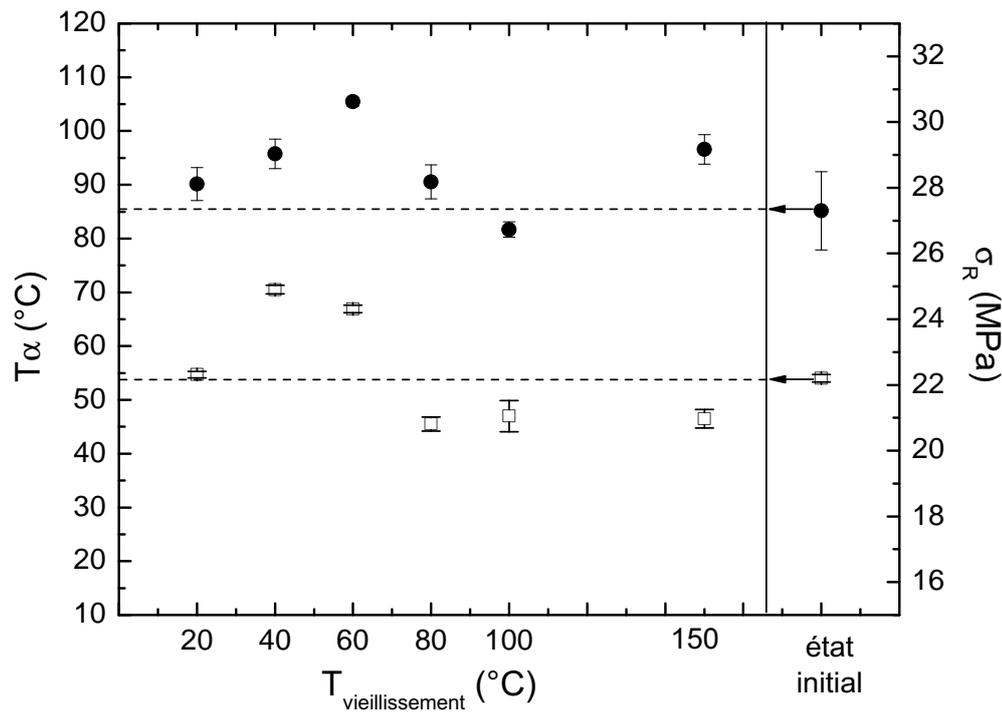


FIGURE 4.30 – Manifestation anélastique (T_α) de la transition vitreuse de l’adhésif en configuration assemblage collé (■) et contrainte à la rupture des assemblages collés (●) en fonction des conditions de vieillissement isotherme.

mentent par rapport à l’état initial. Une augmentation de ces valeurs avec la température de vieillissement est aussi constatée. Lorsque la température de vieillissement est supérieure à 60 °C, σ_R et T_α diminuent fortement par rapport à l’état initial. L’augmentation de ces valeurs avec la température de vieillissement est aussi constatée.

L’évolution de la contrainte à la rupture est corrélée à celle de la manifestation anélastique de la transition vitreuse. Dans cette zone de transition viscoélastique entre l’état vitreux et l’état caoutchoutique, les propriétés mécaniques sont fortement dépendantes de la température. La contrainte à la rupture est mesurée à température constante (température ambiante) proche de la transition viscoélastique. Les propriétés mécaniques sont donc influencées par le déplacement de la zone de cette transition.

4.4.2.2 Mobilité délocalisée du réseau polyépoxy

La température de transition vitreuse de l’adhésif T_{g1} est fortement influencée par la température de vieillissement. Ses évolutions sont corrélées avec celles des manifestations mécanique (T_α) et diélectrique (mode α) de la transition vitreuse. Deux comportements sont à dissocier en fonction de la température de vieillissement et de la température de transition vitreuse de l’adhésif à l’état initial ($T_{g1}^{ref} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) :

- **Lorsque** $T_{vieillessement} < T_{g1}^{ref}$: T_{g1} et T_{α} augmentent par rapport à l'état initial et augmentent avec la température de vieillissement. Un ralentissement de la cinétique associée à la dynamique relaxationnelle du mode principal α est enregistré : les temps de relaxation associés au mode α et les paramètres VFT augmentent. Ces évolutions traduisent une rigidification de la structure du réseau polyépoxy. Le protocole de vieillissement induit une augmentation de la durée de réticulation qui est étendue de 7 à 14 jours. Cette période de réticulation supplémentaire se produit à des températures comprises entre -70 °C et 40 °C suivant le vieillissement considéré. Une élévation de la température de réticulation entraîne une plus grande mobilité des espèces n'ayant pas réagi (présence d'un pic de polymérisation résiduelle sur le thermogramme de l'adhésif à l'état initial, figure 3.1 page 47). Les réactions de réticulation sont activées : c'est un régime de fin de polymérisation⁷.
- **Lorsque** $T_{vieillessement} > T_{g1}^{ref}$: T_{g1} et T_{α} diminuent fortement par rapport à l'état initial. La cinétique de relaxation des séquences de chaînes du réseau polyépoxy est accélérée : les temps de relaxation et les paramètres VFT diminuent. Le réseau polyépoxy est soumis au phénomène de plastification discuté au chapitre 3, lors de la description de l'état initial (partie 3.3.5 page 78). Indépendamment de ce phénomène, ces paramètres augmentent lors de l'élévation de la température de vieillissement (80 °C, 100 °C et 150 °C). L'hypothèse de l'évolution de la structure chimique sous un régime de fin de polymérisation reste valable. Les réactions de fin de polymérisation sont thermiquement activées et favorisées par une mobilité importante dans le réseau à l'état caoutchoutique.
- **Lorsque** $T_{vieillessement} \approx T_{g1}^{ref}$: un comportement intermédiaire est observé. Deux transitions vitreuses sont mesurées et un dédoublement du pic α en AMD est noté. Seule une partie du réseau est plastifiée.

Les phénomènes de plastification et de fin de polymérisation sont confirmés par l'évolution de la température de transition vitreuse T_{g2} mesurée lors de la seconde rampe en température après vieillissement isotherme. Les valeurs de T_{g1} et T_{g2} mesurées après vieillissement isotherme sous vide secondaire sont superposées sur la figure 4.31.

Sur cette figure, T_{g1} augmente avec la température de vieillissement mais l'effet de la plastification provoque une discontinuité dans cette évolution. L'étude de T_{g2} permet de s'affranchir de ce phénomène : tous les échantillons ont alors été soumis au moins une fois à une température supérieure à T_{g1}^{ref} et sont plastifiés. T_{g2} augmente sans discontinuité avec la température de vieillissement. C'est l'avancement des réactions résiduelles de polymérisation qui gouverne la valeur de T_{g2} , indépendamment du phénomène de plastification.

7. aussi qualifié de reprise de polymérisation ou de "post curing".

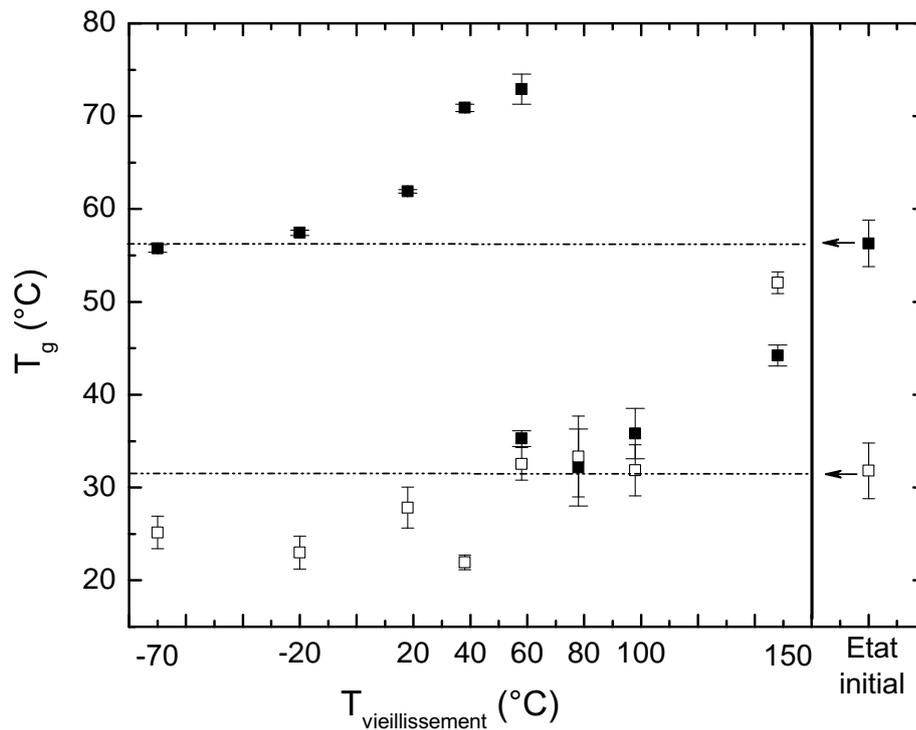


FIGURE 4.31 – Température de transition vitreuse de l’adhésif mesurée lors des première (■) et deuxième (□) rampes ($+20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) après vieillissement isotherme sous vide secondaire.

Le même comportement est observé sur l’évolution de la manifestation mécanique de la transition vitreuse (rampes 1 et 2) avec la température de vieillissement (figure 4.14).

Le phénomène de plastification est observé par l’intermédiaire de deux types d’histoire thermique : deux rampes successives en température ou un vieillissement isotherme à une température supérieure à T_{g1}^{ref} . Dans les deux cas, c’est la température maximale à laquelle est soumis l’adhésif qui détermine la valeur de T_g et donc sa structure physique. Cette température maximale conditionne aussi la structure chimique de l’adhésif par l’avancement des réactions de réticulation.

4.4.2.3 Mobilité délocalisée de la phase élastomère

Le mode de relaxation α_{PBd} analysé par AMD et CTS est invariant quelles que soient les conditions de vieillissement. Le polybutadiène est stable thermiquement. Les interactions entre les nodules dispersés et le réseau ne sont pas influencés par les conditions de vieillissement.

4.4.2.4 Mobilité localisée du réseau polyépoxy

La mobilité moléculaire au sein de l'adhésif est sondée par les techniques diélectriques et mécaniques. Les modes de relaxation sont analysés en fonction des conditions de vieillissement :

- Le mode γ est analysé par SDD. Les temps de relaxation associés augmentent avec la température de vieillissement. Cette augmentation est importante dans la partie basse température du mode. Dans la partie haute température du mode, les temps de relaxation convergent vers $\tau_c = 2.10^{-7}$ s à $T_c = -50$ °C. Ce comportement, associé à une loi de compensation, est confirmé par la dépendance de l'entropie d'activation ΔS en fonction de l'enthalpie d'activation ΔH de la relaxation (représentée sur la figure 4.32).

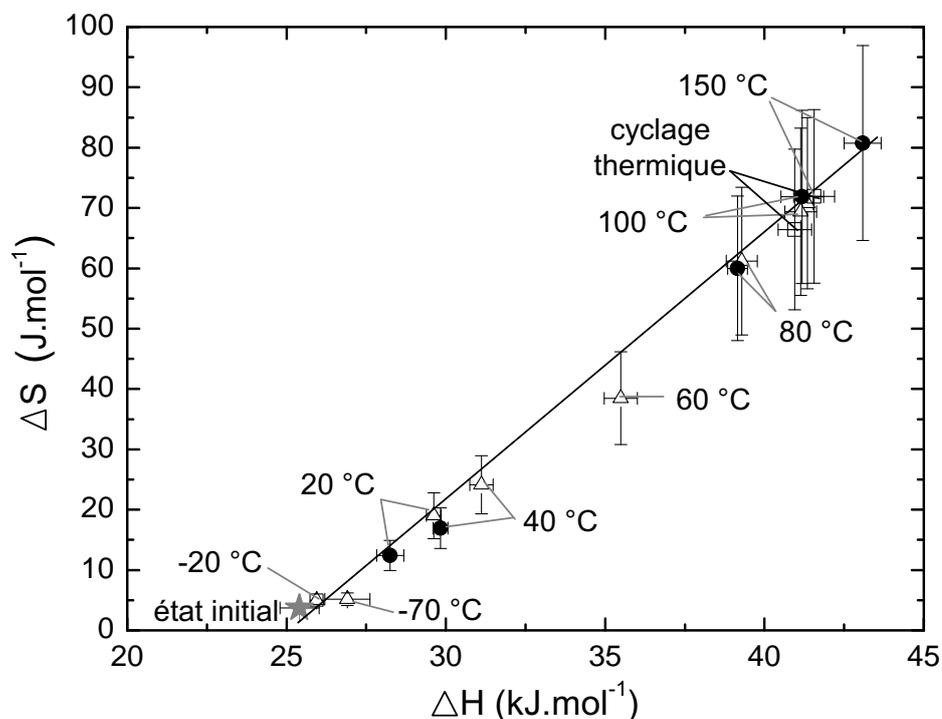


FIGURE 4.32 – Paramètres d'activation thermique de la relaxation γ après vieillissement isotherme à pression atmosphérique sous azote (●), sous vide secondaire (Δ) et après cyclage thermique (\square); état initial (\star).

L'évolution de l'entropie en fonction de l'enthalpie est linéaire. Le phénomène de compensation est décrit par l'équation :

$$\tau_r = \tau_c \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right) \quad (4.1)$$

avec τ_r le temps de relaxation à la température T , ΔH_r l'enthalpie d'activation et T_c

et τ_c la température et le temps de compensation.

L'évolution de ce mode de relaxation avec la température est attribuée à la "guérison" des défauts conformationnels des séquences aliphatiques. Lors de la polymérisation, les longues séquences aliphatiques sont figées dans des conformations instables au niveau local. Par élévation de la température de vieillissement isotherme, la mobilité au sein du réseau augmente. Des réarrangements conformationnels leur permettent d'atteindre un état d'équilibre thermodynamique plus stable : l'enthalpie d'activation de la relaxation augmente. En l'absence de défauts conformationnels, le mouvement de relaxation se propage le long de la séquence sur une plus grande distance : l'entropie d'activation augmente.

Dans la partie basse température du mode, les temps de relaxation sont les plus élevés et la fréquence associée à ces temps est basse. Les séquences relaxantes sont sollicitées sur une distance plus importante : l'échelle d'observation est large. La diminution du nombre de défauts a un effet marqué. Dans la partie haute température, la distance de sollicitation diminue jusqu'à atteindre la taille de l'entité relaxante. À cette échelle, l'effet des défauts sur la mobilité n'est pas observable : les temps de relaxation convergent.

- Le mode de relaxation β est analysé par AMD, SDD et CTS. Les analyses diélectriques mettent en évidence une double composante de ce mode lors de l'étude de l'état initial. Lorsque la température de vieillissement augmente, la distribution bi-modale évolue vers une distribution mono-modale. En SDD, la composante haute température présente une enthalpie d'activation moyenne qui diminue lorsque la température de vieillissement augmente alors que la composante basse température est inchangée. En CTS, les enthalpies d'activation des relaxations élémentaires qui composent ce mode sont invariantes. Cette différence vient du fait qu'en SDD, la détermination des temps de relaxation implique une hypothèse sur la forme de leur distribution. Ainsi, une variation de la fonction de distribution des temps de relaxation élémentaires peut induire une modification de la valeur du temps de relaxation moyen, sans que ces mêmes temps de relaxation élémentaire ne soient modifiés.

L'analyse CTS prouve que les relaxations élémentaires ne sont pas modifiées : les énergies d'activation élémentaires ne sont pas influencées par la température de vieillissement. La fonction de distribution du mode β est par contre impactée. Une image de cette fonction de distribution est obtenue sur la figure 4.33. Les pics de relaxation élémentaire associés au mode β sont analysés : pour chaque température

de polarisation (entre -125 °C et -95 °C) leur l'amplitude maximale (conductivité de dépolarisation au maximum du pic σ_{max}) est représentée en fonction de la température de vieillissement.

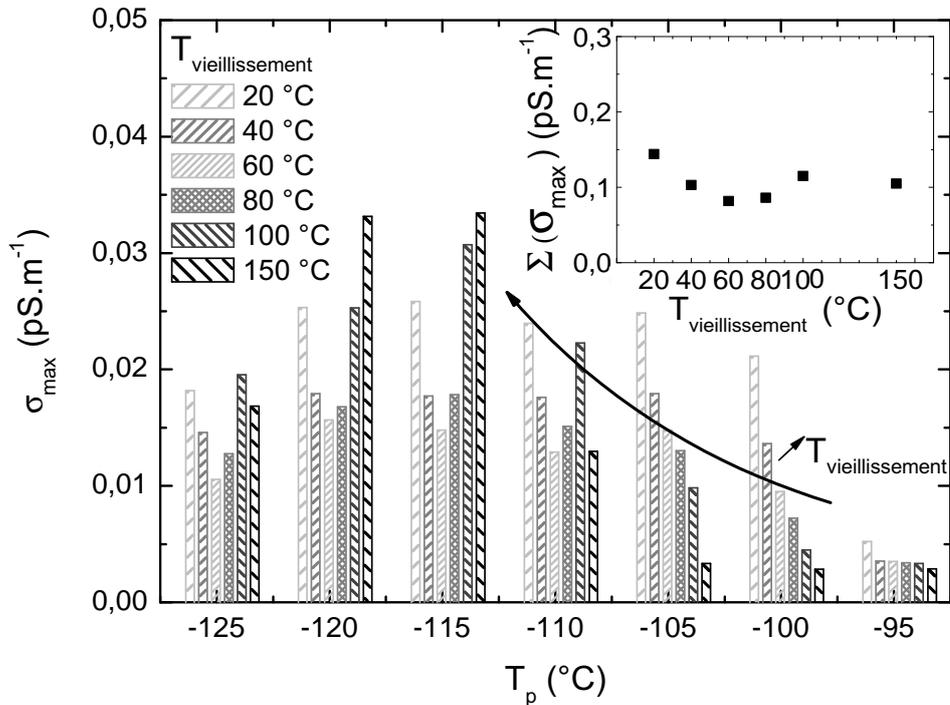


FIGURE 4.33 – Amplitude au maximum des pics de relaxation élémentaire associés au mode β en fonction de la température de polarisation et de la température de vieillissement (en insert, somme de ces amplitudes maximales).

L'amplitude maximale d'un pic de relaxation élémentaire est proportionnelle au nombre d'entités relaxantes. La somme des amplitudes des pics élémentaires qui composent le mode β est constante : le nombre d'entités relaxantes n'est pas modifié par le vieillissement. Dans la partie haute température du mode, le nombre d'entités relaxantes diminue lorsque la température de vieillissement augmente. Cette évolution se fait au profit d'une augmentation du nombre d'entités qui relaxent dans la partie basse température. La fonction de distribution est donc modifiée par les conditions de vieillissement isotherme.

L'analyse AMD ne montre pas d'influence de la température de vieillissement sur ce mode. Ceci renforce l'hypothèse d'une double contribution à ce mode de relaxation mécanique : le mode β propre au réseau polyépoxy (voir partie 3.2.2.2 page 64) et le mode α du polybutadiène contenu dans la partie résine (dont la transition vitreuse se situe à -80 °C, voir partie 3.2.2.1 page 62). La modification du mode β propre au réseau

polyépoxy constatée sur les analyses diélectriques est masquée par la superposition du mode propre au polybutadiène, invariant avec les conditions de vieillissement.

Le comportement du mode β (associé à la mobilité localisée des segments hydroxyethers) observé par les techniques diélectriques peut-être comparé à celui de la transition vitreuse de l'adhésif et de ses manifestations mécaniques et diélectriques. À l'état initial, ce mode β comporte une distribution bi-modale, caractérisant une hétérogénéité forte de ce type d'entité. Lorsque la température de vieillissement augmente, le réseau est plastifié. La plastification du réseau entraîne un resserrement de la distribution vers la composante basse température. Cette composante correspond aux relaxations les moins énergétiques (température et enthalpie d'activation de la relaxation basses) ce qui est cohérent avec le phénomène de plastification : le réseau est plus souple et la mobilité des entités hydroxyethers est facilitée.

4.4.3 Vieillissement simulé

4.4.3.1 Effet de la pression de vieillissement

Les deux protocoles de vieillissement sont menés à pression atmosphérique sous azote et à pression réduite équivalente à un niveau de vide secondaire ($P < 10^{-5} \text{ mbar}$). Les paramètres définissant la structure physique (propriétés mécaniques, transitions thermiques, mobilité moléculaire) de l'adhésif en configuration massive ou assemblage collé sont comparés en fonction de cette pression de vieillissement. Après le vieillissement isotherme, quelle que soit la température de vieillissement, aucune différence n'est détectée.

Lorsque la comparaison est effectuée après le vieillissement en cyclage thermique des différences sont notées. Le vieillissement sous vide secondaire conduit à une importante dispersion de la contrainte à la rupture σ_R , de la température de transition vitreuse T_g , de sa manifestation mécanique T_α , des modules mécaniques de cisaillement G' et G'' . Les paramètres liés à la mobilité moléculaire mesurés par les techniques diélectriques sont par contre invariants avec la pression de vieillissement. Cette dispersion est due à la difficulté d'homogénéiser la température dans une enceinte sous vide secondaire en l'absence de convection. La figure 4.34 présente différents relevés de température dans l'enceinte de vieillissement en cyclage thermique sous vide secondaire (présentée dans la partie 2.3.3 page 44).

Sur cette figure, parmi les trois exemples de profils de température, un seul est conforme à la consigne $[-70; +100] \text{ °C}$ durant les 100 cycles (hormis le profil correspondant à la mesure de température sur laquelle la régulation est asservie). La mise en température des échantillons est obtenue grâce au transfert de la chaleur par conduction entre le plateau régulé en température et les échantillons. La qualité du contact entre les deux conditionne ces transferts de chaleur. Des barres de fixation boulonnées au plateau ou des poids sont utilisés pour optimiser ce contact mais certains problèmes se posent :

- certains échantillons, de par leur géométrie, ne supportent pas ces systèmes⁸ ;
- après 100 cycles en température, certains systèmes de fixation ne sont plus efficaces à cause de la dilatation différentielle des matériaux (sur la figure, profil 1) ;
- le système de régulation en température est asservi sur la température mesurée sur le plateau (profil 4) et non sur les échantillons (profils 1,2 et 3) ;

8. C'est notamment le cas des barreaux d'adhésif massif qui risqueraient d'adhérer au plateau, ou des coupelles d'ACD qui sont de taille réduite et sont fragiles.

- la mesure de température est effectuée sur un nombre réduit d'échantillons (5 thermocouples sur 17 échantillons présents dans l'enceinte).

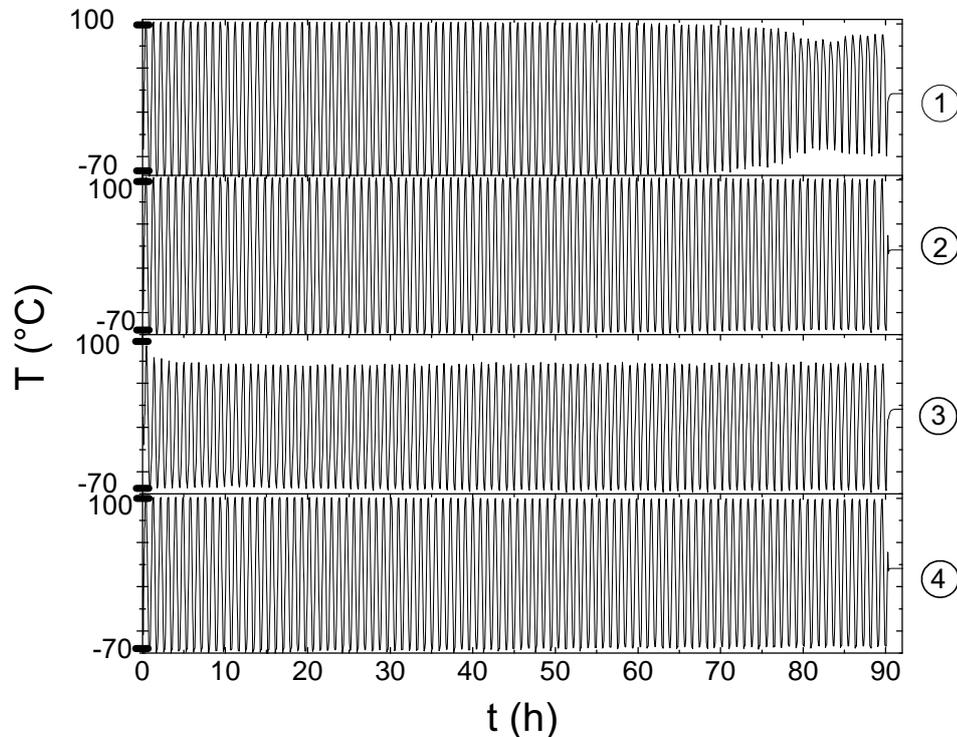


FIGURE 4.34 – Profils de température à l'intérieur de l'enceinte de vieillissement en cyclage thermique sous vide secondaire mesurés sur une éprouvette de SDD (1), deux éprouvettes de cisaillement simple recouvrement (2) et (3) et sur le plateau de régulation thermique (4).

Ces problèmes ne se posent pas dans le cas d'une enceinte à pression atmosphérique sous azote car le transfert par convection homogénéise la température de l'ensemble des échantillons. Dans le cas des vieillissements isothermes sous vide, certaines précautions permettent de s'affranchir de ces contraintes :

- des ressorts sont utilisés pour plaquer les échantillons à l'enceinte régulée en température pour absorber la dilatation des échantillons ;
- la consigne d'entrée est asservie à la température mesurée sur les échantillons ;
- le protocole isotherme (statique) est moins contraignant en termes de transfert de chaleur que celui de cyclage thermique (dynamique) : la durée du protocole isotherme (7 jours) garantit un meilleur équilibre thermique que les temps d'équilibre prévus dans le protocole en cyclage (temps de palier de 10 minutes).

Le vide secondaire n'est pas identifié comme un facteur de vieillissement par rapport aux marqueurs suivis et par comparaison avec une atmosphère neutre (sous azote) à pres-

sion atmosphérique. La dispersion sur les valeurs des paramètres mesurés après cyclage thermique sous vide secondaire est attribuée à une mauvaise mise en température des échantillons lors du vieillissement. L'histoire thermique des échantillons est différente ce qui induit une disparité dans les réponses caractérisant la structure de l'adhésif.

4.4.3.2 Effet du cyclage thermique

La figure 4.35 compare la contrainte à la rupture des assemblages et la température de transition vitreuse de l'adhésif en fonction du protocole de vieillissement.

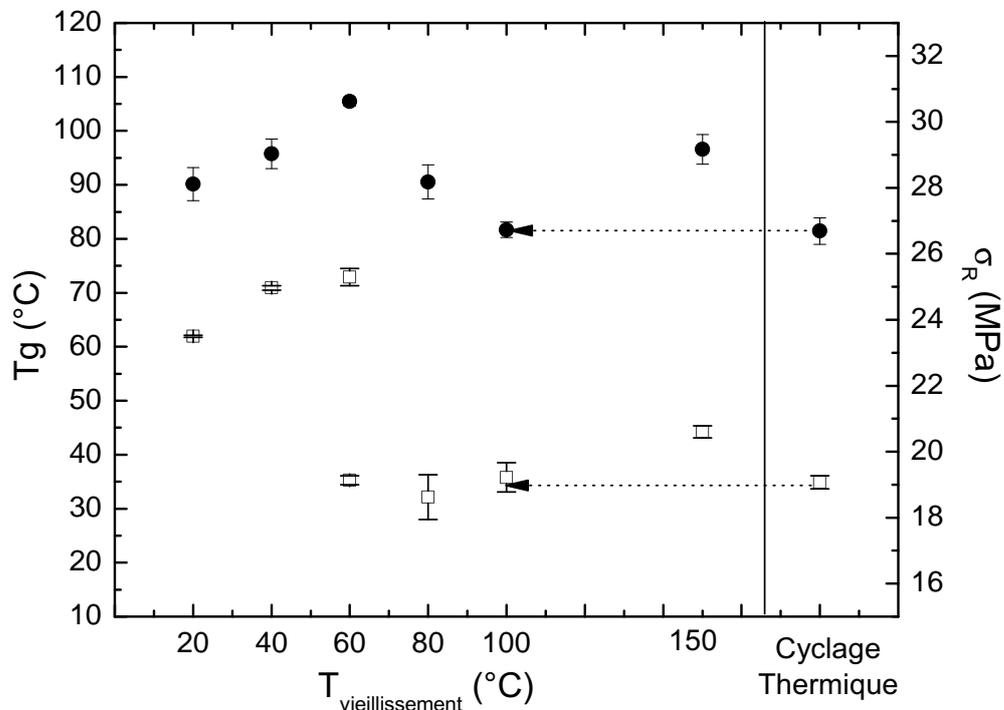


FIGURE 4.35 – Température de transition vitreuse de l'adhésif (□), et contrainte à la rupture des assemblages collés (●) en fonction du protocole de vieillissement.

Les effets du cyclage thermique sont comparables à un vieillissement isotherme à 100 °C malgré une durée d'exposition à cette température plus courte dans le cas des essais de cyclage thermique⁹. Cette équivalence est aussi établie pour la manifestation anélastique de la transition vitreuse T_{α} et pour les paramètres d'activation thermique de la relaxation γ sur la figure 4.32. Le cyclage thermique entraîne donc une fin de polymérisation couplée à une plastification du réseau, les deux phénomènes étant clairement régis par la température maximale des cycles en température (ici 100 °C).

9. Un essai de vieillissement en cyclage thermique dure 90 h, soit 45 h à une température supérieure à la température de polymérisation (21 °C) et environ 28 h à une température supérieure à T_{g1}^{ref} .

L'ensemble des résultats collectés lors de l'analyse de l'état initial et des effets du vieillissement isotherme permettent une meilleure compréhension des effets du cyclage thermique :

- Le cyclage thermique conduit à une diminution de σ_R , T_{g1} et T_α ainsi qu'à une accélération de la cinétique associée à la dynamique relaxationnelle des segments de chaînes polyépoxy (temps de relaxation et paramètres VFT associés au mode α).
- À l'échelle localisée, le cyclage thermique provoque des réarrangements conformationnels des séquences aliphatiques (mode γ). La distribution des segments hydroxethers (mode β) est homogénéisée : une cinétique rapide associée à leur dynamique relaxationnelle est favorisée.

Conclusion

Les assemblages collés mis en œuvre lors de la fabrication des satellites, sont soumis en orbite à des variations de températures cycliques. Ce vieillissement est aujourd'hui pris en compte de façon empirique lors d'un essai de **vieillissement accéléré en cyclage thermique**. L'objectif de ces travaux est d'apporter une compréhension à l'échelle moléculaire des mécanismes de vieillissement d'un adhésif et de caractériser l'influence des paramètres d'entrée de cet essai. L'adhésif étudié est sélectionné pour sa représentativité par rapport aux applications industrielles. Sa formulation complexe est basée sur un réseau tri-dimensionnel de type polyépoxy (DGEBA-amines aliphatiques). Un enjeu de cette étude est de conserver cette **représentativité** jusqu'aux configurations vieilles.

Les **réponses complexes de l'adhésif formulé** sont résolues par une étape de séparation de ses éléments constitutifs principaux. Un réseau "modèle" non-formulé est reconstitué et la phase élastomère est isolée. L'analyse de ces composés permet d'identifier les réponses attribuées au réseau principal polyépoxy et celles de la phase élastomère dispersée. Au niveau macroscopique, l'adhésif présente les propriétés mécaniques d'un adhésif structural. Sa structure se caractérise par une **forte hétérogénéité** à l'état initial après polymérisation.

Un premier niveau d'hétérogénéité résulte de la présence d'une **phase élastomère** dans la formulation. Les techniques d'analyse diélectrique (SDD et CTS) et mécanique (AMD) permettent de solliciter la mobilité moléculaire délocalisée d'une des phases élastomères dispersées (ATBN dans la partie durcisseur) alors que sa réponse thermique n'est pas décelée sur le thermogramme ACD de l'adhésif formulé. La réponse de l'autre phase élastomère dispersée (SBM dans la partie résine) se superpose à celle du réseau en terme de mobilité localisée (mode β), expliquant le comportement singulier du mode β de l'adhésif formulé en SDD et AMD.

Conclusion

Un second niveau d'hétérogénéité se manifeste dans la structure du réseau polyépoxy. Ce réseau est caractérisé par une température de transition vitreuse de l'ordre de 55 °C dont les manifestations mécanique et diélectrique sont bien identifiées. La présence d'un mode ω , à plus basse température démontre la présence d'**hétérogénéités du réseau**. Ce mode est largement distribué et sa cinétique correspond à un mode délocalisé. Cette hétérogénéité est également relevée dans le caractère bi-modal de la relaxation β , associée à la mobilité des entités hydroxyéther. La résolution de la structure fine de ce mode en CTS par la technique des polarisations fractionnées indique la présence de deux types d'entités d'origine moléculaire proche mais dont la cinétique de relaxation diffère.

Un troisième niveau d'hétérogénéité est introduit par la polymérisation de l'adhésif au contact d'une surface métallique (substrat aluminium). L'association entre le **développement d'une nouvelle configuration de type assemblage collé** et l'utilisation de l'**analyse mécanique dynamique** en torsion rectangulaire offre l'avantage de **solliciter l'interface adhésif - substrat en cisaillement**. L'hypothèse selon laquelle la présence des substrats métalliques engendre une différence de réticulation du réseau polyépoxy justifie l'élargissement vers les hautes températures du mode principal α , manifestation mécanique de la transition vitreuse du réseau.

Outre ces hétérogénéités, l'analyse de l'état initial et du vieillissement isotherme, met en évidence une **métastabilité du réseau** polyépoxy sous l'effet de la température. Lorsqu'il est porté au dessus de sa température de transition vitreuse, une **plastification** est constatée (au sens d'une diminution de la température de transition vitreuse). L'analyse du comportement du réseau non-formulé démontre le caractère **intrinsèque** de ce phénomène. L'étude de la relaxation structurale montre que le vieillissement physique n'engendre pas de modification de la température de transition vitreuse. Son effacement n'explique pas le phénomène de plastification. Les hétérogénéités (espèces faiblement réticulées et chaînes pendantes) peuvent provoquer cette plastification. Lors d'une première chauffe, la mobilité du réseau et de ces entités est relâchée, provoquant la diffusion de ces espèces entre les mailles du réseau.

Les différents protocoles de vieillissement mis en place ont pour objectif une **meilleure compréhension des essais de vieillissement simulé** en cyclage thermique. Les effets du vide secondaire, des paramètres dynamiques (vitesses de rampe, temps de palier), et des températures extrêmes sont ainsi analysés. Le comportement de l'assemblage collé en fonc-

tion du vieillissement confirme qu'il est conditionné par celui de l'adhésif : les évolutions constatées lors de l'analyse des assemblages collés sont reliées à celles de l'adhésif.

Le **vide secondaire** n'est pas identifié comme un paramètre de vieillissement de l'adhésif et des assemblages collés, quel que soit le protocole, statique ou dynamique. Le vide limite par contre les modes de transfert de la chaleur. Une attention particulière doit être portée sur les dispositifs de contrôle de la température lors des essais de vieillissement sous vide, au risque notamment de minimiser les effets de la température. Une atmosphère gazeuse neutre à pression atmosphérique permet de réaliser des vieillissements équivalents à un moindre coût.

Les **paramètres dynamiques** sont analysés par la description analytique du vieillissement physique et par la comparaison entre **vieillissement statique** (isotherme) et **dynamique** (cyclage). Malgré une énergie d'activation basse, l'**approche phénoménologique des phénomènes de vieillissement physique** montre que leur influence sur les propriétés des assemblages collés est limitée. Cette conclusion est renforcée par l'équivalence entre vieillissement statique et dynamique, lorsque la température de vieillissement isotherme est égale à la température maximale des cycles en température. La **température maximale** atteinte lors du cyclage thermique détermine les effets du vieillissement sur les propriétés de l'adhésif et des assemblages.

La métastabilité de l'état initial est à l'origine des principaux changements observés sous l'effet de la température lors du vieillissement statique ou dynamique. La transition vitreuse et ses manifestations diélectrique et mécanique, sont déplacées vers les basses températures. La cinétique de la mobilité moléculaire **délocalisée** du réseau est accélérée. À l'échelle **localisée**, l'homogénéisation vers les basses températures du comportement des entités hydroxyether confirme cette accélération de la cinétique de relaxation. Les évolutions de la température de transition vitreuse et de la mobilité délocalisée associée sont en partie compensées par un régime de fin de polymérisation, sous l'effet de la température de recuit. Il se traduit aussi au niveau localisé par une guérison des défauts conformationnels des séquences aliphatiques du durcisseur introduits lors de la polymérisation.

Les analyses mécaniques statiques à la rupture n'indiquent **pas d'évolution significative des propriétés fonctionnelles** lors du vieillissement thermique. Le déplacement vers les basses températures de la zone de transition viscoélastique n'est pas suffisamment

Conclusion

marqué pour affecter le comportement mécanique à la rupture des assemblages, évalué à température ambiante. Les **variations** de la structure de l'adhésif constatées sont donc **compatibles avec le cahier des charges** du matériau et de sa formulation.

Pour les applications structurales en environnement spatial, la **méthodologie d'étude** visant à définir la structure dynamique des adhésifs constitutifs des assemblages collés permet une compréhension à l'échelle moléculaire du rôle des différents éléments de la formulation. Une maîtrise non empirique du vieillissement en fonction des différents paramètres thermodynamiques est ainsi obtenue. Le couplage des différentes techniques thermostimulées impliquant les paramètres calorimétriques, mécaniques et diélectriques, associé au développement de configurations d'essais adaptées à l'étude des assemblages collés s'est avéré particulièrement pertinent.

Bibliographie

- [1] EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION : ECSS-Q-ST-70-04C : Thermal testing for the evaluation of space materials, processes, mechanical parts and assemblies. ECSS Secretariat ESA-ESTEC Requirements & Standards Division Noordwijk, 2009.
- [2] J.L. HALARY et F. LAUPRÊTRE : De la macromolécule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes. Échelles (Paris). Belin, 2006.
- [3] J.P. PASCAULT et R.J.J. WILLIAMS, éditeurs. Epoxy polymers : new materials and innovations. Wiley-VCH, avril 2010.
- [4] C. BARRERE et F. DAL MASO : Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 52(3) : p.317–335, 1997.
- [5] D. H. KAELBLE : Epoxy resins : chemistry and technology, chapitre 5 : Physical and chemical properties of cured resins, p. 327–371. C.A. May and Y. Tanaka, 1980.
- [6] I.T. SMITH : The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer*, 2 : p.95–108, 1961.
- [7] S. KOJIMA et Y. WATANABE : Flexibility of epoxy coatings. Part 2 : The relationship with the degree of cure. *Polymer Engineering & Science*, 36(2) : p.224–228, 1996.
- [8] J.M. CHARLESWORTH : Effect of crosslink density on the molecular relaxations in diepoxyde-diamine network polymers. Part 1. The glassy region. *Polymer engineering & science*, 28(4) : p.221–229, 1988.
- [9] F. LAUPRÊTRE, R.P. EUSTACHE et L. MONNERIE : High-resolution solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance investigation of local motions in model epoxy resins. *Polymer*, 36(2) : p.267–274, 1995.
- [10] M. OCHI, M. OKAZAKI et M. SHIMBO : Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with aliphatic diamines. *Journal of polymer science : polymer physics edition*, 20(4) : p.689–699, 1982.

Bibliographie

- [11] E. URBACZEWSKI-ESPUCHE, J. GALY, J.F. GERARD, J.P. PASCAULT et H. SAUTEREAU : Influence of chain flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy/amine networks. *Polymer engineering & science*, 41(22) : p.1572–1580, 1991.
- [12] V.A. BERSHTEIN, N.N. PESCHANSKAYA, J.L. HALARY et L. MONNERIE : The sub-T_g relaxations in pure and antiplasticized model epoxy networks as studied by high resolution creep rate spectroscopy. *Polymer*, 40(24) : p.6687–6698, 1999.
- [13] J.G. WILLIAMS : The beta relaxation in epoxy resin-based networks. *Journal of applied polymer science*, 23(12) : p.3433–3444, 1979.
- [14] F.R. DAMMONT et T.K. KWEI : Dynamic mechanical properties of aromatic, aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins. *Journal of polymer science part A-2 : polymer physics*, 5(4) : p.761–769, 1967.
- [15] S. PANGRLE, C.S. WU et P.H. GEIL : Low temperature relaxation of DGEBA epoxy resins : a thermally stimulated discharge current (TDSC) study. *Polymer composites*, 10(3) : p.173–183, 1989.
- [16] J. BOYE, P. DEMONT et C. LACABANNE : Secondary retardation modes in diglycidyl ether of bisphenol A - diamino diphenyl methane networks. *Journal of polymer science part B : polymer physics*, 32(8) : p.1359–1369, 1994.
- [17] G.A. POGANY : Gamma relaxation in epoxy resins and related polymers. *Polymer*, 11(2) : p.68–78, 1970.
- [18] S. CUKIERMAN, J.L. HALARY et L. MONNERIE : Dynamic mechanical response of model epoxy networks in the glassy state. *Polymer engineering & science*, 31(20) : p.1476–1482, 1991.
- [19] J.L. HALARY, S. CUKIERMAN et L. MONNERIE : Relations entre structure chimique et propriétés mécaniques dans les réseaux époxydes. *Bulletin des sociétés chimiques belges*, 98(9-10) : p.623–634, 1989.
- [20] L. HEUX, J.L. HALARY, F. LAUPRÊTRE et L. MONNERIE : Dynamic mechanical and ¹³C n.m.r. investigations of molecular motions involved in the β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Polymer*, 38(8) : p.1767–1778, 1997.
- [21] J.L. HALARY : Structure-property relationships in epoxy-amine networks of well-controlled architecture. *High performance polymers*, 12(1) : p.141–153, 2000.
- [22] I. HARISMENDY, R. MINER, A. VALEA, R. LLANO-PONTE, F. MUJICA et I. MONDRAGON : Strain rate and temperature effects on the mechanical behaviour of epoxy mixtures with different crosslink densities. *Polymer*, 38(22) : p.5573–5577, 1997.

- [23] V.B. GUPTA, L.T. DRZAL, C.Y.C. LEE et M.J. RICH : The temperature-dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system. *Polymer Engineering & Science*, 25(13) : p.812–823, 1985.
- [24] J. FOREMAN, D. PORTER, S. BEHZADI, K. TRAVIS et F. JONES : Thermodynamic and mechanical properties of amine-cured epoxy resins using group interaction modelling. *Journal of Materials Science*, 41 : p.6631–6638, 2006.
- [25] C. MAGGANA et P. PISSIS : TSDC studies of the effects of plasticizer and water on the sub-T_g relaxations of an epoxy resin system. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 36(6) : p.749–772, 1997.
- [26] J.Y. WANG et H.J. PLOEHN : Dynamic mechanical analysis of the effect of water on glass bead–epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(2) : p.345–357, 1996.
- [27] M. OCHI, H. KAGEYAMA et M. SHIMBO : Mechanical and dielectric relaxations of poly(hydroxy ethers) : 1. Low-temperature relaxations. *Polymer*, 29(2) : p.320–324, 1988.
- [28] A.J. LESSER et E. CRAWFORD : The role of network architecture on the glass transition temperature of epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(2) : p.387–395, 1997.
- [29] E.M. PETRIE : Epoxy Adhesive Formulations. McGraw-Hill Chemical Engineering Series. Mc Graw-Hill, 2006.
- [30] T.H. HSIEH, A.J. KINLOCH, K. MASANIA, A.C. TAYLOR et S. SPRENGER : The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles. *Polymer*, 51(26) : p.6284–6294, 2010.
- [31] P.J. FLORY : Principles of polymer chemistry, chapitre XII : Thermodynamics of polymer solutions, p. 541–639. George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University. Cornell University Press, 1953.
- [32] L. LEIBLER : Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, volume Volume 6. Mélanges de polymères, chapitre I : Thermodynamique des mélanges de polymères, p. 1–28. GFP, 1986.
- [33] C.B. BUCKNALL et I.K. PARTRIDGE : Phase separation in crosslinked resins containing polymeric modifiers. *Polymer Engineering & Science*, 26(1) : p.54–62, 1986.
- [34] C.W. WISE, W.D. COOK et A.A. GOODWIN : CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins. *Polymer*, 41(12) : p.4625–4633, 2000.
- [35] J.N. SULTAN et F.J. MCGARRY : Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy. *Polymer Engineering & Science*, 13(1) : p.29–34, 1973.

- [36] N. CHIKHI, S. FELLAHI et M. BAKAR : Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *European Polymer Journal*, 38(2) : p.251–264, 2002.
- [37] D. VERCHERE, J.P. PASCAULT, H. SAUTEREAU, S.M. MOSCHIAR, C.C. RICCARDI et R.J.J. WILLIAMS : Rubber-modified epoxies. II. Influence of the cure schedule and rubber concentration on the generated morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 42(3) : p.701–716, 1991.
- [38] R. THOMAS, D. YUMEI, H. YUELONG, Y. LE, P. MOLDENAERS, Y. WEIMIN, T. CZIGANY et S. THOMAS : Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber. *Polymer*, 49(1) : p.278–294, 2008.
- [39] R.P. KAMBOUR : A review of crazing and fracture in thermoplastics. *Journal of Polymer Science : Macromolecular Reviews*, 7(1) : p.1–154, 1973.
- [40] Y. HUANG, D.L HUNSTON, A.J. KINLOCH et C.K. RIEW : Mechanisms of toughening thermoset resins. *Advances in chemistry series*, 233 : p.1–35, 1993.
- [41] A.F. YEE et R.A. PEARSON : Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. *Journal of Materials Science*, 21 : p.2462–2474, 1986.
- [42] R. BAGHERI et R.A. PEARSON : Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies : II. Inter-particle distance. *Polymer*, 41(1) : p.269–276, 2000.
- [43] R.A. PEARSON : Toughening of plastics, chapitre 1 : Introduction to the Toughening of Polymers, p. 1–12. American Chemical Society, 2000.
- [44] A.J. KINLOCH, S.J. SHAW et D.L. HUNSTON : Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy : 2. Failure criteria. *Polymer*, 24(10) : p.1355–1363, 1983.
- [45] A.J. KINLOCH, S.J. SHAW, D.A. TOD et D.L. HUNSTON : Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy : 1. Microstructure and fracture studies. *Polymer*, 24(10) : p.1341–1354, 1983.
- [46] R.A. PEARSON et A.F. YEE : Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. *Journal of Materials Science*, 26 : p.3828–3844, 1991.
- [47] F. GUILD, A. KINLOCH et A. TAYLOR : Particle cavitation in rubber toughened epoxies : the role of particle size. *Journal of Materials Science*, 45 : p.3882–3894, 2010.
- [48] R.M. HYDRO et R.A. PEARSON : Epoxies toughened with triblock copolymers. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 45(12) : p.1470–1481, 2007.
- [49] J. LIU, H.J. SUE, Z.J. THOMPSON, F.S. BATES, M. DETTLOFF, G. JACOB, N. VERGHESE et H. PHAM : Nanocavitation in self-assembled amphiphilic block copolymer-modified epoxy. *Macromolecules*, 41(20) : p.7616–7624, 2008.

- [50] H.R. AZIMI, R.A. PEARSON et R.W. HERTZBERG : Fatigue of rubber-modified epoxies : effect of particle size and volume fraction. *Journal of Materials Science*, 31 : p.3777–3789, 1996.
- [51] G. TRIPATHI et D SRIVASTAVA : Studies on the physico-mechanical and thermal characteristics of blends of DGEBA epoxy, 3,4 epoxy cyclohexylmethyl, 3', 4'-epoxycyclohexane carboxylate and carboxyl terminated butadiene co-acrylonitrile (CTBN). *Materials Science and Engineering : A*, 496(1–2) : p.483–493, 2008.
- [52] K.F. LIN et Y.D. SHIEH : Core-shell particles to toughen epoxy resins. I. Preparation and characterization of core-shell particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(10) : p.2069–2078, 1998.
- [53] K.F. LIN et Y.D. SHIEH : Core-shell particles designed for toughening the epoxy resins. II. Core-shell-particle-toughened epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(12) : p.2313–2322, 1998.
- [54] L. BÉCU-LONGUET, A. BONNET, C. PICHOT, H. SAUTEREAU et A. MAAZOUZ : Epoxy networks toughened by core-shell particles : Influence of the particle structure and size on the rheological and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 72(6) : p.849–858, 1999.
- [55] J.Y. QIAN, R.A. PEARSON, V.L. DIMONIE, O.L. SHAFFER et M.S. EL-AASSER : The role of dispersed phase morphology on toughening of epoxies. *Polymer*, 38(1) : p.21–30, 1997.
- [56] G. GIANNAKOPOULOS, K. MASANIA et A. TAYLOR : Toughening of epoxy using core-shell particles. *Journal of Materials Science*, 46 : p.327–338, 2011.
- [57] A. BALDAN : Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials : Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. *Journal of Materials Science*, 39 : p.1–49, 2004.
- [58] S.G. PROLONGO et A. UREÑA : Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy-aluminium joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(1) : p.23–31, 2009.
- [59] A.A. ROCHE et J. GUILLEMENET : Mechanical and chemical properties of organic coatings applied to metallic sheet substrates. *Thin Solid Films*, 342(1–2) : p.52–60, 1999.
- [60] A.A. ROCHE, J. BOUCHET et S. BENTADJINE : Formation of epoxy-diamine/metal interphases. *International journal of adhesion and adhesives*, 22(6) : p.431–441, 2002.

Bibliographie

- [61] W. POSSART, J.K. KRÜGER, C. WEHLACK, U. MÜLLER, C. PETERSEN, R. BACTAVATCHALOU et A. MEISER : Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces. *Comptes Rendus Chimie*, 9(1) : p.60–79, 2006.
- [62] A. MEISER et W. POSSART : Epoxy-Metal Interphases : Chemical and Mechanical Aging. *The Journal of Adhesion*, 87(4) : p.313–330, 2011.
- [63] P. MONTOIS, V. NASSIET, J.A. PETIT et D. ADRIAN : Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases—Part II : Mechanical resistance and durability. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(2) : p.145–155, 2007.
- [64] A.J. KINLOCH, M.S.G. LITTLE et J.F. WATTS : The role of the interphase in the environmental failure of adhesive joints. *Acta Materialia*, 48(18–19) : p.4543–4553, 2000.
- [65] D. ARAYASANTIPARB, S. MCKNIGHT et M. LIBERA : Compositional variation within the epoxy/adherend interphase. *Journal of adhesion science and technology*, 15(12) : p.1463–1484, 2001.
- [66] M. AUFRAY et A.A. ROCHE : Epoxy-amine/metal interphases : Influences from sharp needle-like crystal formation. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(5) : p.387–393, 2007.
- [67] D. MERCIER, J.C. ROUCHAUD et M.G. BARTHÉS-LABROUSSE : Interaction of amines with native aluminium oxide layers in non-aqueous environment : Application to the understanding of the formation of epoxy-amine/metal interphases. *Applied Surface Science*, 254(20) : p.6495–6503, 2008.
- [68] A. MEISER, C. KÜBEL, H. SCHÄFER et W. POSSART : Electron microscopic studies on the diffusion of metal ions in epoxy-metal interphases. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(3) : p.170–177, 2010.
- [69] C. BRESSY : Méthodes de contrôle destructif des assemblages collés. *La lettre du Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés - Région Provence-Alpes-Côte d'Azur*, 20 : p.2, 2002.
- [70] M. GOLAND et E. REISSNER : The stresses in cemented joints. *Journal of Applied Mechanics*, 11 : p.A17–A27, 1944.
- [71] D. CASTAGNETTI et E. DRAGONI : Standard finite element techniques for efficient stress analysis of adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(2) : p.125–135, 2009.
- [72] G. DOLEV et O. ISHAI : Mechanical characterization of adhesive layer in-situ and as bulk material. *Journal of adhesion*, 12(4) : p.283–294, 1981.
- [73] L. LILLEHEDEN : Mechanical properties of adhesives in-situ and in bulk. *International journal of adhesion and adhesives*, 14(1) : p.31–37, 1994.

- [74] K.N. MORMAN, C. LI, F. ZHANG et R.A. DICKIE : Determination of the complex shear modulus of structural adhesives using a doubly clamped sandwich beam. *Experimental Mechanics*, 32(2) : p.124–131, 1992.
- [75] J.P JEANDRAU : Intrinsic mechanical characterization of structural adhesives. *International journal of adhesion and adhesives*, 6(4) : p.229–231, 1986.
- [76] N. BURST, D.O. ADAMS et H.E. GASCOIGNE : Investigating the thin-film versus bulk material properties of structural adhesives. *Journal of adhesion*, 87(1) : p.72–92, 2011.
- [77] D. PERETZ : Shear stress-strain characteristics of adhesive layers. *Journal of adhesion*, 9(2) : p.115–122, 1978.
- [78] H.F. BRINSON : The viscoelastic constitutive modelling of adhesives. *Composites*, 13(4) : p.377–382, 1982.
- [79] H. CHAI : Deformation and failure of adhesive bonds under shear loading. *Journal of materials science*, 28(18) : p.4944–4956, 1993.
- [80] G. M. ODEGARD et A. BANDYOPADHYAY : Physical aging of epoxy polymers and their composites. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 49(24) : p.1695–1716, 2011.
- [81] J.K. LEE, J.Y. HWANG et J. K. GILLHAM : Erasure below glass-transition temperature of effect of isothermal physical aging in fully cured epoxy/amine thermosetting system. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(2) : p.396–404, 2001.
- [82] L.C.E. STRUIK : Physical aging in plastics and other glassy materials. *Polymer Engineering and Science*, 17(3) : p.165–173, 1978.
- [83] G.B MCKENNA : Mechanical rejuvenation in polymer glasses : fact or fallacy? *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(11) : p.S737–S763, 2003.
- [84] L. BARRAL, J. CANO, J. LOPEZ, I. LOPEZ-BUENO, P. NOGUEIRA, M.J. ABAD et C. RAMIREZ : Physical aging of an epoxy/cycloaliphatic amine resin. *European Polymer Journal*, 35(3) : p.403–411, 1999.
- [85] L. BARRAL, J. CANO, J. LOPEZ, I. LOPEZ-BUENO, P. NOGUEIRA, M.J. ABAD et C. RAMIREZ : Physical aging of a tetrafunctional/phenol novolac epoxy mixture cured with diamine - DSC and DMA measurements. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 60(2) : p.391–399, 2000.
- [86] W.D. COOK, M. MEHRABI et G.H. EDWARD : Ageing and yielding in model epoxy thermosets. *Polymer*, 40(5) : p.1209–1218, 1999.
- [87] A.Q. TOOL : Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *Journal of the American Ceramic Society*, 29(9) : p.240–253, 1946.

Bibliographie

- [88] A.J. KOVACS : Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, volume Volume 2. Propriétés Physiques des Polymères. Mise en oeuvre, chapitre I : La transition vitreuse et la recouvrance isobare de la structure des verres. Esquisse d'une théorie phénoménologique, p. 1–27. GFP, 1979.
- [89] J.M. HUTCHINSON, D. MCCARTHY, S. MONTSERRAT et P. CORTÉS : Enthalpy relaxation in a partially cured epoxy resin. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 34(2) : p.229–239, 1996.
- [90] J.M. MORANCHO et J.M. SALLA : Relaxation in a neat epoxy resin and in the same resin modified with a carboxyl-terminated copolymer. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 235–237(0) : p.596–599, 1998.
- [91] X. BUCH et M.E.R. SHANAHAN : Influence of the gaseous environment on the thermal degradation of a structural epoxy adhesive. *Journal of applied polymer science*, 76(7) : p.987–992, 2000.
- [92] X. BUCH et M.E.R. SHANAHAN : Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive. *Polymer degradation and stability*, 68(3) : p.403–411, 2000.
- [93] X. COLIN, C. MARAIS et J. VERDU : Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves : application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, 78(3) : p.545–553, 2002.
- [94] J.Y. LEE, M.J. SHIM et S.W. KIM : Thermal decomposition kinetics of an epoxy resin with rubber-modified curing agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(2) : p.479–485, 2001.
- [95] T. DYAKONOV, P.J. MANN, Y. CHEN et W.T.K. STEVENSON : Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems—II : Residues of degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 54(1) : p.67–83, 1996.
- [96] B. MAILHOT, S. MORLAT-THÉRIAS, M. OUAHIOUNE et J.L. GARDETTE : Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(5) : p.575–584, 2005.
- [97] B. MAILHOT, S. MORLAT-THÉRIAS, P.O. BUSSIÈRE et J.L. GARDETTE : Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 2. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(5) : p.585–591, 2005.
- [98] L. BARRAL, J. CANO, A.J. LÓPEZ, J. LOPEZ, P. NÓGUEIRA et C. RAMÍREZ : Thermal degradation of a diglycidyl ether of bisphenol A/1,3-bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) epoxy resin system. *Thermochimica Acta*, 269–270(0) : p.253–259, 1995.

- [99] L. BARRAL, J. CANO, J. LOPEZ, P. NOGUEIRA et C. RAMIREZ : Effect of thermal degradation on the mechanical properties of a diglycidyl ether of bisphenol A / 1,3-bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) epoxy resin system. *Journal of applied polymer science*, 63(13) : p.1841–1849, 1997.
- [100] D. LÉVÊQUE, A. SCHIEFFER, A. MAVEL et J.F. MAIRE : Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer–matrix composites. *Composites Science and Technology*, 65(3–4) : p.395–401, 2005.
- [101] B. DAO, J. HODGKIN, J. KRSTINA, J. MARDEL et W. TIAN : Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal aging in a low-temperature-cure epoxy composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5) : p.4291–4303, 2006.
- [102] B.L. BURTON : The thermooxidative stability of cured epoxy resins. I. *Journal of Applied Polymer Science*, 47(10) : p.1821–1837, 1993.
- [103] S. ROUQUIE, M.C. LAFARIE-FRENOT, A. PÖNNINGER et W. COSTIN : Thermal cycling under vacuum and CME evaluation of carbon/epoxy laminates. *Materialwissenschaft und werkstofftechnik*, 34(4) : p.354–358, 2003.
- [104] L.M. ROSELAND : Structural adhesives in space applications. *Applied Polymer Symposia*, 3 : p.361–367, 1966.
- [105] P.E. GEORGE et H.W. DURSCH : Low earth orbit effects on organic composites flown on the long duration exposure facility. *Journal of advanced materials*, 25(3) : p.10–19, 1994.
- [106] J. DAUPHIN : Materials in space : working in a vacuum. *Vacuum*, 32(10-11) : p.669–673, 1982.
- [107] J.F. ROUSSEL, D. FAYE, M. Van EESBEEK, T. TONDU, R. MIGLIORE, R. RAMPINI et T. PAULMIER : A new frontier for contamination : reaching the molecules. In *11th International Symposium on "Materials in a Space environment"*, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 2009.
- [108] EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION : ECSS-Q-ST-70-02C : Thermal vacuum outgassing test for the screening of space materials. ECSS Secretariat ESA-ESTEC Requirements & Standards Division Noordwijk, 2008.
- [109] D.A. DILLARD, S. GUO, B. CHEN et J.H. YU : Adhesive layer shrinkage in bonds subjected to thermal cycling. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 7 : p.21–39, 2003.
- [110] R.G. HUMFELD et D.A. DILLARD : Residual stress development in adhesive joints subjected to thermal cycling. *The Journal of Adhesion*, 65(1-4) : p.277–306, 1998.

Bibliographie

- [111] D. J. FIXSEN, E. S. CHENG, J. M. GALES, J. C. MATHER, R. A. SHAFER et E. L. WRIGHT : The cosmic microwave background spectrum from the full COBE FIRAS data set. *The Astrophysical Journal*, 473(2) : p.576, 1996.
- [112] M. CHEVALIER : Vieillissement hygrothermique d'assemblages structuraux polyepoxy : analyse de la mobilité moléculaire par spectroscopie diélectrique dynamique. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (Toulouse), 2008.
- [113] F. KREMER et A. SCHÖNHALS : Broadband Dielectric Spectroscopy. Springer, 2003.
- [114] J. MENEGOTTO : Étude de la mobilité moléculaire dans les polymères linéaires à l'état solide par spectroscopies diélectriques. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (Toulouse), 1999.
- [115] S. HAVRILIAK et S. NEGAMI : A complex plane analysis of alpha-dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 14(1) : p.99–117, 1966.
- [116] C. BUCCI et R. FIESCHI : Ionic Thermoconductivity. Method for the Investigation of Polarization in Insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 12 : p.16–19, 1964.
- [117] C. LACABANNE et D. CHATAIN : Depolarization thermocurrents in amorphous polymers. *Journal of polymer science : polymer physics edition*, 11(12) : p.2315–2328, 1973.
- [118] G. TEYSSEDRE et C. LACABANNE : Some considerations about the analysis of thermo-stimulated depolarization peaks. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 28(7) : p.1478, 1995.
- [119] N.G. MCCRUM, B.E. READ et G. WILLIAMS : Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. John Wiley, 1967.
- [120] H. EYRING : Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *The Journal of Chemical Physics*, 4(4) : p.283–291, 1936.
- [121] M.H. COHEN et D. TURNBULL : Molecular transport in liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31(5) : p.1164–1169, 1959.
- [122] D. TURNBULL et M.H. COHEN : Free-volume model of the amorphous phase : glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 34(1) : p.120–125, 1961.
- [123] H. VOGEL : Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten (The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature). *Physikalische Zeitschrift*, 2 : p.645–646, 1921.
- [124] G.S. FULCHER : Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6) : p.339–355, 1925.

- [125] G. TAMMANN et W. HESSE : Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten (The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156(1) : p.245–257, 1926.
- [126] C. BACHARAN : Étude de la relaxation structurale du poly(éthylène Terephthalate) par analyse enthalpique différentielle et courants thermostimulés. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (Toulouse), 1999.
- [127] E. DANTRAS : Analyse de la mobilité moléculaire dans les dendrimères phosphorés par les spectroscopies diélectriques dynamique et thermostimulée. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (Toulouse), 2002.
- [128] L. DELBREILH : Étude de l'hétérogénéité et de la métastabilité de phases amorphes polymères par analyse des transitions et des phénomènes relaxationnels lents. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (Toulouse), 2004.
- [129] J. van TURNHOUT : Thermally stimulated discharge of polymer electrets : a study on nonisothermal dielectric relaxation phenomena. Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, 1974.
- [130] J. COGNARD : Science et technologie du collage. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2000.
- [131] G. VILLOUTREIX et C. BRETTON : Familles d'adhésifs et caractérisation d'un collage structural. *Techniques de l'ingénieur*, AM3560 : p.3, 2005.
- [132] L. MONNERIE, F. LAUPRETRE et J.L. HALARY : Investigation of solid-state transitions in linear and crosslinked amorphous polymers. In *Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers I*, volume 187 de *Advances in Polymer Science*, p. 35–213. Springer-Verlag Berlin, 2005.
- [133] L. BARRAL, J. CANO, A. LOPEZ, P. NOGUEIRA et C. RAMIREZ : Determination of the activation-energies for alpha-transition and beta-transition of a system containing a diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) and 1,3-bisaminomethylcyclo-hexane (1,3 BAC). *Journal of Thermal Analysis*, 41(6) : p.1463–1467, 1994.
- [134] G. LI, P. LEE-SULLIVAN et R.W. THRING : Determination of activation energy for glass transition of an epoxy adhesive using dynamic mechanical analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 60(2) : p.377–390, 2000.
- [135] Y. RYABOV, A. GUTINA, V. ARKHIPOV et Y. FELDMAN : Dielectric relaxation of water absorbed in porous glass. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(9) : p.1845–1850, 2001.

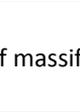
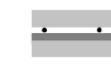
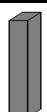
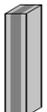
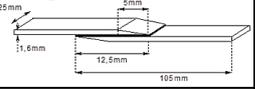
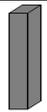
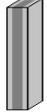
Bibliographie

- [136] Y. FELDMAN, A. PUZENKO et Y. RYABOV : Non-Debye dielectric relaxation in complex materials. *Chemical Physics*, 284(1–2) : p.139–168, 2002.
- [137] L.F. MONDOLFO : Aluminum alloys : structure and properties. Butterworths, 1976.
- [138] I. GALLEGRO, M.L. NÓ et J. SAN JUAN : Analysis of the internal friction spectra of high purity aluminium at medium temperatures. *Journal of alloys and compounds*, 310(1–2) : p.119–123, 2000.
- [139] T.S. KÊ : Experimental Evidence of the Viscous Behavior of Grain Boundaries in Metals. *Physical Review*, 71 : p.533–546, 1947.
- [140] E. CARREÑO MORELLI, A. A. GHILARDUCCI et S. E. URRETA : High-temperature damping in Al-Mg-Si industrial alloys. *Physica status solidi (a)*, 158(2) : p.449–462, 1996.
- [141] A. AGUIAR RODRIGUEZ : Characterization of the viscoelastic properties of aerospace aluminium alloys 2024 T3 and 7075 T6. Master thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2009.
- [142] J. RIEGER : The glass transition temperature Tg of polymers - Comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum). *Polymer Testing*, 20(2) : p.199–204, 2001.
- [143] M. LETTIERI et M. FRIGIONE : Effects of humid environment on thermal and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive. *Construction and Building Materials*, 30(0) : p.753–760, 2012.
- [144] P. NOGUEIRA, C. RAMÍREZ, A. TORRES, M. J. ABAD, J. CANO, J. LÓPEZ, I. LÓPEZ-BUENO et L. BARRAL : Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(1) : p.71–80, 2001.
- [145] J. BOYE, J.J. MARTINEZ, P. DEMONT et C. LACABANNE : Molecular mobility associated with the Tg in DGEBA-*n*-DDM networks. *Thermochimica Acta*, 192(0) : p.147–154, 1991.
- [146] E. DANTRAS, J. DANDURAND, C. LACABANNE, A.M. CAMINADE et J.P. MAJORAL : Enthalpy relaxation in phosphorus-containing dendrimers. *Macromolecules*, 35(6) : p.2090–2094, 2002.
- [147] S. MONTSERRAT, P. CORTÉS, Y. CALVENTUS et J. M. HUTCHINSON : Effect of crosslink length on the enthalpy relaxation of fully cured epoxy–diamine resins. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 38(3) : p.456–468, 2000.

A Annexes

A.1 Configurations d'essais

Les différentes configurations d'échantillons utilisés sont présentés dans cette annexe

	Technique d'analyse	Configuration	Géométrie (ou masse)	Nombre d'échantillons
Vieillessement physique (partie 4.1)	ACD	Couppelles ACD scellées (aluminium) 	$m < 10 \text{ mg}$	1
	AMD	Adhésif massif 	$L \approx 50 \text{ mm}$ $l = 10 \text{ mm}$ $e = 1,2 \text{ mm}$	1
	CTS	Assemblage 1 interface + gap d'air 	$\phi = 10 \text{ mm}$ $e \text{ adhésif} \approx 0,4 \text{ mm}$	1
Comparaison des configurations adhésif massif / assemblage collé (partie 3.1.4)	AMD torsion rectangulaire	Adhésif massif 	$L \approx 50 \text{ mm}$ $l = 10 \text{ mm}$ $e = 1,2 \text{ mm}$	3
		Assemblage collé 	$L \approx 50 \text{ mm}$ $l = 10 \text{ mm}$ $e \text{ substrat} = 0,1 \text{ mm}$ $e \text{ adhésif} = [0,6 ; 0,26 ; 0,1] \text{ mm}$	3
Etat initial (partie 3)	Cisaillement simple recouvrement	Assemblage collé 	$e \text{ adhésif} = 0,1 \text{ mm}$	5
	ACD	Couppelles ACD scellées (aluminium) 	$5 < m < 20 \text{ mg}$	5
Vieillessement isotherme (partie 4.2)	AMD torsion rectangulaire	Adhésif massif 	$L \approx 50 \text{ mm}$ $l = 10 \text{ mm}$ $e = 1,2 \text{ mm}$	3
Vieillessement en cyclage thermique (partie 4.3)	AMD torsion rectangulaire	Assemblage collé 	$L \approx 50 \text{ mm}$ $l = 10 \text{ mm}$ $e \text{ substrat} = 0,1 \text{ mm}$ $e \text{ adhésif} = 0,6 \text{ mm}$	3 (0 en cyclage thermique)
	SDD	Assemblage collé 	$\phi = 35 \text{ mm}$ $e \text{ adhésif} \approx 0,2 \text{ mm}$	1
	CTS	Assemblage collé 	$\phi = 10 \text{ mm}$ $e \text{ adhésif} \approx 0,4 \text{ mm}$	1

A.2 Courant de polarisation

Une équivalence (figure A.1) est réalisée entre la mesure du courant de dépolarisation ($T_p = 40\text{ °C}$; $E = 500\text{ kV.m}^{-1}$) et la mesure du courant de polarisation ($E = 500\text{ kV.m}^{-1}$) de l'adhésif à l'état rajeuni dans la gamme de températures du mode principal α .

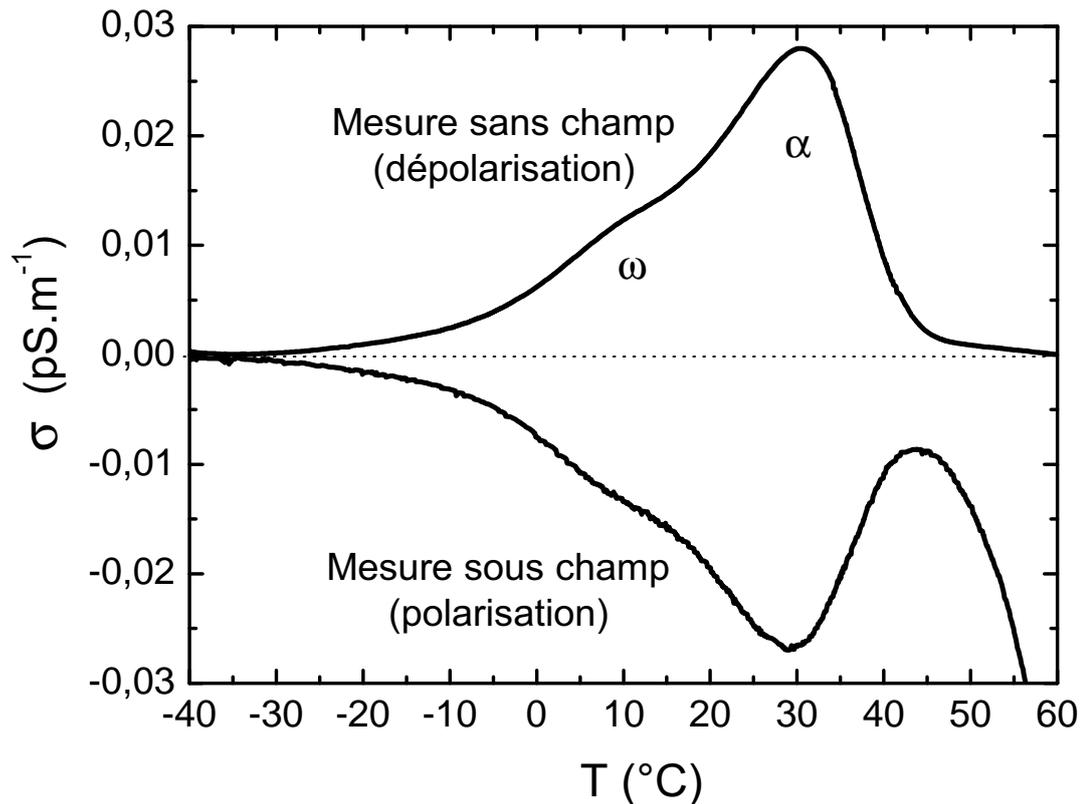


FIGURE A.1 – Thermocourants complexes de dépolarisation et de polarisation de l'adhésif.

Lors de la mesure sans champ, le maximum du pic associé au mode α a pour coordonnées (31 °C ; 0,028 pS.m⁻¹). Celles obtenues par la mesure sous champ sont (30 °C ; -0,027 pS.m⁻¹).

La position en température et l'amplitude du mode de relaxation α et de son épaulement ω sont conservées quelle que soit la méthode de mesure. Dans le cas de la mesure sous champ, un front de courant de polarisation est visible à des températures supérieures à 40 °C.

A.3 Paramètres d'activation des mouvements CTS élémentaires de l'adhésif à l'état initial

Tp (°C)	Tmax (°C)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	τ_0 (s)	ΔS (J.mol ⁻¹)	
-145	-136	32	$8,5 \cdot 10^{-12}$	-4	
-140	-130	36	$8,1 \cdot 10^{-13}$	1	
-135	-125	36	$3,0 \cdot 10^{-12}$	-2	
-130	-113	36	$3,5 \cdot 10^{-11}$	-7	
-125	-112	50	$1,0 \cdot 10^{-15}$	13	
-120	-110	54	$8,3 \cdot 10^{-17}$	18	
-115	-105	52	$1,0 \cdot 10^{-15}$	13	
-110	-100	52	$3,7 \cdot 10^{-15}$	11	
-105	-95	56	$5,9 \cdot 10^{-16}$	14	
-100	-91	59	$1,4 \cdot 10^{-16}$	17	
-95	-85	55	$7,3 \cdot 10^{-15}$	9	
-90	-80	58	$4,0 \cdot 10^{-15}$	11	
-85	-77	75	$1,7 \cdot 10^{-19}$	31	
-80	-70	70	$1,9 \cdot 10^{-17}$	21	
-75	-64	68	$2,1 \cdot 10^{-16}$	16	
-70	-57	69	$3,7 \cdot 10^{-16}$	15	
-65	-53	101	$1,1 \cdot 10^{-23}$	49	
-60	-50	151	$3,2 \cdot 10^{-35}$	102	
-55	-47	172	$1,4 \cdot 10^{-39}$	122	
-50	-43	158	$1,3 \cdot 10^{-35}$	104	
-45	-36	124	$4,9 \cdot 10^{-27}$	65	
-40	-30	109	$3,9 \cdot 10^{-23}$	47	
-35	-24	104	$2,4 \cdot 10^{-21}$	38	
-30	-19	109	$5,9 \cdot 10^{-22}$	41	
-25	-14	112	$4,3 \cdot 10^{-22}$	42	
-20	-8	116	$1,8 \cdot 10^{-22}$	43	
-15	-2	114	$2,1 \cdot 10^{-21}$	38	
-10	3	123	$7,9 \cdot 10^{-23}$	45	
-5	5	129	$6,4 \cdot 10^{-24}$	50	
0	12	137	$1,1 \cdot 10^{-24}$	53	
5	17	143	$2,5 \cdot 10^{-25}$	56	
10	22	155	$4,6 \cdot 10^{-27}$	64	
15	25	173	$6,4 \cdot 10^{-30}$	77	

mode β
 mode α_{pBd}
 mode ω
 ...
 mode α
 ...

A.4 Comportement mécanique linéaire de l'adhésif, de l'aluminium et des assemblages collés

Les échantillons d'AMD sont soumis à un balayage en déformation à température ambiante. Cet essai permet de déterminer les limites du domaine visco-élastique linéaire, dans lequel le couple de torsion mesuré est proportionnel à l'angle de déformation imposé. Ces essais sont reportés en sur la figure A.2 pour l'adhésif massif, le clinquant d'aluminium et l'assemblage collé.

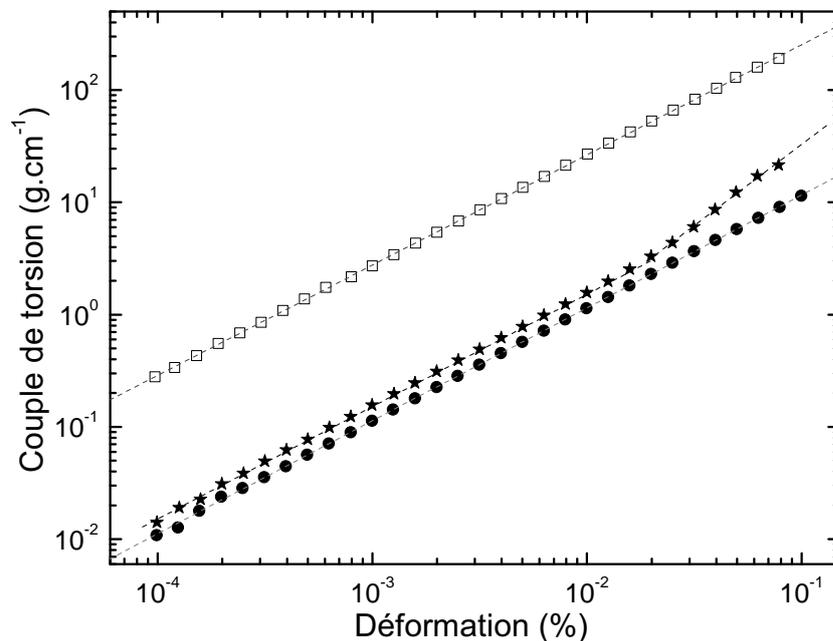


FIGURE A.2 – Couple de torsion à température ambiante en fonction du taux de déformation : adhésif (●), clinquant en aluminium (★) et assemblage collé (□).

L'adhésif et l'assemblage collé possèdent un caractère élastique sur toute la gamme de déformations testée : le couple de torsion mesuré est linéairement dépendant de la déformation imposée. Pour le clinquant d'aluminium, la zone de linéarité s'étend de 1.10^{-4} % à 2.10^{-2} %. Lorsque la déformation dépasse 2.10^{-2} % la linéarité n'est plus assurée. Pour la suite des essais une déformation de 1.10^{-2} % est choisie afin de rester dans le domaine élastique de chaque matériau et chaque configuration.

A.5 Analyse mécanique dynamique de l'adhésif à l'état massif après vieillissement isotherme

Le module conservatif de cisaillement de l'adhésif massif est mesuré après vieillissement isotherme. Ce module est relevé à différentes températures sur la gamme de mesure (-125 °C, -70°C, 25°C, 100 °C et 150°C). Ces relevés sont représentés sur la figure A.3 en fonction de la température de vieillissement et superposé au thermogramme de l'état initial.

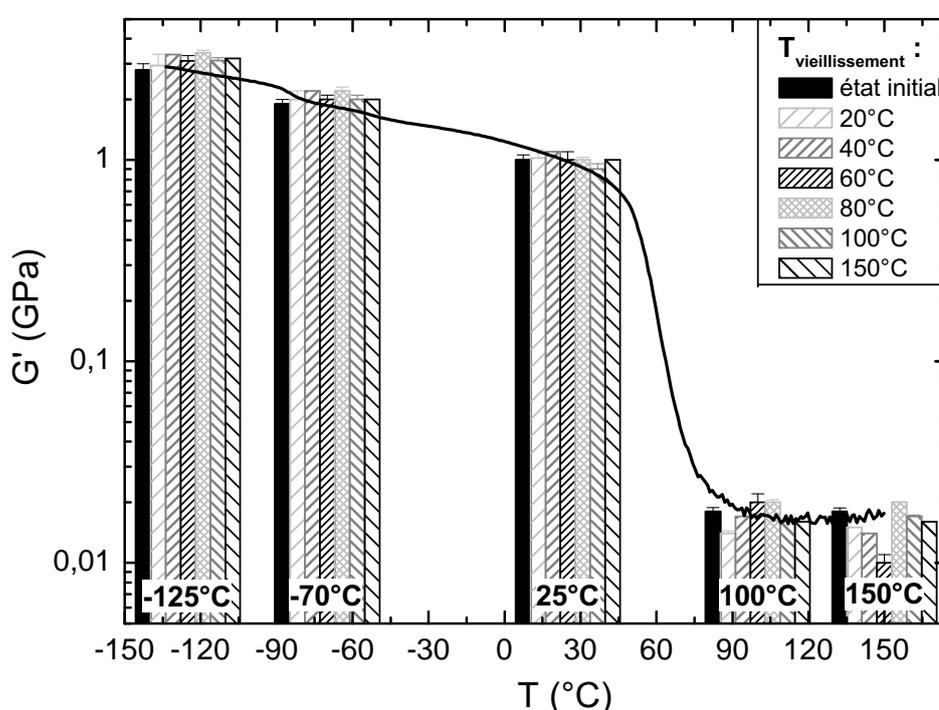


FIGURE A.3 – Module conservatif de cisaillement de l'adhésif à l'état initial (—) et après vieillissement isotherme à pression atmosphérique sous azote relevé à différentes températures sur la gamme de mesure (-125, -70, 25, 100 et 150 °C) .

La dispersion sur les valeurs de G' de l'adhésif est inférieure à celle enregistrée sur les valeurs de G' de l'assemblage (figure 4.12). La température de vieillissement isotherme n'influence pas les valeurs de G' sur le plateau vitreux.

Le module dissipatif de cisaillement de l'adhésif à l'état massif est porté sur la figure A.4 en fonction de la température de vieillissement isotherme.

La position en température des modes β , α_{PBd} et ω est inchangée quelle que soit la température de vieillissement. Une diminution de l'amplitude du mode α_{PBd} est notée

A.5. Analyse mécanique dynamique de l'adhésif à l'état massif après vieillissement isotherme

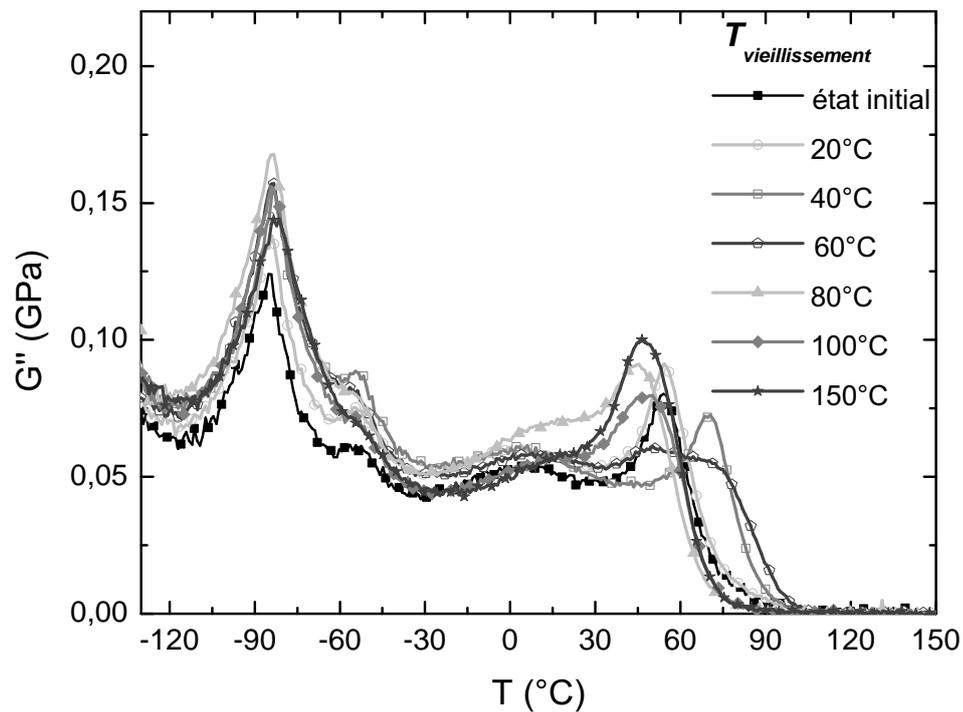


FIGURE A.4 – Module dissipatif de cisaillement de l'adhésif après vieillissement isotherme sous azote.

pour des vieillissements à 100 °C et 150 °C. Lorsque la température de vieillissement est supérieure à 60 °C, le mode ω ne peut plus être analysé car il est masqué par le mode α . La figure A.5 permet de mettre en évidence l'influence de la température de vieillissement sur la température T_α du maximum du pic.

T_α mesurée lors de la première rampe augmente par rapport à l'état initial lorsque les échantillons sont vieillis à 20 °C et 40 °C. Après un vieillissement à 60 °C le pic α , est largement distribué (voir figure A.4) et comporte une double composante. Un seul maximum local peut être relevé à 50 ± 3 °C. La position de la composante haute température de cette relaxation se situe au niveau du pic α des échantillons vieillis à 40 °C. Lorsque la température de vieillissement est supérieure à 60 °C, T_α est égale à 46 °C environ.

Lors de la seconde rampe en température T_α augmente avec la température de vieillissement depuis 36 ± 1 °C pour un vieillissement à 20 °C jusqu'à 50 ± 1 °C après un vieillissement à 150 °C.

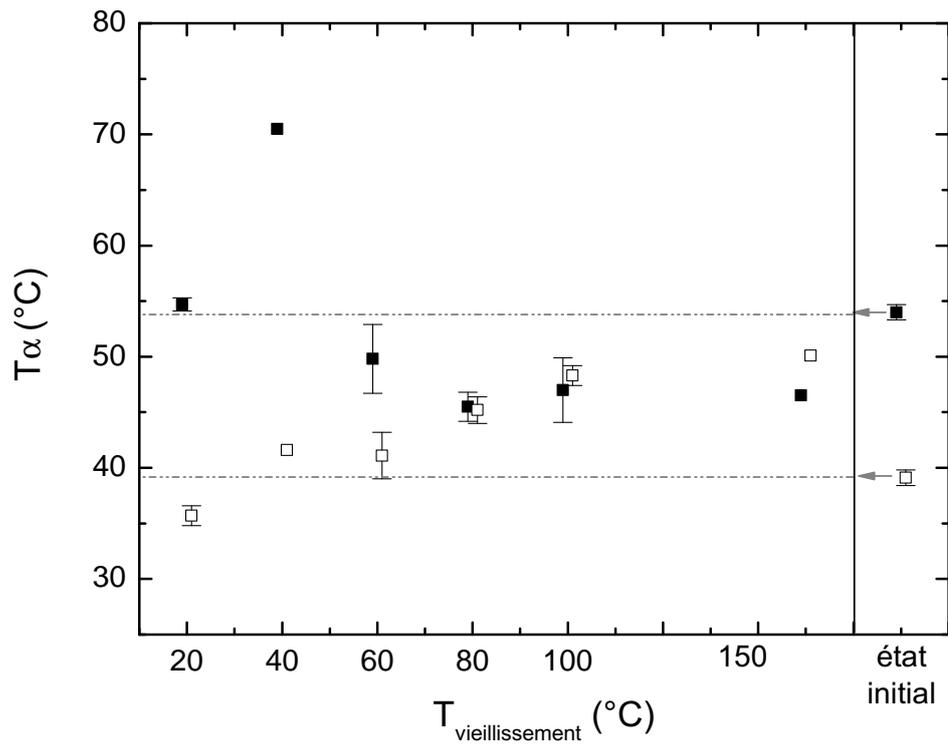


FIGURE A.5 – Manifestation anélastique de la transition vitreuse de l'adhésif après vieillissement isotherme sous azote mesurée lors des premier (■) et deuxième (□) passages (+3°C/min).

ANALYSE DES RELAXATIONS ENTHALPIQUES, MECANIQUES ET DIELECTRIQUES POUR L'ETUDE DU VIEILLISSEMENT D'ASSEMBLAGES COLLES STRUCTURAUX

RÉSUMÉ : L'objectif de ce travail de thèse est d'analyser l'influence du vieillissement simulé en cyclage thermique sous vide sur des assemblages collés structuraux impliqués dans les applications spatiales. Le système étudié est un adhésif polyépoxy de formulation complexe, associé à des substrats aluminium. L'état initial de l'adhésif est dans un premier temps analysé par des techniques mécaniques, calorimétriques et diélectriques. Les réponses expérimentales complexes de l'adhésif en configuration opérationnelle sont résolues par une étude analytique avec séparation des principaux constituants de l'adhésif. Cette analyse de l'état initial indique une forte hétérogénéité de la structure aux échelles localisée et délocalisée. Elle montre une métastabilité de cette structure sous l'effet d'une première rampe en température au-dessus de la transition vitreuse du réseau. Par contre, une approche phénoménologique du vieillissement physique de l'adhésif montre que son incidence sur les propriétés des assemblages collés est limitée. L'influence de différents protocoles de vieillissement statiques et dynamiques est ensuite étudiée. Les effets du vide et de la température sont analysés lors de la comparaison entre les protocoles de vieillissement isotherme et en cyclage thermique. Le vide n'est pas identifié comme un facteur de vieillissement. La température maximale des cycles en température conditionne les effets du vieillissement sur les propriétés de l'adhésif et de l'assemblage. Les évolutions constatées de la structure de l'adhésif sont reliées à celles des assemblages collés. Elles restent toutefois limitées à une variabilité acceptable des propriétés fonctionnelles.

Mots clés : Adhésif polyépoxy, assemblage collé, vieillissement, calorimétrie, relaxations mécanique et diélectrique

ENTHALPIC, ANELASTIC AND DIELECTRIC RELAXATIONS ANALYSIS FOR AGEING STUDY OF STRUCTURAL ADHESIVE ASSEMBLY

ABSTRACT: The aim of this work is to analyse the influence of simulated ageing during thermal cycling under vacuum on structural adhesive joints used in space applications. An epoxy adhesive showing a complex formulation is chosen to bond aluminium substrates. The initial state is first analysed by mechanical, calorimetric and dielectric techniques. The complex experimental signals of the adhesive studied in representative configuration are solved by an analytical study based on separation of the adhesive constituents. This analysis of the initial state indicates a significant structural heterogeneity at localized and delocalized scales. The physical structure exhibits a metastability during the first temperature ramp above the network glass transition. Contrarily, a phenomenological approach of adhesive physical aging shows that its influence on the bonded joints properties is limited. The influence of static and dynamic ageing protocols is then studied. The effects of vacuum and temperature are considered thanks to the comparison between isothermal ageing and thermal cycling. The vacuum is not identified as an ageing factor. Considering adhesive behaviour, the maximum temperature determines the effects of thermal cycling. The adhesive structural evolutions are correlated with the assembly behaviour. However, they remain limited to an acceptable variability for the functional properties.

Keywords: epoxy adhesive, bonded joint, ageing, calorimetry, anelastic and dielectric relaxations