

THESE

Présentée pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
TOULOUSE**

École doctorale : Sciences de la Matière

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Par

Toufik DJILALI

Élaboration d'une solution de collage pour les assemblages travaillant à haute et basse température : le Joint Multi-Adhésifs. Mise en œuvre de la solution technologique et prédiction de son comportement en service.

Soutenue le 20 Décembre 2007 devant le jury composé de :

Mr	ALLAL Ahmed	Rapporteur
Mr	DUMON Michel	Rapporteur
Mme	LACABANNE Colette	Président
Mme	NASSIET Valérie	Examineur
Mr	PETIT Jacques-Alain	Examineur
Mr	SOLOMALALA Pierre	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Adhésion collage, équipe IMF au LGP Tarbes.

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse : la présidente, Mme Colette LACABANNE pour sa disponibilité et sa gentillesse, Messieurs DUMON et ALLAL pour avoir rapporté sur mon manuscrit dans un délai record. Leurs questions pertinentes, leurs interrogations et remarques bénéfiques reflètent leur intérêt pour ce sujet.

Je remercie Mr PETIT, directeur de l'ENIT, anciennement directeur de l'équipe Interfaces et Matériaux Fonctionnels, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Merci à Valérie NASSIET pour m'avoir accordé sa confiance lors de cette thèse. Elle m'a permis de façonner librement mon étude. Son recul et son analyse ont donné du poids à mon travail. Depuis un mémoire matériaux de 3^{ème} année, nous avons collaboré et travaillé ensemble avec un plaisir chaque fois renouvelé.

Une pensée toute particulière à Bouchra HASSOUNE-RHABBOUR qui a été d'une aide précieuse pendant la rédaction du manuscrit. Sa disponibilité et sa gentillesse donnent du baume au cœur dans des moments pas toujours évidents.

La simulation numérique par éléments finis a pris une place non négligeable dans mon travail de thèse grâce à Pierre SOLOMALALA. Sa patience et sa pédagogie m'ont permis de progresser. Sa philosophie de travail se synthétise en une phrase "On va y arriver". Il tente d'insuffler ce « leitmotiv » à tous ceux qui sont assez attentifs pour capter son message, Merci Pierre.

Un travail de thèse est un processus fortement non linéaire. Chaque solution et interprétation apportent son lot de problèmes et de doutes. Une bonne ambiance au LGP et des activités saines (frags, foot et repas doctorants) m'ont permis de « m'aérer » donc merci aux collègues : Zalux, Witwit, Valou, Leda, Pivert, Polo et anciennement Noufy dit coach Vahid.

Pendant ma thèse, et même avant, j'ai pu compter sur Céline (ou Cécile) GROS. Sa présence, son soutien autant scientifique que moral, les rigolades, les délires, les manips ratées, les catastrophes de labo, les séries TV et les vieilles chansons ont fait que ces trois années de travail sont jalonnées de bons souvenirs. Grâce à elle, les moments les plus pénibles deviennent des moments légers pour finalement travailler ensemble avec plaisir. Merci Céline.

Je tiens aussi à remercier tout les gens qui m'ont apporté soutien et aide pendant cette thèse particulièrement Jean-marie CECCON. Merci aux "gars de l'atelier" pour m'avoir aidé et autorisé l'utilisation des machines outils, j'ai ainsi pu usiner tous mes montages et substrats, ce qui est un gain de temps énorme.

Mes derniers remerciements vont à mes parents sans lesquels je ne serais pas là aujourd'hui. Nous avons traversé ensemble beaucoup "d'aventures". Nos "vagabondages forcés" ont consolidé nos liens et nos personnalités respectives, leur soutien pendant toute ma scolarité a été sans faille. Merci aussi à Sabrina pour sa présence et son aide, que je sois fatigué ou démoralisé, son sourire et ses petits plats son un remède garanti.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ETUDE ET PRESENTATION DE LA SOLUTION TECHNOLOGIQUE : LE JOINT MULTI-ADHESIFS.....	15
1. INTRODUCTION.....	16
2. CONTEXTE TECHNOLOGIQUE : L'INTERRUPTEUR DANS LA CHAINE DE TRACTION ELECTRIQUE.....	16
2.1. INTEGRATION DE PUISSANCE ET FABRICATION DES MODULES.....	17
2.2. CONTRAINTES LIEES AU COLLAGE.....	18
3. PRESENTATION DU CONCEPT DU JMA.....	19
3.1. DISTRIBUTION DES CONTRAINTES.....	19
3.1.1. <i>La Zone de Résistance Optimale (ZRO)</i>	20
3.1.2. <i>Historique du JMA</i>	21
3.1.3. <i>Mise en œuvre</i>	24
3.1.4. <i>Epaisseurs des joints au sein du JMA</i>	25
3.2. CHARGEMENT THERMIQUE.....	26
3.2.1. <i>Effet du retrait de l'adhésif sur l'assemblage collé</i>	26
3.2.2. <i>Effet des CTE des substrats sur l'assemblage collé</i>	26
3.2.3. <i>La Température Libre de Contrainte (TLC)</i>	28
4. CONCLUSION.....	30
REFERENCES.....	31
CHAPITRE II : FORMULATION D'ADHESIFS HYBRIDES A FLEXIBILITE MODULEE.....	33
1. INTRODUCTION.....	34
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES RESINES EPOXYDES FLEXIBILISEES- TYPES ET PROPRIETES.....	34
2.1. LES FACTEURS INFLUENÇANT LES PROPRIETES DES SYSTEMES EPOXYDES MODIFIES.....	34
2.1.1. <i>Les facteurs agissant sur la ductilité de la matrice</i>	35
2.1.2. <i>Les facteurs agissant sur la microstructure des additifs</i>	35
2.2. LES ADDITIFS REACTIFS.....	35
2.2.1. <i>Les caoutchoucs réactifs à bas poids moléculaire</i>	35
2.2.2. <i>Les diluants réactifs</i>	36
2.2.3. <i>Les additifs polyorganiques siloxanes</i>	37
2.3. LES ADDITIFS NON REACTIFS : LES CHARGES THERMOPLASTIQUES ET LES PARTICULES INORGANIQUES.....	38
3. LA FORMULATION.....	41
3.1. LE PREPOLYMERE EPOXYDE.....	41
3.2. AGENTS DE RETICULATION.....	42
3.3. RETICULATION.....	43
4. LES PARAMETRES ET FACTEURS DE MISE EN ŒUVRE.....	44
4.1. THERMODYNAMIQUE DES MELANGES.....	44
4.2. PHYSICO-CHIMIE DES MELANGES.....	45
4.2.1. <i>Mûrissement d'Ostwald</i>	46
4.2.2. <i>Floculation</i>	46
4.2.3. <i>Coalescence</i>	46
4.2.4. <i>Facteurs d'instabilité</i>	46
4.3. STRATEGIE DE FORMULATION.....	47
4.3.1. <i>Procédure de préparation</i>	47
4.3.2. <i>Scénario de réticulation</i>	51
5. CONCLUSION.....	51
REFERENCES.....	52

Table des matières

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES ADHESIFS HYBRIDES A FLEXIBILITE MODULEE..	57
1. INTRODUCTION	58
2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	58
2.1. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIATHERME : ACD	58
2.2. MICRO ANALYSE THERMIQUE : μ AT	58
2.3. ANALYSE CHIMIQUE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER : IFTR	60
2.4. ANALYSE RHEOLOGIQUE	61
2.4.1. <i>Sollicitation dynamique</i>	61
2.4.2. <i>Les rhéomètres :</i>	62
a. Le rhéomètre à déformation imposée : ARES	62
b. Le rhéomètre à contrainte imposée DMTA	64
2.5. ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE MEB/EDX	65
2.6. ANALYSE THERMOMECHANIQUE : TMA	66
2.7. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE : TGA	66
3. PROTOCOLES ET RESULTATS	66
3.1. ETUDE CALORIMETRIQUE DE LA REACTION DE RETICULATION	66
3.1.1. <i>Réseau-R</i>	66
3.1.2. <i>Réseau-F</i>	70
3.2. ANALYSE RHEOLOGIQUE	71
3.3. ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE	73
3.4. ANALYSE THERMOMECHANIQUE TMA	76
3.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE TGA	77
4. CONCLUSION	79
REFERENCES	80
CHAPITRE IV : ETUDE DU VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDATIF ISOTHERME ET PREDICTION DE LA PERTE DE MASSE DES ADHESIFS FORMULES SOUMIS A CE VIEILLISSEMENT	81
1. INTRODUCTION	83
2. BIBLIOGRAPHIE	83
2.1. LES EFFETS DE LA DEGRADATION THERMIQUE	83
2.1.1. <i>Oxydation superficielle</i>	83
2.1.2. <i>Modifications structurelles</i>	84
2.1.3. <i>Perte de masse</i>	85
2.2. FACTEURS INFLUENÇANT LA DEGRADATION THERMIQUE	86
2.2.1. <i>Nature chimique du polymère</i>	86
2.2.2. <i>Atmosphère de vieillissement</i>	87
2.2.3. <i>Géométrie des échantillons et renforts</i>	88
2.3. LES CONSEQUENCES DE LA DEGRADATION THERMIQUE SUR LES PROPRIETES FONCTIONNELLES	88
2.3.1. <i>Effet sur le module d'élasticité et la T_v</i>	88
2.3.2. <i>Effets sur la ténacité</i>	89
2.4. MECANISMES DE DEGRADATION THERMIQUE	90
3. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DE LA DEGRADATION DYNAMIQUE DES RESEAUX M0% ET M50%	94
4. LES EFFETS DU VIEILLISSEMENT ISOTHERME A 160°C SUR LES PROPRIETES STRUCTURALS DES ADHESIFS M0% ET M50%	98
4.1. EFFET SUR LA PERTE DE MASSE	98
4.1.1. <i>Réseau-R M0%</i>	98
4.1.2. <i>Réseau-F M50%</i>	98
4.2. EFFETS SUR LES LIAISONS CHIMIQUES	99
4.2.1. <i>Réseau-R M0%</i>	100
4.2.2. <i>Réseau-F M50%</i>	105
4.3. EFFET SUR LA DEGRADATION DYNAMIQUE	107
4.3.1. <i>Réseau-R M0%</i>	107

Table des matières

4.3.2.	Réseau-F M50%.....	111
4.4.	EFFET SUR LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE TV	114
4.4.1.	Réseau-R M0%.....	114
4.4.2.	Réseau-F M50%.....	115
4.5.	EFFET SUR LES PROPRIETES THERMOMECANIQUES.....	116
4.5.1.	Réseau-R M0%.....	116
4.5.2.	Réseau-F M50%.....	121
4.6.	EFFET SUR LA DEGRADATION EN SURFACE	127
4.6.1.	Mesure de la Couche Oxydée.....	127
4.6.2.	Mesure des températures de transitions vitreuses de la surface et du cœur	130
5.	CONCLUSION	132
6.	RESULTATS DE LA PREDICTION DE LA DUREE DE VIE PAR CRITERE GRAVIMETRIQUE	133
6.1.	DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DU VIEILLISSEMENT ISOTHERME.....	133
6.1.1.	Réseau-R M0%.....	134
6.1.2.	Réseau-F M50%.....	136
6.2.	PREDICTION DE LA PERTE DE MASSE POUR LE RESEAU-R M0%	137
6.2.1.	Modélisation des facteurs de décalages $\ln(b_i)$ pour le réseau M0%.....	139
6.2.2.	Prédiction de la durée de vie pour le réseau M0% par la méthode de la courbe maîtresse	141
6.3.	PREDICTION DE LA PERTE DE MASSE POUR LE RESEAU-F M50%	142
6.3.1.	Modélisation des facteurs de décalages $\ln(b_i)$ pour le réseau M50%.....	144
6.3.2.	Prédiction de la durée de vie pour le réseau M50% par la méthode de la courbe maîtresse	146
7.	CONCLUSION	146
	REFERENCES.....	148
 CHAPITRE V : ETUDE ET PREDICTION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE SOUS VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES ADHESIFS FORMULES ET MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS DU JMA SOUMIS AU FLUAGE.....		
1.	INTRODUCTION	153
2.	BIBLIOGRAPHIE	153
2.1.	FLUAGE DES POLYMERES	153
2.2.	LES THEORIES DE LA DEFORMATION EN FLUAGE.....	155
2.2.1.	L'approche de Ree-Eyring.....	155
2.2.2.	L'approche de Robertson	155
2.2.3.	L'approche d'Argon.....	155
2.3.	MODELISATION DE LA VISCOELASTICITE DES POLYMERES	156
2.3.1.	Modèle de Kelvin-Voigt.....	156
2.3.2.	Modèle de Maxwell	157
2.3.3.	Modèle de Burger.....	158
2.4.	LES PARAMETRES GOUVERNANT LA REPONSE AU FLUAGE DES POLYMERES EN TEMPERATURE.....	159
2.4.1.	Les effets d'un court vieillissement thermique sur le comportement en fluage d'adhésif à base de résine époxyde	160
2.4.2.	Les effets de la température sur le fluage aux petites déformations.....	160
2.4.3.	Les effets du vieillissement physique.....	161
2.5.	LA SUPERPOSITION TEMPS/TEMPS DE VIEILLISSEMENT.....	163
2.5.1.	La fonction exponentielle étirée	163
3.	RESULTATS DE LA PREDICTION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE PAR LA SUPERPOSITION TEMPS/TEMPS DE VIEILLISSEMENT.....	165
3.1.	PROCEDURE DE DETERMINATION DES FACTEURS DE TRANSLATION	165
3.2.	RESEAU-R M0%	166
3.3.	RESEAU-F M50%	174
4.	CONCLUSION	176
5.	LA MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS DU JMA SOUMIS AU FLUAGE.....	177
5.1.	MODELISATION NUMERIQUE.....	177

Table des matières

5.2.	MODELISATION DU FLUAGE DU JMA DANS LA PHASE PREPROCESSEUR	178
5.2.1.	Choix des éléments	178
5.2.2.	Maillage de la structure	179
5.2.3.	Type de résolution	180
5.2.4.	Loi de comportement	181
a.	Implémentation du comportement viscoélastique	181
b.	Amortissement structural	183
5.3.	MODELISATION DU FLUAGE D'UN JMA DANS LA PHASE SOLVEUR	185
5.3.1.	Les conditions aux limites	185
5.3.2.	La loi de chargement	186
5.4.	CONFRONTATION DES RESULTATS DE LA MODELISATION NUMERIQUE AUX ESSAIS EXPERIMENTAUX EN FLUAGE	187
5.5.	EXTRAPOLATION DE LA MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS DU JMA A BASSE TEMPERATURE.....	189
5.5.1.	Modélisation des courbes de fluage en assemblage à simple recouvrement des adhésifs M0% et M50% par un modèle de Burger	190
5.5.2.	Extrapolation du comportement en fluage du M50% à basse température.....	191
5.5.3.	Calcul de la série de Prony du M50% à basse température	192
5.5.4.	Simulation du fluage du JMA à basse température	193
a.	Comportement en fluage du $JMA_{(M50\%-M0\%-M50\%)}$ et du $JMA_{(Int4-M0\%-Int4)}$	193
b.	Distribution des contraintes dans les assemblages $JMA_{(M50\%-M0\%-M50\%)}$ et $JMA_{(Int4-M0\%-Int4)}$	194
6.	CONCLUSION	198
	REFERENCES.....	199
	CONCLUSION GENERALE	203

Table des figures

Figure 1. (a) locomotive et (b) chaîne de traction électrique.	16
Figure 2. Représentation d'un interrupteur.	17
Figure 3. Coupe d'un interrupteur de puissance.	17
Figure 4. Représentation schématique de l'interrupteur sur le boîtier.	18
Figure 5. Schéma du JMA en joint à simple recouvrement.	19
Figure 6. (a) Variation du module massique et de la ductilité en fonction de la température (b) Variation de la résistance au cisaillement en joint à simple recouvrement en fonction de la température.	20
Figure 7. Variation des modules des adhésifs en fonction de la température.	21
Figure 8. Concentration des contraintes au sein d'un assemblage à simple recouvrement (a) non chargé (b) chargé (c) contraintes de cisaillement (d) contraintes de pelage [Hart-Smith 1974].	22
Figure 9. Cyclage thermique et chargement des assemblages en JMA.	24
Figure 10. Technique de mise en œuvre du JMA d'après le NF T 76-142.	25
Figure 11. Assemblage de cisaillement par traction en simple recouvrement.	25
Figure 12. Effets des dilatations différentielles sur le joint adhésif.	27
Figure 13. Fissuration du joint adhésif résultant de la dilatation du substrat.	28
Figure 14. Distribution des températures de fonctionnement et de réticulation par rapport aux T_v des adhésifs utilisés.	29
Figure 15. Billes multicouches à disperser dans une matrice rigide.	39
Figure 16. Groupement oxirane.	41
Figure 17. Monomères époxy courants.	41
Figure 18. Réaction de pontage entre deux terminaisons oxiranes et une amine primaire.	43
Figure 20. Schéma représentatif de la sonde de mesure du μ AT.	59
Figure 22. Principe de détection de la topographie sur le μ AT.	59
Figure 23. Principe de mesure des transitions thermiques de polymères sur le μ AT.	60
Figure 24. Elongations asymétriques et des vibrations de déformation angulaire d'une liaison d'après Volhardt 2004.	61
Figure 25. Schéma de principe du dispositif de torsion rectangulaire.	63
Figure 27. Schéma de principe du dispositif de traction.	64
Figure 28. Courbe caractéristique de la variation du module viscoélastique et de $Tan\delta$ en fonction de la température.	65
Figure 29. Variation des énergies de réaction en fonction des vitesses de montée en température appliquées. ...	67
Figure 30. Calcul de l'énergie d'activation de la réaction par la méthode de Kissinger.	68
Figure 31. Exothermes de réticulation du Réseau-R pour différentes rampes.	69
Figure 32. Exothermes de réticulation du Réseau-R pour différentes rampes.	69
Figure 33. Courbes thermomécaniques des adhésifs hybrides formulés.	71
Figure 34. Courbe rhéologique en torsion rectangulaire de la nuance M50%.	72
Figure 37. Analyse par spectroscopie à rayons X d'un échantillon M50%.	75
Figure 38. Coefficients thermiques d'expansion des différentes nuances du Réseau-F.	76
Figure 39. Courbes thermogravimétrique du Réseau-R sous air (—) et sous azote (---).	77
Figure 40. Courbes thermogravimétrique du Réseau-F M50% sous air (—) et sous azote (---).	77
Figure 41. Courbes thermogravimétrique et vitesse de dégradation du Réseau-F M100% à 10°C/min sous azote.	78
Figure 42. Mécanisme de dépolymérisation d'une molécule de PDMS.	79
Figure 43. Structure chimique des chaînes DGEBA et DDM.	90
Figure 44. Aniline ou Aminobenzène.	90
Figure 45. Réaction potentielle de déshydratation.	91
Figure 46. Morpholine.	91
Figure 47. Rupture nucléophile de la chaîne.	91
Figure 48. Scissions de chaîne.	92
Figure 49. Mécanisme de formation de la quinoline.	92
Figure 50. Oxydation de la structure I.	93
Figure 51. Courbes thermogravimétrique du Réseau-R à plusieurs rampes de dégradation.	94
Figure 52. Vitesses de dégradation du Réseau-R à plusieurs rampes de chauffe.	94
Figure 53. Courbes thermogravimétriques du Réseau-F M50% à plusieurs rampes de dégradation.	95
Figure 54. Vitesses de dégradation du Réseau-F M50% à plusieurs rampes de chauffe.	95
Figure 55. Evolution de $\ln(\beta T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ sous azote pour M0%.	97
Figure 56. Evolution de $\ln(\beta T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ sous azote pour M50%.	97
Figure 57. Evolution de la masse de l'adhésif M0% en fonction du temps de vieillissement à 160°C sous air. ...	98
Figure 58. Evolution de la masse de l'adhésif M50% en fonction du temps de vieillissement à 160°C sous air. ...	99
Figure 59. Spectre d'absorption du Réseau-R non vieilli.	100

Table des figures

(*) ph : phényle; v : vibration ; δ : déformation dans le plan.....	101
Figure 60. Spectres d'absorptions normalisées du Réseau M0% non vieilli et vieilli 1371h à 160°C sous air..	102
Figure 61. Spectres d'absorptions normalisées du Réseau M0% vieilli 1600h à 160°C sous air.....	103
Figure 62. Spectre d'absorption du cœur d'un échantillon M0% vieilli 1600h à 160°C sous air et le spectre d'un échantillon non-vieilli.	103
Figure 63. Courbes représentant la superposition IR de la peau d'un échantillon M0% à plusieurs temps de vieillissement à 160°C.....	104
(*) ph : phényle; v : vibration; β : balancement.....	105
Figure 64. Spectre d'absorption de l'APTPDMS et du Réseau-F non vieilli.	105
Figure 65. Spectres d'absorption normalisés de Réseau-F non vieilli et vieilli 1371h à 160°C sous air.	106
Figure 66. Spectres d'absorption de Réseau-F non vieilli, vieilli 1371h à 160°C sous air ainsi que le spectre de la différence.....	107
Figure 67. Vitesse de dégradation de l'adhésif M0% pour une rampe de 10°C/min avant et après vieillissement isotherme pendant 4000h à 160°C.....	108
Figure 68. Evolution de $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ sous azote à plusieurs temps de vieillissement pour l'adhésif M0%.	108
Figure 69. Vitesse de dégradation dynamique de l'adhésif M0% sous azote pour une rampe de 10°C/min à différents temps de vieillissement isotherme à 160°C sous air.	109
Figure 70. Vitesse de dégradation dynamique de l'adhésif M0% sous azote pour une rampe de 10°C/min à différents temps de vieillissement isotherme à 160°C sous air.	110
Figure 71. Pourcentage de perte de masse de l'adhésif M0% sous azote pour une rampe de 10°C/min à différents temps de vieillissement isotherme à 160°C sous air.	111
Figure 72. Vitesses de dégradation de l'adhésif M50% pour une rampe de 10°C/min avant et après vieillissement isotherme pendant 168, 432 et 1371h à 160°C.....	112
Figure 73. Vitesse de dégradation dynamique de l'adhésif M50% sous azote pour une rampe de 10°C/min à différents temps de vieillissement isotherme à 160°C sous air.	113
Figure 74. Evolution de la T_v en fonction de la durée du vieillissement thermique pour M0%.	114
Figure 75. Evolution de la T_v en fonction de la durée du vieillissement thermique pour M50%.	115
Figure 76. Evolution du module élastique vitreux E'_v à température ambiante en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.	117
Figure 77. Evolution du module conservatif E' en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.	118
Figure 78. Evolution des transitions principale et secondaire en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.	119
Figure 79. Evolution du module élastique caoutchoutique E'_c en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.	119
Figure 80. Evolution de $\tan(\delta)$ en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.	120
Figure 81. Evolution des $\tan(\delta)$ maximales des transitions principale et secondaire en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.	121
Figure 82. Evolution du module élastique vitreux E'_v à température ambiante en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.	122
Figure 83. Evolution du module élastique caoutchoutique E'_c en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.	122
Figure 84. Evolution de (E'_c /épaisseur de échantillon de rhéométrie) et de (masse restante/épaisseur de échantillon de gravimétrie) en fonction de la racine du temps de vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.	123
Figure 86. Evolution du module conservatif E' en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.	124
Figure 87. Evolution de $\tan(\delta)$ en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.	124
Figure 88. Evolution de $\tan(\delta)$ de l'adhésif M50% en fonction de la température après durée du vieillissement thermique à 160°C de 50h.	125
Figure 89. Evolution des $\tan(\delta)$ des relaxations principale et secondaire en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.	125
Figure 90. Evolution des transitions principale et secondaire en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.	126
Figure 91. Evolution de l'épaisseur de la TOL en fonction du temps de vieillissement à 160°C pour les réseaux M0% et M50%.	128
Figure 92. Adhésif M0% vieilli à 180°C 3100h.....	128

Table des figures

Figure 93. Evolution de la masse de l'adhésif M0% et M50% en fonction du temps de vieillissement à 180°C sous air.....	129
Figure 95. Adhésif M50% vieilli à 160°C 384h.....	130
Figure 96. Schéma représentant une éprouvette de rhéométrie post vieillissement.....	130
Figure 97. Relaxations du cœur et de la TOL pour l'adhésif M0% vieilli 50h à 160°C.....	131
Figure 98. Relaxations du cœur et de la TOL pour l'adhésif M0% vieilli 384h à 160°C.....	131
Figure 99. Evolution de la masse du M0% en fonction du temps et de la température de vieillissement sous air.....	134
Figure 100. Evolution de $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ pour les différents α propres à l'adhésif M0%.....	135
Figure 101. Evolution de la masse du M50% en fonction du temps et de la température de vieillissement sous air.....	136
Figure 102. Evolution de $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ pour les différents α propres à l'adhésif M50%.....	137
Figure 103. Evolution de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(t)$ aux différentes températures de vieillissement isotherme pour M0%.....	138
Figure 104. Evolution de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(bt.t)$ aux différentes températures de vieillissement isotherme pour M0%.....	138
Figure 105. Evolution de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ aux différentes températures de vieillissement isotherme pour M0%.....	140
Figure 106. Courbe de prévision de durée de vie de l'adhésif M0% pour un critère de fin de vie de 1, 2, 3 et 5% de perte de masse.....	142
Figure 107. Evolution de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(t)$ aux différentes températures de vieillissement isotherme pour M50%.....	142
Figure 108. Evolution de la T_v du réseau M50% en fonction du temps de vieillissement à 145 et 160°C.....	143
Figure 109. Evolution de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(bt.t)$ aux différentes températures de vieillissement isotherme pour M50%.....	144
Figure 110. Evolution de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ aux différentes températures de vieillissement isotherme pour M50%.....	145
Figure 111. Allure d'une courbe de fluage en fonction du temps.....	154
Figure 112. Mécanisme de déformation plastique selon Argon.....	156
Figure 113. Modèle du solide viscoélastique de Kelvin-Voigt.....	157
Figure 114. Modèle du liquide viscoélastique de Maxwell.....	157
Figure 116. Courbe de fluage et déformations élémentaires.....	159
Figure 117. Evolution de la courbe de fluage aux petites déformations en fonction de la température d'essai sur des échantillons d'AS [Struik 1978].....	161
Figure 118. Séquence caractéristique "Fluage-Recouvrance".....	162
Figure 119. Complaisance en fluage en fonction du temps t pour des temps de vieillissement pouvant atteindre 1000 jours [Struik 1978].....	162
Figure 120. Complaisance en traction en fonction du temps t pour différents temps de vieillissement et calcul de la vitesse de vieillissement pour diverses températures [Nicholson 2000].....	164
Figure 121. Complaisance en fluage, expérimentale et modélisée du M0%, en fonction du temps pour quatre temps de vieillissement en échelle logarithmique (a) et linéaire (b).....	167
Figure 122. Variation de $\tan\delta$ maximale et de $T\alpha$ des transitions primaire et secondaire du réseau M0% au cours du vieillissement thermique.....	170
Figure 123. Variation de $ \log(a_i) $ en fonction de $\log(t_a)$ et calcul des vitesses de vieillissement pour les deux étapes de dégradation du réseau M0%.....	171
Figure 124. Variation de τ expérimentale et modélisée en fonction du temps de vieillissement pour le réseau M0%.....	171
Figure 125. Variation de $\log(b_i)$ en fonction de $\log(t_a)$ pour le réseau M0%.....	172
Figure 126. Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe prédite par la superposition temps / temps de vieillissement pour une durée de vieillissement de 2880h à 160°C sous air.....	173
Figure 127. Courbes expérimentales à $t_5=1561h$ et $t_7=2880h$ et la courbe prédite par la superposition temps / temps de vieillissement pour une durée de vieillissement de 2880h à 160°C sous air.....	173
Figure 128. Courbes de fluage expérimental après $t_7=2880h$ et $t_8=6238h$ de vieillissement à 160°C sous air.....	174
Figure 129. Evolution du module élastique E' de l'adhésif M0% en fonction de la température pour 2880h et 6238h de vieillissement thermique à 160°C.....	174
Figure 130. Complaisance en fluage expérimentale du M50% en fonction du temps de vieillissement à 160°C.....	175
Figure 131. Position des nœuds pour les éléments de Serendip (a) et les éléments de Lagrange (b).....	179
Figure 132. Exemple de facétisation de la déformée.....	179
Figure 133. (a) maillage réglé (b) maillage libre.....	180

Table des figures

Figure 134. Maillage de l'assemblage à simple recouvrement.....	180
Figure 135. Représentation par modèles simples d'une structure en modes découplés.....	181
Figure 136. Courbe de relaxation.....	183
Figure 137. Dispositif de fluage sur assemblage à simple recouvrement sur rhéomètre.....	185
Figure 138. Représentation des plans définissant les conditions aux limites.....	186
Figure 139. Chargement mécanique appliqué sur l'assemblage à simple recouvrement.....	186
Figure 140. Schéma des courbes de chargement et de fluage.....	187
Figure 141. Schéma du JMA en joint en simple recouvrement.....	188
Figure 142. Courbes de fluage expérimentales et simulées par éléments finis pour les assemblages à simple recouvrement avec le M0%, M50% et le JMA.....	188
Figure 143. Modélisation de la courbe de fluage en assemblage à simple recouvrement du M0% par le modèle de Burger.....	190
Figure 144. Modélisation de la courbe de fluage en assemblage à simple recouvrement du M50% par le modèle de Burger.....	190
Figure 145. Modélisation des courbes de fluage en assemblage d'adhésifs aux comportements intermédiaires entre le M0% et M50% par un modèle de Burger.....	191
Figure 146. Courbes de fluage en assemblage simulées par éléments finis à haute et basse température.....	193
Figure 147. Contraintes de cisaillement au sein des joints du JMA à basse et à haute température.....	194
Figure 148. Contraintes d'ouverture au sein des joints du JMA à basse et à haute température.....	194
Figure 149. Schématisation d'un JMA et du plan médian où les contraintes sont relevées.....	195
Figure 150. Contraintes de cisaillement au sein des joints du JMA à basse température avec des épaisseurs de joints d'ABT inférieures à l'épaisseur du joint d'AHT.....	195

Introduction générale

L'homme de Neandertal avait déjà inventé la colle ! Il fabriquait des adhésifs à base de brai de bouleau, matériau qui a continué à être exploité jusqu'à nos jours ! C'est ce que révèle l'analyse physico-chimique de résidus d'agrégats conservés sur des sites archéologiques.

Depuis les découvertes de nos ancêtres éloignés, les substances naturelles utilisées dans la production des colles se sont diversifiées. Au Néolithique, la cire d'abeilles recouvre l'intérieur des céramiques pour les rendre imperméables aux liquides ; puis elle est utilisée, mélangée au bitume, à la poix (résine de sapin ou de pin) et à de la résine de pistachier, pour calfater les bateaux phéniciens et assyriens et, dès la plus Haute Antiquité, pour réaliser des sceaux qui fermaient symboliquement les plis et portaient la marque du poinçon indiquant l'identité de l'expéditeur.

Quant au bitume, dont la plus ancienne utilisation connue remonte à plus de 35000 ans, au Paléolithique moyen en Syrie, il a été largement exploité dans le monde méditerranéen. C'est lui qui, depuis 3350 ans, maintient en place les barrettes de lapis-lazuli et autres pierres précieuses sur le masque de Toutankhamon. Les résines de conifères et la gomme arabique ont servi à maintenir les pigments colorés des sarcophages, pigments qui ornent aussi les papyrus. Pour les manuscrits sur parchemin, puis sur papier, du Moyen Âge et du début de la Renaissance, les pigments sont liés entre eux à l'aide d'un mélange de blanc, de jaune d'œuf et de miel. Le latex (et sa forme coagulée, le caoutchouc), à la base de nombreuses adhésifs modernes, était déjà utilisé, il y a 3000 ans par les Olmèques (peuple du Mexique), pour imperméabiliser les toiles tissées.

Deux découvertes marquent un tournant dans le monde du collage : l'Écossais Charles Macintosh trouve en 1823 le solvant idéal du caoutchouc, le naphta (huile de houille) ; l'Américain Charles Goodyear découvre en 1840 la vulcanisation du caoutchouc par le soufre. Enfin, la seconde moitié du XVIII^e siècle voit l'extraction de nouvelles matières naturelles et la synthèse de produits innovants comme les polyamides, polycarbonates, acétates et les résines époxydes en 1947.

Aujourd'hui, les colles naturelles plus ou moins transformées sont toujours utilisées, notamment dans les pays nordiques. Ailleurs, elles sont combinées ou remplacées par des adhésifs synthétiques. Par le jeu des mélanges et des additifs, des milliers de formulations naissent chaque jour.

Le fait remarquable dans cet historique est que les peuples anciens utilisèrent le collage comme une solution d'assemblage à part entière, alors que de nos jours dans la culture populaire, coller rime avec bricoler dans le sens où l'on ne colle que pour réparer ou colmater et pas pour assembler. Heureusement l'industrie d'aujourd'hui prend conscience que le collage est une technologie incontournable car c'est un moyen avantageux à plus d'un égard pour réaliser des assemblages.

En effet, cette technique d'assemblage présente d'innombrables avantages. Parmi celles-ci citons l'aptitude à assembler des matériaux de nature différente, une meilleure répartition des contraintes par rapport au rivetage ou au boulonnage, un gain de poids certain, ainsi que la diminution des points de corrosion. Suivant les types d'adhésifs utilisés, la technologie du collage présente, outre une bonne résistance aux chocs et à la fatigue, la faculté de diminuer les bruits et les vibrations et d'assurer l'étanchéité.

Pour autant, le collage reste une technique d'assemblage complexe. La préparation des surfaces doit être minutieuse. La réticulation optimisée des adhésifs est parfois longue. La résistance mécanique des assemblages collés est limitée par les propriétés thermomécaniques de l'adhésif lui-même, et, admettons-le, la durée de vie de ces assemblages n'est jamais connue avec précision.

D'un point de vue industriel, si le collage est intéressant en termes de coûts et d'allègement des structures, il est encore difficile d'évaluer avec précision la fiabilité, dans le temps et en service, des joints collés. Cette incertitude est amplifiée par deux facteurs principaux : d'une part la maîtrise de l'opération de collage et de ces différentes étapes, ce qui est rarement l'apanage des ateliers dans l'industrie, d'autre part les environnements agressifs auxquels sont soumis les assemblages (grand intervalle de température de fonctionnement, forte humidité, produits corrosifs). Ce constat provoque toujours une certaine réticence dans les bureaux d'études vis-à-vis de l'utilisation de cette technique d'assemblage.

Comme le dit Jacques Cognard "*Il n'y a pas de colle universelle*". Cette remarque est d'autant plus vraie que les ambiances de travail en service des joints collés sont contraignantes. Parmi ces contraintes, citons la gamme de température d'utilisation d'un adhésif. Il existe en réalité deux types d'adhésifs généralement utilisés ; d'une part les Adhésifs Hautes Températures caractérisés par une bonne résistance à la rupture et une fragilité excessive, et d'autre part les Adhésifs Basses Températures qui se distinguent par une bonne flexibilité et une plus faible résistance mécanique. Usuellement, chaque type d'adhésif est utilisé dans la gamme de température où il présente les meilleures performances. Mais comment faire lorsque l'application industrielle requière un assemblage qui doit avoir une résistance mécanique aux basses et aux hautes températures ?

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail de recherche d'une méthodologie globale d'élaboration et d'étude d'une solution technologique répondant à cette problématique. La réalisation d'assemblages résistant aux hautes et aux basses températures s'inscrit en amont de la conception d'un prototype de module de puissance dépourvu de liaisons mécaniques (visserie). Ce module, appelé interrupteur, constitue un sous-ensemble de l'onduleur de tension qui est un convertisseur utilisé pour transformer l'énergie électrique transportée le long d'une chaîne de traction, afin de piloter les moteurs.

Pour cela, nous proposons l'utilisation du concept que nous nommerons Joint Multi-Adhésif (JMA) étudié, en premier, par Hart-Smith. Un JMA se compose de deux adhésifs, un adhésif résistant à haute température et un adhésif résistant à basse température disposés sous forme de trois joints séparés et mis côte à côte.

En prenant pour cadre d'application les assemblages utilisés dans le packaging de convertisseurs de puissance intégrés, cette étude expose les étapes de développement d'une solution de collage en partant de la formulation d'adhésifs, en passant par la caractérisation et l'étude de leur tenue au vieillissement thermique et la prédiction de la durée de vie, en finissant par la modélisation et la simulation numérique de leur comportement en service.

C'est au Laboratoire Génie de Production (LGP) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes que s'est déroulé l'ensemble de l'étude.

L'ensemble du travail qui va être présenté est divisé en cinq chapitres. Nous débuterons ce manuscrit par le positionnement du travail de recherche dans son contexte technologique dans un premier chapitre. Les interrupteurs de puissance sont issus du principe d'hybridation (ou intégration) qui génèrent des contraintes environnementales et en service de plus en plus sévères. Les contraintes liées au collage seront plus particulièrement abordées. La seconde partie de ce premier chapitre présente le Joint Multi-Adhésif à travers son principe de fonctionnement et ce qu'il apporte comparativement à un joint seul. Les notions de distribution de contraintes et de chargement thermique permettront de mettre en avant les atouts de ce concept.

L'une des clés assurant l'efficacité du JMA dans cette étude est le choix des adhésifs qui le composent. Le second chapitre répertorie, dans une étude bibliographique, les différents moyens, produits et techniques permettant d'obtenir des adhésifs époxydes flexibles ainsi que

les facteurs agissants sur cette flexibilisation. Dans ce panel de techniques, nous avons opté pour une flexibilisation par un additif siloxane réactif. La formulation de plusieurs nuances d'adhésifs à flexibilité modulée par le taux d'additifs est détaillée dans la suite de ce second chapitre. Les paramètres et facteurs de mise en forme de ce mélange époxyde/silicone témoignent de la complexité de la tâche.

Le choix des deux adhésifs à utiliser au sein du JMA se fait d'après la caractérisation des adhésifs flexibles formulés. Dans un troisième chapitre, les dispositifs expérimentaux utilisés sont présentés et les protocoles associés détaillés. Les caractéristiques thermomécaniques sont identifiées par la rhéométrie, l'Analyse Calorimétrique Diatherme (ACD), la thermogravimétrie dynamique (TGA) et l'analyse thermomécanique (TMA). Une analyse morphologique par Microscopie électronique à balayage (MEB) et chimique par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) permettra d'observer la répartition et la composition chimique des microdomaines qui composent nos adhésifs hybrides époxyde/silicone. Cette étude se place dans un contexte technologique où de fortes contraintes diélectriques sont imposées. De ce fait, le caractère isolant de nos adhésifs est évalué par des tests diélectriques.

L'établissement de critères et de modèles permettant de prévoir le comportement des adhésifs vis-à-vis du vieillissement est un enjeu important. Notre étude sur le vieillissement se limitera au vieillissement isotherme oxydant. Cela nécessite non seulement de caractériser l'évolution des propriétés fonctionnelles, mais également de comprendre les phénomènes de dégradation qui se produisent au sein du polymère. Pour ce faire, un état de l'art constitue le point de départ de ce quatrième chapitre. Ainsi, la dégradation thermique des adhésifs est abordée globalement à travers ses causes et ses conséquences, à différentes échelles, sur les propriétés fonctionnelles. Vient ensuite l'étude du vieillissement isotherme oxydatif des deux adhésifs choisis pour composer le JMA. Elle débute par la mesure de la perte de masse qui est le facteur de dégradation le plus usuellement observé. Puis, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier montrera les effets de la dégradation thermique sur la structure, à cœur et en surface, des adhésifs. La dégradation isotherme d'un réseau se répercute sur sa dégradation dynamique. Ce fait observé par TGA, est confirmé par les analyses thermomécaniques qui mettent en évidence un remaniement profond des réseaux à travers l'évolution de leurs T_v , de leurs modules et de leurs angles de perte $\tan(\delta)$. L'analyse par micro analyseur thermique, du cœur et de la surface des échantillons vieillis permettra « d'asseoir » certains mécanismes supposés. A ceci se rajoute une évaluation de la durée de vie réalisée en se basant sur des critères gravimétriques utilisant la méthode de la courbe maîtresse.

Les joints collés dans notre application sont soumis le plus souvent à des contraintes constantes ; ce cas de chargement est appelé fluage. Le cinquième chapitre s'articulera autour de deux axes, le premier concerne l'étude et la prédiction du comportement en fluage des adhésifs formulés et choisis pour être utilisés au sein du JMA. Après une introduction bibliographique sur la théorie de la déformation en fluage, les paramètres qui influencent le fluage ainsi que les différentes méthodes de le modéliser, nous étudierons non seulement le comportement en fluage de nos adhésifs sous forme massique mais aussi l'influence d'un vieillissement thermo-oxydatif isotherme sur ce comportement pour en prédire l'évolution. La prédiction sera réalisée en se basant sur la théorie de la superposition temps/temps de vieillissement ainsi que la modélisation du fluage par l'exponentielle étirée de Kohlrausch, Williams et Watts.

Le second axe présenté dans ce dernier chapitre concerne la modélisation par éléments finis du fluage d'un JMA composé des adhésifs formulés. Seront présentés dans cette partie les différentes étapes qui permettent d'aboutir à une modélisation numérique du comportement en fluage. Puis, une méthodologie permettant d'extrapoler cette modélisation à basse température sera proposée et commentée. Le but de cette simulation numérique est de connaître l'évolution de la déformation en fonction du temps ainsi que la distribution des contraintes sur les trois joints lorsque la température varie.

Ce travail sera parachevé par une conclusion reprenant les points importants et des perspectives.

CHAPITRE I : Contexte de l'étude et présentation de la solution technologique : le Joint Multi-Adhésifs.

1. INTRODUCTION	16
2. CONTEXTE TECHNOLOGIQUE : L'INTERRUPTEUR DANS LA CHAÎNE DE TRACTION ELECTRIQUE	16
2.1. INTEGRATION DE PUISSANCE ET FABRICATION DES MODULES.....	17
2.2. CONTRAINTES LIEES AU COLLAGE	18
3. PRESENTATION DU CONCEPT DU JMA	19
3.1. DISTRIBUTION DES CONTRAINTES	19
3.1.1. <i>La Zone de Résistance Optimale (ZRO)</i>	20
3.1.2. <i>Historique du JMA</i>	21
3.1.3. <i>Mise en œuvre</i>	24
3.1.4. <i>Epaisseurs des joints au sein du JMA</i>	25
3.2. CHARGEMENT THERMIQUE	26
3.2.1. <i>Effet du retrait de l'adhésif sur l'assemblage collé</i>	26
3.2.2. <i>Effet des CTE des substrats sur l'assemblage collé</i>	26
3.2.3. <i>La Température Libre de Contrainte (TLC)</i>	28
4. CONCLUSION	30
<i>REFERENCES</i>	<i>31</i>

1. INTRODUCTION

Il convient d'exposer le contexte technologique de l'étude afin de mettre en évidence l'enjeu industriel et l'intérêt scientifique de notre étude. L'objet de ce chapitre est de localiser la problématique au sein de la chaîne de traction électrique, d'exposer le procédé d'intégration de puissance ainsi que les contraintes liées au collage dans un tel procédé. La seconde partie du chapitre présentera le concept du Joint Multi-Adhésifs et les principes de fonctionnement qui le distinguent et l'avantagent sur un simple joint de collage usuel.

2. CONTEXTE TECHNOLOGIQUE : L'INTERRUPTEUR DANS LA CHAÎNE DE TRACTION ELECTRIQUE

Actuellement, la plupart des locomotives sont équipées d'une chaîne de traction électrique dont la fonction est de faire le lien entre l'énergie électrique alternative captée et les moteurs à courant continu qui entraînent le train (Figure 1).

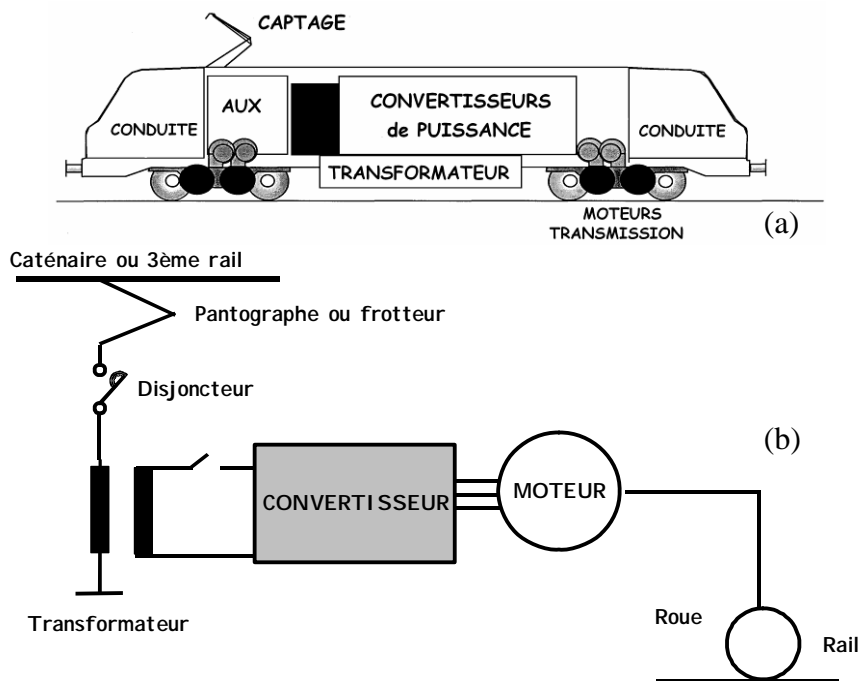


Figure 1. (a) locomotive et (b) chaîne de traction électrique.

Cette chaîne de traction est composée d'une succession de plusieurs organes élémentaires dont le rôle est le captage, la conversion et la distribution de l'énergie électrique (Figure 1 (b)).

Le captage de l'énergie électrique est assuré par le frotteur pour les trains TER ou par un 3ème rail pour les Tramway comme celui de Bordeaux par exemple. Le frotteur est suivi d'un disjoncteur, pour la protection haute tension, lequel assure la coupure du circuit de puissance en cas de défaut électrique important.

Le courant électrique passe par un transformateur pour une première modification des valeurs de la tension et du courant. Puis, la conversion de l'énergie électrique est assurée par le convertisseur de puissance, dont le fonctionnement sera évoqué plus loin. Suit la conversion électromécanique réalisée par le moteur à induction (synchrone ou asynchrone) dont l'utilisation croissante depuis 1980 est liée au développement important des semi-conducteurs de puissance.

Le convertisseur de puissance, dispositif à base de semi-conducteurs de puissance, transforme donc l'énergie électrique captée en une énergie électrique variable en amplitude et en fréquence afin de piloter les moteurs. Quelle que soit sa fonction, le convertisseur est constitué des éléments suivants :

- Plusieurs modules de puissance qui sont les éléments de base du convertisseur
- D'allumeurs qui commandent ces composants
- De capacités
- de bus-bar qui permettent l'acheminement du courant aux modules
- De système de refroidissement.

L'élément de base du module est l'interrupteur représenté en Figure 2. Un interrupteur est constitué de plusieurs puces semi conductrices IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) et de diodes.

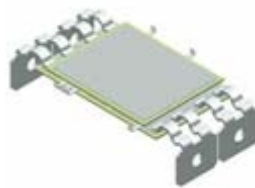


Figure 2. Représentation d'un interrupteur.

Ces puces sont déposées sur un substrat céramique électriquement isolant à grande conductibilité thermique pour assurer le transfert de chaleur dissipée par les puces. Ce transfert est limité par la conductivité des matériaux et par les résistances thermiques d'interface entre les couches successivement empilées (Figure 3). Cette quantité de chaleur est ensuite évacuée par le système de refroidissement à fluide caloporteur ou par convection naturelle.

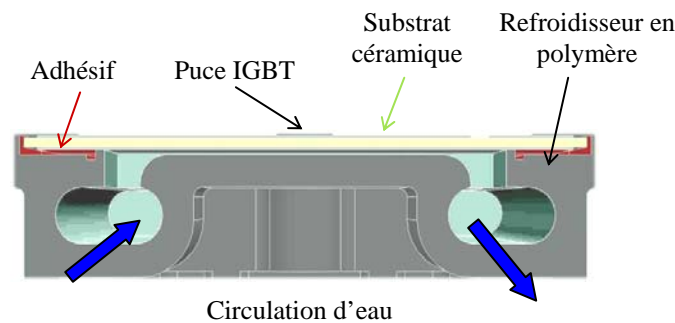


Figure 3. Coupe d'un interrupteur de puissance.

2.1. Intégration de puissance et fabrication des modules

Le principe de l'intégration de puissance (ou hybridation) peut se résumer ainsi : « plus de puissance dans un minimum de place ». Cela se traduit par la réalisation de blocs fonctionnels (modules) qui remplissent une fonction complète dans un seul packaging (boîtier). L'intérêt global de l'intégration est de réduire les coûts et le volume des convertisseurs. Les marchés visés sont ceux de l'électronique de puissance et des marchés émergents comme les véhicules électriques.

Dans le cas des convertisseurs, l'intégration revient à regrouper les éléments nécessaires à la conversion d'énergie (interrupteur, commande, refroidisseur,...) au plus proche des puces de puissance. L'objectif est aussi de faire passer le maximum de courant et d'optimiser la surface utile de composant en diminuant le nombre de puces et donc en augmentant la

compacité du système. L'augmentation de l'intensité du courant implique un accroissement de la chaleur dissipée par les composants qui devient alors le facteur limitant. Dans la conception des modules intégrés, il est donc nécessaire de considérer en même temps le module et son système de refroidissement car augmenter l'efficacité du module de puissance revient à diminuer la résistance thermique du système module/refroidisseur. Cette exigence peut être satisfaite en réduisant le nombre de couches dans l'empilement du module, en utilisant des matériaux électriquement isolant à bonne conductibilité thermique (nitrure d'aluminium, AlN) ou encore en augmentant les performances des refroidisseurs (microcanaux, plaque à eau, cuves à immersion, ...).

La réalisation de composants de puissance intégrés impose donc la pluridisciplinarité. Les métiers d'électronicien de puissance, de thermicien, de concepteurs de circuits intégrés, de mécanicien ou encore de spécialistes des matériaux sont mis à contribution. Ce constat est à l'origine de la création sur le site d'ALSTOM Transport à Tarbes, d'un laboratoire commun P.E.A.R.L. : "Power Electronics Associated Research Laboratory", regroupant des industriels et des laboratoires universitaires.

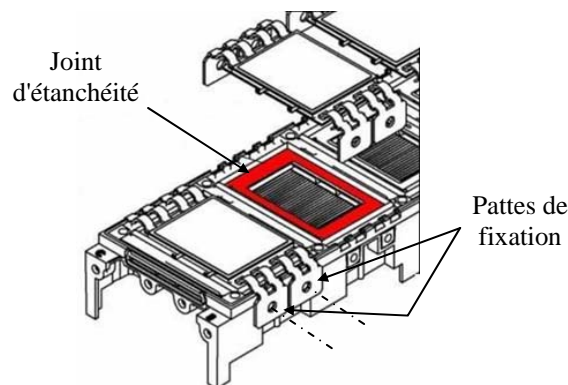


Figure 4. Représentation schématique de l'interrupteur sur le boîtier.

Les étapes critiques de la fabrication des modules sont présentées ci-après :

- Collage du substrat AlN sur le boîtier en Ultem 2300 (G.E Plastics) : Les liaisons boîtier (Ultem) / substrat (AlN recouvert de cuivre nickelé), sont réalisées par un maintien mécanique et l'étanchéité est assurée par un joint silicone.
- Encapsulation dans un gel diélectrique. Cette étape est importante car plusieurs kilovolts sont appliqués sur des distances inférieures au millimètre.
- Assemblage des modules élémentaires par collage à l'aide d'un adhésif silicone

Le but de notre étude est de remplacer la liaison mécanique substrat en céramique AlN/boîtier en polymère ainsi que le joint d'étanchéité dans la construction du module de puissance par un collage structural. Ce collage remplacera le joint d'étanchéité, évitera le brasage des pattes de fixation sur les substrats en céramique ainsi que l'opération de vissage.

2.2. Contraintes liées au collage

Le but de notre étude est donc de réaliser la liaison structurale AlN/polymère, d'en étudier la durabilité en température et de modéliser son comportement en service. Cette étude se place en amont de la conception d'un nouveau prototype de module de puissance fonctionnant entre -40 et 180°C. Bien entendu, à ces températures, le refroidissement ne se fait plus par liquide caloporteur. Plusieurs alternatives sont en cours d'étude et plus particulièrement le refroidissement par changement de phase thermodynamique.

Cet assemblage devra supporter des contraintes inhérentes au fonctionnement en service des moteurs et aux procédés de fabrication de l'interrupteur en salle blanche. Les fonctions que devra assurer le joint collé sont principalement :

- Une stabilité thermique car l'assemblage sera soumis à des variations de température en service qui se situeront dans une plage de -40°C à 180°C .
- Une isolation électrique compte tenu des tensions d'utilisation.
- Une flexibilité de l'adhésif afin de compenser les dilatations différentielles entre la céramique (AlN) et le thermoplastique (Ultem).

Un adhésif structural est fragile, un adhésif souple est peu résistant, donc réunir flexibilité et haute résistance mécanique implique la conception de nouveaux types d'assemblages. Nous proposons, dans cette étude, l'utilisation du concept que nous nommerons Joint Multi-Adhésif (JMA). Ce concept proposé par Hart-Smith et étudié récemment par Adams et DaSilva utilise deux types d'adhésifs au sein d'un même assemblage sans interpénétration des réseaux

3. PRESENTATION DU CONCEPT DU JMA

La résistance d'un assemblage collé est égale à la résistance de l'élément le plus faible. Ce dernier peut être l'un des substrats, le joint adhésif dans son épaisseur (rupture cohésive) ou bien l'interface adhésif/substrats (rupture adhésive).

Les structures intégrées (hybrides) conçues pour des applications technologiques spécifiques comme les fonctions "interrupteurs" dans les modules de puissance, sont soumises à des contraintes complexes et simultanées telles que des températures extrêmes en service, des contraintes mécaniques de différents types et directions, des milieux de fonctionnement qui accélèrent le vieillissement de ces assemblages, des cyclages thermiques... . Il est donc primordial d'optimiser les liaisons collées multi-matériaux fortement utilisées dans ces structures "packagées".

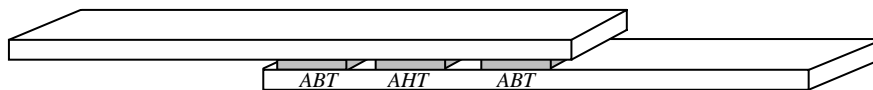


Figure 5. Schéma du JMA en joint à simple recouvrement.

La solution étudiée pour cette application est un Joint Multi Adhésifs (JMA). Ce concept est composé de deux types d'adhésifs et de trois joints comme il est schématisé dans la Figure 5. Il est préconisé pour augmenter la résistance d'un assemblage à simple ou à double recouvrement lorsque celui-ci doit fonctionner dans un large intervalle de températures.

3.1. Distribution des contraintes

Les adhésifs polymères changent de comportement mécanique lors de leur passage par la température de transition vitreuse (T_v). Ils passent d'un état vitreux à un état caoutchoutique.

Aujourd'hui, il n'existe pas d'adhésif qui possède à la fois une part de ductilité et une bonne résistance mécanique dans un grand intervalle de températures. C'est à cette problématique que répond le JMA, et principalement par l'élargissement de la zone de résistance optimale.

3.1.1. La Zone de Résistance Optimale (ZRO)

Dans l'intervalle de température bordant la T_v , il y a une forte variation des modules mécaniques. Dans cette zone de transition des propriétés thermomécaniques, il est difficile de connaître la température pour laquelle le joint aura la meilleure performance car il y a deux facteurs synergiques à considérer : la flexibilité de l'adhésif et sa résistance mécanique à la rupture.

La Figure 6 montre la variation de la résistance au cisaillement d'un joint adhésif en fonction de la ductilité et du module élastique de l'adhésif massique sur un intervalle de température.

Le comportement schématisé en Figure 6 est typique d'un assemblage par collage à simple recouvrement [Hart-Smith 1974, Da Silva 2003]. Pour une résistance au cisaillement maximale de l'assemblage, il existe un couple ductilité/module élastique de l'adhésif qui provoque l'augmentation de la résistance. Ce couple se situe dans une zone de transition appelée la Zone de Résistance Optimale (ZRO).

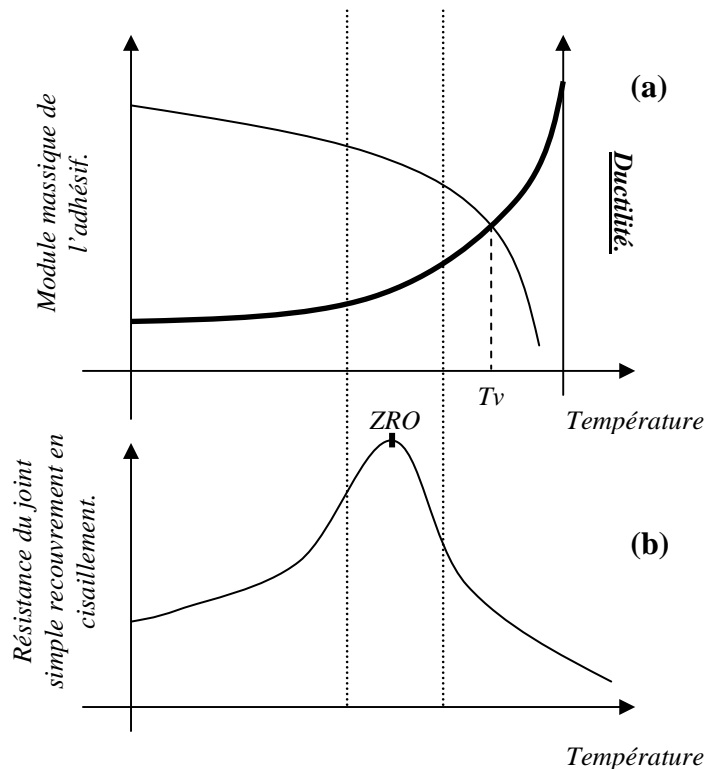


Figure 6. (a) Variation du module massique et de la ductilité en fonction de la température (b) Variation de la résistance au cisaillement en joint à simple recouvrement en fonction de la température.

Ce même comportement est toujours vrai lorsque deux adhésifs sont utilisés simultanément dans un même assemblage collé sans interpénétration des réseaux comme c'est le cas du JMA. Ainsi, comme le montre la Figure 7, deux ZRO coexistent sur la gamme de température, ce qui donne une ZRO d'ensemble plus étendue.

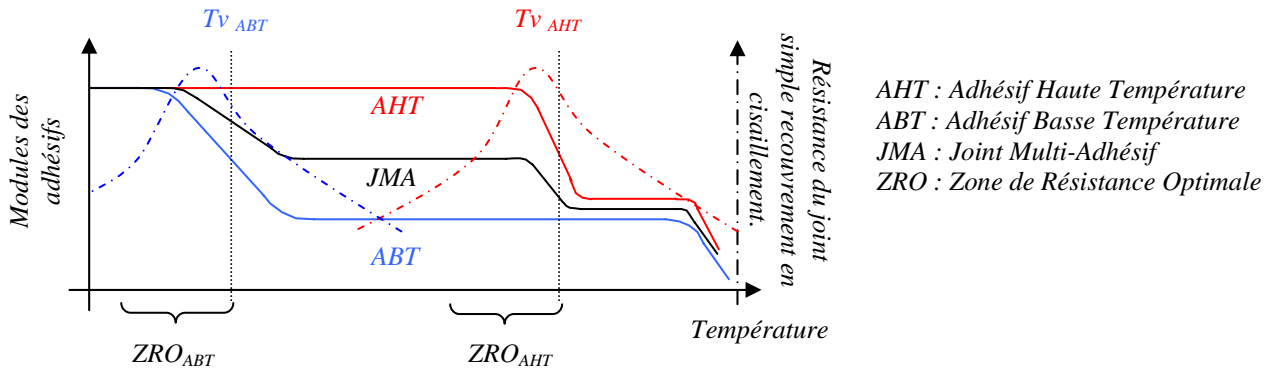


Figure 7. Variation des modules des adhésifs en fonction de la température.

L'utilisation de deux adhésifs dont les comportements mécaniques sont décalés en température doit permettre, à l'assemblage collé, d'assurer son rôle structurant sans subir d'endommagement mécanique sur un large intervalle de températures de service.

En effet, lorsque la température est voisine de $T_{V_{ABT}}$, l'ABT est dans sa zone de transition ductile/fragile, son état est "souple" et sa résistance aux contraintes est optimale dans cette ZRO_{ABT} . Ainsi, la participation de l'AHT au transfert de charge entre les structures collées existe mais est diminuée. Cet effet est souhaitable car à basse température l'AHT est fragile.

En résumé, si la température est voisine de $T_{V_{ABT}}$, les deux adhésifs participent au transfert des charges entre les substrats, l'ABT grâce à sa ZRO et l'AHT grâce à son haut module.

Lorsque la température est voisine de $T_{V_{AHT}}$, l'AHT est dans sa zone de transition ductile/fragile, son module baisse ce qui lui confère une flexibilité relative. Sa résistance aux contraintes est optimale dans cette ZRO_{AHT} . Il assure seul le transfert des contraintes entre les substrats car l'ABT est très souple et son module élastique est au niveau du plateau caoutchoutique. Il doit par contre fluer sans se dégrader tout en adhérant aux structures.

Si la température est voisine de $T_{V_{AHT}}$, seul l'AHT assure le transfert des charges entre les substrats. L'ABT est loin de sa ZRO et son module est trop bas pour participer à la résistance de l'ensemble.

Le principe du JMA est d'allier ces deux comportements pour avoir une ZRO d'ensemble plus étendue que les ZRO propres aux deux adhésifs séparés.

3.1.2. Historique du JMA

Les études concernant le JMA ne sont pas abondantes dans la littérature. L'étude la plus citée est celle de Hart-Smith qui est le précurseur dans ce domaine. Il explicite le comportement mécanique et thermique de ce qui constituait à l'époque un simple concept théorique et qui n'avait pas encore d'exploitation et de confirmation expérimentale [Hart-Smith 1974].

Il montre, entre autres, le fait que le fonctionnement à basse température n'a de sens que dans le cas où le module de l'ABT est supérieur ou égal au module de l'AHT à basse température. Si ce n'est pas le cas, l'AHT serait sollicité de manière critique car son état fragile et peu résilient peut conduire à une rupture fragile. Pour parer à ce problème, Hart-Smith propose de réduire l'épaisseur de l'ABT aux extrémités de la surface de recouvrement afin d'augmenter sa résistance tout en préservant son comportement flexible en température.

D'autres études ont proposé l'utilisation du JMA afin d'améliorer la distribution des contraintes et augmenter la résistance de l'assemblage collé [Semerdjiev 1970, Patrick 1976].

Semerdjiev imagine un concept théorique dans lequel un seul joint peut avoir un module d'élasticité différent d'un bord à l'autre de la surface de collage. Il conclut dans ses études théoriques qu'il est possible d'augmenter la résistance d'un assemblage à simple recouvrement d'environ 20% en faisant varier le module élastique de l'adhésif le long de la longueur de recouvrement.

Srivinas a étudié l'effet de l'utilisation d'adhésifs flexibles et rigides sur les contraintes de cisaillement et de pelage dans le cas des assemblages à simple et à double recouvrement. Il conclut que les contraintes de cisaillement et de pelage sont plus grandes lors de l'utilisation d'un adhésif rigide seul que lorsque cet adhésif est combiné à un adhésif flexible au sein d'un JMA [Srivinas 1975].

Patrick a examiné l'utilisation du JMA dans le cas d'assemblages multi-matériaux dont les substrats possèdent des Coefficient Thermiques d'Expansion (CTE) différents. Il propose d'utiliser des adhésifs ayant des CTE intermédiaires entre les substrats à assembler [Patrick 1976]. De plus, il suit les recommandations de Hart-Smith et dispose des joints flexibles aux extrémités de la surface de recouvrement et le joint rigide au centre afin de réduire la concentration des contraintes de cisaillement et de pelage aux extrémités de la longueur de recouvrement. La distribution des contraintes de cisaillement et de pelage est schématisée en Figure 8.

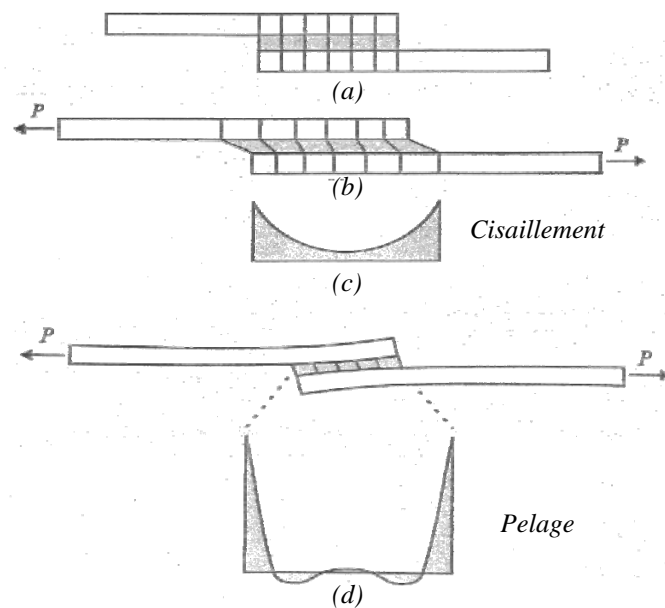


Figure 8. Concentration des contraintes au sein d'un assemblage à simple recouvrement (a) non chargé (b) chargé (c) contraintes de cisaillement (d) contraintes de pelage [Hart-Smith 1974].

Toutes ces études ont abordé le concept du JMA de manière théorique par des calculs analytiques ou numériques.

Plus récemment, Pires a testé deux adhésifs distincts, l'un à T_v haute et l'autre à T_v basse, au sein d'un JMA et a démontré que ce concept améliore de manière significative la résistance de l'assemblage. L'étude a porté sur des assemblages à simple recouvrement avec des substrats en aluminium, testés en cisaillement par traction. Il note une augmentation globale de la résistance à la rupture de 22% par rapport à un assemblage composé d'un seul AHT pour une même surface d'encollage [Pires 2003].

L'auteur a confirmé ces résultats expérimentaux par simulation numérique en quantifiant l'effet de la variation relative des longueurs de recouvrements des deux adhésifs. L'AHT est l'ESP110 (produit par *Permabond*) avec $E=5.9$ GPa et l'ABT est le DP490 (produit par *3M*) avec $E=1.8$ GPa. La distribution des contraintes a montré, aussi bien dans le cas de l'analyse

linéaire que non linéaire, que l'AHT est toujours le plus contraint. Le rapport des longueurs de recouvrement de l'adhésif flexible sur l'adhésif rigide qui réduit au mieux la concentration des contraintes est 1.4.

Même si ces résultats sont prometteurs, l'auteur indique que la mise en œuvre des joints est difficile à maîtriser. Les joints obtenus sont de mauvaise qualité à cause de l'interpénétration, même partielle, des deux adhésifs lors de l'encollage puisque l'espace imparti au joint est restreint. Par conséquent, l'interpénétration risque de modifier la stœchiométrie des deux réseaux en formation et de diminuer leur taux de conversion maximale.

Fitton a aussi expérimenté le concept du JMA avec deux substrats de natures différentes (CFRP/acier) et avec d'autres adhésifs. Ses conclusions rejoignent celles de Pires [Fitton 2005].

Toutes ces études ne montrent pas l'intérêt qu'apporte ce concept quand la température d'utilisation varie de manière très significative. Il faut aussi garder à l'esprit que le JMA n'est pas aussi performant qu'un AHT à haute température, ni aussi performant qu'un ABT à basse température. Le JMA est un compromis lorsque la température varie dans un large intervalle.

L'idée du JMA a fait l'objet d'une récente étude issue de la collaboration Adams/Da Silva [Da Silva 2003]. Les travaux de thèse de Da Silva concernent l'utilisation du concept de JMA pour une application particulière qui est l'assemblage d'éléments d'avions supersoniques.

Il choisit, comme AHT, le Redux326 produit par *Hexcel* possédant une T_v de 280°C et pour l'ABT, le Supreme10HT produit par *Master Bond* et dont la T_v est de 140°C. Les substrats que Da Silva utilise pour évaluer l'apport de JMA sont le titane et un composite à base de fibre de carbone (CFRP). Cette problématique est assez loin de la nôtre de par les températures de fonctionnement et les matériaux utilisés ; il est cependant, intéressant de tirer quelques enseignements de son travail.

Da Silva montre, expérimentalement et par simulation numérique, que la résistance du JMA au cisaillement reste intermédiaire entre la résistance de l'AHT seul et celle de l'ABT seul quel que soit la température dans un intervalle allant de -55 à 200°C. Ces résultats sont obtenus pour deux configurations d'assemblages à double recouvrement qui diffèrent par les longueurs de recouvrement des joints. Pour la première $L_{AHT}=20\text{mm}$ et $L_{ABT}=10\text{mm}$, pour la seconde $L_{AHT}=30\text{mm}$ et $L_{ABT}=5\text{mm}$, les épaisseurs des joints étant constantes et égales à 1mm.

Dans d'autres simulations, il montre l'intérêt de diminuer l'épaisseur des joints d'ABT pour augmenter leur participation à la transmission des contraintes à haute température.

Da Silva teste la résistance des assemblages titane/titane et titane/CFRP au cyclage thermique couplé à un chargement mécanique dont le processus est schématisé en Figure 9. Il applique sur un assemblage un seul cycle 200/-55°C ; pendant le premier palier isotherme, il applique une contrainte de traction $L1$ supérieure à la contrainte à la rupture de l'ABT seul à 200°C. Puis, lors du second palier isotherme, il applique une contrainte jusqu'à la rupture. Si la contrainte de rupture à -55°C, après le chargement à 200°C, est inférieure à la contrainte de rupture sans cyclage thermique, cela indique alors que l'ABT a subi des dommages. La même procédure est appliquée à un autre assemblage en JMA avec le cycle 2

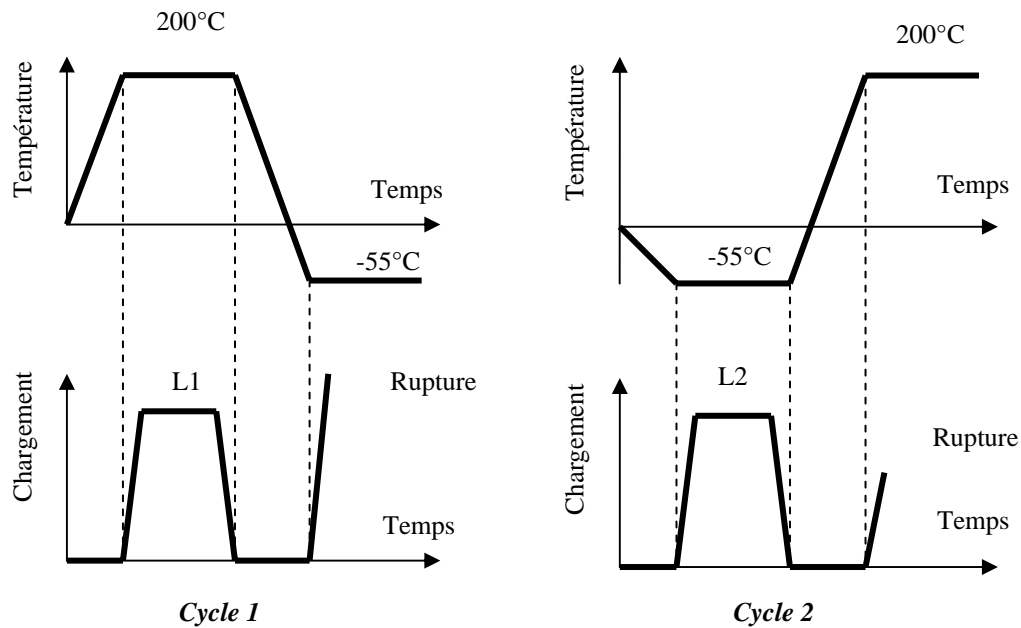


Figure 9. Cyclage thermique et chargement des assemblages en JMA.

Les mesures indiquent que les adhésifs testés ne subissent pas de dommages en suivant cette procédure de cyclage/chargement. Da Silva propose, cependant, d'étendre le test à plusieurs cycles successifs pour évaluer la durabilité du JMA à ce type de sollicitation.

Ces simulations numériques, effectuées par Da Silva, montrent que le JMA peut être utilisé des basses aux hautes températures. Il est plus performant, en termes de résistance au chargement, qu'un AHT à basse température et qu'un ABT à haute température. Cependant, il ne peut être plus résistant qu'un AHT à haute température et qu'un ABT à basse température.

3.1.3. Mise en œuvre

La principale problématique commune à toute opération de collage est la présence de bulles d'air. En plus de ce problème, vient s'ajouter pour la réalisation d'un JMA, le mélange et l'interpénétration des adhésifs disposés côte à côte.

Une des conditions nécessaire à la pérennité d'un assemblage collé est que les joints soient exempts de bulles et de cavités, lieux d'initiation de fissures, réservoirs d'humidité et discontinuités spatiales rendant la stabilité du joint aléatoire. Deux techniques de mise en œuvre sont recommandées. La première consiste à mettre l'assemblage avec ou sans substrat supérieur dans une enceinte à vide et d'appliquer une température qui permet, par fluage, l'évacuation des bulles par les bords libres du joint. Cette méthode est celle couramment utilisée. La seconde consiste à appliquer une pression substantielle et locale afin de permettre l'évacuation des bulles. Cette technique, dérivée de la norme française NF T 76-142, est celle choisie par Da Silva ; il estime que cette technique est la plus pratique à mettre en œuvre, ceci étant propre aux adhésifs qu'il utilise dans son étude (cf. Figure 10).

Pour la séparation des joints d'adhésif, Da Silva utilise des séparateurs en silicone massique vulcanisé. Il confirme que l'utilisation de ces séparateurs apporte une entière satisfaction aussi bien pour séparer les joints que pour assurer l'épaisseur.

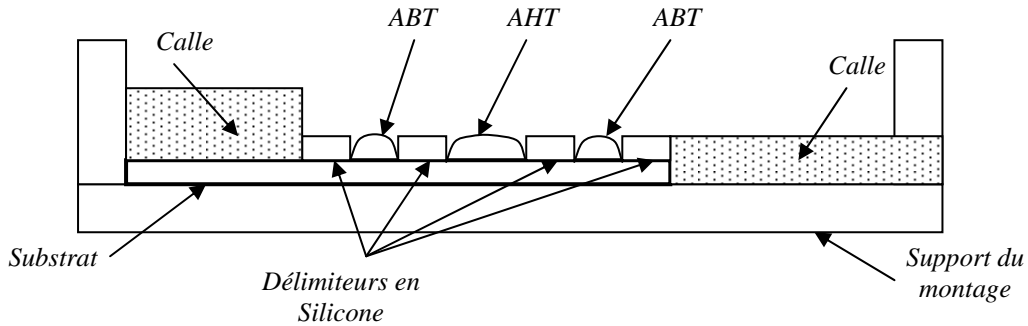


Figure 10. Technique de mise en œuvre du JMA d'après le NF T 76-142.

3.1.4. Epaisseurs des joints au sein du JMA

Les valeurs des épaisseurs relatives des joints d'AHT et d'ABT dépendent de la différence entre les modules des adhésifs à basse température. En effet, si le module de l'ABT est supérieur à celui de l'AHT à basse température, c'est l'ABT qui transfère le chargement entre les substrats. L'AHT dans ce cas n'est que peu contraint et les épaisseurs des joints peuvent rester égales. En revanche, si le module de l'ABT est inférieur à celui de l'AHT, la réduction de l'épaisseur des joints flexibles aux extrémités de la longueur de recouvrement est alors nécessaire pour abaisser les contraintes au sein de l'AHT et éviter son endommagement [Hart-Smith 1974].

Il est important de souligner que lorsque l'ABT transfère la contrainte à basse température, cela ne veut aucunement dire qu'il possède un module d'Young supérieur à celui de l'AHT. D'après la formule de Volkersen (1), reprise dans bon nombre d'études, le facteur de concentration des contraintes (n) dans un joint adhésif peut être augmenté en diminuant l'épaisseur du joint sans, pour autant, accroître le module d'Young de l'adhésif [Volkersen 1936, Hart-Smith 1974, Pires 2003, Fitton 2005].

$$n = \frac{\hat{\tau}}{\bar{\tau}} = \sqrt{\frac{Gl^2}{2Et\delta'}} \quad (1)$$

n est le facteur de concentration des contraintes, $\hat{\tau}$ et $\bar{\tau}$ sont respectivement les contraintes de cisaillement maximal et de cisaillement moyenne dans le joint adhésif. G est le module de cisaillement de l'adhésif, E est le module d'Young du substrat. l représente la longueur de recouvrement, t l'épaisseur du substrat et δ' l'épaisseur de l'adhésif. La Figure 11 illustre les variables mises en jeu dans cette formule.

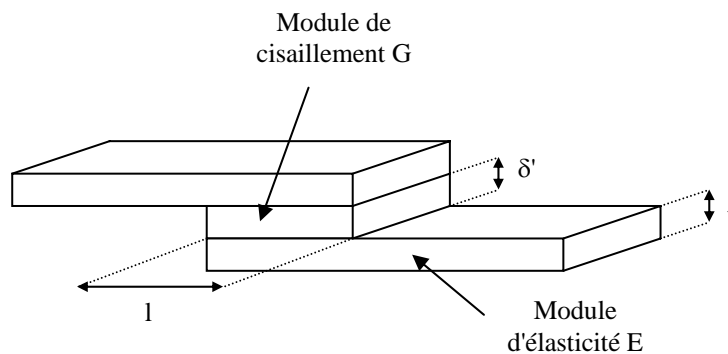


Figure 11. Assemblage de cisaillement par traction en simple recouvrement.

Réduire l'épaisseur du joint d'ABT, tout en gardant celle de l'AHT constante, permet d'assurer sa participation à la transmission des contraintes à basse température.

3.2. Chargement thermique

Le terme de "chargement thermique" ne fait pas référence à la température appliquée à l'assemblage mais aux effets de cette température sur l'état de contraintes au sein de l'assemblage.

Le JMA est conçu pour que l'assemblage collé puisse fonctionner dans un grand intervalle de températures.

Il doit aussi rester performant dans le cas de structure où les substrats ont un Coefficient Thermique d'Expansion (CTE) important par rapport à celui de l'adhésif ou dans le cas d'assemblages multi-matériaux où les CTE des substrats sont très différents. Pour toutes ces configurations, quand la température varie, des contraintes internes apparaissent et viennent s'ajouter aux contraintes mécaniques. Ces contraintes internes peuvent avoir comme origine soit la différence des CTE et/ou le phénomène de retrait lors de la réticulation. Ce retrait peut provoquer des déformations et des craquelures [Adams 1996]. Voyons les causes et les conséquences de ces phénomènes.

3.2.1. Effet du retrait de l'adhésif sur l'assemblage collé

Coppendale a étudié le phénomène du retrait post-polymérisation des adhésifs à travers des analyses par les éléments finis. Il indique que les contraintes internes engendrées sont majoritairement des contraintes de tension et qu'elles se concentrent au milieu de la surface encollée. Ces contraintes diminuent sur les bords libres qui sont des zones de relaxation. Il compare ensuite ces contraintes internes à celles appliquées à l'assemblage collé et conclut que si le retrait ne dépasse pas 0,5%, les contraintes internes résultantes demeurent alors négligeables devant les contraintes extérieures appliquées [Coppendale 1977].

Yu a montré expérimentalement que les contraintes dues à la dilatation des substrats métalliques en acier sont beaucoup plus importantes que les contraintes induites par le retrait de l'adhésif qui les lie [Yu 1999].

Mallick a étudié un assemblage de polymère chargé en fibre de carbone/acier spécifique pour les structures aéronautiques. Il a comparé les contraintes dues au retrait de l'adhésif avec celles dues à la différence des CTE des substrats. Ses conclusions rejoignent celles de Yu [Mallick 1989].

Toutes ces études s'accordent à dire que l'effet du retrait de l'adhésif après polymérisation provoque des contraintes internes qui sont minimales par rapport aux contraintes induites par la dilatation ou la rétraction des substrats et encore plus minimales par rapport aux contraintes de fonctionnement appliquées à l'assemblage collé. Il convient, cependant, de nuancer ces conclusions car l'effet cumulatif de ces contraintes d'origines différentes peut ne pas être négligeable.

3.2.2. Effet des CTE des substrats sur l'assemblage collé

La dilatation des substrats lors de variations de la température a des répercussions notables sur la résistance et la durabilité du joint collé surtout dans le cas d'assemblage multi-matériaux [Coppendale 1977, Adams 1992, Yu 1999, Hart-Smith 1974, Da Silva 2003].

La Figure 12 représente une généralisation des cas de comportement des assemblages en fonction de la température et des coefficients de dilatation α des éléments assemblés.

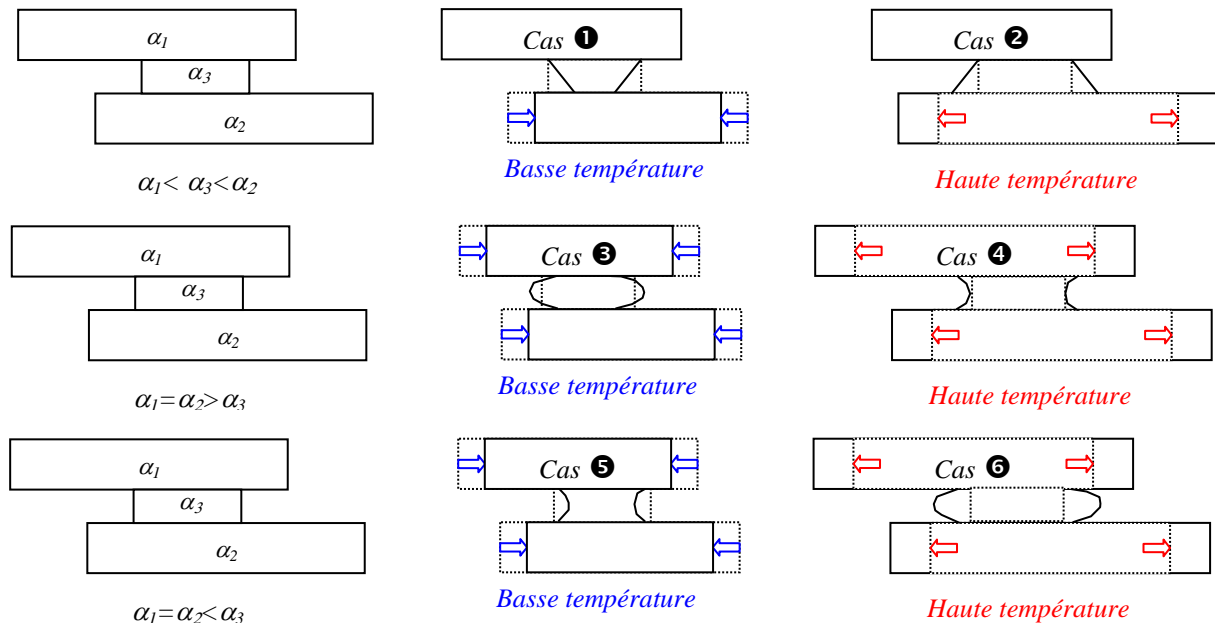


Figure 12. Effets des dilatations différentielles sur le joint adhésif.

Lorsqu'un AHT est utilisé dans le cas 1, l'adhésif est contraint en compression sur une interface. Par sa fragilité, accentuée par la basse température, il risque de rompre à l'interface libérant ainsi l'énergie élastique emmagasinée. S'il n'atteint pas sa limite, sa précontrainte en compression augmentera sa résistance, en service, aux efforts de traction.

Dans le cas 2, l'adhésif se trouve dans sa gamme de fonctionnement, donc une déformation du substrat qui engendre une contrainte de traction n'est pas une situation critique (pour une petite déformation). Elle diminuera la déformation effective de l'adhésif en service par soustraction de la déformation du substrat due à sa dilatation.

Prenons un ABT et observons son comportement dans ces deux premiers cas. Dans le cas 1, l'ABT se retrouve dans la même situation que l'AHT. Pour rappel, l'ABT doit jouer le rôle du chaînon transmetteur d'effort à basse température.

Dans le cas 2, l'ABT se trouve dans son plateau caoutchoutique, son comportement hyperélastique lui permet de se conformer à la déformation des substrats. Par contre sa résistance aux efforts sera faible.

Les cas 3 et 4 représentent le comportement d'un joint avec un CTE inférieur à ceux des substrats. L'incompressibilité des adhésifs époxy, en règle générale, fait que la variation du volume en fonction de la pression est très petite. Donc lorsque l'interface rétrécit (cas 3 de la Figure 12), le volume comprimé se retrouve sur les bords libres du joint. Le phénomène inverse se produit lorsque l'interface s'étire dans le cas 4. Comme pour les cas 1 et 2, les contraintes de compression sont dommageables pour l'AHT à basse température (cas 3) et celles de traction pour l'ABT à haute température (cas 4).

Les cas 5 et 6 représentent le comportement d'un adhésif avec un CTE supérieur aux CTE des substrats ; c'est le cas d'un assemblage par collage céramique/céramique par exemple.

A basse température, l'adhésif se rétracte excessivement en son centre. A l'interface ce mouvement de retrait est bloqué par les substrats (cas 5). A haute température, la dilatation excessive de l'adhésif lui permet de suivre la dilatation des substrats sans rompre (cas 6). Cette dilatation provoque un gonflement sur les bords libres du joint.

Tous les cas à basse température sont préjudiciables à l'AHT et les cas à haute température à l'ABT.

La Figure 13 schématise le comportement supposé du joint adhésif à l'interface dans un cas de dilatation et un cas de rétraction des substrats. Il paraît évident que le joint adhésif dans les deux configurations est prédisposé à une rupture imminente et soudaine qui débutera au centre et se propagera à l'interface jusqu'aux bords libres [Coppendale 1977].

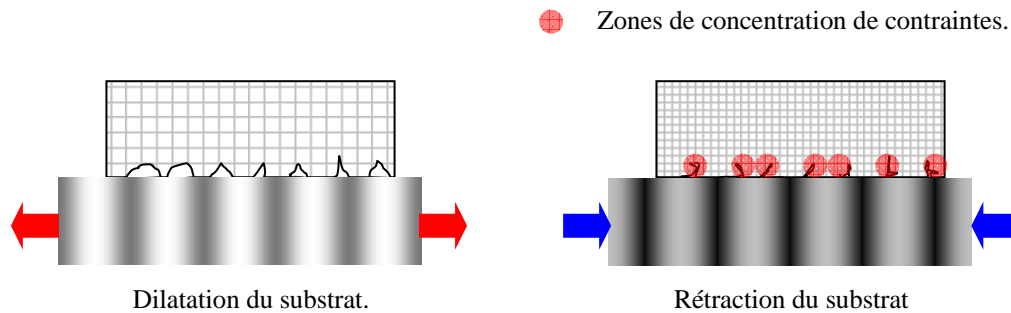


Figure 13. Fissuration du joint adhésif résultant de la dilatation du substrat.

Lorsque le substrat se dilate, les points d'accroche de l'adhésif sur la surface s'éloignent. Ce mouvement finit par créer des fissures sollicitées en mode d'ouverture à l'interface. Lorsque le substrat se rétracte, les points d'accroche du réseau se rapprochent et créent des zones de concentration de contraintes internes de compression.

Le retrait de l'adhésif lors de la polymérisation ainsi que ces différents cas étudiés de dilatation et de rétraction des substrats montrent qu'un joint peut être sollicité même avant qu'aucune contrainte extérieure ne lui soit appliquée.

Il existe, cependant, une Température Libre de Contrainte (TLC) qui permet de relaxer ces contraintes internes.

3.2.3. La Température Libre de Contrainte (TLC)

Le chargement thermique (ΔT) est défini par Hart-Smith à travers la relation (2), où T_0 est la température de fonctionnement et TLC la Température Libre de Contrainte. Cette TLC est la température qui permet la relaxation des contraintes au sein du joint collé.

$$\Delta T = T_0 - TLC \quad (2)$$

Cette relation implique que, plus la température de fonctionnement est différente de la TLC, plus le chargement thermique est important.

Da Silva étudie dans ses travaux les effets de la variation de cette température. Il indique que la TLC d'un adhésif est la plus haute température vue par cet adhésif dans son histoire thermique. Dans un premier temps, la TLC d'un adhésif est sa température de réticulation. Si l'adhésif est porté à une température T_f au dessus de sa T_v , alors la T_v de cet adhésifs devient sa TLC quelle que soit $T_f > T_v$ [Da Silva 2003].

Dans le cas d'un JMA, il y a deux adhésifs, donc deux TLC et deux T_v selon les cas. Les deux adhésifs sont réticulés en même temps à une température T_r (température de

réticulation) choisie pour une réticulation optimale de l'AHT. Lors de cette polymérisation, la température devient rapidement supérieure à $T_{V_{ABT}}$ qui sera donc la TLC de l'ABT.

Pour l'AHT, deux possibilités sont envisageables, soit la T_r est inférieure à $T_{V_{AHT}}$ (T_{r1} de la Figure 14), au quel cas cette T_r sera la TLC de l'AHT, soit la T_r est supérieure à $T_{V_{AHT}}$ (T_{r2} de la Figure 14), et c'est la $T_{V_{AHT}}$ qui sera la TLC de l'AHT.

La Figure 14 schématise la distribution des températures de fonctionnement et des températures de réticulation par rapport aux T_v des deux adhésifs utilisés au sein d'un JMA.

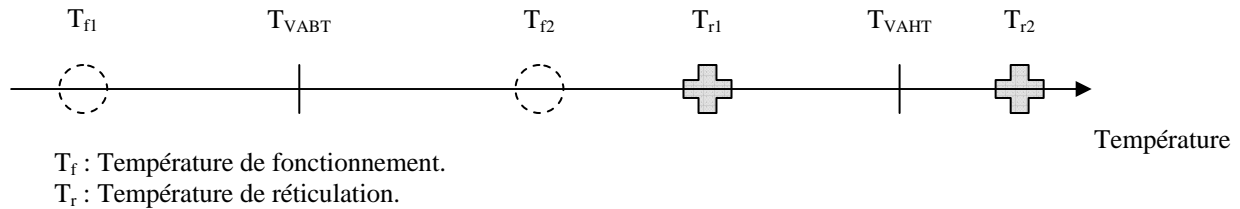


Figure 14. Distribution des températures de fonctionnement et de réticulation par rapport aux T_v des adhésifs utilisés.

Quatre situations peuvent exister. Elles sont rassemblées dans le Tableau 1.

Les cas possibles	Cas1	Cas2	Cas3	Cas4
Chargement thermique	$T_{f1} ; T_{r1}$	$T_{f2} ; T_{r1}$	$T_{f1} ; T_{r2}$	$T_{f2} ; T_{r2}$
ΔT_{ABT}	$T_{V_{ABT}} - T_{f1}$	$T_{f2} - T_{V_{ABT}}$	$T_{V_{ABT}} - T_{f1}$	$T_{f2} - T_{V_{ABT}}$
ΔT_{AHT}	$T_{r1} - T_{f1}$	$T_{r1} - T_{f2}$	$T_{V_{AHT}} - T_{f1}$	$T_{V_{AHT}} - T_{f2}$

Tableau 1. Les couples température de réticulation/température de fonctionnement possibles.

Entre les différents cas, certains sont plus contraignants que d'autres. Les cas les plus avantageux du point de vue du chargement thermique ΔT sont les cas ($T_{f2} ; T_{r1}$) et ($T_{f2} ; T_{r2}$) car, pour ces deux configurations de fonctionnement, l'ABT ne subit pas de chargement thermique de par son état caoutchoutique. Pour l'AHT, le cas le moins contraignant est le cas $T_{f2} ; T_{r1}$ car $(T_{r1} - T_{f2}) < (T_{V_{AHT}} - T_{f2})$.

Donc la meilleure température de fonctionnement réduisant le chargement thermique est une température intermédiaire entre $T_{V_{ABT}}$ et $T_{V_{AHT}}$ avec une température de réticulation des adhésifs ne dépassant pas $T_{V_{AHT}}$.

4. CONCLUSION

Le contexte technologique présenté dans ce chapitre est un des nombreux exemples d'applications industrielles qui requièrent des solutions d'assemblages polyvalentes. Evidement, la gamme de températures d'utilisation des assemblages est plus ou moins large selon les applications. Par exemple, la norme avionique stipule que les matériaux et assemblages doivent être validés entre -55 et $+125^{\circ}\text{C}$. Dans le domaine spatiale, les températures peuvent varier entre -100 et $+200^{\circ}\text{C}$. Le concept du JMA pourrait être étendu à ces applications à condition d'adapter son dimensionnement. Ce terme de dimensionnement englobe l'adaptation des dimensions aux contraintes mais surtout le choix des adhésifs qui est décisive.

En effet, pour que le JMA soit performant, il faut que sa Zone de Résistance Optimale, formée de la ZRO de l'AHT et de la ZRO de l'ABT, soit la plus étendue possible afin que les deux adhésifs participent au transfert des contraintes, entre les substrats, dans un intervalle de températures, autour de leur T_v , le plus grand possible. De plus, pour avoir une Température Libre de Contrainte la plus avantageuse par rapport au chargement thermique, il faut que la température de fonctionnement soit une température entre $T_{v_{AHT}}$ et $T_{v_{ABT}}$ et que la température de réticulation des adhésifs ne dépasse pas $T_{v_{AHT}}$.

Ces objectifs de fonctionnement sont conditionnés par les propriétés des adhésifs. Pour mettre en œuvre un JMA nous avons deux choix : choisir deux adhésifs commerciaux ou formuler nos propres adhésifs. Nous avons choisi la seconde option pour plusieurs raisons ; les produits commerciaux ont souvent une composition complexe et secrète. Lorsqu'une étude en vieillissement est réalisée, il est plus aisé d'identifier, justifier et expliquer des changements de propriétés physico-chimiques et mécaniques si les composants des adhésifs sont connus. De plus maîtriser la composition permet d'évaluer l'influence.

Chapitre I : Références bibliographiques.

REFERENCES

- Adams 1992 R.D. Adams, "The effect of temperature on the strength of adhesive joints", *Int. J. Adhes Adhes.*, 12, 3, 185-190, 1992
- Adams 1996 R.D. Adams, "Strength of joints involving composites", *Int. J. Adhes Adhes.*, 59, 171-182, 1996
- Bentadjine 2000 S. Bentadjine, "Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases époxy-diamine/Métal". Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I, 2000.
- Coppendale 1977 J. Coppendale, "The stress and failure analysis of structural adhesive joints". Ph.D. Dissertation. University of Bristol, 1977.
- Da Silva 2003 L.F.M. da Silva, "Adhesive joints for low and high temperature". Ph.D. Dissertation. University of Bristol, 2003.
- Fitton 2005 M.D.Fitton, J.G.Broughton, "Variable modulus adhesives: an approach to optimised joint performance". *Int J Adhes Adhes.*, 25, 4, 329-336, 2005.
- Gillham 1974 J.K.Gillham, J.A.Benci, "Isothermal transitions of a thermosetting system". *J.Polym.Sci.*, 46, 279-284, 1974.
- Grest-Cohen G.S. Grest et M.H. Cohen, "Correlation between low-temperature tunnelling density of states in glasses and the glass transition temperature", *Adv. Chem. Physi.*, 48, 455, 1981.
- Hart-Smith 1974 L.J. Hart-Smith, "Adhesive bonded double lap joints". NASA CR-11 2235
- Jeandrau 1991 J.P. Jeandrau, "Analysis and design data for adhesively bonded joints". *Int. J. Adhes Adhes.* 11, 2, 71-79, 1991.
- Mallick 1989 V. Mallick, "Stress analysis of metal/CFRP adhesive joints subjected to the effects of thermal stresses", Ph.D. Dissertation, University of Bristol, 1989.
- Patrick 1976 R.L. Patrick, "Treatise on adhesion and adhesives - Structural adhesives with emphasis on Aerospace applications", Vol.4. New York : *Marcel Dekker*, Inc, 1976.
- Pires 2003 I. Pires, "Performance of bi-adhesive bonded aluminium lap joints". *Int J Adhes Adhes.*, 23, 3, 215-223, 2003.
- Semerdjiev 1970 S. Semerdjiev, "Metal to metal adhesive bonding". *UK: business book limited*, 1970.
- Srivinas 1975 S. Srivinas, "Analysis of bonded joints". NASA TN D-7855, 1975
- Volkersen 1936 O. Volkersen, "Rivet strength distribution in tensile-stressed rivet joints with constant cross-section". *Luftfahrorschung* ; 15:41-7, 1938.
- Yu 1999 H. Yu, "Experimental determination of shrinkage, modulus and residual stresses in adhesive during the cure process". Ph.D. Dissertation. University of Bristol, 1999.

CHAPITRE II : Formulation d'adhésifs hybrides à flexibilité modulée.

1. INTRODUCTION	34
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES RESINES EPOXYDES FLEXIBILISEES - TYPES ET PROPRIETES	34
2.1. LES FACTEURS INFLUENÇANT LES PROPRIETES DES SYSTEMES EPOXYDES MODIFIES	34
2.1.1. <i>Les facteurs agissant sur la ductilité de la matrice</i>	35
2.1.2. <i>Les facteurs agissant sur la microstructure des additifs</i>	35
2.2. LES ADDITIFS REACTIFS	35
2.2.1. <i>Les caoutchoucs réactifs à bas poids moléculaire</i>	35
2.2.2. <i>Les diluants réactifs</i>	36
2.2.3. <i>Les additifs polyorganiques siloxanes</i>	37
2.3. LES ADDITIFS NON REACTIFS : LES CHARGES THERMOPLASTIQUES ET LES PARTICULES INORGANIQUES	
38	
~Bilan~	40
3. LA FORMULATION	41
3.1. LE PREPOLYMERE EPOXYDE	41
3.2. AGENTS DE RETICULATION	42
3.3. RETICULATION	43
4. LES PARAMETRES ET FACTEURS DE MISE EN ŒUVRE	44
4.1. THERMODYNAMIQUE DES MELANGES	44
4.2. PHYSICO-CHIMIE DES MELANGES	45
4.2.1. <i>Mûrissement d'Ostwald</i>	46
4.2.2. <i>Floculation</i>	46
4.2.3. <i>Coalescence</i>	46
4.2.4. <i>Facteurs d'instabilité</i>	46
4.3. STRATEGIE DE FORMULATION	47
4.3.1. <i>Procédure de préparation</i>	47
4.3.2. <i>Scénario de réticulation</i>	51
5. CONCLUSION	51
REFERENCES	52

1. INTRODUCTION

Réunir flexibilité et haute résistance mécanique au sein d'un assemblage multi-matériaux tel que les modules de puissance requièrent l'utilisation de JMA. Cet assemblage devra supporter des contraintes inhérentes au fonctionnement en service des moteurs. Les fonctions que devra assurer le joint collé sont principalement : une bonne thermostabilité pour résister aux hautes températures, une isolation électrique compte tenu des tensions d'utilisation et une flexibilité afin de compenser les dilatations différentielles entre les substrats.

L'assemblage par collage que nous proposons est à base de résine époxyde, adhésif connu et utilisé dans le milieu industriel depuis des décennies. Cette famille d'adhésifs possède bon nombre d'avantages pour notre application ; leur utilisation en atelier est aisée car aucun produit de réaction n'est dégagé ni aucune odeur. De plus, ils se caractérisent par une bonne résistance au cisaillement, une bonne tenue aux agents chimiques, un faible retrait après polymérisation ainsi qu'une bonne adhésion sur une grande variété de substrats. Ces propriétés peuvent varier d'un adhésif époxyde à un autre selon les charges, les additifs, les adjuvants et l'état de conditionnement, liquide ou pâteux.

L'inconvénient majeur de ce type d'adhésif est sa rigidité et son inadaptation aux systèmes collés multi-matériaux, aux différences de dilatations des substrats et aux vibrations. Cette préoccupation grandissante a fait du thème de la flexibilisation des adhésifs à base époxyde un thème rémanent dans la recherche mondiale.

L'ajout d'additifs pour modifier des résines époxydes, afin d'améliorer leur résistance à la rupture ainsi que leur ténacité, est une technique de plus en plus utilisée. Généralement, ces additifs appartiennent à deux familles, les additifs réactifs avec la matrice époxyde et les non réactifs. La première famille contient principalement quatre types d'additifs : les caoutchoucs réactifs à bas poids moléculaire, les thermoplastiques fonctionnalisés, les diluants réactifs et les additifs siloxanes. Ces additifs améliorent la ténacité des époxydes par abaissement de la densité de réticulation ou par insertion de phase flexible. La seconde famille contient des charges organiques et inorganiques. Ces dernières créent des obstacles à la propagation des fissures au sein du polymère et améliorent la ténacité.

Dans ce qui suit, nous examinerons les avantages et les inconvénients de chaque additif avec une attention particulière pour les oligomères siloxanes inclus dans la formulation des adhésifs utilisés pour la conception du JMA. Les facteurs influençant les propriétés thermomécaniques des Résines Epoxy Flexibilisées dépendent de plusieurs paramètres tels que la densité des nœuds de réticulation, la compatibilité entre la matrice époxyde et l'additif utilisé ainsi que la morphologie des particules ou des phases dispersées.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES RESINES EPOXYDES FLEXIBILISEES-TYPES ET PROPRIETES

Flexibiliser un adhésif époxyde permet :

- ⇒ D'améliorer sa ductilité par augmentation de son seuil de plasticité et ainsi sa résistance à la fissuration
- ⇒ D'améliorer sa ténacité pour augmenter sa résistance à la fissuration et à l'impact.

Cependant, des conditions sont requises pour flexibiliser un réseau polymère.

2.1. Les facteurs influençant les propriétés des systèmes époxydes modifiés

En général deux critères sont requis pour que la flexibilisation d'un réseau polymère soit effective d'après Egan et Weber [Egan et Weber 2000]. La matrice doit avoir une ductilité

propre pouvant être modulée par la densité en nœuds de réticulation, par la taille et la fonctionnalité du durcisseur, ainsi que par les effets des agents flexibilisants (phases, particules...). De plus, la phase additionnée doit être « soluble » dans la matrice et doit précipiter avant la gélification du réseau. A titre d'exemple, la solubilité est limitée lorsqu'il s'agit de mélanges résines époxyde-silicone.

2.1.1. Les facteurs agissant sur la ductilité de la matrice

Afin de caractériser la structure d'un réseau polymère au travers de son volume libre, certaines approches indirectes sont utilisées telles que la mesure de la T_v [Chomppf 1971], la caractérisation par absorption de liquide [Enns et al 1983], ou la mesure de la densité en nœuds de réticulation à travers des essais mécaniques. Parmi ces approches, la plus utilisée est la mesure de la densité de réticulation.

En général, les résines époxydes ayant une haute densité en nœuds de réticulation, et donc a fortiori une haute T_v , sont plus difficilement « flexibilisables » que leurs homologues au réseau moins dense.

Takao ainsi que Fan ont étudié l'effet de la densité de réticulation sur les propriétés des réseaux époxydes modifiés par différents additifs flexibilisants. Leurs résultats montrent que moins le réseau est dense, plus il sera possible de le flexibiliser au détriment, cependant, de sa température de transition vitreuse T_v ainsi que sa représentation rhéologique, la T_α [Takao 1992 et 1993, Fan 1996].

Les caractéristiques du durcisseur peuvent agir sur la ductilité de l'adhésif final. Le trio poids moléculaire/fonctionnalité/réactivité du durcisseur donne une première indication de la structure du réseau obtenue avec une résine époxyde. Par exemple, un durcisseur ayant un poids moléculaire bas, une haute fonctionnalité et une forte cinétique de réaction, donnera un réseau hautement réticulé à haut module et haute T_v [Manziona et Gillham 1981, Yamanaka et Inoue 1989, Min 1993].

2.1.2. Les facteurs agissant sur la microstructure des additifs

La microstructure de l'adhésif modifié est influencée par la concentration des phases réactives ajoutées [Sultan 1971, Verchere 1991], le poids moléculaire de ces espèces [Hedrick 1985], le paramètre de solubilité et le type du flexibilisant [Gillham 1988]. La question de la solubilité sera abordée en détail dans la partie concernant la formulation.

Dans le cas particulier des additifs particuliers, les paramètres comme la fraction volumique, la taille, la forme, le module et la résistance des particules, l'adhésion résine-particule et la distribution de cette phase au sein de l'adhésif massique sont des paramètres prépondérants. Leur action synergique peut améliorer la résistance à la contrainte de la résine époxyde modifiée.

Différents types d'additifs ont été étudiés dans cette perspective, chacun de ces additifs agit sur un ou plusieurs facteurs modifiant les propriétés de l'adhésif époxyde. Ces additifs sont soit réactifs et formeront des liens physico-chimiques avec la matrice, soit non réactifs et formeront des liaisons seulement physiques avec la matrice.

2.2. Les additifs réactifs

2.2.1. Les caoutchoucs réactifs à bas poids moléculaire

A partir des années 1970, McGarry s'est intéressé à l'incorporation de certains caoutchoucs visqueux dans des polymères thermoplastiques [McGarry 1970]. Ses études montrent que cet ajout améliore significativement la résistance à la fracture. Ces phases caoutchoutiques sont à base de copolymère Acrylonitrile-co-Butadiène pouvant avoir différentes terminaisons dont le Carboxyle (CTBN), l'Amine (ATBN) ou l'Epoxyde (ETBN).

L'addition de caoutchouc augmente la résistance à la fracture car la fissure s'initie et se propage moins vite dans un matériau ductile comparativement à un matériau fragile. En contre partie, les propriétés mécaniques (modules et T_v) baissent. Verchere trouve par exemple que la résistance à la fracture (K_{IC}) et l'énergie de fracture (G_{IC}) augmentent avec l'augmentation de la fraction volumique de la phase caoutchoutique ajoutée. En contre partie, la T_v baisse rapidement et linéairement, suivant une loi de mélange, dès l'ajout des premières fractions volumiques de phase caoutchoutique dans la formulation [Verchere 1990-1991].

Hwang arrive aux mêmes conclusions en mélangeant à la matrice époxy de l'ATBN et de l'ETBN. Dans une formulation de thermodurcissable contenant du CTBN, il met en évidence le manque de stabilité contre l'oxydation et il l'attribue à la grande proportion de liaisons insaturées qui composent la chaîne CTBN [Hwang 1989]. L'insaturation induite par un vide atomique rend le composé vulnérable dans le sens où il se prête facilement aux ajouts d'atomes, particulièrement les atomes d'oxygène. Cette faiblesse provoque à terme une dégradation des propriétés physiques et chimiques spécialement à haute température (thermo-oxydation) [Kirshenbaum 1984]. Elle se traduit par une baisse préjudiciable de la résistance mécanique et de la T_v [McGarry 1970, Pearson 1986-1989, Iijima 1991].

Les liaisons insaturées du CTBN étant mises en cause dans le mécanisme de dégradation des propriétés en présence de l'oxydation, d'autres recherches se sont attachées à utiliser des caoutchoucs liquides réactifs à base d'oligomère acrylique aux liaisons saturées. Ces derniers montrent une bonne résistance à l'oxydation et une amélioration notable de la ductilité. En contre partie, la baisse des modules et de la T_v ne privilégie pas l'utilisation de ces oligomères vinyliques par rapport aux oligomères à base d'Acrylonitrile-co-Butadiène [Bell et Ochi 1983-1984, Kirshenbaum et Bell 1985, Schöder 1998].

L'incorporation de phase caoutchoutique à bas poids moléculaire dans une matrice époxyde est une pratique courante pour flexibiliser un thermodurcissable. Cette technique induit une flexibilisation du réseau et une augmentation de sa ductilité par l'incorporation de nodules souples pour flexibiliser le réseau. La mauvaise résistance à l'oxydation des adhésifs contenant du butadiène et du styrène est un obstacle à l'utilisation de ce type de flexibilisation pour un adhésif utilisé au sein d'un JMA puisque le concept a été créé pour fonctionner, entre autres, à hautes températures.

2.2.2. Les diluants réactifs

Comme les caoutchoucs liquides, des diluants réactifs sont utilisés pour flexibiliser les résines époxydes. Ces additifs peuvent être de natures variées. Urbaczewski a utilisé du diglycidyl éther 1,4-butanediol pour flexibiliser un système époxyde/amine. Alvey et Ishida ainsi que Smith ont étudié la réaction de résines époxydes avec du bisphénol-A (diphénylpropane) et certifient que la résistance à la rupture s'est notablement améliorée [Urbaczewski 1990, Alvey 1969, Ishida 1992, Smith 1992].

L'acuité du phénomène de flexibilisation dépend, pour ces additifs, de la réactivité des terminaisons et de la longueur des chaînes moléculaires.

L'utilisation de chaînes aliphatiques de diols permet une modification importante des propriétés d'une résine époxyde car la flexibilité est ajustable en fonction de la longueur et de la concentration du mélange en chaînes diols. Néanmoins, la T_v des réseaux baissent drastiquement avec l'augmentation du nombre de carbone des chaînes diols [Scherzer 1994].

Des structures plus complexes que des chaînes diols sont utilisées dans la littérature. Des résines époxydes modifiées sont préparées par réaction entre des cycles oxiranes et des oligomères comme les polythiols (R-S-H), polyols et des polyuréthanes (PU). Le PU met à contribution sa flexibilité et sa bonne résistance à l'impact et à l'abrasion dans ces mélanges dont la résistance thermique et la ductilité sont augmentées [Miska 1978, Ohtsuka 1993].

Hsia a utilisé du glycidol ($C_3H_6O_2$ Époxy-2,3 propanol-1) pour convertir les terminaisons isocyanates ($-N=C=O$) du PU en terminaisons glycidyl. La résine époxyde modifiée par ce PU présente une résistance à l'impact, une énergie de fracture et des propriétés d'adhésion supérieures à la résine pure [Hsia 1994].

Les diluants réactifs utilisent le même mécanisme de flexibilisation que les additifs caoutchoutiques pour réduire la fragilité des adhésifs époxydes. Ce mécanisme consiste à augmenter le volume libre du réseau par l'incorporation de chaînes souples et/ou longues.

2.2.3. Les additifs polyorganiques siloxanes

Récemment incorporés dans des matrices époxydes afin d'augmenter leur résistance à la contrainte, les flexibilisants liquides polysiloxanes suscitent un intérêt grandissant. Ces chaînes semi-organiques siloxanes font partie des matériaux élastomères et possèdent des caractéristiques bien particulières telles qu'une transition vitreuse basse ($-123^{\circ}C$) et de très bonnes propriétés d'isolation électrique (autour de $30kV/mm$), ce qui justifie leur utilisation comme encapsulants dans les circuits électriques de haute puissance. De plus, ils développent peu de contraintes internes durant leur cycle de fabrication, une grande flexibilité, une bonne durabilité au vieillissement chaud-humide ainsi qu'une bonne résistance thermique et une bonne stabilité à l'oxydation [Warrick 1979]. Leur basse énergie de surface et leur structure non polaires font que les chaînes polysiloxanes, ajoutées à une matrice époxyde, sont non miscibles et migrent à l'interface polymère/air. Elles donnent alors naissance à une surface hydrophobe qui influence fortement le comportement en frottement ainsi que la résistance à l'humidité [Tsung 1996, Yorkgitis et al 1984]. C'est pourquoi les additifs siloxanes ne sont jamais utilisés comme seul additif, mais combinés à un tensioactif qui joue le rôle de stabilisateur pour les gouttelettes dispersées dans la matrice. Une seconde option consiste à fonctionnaliser ces additifs par des terminaisons réactives de type amine, hydroxyle ou époxyde. Tous les additifs à base de silicone, qu'ils soient fonctionnalisés ou modifiés sont qualifiés d'*hybrides*.

Yorkgitis a fait des mélanges à base de méthylTriFluoroPropyle(TFP)-siloxane et de diphényle-siloxane avec une base époxyde de bisphénol-A. Il suppose que la compatibilité entre les flexibilisants et la matrice est accrue lorsque le nombre des terminaisons réactives est augmenté. Ainsi le réseau est densifié en nœuds d'accroche entre les deux phases, ce qui améliore la miscibilité et donc la répartition des additifs dans la matrice. Les résultats expérimentaux vont dans le sens d'une miscibilité partielle. De plus un mélange contenant 40% de TFP ou 20% de diphényle permet une augmentation de la résistance à la fracture. Pour les deux types de flexibilisants cités, le module en flexion ainsi que les T_v diminuent avec l'augmentation du pourcentage de la phase flexibilisante. De plus la miscibilité est partielle entre l'additif siloxane et la matrice époxyde [Yorkgitis 1984].

Les recherches de Kasemura montrent que le PDMS terminé amine (APTPDMS) est un bon moyen de modifier la surface des résines époxydes. En effet, si l'on greffe du PDMS à la surface d'un polymère, on augmentera sa répulsion par rapport à l'eau. Ces composés Polysiloxanes peuvent aussi servir « d'agent de relaxation » au sein des adhésifs sensibles à la pression [Kasemura 1993].

Tsung-Han Ho (1994, 1996, 2000) a étudié la diminution des contraintes internes dans les polymères thermodurcissables. Il propose la synthèse de particules siloxanes terminées oxirane, en mélangeant une résine époxyde Novolac et du PDMS dans du toluène. Ces particules, additionnées dans un système résine époxyde/durcisseur, participent à la création du réseau par la réticulation de leurs terminaisons oxiranes avec le durcisseur du réseau. Tsung montre que la flexibilisation, par une phase PDMS hybride ou vinyle du réseau thermodurcissable, conduit à une diminution des contraintes internes. Il note une diminution

du module en flexion ainsi que la T_v et une augmentation du coefficient d'expansion thermique (CTE) [Tsung-Han 1996].

Il explique aussi qu'une phase dispersée stable de polyuréthane thermoplastique siloxane (TPU) dans une matrice époxyde donne lieu à une réaction entre les cycles oxiranes et les groupements isocyanates ; il se forme alors de l'oxazolidone. Cette structure réduit effectivement les contraintes internes de la résine réticulée en abaissant le module de flexion, alors que la T_v augmente. Ce résultat, a priori étonnant, vient du fait que l'oxazolidone formé est une chaîne longue mais rigide contenant de nombreux cycles aromatiques et des insaturations. L'encombrement stérique réduit considérablement le volume libre et augmente, de ce fait, la T_v .

Emel et Iskender ont étudié la modification d'une matrice époxyde par du PDMS hybride réactif terminé hydroxyl. Ils concluent que la cinétique de réticulation est négligeable devant une dynamique de démixtion non maîtrisée (réactivité faible) pour des caractérisations en polymères massiques, même pour des PDMS de masse moléculaire faible (500 g/mol). La réactivité des terminaisons amines étant meilleure que celle des terminaisons hydroxyles, ils ont donc utilisés du 1,3-bis-(aminopropyl)tétraméthyle-disiloxane (DSX) comme agent de réticulation dans un réseau époxy. Les améliorations de la résistance à la traction sont notables ainsi que la résistance à l'impact, mais cela au prix d'une chute de la T_v suivant une loi de mélange [Emel et Iskender 1998].

L'utilisation de chaînes silicone modifiées pour réduire la fragilisation des matrices époxydes émane de la volonté, non seulement de flexibiliser les adhésifs fragiles, mais aussi d'augmenter les propriétés de durabilité contre les attaques thermochimiques. L'utilisation de chaînes silicones fonctionnalisés est intéressante pour une utilisation au sein d'un JMA car la résistance à l'oxydation est améliorée ainsi que la résistance thermique et la flexibilisation est variable selon le taux de phase ajoutée.

2.3. Les additifs non réactifs : Les charges thermoplastiques et les particules inorganiques

Face au besoin industriel grandissant de combiner une plus grande stabilité thermique (haute T_v) à une bonne résistance à la rupture, des techniques utilisant des thermoplastiques ont vu le jour. Les thermoplastiques sont tenaces, ductiles, stables thermiquement et chimiquement et peuvent avoir une T_v haute. Les particules inorganiques sont rigides, thermostables et résistants aux attaques chimiques. De plus, haute T_v et ductilité ne sont pas deux propriétés incompatibles pour un thermoplastique contrairement à un thermodurcissable. Devant autant de qualités, l'idée d'utiliser ces matériaux sous forme de charges combinées aux réseaux époxydes traditionnels est apparue.

Dans le cas des particules inorganiques, tel que Al_2O_3 ou AlN, le but est de prolonger, par déviation, le chemin de la fissure qui naîtrait au sein du matériau ou de freiner sa progression. Il est important de signaler qu'il ne s'agit aucunement de flexibiliser la matrice. Dans la littérature, des particules telle que des billes de verre [Spanoudakis et Young 1984, Amdouni 1992], de la cendre de charbon [Srivastava et Shembekar 1990], de l'alumine trihydratées [Moloney 1983] et la silice [Nakamura 1991, 1992] sont couramment utilisées. Plusieurs études démontrent que l'énergie de rupture des résines époxydes chargées atteint des maxima supérieurs aux valeurs d'une résine pure (Young et Beaumont 1977, Moloney et al 1983, Spanoudakis et Young 1984, Srivastava et Shembekar 1990 ainsi que Amdouni et al 1992).

Pearson propose un mécanisme d'augmentation de la ténacité par déviation des fissures. La propagation d'une fissure met en jeu des modes de rupture du type I et II, or les matériaux sont généralement plus résistants au mode II qu'au mode I. La fissure qui s'amorce en mode I est

déviée ce qui diminue le mode d'ouverture I et augmente le mode II, de ce fait les matériaux qui contiennent des additifs montrent une ténacité supérieure à ceux, de la même nature, sans additifs. Pearson ajoute qu'un espacement aléatoire des particules donne de meilleurs résultats de résistance à la rupture qu'un espacement régulier [Pearson 1993].

Les charges thermoplastiques augmentent la ténacité du réseau mais la progression d'une fissure est différente dans ce cas. Les particules sont souples, donc la fissure peut traverser une particule ou la contourner en empruntant l'interface particule-matrice. Les différents mécanismes de flexibilisation sont complexes et controversés. Ils ne seront donc pas détaillés dans ce chapitre [Garg and Mai 1988, Huang 1993, Pearson 1993].

Même si beaucoup de thermoplastiques étaient présentés dans le cadre de ces recherches, peu d'entre eux ont eu l'effet escompté. Par exemple Raghava ainsi que Bucknall et Partridge, en mélangeant du Poly(ether sulfone) (PES) à une base époxyde, ont montré une diminution de la résistance à la fracture. Ils attribuent ce phénomène à la faible adhésion entre la matrice et la phase dispersée. Des recherches postérieures ont conclu qu'il est important d'augmenter la compatibilité et l'adhésion entre la matrice et la phase dispersée. Différentes techniques tentent de créer une cohésion entre les particules et la matrice par une pré-activation des particules avant mélange ou des méthodes de fonctionnalisation de la surface de ces particules [Raghava 1983, Bucknall et Partridge 1983].

Plus récemment, des particules préformées pleines ou creuses multicouches en thermoplastique, représentées en Figure 15, sont ajoutées aux résines époxydes [Riew 1996, Libor Matejka 1998, Ochi 1999]. Ces particules sont obtenues par polymérisation en émulsion successive.

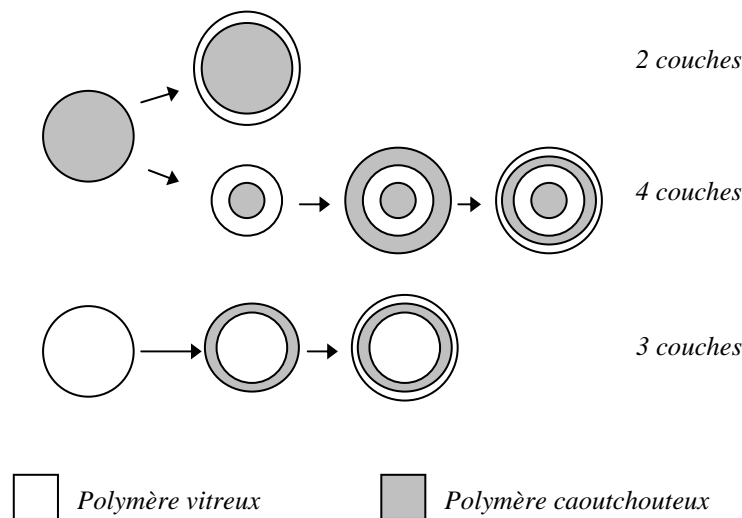


Figure 15. Billes multicouches à disperser dans une matrice rigide.

L'utilisation de ses particules multiplie par 2.6 la résistance à la rupture du polymère modifié et n'altère que faiblement les propriétés thermomécaniques.

Cette technique est très attrayante mais la multiplication des interfaces et des produits peut induire des interactions difficiles à maîtriser. Le résultat des phénomènes physico-chimiques multi-échelles va dans le sens de l'amélioration des propriétés à la rupture ; Cependant les causes et les conséquences restent controversées, particulièrement dans le cas des particules multicouches.

Réduire la fragilité de la matrice en la flexibilisant permet d'intervenir sur la cause de la fragilité, c'est-à-dire la création de fissures. Par contre l'utilisation de particules inorganiques, qui sont plus dures que la matrice, traite uniquement la conséquence de la

fragilité, c'est-à-dire la propagation des fissures. L'intégrité du matériau n'est donc pas assurée. Cette technique de réduction de la fragilité ne sera pas utilisée pour la formulation d'adhésifs liés à la conception d'un JMA.

~Bilan~

Les recherches visant à résoudre ou à atténuer la fragilité des adhésifs à base de résines époxydes sont nombreuses. Chaque auteur préconise des adjuvants, des conditions de mise en œuvre et des proportions qui ne sont applicables que pour certains produits. Selon le cahier des charges imposé, force est de constater que le formateur se retrouve seul devant ses choix, les études précédentes n'étant que partiellement transposables et adaptées à sa problématique. L'avantage de cette recherche bibliographique est de tirer des points de vue différents et complémentaires.

Diminuer la fragilité des adhésifs époxydes peut se faire par la flexibilisation de la matrice, l'introduction des charges flexibles qui amortissent la fracture, l'introduction des charges rigides qui dévient la fissuration, la fonctionnalisation des charges pour augmenter leur adhérence avec la matrice et ainsi éviter le déchaussement, la réduction de la taille des charges pour multiplier et allonger les trajectoires potentielles de la fissuration, etc.

Parmi cette multitude de possibilités, nous avons choisi de flexibiliser la matrice époxyde par l'addition d'un durcisseur Polysiloxane en proportion variable.

3. LA FORMULATION

Trois composants sont utilisés dans la réalisation de notre adhésif hybride ; une résine époxyde, un premier durcisseur organique aromatique aminé et un second durcisseur Polysiloxane fonctionnalisé amine en bout de chaîne.

3.1. Le Prépolymère époxyde

Une résine époxyde est un oligomère caractérisé par la présence d'au moins deux cycles oxiranes en bout de chaîne (Figure 16).

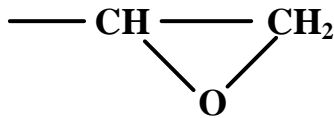


Figure 16. Groupement oxirane.

Ce dernier est formé de deux atomes de carbone liés à un même atome d'oxygène. Selon le nombre de ses fonctions réactives, le prépolymère est bi, tri ou tétra-fonctionnel, modulant alors la densité en nœuds de réticulation qu'aura le polymère final. Le plus connu de ces résines est la DGEBA ou DiGlycidylEther du Bisphénol A. Elle est issue de la condensation entre le bisphénol A et l'épichlorhydrine.

Pour qu'une résine époxy présente une bonne résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse, il faut que son équivalent époxy soit inférieur à 200 [Van de Voorde 1970]. Cette condition doit être en plus couplée à un fort taux d'aromaticité. Le Tableau 2 compare certaines caractéristiques des résines DGEBA, TGAP (Triglycidyl para-aminophénol) et TGDDM (TetraGlycidyl Diamino DiphenylMéthane). Les structures sont représentées en Figure 17.

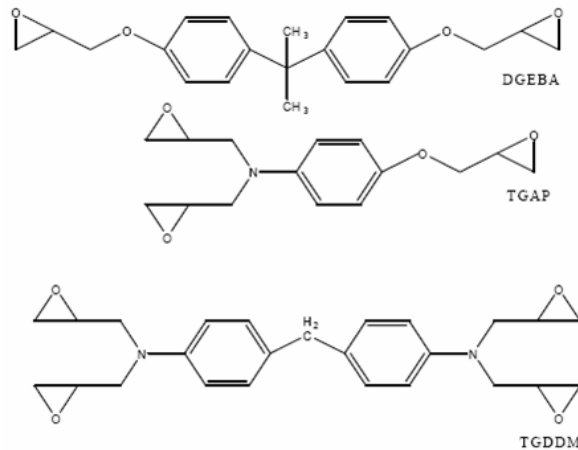


Figure 17. Monomères époxy courants.

Résine	Masse molaire	Fonctionnalité	Equivalent époxy (g/éq)	Taux d'aromaticité pour 100g	Taux d'aliphatique pour 100g
DGEBA	348	2	170	44,7	55,3
TGAP	277	3	100	27,4	71,6
TGDDM	422	4	120	36	74

Tableau 2. Caractéristiques de monomères époxy.

L'équivalent époxy de ces trois résines est inférieur à 200g/éq. Les résines crésol Novolac ayant des équivalents époxy entre 200 et 250 ont été écartées de la sélection en amont.

Ce tableau montre que les résines à base de DGEBA et TGDDM offrent de meilleurs taux d'aromaticité par rapport aux résines à base de TGAP.

Cependant, les réseaux formulés à partir de TGDDM, sont connus pour absorber d'importantes quantités d'eau (jusqu'à 10% en masse) en atmosphère humide, ce qui influe énormément sur leur température de transition vitreuse. La chute estimée de T_v est de 10°C par pourcent d'eau absorbée [Netravali 1984].

Notre choix s'est donc arrêté sur une résine de type DGEBA : la DER332. Ses caractéristiques principales sont regroupées dans le Tableau 3.

3.2. Agents de réticulation

La polymérisation des résines époxydes s'effectue par ouverture du cycle oxirane sous l'effet d'un agent de réticulation qui peut être de nature amine ou anhydride.

Les durcisseurs anhydrides donnent des polymères plus sensibles aux radiations et à l'hydrolyse, moins performants mécaniquement à haute température que les polymères époxyde-amine. Pour ces raisons, nous avons orienté notre choix de durcisseur pour réaliser le réseau rigide vers une amine aromatique. Les durcisseurs aminés fréquemment rencontrés dans la littérature possèdent en majorité des inconvénients vérifiés. Ainsi le Diamino-Diphényl Méthane (DDM) est toxique et est appelé à être retiré du marché, le Diamino-Diphényl Sulphone (DDS) montre une faiblesse à la thermo-oxydation au niveau de son motif central SO_2 avec une double insaturation, le DicyanDiAmine (DDA) est riche en liaisons insaturées très réactives ce qui comporte une risque d'oxydation rapide.

Nous avons donc choisi le DETDA (Diéthyl Toluène DiAmine) qui est une amine aromatique liquide saturée. Le choix de ce durcisseur émane d'une volonté de formuler un réseau rigide, car le but est de le flexibiliser à des taux variables au moyen du second durcisseur. La structure chimique du DETDA est présentée dans le Tableau 3.

Le second durcisseur est l'APTPDMS (AminoPropylTerminated Poly (DimethylSiloxane)). Il est composé d'une chaîne silicone de motif Si-O-Si terminé par une amine primaire à chaque extrémité de la chaîne (Tableau 3). Nous avons choisi la version de ce durcisseur qui a le plus bas poids moléculaire, car un motif trop long engendrera une flexibilisation trop importante à des taux très faibles qui seront donc difficiles à maîtriser.

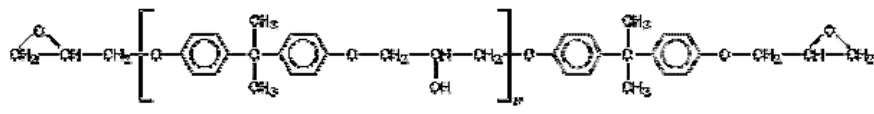
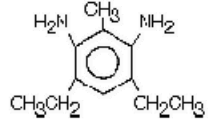
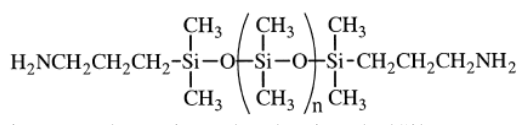
Réactifs	Structure chimique														
DER332	 <p>DGEBA</p> <table border="1"> <tr> <td>Poids moléculaire</td> <td>348 g/mol</td> </tr> <tr> <td>Fonctionnalité</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>Etat</td> <td>Cristallin</td> </tr> <tr> <td>Tf</td> <td>50°C</td> </tr> <tr> <td>\bar{n}</td> <td>0.03</td> </tr> <tr> <td>Densité</td> <td>1,16</td> </tr> <tr> <td>Fournisseur</td> <td>Dow Chemicals</td> </tr> </table>	Poids moléculaire	348 g/mol	Fonctionnalité	2	Etat	Cristallin	Tf	50°C	\bar{n}	0.03	Densité	1,16	Fournisseur	Dow Chemicals
Poids moléculaire	348 g/mol														
Fonctionnalité	2														
Etat	Cristallin														
Tf	50°C														
\bar{n}	0.03														
Densité	1,16														
Fournisseur	Dow Chemicals														
DETDA (durcisseurR)	 <p>DiEthyleToluèneDiamine</p> <table border="1"> <tr> <td>Poids moléculaire</td> <td>178 g/mol</td> </tr> <tr> <td>Fonctionnalité</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Densité</td> <td>1,022</td> </tr> <tr> <td>Etat</td> <td>Liquide (viscosité = 155 centistokes à 25°C)</td> </tr> <tr> <td>Fournisseur</td> <td>Lonza</td> </tr> </table>	Poids moléculaire	178 g/mol	Fonctionnalité	4	Densité	1,022	Etat	Liquide (viscosité = 155 centistokes à 25°C)	Fournisseur	Lonza				
Poids moléculaire	178 g/mol														
Fonctionnalité	4														
Densité	1,022														
Etat	Liquide (viscosité = 155 centistokes à 25°C)														
Fournisseur	Lonza														
APTPDMS (durcisseurF)	 <p>AminoPropylTerminated PolyDimethylSiloxane</p> <table border="1"> <tr> <td>Poids moléculaire</td> <td>900 g/mol</td> </tr> <tr> <td>Fonctionnalité</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Densité</td> <td>0,98</td> </tr> <tr> <td>Etat</td> <td>Liquide (viscosité =10-15 centistokes à 25°C)</td> </tr> <tr> <td>Fournisseur</td> <td>ABCR</td> </tr> </table>	Poids moléculaire	900 g/mol	Fonctionnalité	4	Densité	0,98	Etat	Liquide (viscosité =10-15 centistokes à 25°C)	Fournisseur	ABCR				
Poids moléculaire	900 g/mol														
Fonctionnalité	4														
Densité	0,98														
Etat	Liquide (viscosité =10-15 centistokes à 25°C)														
Fournisseur	ABCR														

Tableau 3. Caractéristiques des réactifs.

3.3. Réticulation

L'agent de réticulation aminé, s'additionne au prépolymère époxyde pour former un réseau tridimensionnel therm durcissable selon la réaction schématisée en Figure 18.

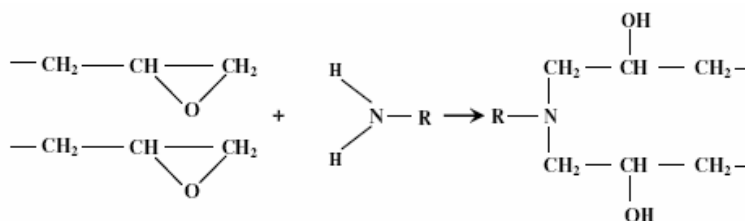


Figure 18. Réaction de pontage entre deux terminaisons oxiranes et une amine primaire.

Différentes études résumées par Wright [Wright 1989] concluent que la réaction principale est l'attaque d'un groupement amine primaire sur le cycle oxirane tant que la température de transition vitreuse du réseau formé reste inférieure à celle de la réticulation. Passé ce stade, la mobilité est très réduite et la réaction hydroxyle/époxy devient majoritaire. Les réactions époxy/époxy et amine secondaire/époxy sont quasiment inexistantes.

Ces considérations sont valables quelque soit le type de durcisseur aminé. Pourtant, chaque type donnera un réseau différent suivant plusieurs paramètres importants à rappeler :

- Influence de la nature chimique et de la stœchiométrie des composants : la T_v d'un système époxy/durcisseur est fortement influencée par la nature chimique des deux constituants [Halary 1989].
- Effet de la réticulation : l'augmentation du degré de réticulation provoque une augmentation de la T_v par une baisse de la mobilité moléculaire au sein du réseau.
- Effets de la géométrie des constituants : l'introduction d'un groupement chimique flexible, comme des chaînes sans insaturations ou de longues chaînes aliphatiques, a pour conséquence d'augmenter la mobilité moléculaire du réseau et donc de réduire la T_v . Au contraire, des chaînes contenant des cycles aromatiques ou des insaturations rigidifient le réseau et tendent à augmenter la T_v .
- Effets des liaisons secondaires : bien que minoritaires et de probabilité d'occurrence faible, la création de liaisons secondaires provoquent un arrangement des chaînes dans une conformation donnée, ce qui aboutit à une baisse de la mobilité moléculaire et donc à un accroissement de T_v .

L'adhésif que l'on formule est constitué de deux réseaux, le premier est le réseau rigide issu de la réticulation entre le durcisseur-R (DETDA) et la résine époxyde. Il sera nommé "réseau-R". Le second réseau est issu de la réticulation entre le durcisseur-F (APTPDMS) et la résine époxyde. Il sera nommé "réseau-F". Les proportions de fonction époxyde/fonction amine sont stœchiométriques.

4. LES PARAMETRES ET FACTEURS DE MISE EN ŒUVRE

Obtenir un mélange synergique entre des polymères aux propriétés physicochimiques différentes est difficile. En effet, les entités macromoléculaires de natures chimiques différentes ne sont pas miscibles entre elles. De plus, ces mélanges donnent, la plupart du temps, des produits instables, enclin à une démixtion prévisible par la thermodynamique des mélanges. L'importance de ce phénomène dépend des tailles relatives des chaînes polymères mises en présence, de leur répulsion mutuelle ainsi que, pour une part majeure, des conditions de mise en œuvre et de manière générale des lois de la thermodynamique des mélanges.

4.1. Thermodynamique des mélanges

L'adhésif hybride dont il est question est constitué de trois composants, deux de ces composants sont organiques et polaires et le troisième est semi-organique non polaire. La partie rigide de cet adhésif hybride est constituée du réseau-R. Il est issu d'une réaction entre la résine époxyde organique DGEBA, qui est relativement polaire et hydrophile, et le durcisseur-R qui est organique, polaire et hydrophile aussi.

La partie flexible de l'adhésif hybride est constituée du réseau-F. Il est issu du mélange entre l'excès de la résine époxyde organique, assez polaire avec le durcisseur-F qui est semi-organique et non polaire. Ce processus s'apparente à une émulsification dans la phase de pré-polymérisation car les deux composants du réseau-F sont de natures très différentes. Il est clair que c'est ce point qui constituera les difficultés de mise en œuvre.

La résine époxyde est un liquide associé où sont échangées à la fois des interactions de Lifshitz-Van der Waals et des interactions de type acide-base de Lewis. L'APTPDMS est un

liquide non associé où sont échangées seulement des interactions de Lifshitz-Van der Waals. C'est précisément l'absence d'interaction acide-base qui fait que ces deux phases ne sont pas miscibles. Cette affinité est quantifiable à travers des grandeurs thermodynamiques comme l'énergie libre de mélange.

L'énergie libre de mélange ΔH_m (ou énergie de Helmholtz) représente la part d'énergie d'un système que l'on peut utiliser pour un travail « utile ». C'est la grandeur thermodynamique qui régit le comportement de deux entités mélangées et le travail « utile » en question est le travail qui mène à la séparation de phase des entités mélangées. L'énergie libre est similaire à la fonction **enthalpie libre G** qui s'applique aux systèmes évoluant à température variable mais à pression constante (cas des réactions effectuées à l'air libre comme notre réaction de réticulation). Cette dernière s'exprime selon l'équation (3) en tenant compte de la variation d'entropie ΔS_m associée au degré de désordre d'un système macroscopique. L'équation (3) dépend aussi de la variation d'enthalpie ΔH_m qui permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu pendant la transformation isobare d'un système thermodynamique au cours de laquelle celui-ci reçoit ou fournit un travail mécanique. Enfin, l'enthalpie libre dépend aussi de la température absolue. Cette définition met en évidence la dépendance de ΔS_m en fonction de la température. ΔH_m décrit les interactions inter et intramoléculaires, alors que ΔS_m est proportionnelle au module mécanique et représente donc la rigidité du polymère en question. Les interactions intramoléculaires sont majoritaires au détriment des interactions intermoléculaires. Il en résulte que ΔH_m augmente avec les nombre de monomères puis se stabilise rapidement. En même temps ΔS_m augmente. Pour qu'un mélange soit stable, la première condition est que la variation de son enthalpie libre soit négative.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

Et (3)

$$\Delta S(\text{sys}) = \frac{Q_{(\text{rev})}}{T}$$

Le mélange de la résine époxyde avec le durcisseur-F seul donne une émulsion de stabilité précaire à une température inférieure à la température de polymérisation. Une réticulation optimum sous-entend une distribution stable des phases et des terminaisons réactives ce qui n'est pas chose aisée à accomplir car, en plus des phénomènes thermodynamiques, des phénomènes physico-chimiques entraînent la démixtion du mélange.

4.2. Physico-chimie des mélanges

Une émulsion est un système thermodynamiquement instable. Sa stabilisation n'est possible que par le ralentissement ou l'inhibition des mécanismes physiques qui conduisent à la séparation des phases mises en présence. Ces mécanismes ont pour origine divers facteurs tels que la tension interfaciale (γ), les pressions interfaciales, les forces électrostatiques, etc. Nous n'étudierons pas ici ces facteurs mais plutôt les mécanismes dont ils sont à l'origine. Plaçons-nous au moment précis où l'agitation mécanique du mélange hybride s'interrompt (à $T < T_{\text{réticulation}}$) et voyons les principales représentations physiques de l'instabilité.

4.2.1. Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un processus mettant en jeu la diffusion de molécules de la phase dispersée à travers la phase continue. Son origine provient de la solubilité non nulle de la première phase dans la seconde. Ce phénomène engendre un changement de granulométrie de la phase dispersée. Il a lieu lorsque les deux phases sont de viscosités différentes.

4.2.2. Flocculation

Il arrive que les gouttelettes formées lors de l'émulsification ne restent pas indépendantes les unes des autres, mais tendent à se regrouper en grappe. Ce phénomène a pour origine l'adhésivité des gouttelettes due à la compétition entre les forces de Van-Der-Waals, l'agitation thermique et le mouvement brownien. La flocculation est souvent précurseur d'une *sédimentation* (chute) ou d'un *crémage* (ascension) de la grappe formée.

4.2.3. Coalescence

La coalescence est la formation de grosses gouttes par rapprochement et fusion de gouttelettes dus à l'instabilité de l'interface. Le processus se répétant, la phase dispersée se rassemble (coalesce) et le système revient à l'état diphasique de départ. Tous les phénomènes qui placent le mélange dans une situation favorisant le rapprochement des gouttes risquent, a priori, de mener à la coalescence et au retour de l'émulsion à l'équilibre stable.

4.2.4. Facteurs d'instabilité

En résumé, la stabilité d'une émulsion est favorisée par une combinaison de facteurs incluant des critères purement géométriques et des propriétés physiques des phases, des propriétés d'interfaces de l'émulsion et de l'efficacité de la stratégie de formulation. Certains facteurs d'instabilité sont liés à la mobilité et donc à la vitesse de migration des gouttelettes. Si l'on considère que les forces d'agitation du mélange sont négligeables devant les autres forces, on peut alors écrire l'équation (4). La vitesse de migration est influencée par :

- Une proportion élevée de phase dispersée
- Une grande différence de masses volumiques entre les phases (4)
- Une taille moyenne des gouttes élevée (4)
- Une faible viscosité de la phase continue (4)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2 \Delta\rho g r^2}{9 \eta_c}$$

dx/dt : Vitesse de migration (m.s⁻¹)
 g : Accélération de la pesanteur (m.s⁻²)
 Δρ : Différence des masses volumiques (kg.m⁻³)
 r : Rayon de la goutte (m)
 η_c : Viscosité dynamique de la phase continue (Pa.s)

(4)

Cette équation (4) indique, par exemple, que si la phase dispersée est moins dense que la phase continue, alors les gouttelettes dispersées vont monter à la surface ; On aura donc un phénomène de crémage. La vitesse de migration des gouttes de la phase dispersée est un facteur prépondérant mais ne mène pas toujours à la coalescence de ces gouttes selon que :

- Le film interfacial est mécaniquement résistant ou non
- Les interactions coulombiennes répulsives (électrostatiques) sont plus ou moins marquées
- Les interactions de Van-Der-Waals sont plus ou moins fortes

Ces considérations thermodynamiques et physico-chimiques mettent en évidence les paramètres à maîtriser afin de formuler notre mélange dans de bonnes conditions. En clair, les paramètres prépondérants sont la température et le temps ; les paramètres propres aux

produits en dépendent. Les phénomènes d'instabilité peuvent être inhibés par l'action combinée de l'agitation mécanique et de la réticulation qui est un facteur de stabilisation.

4.3. Stratégie de formulation

Comme il a été déjà spécifié, une émulsion est un système hors équilibre. Les réactifs mis en présence vont se séparer dès que l'agitation mécanique s'interrompt. Il faudra donc chauffer le mélange ternaire afin de promouvoir la réticulation. Cette action de chauffage, au delà de l'activation de la réticulation, va baisser la viscosité des phases et rendre ainsi le processus de mélange plus facile. En contre partie, la vitesse de migration, et donc la démixtion, sera aussi facilitée avec la diminution de la viscosité dynamique de la phase continue d'après (4).

Ainsi, le mode opératoire à suivre est très important pour obtenir le résultat désiré. Les réactifs mélangés (DER332, DETDA, APTPDMS) vont, à terme, réticuler et créer un réseau tridimensionnel thermodurcissable. Il convient de choisir la procédure de mélange tout en assurant une distribution homogène des espèces réactives.

Shinoda fut le premier à étudier l'influence de la température sur l'émulsification. Il établit qu'un mélange de phases polaire/non polaire, qui donne une émulsion du type huile dans l'eau à température ambiante sous agitation, s'inverse à une température seuil, appelée la **température « d'inversion de phase »**. Le mélange devient donc du type eau dans l'huile. C'est cette technique que nous avons choisie pour stabiliser notre émulsion [Shinoda 1978].

4.3.1. Procédure de préparation

Les éléments constitutifs du mélange sont introduits dans le milieu réactionnel en même temps. Pour assurer un mélange facile, la résine DER332 qui est à l'état de cristaux, est fluidifiée par chauffage à 80°C. Ensuite, les deux durcisseurs sont ajoutés dans des proportions stœchiométriques. Dans la suite, nous utiliserons le vocabulaire « MX% » pour désigner un Mélange constitué de **X% d'APTPDMS en masse dans la phase durcisseur**. Les adhésifs contenant différents pourcentages de flexibilisant sont appelés les *nuances* du réseau-F. Plusieurs nuances de polymère hybride sont formulées et sont M0% ou réseau-R (DGEBA-DETD pur), M10%, M30%, M50%. Au-delà de 50% de phase flexible, les propriétés mécaniques (modules et Tv) des adhésifs ne correspondent plus à l'application pour laquelle ils sont mis au point.

Les mécanismes induisant l'instabilité de cette émulsion dépendent principalement de la température à laquelle on se place. A température ambiante, la sédimentation de la phase siloxane n'est pas possible car elle est moins dense que la phase continue (voir Tableau 3). Les expériences montrent que la coalescence et le crémage empêchent le mûrissement d'Ostwald d'avoir lieu. Le mûrissement est d'autant plus rapide que l'on se place à une température proche de la température de réticulation et que la vitesse d'agitation est supérieure ou égale à la vitesse de migration de la phase dispersée. Dès lors, la coalescence est freinée par la formation progressive d'une couche interfaciale composée du réseau naissant et qui possède une tenue mécanique grandissante. Le changement de granulométrie est dès lors possible, il est lent et il dépend de la probabilité de rencontre des gouttelettes de la phase dispersée lorsque le processus de mélange a lieu.

Les causes thermodynamiques et physico-chimiques de l'instabilité de notre mélange ternaire ne permettent pas de réaliser directement la polymérisation, elle doit être précédée d'une opération de **pré-polymérisation sous agitation et chauffage**. Pendant cette phase, les phénomènes induisant la démixtion doivent être inhibés ou ralentis. La pré-polymérisation correspond au temps nécessaire pour que la réticulation de la phase DGEBA/APTPDMS (réseau flexible) commence, sans pour autant être achevée, avant la polymérisation du réseau structural (DGEBA/DETD). En pratique il y a formation d'une partie du réseau flexible

(microdomaines ou particules) permettant de limiter la démixtion. Le reste de siloxane participe à la création du réseau simultanément avec le second durcisseur DETDA pour obtenir, au final, un polymère réticulé avec une phase flexible de répartition spatiale la plus homogène possible. La suite du chapitre traite des procédures utilisées afin de valider la pré-polymérisation proposée.

Les relations qui peuvent exister entre ces paramètres au sein de notre système sont les suivantes : la vitesse de réaction de la pré-polymérisation est d'autant plus grande que la température de pré-polymérisation est élevée ; il en découle une diminution de la durée de la réaction de polymérisation. De plus le temps de pré-polymérisation diminue lorsque le pourcentage de durcisseur siloxane augmente à condition de ne pas dépasser 50% en masse de durcisseur siloxane. Car au-delà de cette valeur la formulation dans des conditions stœchiométriques est impossible. Deux procédures de pré-polymérisation sont alors envisageables :

- A une température fixe, plus le pourcentage du durcisseur siloxane augmente, plus rapide sera la réaction de pré-polymérisation, nécessitant une diminution du temps de pré-polymérisation afin de ne pas amorcer la réaction du durcisseur DETDA et ainsi démarrer la réticulation du réseau structural DGEBA/DETD A : nous parlerons de la procédure P1.
- Pour une durée fixe, plus le pourcentage du durcisseur siloxane augmente, plus faible sera la température à appliquer pour effectuer la pré-polymérisation dans le temps imparti : nous parlerons de la procédure P2.

Afin d'assurer la totale pré-polymérisation de toutes les nuances MX%, choisir la procédure P2 revient à réduire considérablement la température pour les mélanges très riches en siloxane. Le risque induit est une enthalpie de réaction requise trop grande pour démarrer la réaction. Par contre lors de l'utilisation de la procédure (P1), la seule condition est de choisir une température suffisante pour permettre la réaction des fonctions oxiranes et des amines de l'APTPDMS (démarrage de la pré-polymérisation). Il reste alors à mesurer le temps nécessaire pour atteindre « l'inversion de phase » et sa stabilisation qui indique la fin de la pré-polymérisation.

Nous choisissons donc la procédure (P1). Les trois constituants liquides (DER332-DETD A-APTPDMS) sont introduits dans un bécher en verre de petite contenance.

Afin de définir la plage de température permettant l'amorçage de la pré-polymérisation, la réticulation des réseaux R et F est observée par ACD sous balayage en température. Nous devons préciser que le thermogramme du réseau-F est réalisé sur un échantillon qui a commencé à pré-polymériser car la probabilité de rencontre entre les fonctions oxiranes de la DGEBA et des terminaisons amines de l'APTPDMS est faible sans agitation mécanique et chauffage. L'enthalpie de réaction du réseau-F M100% qui représente l'exothermie produite lors de la réaction de polymérisation, est donc sous-estimée sur les thermogrammes présentés Figure 19.

Les thermogrammes des deux réseaux, effectués avec une rampe en température de 3°C/min montrent qu'à température ambiante, aucune réaction ne débute.

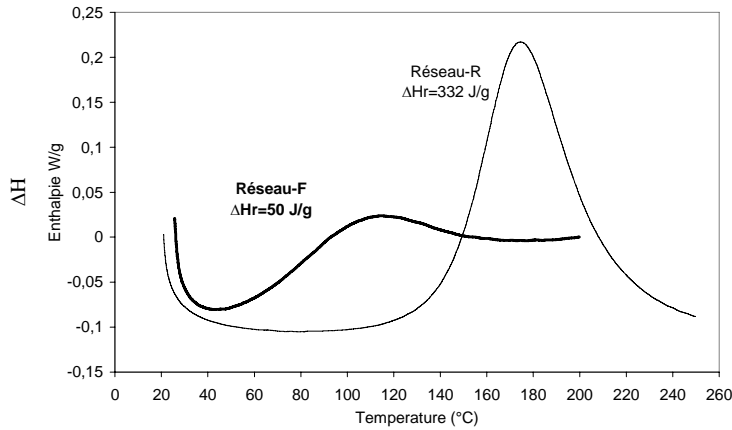


Figure 19. Thermogrammes du réseau F & R.

Il est clair que la réaction de réticulation du réseau F est possible entre 70 et 150 $^{\circ}\text{C}$, celle du réseau-R entre 100 et 220 $^{\circ}\text{C}$. Rappelons cependant que, pour chaque réseau, des cycles de cuisson aux faibles températures conduiront à un réseau réticulé peu dense et qu'à haute température, il restera des chaînes pendantes réactives emprisonnées dans le réseau réticulé. Il faut donc trouver un compromis temps/température qui assure une pré-polymérisation avancée avant la formation du second réseau, le tout permettant une réticulation finale avec un taux de conversion élevé. Puisque la pré-polymérisation correspond au temps nécessaire pour que la réticulation de la phase DGEBA/APTPDMS (réseau flexible) commence sans pour autant être achevée avant la formation du réseau structural (DGEBA/DETDA), il faut étudier l'évolution des mélanges sur la gamme de températures 100 $^{\circ}\text{C}$ / 140 $^{\circ}\text{C}$.

Le milieu réactionnel est alors porté à différentes températures entre 100 $^{\circ}\text{C}$ et 140 $^{\circ}\text{C}$, sous agitation magnétique au moyen d'une plaque thermostatée afin de promouvoir la formation du réseau le plus volumineux (réseau-F : résine époxy/durcisseur siloxane).

Un exemple de suivi par microscopie optique, de la réaction de pré-polymérisation, à 125 $^{\circ}\text{C}$, sous agitation mécanique est montré sur les différentes micrographies rassemblées dans le Tableau 4.

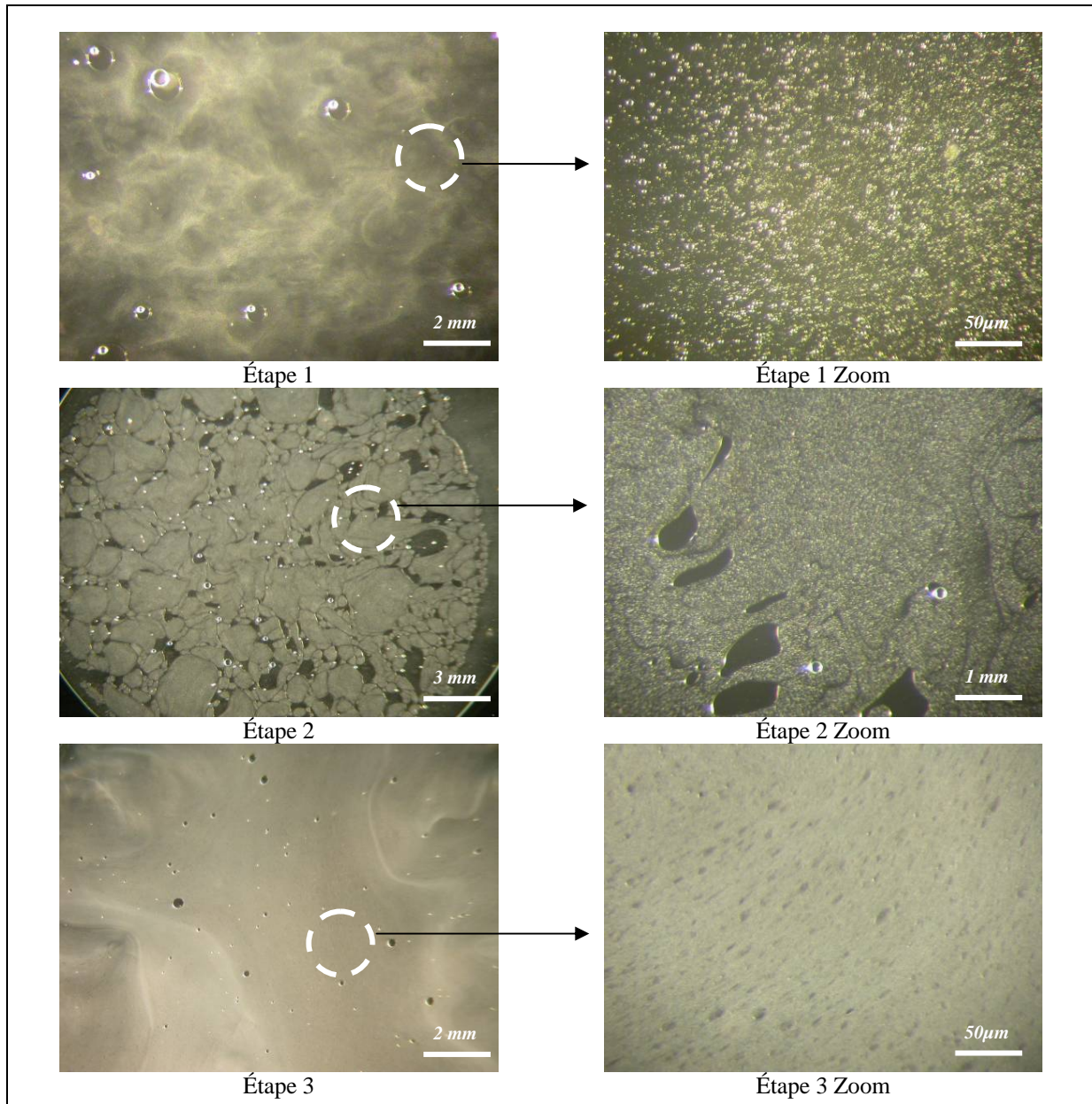


Tableau 4. Les étapes d'inversion de phase.

L'étape 1 est l'état initial caractérisé par une instabilité du mélange et un rapide retour à un système macroscopiquement bi-phasique dès l'arrêt de l'agitation mécanique. La phase translucide représente le réseau rigide et la phase blanche le réseau flexible. L'étape 2 montre un changement de couleur, la formation de phases blanches atteste de la formation du réseau-F. En maintenant le chauffage et l'agitation du mélange, l'inversion de phase a lieu et est nettement observable dans l'étape 3. De plus il est fondamental de noter que cet état de la structure est conservé après arrêt de l'agitation mécanique et de la chauffe. A cet instant, la pré-polymérisation est terminée et la seconde phase de réticulation du système hybride peut commencer.

L'isotherme de 125°C est la température sélectionnée pour la phase de pré-polymérisation car la viscosité des trois constituants est très faible (0.01 Pa.s pour la DER 332, 0.005 Pa.s pour la DETDA, viscosité non mesurable car trop faible pour l'APTPDMS) facilitant le mélange.

4.3.2. Scénario de réticulation

Dans un mélange constitué de deux phases incompatibles, les deux types de chaînes polymères tendent à **minimiser leur interface de contact**, en raison de leur répulsion réciproque. Il en résulte une macroséparation de phase préjudiciable à tout égard. Il est certes possible d'améliorer la dispersion de la phase minoritaire par malaxage, mais le problème de la **mauvaise adhésion des phases** entre elles reste entier.

Dans notre cas, l'énergie libre du système peut être diminuée car les constituants sont réactifs. Pour favoriser la réaction de polymérisation, l'étape d'inversion de phase est incontournable.

La proportion du réseau composée du durcisseur DETDA et de la résine époxyde est de mise en œuvre aisée, la difficulté réside donc à former le réseau APTPDMS/résine époxyde. Le chauffage ainsi que le mélangeage mécanique à pour effet de fluidifier les composants de l'émulsion et donc d'augmenter la probabilité de rencontre entre les terminaisons APTPDMS et les terminaisons oxiranes. Dès lors, la réaction de réticulation s'amorce et l'émulsion tend à se stabiliser par pré-polymérisation, étape identifiée dans le Tableau 4 (étape 3).

Ces micelles (époxyde/APTPDMS) jouent le rôle de surfactant et permettent à une goutte de résine par exemple d'être stable dans une phase de Polysiloxane, ce qui a pour effet d'améliorer la distribution des phases. La morphologie des phases formées à l'équilibre instable dépend du compromis entre le terme enthalpique et entropique.

Pour une optimisation de la pré-polymérisation, il est important de veiller à ne pas laisser le taux d'avancement devenir trop important sous peine de voir gélifier le polymère dans le récipient de préparation.

Lorsque la viscosité augmente, témoignant d'une conversion avancée du réseau, la mise en forme du polymère est alors possible sous forme d'éprouvettes massiques ou sous forme de joint adhésif. L'échantillon ainsi constitué va alors achever sa réticulation suivant un cycle de température approprié déterminé dans le Chapitre III.

5. CONCLUSION

A une échelle globale, la morphologie des phases est tributaire de la cinétique de démixtion ainsi que des considérations thermodynamiques et physicochimiques précédemment évoquées. D'une part, au fur et à mesure que la température augmente pour atteindre la polymérisation, la viscosité diminue, ce qui permet un meilleur mélange des entités mais favorise, par la même, la séparation de ses phases dès que l'action mécanique du malaxage s'interrompt. D'autre part, l'augmentation de la température et la réactivité des chaînes vont de paire, ce qui favorise la polymérisation.

Thermodynamique, cinétique, viscosité, technique et température de mélangeage sont autant de facteurs qui interagissent et dont les effets interfèrent dans la création de l'édifice polymérique hybride final.

Le réseau hybride est flexibilisé par un double mécanisme, le premier s'opère par flexibilisation de la matrice et le second se fait par la création de maillons souples accrochés à cette matrice. Ces maillons sont les particules formées lors de la pré-polymérisation.

Il est impératif de signaler que les causes d'un réseau inhomogène sont multiples, l'immiscibilité étant la cause majeure. Hormis la séparation de phase, d'autres causes peuvent conduire à une fluctuation spatiale de la structure chimique. Les principaux types d'hétérogénéités propres aux thermodurcissables sont celles dues à un contrôle imparfait de la mise en œuvre : dégazage insuffisant (porosités), monomères partiellement cristallisés qui ne participent pas à la création du réseau, gradient thermique... ainsi qu'aux causes inhérentes au mécanisme de réticulation par formation de microgels ou précipitation du polymère dans le milieu réactionnel.

Chapitre II : Références bibliographiques.

REFERENCES

- Alvey 1969 Alvey, J. *Appl. Polym. Sci.*, 13, 1473, 1969
- Amdouni 1992 Amdouni, N., Sautereau, H., Gerard, J.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 1723, 1992.
- Bell 1983 Bell, J.p., and Ochi, M., *Polym. Mater. Sci., Eng.*, 49, 393, 1983.
- Bucknall 1983 Bucknall, C. B., Partridge, I.K., *Polymer*, 24, 639, 1983.
- Chompff 1971 A.J. Chompff et S.Newman *Polymer Networks : Structure and Mechanical Properties*, 1971
- Egan et Weber 2000 Egan, D., Weber, C.D. Tsung-Han Ho, *Adhesives Age*, 43, 24, 2000.
- Emel et Iskender 1998 Emel Yilgör, iskender Yilgör, *Polymer*, 39, 1691, 1998.
- Enns 1983 Enns, J.B., Gillham, J.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2831, 1983.
- Fan 1996 Fan, L., Kausch, H.H., Cantwell, W.J., Fischer, M., *Journal of Material Science Letter*, 15, 1018, 1996.
- Fox 1955 Fox, T.G., and Loshaek, S., *J. Polym. Sci.*, 15, 371, 1955.
- Garg et Mai 1988 Garg, A.C., Mai, Y.W., *Comp. Sci. and Tech.*, 31, 179, 1988.
- Gillham 1988 Gillham, A.H., *PhD Thesis*, Cranfield Institute of Technology, U.K., 1988.
- Halary 1989 J. L. Halary, S. Cukierman S. et L. Monnerie, "Relations entre structure chimique et propriétés mécaniques dans les réseaux époxydes", *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 98, 623-634, 1989.
- Hendrick 1985 Hedrick, J.L., Yilgor, I., Wilkes, G.L., McGrath, J.E., *Polym. Bull.*, 13, 201, 1985.
- Hsia 1994 Hsia, H.C., Ma, C.C.M., Li, M.S., Li, Y.S., Chen, D.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1137, 1994.
- Huang 1993 Huang, Y., Hunston, D.L., Kinloch, A.J., Riew, C.K., in *Toughened Plastics I.*, edited by Riew, C.K., and Kinloch, A.J., *Advances in Chemistry Series*, 233, *Amer. Chem. Soc.*, Washington DC, 1993.
- Hwang 1989 Hwang, J.F., Manson, J.A., Hertzberg, R.W., Miller, G.A., Sperling, J.H., *Polym. Eng. Sci.*, 29, 1466, 1989.
- Iijima 1991 Iijima, T., Tochimoto, T., Masao, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1685, 1991.
- Ishida Smith 1992 Ishida, H., and Smith, M.E., *Polym. Eng. Sci.*, 32, 136, 1992.

Chapitre II : Références bibliographiques.

- Kasemura 1993 Kasemura, T., Takahashi, S., Nishihara, K., Komatu, C., *Polymer*, 34, 16, 1993.
- Kirshenbaum 1984 Kirshenbaum, S.L., Gazit, S., and Bell, J.P., in *Rubber Modified Thermoset Resins.*, edited by Riew, C.K., and Gillham, J.K., Advances in Chemistry Series, 208, Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1984.
- Kirshenbaum et Bell 1985 Kirshenbaum, S.L., Bell, J.P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1875, 1985.
- Libor Matejka 1998 Libor Matějka, Karel Dusek, Josef Plestil, Jaroslav Kríž, Frantisek, Lednický, *Polymer*, 40, 171, 1998.
- Manziona et Gillham 1981 Manziona, L.T., Gillham, J.K., *J. Appl. Poly. Sci.*, 26, 889, 1981.
- McGarry 1970 McGarry, F.J., *Proc. Roy. Soc. London*, A319, 59, 1970.
- Min 1993 Min, B.-G., and Stachurski, Z.H., *Polymer*, 34, 3620, 1993.
- Miska 1978 Miska, K.H., *Mater, Engin.*, 5, 45, 1978.
- Moloney 1983 Moloney, A.C., Kausch, H.H., Stieger, H.R., *J. Mater. Sci.*, 18, 208, 1983.
- Nakamura 1991 Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Kitayama, A., Okubo, M., Matsumoto, T., *Polymer*, 32, 2976, 1991.
- Nakamura 1992 Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M., Matsumoto, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1281, 1992.
- Netravali 1984 A.N. Netravali, "Investigations of water and high energy radiation interactions in an epoxy ", *Journal of Applied Science Polymer*, 29, 311, 1984.
- Ochi 1999 Ochi, M., Shimaoka, S., *Polymer*, 40, 1305, 1999.
- Ohtsuka 1993 Ohtsuka, K., Hasegawa, K., Fukuda, A., *Polym. Int.*, 31, 25, 1993.
- Pang 1990 K. P. Pang, J. K. Gillham, "Competition between cure and thermal degradation in a high Tg epoxy system: effect of time and temperature of isothermal cure on the glass transition temperature", *J.Appl.Polym.Sci.*, 39, 909-933, 1990
- Pearson 1986 Pearson, R.A., Yee, A.F., *J. Mater. Sci.*, 21, 2462, 1986.
- Pearson 1989 Pearson, R.A., Yee, A.F., *J. Mater. Sci.*, 24, 2571, 1989.
- Pearson 1993 Raymond A. Pearson, Albert F. Yee, "Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide)", *Polymer*, 34, 17, 3658-3670, 1993.
- Raghava 1983 Raghava, R. S., *Soc. Adv. Mater. Proc. Eng, 28th Nat. Symp.*, 367, 1983.

Chapitre II : Références bibliographiques.

- Riew 1996 Riew, C.K., Siebert, A.R., Smith, R.W., Fernando, M., and Kinloch, A.J., in *Toughened Plastics II. Novel Approaches in Science and Engineering.*, edited by Riew, C.K., and Kinloch, A.J., Advances in Chemistry Series, 252, American Chemical Society, Washington, D.C., 1996.
- Scherzer 1994 Scherzer, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 491, 1994.
- Schöder 1998 Schröder, N., Könczöl, L., Döll, W., Mülhaupt, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 785, 1998.
- Shinoda 1978 K. Shinoda, H. Sagitani, "Emulsifier selection in water/oil type emulsions by the hydrophile-lipophile balance temperature system", *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 1, 68-71, 1978.
- Spanoudakis et Young 1984 Spanoudakis, J., Young, R.J., *J. Mater. Sci.*, 19, 473, 1984.
- Srivastava et Shembekar 1990 Srivastava, V.K., Shembekar, P.S., *J. Mater. Sci.*, 25, 3513, 1990.
- Sultan 1971 Sultan, J.N., Laible, R.C., McGarry, F.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 627 1971.
- Takao 1992 Takao, I., Naoto, Y., Masao, T., *Eur. Polym. J.*, 28, 573, 1992.
- Takao 1993 Takao, I., Satour, M., Wakichi, F., Masao, T., *Eur. Polym. J.*, 29, 1103, 1993.
- Tsung 1994 Tsung-Han Ho, Chun-Shan Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 13, 1994.
- Tsung 1996 Tsung-Han Ho, Chun-Shan Wang, "Modification of epoxy resins with polysiloxane thermoplastic polyurethane for electronic encapsulation", *Polymer*, 37, 13, 2733-2742, 1996.
- Tsung 2001 Tsung-Han Ho, Chun-Shan Wang, "Modification of epoxy resin with siloxane containing phenol aralkyl epoxy resin for electronic encapsulation application", *Europ. Polym. J.*, 37, 2, 267-274, 2001.
- Urbaczewski 1990 Urbaczewski, E., Pascault, J.P., Sautereau, H., Riccardi, C.C., Moschiar, S.S., Williams, R.J.J., *Macromol. Chem.*, 191, 943, 1990.
- Van de Voorde 1970 M.H. Van de Voorde, "Action des radiations ionisantes sur les résines époxydes", rapport du CERN, 72, 70-10, 1970.
- Verchere 1990 Verchere, D., Sautereau, H., Pascault, J.P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 467, 1990.
- Verchere 1991 Verchere, D., Pascault, J.P., Sautereau, H., Moschiar, S.M., Riccardi, C.C., Williams, R.J.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 293, 1991.
- Warrick 1979 Warrick, E.L., Pierce, O.L., Polmanteer, K.E., Saam, J.C., *Rubber Chem. Technol.*, 52, 437, 1979.
- Wingard 1990 Wingard, C.D., Beatty, C.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 1981, 1990.

Chapitre II : Références bibliographiques.

- Wright 1989 W.W. Wright, "TGDDM – based epoxy resin systems for aerospace applications. A review part I", 2, 275-324, *Comp. Polym.*, 1989.
- Yamanaka et Inoue
1989 Yamanaka, Inoue, T., *Polymer*, 30, 662, 1989.
- Yorkgitis 1985 Yorkgitis, E.M., Eiss, N.S. Jr., Tran, C., Wilkes, G.L., McGrath, J.E., *Advances in Polymer Science*, 72, 79, 1985.
- Young et Beaumont
1977 Young, R.J., Beaumont, P.W.R., *J. Mater. Sci.*, 12, 684, 1977.

CHAPITRE III : Caractérisation des adhésifs hybrides à flexibilité modulée.

1. INTRODUCTION	58
2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	58
2.1. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIATHERME : ACD	58
2.2. MICRO ANALYSE THERMIQUE : μ AT	58
2.3. ANALYSE CHIMIQUE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER : IFTR	60
2.4. ANALYSE RHEOLOGIQUE	61
2.4.1. Sollicitation dynamique.....	61
2.4.2. Les rhéomètres :	62
a. Le rhéomètre à déformation imposée : ARES	62
b. Le rhéomètre à contrainte imposée DMTA	64
2.5. ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE MEB/EDX	65
2.6. ANALYSE THERMOMECHANIQUE : TMA	66
2.7. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE : TGA	66
3. PROTOCOLES ET RESULTATS	66
3.1. ETUDE CALORIMETRIQUE DE LA REACTION DE RETICULATION	66
3.1.1. Réseau-R	66
3.1.2. Réseau-F	70
3.2. ANALYSE RHEOLOGIQUE	71
3.3. ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE	73
3.4. ANALYSE THERMOMECHANIQUE TMA	76
3.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE TGA	77
4. CONCLUSION	79
REFERENCES.....	80

1. INTRODUCTION

Le choix des deux adhésifs à utiliser au sein du JMA parmi les nuances préalablement formulées sera basé sur leurs comportements thermomécaniques. Dans ce troisième chapitre les dispositifs expérimentaux utilisés sont présentés et les protocoles associés détaillés. Les caractéristiques thermomécaniques et thermiques sont identifiées par rhéométrie, Analyse Calorimétrique Diatherme (ACD), thermogravimétrie dynamique (TGA) et analyse thermomécanique (TMA). Une analyse morphologique par Microscopie électronique à balayage (MEB) et chimique par analyse spectrométrique de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) permettront d'étudier la répartition et la composition chimique des microdomaines qui composent nos adhésifs hybrides époxyde/silicone.

Au terme de cette identification du profil comportemental des nuances formulées, le choix des deux adhésifs AHT et ABT à utiliser au sein du JMA est fait.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Analyse Calorimétrique Diatherme : ACD

L'Analyse Calorimétrique Diatherme permet la détermination des variations de l'enthalpie (ΔH) d'un échantillon par rapport à une référence quand, tous les deux sont soumis à un même balayage en température. Ce système permet aussi de suivre la cinétique de réticulation d'un polymère et de déterminer les paramètres suivants : la température de début et de fin de polymérisation, la chaleur de réaction $\Delta_r H$, la température de transition vitreuse T_v , et l'enthalpie de cristallisation et de fusion.

Les mesures réalisées à l'aide d'un appareil ACD 50 (Shimadzu) permettent d'optimiser le protocole de polymérisation des adhésifs Réseau-R et Réseau-F et de visualiser l'évolution de la température de transition vitreuse lors du vieillissement isotherme. La question du vieillissement sera abordée dans un prochain chapitre.

2.2. Micro analyse thermique : μ AT

La Micro Analyse Thermique est une technique qui combine deux techniques de caractérisation incontournables, l'Imagerie par Microscopie avec la Caractérisation par Analyse Thermique. Cette technique est issue de l'idée d'adapter un Microscope à Force Atomique (MFA) afin de le rendre sensible aux fluctuations thermiques du matériau analysé, en plus de sa sensibilité à la topographie. Cet appareil est conçu par *TA.Instruments*.

La Figure 20 représente la sonde de mesure ainsi que le système de détection du signal retour du faisceau laser qui renseigne sur la déflexion de la sonde.

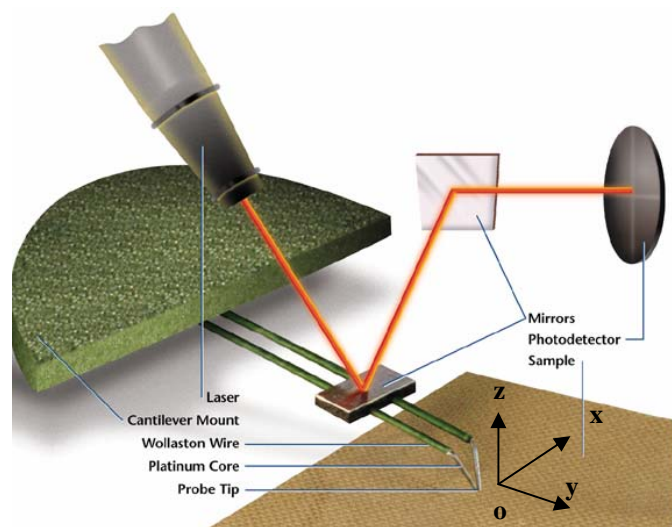


Figure 20. Schéma représentatif de la sonde de mesure du μ AT.

La Figure 21 montre schématiquement le processus de détection de la topographie. Il est important lors de la mesure de garder à l'esprit les limites d'efficacité avec cette sonde. La résolution est inférieure au micron dans le plan oxy et la déflection maximale est de $10\mu\text{m}$ dans la direction Oz .

Cependant pour une meilleure résolution, la sonde thermique peut être remplacée par une sonde de MFA adaptable sur le porte-pointe de l'appareil. On se retrouve alors dans les mêmes conditions de mesure que sur un MFA.

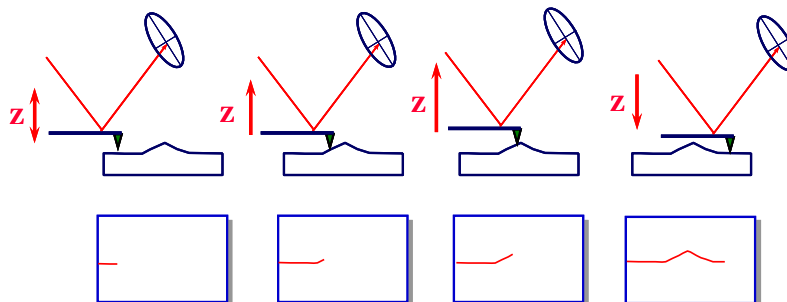


Figure 21. Principe de détection de la topographie sur le μ AT.

La Figure 22 montre le principe de mesure des transitions thermiques des polymères, qu'ils soient sous forme massives, en film, en dépôt ou en nodules. La sonde est, à la fois, un thermocouple et l'élément chauffant, le mécanisme de détection est donc double. Il est "mécanique" et "thermique" ce qui permet de déceler à la fois la T_v et la température de ramollissement T' . Effectivement, la T' est détectée par la déflection de la pointe qui est captée par le photo-détecteur, et la T_v est représentée par le changement de la capacité calorifique en fonction de la température. Nous baserons les mesures sur la déflection de la pointe car le signal est plus distinct, nous parlerons donc toujours de T' pour cette technique.

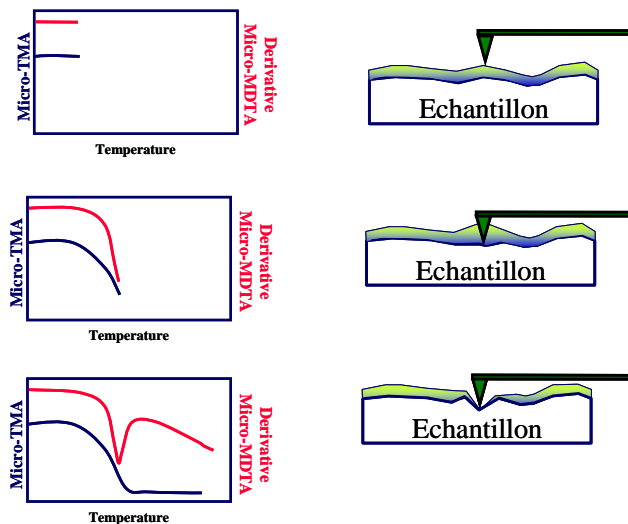


Figure 22. Principe de mesure des transitions thermiques de polymères sur le μ AT.

Le μ AT permet d'accéder à la mesure de la topologie, de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique ainsi que du coefficient de dilatation thermique.

Comme toute technique de mesure, la micro analyse thermique a des limites d'utilisation et des conditions de manipulation spécifiques à chaque support.

Cette technique est utilisée dans l'étude du vieillissement thermique pour la détermination des transitions vitreuses dans différentes zones de l'échantillon d'adhésifs étudié.

2.3. Analyse chimique par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier : IFTR

La spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existantes au sein d'un matériau organique. Lorsque la fréquence des radiations d'excitation correspond à la fréquence propre d'une liaison, apparaît une bande d'absorption. Un logiciel trace par la suite la courbe de transmittance (ou d'absorbance) en fonction du nombre d'ondes. Cette théorie pourrait nous amener à penser que chaque liaison dans une molécule donne lieu à une bande d'absorption spécifique dans le spectre infrarouge. Dans la pratique, l'interprétation d'un spectre infrarouge est plus compliquée, car les molécules qui absorbent des radiations infrarouges subissent non seulement des elongations mais également divers mouvements de déformation angulaire, voire une combinaison des deux. A chaque mode de vibration correspond une bande. Les différents types de vibrations fondamentales présentes dans la molécule sont (Figure 23) :

- Les vibrations d'élongations (ν) dues au battement relatif de deux atomes suivant l'axe de la liaison qui les relie.
- Les vibrations de déformation angulaire (δ) entre deux liaisons de valence dans le plan principal de la molécule ou en dehors du plan.

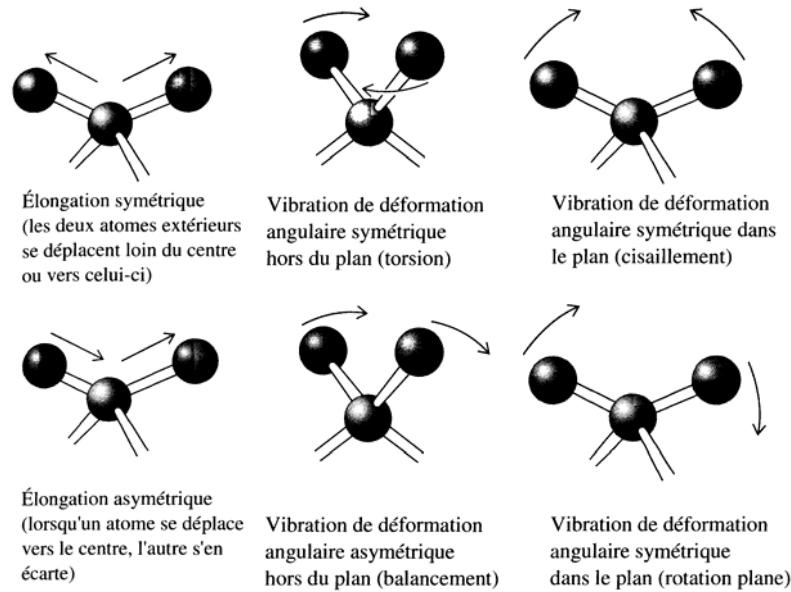


Figure 23. Elongations asymétriques et des vibrations de déformation angulaire d'une liaison d'après Volhardt 2004.

Les expériences sont effectuées sur un appareil Perkin Elmer *Spectrum 200* en ATR universel (Attenuated Total Reflectance). La technique utilisée permet d'étudier aussi bien les liquides que les solides sans préparation d'échantillon. Les spectres sont obtenus par la méthode de la réflexion totale atténuée en utilisant un cristal de diamant. Le faisceau émis se réfléchit sur l'échantillon en onze points distincts sur une surface inférieure à $100\mu\text{m}^2$. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 micromètre ; les informations recueillies sont donc des **informations de surface**.

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour le suivi des modifications chimiques des adhésifs Réseau-R et Réseau-F, lors de vieillissements thermiques isothermes sous air. Elle permettra de formuler des hypothèses sur la combinaison, la disparition ou l'apparition de liaisons lors de processus évolutifs lors de vieillissements thermiques.

2.4. Analyse rhéologique

La rhéologie se définit comme étant la science qui étudie l'écoulement de matériaux sous l'effet d'un gradient de pression afin de déterminer le champ des contraintes et des déformations.

Nous utiliserons la convention d'écriture suivante, à savoir que le module de Young et la déformation seront notés respectivement E et ε dans le cas de la traction, et G et γ dans le cas du cisaillement.

Ainsi, les grandeurs mécaniques (modules, viscosité,...) du matériau sont accessibles au travers des lois comportementales, lorsque la température est constante, de la forme

$\sigma = f(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ où σ est la contrainte, ε est la déformation et $\dot{\varepsilon}$ est la vitesse de déformation.

Les contraintes et déformations étudiées peuvent résulter, entre autres, de sollicitations dynamiques.

2.4.1. Sollicitation dynamique

L'application d'une sollicitation harmonique de déformation (γ), en cisaillement par exemple, sur un polymère conduit, dans le cas d'un comportement linéaire, à une contrainte sinusoïdale (σ) de même pulsation ω et déphasée d'un angle δ par rapport à la déformation. Le

module dynamique qui exprime le rapport de la contrainte à la déformation peut être donné sous forme complexe (5) :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G_r \exp(i\delta) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (5)$$

$G'(\omega)$ est le module élastique en phase avec la déformation appelé aussi module de conservation. Il représente l'énergie stockée dans l'échantillon sous forme élastique récupérable.

$G''(\omega)$ est le module visqueux déphasé par rapport à la déformation, appelé aussi module de perte. Il représente l'énergie dissipée par le système.

δ est l'angle de perte qui est aussi le déphasage de la déformation par rapport à la contrainte. Il peut être exprimé par le rapport de $G''(\omega)$ sur $G'(\omega)$ dans la relation (6) :

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \frac{G_r \sin(\delta)}{G_r \cos(\delta)} \quad (6)$$

Lorsque $\tan \delta$ atteint son maximum pour une température donnée, cette température correspond à une transition qui témoigne d'une mobilité accrue des macromolécules. Cette température notée $T\alpha$ est la représentation mécanique de la transition vitreuse d'origine thermique T_v .

2.4.2. Les rhéomètres :

Les rhéomètres qui ont permis la caractérisation des adhésifs utilisés dans ce travail, l'étude de leur vieillissement isotherme ainsi que l'établissement du modèle rhéologique du JMA sont au nombre de deux : un premier rhéomètre à déformation imposée nommé ARES et un second à contrainte imposée, le DMTA.

a. Le rhéomètre à déformation imposée : ARES

L'Advanced Rheometer Expansion System (ARES) de la société Rheometric Scientific® est un rhéomètre à déformation imposée qui permet de déterminer les propriétés viscoélastiques des polymères à l'état liquide, caoutchoutique ou vitreux essentiellement en mode de cisaillement. Il est programmable en écoulement transitoire, permanent ou dynamique par variation de la déformation, la vitesse de déformation, la fréquence et la température. La précision de la mesure dépend de la sensibilité du capteur utilisé. Les géométries majoritairement utilisées sont la torsion rectangulaire et cuvette/plan.

⇒ La torsion rectangulaire

La torsion rectangulaire est utilisée pour la caractérisation à l'état vitreux des polymères à travers la mesure de la $T\alpha$ et des modules G' , G'' (Figure 24).

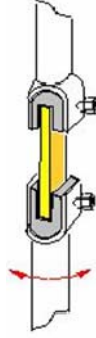


Figure 24. Schéma de principe du dispositif de torsion rectangulaire

Un moteur, solidaire d'une des extrémités de l'échantillon, impose un mouvement de torsion sinusoïdale, et donc une déformation sinusoïdale $\gamma^*(\omega)$ à l'échantillon. Une cellule de mesure couplée à l'autre extrémité permet de mesurer le couple de torsion $T^*(\omega)$. Dans ce cas le module de cisaillement complexe G^* est donné par la relation (7) :

$$G^*(\omega) = \frac{3}{ab^3 \left(1 - 0,63 \frac{b}{a}\right)} \frac{T}{\theta} e^{j\delta} \quad (7)$$

et $0,1 \leq \frac{b}{a} \leq 0,25$

Où a est la largeur et b l'épaisseur de l'échantillon et θ l'angle de torsion unitaire. De plus, il est possible de déterminer un module de cisaillement G_r sur le plateau caoutchoutique qui est relié à la masse entre points de réticulation M_c [Treloar 1975] par la relation (8).

$$G_r = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (8)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, ρ la masse volumique et T la température absolue. Ainsi, un module plus élevé, signifie un pontage plus serré et donc un avancement plus important de la réaction.

⇒ *Le cisaillement en géométrie cuvette/plan*

Le cisaillement entre plans parallèles est préférentiellement utilisé pour la caractérisation de l'état caoutchoutique et l'état fondu ou liquide d'un polymère. Le principe de fonctionnement et de mesure est identique à celui de la torsion rectangulaire. Le module de cisaillement complexe G^* est donné dans ce cas par :

$$G^*(\omega) = \frac{2hT_0}{\pi R^4 \gamma_0} e^{j\delta} \quad (9)$$

Où R est le diamètre des plateaux utilisés, h la distance entre les plateaux, γ l'amplitude de la déformation et T l'amplitude de couple mesuré.

Cette géométrie, représentée en Figure 25, a permis d'étudier l'évolution de la viscosité des composants de nos adhésifs formulés en fonction de la température en appliquant une vitesse de déformation sur la cuvette et en mesurant la contrainte vue par le plateau supérieur.

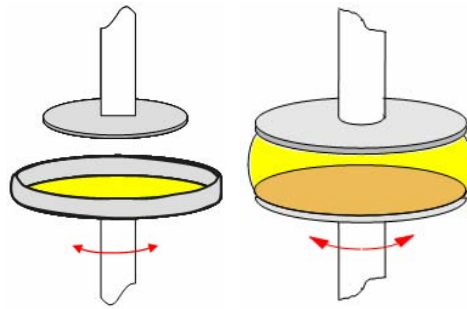


Figure 25. Schéma de principe du dispositif plateaux parallèles avec ou sans cuvette

Ce rhéomètre est utilisé à différents stades de l'étude : en géométrie de test cuvette-plan, il permet de suivre l'évolution de la viscosité dynamique dans la première phase de gélification du procédé de réticulation. Il est aussi utilisé en torsion rectangulaire, soit en sollicitation dynamique pour la caractérisation thermomécanique (G' , $\tan\delta$, $T\alpha$) des adhésifs réticulés, soit en mode de relaxation pour l'obtention de modules et de temps de relaxation, paramètres d'entrée, pour des simulations numériques dont nous développerons l'utilisation ultérieurement. L'asservissement du système de mesure se fait par la déformation. Ce rhéomètre est donc plus adapté à des essais en relaxation comparativement à des essais en fluage.

b. Le rhéomètre à contrainte imposée DMTA

Le Dynamical Mechanical Thermal Analyzer DMTA de la Société Rheometric Scientific® permet de mesurer les propriétés viscoélastiques des matériaux polymères quand ils sont soumis à une déformation ou à une contrainte de petite amplitude. Les échantillons à étudier peuvent être de différentes formes (rectangulaires, cylindriques...) et de différentes natures (fibres, fluides, caoutchouc...). Le système inclut un four qui permet de travailler entre -140°C et 500°C à différentes déformations et à différentes fréquences de sollicitation.

Avec le dispositif de traction, l'échantillon de forme rectangulaire est placé entre deux mors ; l'un, relié à un transducteur, va solliciter l'échantillon en appliquant une contrainte sinusoïdale σ^* et va déduire le déplacement résultant de l'échantillon D^* ainsi que le déphasage δ entre les deux. Le mors qui est fixe permet de maintenir l'échantillon.

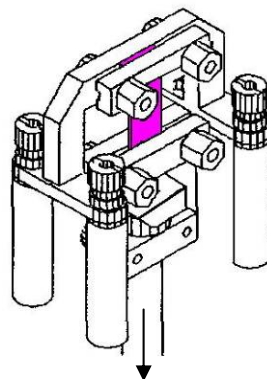


Figure 26. Schéma de principe du dispositif de traction

Le module de traction complexe E^* est donné par la relation (10) :

$$E^* = \frac{l_0}{L_0 \times t_0} \times \frac{F}{D} \times e^{j\delta} \quad (10)$$

l_0 , L_0 et t_0 étant respectivement les longueurs, largeurs et épaisseurs initiales de l'échantillon, F^* et D^* les forces et déplacements enregistrés.

L'utilisation la plus courante de ce dispositif est une utilisation dynamique sous une rampe de température. Cette application permet de déterminer les transitions caractéristiques de l'adhésif, combinée à l'évaluation des modules dans les diverses zones. L'allure caractéristique de la courbe est présentée en Figure 27. Ces expériences seront réalisées indifféremment sur un polymère massif et en joint.

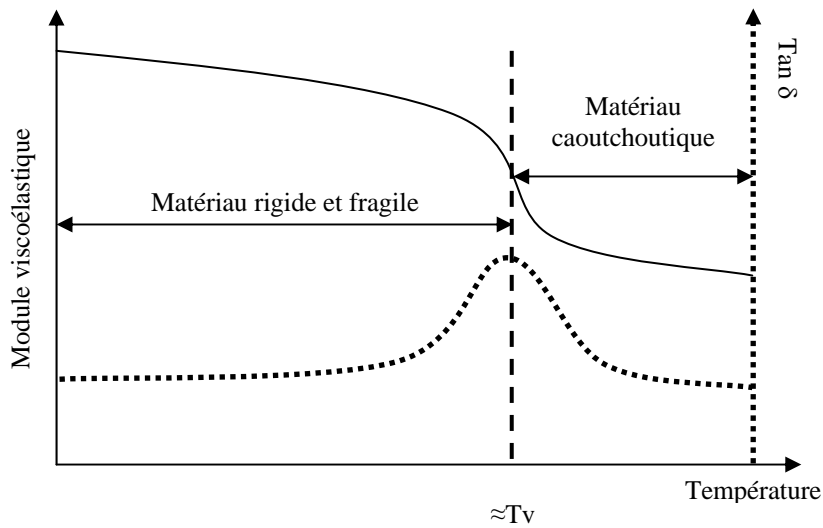


Figure 27. Courbe caractéristique de la variation du module viscoélastique et de $\text{Tan}\delta$ en fonction de la température.

Le DMTA V est utilisé en sollicitation dynamique par traction pour la caractérisation thermomécanique (E' , $\text{tan}\delta$, $T\alpha$) des différents adhésifs réticulés mais aussi en mode de fluage pour appréhender les modifications mécaniques induites lors de vieillissements thermiques isothermes sous air.

2.5. Analyse morphologique et chimique MEB/EDX

Le MEB fonctionne sur le principe de l'émission d'électrons secondaires résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons incidents et le matériau observé. L'intensité de l'émission dépend du potentiel local, du numéro atomique et de la topographie de la surface (permettant par transformation du faisceau secondaire en signal électrique de donner une image de la surface). Les observations morphologiques en microscopie électronique à balayage sont réalisées sur un MEB Philips SEM 515. Quelques unes de ces observations sont couplées à des analyses par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), à des fins d'analyse chimique élémentaire. Le volume de matière minimum analysé, dépendant de l'interaction électrons-matière pour la tension d'accélération choisie égale à 10 kV, est voisin de $1 \mu\text{m}^3$. Une particularité du MEB est sa grande profondeur de champ qui permet l'observation de reliefs importants. Les échantillons doivent supporter le vide ainsi qu'un bombardement électronique intense ce qui rend cette technique inadaptée aux polymères.

Cette double technique combinée est utilisée pour l'observation de la microstructure des différentes nuances du Réseau-F ainsi que la composition en éléments de ces nuances. Des observations sont aussi réalisées pendant le vieillissement thermique pour voir l'évolution de la structure des adhésifs.

2.6. Analyse thermomécanique : TMA

L'analyse thermomécanique est une technique utilisée pour la mesure de la déformation d'un échantillon sous contrainte non oscillatoire en fonction du temps ou de la température lorsqu'il est soumis à une rampe en température. La mesure s'effectue en appliquant, au moyen d'une sonde en saphir, une faible force d'appui sur l'échantillon afin de garder le contact sonde/échantillon. La position de la sonde renseigne alors sur le gonflement ou le ramollissement de l'échantillon. Cette technique permet de mesurer la $T\alpha$, la T_{fusion} et le Coefficient Thermique d'Expansion linéaire (CTE) d'un matériau sous atmosphère contrôlée.

Dans notre étude la TMA nous renseigne sur les CTE des nuances du réseau-F formulées.

2.7. Analyse thermogravimétrique : TGA

L'analyse thermogravimétrique permet la mesure en continu de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une rampe de température. C'est une technique qui permet l'étude de la perte de masse dynamique.

Les paramètres réglables sont la rampe de montée en température, les températures de début et de fin de la dégradation, l'atmosphère gazeuse (air ou azote) pendant la manipulation ainsi que la vitesse de balayage. Ce système permet de déterminer la température de début de perte de masse d'un polymère, le nombre des étapes de cette dégradation et la proportion de la partie inorganique contenu dans le polymère. Cette technique conduit à l'étude du processus de perte de masse thermique au sein d'un matériau ainsi que les cinétiques associées. Les analyses des échantillons (masses voisines de 10 mg) sont effectuées en atmosphère non oxydante (flux d'azote de 20ml/min) ou oxydantes sur l'appareil TGA-50 (Shimadzu) dont la sensibilité est de 1 μ g.

La TGA nous renseigne sur la perte de masse dynamique de nos adhésifs avant et après vieillissement thermique. Combinée à des techniques d'études et des méthodes préétablies, elle permet de mesurer des énergies d'activations et mettre en évidence les températures de dégradation dynamique.

3. PROTOCOLES ET RESULTATS

3.1. Etude calorimétrique de la réaction de réticulation

3.1.1. Réseau-R

L'Analyse Calorimétrique Diatherme (ACD) prend toute sa dimension lors de la caractérisation de la réticulation d'un réseau polymère thermodurcissable qui passe par deux grandeurs principales. La chaleur de réaction, encore appelée enthalpie de réaction ΔH_r , qui représente l'exothermie produite lors de la réaction de polymérisation. La seconde grandeur est la température de transition vitreuse T_v .

L'étude menée ici a pour but général d'accéder à la détermination de la T_v optimale $T_{v\infty}$, signature d'une réticulation optimisée. La procédure consiste alors à comparer les variations d'enthalpie de réaction ΔH_r de polymérisation et les températures T_v pour différentes vitesses de balayage en température afin de quantifier l'influence de la rampe de température sur l'avancement de la réaction.

Quatre vitesses de balayage ont été choisies : $\beta=1; 2; 3; 4^\circ/\text{min}$. Les durées de polymérisation seront d'autant plus courtes que la rampe de température est rapide. La réaction a été menée jusqu'à son terme, c'est à dire quand il y a retour à la ligne de base. 15mg environ d'adhésif non réticulé DGEBA-DETDA sont déposés dans une capsule scellée et soumis à une rampe de température, sous flux d'azote. Les thermogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 28.

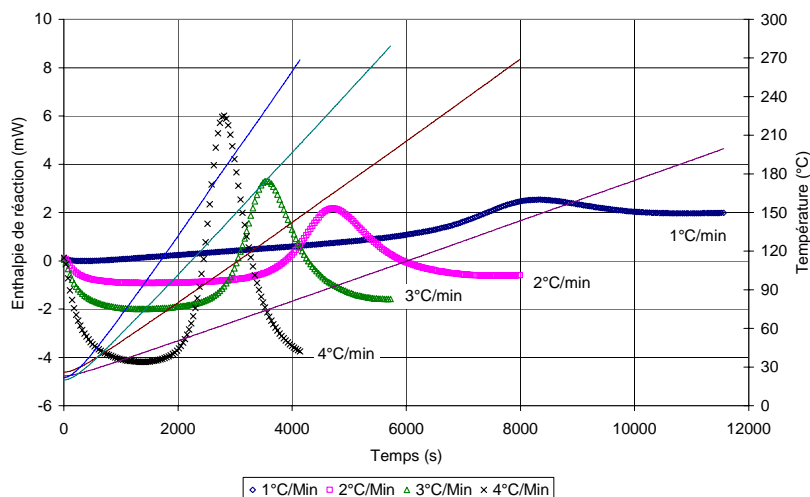


Figure 28. Variation des énergies de réaction en fonction des vitesses de montée en température appliquées.

Comme attendu, les pics présentent un profil d'autant plus aigu que la vitesse de balayage est élevée. De même, les températures au maximum du pic augmentent avec la vitesse de balayage. Ce type de comportement est courant pour les adhésifs à base de résines époxydes [Nassiet 2005].

Le Tableau 5 ci-dessous collecte les données ΔH_r , les températures caractéristiques des pics de réticulation ainsi que les températures des T_v post-réticulation (T_{v1} et T_{v2}) :

Vitesse de balayage β ($^\circ/\text{min}$)	1	2	3	4
ΔH_r ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	296 ± 10	308 ± 10	332 ± 10	317 ± 10
Début du pic ($^\circ\text{C}$)	118 ± 2	133 ± 2	143 ± 2	147 ± 2
Maximum du pic ($^\circ\text{C}$)	148 ± 2	165 ± 2	175 ± 2	183 ± 2
Fin du pic ($^\circ\text{C}$)	182 ± 2	207 ± 2	222 ± 2	228 ± 2
T_{v1}	180 ± 2	162 ± 2	164 ± 2	160 ± 2
T_{v2}	181 ± 2	164 ± 2	167 ± 2	163 ± 2

Tableau 5. Les enthalpies de réaction et les T_v à différentes vitesses de montée en température.

Les résultats obtenus montrent une stabilisation de l'enthalpie de réaction à une valeur voisine de $300 \pm 10 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$; cependant la rampe qui donne la T_v maximale est $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Par conséquent la cinétique de réticulation est lente. De plus les deux « recuits ou post-cuisson », qui correspondent à une chauffe à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à stabilisation de la T_v à T_{v2} permettent de parfaire la réticulation. La valeur maximale de la T_v pour ce réseau avoisine les 180°C . Cette valeur est en accord avec ce que l'on peut attendre d'un tel réseau, constitué d'une résine époxyde courte ($n=0,03$) et d'un durcisseur aromatique qui conduisent à la formation d'un réseau réticulé peu mobile. Elle peut être considérée proche de la température optimale $T_{v\infty}$.

La méthode de Kissinger [Kissinger 1957] a été appliquée au faisceau de courbes en Figure 28 permettant ainsi de calculer l'énergie d'activation E_a de la réaction de réticulation, selon la relation ci-dessous (11).

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{\beta}{T_{Pic}^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_{Pic}}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (11)$$

Pour cela, un tracé du logarithme népérien du rapport de la vitesse de balayage β sur le carré de la température correspondant au maximum du pic (T_{pic}) en fonction de l'inverse de T_{pic} exprimée en Kelvin est réalisé et présenté en Figure 29.

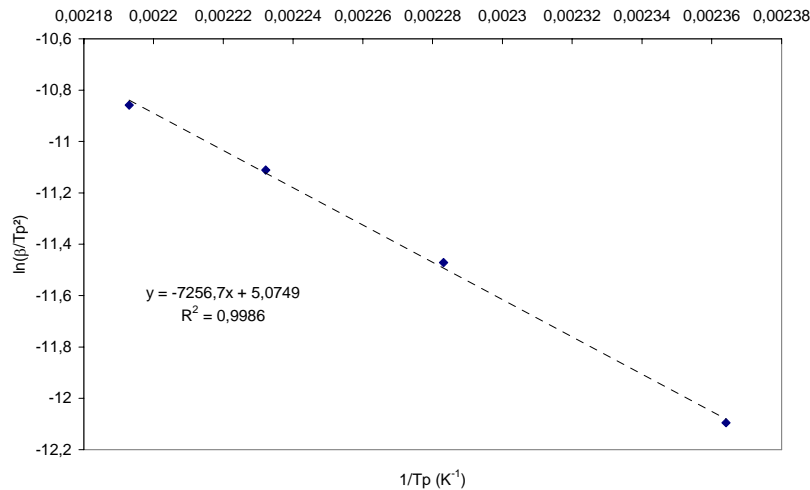


Figure 29. Calcul de l'énergie d'activation de la réaction par la méthode de Kissinger.

Le calcul de l'énergie d'activation donne : $E_a=60,3 \pm 0,08 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour Park [Park 1968], l'énergie d'activation dépend de la facilité avec laquelle la mobilité moléculaire des entités réactives apparaît. Elle représente la quantité d'énergie nécessaire pour initier le processus chimique de la réaction de réticulation. Cette valeur rejoint les valeurs usuellement trouvées dans la littérature pour des mélanges DGEBA/autres durcisseurs aminés, DGEBA-mPDA $53,65 \text{ kJ.mol}^{-1}$, DGEBA-IPDA 55 kJ.mol^{-1} [Hassoune 1998, Montois 2003].

L'optimisation du processus de réticulation en ACD porte sur de petites quantités d'adhésifs (<15mg). Les quantités mises en jeu lors de la qualification mécanique d'une éprouvette massique d'adhésif ou sous forme de joint dans un assemblage sont plus importantes et nécessitent d'accommoder la polymérisation en définissant un cycle adapté prenant pour points de départ l'étude réalisée en ACD. La procédure suit la théorie issue des travaux de Gillham et Benci [Gillham 1974].

La Figure 30 montre l'augmentation de la Tv_{∞} avec la température de réticulation. Ces deux températures sont équivalentes jusqu'au moment où l'augmentation de la température de réticulation se traduit par la constance de la Tv_{∞} . Le principe développé ici est de maintenir une température de polymérisation toujours supérieure à la température de transition vitreuse avérée au sein du polymère en cours de polymérisation.

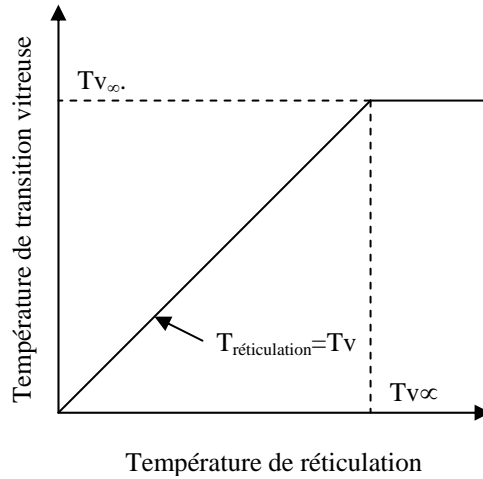


Figure 30. Exothermes de réticulation du Réseau-R pour différentes rampes.

Ainsi, le polymère sera toujours à même de poursuivre sa réticulation si toutefois cette réticulation n'a pas été achevée totalement ; c'est-à-dire que la T_v atteinte par le polymère est égale à la $T_{v\infty}$.

De par la mauvaise conductivité thermique des polymères et pour une minimisation des contraintes résiduelles lors du refroidissement, la réticulation passera par des paliers isothermes. L'objectif final est de définir un cycle de cuisson par palier permettant de tendre vers la température optimale $T_{v\infty}$. Pour choisir les températures de palier, observons les pics de réticulation définissant l'intervalle de température pour laquelle la réaction peut avoir lieu (Figure 31).

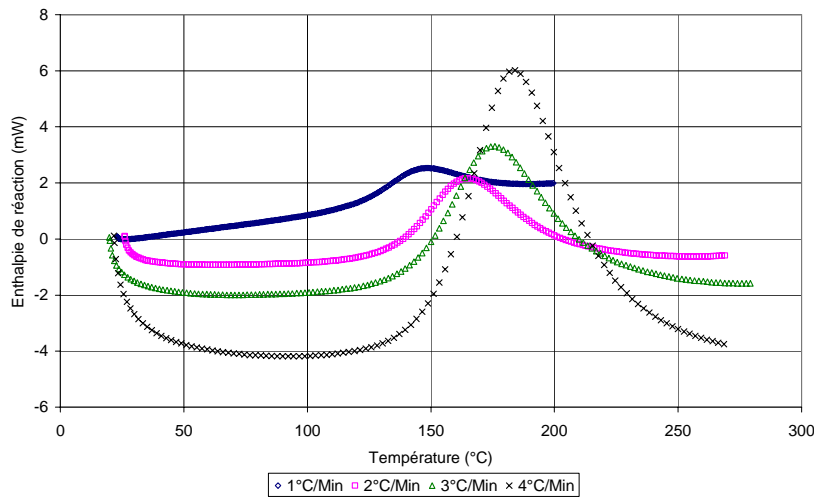


Figure 31. Exothermes de réticulation du Réseau-R pour différentes rampes.

On s'aperçoit que la gamme de températures des pics d'exothermie se situe entre 140 et 180°C. En appliquant la théorie de Gillham, différents paliers isothermes sont sélectionnés et regroupés dans le Tableau 6.

Cycles	1	2	3
Températures d'isotherme (°C)	2h à 100+2h à 120 +2h à 160	2h à 100+2h à 120 +2h à 160+2h à 175	2h à 100+2h à 120 +2h à 160+2h à 175 +1h à 180
Tv (°C)	161 ± 2	170 ± 2	190 ± 2

Tableau 6. Les différents cycles de réticulation choisis et les valeurs de Tv correspondants.

Le cycle 3 est celui qui confère à l'adhésif M0% la Tv la plus haute. Les isothermes qui constituent les différents cycles de polymérisation ont des rôles précis. Comme l'adhésif est visqueux à température ambiante (0,284 Pa.s), les paliers à 100°C et 120°C ont pour rôle de le fluidifier (0,01 Pa.s). Ainsi, sa pénétration dans les aspérités de la surface à encoller, pour les assemblages à simple recouvrement ou pour toute structure collée est améliorée.

Les isothermes à 160°C et 175°C permettent la réticulation proprement dite de l'adhésif. Ces deux paliers successifs favorisent une diffusion progressive de la chaleur au sein du polymère, tiennent compte de la lente cinétique de réticulation constatées lors de l'application de rampe de réticulation (Tableau 5).

Pour finir, le palier à 180°C est une étape de recuit. Il est confirmé qu'une étape de post-cuisson permet d'augmenter le degré de réticulation moyen du réseau. Cet effet bénéfique de l'augmentation du degré de réticulation est doublé d'un effet néfaste de dégradation thermique lorsque la durée est trop longue. Cette compétition entre deux phénomènes antagonistes se manifeste par une augmentation de la Tv pour les temps courts de post-cuisson suivi par une chute traduisant une dégradation du réseau par coupures des chaînes [Pang 1990]. Pour ces raisons, la durée du recuit à 180°C est d'une heure car pour une durée supérieure l'augmentation de la Tv est négligeable.

3.1.2. Réseau-F

La réaction de réticulation qui permet d'obtenir le réseau-F est une condensation interfaciale, ou polymérisation en émulsion.

Le cycle de réticulation du réseau-F sera le même que celui du réseau-R. En effet, les deux réseaux utilisés au sein du JMA seront mis en place et réticulés en même temps. L'étape critique pour ce réseau-F est la pré-polymérisation abordée dans le chapitre de formulation (II). Une fois cette étape effectuée, le réseau-F peut tout à fait suivre le cycle de réticulation du réseau-R. Le réseau-F est d'aspect opaque.

L'étude de la polymérisation du réseau-F ne peut pas se faire par l'étude de la variation des enthalpies de réaction. En effet, une fois le produit déposé dans la capsule d'analyse, la séparation de phase s'opère et la stœchiométrie n'est plus respectée ; la comparaison des courbes n'est plus valable. Ce n'est donc pas une technique appropriée pour ce type de mélange. Toutefois, un suivi de la Tv post-réticulation est possible par ACD.

Plusieurs nuances du réseau-F sont formulées, leurs Tv sont mesurées par ACD et vérifiées théoriquement par la loi de Fox (12) avec T_{VR} la transition vitreuse du Réseau-R, T_{VF} la transition vitreuse du Réseau-F et W_R la fraction massique du Réseau-R.

Les résultats sont regroupés dans Tableau 7.

$$\frac{1}{T_V} = \frac{W_R}{T_{VR}} + \frac{(1-W_R)}{T_{VF}} \quad (12)$$

	Tv	Tv par Fox
Réseau-R ou M0%	190±2	190
Réseau-F M10%	151±2	100
Réseau-F M30%	126±2	57
Réseau-F M50%	92±2	43
Réseau-F M100%	30±2	30

Tableau 7. Valeurs des Tv pour les différents mélanges mesurés par ACD et celles calculées théoriquement par la loi de Fox.

Comme attendu les valeurs calculées par la relation de Fox sont différentes des valeurs expérimentales dès qu'il s'agit d'un mélange. La règle de Fox est purement théorique et repose sur des hypothèses de distribution homogène des espèces. Dans notre cas, les mélanges réalisés présentent un problème de miscibilité qui conduit à la formation de particules sphériques ou micro-domaines dispersées dans une matrice continue. Pour évaluer l'effet du pourcentage de phase flexibilisante sur les propriétés mécaniques de l'adhésif, une caractérisation thermomécanique en torsion rectangulaire est effectuée.

3.2. Analyse rhéologique

Cette analyse est effectuée sur un rhéomètre ARES à déformation imposée et renseigne sur l'évolution des modules dynamiques de cisaillement élastique G' (module de conservation) et visqueux G'' (module de perte) en fonction de la température ainsi que sur la Température de transition α ($T\alpha$) qui est la représentation mécanique de la Tv. Pour ces essais, des échantillons massiques parallélépipédiques, de dimensions moyennes $2 \times 12 \times 45 \text{ mm}^3$, sont réalisés pour chaque nuance d'adhésif.

Les analyses thermomécaniques des adhésifs massiques (Figure 32) sont effectuées par torsion rectangulaire entre 20 et 200°C avec une vitesse de montée en température de 2°C/min, une vitesse angulaire de 1 rad/s et une déformation angulaire variable selon la zone de viscoélasticité linéaire des échantillons testés.

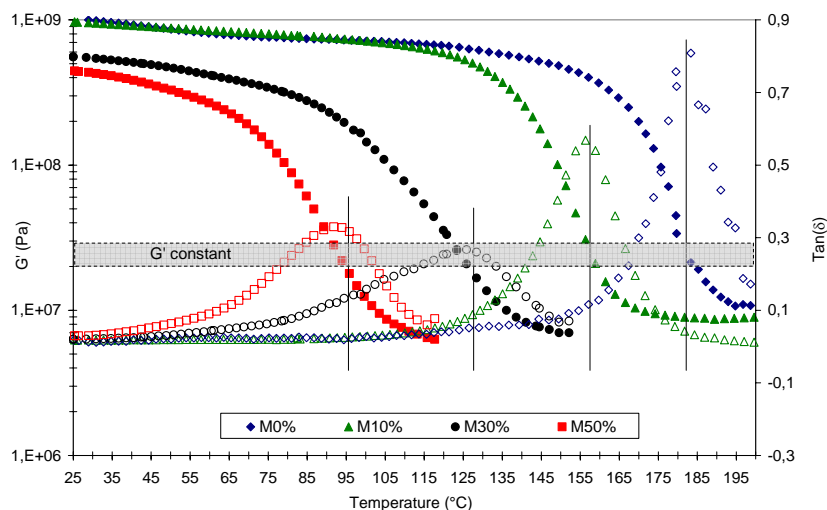


Figure 32. Courbes thermomécaniques des adhésifs hybrides formulés.

Les courbes en Figure 32 mettent en évidence la baisse de la $T\alpha$ avec l'augmentation du pourcentage de phase flexible. L'élargissement des pics de $\tan(\delta)$ avec le pourcentage de flexibilisant siloxane reflète l'augmentation de la polymolécularité des nuances d'adhésifs.

De plus, on note que lorsque $\tan(\delta)$ atteint sa valeur maximale pour les différentes nuances, G' est quasi constant. Donc la baisse de $\tan(\delta)_{\max}$ correspond à une diminution de G'' lorsque le

pourcentage de phase flexible augmente. Ce résultat apparemment contradictoire pour des adhésifs de plus en plus flexibilisés peut s'expliquer par une hétérogénéité de mélange grandissante.

Notons qu'un fort serrage d'éprouvettes, relativement flexibles (M30% et M50%), est nécessaire pour éviter le glissement d'échantillons lors de la sollicitation dynamique. Il est, cependant, probable qu'il conduise à initier une fissure qui se propage en fin de $T\alpha$. Le risque est accentué lorsque la déformation est augmentée, par asservissement, dans la zone de transition vitreuse pour maintenir un couple détectable par les capteurs ; Ceci explique l'absence du plateau caoutchoutique pour ces deux nuances.

Le Tableau 8 regroupe les principales propriétés des adhésifs formulés à 25°C.

	$G'_{25^{\circ}\text{C}}(\text{Pa})$	$G''_{25^{\circ}\text{C}}(\text{Pa})$	$T\alpha$	Tv
Réseau-R ou M0%	$1 \cdot 10^9$	$1.7 \cdot 10^7$	185 ± 3	190 ± 2
Réseau-F M10%	$9.7 \cdot 10^8$	$1.746 \cdot 10^7$	156 ± 3	151 ± 2
Réseau-F M30%	$5.6 \cdot 10^8$	$1.12 \cdot 10^7$	127 ± 3	126 ± 2
Réseau-F M50%	$4.5 \cdot 10^8$	$1.35 \cdot 10^7$	93 ± 3	92 ± 2
Réseau-F M100%				30 ± 2

Tableau 8. Résumé des valeurs à 25°C des nuances des adhésifs hybrides.

La zone de transition vitreuse montre une seule et unique $T\alpha$ entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. Si l'on compare les valeurs de Tv issues de ACD avec celles de $T\alpha$ issues des courbes rhéologiques, on remarque que celle de ACD sont inférieures de 1 à 5°C selon les nuances. Sachant que la Tv du M100% est d'environ $30^{\circ}\text{C}\pm 3$, sa $T\alpha$ devrait donc être entre 29 ± 3 et $20\pm 3^{\circ}\text{C}$. Un essai à basse température pourrait montrer cette éventuelle transition de la partie flexible du réseau. Or, réaliser un échantillon **massique** de M100% est une impossibilité physicochimique. En effet, il existe une forte séparation de phase au-delà de 88% de concentration de la phase flexible dans le réseau, que la réticulation ne suffit pas à stabiliser. C'est pourquoi une étude thermomécanique à froid est réalisée sur la nuance M50% (Figure 33).

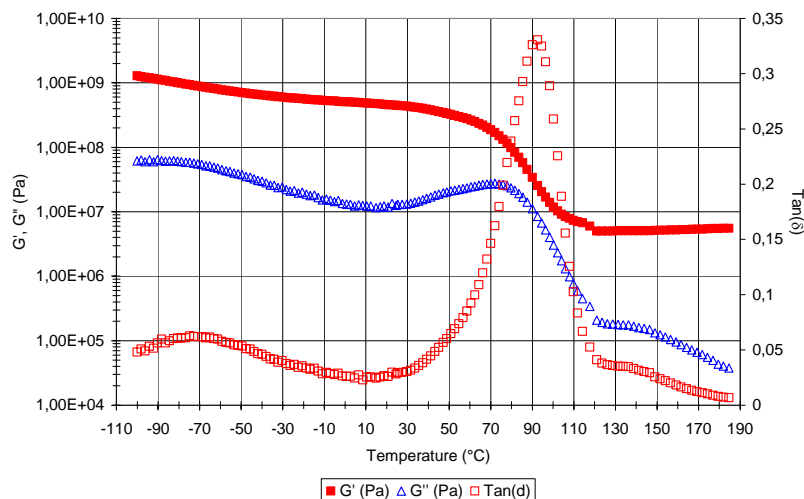


Figure 33. Courbe rhéologique en torsion rectangulaire de la nuance M50%.

La Figure 33 montre la variation de G' , G'' et $\tan(\delta)$ entre -100 et 185°C. La transition principale, c'est-à-dire $T\alpha$ est bien identifiable à $93^{\circ}\text{C}\pm 3$. A basse température une seconde transition apparaît. Cette dernière intervient généralement entre -70 et -40°C. Elle est associée

aux mouvements de chaînes à faible encombrement stérique et à grand angle de valence comme les groupes hydroxyéther et diphénylpropane [Halary 1989, Gerard 1992]. Ces deux groupes sont présents dans notre structure à travers la chaîne de la DGEBA ; il est donc logique de retrouver cette transition secondaire dans cette gamme de température. En revanche, aucune transition relative à la phase flexible n'est repérée vers 30°C, température de transition vitreuse identifiée par ACD pour le Réseau-F M100%.

Deux hypothèses peuvent dès lors être émises :

La phase flexible (DGEBA+APTDMS) s'est dispersée dans le réseau sous forme de particules et la transition primaire de ces microdomaines (particules) ne peut apparaître dans un réseau rigide car ce dernier, par son haut module, couvre cette transition moléculaire. Par conséquent, cette faible transition n'est pas observable avec la technique utilisée.

La seconde hypothèse est que les trois composants du réseau se soient mélangés de manière homogène et ne donnent qu'une seule transition primaire.

Une observation morphologique au MEB et une analyse par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie des différentes nuances permettra d'infirmer ou de confirmer l'une ou l'autre des hypothèses avancées.

3.3. Analyse morphologique et chimique

Pour observer au MEB le cœur des échantillons massiques utilisés en rhéométrie, il faut les découper et choisir judicieusement le moyen de découpage. En effet, une découpe au microtome sur un matériau ductile induit un étalement des constituants souples du matériau en surface modifiant la vraie morphologie et répartition. Nous avons donc opté pour une fracture cryogénique. Les échantillons sont plongés dans un béccher d'azote liquide puis brisés par flexion entre deux pinces. Les observations de la nuance M50% sont présentées dans la Figure 34.

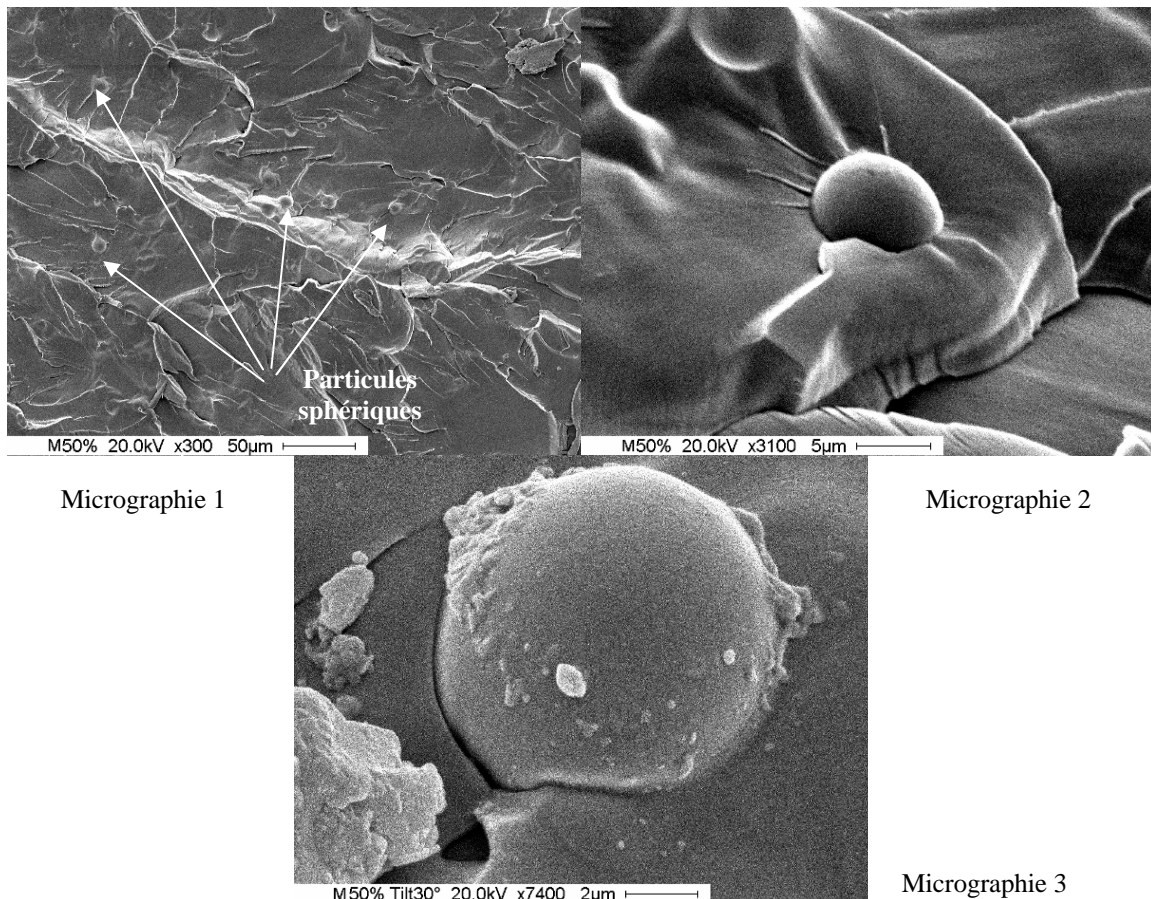


Figure 34. Morphologie d'une nuance M50% à différents grossissements.

La vue d'ensemble de la micrographie 1 montre des particules sphériques dispersées dans une matrice continue. La taille moyenne de ses particules est d'environ $5\mu\text{m}\pm 2$. Le grossissement (micrographie 2) montre que « l'adhérence » voire la cohésion des particules à la matrice est telle que la particule a résisté à l'arrachement comme en témoignent les fissures qui l'entourent. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué un grossissement plus important. La micrographie 3 met en évidence des fragments de matrice qui ont subsisté à la rupture et qui sont restés accrochés à la particule. Ce phénomène n'est pas isolé ; il est visible à plusieurs endroits de l'échantillon. Les observations effectuées sur des échantillons issues des nuances M10% et M30% conduisent aux mêmes conclusions, seules les tailles de particules sont différentes. Le Tableau 9 regroupe ces données.

Nuance	M10%	M30%	M50%
Taille (μm)	$1,5 \pm 0,5$	$3,5 \pm 1,5$	5 ± 2

Tableau 9. Tailles des particules dispersées dans les nuances d'adhésifs hybrides.

La Figure 35 montre des images des nuances M10% et M30%. Les particules dispersées sont d'autant plus petites que le pourcentage de durcisseur siloxane est faible. Ce fait s'explique par une probabilité de rencontre des gouttes plus faible lorsque le pourcentage de phase non polaire baisse. La coalescence est ainsi moins probable car la distance séparant les particules est plus grande.

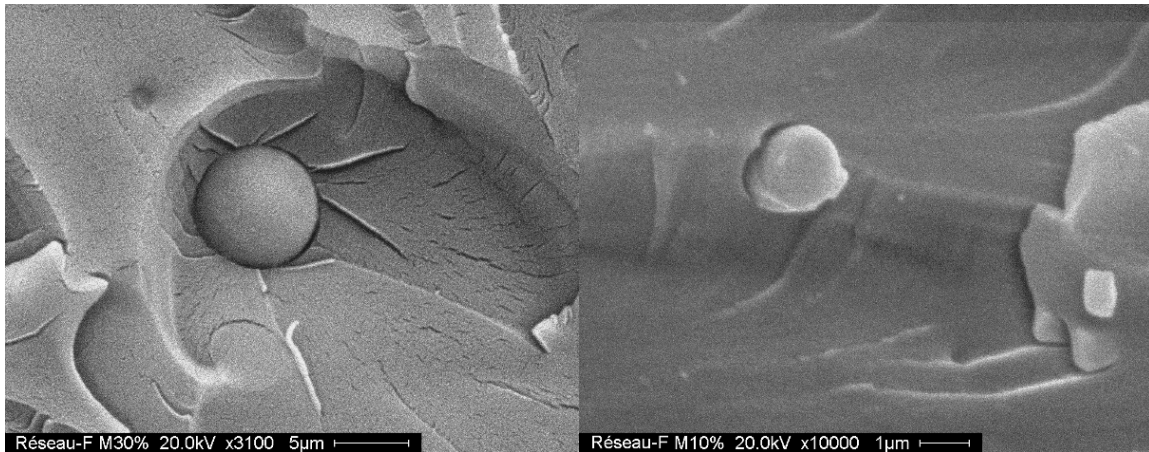


Figure 35. Observations au MEB des nuances M30% (à gauche) et M10% (à droite) à différents grossissements.

Pour savoir si ces particules sont des microdomaines de flexibilisant issues d'une démixtion lors de la mise en œuvre, nous avons fait une analyse par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La Figure 36 montre cette analyse effectuée sur une particule et sur la matrice.

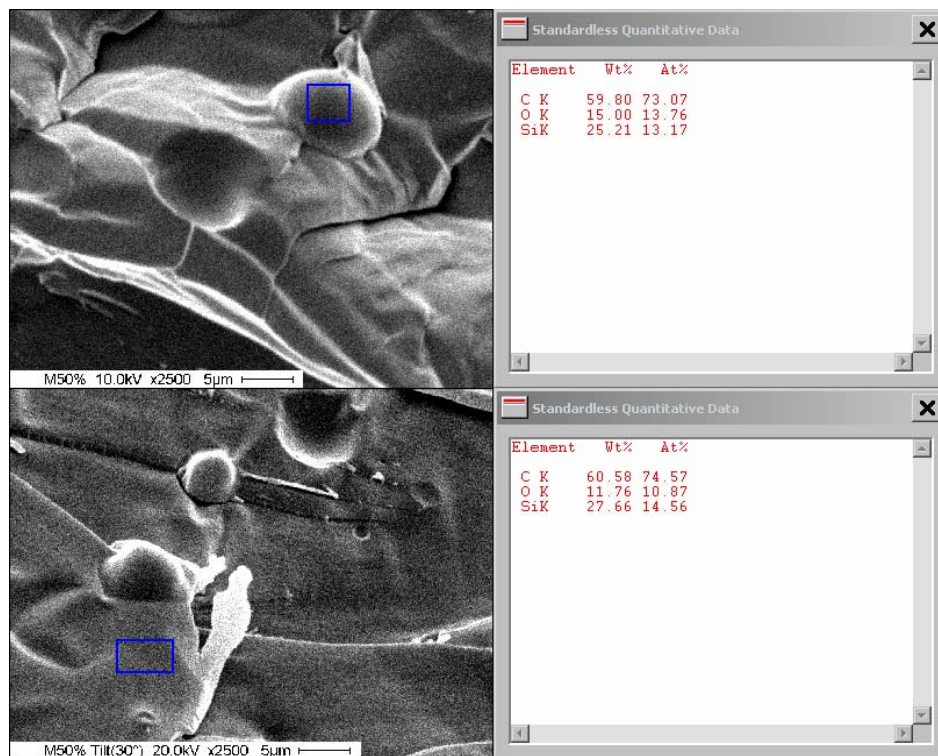


Figure 36. Analyse par spectroscopie à rayons X d'un échantillon M50%.

L'analyse des particules et de la matrice est à considérer à $\pm 5\%$ selon les particules analysées et les endroits de la matrice. Elle montre une équivalence en nombre d'atomes d'oxygène et de silicium, c'est une caractéristique de la chaîne principale du flexibilisant silicone. Cette constatation se vérifie sur plusieurs particules. Un pourcentage important de carbone est détecté. Il représente la part organique de ce flexibilisant ainsi que la chaîne DGEBA avec laquelle ce flexibilisant s'est lié. Le poids moléculaire du flexibilisant silicone (900g/mol) est grand par rapport au poids moléculaire de la résine époxy (348g/mol), ce qui explique le pourcentage en masse important d'atomes de silicium retrouvé dans ces particules.

La seconde analyse Figure 36 montre aussi une présence importante en nombre d'atomes de silicium qui varie entre 9 et 24% au sein de la matrice. Ces analyses permettent de valider les hypothèses émises dans la partie 3.2.

En effet une proportion du flexibilisant s'est dispersée sous forme de particules liées chimiquement par endroit à la matrice, ce qui est en accord avec la première hypothèse. De plus la matrice contient un pourcentage non négligeable de flexibilisant dispersé, ce qui confirme la seconde hypothèse.

Rappelons que les nuances d'adhésifs sont formulées dans le but d'être utilisées au sein d'un JMA sur une large gamme de températures, dans laquelle les différents matériaux de la structure collée subissent des dilatations thermiques différentielles. Il est donc important de connaître les coefficients thermiques d'expansion de ces adhésifs hybrides.

3.4. Analyse thermomécanique TMA

Cette analyse thermomécanique est effectuée sur un appareil Perkin Elmer TMA7 dont le fonctionnement est présenté dans la partie III.2.6.

La mesure est réalisée sous une rampe en température de 2°C/min, pour une force d'appui de la sonde sur l'échantillon de 20mN. Un flux d'hélium inhibe les phénomènes de dégradation thermique lors de la mesure.

Notons que des échantillons M100% ont été formulés. Le résultat est sous forme globuleuse de part la présence de nombreuses bulles d'air non exploitable en rhéométrie et en TMA car le principe de fonctionnement est mécanique.

Les CTE linéaire des différentes nuances du Réseau-F ont été déterminées avant et après Tv. La Figure 37 montre l'évolution des CTE en fonction du pourcentage de flexibilisant.

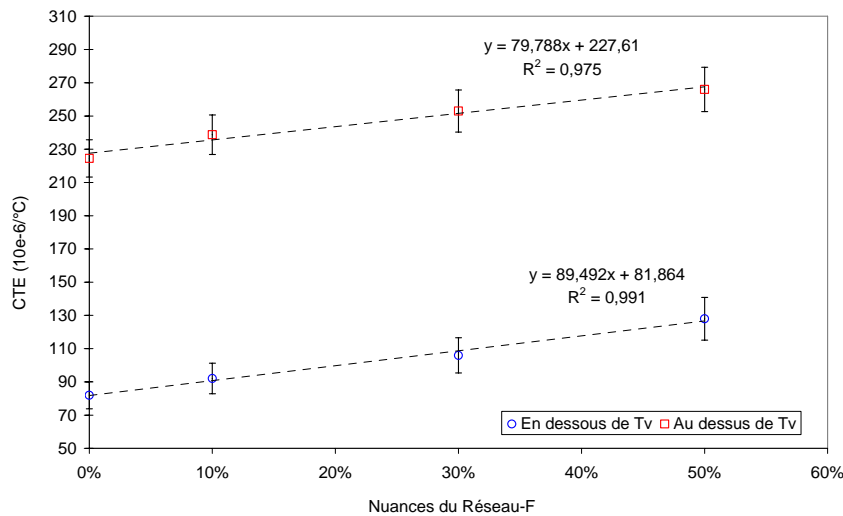


Figure 37. Coefficients thermiques d'expansion des différentes nuances du Réseau-F.

Les nuances du réseau-F montrent une augmentation monotone linéaire de leurs CTE en fonction des pourcentages de flexibilisant dans la phase durcisseur aussi bien avant qu'après la Tv, avec un coefficient de proportionnalité de $89,5 \pm 0,4$ avant Tv et de $79,8 \pm 1$ après Tv. Il sera donc possible de simuler l'influence des dilatations dues aux cyclages thermiques sur l'évolution des contraintes dans un assemblage collé suivant le concept du JMA. De plus la forte augmentation du CTE avec le pourcentage de durcisseur siloxane si l'adhésif travaille en dessus de Tv (ce qui est sa vocation première) permettra à l'adhésif flexibilisée de se déformer pour mieux « encaisser » les contraintes extérieures. Il faut aussi noter que la variation de CTE avec le pourcentage de flexibilisant est similaire que l'adhésif

soit à l'état caoutchoutique ou à l'état vitreux. Ces résultats rejoignent ceux de Tsung-Han, en effet lorsqu'il propose la synthèse de particules siloxanes terminées oxirane pour modifier un réseau époxy, il note que le CTE du réseau modifié augmente avec le pourcentage d'additif flexibilisant et que le CTE à une température au dessus de T_v et supérieur au CTE mesuré en dessous de T_v [Tsung 2000].

3.5. Analyse thermogravimétrique TGA

Dans notre étude, la TGA est utilisée afin de suivre le processus de dégradation dynamique de l'adhésif en fonction de la température.

Nous avons choisi de représenter la perte de masse ainsi que la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour les nuances M0% et M50% pour une rampe de 10°C sous air et sous azote. La Figure 38 montre la perte de masse du réseau-R et la Figure 39 celle du réseau-F M50%.

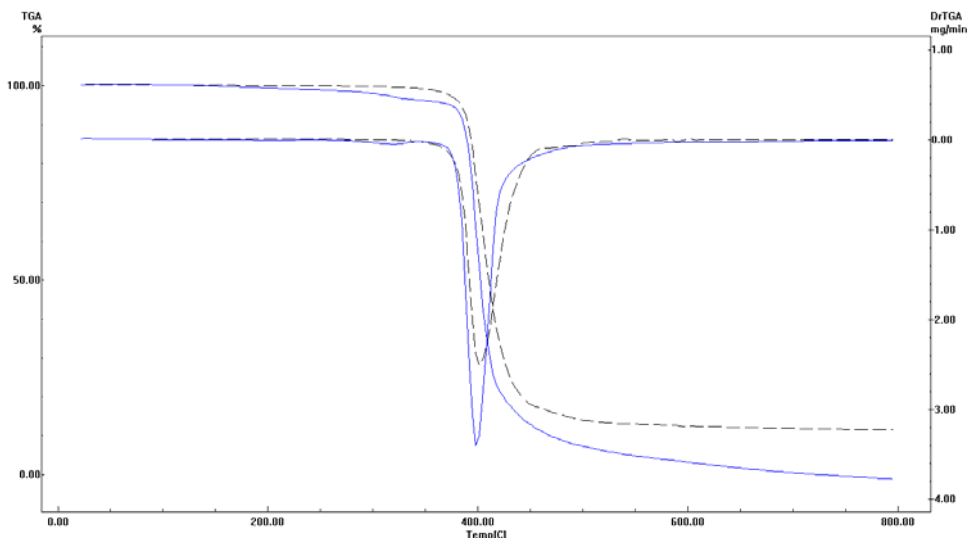


Figure 38. Courbes thermogravimétrique du Réseau-R sous air (—) et sous azote (---).

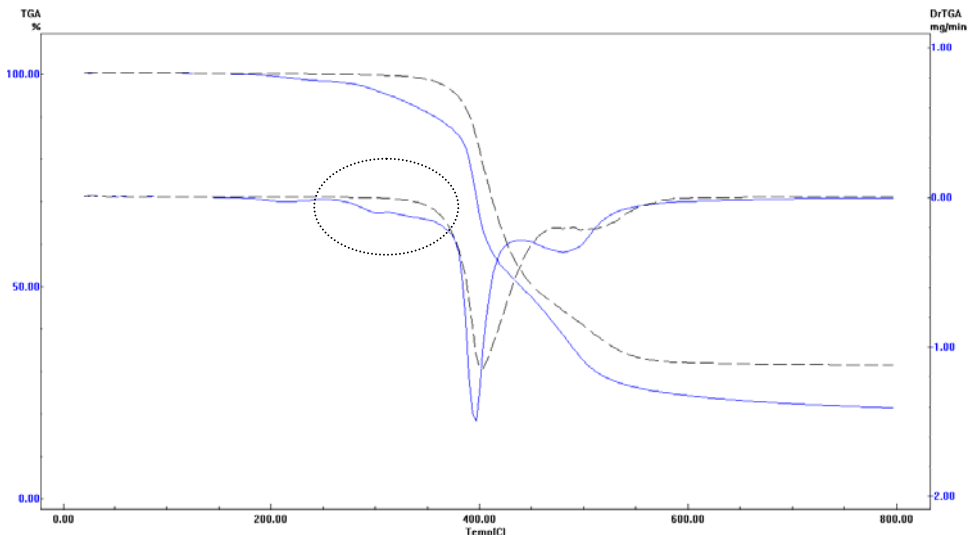


Figure 39. Courbes thermogravimétrique du Réseau-F M50% sous air (—) et sous azote (---).

Notons-que la masse restante, pour le réseau-R, est plus importante sous azote que sous air. On peut donc avancer que pour des températures supérieures à 450°C apparaît un mécanisme de type thermo-oxydation, dégradation par effets combinées de la chaleur et de l'oxygène. Cette étape conduit à la dégradation totale de la résine sous air.

De plus, le réseau-F M50% présente une masse restante globalement supérieure à celle du réseau-R quelle que soit l'atmosphère gazeuse.

La dégradation thermique du réseau-R s'effectue en deux phases sous air et une phase sous azote. La phase commune aux deux atmosphères a une vitesse de perte de masse maximale vers 400°C avec un décalage vers des températures plus basses lorsque la dégradation s'effectue sous air. Le processus de dégradation associé à cette perte est donc purement thermique de type thermolyse et serait dû à la décomposition du réseau époxyde/amine. Par contre une première faible perte sous atmosphère oxydante apparaît vers 330°C. L'oxygène participerait donc à la dégradation de la structure qui devient moins stable thermiquement et qui expliquerait le décalage de la dégradation par thermolyse vers des températures inférieures sous atmosphère oxydante. Les mêmes mécanismes de dégradation (deux sous air, un sous azote) apparaissent pour l'adhésif M50%. Une troisième étape (large) de dégradation dont la vitesse maximale est vers 500/520°C se rajoute. Afin de différencier la participation des dégradations des chaînes de siloxane de celles du réseau époxyde/amine, un adhésif M100%, (réseau purement époxyde/APTPDMS) a été formulé. L'analyse thermogravimétrique est présentée Figure 40.

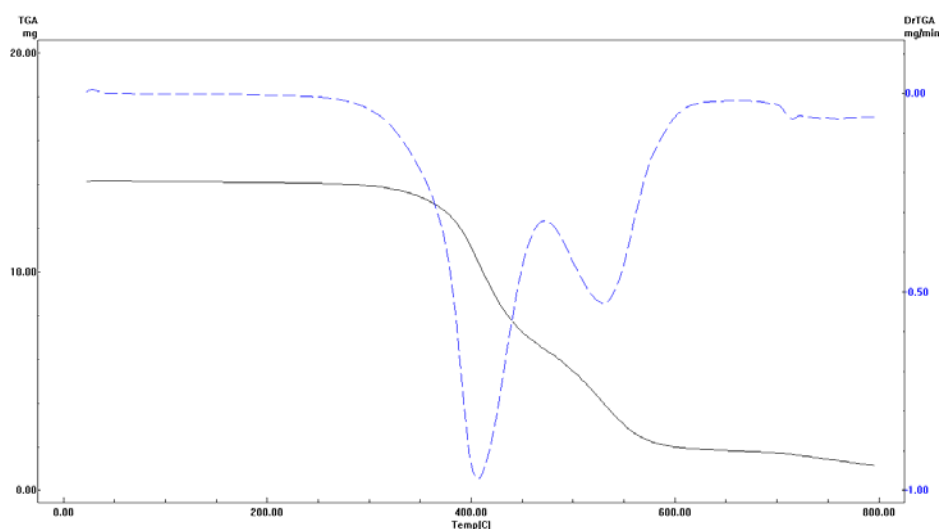


Figure 40. Courbes thermogravimétrique et vitesse de dégradation du Réseau-F M100% à 10°C/min sous azote.

Le réseau M100%, sous atmosphère inerte montre deux étapes de dégradation dont la vitesse maximale est atteinte pour des températures de 405°C et 530°C. Il apparaît donc que la dégradation principale vers 400°C est bien attribuable à la scission des chaînes époxydes pontées. La seconde étape à haute température (530°C) commune aux nuances M50% et M100% semblent concerner la dégradation de la chaîne principale Si-O-Si, voire des liaisons latérales Si(CH₃). La thermodégradation des PDMS terminés Si-CH₃ a fait l'objet de nombreuses études qui convergent sur le fait que la dégradation d'un PDMS, sous air, se fait par rupture des liaisons C-Si (336 kJ/mol) et la subsistance de la chaîne principale Si-O-Si. Le résidu après une telle dégradation est noir. Sous atmosphère inerte, à des températures entre 400 et 650°C, le produit de la dégradation est un oligomère cyclique dont la régularité et la structure dépend des rampes de chauffage (Figure 41) [Camino 2001]. La formation de ce résidu suppose la rupture de liaisons Si-O qui est pourtant une liaison de haute énergie (450 kJ/mol). Cette conformation est énergétiquement favorisée par le recouvrement de l'orbitale atomique d vide du silicium par les orbitales p de l'oxygène et du carbone qui ne sont pas saturées. Le résidu dans ce cas est blanc.

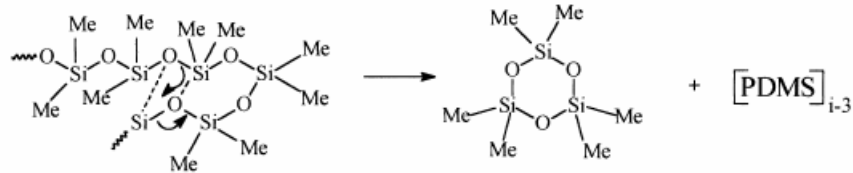


Figure 41. Mécanisme de dépolymérisation d'une molécule de PDMS.

4. CONCLUSION

Ce chapitre de caractérisation permet de dresser le profil comportemental des adhésifs formulés. Le cycle optimisé commun à toutes les nuances est 2h à 100°C+2h à 120°C+2h à 160°C+2h à 175°C et 1h à 180°C. Si le cycle de réticulation est identique, les propriétés obtenues sont différentes.

L'analyse rhéologique des adhésifs formulés met en évidence la baisse de la $T\alpha$ avec l'augmentation du pourcentage de phase flexible. L'élargissement des pics de $\tan(\delta)$ avec le pourcentage de flexibilisant siloxane reflète l'augmentation de la polymolécularité des nuances d'adhésifs. La zone de transition vitreuse montre une seule et unique $T\alpha$ entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. Ces fluctuations des propriétés découlent de la microstructure de ces adhésifs.

Des observations MEB montrent, pour les nuances contenant du flexibilisant siloxane, des particules sphériques dispersées dans une matrice continue. Ces particules, qui sont d'autant plus petites que le pourcentage de durcisseur siloxane est faible, présentent une adhésion, voire une cohésion, avec la matrice. L'analyse EDX montre la présence de flexibilisant siloxane aussi bien dans les particules que dans la matrice. Ces particules ont des propriétés différentes de ceux de la matrice, notamment vis-à-vis de la dilatation thermique.

La mesure du Coefficient Thermique d'Expansion, réalisée par TMA, montre une augmentation monotone linéaire en fonction du pourcentage de flexibilisant. La loi d'augmentation est quasi-identique pour les CTE mesurés en dessous et au dessus de la T_v .

La dégradation dynamique par TGA sous azote du réseau M0% laisse apparaître une dégradation principale vers 400°C qui est attribuable à la scission du réseau époxyde/amine. L'adhésif M50%, sous les mêmes conditions de dégradation, montre la même dégradation à une température voisine. Une seconde étape à haute température (530°C) commune aux nuances M50% et M100% semblent concerner la dégradation de la chaîne principale Si-O-Si, voire des liaisons latérales Si-CH₃.

Pour choisir les deux adhésifs AHT et ABT à utiliser dans le JMA, trois conditions principales sont à prendre en considération : pour que le JMA réponde à la problématique de la résistance aux contraintes à basse et haute température, les deux adhésifs doivent avoir des T_v les plus différentes possibles tout en restant dans la gamme de température d'utilisation. Les deux nuances qui présentent les T_v les plus éloignées et répondent à cette condition sont le M0% et le M50%. De plus, il faut que la résistance à la contrainte de l'ABT à basse température soit au moins égale à celle de l'AHT dans les mêmes conditions. Nous avons vérifié expérimentalement cette condition : à -40°C, la résistance au cisaillement par traction du M50% est de 16±0,4MPa, alors que celle de l'AHT est de 14±0,3MPa. Finalement, la résistance à la contrainte à haute température de l'AHT doit être supérieure à celle de l'ABT dans les mêmes conditions. Sachant que l'adhésif M50% est dans un état caoutchoutique au dessus de sa T_v , il est évident qu'à une température supérieure à $T_{v,ABT}$, le M0% aura une résistance aux contraintes supérieures car il est vitreux jusqu'à 190°C.

Fort de ces constatations, nous choisissons l'adhésif M0% pour être l'AHT et l'adhésif M50% pour être l'ABT.

Chapitre III : Références bibliographiques.

REFERENCES

- Cognard 2000 J. Cognard, "Science et technologie du collage", Edition Presses Polytechniques, 2000.
- Gerard 1992 J.F. Gerard, "Dynamic mechanical measurement: comparison between ending and torsion methods on a graphite reinforced and rubber-modified epoxy", *Polym. Comp.*, 11, 2, 90-97, 1992.
- Gillham 1974 J.K Gillham and J.A Benci, *J. App. Polym. Sci.*, 18, 951, 1974.
- Halary 1989 J.L. Halary, "Relation entre structure chimique et propriétés mécaniques dans les réseaux époxydes", *Bull. Soc. Chem. Belg*, 1989.
- Hassoune 1998 B. Hassoune, "Etude d'une liaison par adhésion alumina poreuse/polymère", thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 1998.
- Kissinger 1957 H.E Kissinger, *Anal. Chem.*, 29, 1702, 1957.
- Krawczak 1999 P. Krawczak, "Essai mécaniques des plastiques : caractéristiques instantanées", Techniques de l'ingénieur, AM3510, 1999.
- MacBain 1925 W. MacBain and D.G Hopkins, *J. Phys. Chem.*, 29, 88, 1925.
- Montois 2003 P. Montois, "Durabilité de joints collés structuraux époxy/alliage de titane. Application à l'étude d'une interphase modèle", thèse de doctorat, INPT, 2003.
- Nassiet 2005 V. Nassiet, J. P. Habas, B. Hassoune-Rhabbour, Y Baziard and J A Petit, "Correlation between viscoelastic behaviour and cooling stresses in a cured epoxy resin system", *Journal of Applied Polymer Science*, 3, 99, 2005.
- Pang 1990 K. P. Pang, J. K. Gillham, "Competition between cure and thermal degradation in a high Tg epoxy system: effect of time and temperature of isothermal cure on the glass transition temperature", *J.Appl.Polym.Sci.*, 1990, 39, 909-933.
- Park 1968 G.S Park, "diffusion in polymers", Ed.J.Crank, 1968
- Treloar 1975 L.R.G Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", Clarendon Press, Oxford (1975)
- Venables 1979 J.D Venables, D.K McNamara, J.M Chen, T.S Sun and R.L Hopping, *Appl. Surf. Sci.*, 3, 88, 1979.
- Volhardt 2004 K.P.C Volhardt and N.E Schore, "Traité de Chimie Organique", Boeck and Larcier s.a, Bruxelles, 2004.
- Tsung 2000 Tsung-Han Ho, "Modification of epoxy resin with siloxane containing phenol aralkyl epoxy resin for electric encapsulation application", *Eur.Pol.J*, 37, 267-274, 2000.

CHAPITRE IV : Etude du vieillissement thermo-oxydatif isotherme et prédiction de la perte de masse des adhésifs formulés soumis à ce vieillissement.

1. INTRODUCTION	83
2. BIBLIOGRAPHIE	83
2.1. LES EFFETS DE LA DEGRADATION THERMIQUE	83
2.1.1. <i>Oxydation superficielle</i>	83
2.1.2. <i>Modifications structurelles</i>	84
2.1.3. <i>Perte de masse</i>	85
2.2. FACTEURS INFLUENÇANT LA DEGRADATION THERMIQUE	86
2.2.1. <i>Nature chimique du polymère</i>	86
2.2.2. <i>Atmosphère de vieillissement</i>	87
2.2.3. <i>Géométrie des échantillons et renforts</i>	88
2.3. LES CONSEQUENCES DE LA DEGRADATION THERMIQUE SUR LES PROPRIETES FONCTIONNELLES	88
2.3.1. <i>Effet sur le module d'élasticité et la Tv</i>	88
2.3.2. <i>Effets sur la ténacité</i>	89
2.4. MECANISMES DE DEGRADATION THERMIQUE	90
3. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DE LA DEGRADATION DYNAMIQUE DES RESEAUX M0% ET M50%	94
4. LES EFFETS DU VIEILLISSEMENT ISOTHERME A 160°C SUR LES PROPRIETES STRUCTURALS DES ADHESIFS M0% ET M50%.....	98
4.1. EFFET SUR LA PERTE DE MASSE.....	98
4.1.1. <i>Réseau-R M0%</i>	98
4.1.2. <i>Réseau-F M50%</i>	98
4.2. EFFETS SUR LES LIAISONS CHIMIQUES.....	99
4.2.1. <i>Réseau-R M0%</i>	100
4.2.2. <i>Réseau-F M50%</i>	105
4.3. EFFET SUR LA DEGRADATION DYNAMIQUE	107
4.3.1. <i>Réseau-R M0%</i>	107
4.3.2. <i>Réseau-F M50%</i>	111
4.4. EFFET SUR LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE TV	114
4.4.1. <i>Réseau-R M0%</i>	114
4.4.2. <i>Réseau-F M50%</i>	115
4.5. EFFET SUR LES PROPRIETES THERMOMECANIQUES	116
4.5.1. <i>Réseau-R M0%</i>	116
4.5.2. <i>Réseau-F M50%</i>	121
4.6. EFFET SUR LA DEGRADATION EN SURFACE.....	127
4.6.1. <i>Mesure de la Couche Oxydée</i>	127
4.6.2. <i>Mesure des températures de transitions vitreuses de la surface et du cœur</i>	130
5. CONCLUSION	132
6. RESULTATS DE LA PREDICTION DE LA DUREE DE VIE PAR CRITERE GRAVIMETRIQUE	133
6.1. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DU VIEILLISSEMENT ISOTHERME.....	133
6.1.1. <i>Réseau-R M0%</i>	134

6.1.2.	<i>Réseau-F M50%</i>	136
6.2.	PREDICTION DE LA PERTE DE MASSE POUR LE RESEAU-R M0%	137
6.2.1.	<i>Modélisation des facteurs de décalages $\ln(b_i)$ pour le réseau M0%</i>	139
6.2.2.	<i>Prédiction de la durée de vie pour le réseau M0% par la méthode de la courbe maîtresse</i>	141
6.3.	PREDICTION DE LA PERTE DE MASSE POUR LE RESEAU-F M50%	142
6.3.1.	<i>Modélisation des facteurs de décalages $\ln(b_i)$ pour le réseau M50%</i>	144
6.3.2.	<i>Prédiction de la durée de vie pour le réseau M50% par la méthode de la courbe maîtresse</i>	146
7.	CONCLUSION	146
	REFERENCES.....	148

1. INTRODUCTION

Les adhésifs à base de résine époxyde sous forme de joints ou de matrice pour composites sandwichs sont désormais incontournables pour l'industrie d'aujourd'hui. L'établissement de critères et de modèles permettant de prévoir leur comportement au vieillissement est un enjeu important.

Il est courant d'avoir recours à des vieillissements accélérés, la difficulté est de faire en sorte que ces vieillissements soient réalistes et représentatifs des états de dégradation en service.

L'établissement des critères permettant de prévoir le comportement vis-à-vis du vieillissement des adhésifs nécessite non seulement de caractériser l'évolution des propriétés fonctionnelles, mais également de comprendre les phénomènes de dégradation qui se produisent. Pour se faire, un état de l'art de la dégradation thermique des adhésifs, à travers ses effets à différentes échelles ainsi que les facteurs qui l'influencent constitue le point de départ de ce quatrième chapitre. Ses conséquences sur les propriétés fonctionnelles et les mécanismes identifiés sur des réseaux voisins des réseaux formulés sont détaillés. Vient ensuite l'étude du vieillissement isotherme oxydatif des deux adhésifs choisis pour composer le JMA. Elle débute par la mesure de la perte de masse qui est le facteur de dégradation le plus usuellement observé. Puis, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier montrera les effets de la dégradation thermique isotherme sur la structure, à cœur et en surface, des adhésifs. La dégradation isotherme d'un réseau se répercute aussi sur sa dégradation dynamique observée par TGA ainsi que par des analyses thermomécaniques qui montreront l'évolution des T_v , des modules et des angles de perte $\tan(\delta)$. L'analyse par micro analyseur thermique, du cœur et de la surface des échantillons, vieillis permettra d'évaluer les hypothèses émises par les premières analyses.

2. BIBLIOGRAPHIE

2.1. Les effets de la dégradation thermique

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

Les principaux effets de la dégradation thermique peuvent être l'oxydation en surface, la scission de chaînes, la réticulation, la perte de masse et les conséquences de ces modifications sur les propriétés fonctionnelles de l'adhésif, c'est-à-dire son adhérence, sa ductilité, sa T_v ...

2.1.1. Oxydation superficielle

Ce phénomène de thermo-oxydation s'accompagne généralement d'un changement de couleur en surface du polymère [Tsotsis 1995]. Il s'explique par la diffusion de l'oxygène de l'air au sein du polymère suivi par des réactions d'oxydation qui conduisent à la formation d'une couche oxydée en surface (Thin Oxidized Layer, TOL).

Les travaux de Buch, sur lesquels nous reviendrons, permettent d'estimer l'épaisseur de la TOL en fonction du temps d'exposition. L'épaisseur de cette TOL pour le réseau EA 9689 croît puis se stabilise à une valeur asymptotique vers $50\mu\text{m}$ pour une exposition de 400h à 250°C . Il remarque aussi que la concentration en oxygène augmente en surface et

baisse au cœur de l'échantillon vieilli. Il suppose donc qu'il y a, soit migration du cœur vers la surface de molécules contenant de l'oxygène, soit des réactions de déshydratation en surface [Buch 2000-1].

D'autres auteurs indiquent une possible diffusion de l'oxygène de l'air vers le cœur du polymère et la fixation de cet oxygène sur le réseau par des réactions d'oxydation [Hilaire 1991, Piccirelli 2000]. Ces résultats donnent une explication supplémentaire à l'existence d'un gradient d'oxygène au sein des polymères soumis au vieillissement thermique.

Bowles a étudié le vieillissement isotherme d'une matrice polyimide (PMR 15) dans l'air. Il indique la formation d'une croûte sur les bords des échantillons, dont l'épaisseur croît avec le temps vers une valeur asymptotique. La position de cette asymptote varie relativement peu avec la température de vieillissement. Dans cette couche, la concentration des produits d'oxydation est maximale à la surface et diminue progressivement vers l'intérieur des échantillons. Ainsi, le cœur n'est pas affecté par l'oxydation dès lors que l'épaisseur est supérieure à 1 mm. L'apparition de fissures dans ces échantillons de matrice pure crée une surface supplémentaire susceptible d'être oxydée. Ce phénomène se traduit par des cinétiques de pertes de masse soudainement plus rapides dans l'échantillon fissuré [Bowles 1993].

De nombreuses études font état des effets de la dégradation thermique sur les matériaux composites. L'oxydation de ces matériaux résulte de la greffe d'atomes d'oxygène sur la chaîne macromoléculaire et provoque des réactions de coupures de chaînes et un retrait de la matrice par rapport aux fibres [Trabelsi 2006]. La formation de la couche oxydée peut s'accompagner de l'apparition de fissures superficielles qui déportent alors le processus de dégradation vers l'intérieur de l'échantillon [Alakseeva 1978]. Après Alakseeva, plusieurs auteurs ont continué à observer et à étudier cet effet supplémentaire de la dégradation thermique sur les matériaux composites. En effet, Colin et Marais notent que cette fissuration apparaît majoritairement dans le sens des fibres et se propagent le long des interfaces fibres/matrices. Chacune de ces fissures s'entoure d'une couche oxydée progressive qui fragilise la matrice autour des fibres et entretient elle-même la propagation par sauts successifs. Ces observations mettent en évidence un mécanisme de détérioration auto-entretenu des composites chargés en fibres, à savoir deux actions de fissuration/oxydation dont le chemin préférentiel est l'interface [Colin 1999-2]. Le polymère constituant la matrice, pris séparément, montre une moindre dégradation au vieillissement thermique.

Une couche oxydée en surface d'un polymère soumis à une haute température existe toujours, son origine, son épaisseur et sa composition sont variables en fonctions du polymère et des conditions de vieillissement. Les matériaux composites sont vraisemblablement plus sensibles au vieillissement thermique dès lors qu'un mécanisme auto-entretenu de dégradation/fissuration existe.

2.1.2. Modifications structurelles

Le vieillissement thermique peut avoir deux types de réactions sur un polymère donné. Le premier type est néfaste et conduit à la baisse de la stabilité thermique du polymère. Par contre, le second type est bénéfique et conduit à la stabilisation du polymère.

⇒ Le premier type de réactions inclut deux processus qui sont la dépolymérisation et la scission de chaînes.

La **dépolymérisation**, c'est à dire la reformation des unités structurales initiales par rupture des nœuds de réticulation, induit une baisse des propriétés par réduction de la densité en nœuds de réticulation du polymère. Les processus de dégradation thermiques de thermolyse et de thermo-oxydation en sont responsables. Hilaire met en évidence la fragilité

de ces nœuds et leur rôle majeur dans le processus de dépolymérisation [Hilaire 1991]. Un changement structural du polymère peut aussi avoir pour origine des **coupures statistiques de chaînes** qui interviennent aléatoirement le long du réseau. Elles peuvent apparaître au niveau des liaisons les moins énergétiques ou les plus disposées à être dégradées selon leurs insaturations et leurs positions sur la chaîne moléculaire. D'après Van Krevelen, les effets les plus importants de la dégradation thermique sont la dépolymérisation et les coupures statistiques de chaînes [Van Krevelen 1990].

⇒ Le second type de réactions possibles inclut la réticulation et les réactions d'ordre secondaire.

Le processus de **réticulation** peut avoir deux origines. Le vieillissement thermique joue le rôle de recuit et dans ce cas, si la température est modérée, il permet d'atteindre un taux de conversion plus haut que celui atteint par le cycle de réticulation initial. Ce même processus peut survenir après la dépolymérisation d'unités structurales. La mobilité des macromolécules, facilitée par la température du vieillissement thermique, permet une réorganisation des unités structurales et une réticulation complémentaire. Le vieillissement thermique peut permettre une sur-réticulation par des réactions de **réticulation secondaires qui ont lieu au niveau des groupements latéraux**. Par exemple, certaines réactions mettent en jeu les amines secondaires et les groupements hydroxyles avec un cycle oxirane. Les réactions des cycles oxiranes peuvent réagir entre eux par cyclisation si les chaînes époxydes sont assez longues. Wright indique que la probabilité d'existence de ces réactions est quasiment nulle lors de la réticulation initiale [Wright 1989]. Pourtant Verdu classe ces réactions dans celles qui peuvent avoir lieu lors d'un vieillissement thermique [Verdu 1992].

Ces recombinaisons couplées avec des **réarrangements moléculaires** aboutissent à la formation d'un résidu chimique thermiquement plus stable. Ce résidu aurait une structure chimique complexe, fortement insaturée et cyclique. Dans le cas de résine TGMDA/DDA et TGMDA/DDS, Rose stipule une condensation des structures poly-aromatiques par carbonisation radicalaire [Rose 1996].

Selon les composés et les conditions de vieillissement thermique, l'effet de ce dernier sur un polymère est soit bénéfique, en permettant une sur-réticulation radicalaire par exemple, soit un effet dégradant par oxydation. Ces deux effets peuvent être simultanés comme le prouvent les résultats de Lazzari et Chiantore sur des résines acryliques. Ils observent une perte de masse consécutive à des scissions de chaînes et, dans le même temps, une réticulation du réseau [Lazzari 2000].

2.1.3. Perte de masse

Verdu note que la majorité des processus de dégradation s'accompagne de dégagement gazeux et qu'il est donc possible d'utiliser des critères gravimétriques pour réaliser un classement des stabilités [Verdu 1992]. Cette opinion n'est pas partagée par Hilaire qui rappelle qu'il existe de nombreux mécanismes de dégradation qui, par scissions de chaînes sans production de volatils, conduisent à une baisse des propriétés mécaniques sans pour autant s'accompagner d'une perte de masse [Hilaire 1991]. Pour lui, les produits de dégradation seront, soit volatils, soit dissous dans la matrice et éliminés lentement par diffusion.

Buch observe lors du vieillissement une réaction de déshydratation, très courante dans les résines époxydes, qui conduit, par création de doubles liaisons, à la formation d'une structure plus conjuguée et permet d'expliquer partiellement la perte de masse [Buch 2000-2].

Il est délicat de tirer des conclusions sur les mécanismes de thermodégradation seulement à partir de données gravimétriques. Néanmoins, la majorité des études de la littérature utilisent les techniques gravimétriques afin d'expliquer les mécanismes de vieillissement thermique. Les auteurs comparent la stabilité thermique, soit de différents polymères, soit du même produit sous différentes conditions.

Marais explique l'évolution de la masse au cours du vieillissement thermique sous air d'une résine bismaléimide en décomposant la dégradation thermique en trois stades, une perte de masse initiale et rapide causée par le départ des produits volatils dont l'eau, suivi d'une prise de poids par diffusion de l'oxygène au sein du polymère, cet oxygène pouvant, soit se lier chimiquement au réseau, soit être piégé dans le volume. Enfin, une perte de masse par rupture des chaînes et départ des produits de dégradation volatils ainsi formés [Marais 1998]. Tudgey explique la prise de poids initiale par une oxydation des atomes d'hydrogène tertiaire en fonction hydroxyle [Tudgey 1998].

L'approche globale effectuée sur des matériaux composites soumis à un vieillissement isotherme montre que les pertes de masse dépendent de l'épaisseur des échantillons. Pour des échantillons épais, la diffusion de l'oxygène contrôle les cinétiques d'oxydation et ralentit la vitesse de perte de masse. Tandis que pour les échantillons fins, la diffusion d'oxygène n'a pas d'effet sur la vitesse de processus d'oxydation et les pertes de masse ont une valeur maximale [Colin 1999-1]. La variation de masse est un paramètre qui permet de quantifier les modifications au cours du vieillissement des matériaux [Colin 1999-2].

Teston ainsi que Colin ont également montré que les vitesses de pertes de masse sont liées à l'atmosphère plus ou moins oxydante de l'étude car les pertes de masse sous vide sont très faibles comparées à celle sous air ou sous oxygène [Teston 2000, Colin 2001]. Les pertes de masse faibles sous vide primaire proviendraient du processus de thermolyse. A l'inverse les pertes de masse importantes sous oxygène viendraient de la thermo-oxydation ainsi que de la thermolyse. Ainsi, le calcul des vitesses de pertes de masses dues au phénomène d'oxydation est défini comme la différence entre les vitesses de pertes de masse sous atmosphère oxydante (thermo oxydation et thermolyse) et celles sous atmosphère neutre (thermolyse). La variation de la température et la pression d'oxygène sont des facteurs aggravants pour la dégradation des matrices bismaléimide modifié époxyde ou pour les réseaux époxyde/amine.

Les effets de la dégradation thermique sont très complexes et la mesure de la perte de masse seule ne peut indiquer les causes et les effets de la détérioration induite sur le polymère. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées pour déterminer les facteurs influençant la stabilité en température.

2.2. Facteurs influençant la dégradation thermique

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

2.2.1. Nature chimique du polymère

La stabilité thermique d'un polymère dépend essentiellement des natures chimiques de la résine et du durcisseur d'après Patterson-Jones, Smith et Dyakonov [Patterson et Smith 1968, Dyakonov 1996]. Ils observent ainsi que les polymères à base de résine Novolac sont plus résistants que ceux à base de DGEBA et que les réseaux réticulés par un durcisseur anhydride semblent plus stables que ceux réticulés par une amine.

Dyakonov note que pour un réseau donné et pour des taux de conversion variables, le réseau le plus stable thermiquement sera celui qui est le plus réticulé. Enfin, lorsqu'il compare plusieurs adhésifs différents, il note que le polymère présentant la plus haute valeur de T_v ne sera pas nécessairement le plus stable thermiquement. Autrement dit, un réseau fortement réticulé composé de liaisons peu résistantes à l'oxydation aura une durée de vie moindre comparativement à un réseau moins réticulé composé de liaisons saturées et des nœuds de réticulation stables.

Ces observations rejoignent celles de Van de Voorde pour qui, une résine époxyde présente une bonne résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse à condition qu'elle ait un équivalent époxy inférieure à 200g/éq couplée à un fort taux d'aromaticité [Van de Voorde 1970]. L'équivalent époxy d'un monomère est le rapport entre sa masse molaire et le nombre de fonctions époxydes qu'il porte, donc plus l'équivalent époxy est petit, plus la chaîne élémentaire est riche en terminaisons réactives. Si, de surcroît, cette chaîne est riche en cycles aromatiques, alors toutes les conditions sont réunies pour obtenir un réseau fortement réticulé thermostable.

Un polymère résistant au vieillissement thermique doit avoir un équivalent époxy faible, un fort taux d'aromaticité, un faible nombre d'insaturations et des nœuds de réticulation résistants.

2.2.2. Atmosphère de vieillissement

L'influence de l'oxygène n'est pas encore élucidée car de nombreuses contradictions subsistent. Pour Pogany, la dégradation thermique d'une résine époxyde est plus sévère sous atmosphère inerte qu'elle ne l'est sous air. Le processus néfaste des coupures de chaînes thermoactivé n'est pas compensé par la sur-réticulation ou la recombinaison, ces dernières ayant besoin de l'oxygène pour avoir lieu. Il observe d'ailleurs une sur-réticulation uniquement sous air [Pogany 1969]. De plus, Patterson constate qu'un vieillissement thermique sous air peut conduire à la formation de radicaux libres susceptibles de se recombinaison et donc d'augmenter le degré de réticulation du réseau [Patterson 1975].

Cependant, les avis divergent sur l'importance relative à accorder aux mécanismes purement thermiques de *thermolyse*. Pour Marais, ces phénomènes sont négligeables pour des températures inférieures à T_v alors qu'au contraire, Dyakonov rejoint Pogany et observe d'importantes scissions de chaînes après vieillissement sous azote à des températures modérées [Marais 1998, Dyakonov 1996, Pogany 1969].

Buch présente les phénomènes de dégradation d'une matrice époxyde par le biais d'études sous différentes atmosphères (air et vide primaire). Le mécanisme d'amorçage du vieillissement isotherme, à des températures élevées, est la thermolyse quel que soit l'environnement gazeux. Durant cette étape (essais sous vide ou à haute température), il y a formation de composés plus stables thermiquement par réarrangement moléculaire. Sous vide, les segments de chaînes créés migrent vers la surface et quittent ensuite l'échantillon immédiatement s'ils sont assez volatils. En présence d'oxygène, ils sont thermo oxydés [Buch 2000-1].

Pogany et Tudgey observent, lors de l'étude du comportement d'une résine époxyde, une diminution de la température de T_v après vieillissement sous air et une augmentation après vieillissement sous azote [Pogany 1969, Tudgey 1998].

Ces études, aux résultats pas toujours concordants, mettent en évidence la complexité du rôle de l'oxygène dans le vieillissement thermique. On est amené à croire que malgré des

tendances générales d'évolution des propriétés lors du vieillissement, chaque adhésif est un cas particulier.

2.2.3. Géométrie des échantillons et renforts

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

Decelle confirme ce constat. Il a étudié ce phénomène pour des échantillons à base de résine époxyde d'épaisseur variant 70 μm à 4 mm. Il constate que la perte de masse est plus importante pour les échantillons les plus fins. Il détermine, d'autre part, lors de ces essais une épaisseur d'échantillon limite au-delà de laquelle le phénomène d'oxydation en surface n'est contrôlé que par la diffusion d'oxygène. Cette épaisseur limite déterminée à 150°C correspond à 93 μm ce qui représente un facteur de forme $F=218 \text{ cm}^{-1}$ (le facteur de forme est le rapport de la surface oxydée sur le volume de l'échantillon) [Decelle 2003].

Les travaux menés par Bowles mettent en évidence la différence de réponse à la dégradation thermique d'un échantillon composite renforcé par des fibres et d'un échantillon de résine constituant la matrice. Il attribue l'écart de comportement à l'interface fibre/matrice qui constitue un chemin de diffusion privilégié pour l'oxygène, mais aussi pour le départ des produits de dégradation. La séparation de l'interface est expliquée par la fragilité des liaisons fibre/matrice et par des contraintes thermiques dues aux coefficients de dilatation thermique différents. De plus, il observe une énergie d'activation de dégradation thermique du composite différente de celle de la résine pure et en conclue que les mécanismes prédominants sont vraisemblablement différents [Bowles 1993]. Pour Bowles, le composite le plus stable thermiquement sera obtenu non pas avec la fibre la plus stable, mais avec la fibre développant les liaisons les plus fortes à l'interface fibre/matrice.

Entre deux échantillons du même polymère, le plus stable est celui qui a le plus grand facteur de forme. Un composite thermostable réunit une résine stable, une fibre stable et une adhésion matrice/fibre la plus grande.

2.3. Les conséquences de la dégradation thermique sur les propriétés fonctionnelles

La thermo-oxydation ainsi que les coupures de chaîne induites ont un effet très important sur le comportement mécanique car elles sont responsables du changement structurel du polymère. Les propriétés mécaniques sont gouvernées par la masse molaire qui va diminuer à la suite des coupures de chaînes ou augmenter à la suite de sur-réticulation.

2.3.1. Effet sur le module d'élasticité et la T_v

Les scissions de chaînes s'accompagnent généralement de pertes de masse mais aussi d'importantes chutes du degré de réticulation, du module d'élasticité et de la T_v [Patterson 1975, Pogany 1969].

La nano-indentation a été utilisée pour étudier l'effet de la photo-oxydation sur le comportement mécanique de deux matrices époxydes DGEBA réticulées par un anhydride (MTHPA) et une amine (IPDA). Le module d'élasticité et la dureté diminuent progressivement de la surface de l'échantillon jusqu'à une épaisseur de 500-1000 nm. Cette couche photo-oxydée plus "dure" et plus "rigide" recouvre le cœur du matériau qui a conservé ses caractéristiques mécaniques initiales [Delobelle 2002].

Decelle a préparé différents films fins (70 μm d'épaisseur) oxydés de façon homogène sur toute l'épaisseur. Il conclut que le module d'Young de la couche oxydée est plus élevé que

celui du polymère de base et que sa résistance à la rupture est plus faible. De plus, l'augmentation du module d'élasticité de cette couche, mesurée par micro indentation, témoigne d'un comportement fragile [Decelle 2003].

Buch note une forte influence de l'environnement gazeux (air ou vide primaire) sur l'évolution de la Tv. La tendance générale montre une rapide chute puis une remontée plus lente dans le temps pour des conditions environnementales fixées. Sous air, la chute de Tv est de 60°C et la remontée de 30°C. Cependant, sous vide, la chute de Tv est 20°C et la remontée est de 30°C. Cette montée dépasse la Tv initiale pour le vieillissement sous vide. Cette évolution est corrélée par la variation de $\tan(\delta)$. Effectivement, quelles que soient les conditions de vieillissement (sous air ou sous vide), la valeur maximale de $\tan(\delta)$ augmente initialement puis décroît progressivement ce qui indique qu'il y aurait, dans un premier temps, une forte plastification du réseau par libération de segments de faibles poids moléculaires puis, un phénomène de déplastification par disparition de ces molécules. De plus, les pics de $\tan(\delta)$ s'élargissent témoignant d'une structure du réseau de plus en plus hétérogène avec le temps de vieillissement [Buch 2000-3].

Différentes études à caractère mécanique cherchent à quantifier la dégradation thermique en suivant les propriétés de l'adhésif au cours du vieillissement. Néanmoins, certains auteurs estiment que la mesure de la Tv n'est pas un bon indicateur de la dégradation thermique car elle ne donne accès qu'à une information instantanée de l'état du réseau qui a subit, à la fois, des scissions mais aussi des recombinaisons et de la sur-réticulation [Patterson 1975, Tsotsis 1995]. Hilaire observe notamment une augmentation de la Tv au cours du vieillissement thermique d'une résine polyimide et l'attribue à la post-réticulation et à l'élimination des structures les plus souples du réseau [Hilaire 1991]. L'action de la réorganisation moléculaire et de la sur-réticulation a ainsi dépassé l'action de la scission des chaînes dans ce cas là.

Le vieillissement thermique d'un polymère actionne un double mécanisme réactionnel influençant inévitablement les propriétés structurelles du polymère. L'effet du premier mécanisme est destructeur et le second est restructurant. L'action des ces deux phénomènes, souvent simultanés, est difficile à découpler et à évaluer.

2.3.2. Effets sur la ténacité

Ruhnke a montré qu'un échantillon de polymère thermoplastique (ABS ou ASA) oxydé soumis à une contrainte de traction donne naissance à des fissures sur la partie superficielle fragile qui peuvent se propager vers le cœur des échantillons de polymère sous certaines conditions [Ruhnke 1972].

Rolland propose trois scénarios pour une fissure amorcée sur la couche oxydée d'un matériau. Soit la fissure s'arrête à l'interface, soit elle se propage dans l'interface sans pénétrer la partie non oxydée, soit elle se propage dans la totalité de l'échantillon. Cela signifie que la fissuration dépend complètement des contraintes locales dans le matériau qui varient selon l'état d'oxydation de l'échantillon [Rolland 1982].

Dans sa thèse, Fayolle résume ses observations sur la thermo-oxydation du Polypropylène. Il note que la fragilisation est un phénomène relativement brutal et que les propriétés mécaniques aux faibles déformations (module et seuil) sont peu modifiées lorsque la fragilisation se produit, le paramètre le plus sensible étant la déformation à la rupture. Il indique aussi que la fragilisation intervient toujours à un faible taux d'avancement de l'oxydation [Fayolle 2001].

La surface d'un polymère subissant un vieillissement thermique s'oxyde. Sa ténacité ainsi que sa ductilité baissent en surface. Selon les cas, le cœur du polymère est atteint par cette fragilisation ou pas.

2.4. Mécanismes de dégradation thermique

Dans la littérature aucune référence concernant un réseau DGEBA/DETDA n'existe, nous avons donc reporté nos recherches sur des réseaux de structure proches pour l'étude du réseau-R. La dégradation thermique du réticulat DGEBA/DDM (DiaminoDiphénylMéthane, Figure 42) a été étudiée par plusieurs auteurs.

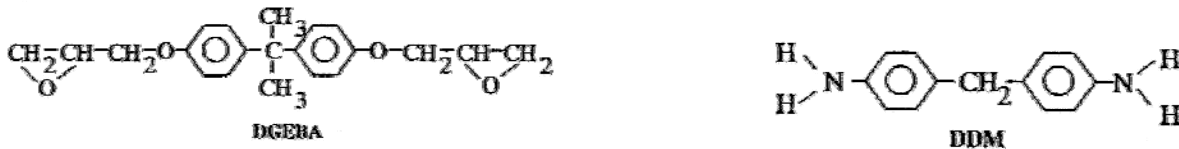


Figure 42. Structure chimique des chaînes DGEBA et DDM.

Bishop, Keenan et Smith proposent des phénomènes de dégradation distincts selon la température : lorsque $T < 400^{\circ}\text{C}$, des phénomènes compétitifs de déshydratation et de déshydrogénation s'opèrent. Lorsque $T > 400^{\circ}\text{C}$, des ruptures de chaînes aliphatiques sont majoritaires. Ils indiquent, de plus, que les réactions de dégradation débutent pour des températures plus basses lorsque le durcisseur est aminé contrairement aux durcisseurs anhydrides [Bishop 1970, Keenan et Smith 1967].

Patterson et Smith complètent cette étude en mettant en évidence la formation d'aniline N-substituées schématisée en Figure 43, ce qui illustre un cas de dépolymérisation, cité précédemment, et formation d'espèces capables de se recombinaer au réseau par sur-réticulation ultérieure [Patterson et Smith 1968, Patterson 1975].

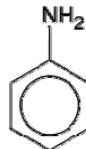


Figure 43. Aniline ou Aminobenzène.

Leisegang a étudié la dégradation thermique du système DGEBA/DDM. Les produits de dégradation identifiés permettent de proposer des schémas réactionnels [Leisegang 1970]. La déshydratation est la première réaction à se mettre en place ; elle a lieu à partir des terminaisons hydroxyles du réseau et conduit à la formation potentielle des isomères I et II (Figure 44).

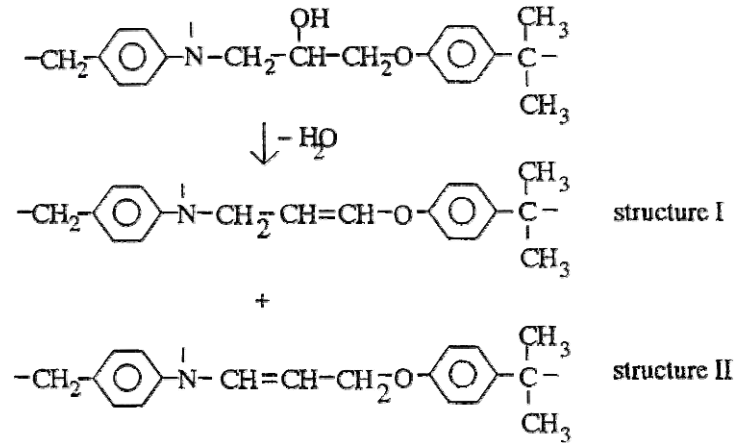


Figure 44. Réaction potentielle de déshydratation.

On peut imaginer que deux groupements hydroxyyles suffisamment proches peuvent se joindre et crée un lien éther ou une structure type morpholine représentée en Figure 45. Ces réactions sont statistiquement très faibles au vu du caractère stochastique de réseau.

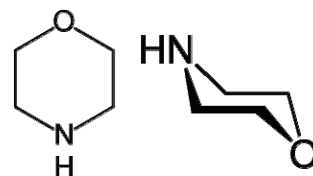


Figure 45. Morpholine.

Parallèlement à cette déshydratation, Leisegang propose, à hautes températures, une rupture des chaînes dans laquelle l'atome d'azote joue le rôle d'agent nucléophile. Un élément nucléophile réagit en donnant des électrons à des composés électrophiles pour former une liaison chimique. La Figure 46 illustre cette rupture.

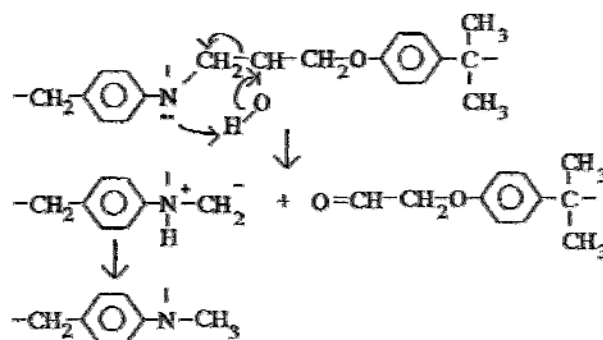


Figure 46. Rupture nucléophile de la chaîne.

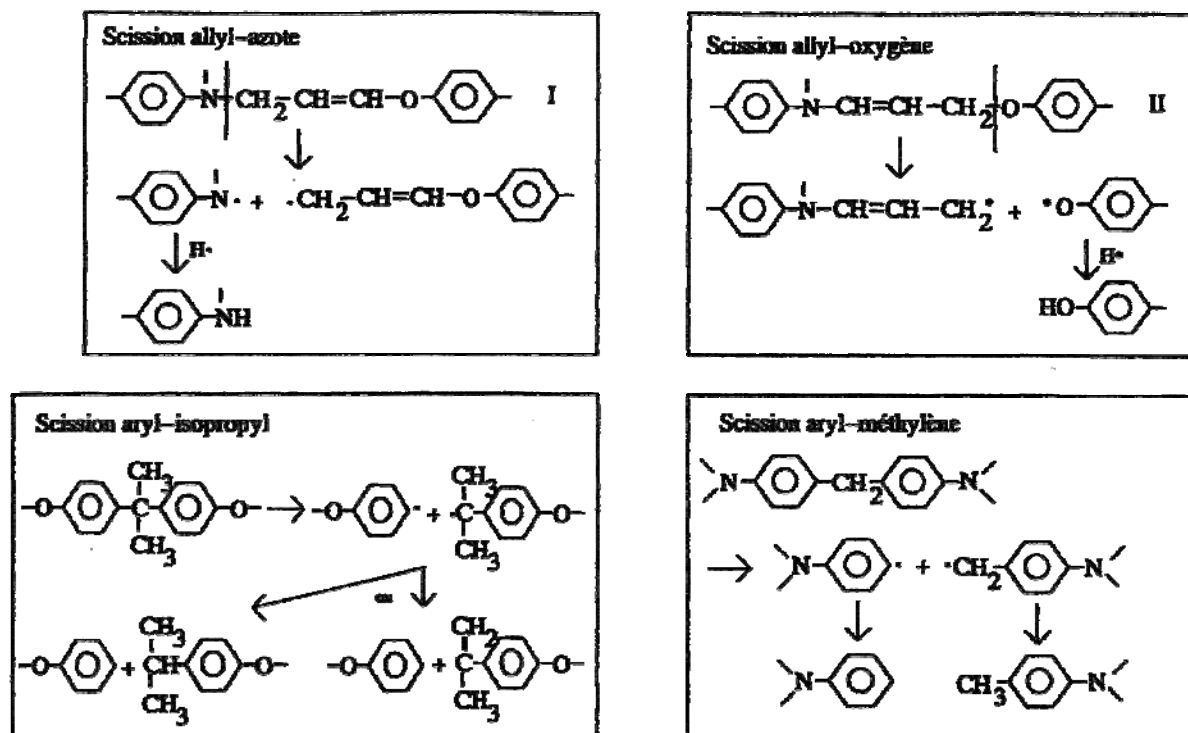


Figure 47. Scissions de chaîne.

Des ruptures de liaisons spécifiques peuvent succéder à la déshydratation et sont illustrés en Figure 47. Certaines de ces ruptures, allyl-azote et allyl-oxygène, mettent le réseau dans une meilleure disposition à la sur-réticulation ou à la recombinaison par "libération" de terminaisons réactives. Les scissions qui touchent le premier voisin d'un cycle aromatique, aryl-isopropyl ou aryl-méthylène, mettent, au contraire, le réseau dans une situation de stabilité du taux de conversion.

Par ailleurs, Keenan et Smith émettent l'hypothèse que la dégradation de la structure II (Figure 44) conduit à la formation d'une structure quinoline (Figure 48).

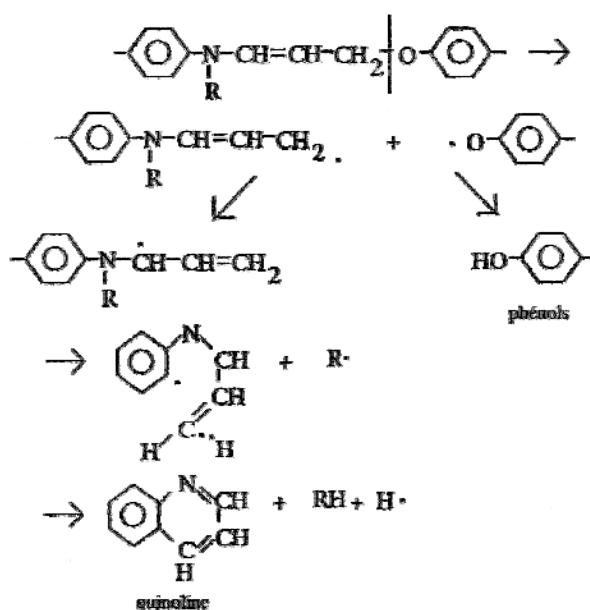


Figure 48. Mécanisme de formation de la quinoline.

Ils proposent également un schéma de dégradation thermo-oxydante qui conduit à la formation d'amines primaires et d'aldéhydes insaturés représentée en Figure 49 [Keenan et Smith 1967].

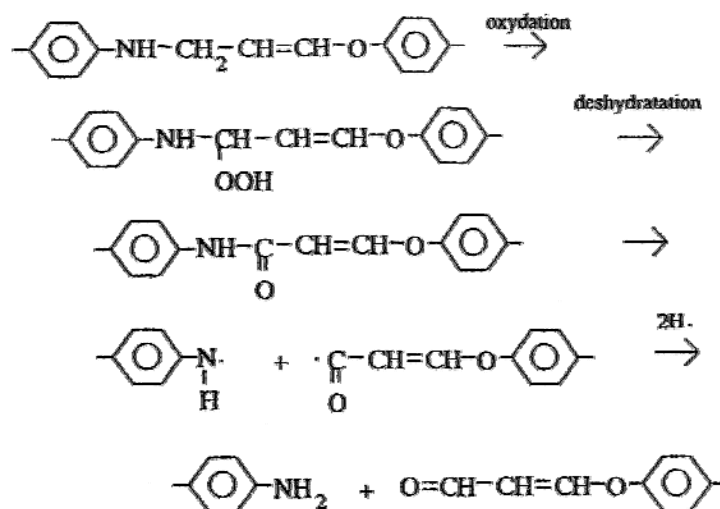


Figure 49. Oxydation de la structure I.

La dégradation thermo-oxydante de résines époxydes entre 160°C et 250°C induit une diminution des groupements hydroxyles et le développement de groupement carbonyles. Conley ajoute que l'utilisation d'amines aromatiques permet une meilleure résistance thermique que les amines aliphatiques [Conley 1975]. Lin propose le fait que la dégradation thermo-oxydante s'effectue selon un mécanisme radicalaire autocatalytique [Lin 1979].

En ce qui concerne le réseau-F, plusieurs publications abordent le pouvoir flexibilisant et la morphologie des mélanges époxyde/PDMS fonctionnalisé ou non (voir Chapitre II) mais aucune ne concerne le vieillissement thermique d'un réseau hybride époxyde-PDMS. Nous nous appuyerons donc sur des recherches qui concernent la dégradation thermique du PDMS. La chaîne PDMS fonctionnalisée amine utilisée pour formuler le Réseau-F est la plus longue chaîne du réseau. Ce fait laisse présager une densité en nœuds de réticulation plus faible comparativement au réseau-R.

Camino a étudié la dégradation du PDMS sous atmosphère inerte et sous air, il indique que la dégradation sous air se fait par rupture des liaisons C-Si (336 kJ/mol) et la subsistance de la chaîne principale Si-O-Si. Le résidu après une telle dégradation est noir. Alors que sous azote le produit de la dégradation est un oligomère cyclique dont la régularité et la structure dépend des rampes de chauffage, le résidu dans ce cas est blanc [Camino 2001].

Cela montre d'une part le rôle essentiel de l'environnement gazeux dans la dégradation des structures polymères. D'autre part, le mécanisme de dégradation est généralement plus gouverné par des considérations cinétiques et des facteurs de stabilité électronique des atomes que par l'énergie des liaisons. Par conséquent, dire que les liaisons les plus faibles sont les premières à se dégrader est un cas qu'il ne faut pas généraliser.

Ces études n'indiquent aucunement le comportement du PDMS en conditions isothermes et à des températures relativement basses.

Rappelons que les deux adhésifs utilisés au sein du JMA sont le M0% et le M50%. C'est pourquoi les vieillissements anisothermes et isothermes à 160°C (température limite

d'utilisation en pointe dans l'application industrielle) étudiés dans la suite du chapitre portent sur ces deux adhésifs en particulier.

3. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DE LA DEGRADATION DYNAMIQUE DES RESEAUX M0% ET M50%

Des analyses thermogravimétriques dynamiques sont réalisées à différentes vitesses de chauffe $\beta=4, 6$ et 10°C sous balayage d'azote à 20ml/min pour les adhésifs Réseau-R (M0%) et Réseau-F (M50%) et sont représentées en Figure 50, Figure 51, Figure 52 et Figure 53.

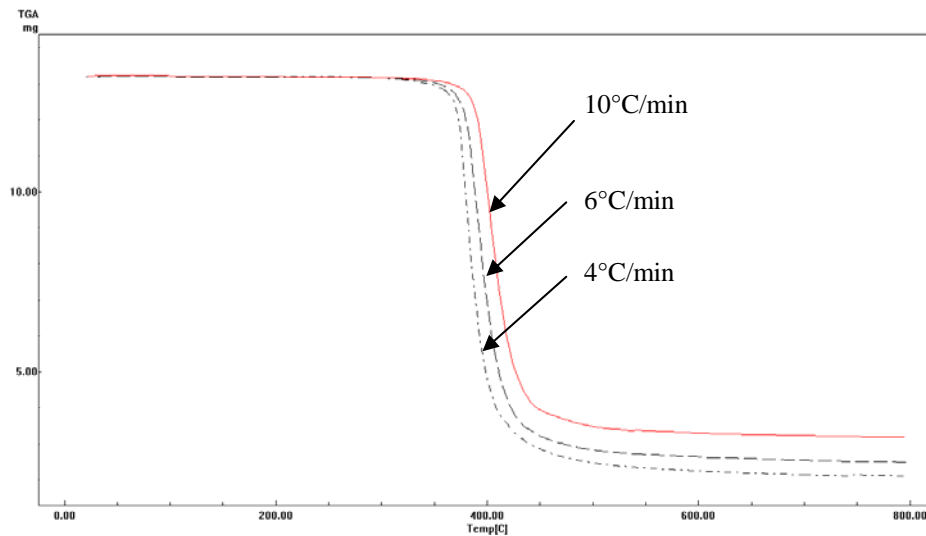


Figure 50. Courbes thermogravimétrique du Réseau-R à plusieurs rampes de dégradation.

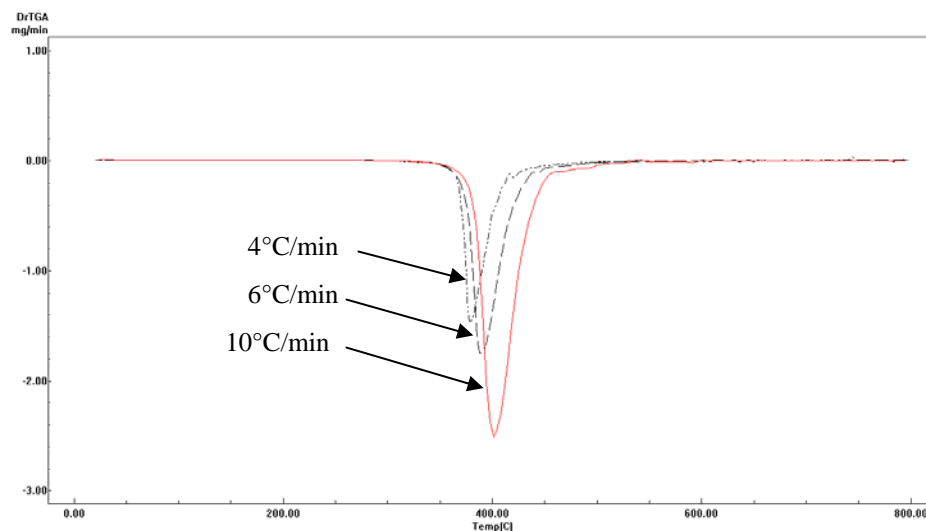


Figure 51. Vitesses de dégradation du Réseau-R à plusieurs rampes de chauffe.

Le net décalage des phénomènes de dégradation vers les hautes températures, qu'ils s'agissent du Réseau-R (Figure 50 et Figure 51) ou du Réseau-F M50% (Figure 52 et Figure 53), lorsque les vitesses de chauffe augmentent, montre que le phénomène est thermiquement

activé. Il est donc possible de déterminer une énergie d'activation du processus de dégradation thermique.

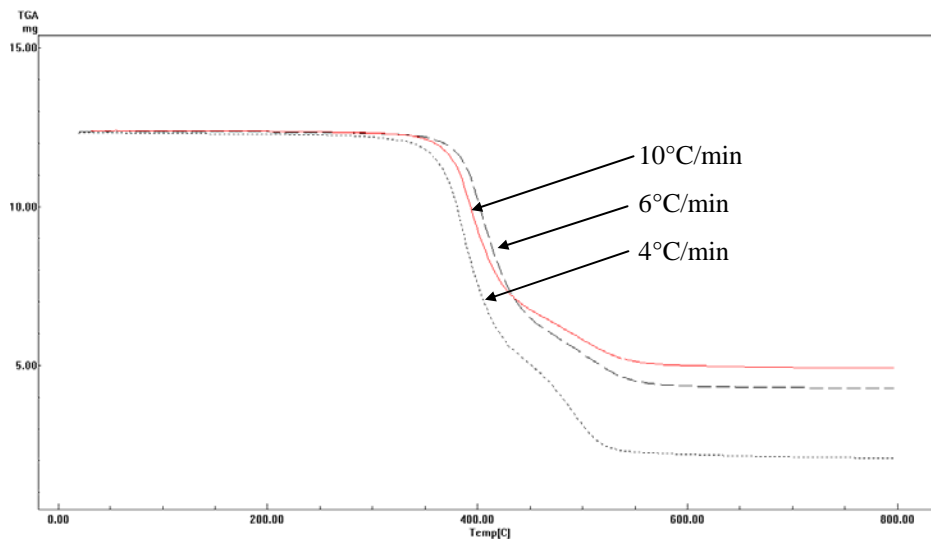


Figure 52. Courbes thermogravimétriques du Réseau-F M50% à plusieurs rampes de dégradation.

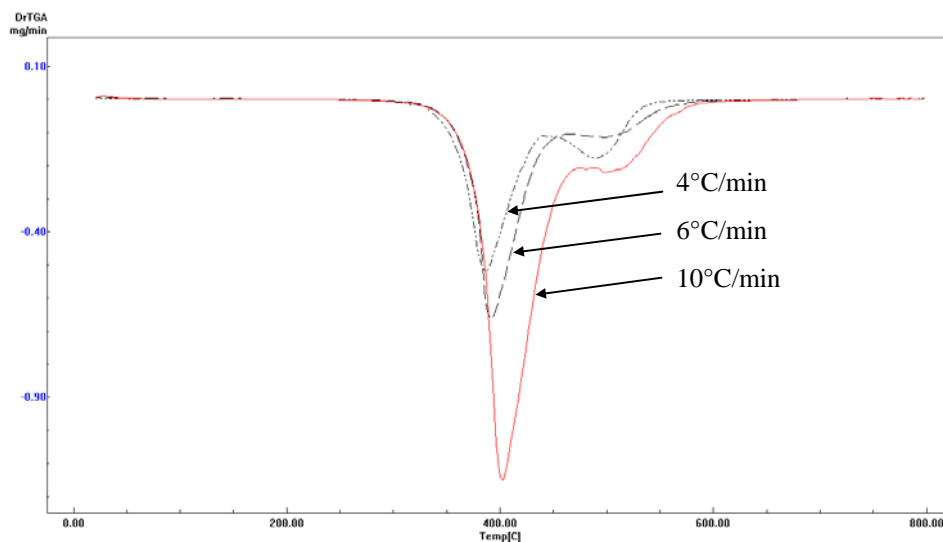
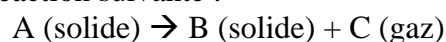


Figure 53. Vitesses de dégradation du Réseau-F M50% à plusieurs rampes de chauffe.

Plusieurs modèles et méthodes de calcul permettent d'obtenir les paramètres cinétiques d'un système. Parmi ces méthodes notons celle de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, ainsi que la méthode des paramètres cinétiques invariants par Lesnikovich (Invariant Kinetic Parameter, IKP) [Kissinger 1957, Ozawa 1965, Lesnikovich 1983]. Nous avons déterminé l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger puisqu'elle s'est avérée valable pour un très large intervalle de valeurs d'énergie d'activation [Gao 2001].

Le point de départ est la réaction suivante :



Cette réaction est définie par une vitesse et donc par un degré d'avancement noté α tel que

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (13)$$

Où k est une constante de vitesse à une température donnée. Cette constante de vitesse varie avec la température lors d'une dégradation dynamique selon une loi d'Arrhenius, soit :

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (14)$$

Où E représente l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et A le facteur pré-exponentiel. Ce facteur A tient compte de la fréquence des collisions et des effets stériques dans le matériau.

Considérons une réaction de dégradation thermique dynamique de vitesse notée $\beta = dT/dt$, la combinaison des équations (13) et (14) donne alors :

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (15)$$

La méthode de Kissinger repose sur le fait que la vitesse de réaction passe par un maximum avant de diminuer. L'expression du modèle de Kissinger est :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \frac{-E}{RT_m} + \ln\left(-f'(\alpha_m) \frac{AR}{E}\right) \quad (16)$$

Avec T_m la température à laquelle la vitesse est maximale et $f'(\alpha_m)$ la dérivée de f par rapport à α en α_m . La seule hypothèse de ce modèle est que le rapport $2RT_m/E$ soit négligeable devant 1.

Pour calculer l'énergie d'activation E , il faut tracer $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$, puis multiplier la pente de cette droite par $(-R)$ pour obtenir E qui s'exprime en kJ/mol.

L'application des quatre rampes de dégradation précitées a permis de déterminer E en traçant $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$. β étant la rampe appliquée et T_m la température à laquelle la vitesse est maximale. Cette dernière est déterminée en traçant la dérivée de la masse en fonction de la température lors du processus de dégradation dynamique. Par exemple, pour le réseau M0%, $T_m = 380^\circ\text{C} \pm 3$ pour une rampe de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 51).

L'énergie d'activation de la dégradation dynamique pour l'adhésif M0% est issue de la Figure 54 :

$$E_{\text{Dynamique M0\%-Kissinger}} = 132,4 \pm 1,2 \text{ kJ/mol}$$

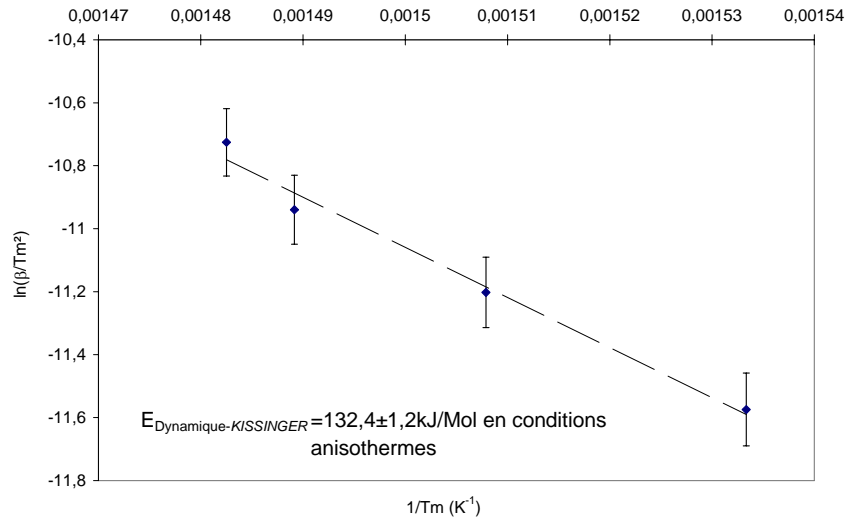


Figure 54. Evolution de $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ sous azote pour M0%.

Pour la seconde nuance d'adhésif hybride sélectionnée, M50%, la dégradation thermique dynamique s'effectue en deux étapes identifiées dans le chapitre III, la première a lieu à $387\pm 3^\circ\text{C}$ et la seconde à $490\pm 3^\circ\text{C}$ pour une rampe de $4^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les énergies d'activation de ces deux étapes sont issues de la Figure 55 :

$$E_{\text{Dynamique M50\% étape1-Kissinger}} = 166,8 \pm 1,6 \text{ kJ/mol} \ \& \ E_{\text{Dynamique M50\% étape2-Kissinger}} = 220,5 \pm 1,7 \text{ kJ/mol}$$

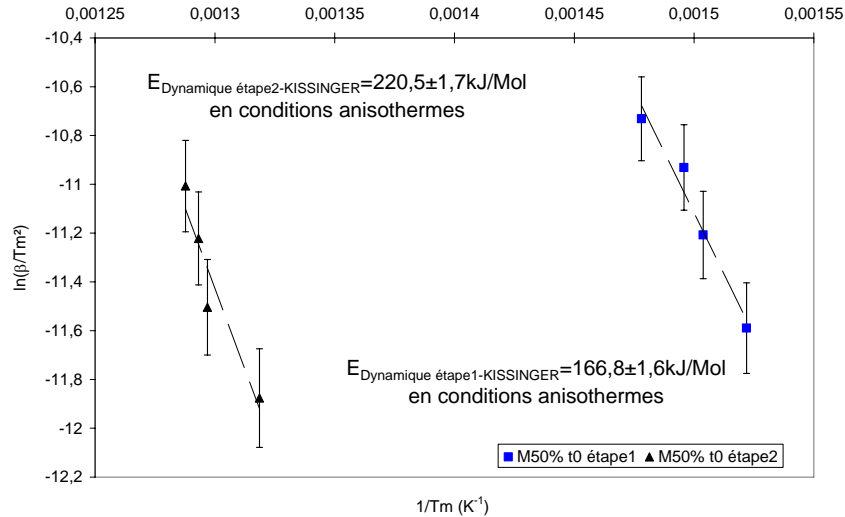


Figure 55. Evolution de $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ sous azote pour M50%.

Les valeurs des énergies calculées par cette méthode vérifient bien la condition $2RT_m/E \ll 1$. La valeur de 132 kJ/mol est la valeur moyenne mesurée pour différents systèmes DGEBA/durcisseur aminé. Une valeur proche de 166,8 kJ/mol est déterminée pour l'adhésif M50%. Nous pouvons attribuer cette valeur au système époxyde/amine. La seconde énergie de dégradation est attribuable principalement à la dégradation des liaisons Si-O comme indiqué dans la littérature [Camino 2001], ce qui peut justifier d'une haute valeur d'énergie de dégradation (220,5 kJ/mol).

Nous allons, par la suite, quantifier l'influence d'un vieillissement isotherme à 160°C sur la réponse thermique et thermomécanique des adhésifs M0% et M50%.

4. LES EFFETS DU VIEILLISSEMENT ISOTHERME A 160°C SUR LES PROPRIETES STRUCTURALS DES ADHESIFS M0% ET M50%

4.1. Effet sur la perte de masse

Le critère gravimétrique, bien que quantitatif, est le plus utilisé dans la littérature ainsi que dans l'industrie pour évaluer la tenue d'un polymère à la contrainte thermique.

Le suivi gravimétrique est réalisé sur 5 échantillons de chaque nuance d'adhésif, ils sont d'épaisseur moyenne égale à 2mm pour l'adhésif M0% et 3mm pour l'adhésif M50%. Ces échantillons sont disposés dans une enceinte sous air à une température de 160°C. A différents temps de vieillissement les 5 échantillons sont refroidis à l'air puis pesés 3 fois chacun sur une balance de précision.

4.1.1. Réseau-R M0%

La variation de la masse de l'adhésif M0% est représentée sous la forme de la masse restante en fonction du temps de vieillissement sur la Figure 56.

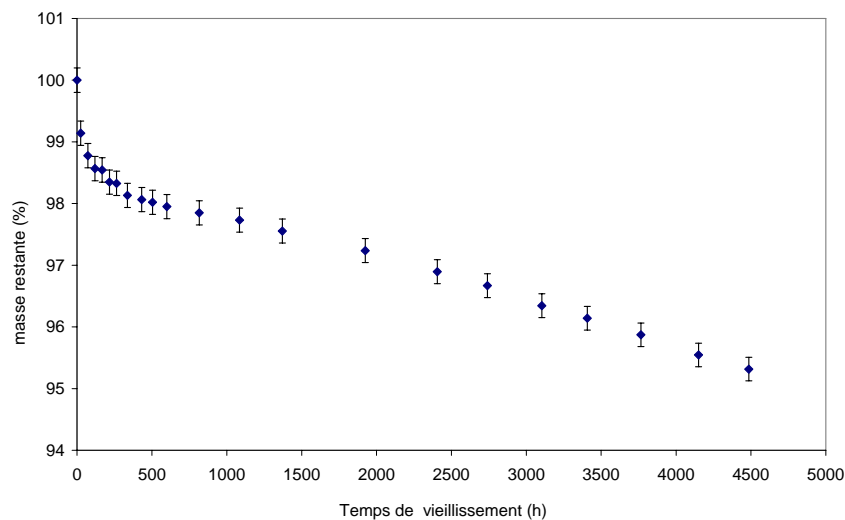


Figure 56. Evolution de la masse de l'adhésif M0% en fonction du temps de vieillissement à 160°C sous air.

On note une cinétique de perte de masse qui semble s'effectuer en deux étapes. Une première chute exponentielle de la masse jusqu'à 505h suivie par une dégradation quasi linéaire avec le temps jusqu'à 4500h. La masse restante après 4500h de vieillissement à 160°C sous air est de 95,4% c'est-à-dire une perte de masse de 4,6% non stabilisée dans le temps.

4.1.2. Réseau-F M50%

La même représentation est ici réalisée sur la Figure 57 pour l'adhésif M50%.

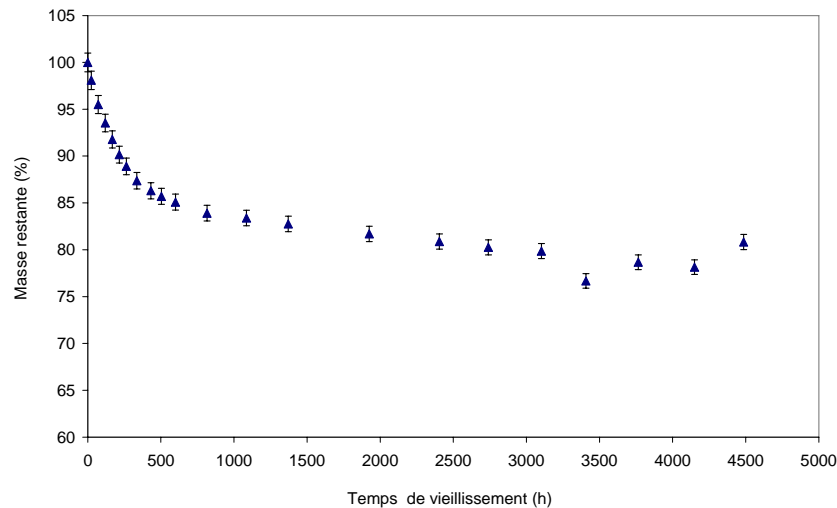


Figure 57. Evolution de la masse de l'adhésif M50% en fonction du temps de vieillissement à 160°C sous air.

La cinétique de perte de masse suit dans ce cas un profil différent. En effet, la diminution est exponentielle et asymptotique à une valeur qui semble se stabiliser autour de 79% de masse restante ; c'est-à-dire 21% de perte de masse pour un temps de vieillissement de 4500h. On notera que cette perte de masse est très importante et très rapide mais se stabilise comparativement à celle du réseau M0% qui continue à augmenter.

La perte de masse du réseau M0% montre une première étape de dégradation exponentielle suivie d'un point d'inflexion vers 800h et un changement de pente. Le réseau M50% montre une diminution exponentielle forte de la masse suivie d'une stabilisation. La perte de masse est un critère macroscopique qui n'indique pas les répercussions structurelles du vieillissement sur les réseaux étudiés. Des examens plus approfondis sont, de ce fait, nécessaires.

4.2. Effets sur les liaisons chimiques

Plusieurs auteurs ont étudié la dégradation des résines époxydes sous différentes contraintes et types de vieillissement : humide, physique, thermique, etc.

Une proportion importante de ces recherches concerne les résines époxydes de type DGEBA réticulées avec des durcisseurs variés ; cependant aucune étude sur le réseau DGEBA/DETDA n'a été trouvée dans la littérature ni sur le vieillissement thermique des réseaux hybrides du type époxy-PDMS. Nous utiliserons donc les études qui concernent des réseaux se rapprochant le plus des nôtres.

La technique utilisée ici est l'analyse par réflexion totale atténuée (ATR) présentée dans le chapitre III.

4.2.1. Réseau-R M0%

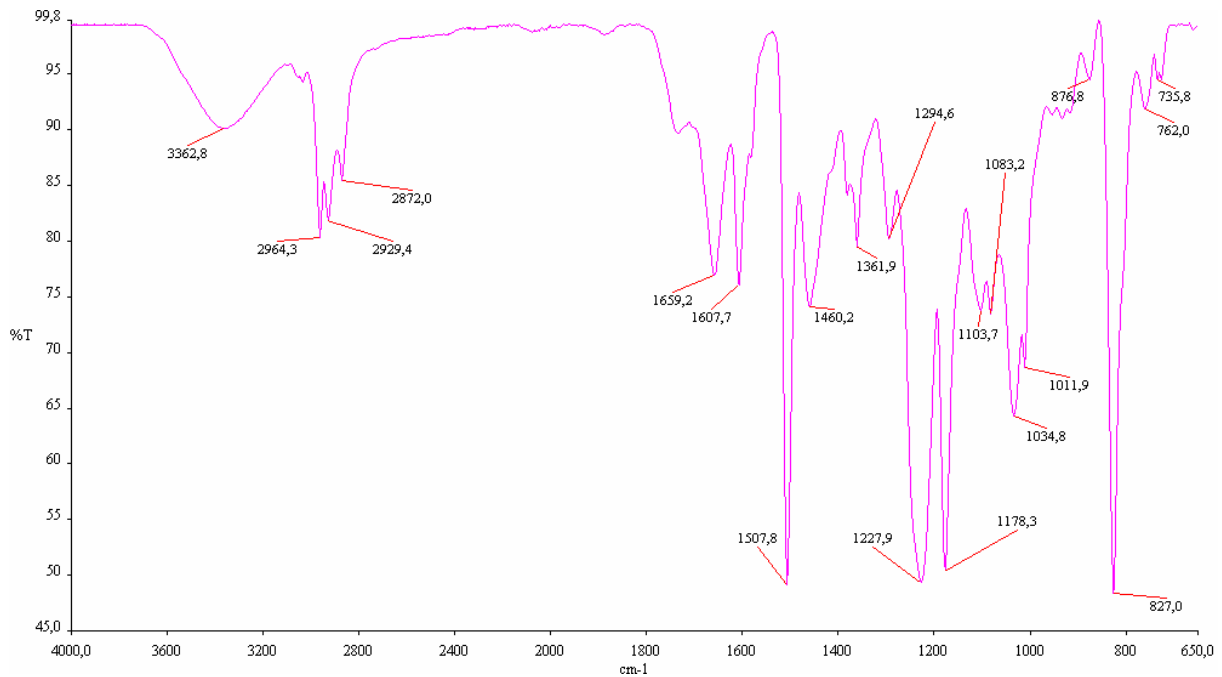


Figure 58. Spectre d'absorption du Réseau-R non vieilli.

Observons, dans un premier temps le spectre Infrarouge (IR) du réseau-R non vieilli représenté en Figure 58.

Notons que les bandes d'absorptions représentatives des amines primaires (1585 cm^{-1}) et des cycles oxiranes (915 cm^{-1}) sont inexistantes attestant d'un taux de conversion élevé du réseau.

Des études fondamentales au sujet des vibrations du cycle benzénique ont montré que les modes de vibration des liaisons semi-insaturées C-C donnent naissance à quatre bandes caractéristiques entre 1650 et 1450 cm^{-1} ($\pm 10\text{ cm}^{-1}$) [Bellamy 1975]. La bande à 1450 cm^{-1} est souvent masquée par un alkyl benzénique type ph-CH_2 , donc l'attribution de cette bande ne peut être faite avec certitude.

Les bandes les plus visibles sont celles spécifiques aux liaisons CH_2 et CH_3 aromatiques et aliphatiques (de 3035 à 2872 cm^{-1}), à l'aminobenzène de la DETDA (1734 - 1659 cm^{-1}), aux différentes vibrations du cycle benzénique de la DGEBA (1607 - 1507 cm^{-1}) ainsi que la déformation dans le plan de la molécule du C(ph)-H (827 - 3035 cm^{-1}), à la para-substitution (1227 - 1178 cm^{-1}) et ortho-substitution (1103 - 1083 cm^{-1}) du noyau benzénique. Le Tableau 10 regroupe les différentes bandes IR observées sur le spectre de l'adhésif du réseau-R non vieilli.

Bandes (cm ⁻¹)	Attributions
3362	v OH intramoléculaire
3035	v CH aromatique
2964	v CH de CH ₃
2929	v CH de CH ₂
2872	v CH tertiaire
1734	v C-N aromatique
1659-1607	v cycle aromatique
1507	v CC semi-insaturée du phényle
1460	δ C-N ou CH ₂ aromatique
1382	v C-CH ₃ de la DGEBA
1361	v CH secondaire aliphatique ou amine tertiaire
1227-1178	v ph-C-ph (*)
1294	v C-N aromatique
1103-1083	v d'ortho-substitution des amines primaires du la DETDA
1034	δ CH aromatique
1103	δ CH aromatique
830	δ C(ph)-H de la DGEBA
762-735-727	δ CH aromatique hors plan mono-substitué

(*) ph : phényle; v : vibration ; δ : déformation dans le plan.

Tableau 10. Attribution des bandes de réseau M0% non vieilli.

La Figure 59 présente les spectres du réseau-R non vieilli et après un vieillissement isotherme à 160°C sous air pendant 1371h. L'aspect épuré du spectre de l'adhésif vieilli témoigne d'une dégradation certaine et rend, par la même, l'identification délicate.

- La bande d'absorption du groupement hydroxyle à 3362cm⁻¹ augmente en amplitude et se décale vers 3302cm⁻¹ ; une scission allyl-oxygène peut en être la cause (Figure 47). Cette rupture donne naissance à des phénols qui n'existaient pas dans le réseau non vieilli et qui contribuent donc à l'augmentation de la bande des hydroxyles.
- Les bandes à 1734,4 1659,2 et 1607,7 cm⁻¹ identifiés comme des bandes d'absorption qui concernent le cycle aromatique avant vieillissement (Tableau 10), se déplacent et leurs amplitudes diminuent après vieillissement thermique. Cela laisse supposer une carboxylation dont les produits dérivés pourraient être :
 - o Amides cycliques par déshydratation post oxydation (les deux premières étapes de la Figure 49) 1680 cm⁻¹ [Bellamy 1975]. Cette bande présente sous forme d'un épaulement se situe entre les bandes 1720 et 1603 cm⁻¹ sur la Figure 59. Des amines cycliques peuvent tout aussi bien venir d'une rupture allyl-azote (Figure 47).
 - o Aldéhyde provenant du produit de scission nucléophile de chaîne (Figure 46) ou par oxydation puis déshydratation (Figure 49). Ce composé, étant un bon réducteur, donnera facilement de l'acide carboxylique par hydratation.

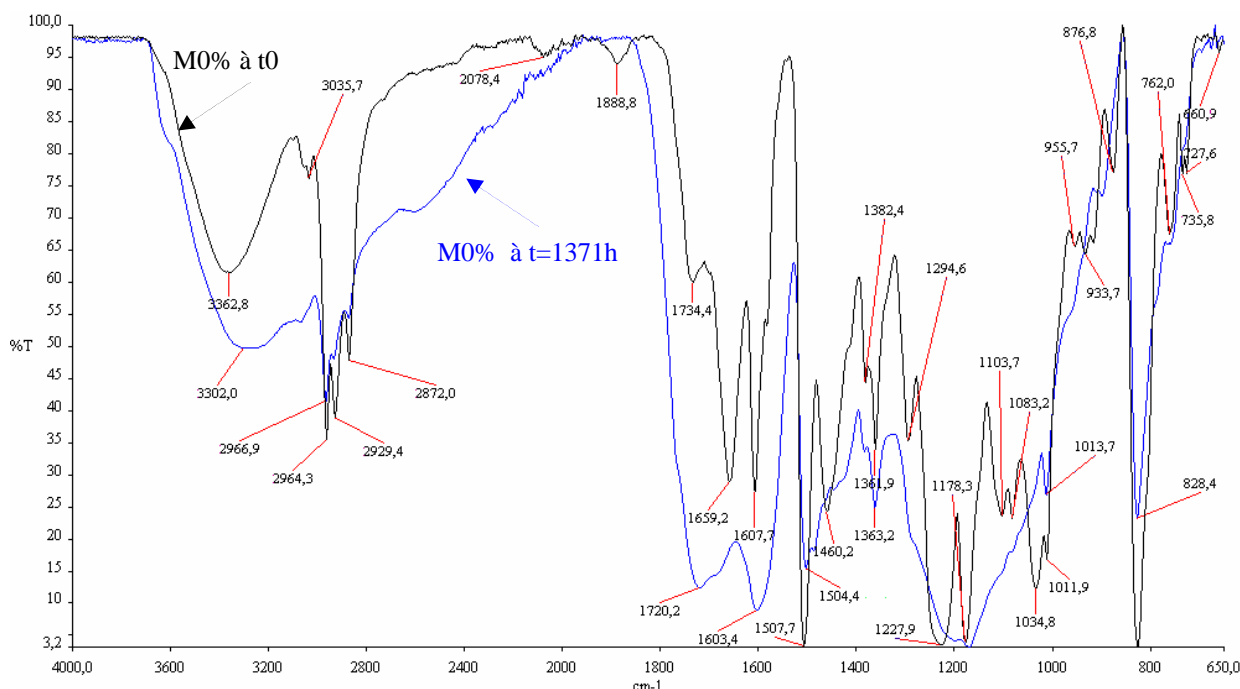


Figure 59. Spectres d'absorptions normalisés du Réseau M0% non vieilli et vieilli 1371h à 160°C sous air.

- La bande à $1507,7 \text{ cm}^{-1}$ relative aux liaisons CC semi-insaturées du phényle diminue notablement.
- La disparition de la bande à 1460 cm^{-1} confirme une dépolymérisation par rupture des liaisons DGEBA-amine.
- La disparition de la bande à 1294 cm^{-1} propre à la liaison C-N(ph) corrobore deux fait déjà avérés : la dépolymérisation et disparition de la bande à 1460 cm^{-1} et la potentielle apparition d'amines cycliques 1680 cm^{-1} issues directement de la dépolymérisation.
- Les bandes entre 1227 et 1034 cm^{-1} , relatifs aux cycles benzéniques, très visibles à t_0 ont vu leurs amplitudes nettement atténuées voir disparaître. Les liaisons susceptibles d'avoir disparus ou réduit sont les liaisons ph-C-ph. La disparition de ces bandes laisse supposer un mécanisme de rupture allyl-azote produisant des amines primaires dont la bande d'absorption est masqué par les bandes susnommées ainsi qu'une rupture aryl-isopropyl (chaîne principale de la DGEBA) produisant des phénols dont la bande d'absorption ν devrait être entre 3612 et 3595 cm^{-1} [Bellamy 1975]. Un petit épaulement (Figure 59) dans cet intervalle peut confirmer cette hypothèse.
- L'atténuation de l'amplitude de la bande à 828 cm^{-1} confirme la rupture des liaisons C-ph-C de la DGEBA et la potentielle apparition de nouvelles liaisons ph-H.
- On note enfin l'apparition d'une bande étendue, entre 1000 et 1300 cm^{-1} , et qui regroupe des fonctions oxydées, produit naturel d'une dégradation thermique, sans pouvoir attribuer ces bandes à des liaisons particulières.

Afin de savoir si ces modifications de liaisons chimiques du réseau touchent aussi bien le cœur que la peau des échantillons, nous avons mis à vieillir un échantillon épais d'adhésif M0%. Au bout de 1600h d'exposition à 160°C sous air, cet échantillon est découpé et poli pour une meilleur application sur le cristal de l'ATR. Puis, sont comparés les spectres IR du cœur et de la peau de cet échantillon (Figure 60) et le spectre du cœur de l'échantillon vieilli avec le spectre d'un échantillon non-vieilli (Figure 61).

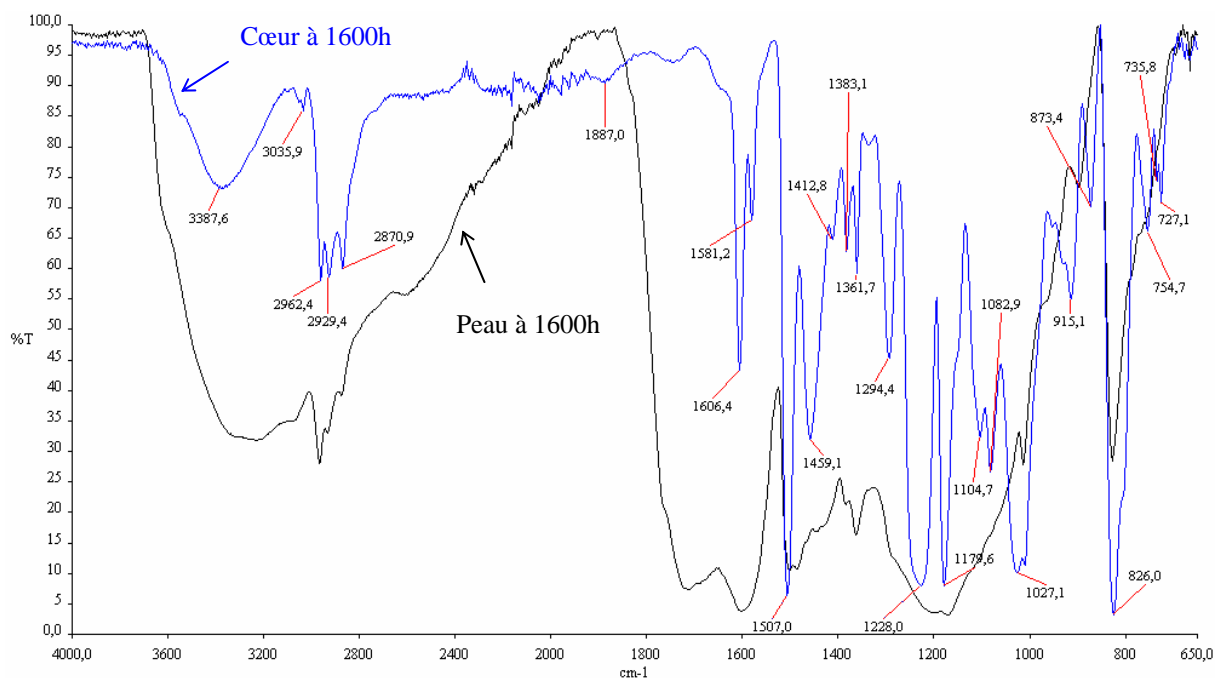


Figure 60. Spectres d'absorptions normalisées du Réseau M0% vieilli 1600h à 160°C sous air.

La Figure 60 montre, sans surprise, que la peau de l'échantillon est beaucoup plus dégradée que le cœur qui semble être préservé. Est-il si bien préservé ? La Figure 61 témoigne de la disparition des bandes à 1732 et 1659 cm^{-1} qui sont respectivement représentatives des liaisons C-N et des cycles aromatiques.

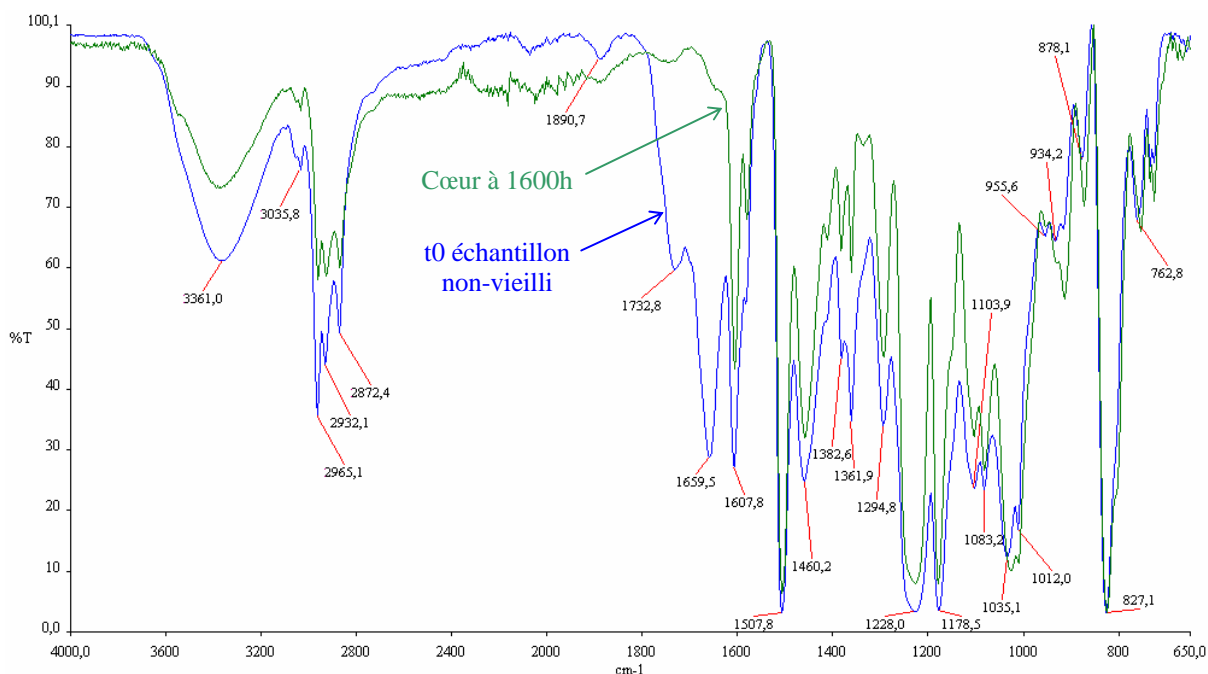


Figure 61. Spectre d'absorption du cœur d'un échantillon M0% vieilli 1600h à 160°C sous air et le spectre d'un échantillon non-vieilli.

La rupture de ces liaisons traduit potentiellement une dépolymérisation qui induit la libération de motifs aromatiques. Les structures thermostables étudiées par Rose sont des empilements d'espèces polyaromatiques [Rose 1996]. Il est donc possible que les cycles aromatiques libérés au cœur de l'échantillon, migrent vers la surface et s'accumulent pour

former des espèces polyaromatiques thermostables. La bande d'absorption de ces espèces n'est pas identifiable sur le spectre IR de la surface à cause de la dégradation généralisé dont elle est sujette. De plus, on peut supposer que l'accumulation de ces structures à la surface des échantillons limite la dégradation par un effet "Bouclier".

Il est usuel de constater que la dégradation de polymères en présence d'oxygène aboutit à des produits d'oxydation complexes (alcools, hydroperoxydes, lactones, esters, cétones, etc.) dont les bandes sont larges, ce qui induit une superposition avec les bandes d'autres produits de dégradation et qui rend l'attribution des bandes délicate.

Ceci dit, nous noterons, pour un vieillissement de plus de 1371h, la manifestation simultanée des réactions de déshydratation, oxydation, dépolymérisation des liaisons résine-durcisseur et coupures statistiques de chaînes de la DGEBA. La comparaison des spectres pour des durées de vieillissement croissantes (Figure 62) permet de classifier le temps d'apparition de ces réactions chimiques. En effet, on peut noter que entre l'échantillon initial est un temps de vieillissement de 873h, seule la bande d'absorption de longueur d'onde 1460 cm^{-1} , propre aux liaisons C-N aromatiques, disparaît, alors que les liaisons de longueur d'onde 1228 et 1035 cm^{-1} , relatives aux cycles benzéniques, sont toujours présentes même si leur bande de transmittance sont moins intenses. Cette constatation nous permet de déduire que les nœuds de réticulation sont dégradés avant la chaîne principale de la DGEBA.

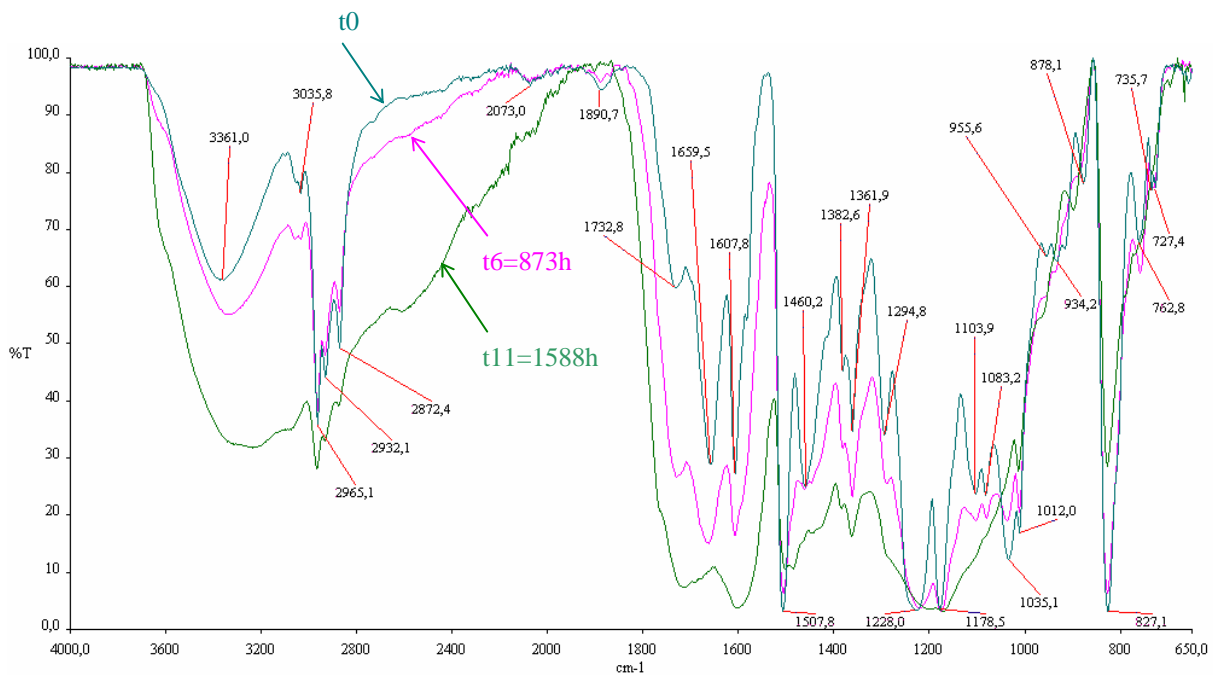


Figure 62. Courbes représentant la superposition IR de la peau d'un échantillon M0% à plusieurs temps de vieillissement à 160°C.

4.2.2. Réseau-F M50%

Le Réseau-F M50% est un adhésif constitué pour moitié (en masse) d'un Réseau-R (DGEBA-DETDA) et pour autre moitié d'un Réseau-F (DGEBA-APTPDMS). Comme présenté dans le chapitre II (II-A.2.1.5), les adhésifs hybrides époxyde-siloxane sont des produits nouveaux (une décennie d'existence). Les études les concernant traitent de leurs propriétés mécaniques, thermiques mais en aucun cas de leur aptitude au vieillissement thermique.

Observons le spectre Infra-rouge d'absorption du M50% avant vieillissement en sachant que les liaisons contenant des atomes de Silicium possèdent des bandes d'absorption cinq fois plus larges que celles de la même liaison contenant du Carbone au lieu du Silicium [Bellamy 1975]. Ces bandes étendues recouvrent, bien souvent, d'autres bandes plus fines, empêchant une identification de ces liaisons.

La Figure 63 représente une superposition des spectres d'absorption du durcisseur siloxane seul et du réseau M50%, afin de repérer les liaisons propres à la chaîne du durcisseur et de suivre leur évolution après vieillissement.

L'identification des bandes du spectre de l'APTPDMS est regroupée dans le Tableau 11.

Bandes (cm ⁻¹)	Attributions
2963	v CH de CH ₃
1256	v Si-CH ₃
1012, 1093	v Si-O-Si
793	v(β) Si-(CH ₃) ₂
702-660	v Si-C antisymétrique et symétrique

(*) ph : phényle; v : vibration; β: balancement

Tableau 11. Attribution des bandes de l'APTPDMS.

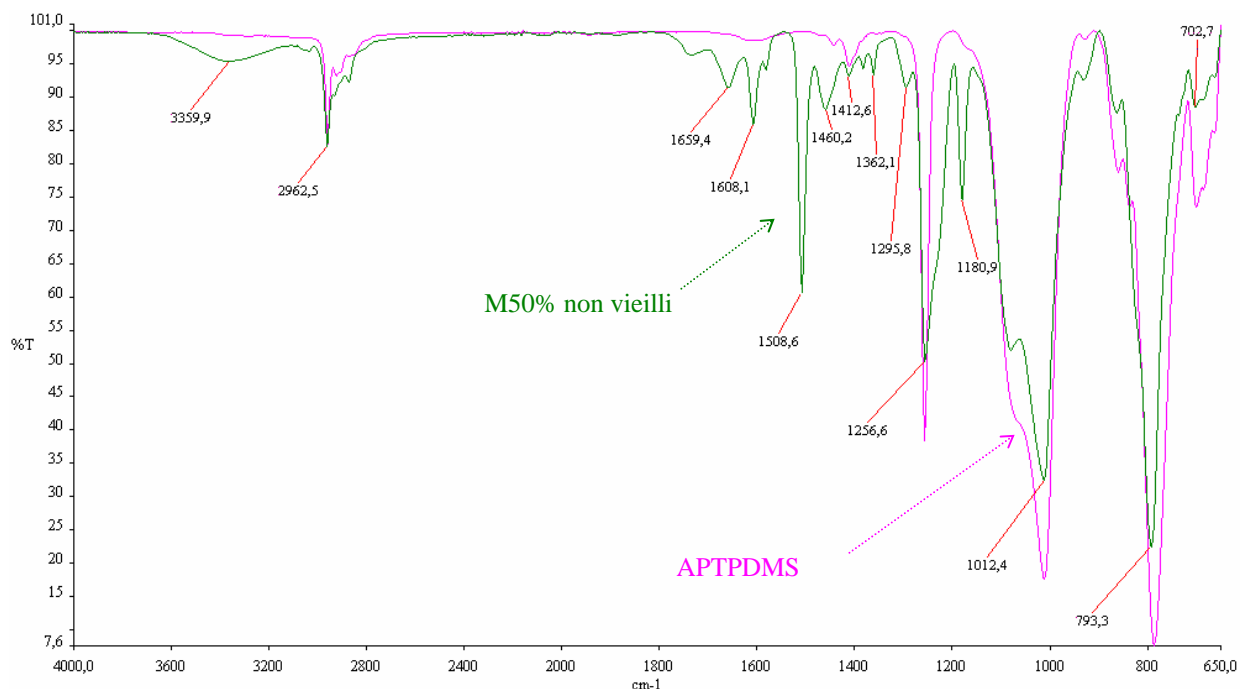


Figure 63. Spectre d'absorption de l'APTPDMS et du Réseau-F non vieilli.

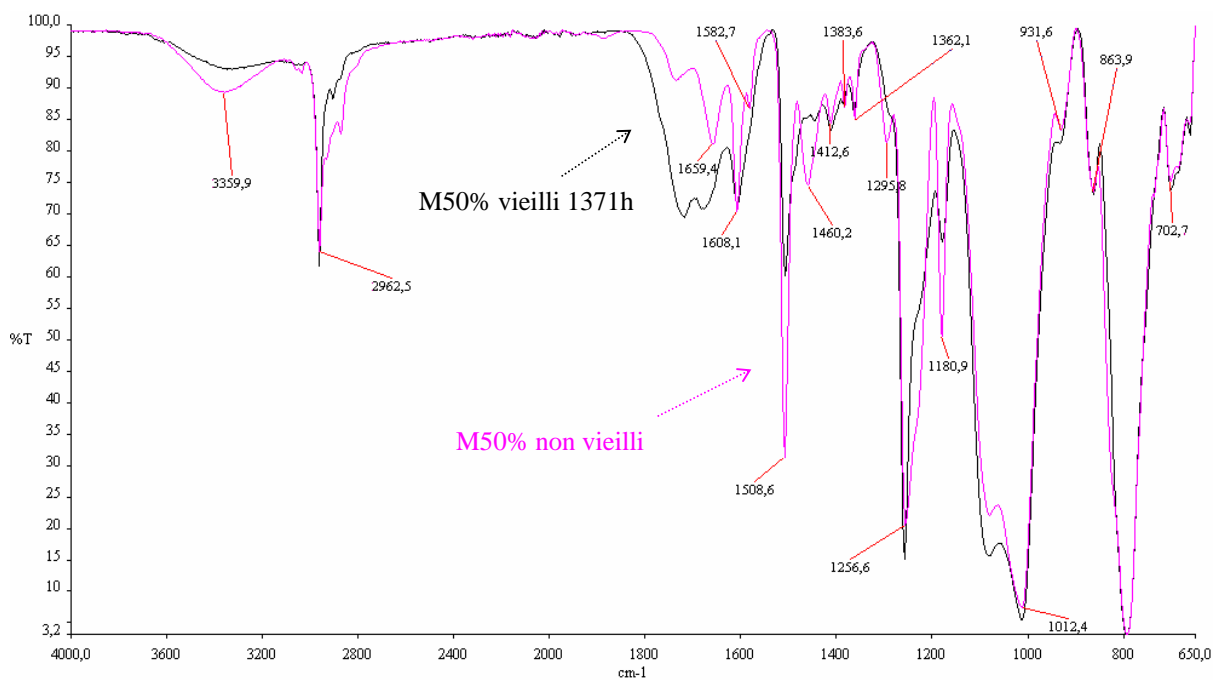


Figure 64. Spectres d'absorption normalisés de Réseau-F non vieilli et vieilli 1371h à 160°C sous air.

La Figure 64 présente les spectres du réseau-F M50% non vieilli et après un vieillissement isotherme à 160°C sous air pendant 1371h. Notons que la forte intensité des bandes d'absorption ν Si-O-Si et ν Si-CH₃ "écrase" les modifications d'intensité des pics d'absorption. Cependant les bandes qui ont subi les variations les plus notables sont les suivantes :

- 1508cm⁻¹ qui, par la diminution de son amplitude témoigne de ruptures des liaisons C-C semi-insaturées de phényles qui sont ceux de la DGEBA ou ceux du DETDA. Cette dégradation a été observée dans le cas du Réseau-R.
- La bande à 1460 cm⁻¹ disparaît, montrant la dégradation de la liaison DGEBA-Amine.
- Des ruptures allyl-azote et aryl-isopropyl déjà citées dans le cas du vieillissement du Réseau-R causent dans le cas présent une diminution d'amplitude de la bande à 1180cm⁻¹ qui montre un changement de l'environnement du durcisseur DETDA (ν d'ortho-substitution des amines primaires du la DETDA, voir Tableau 10)
- La diminution des bandes à 1659, 1608 cm⁻¹ reflète l'altération de cycles benzéniques.

Ces constatations permettent de détecter les dégradations qui touchent le réseau M50%, mais aucune ne permet de savoir si la chaîne principale Si-O-Si est touchée par ce vieillissement. Pour se faire, nous avons donc effectué la différence de la transmittance entre le spectre d'un réseau non vieilli et un réseau vieilli 1371h à 160°C représenté en Figure 65. Ainsi, les bandes présentes sur le spectre de la différence représentent les liaisons qui ont évoluées lors du vieillissement. En revanche, si une bande présente sur le spectre de l'échantillon non vieilli est absente du spectre de la différence, alors cette liaison n'a pas été touchée par le vieillissement thermique. La Figure 65 montre le spectre de la différence (t0-t13) pour le réseau M50%, sur ce dernier les bandes 1012 et 1093cm⁻¹ ne sont pas présentes, ce qui indique que la liaison Si-O-Si n'a pas subi de dégradation majeure. Il existe cependant une bande de longueur d'onde 1030cm⁻¹, qui était occultée par les bandes des liaisons Si-O-Si, et qui représente la déformation dans le plan de la liaison δ CH aromatiques.

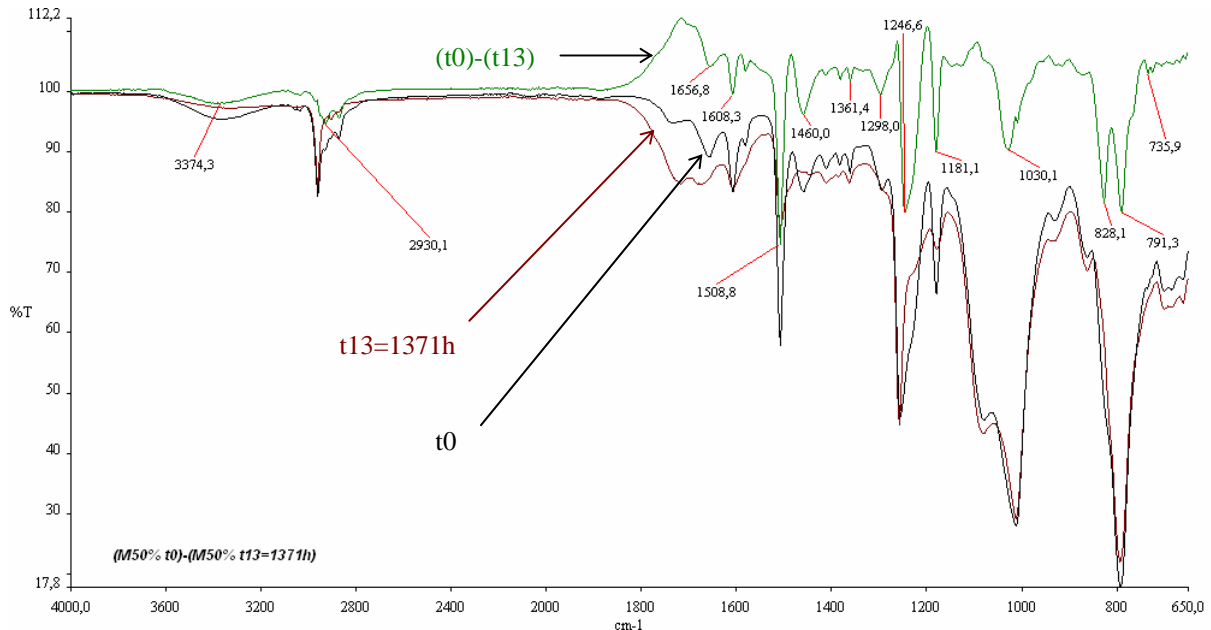


Figure 65. Spectres d'absorption de Réseau-F non vieilli, vieilli 1371h à 160°C sous air ainsi que le spectre de la différence.

Mis à part les thermodégradations déjà observées dans le Réseau-R, aucune altération notable des liaisons Si-O et Si-CH₃ du durcisseur siloxane n'est observée. Les réactions de cyclisation présentées dans la partie bibliographique ne sont possibles que sous atmosphère non oxydante, or le vieillissement isotherme est réalisé sous air. Les réactions d'oxydation sont donc plus favorables. Cette hypothèse est confirmée par la stabilité des bandes d'absorption relatives au durcisseur siloxane dans le spectre de Réseau-F vieilli et non vieilli.

La suite du chapitre traite des conséquences thermiques et thermomécaniques induites par ce vieillissement isotherme à 160°C.

4.3. Effet sur la dégradation dynamique

4.3.1. Réseau-R M0%

La TGA, utilisée précédemment pour calculer l'énergie d'activation de la dégradation dynamique, permet de connaître la température de dégradation des espèces présentes au sein d'un polymère donné. Lorsque ce polymère est soumis à un vieillissement thermique, ses constituants sont susceptibles de changer aussi bien structurellement (organisation des espèces au sein du polymère) que chimiquement. Si ces changements sont effectifs alors ces constituants donneront, lors de la dégradation dynamique, des énergies et des températures de dégradation qui seront différentes de celles du polymère non vieilli. Nous avons basé notre étude sur ce principe pour savoir s'il existe une mutation profonde de la structure.

La Figure 66 montre les vitesses de dégradation de deux échantillons d'adhésif M0%, le premier est non vieilli et le second est vieilli 4000h à 160°C.

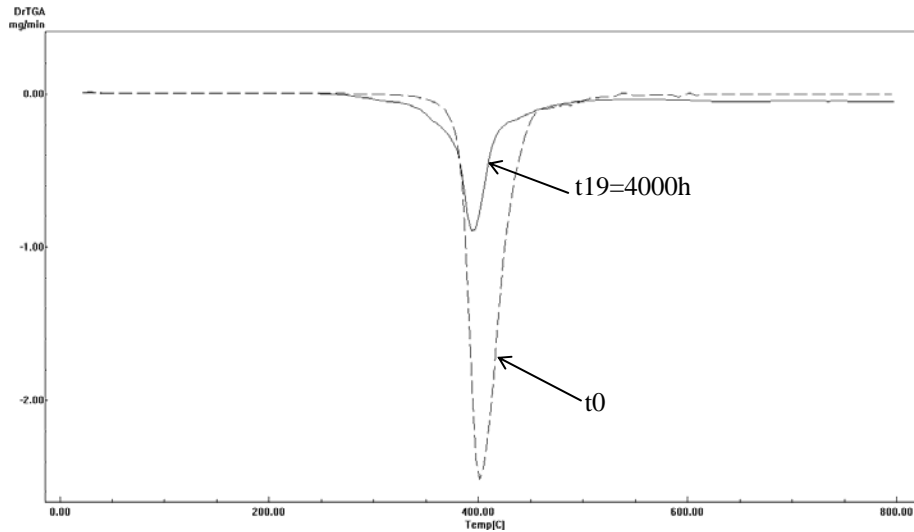


Figure 66. Vitesse de dégradation de l'adhésif M0% pour une rampe de 10°C/min avant et après vieillissement isotherme pendant 4000h à 160°C.

L'aspect général de la courbe de vitesse de dégradation a peu changé avec le temps de vieillissement. De plus l'amplitude de la vitesse de dégradation étant proportionnelle à la masse de l'échantillon, sa variation n'est pas un paramètre de modification structurale.

L'énergie d'activation est calculée d'après la méthode de Kissinger. Quatre rampes de montée en température β (4, 6, 8 et 10°C/min) sont appliquées pour calculer l'énergie d'activation, pour chaque temps de vieillissement. Puis on trace $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $(1/T_m)$ à chaque vieillissement.

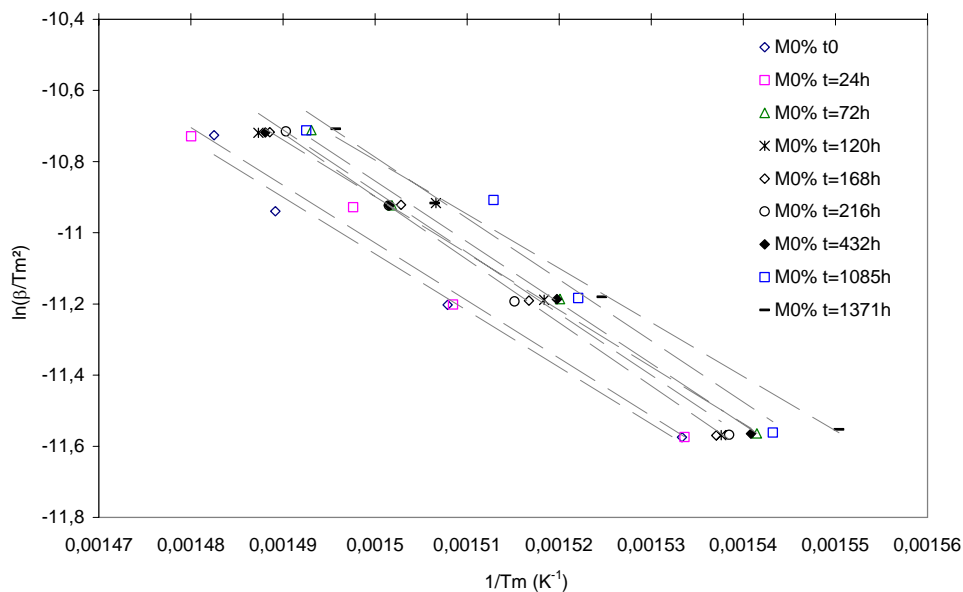


Figure 67. Evolution de $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ sous azote à plusieurs temps de vieillissement pour l'adhésif M0%.

La Figure 67 met en évidence des droites « sensiblement » parallèles entre elles, ce qui reflète un même mécanisme « global » de dégradation tout au long du vieillissement isotherme.

$$E_{M0\% \text{-Kissinger } t_0} = 132,4 \pm 2 \text{ kJ/mol} ; E_{M0\% \text{-Kissinger moyen post vieillissement}} = 139 \pm 9 \text{ kJ/mol}$$

L'énergie de dégradation dynamique de l'adhésif M0% vieilli est proche de celle de l'adhésif non vieilli. Cela voudrait dire que, **globalement**, le réseau n'a pas subi de dégradations profondes. Une faible décroissance de la température maximale de dégradation est visible avec le temps de vieillissement ; elle est évidemment associée à une fragilisation de la structure (Figure 68). Dans les expériences de TGA, la température est un paramètre important. On peut penser que le mécanisme majoritaire de perte de masse, lors de cette dégradation dynamique, est gouverné par la vitesse de diffusion des segments du cœur vers la surface qui deviennent volatils. L'énergie d'activation, alors mesurée ($132,4 \pm 2$ kJ/mol pour un adhésif non vieilli et 139 ± 9 kJ/mol pour un vieilli) serait donc l'énergie de diffusion moléculaire des segments libérés par scission de chaînes.

Or il apparaît un épaulement à la base du pic de vitesse de dégradation qui s'accroît avec le temps de vieillissement. La dégradation dynamique d'un échantillon sous air a montré la disparition d'une espèce uniquement sous atmosphère oxydante avant que le processus majeur de dégradation thermolytique ne démarre (Chapitre III. Figure 19). Par conséquent l'épaulement précité semble être attribuable à la dégradation d'espèces oxydées créées durant le vieillissement isotherme. En superposant des temps de vieillissement intermédiaires et en réalisant un agrandissement de la zone concernée, on remarque que cet épaulement peut se dédoubler, ce qui reflète un changement structurel, peu visible certes, mais existant.

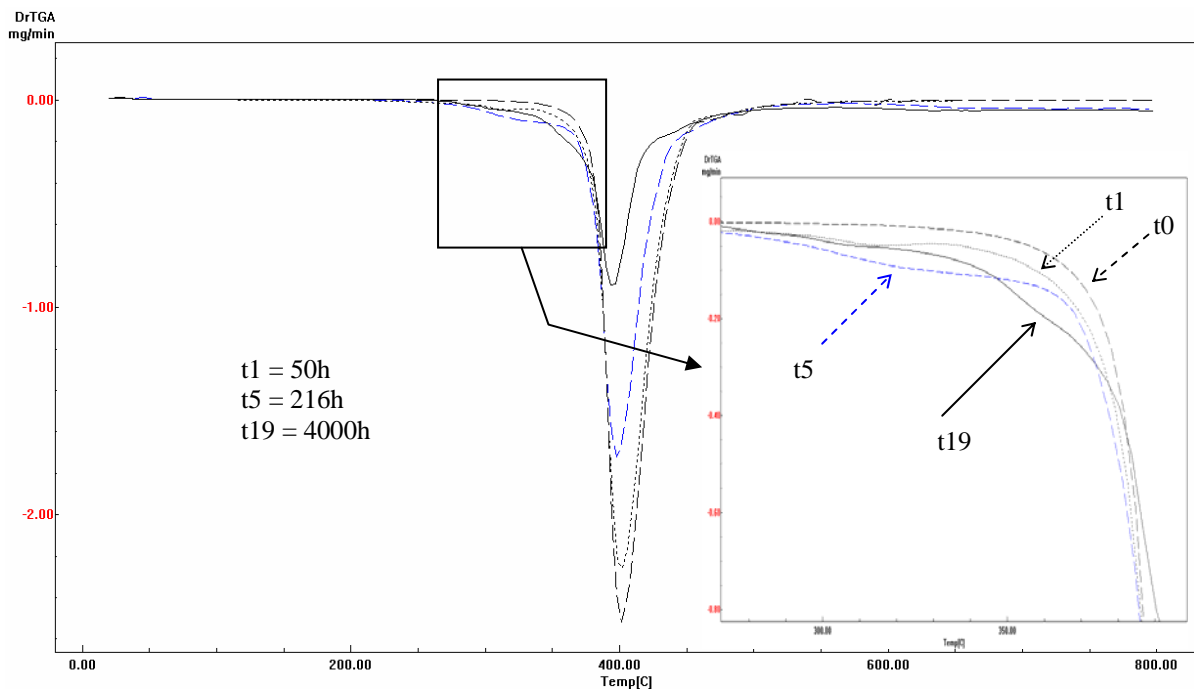


Figure 68. Vitesse de dégradation dynamique de l'adhésif M0% sous azote pour une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à différents temps de vieillissement isotherme à 160°C sous air.

Pour mettre en évidence ce changement structurel, un agrandissement du début de la dégradation dynamique est représenté en Figure 69.

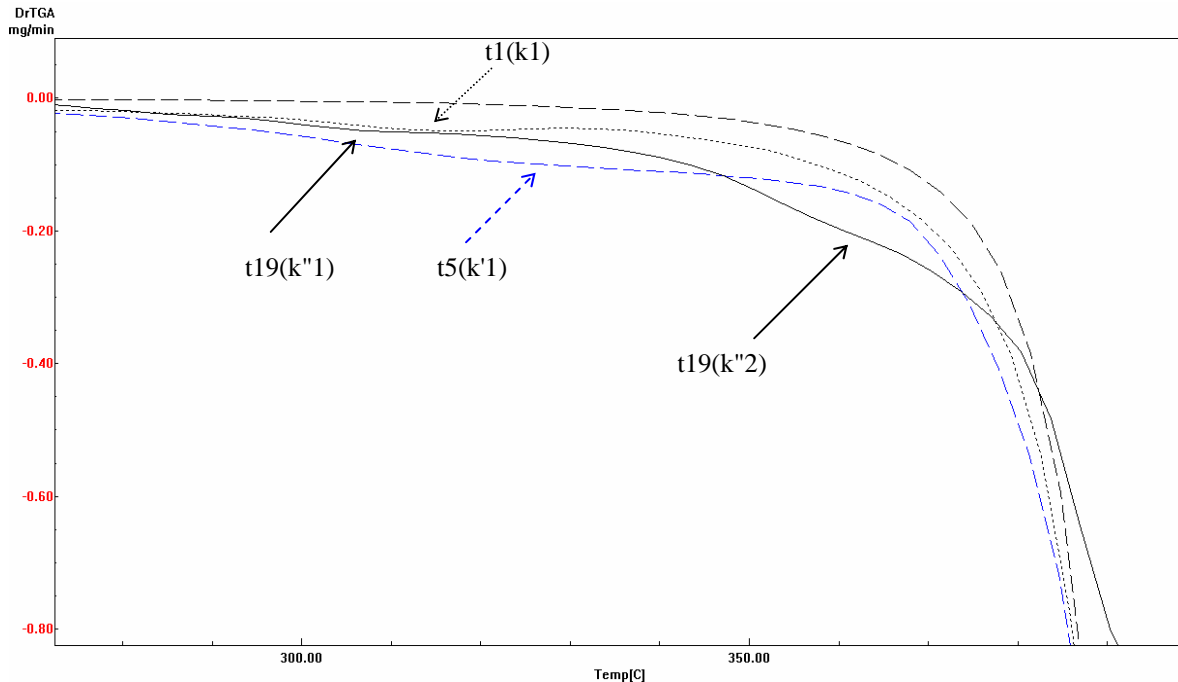
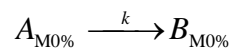
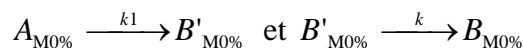


Figure 69. Vitesse de dégradation dynamique de l'adhésif M0% sous azote pour une rampe de 10°C/min à différents temps de vieillissement isotherme à 160°C sous air.

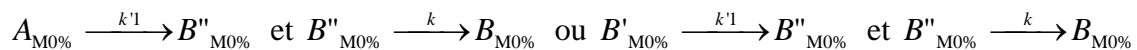
Si l'on rassemble les liaisons qui se dégradent à t_0 sous la dénomination $A_{M0\%}$ et ceux obtenus après dégradation sous la dénomination $B_{M0\%}$, on peut écrire le mécanisme principal de dégradation (k) à t_0 sous la forme :



Au temps de vieillissement $t_1=50h$, on observe une première étape de dégradation (k_1) qui précède la dégradation principale (k). La température de la dégradation principale ne change pas, on suppose donc que c'est toujours les mêmes liaisons qui dégradent en (k). Le mécanisme devient alors :

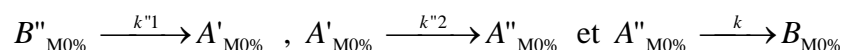


Au temps de vieillissement $t_5=216h$, on note que la première étape de dégradation s'effectue à une température plus élevée, on la notera ($k'1$). Il existe dès lors deux possibilités de mécanisme :



La température de dégradation de ($k'1$) est supérieure à celle de (k_1), ce n'est plus les liaisons $A_{M0\%}$ qui se dégradent, on gardera donc la seconde possibilité.

Après une durée de vieillissement de 4000h, on note trois étapes de dégradation : ($k''1$), ($k''2$) et (k). Il est probable que la dégradation des liaisons $B''_{M0\%}$ donne des espèces moins thermostables, que l'on notera $A'_{M0\%}$, et des espèces plus thermostables, que l'on notera $A''_{M0\%}$. On propose alors les mécanismes suivants :



Le vieillissement isotherme induit une mutation du réseau et la dégradation dynamique met en évidence la stabilité des entités (liaisons chimiques) créées. Une proportion de ces

liaisons a une stabilité croissante avec le vieillissement isotherme et d'autres ont une stabilité qui diminue avec la durée d'exposition. Buch a comparé la perte de masse d'un réseau époxyde/amine (EA9689) lors de vieillissement isotherme sous air et sous vide primaire. Lors de la première étape de dégradation, la masse perdue sous atmosphère oxydante est moindre que sous vide [Buch 2000-1]. Il postule alors la formation d'un composé thermostable dû à la scission des chaînes lors de la thermolyse. Les radicaux libres formés sont susceptibles de se recombinaison et, couplés à des réarrangements moléculaires, ils aboutissent à la formation d'un résidu chimique thermique plus stable.

De plus, la Figure 70, qui représente les courbes de perte de masse en dégradation dynamique correspondant au temps de vieillissement étudiés, montre que le pourcentage de la masse restante après la dégradation dynamique augmente avec le temps de vieillissement isotherme. Ce qui indique que, globalement, les liaisons qui constituent le réseau sont de plus en plus thermostables.

Rose indique que ces structures thermostables sont constituées de petits domaines de carbones turbostatiques (empilement aléatoire d'espèces polyaromatiques) [Rose 1996].

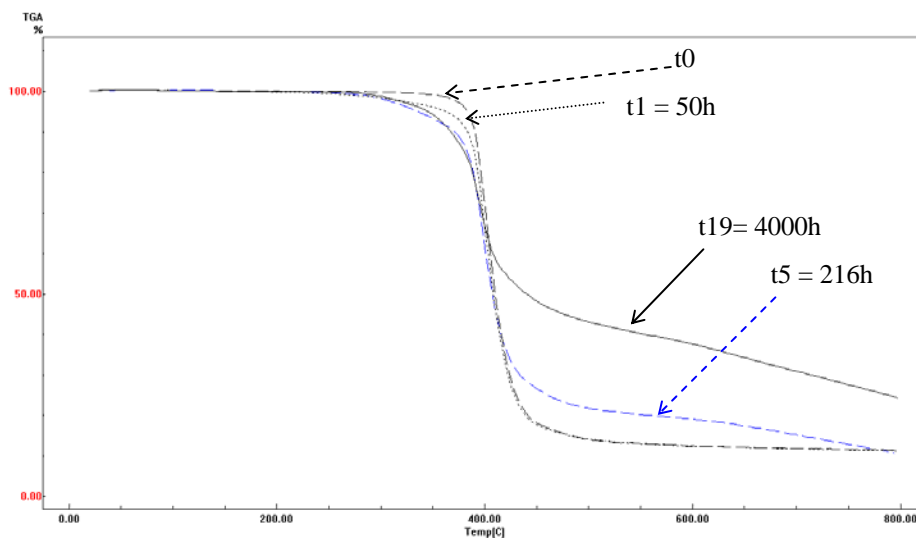


Figure 70. Pourcentage de perte de masse de l'adhésif M0% sous azote pour une rampe de 10°C/min à différents temps de vieillissement isotherme à 160°C sous air.

4.3.2. Réseau-F M50%

Pour l'adhésif M50%, la même méthodologie est suivie. La Figure 71 montre les courbes de vitesse de dégradation dynamique à quatre temps de vieillissement translatées verticalement pour une meilleure lisibilité.

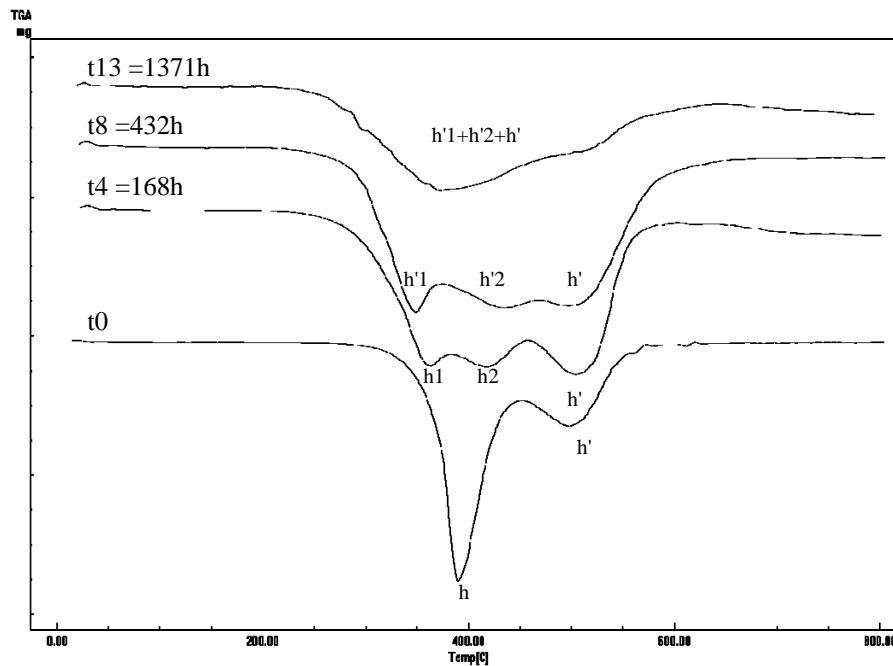
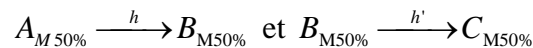


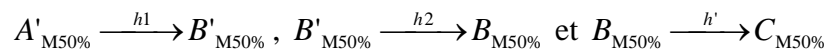
Figure 71. Vitesses de dégradation de l'adhésif M50% pour une rampe de 10°C/min avant et après vieillissement isotherme pendant 168, 432 et 1371h à 160°C.

L'adhésif non vieilli montre deux pics de dégradation relatifs aux liaisons organiques contenues dans la chaînes époxyde et le durcisseur DETDA (h) et aux liaisons Si-O-Si et /ou Si-CH₃ (h') contenues dans le flexibilisant siloxane [Camino 2001].

En regroupant les liaisons qui se dégradent en (h) sous la dénomination A_{M50%} et ceux qui sont produits sous la dénomination B_{M50%}, de même pour les produits de dégradation en (h') que l'on nommera C_{M50%}. On propose alors le mécanisme de réaction suivant :

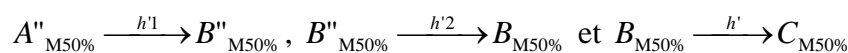


On remarque l'apparition, au bout de 168h de vieillissement à 160°C, d'un troisième pic de dégradation. On notera aussi que la température de dégradation de la réaction (h') ne change pas. On propose alors les étapes de dégradation suivantes :



La réaction de dégradation (h1) a lieu à une température inférieure à celle de (h), les liaisons A'_{M50%} se dégradent donc à une température plus basse que les liaisons A_{M50%}, elles sont moins résistantes à la dégradation thermique. Les liaisons B'_{M50%} produites se dégradent en (h2) et donnent les liaisons B_{M50%}. La réaction (h') a lieu à la même température que pour l'échantillon non vieilli, (h') dégrade donc les liaisons B_{M50%} en C_{M50%}.

Au temps de vieillissement t=432h, la première dégradation se produit à une température plus basse, elle devient (h'1) et la seconde se produit à une température plus haute, elle devient (h'2). La troisième dégradation (h') se produit globalement à la même température. On propose alors les étapes de dégradation suivante :



La température de dégradation de la première réaction suit une tendance à la baisse, on en déduit, en terme de stabilité que $\text{stabilité}(A''_{M50\%}) < \text{stabilité}(A'_{M50\%}) < \text{stabilité}(A_{M50\%})$ car $\text{Température}(h'1) < \text{Température}(h1) < \text{Température}(h)$.

En partant de la réaction de dégradation d'un échantillon non vieilli (h) qui, disposant de liaisons de type $A_{M50\%}$ produit des liaisons de type $B_{M50\%}$, le vieillissement isotherme engendre deux types de liaisons de résistance thermique différente. Les liaisons de type $A_{M50\%}$, $A'_{M50\%}$ et $A''_{M50\%}$ sont de moins en moins thermostables avec le temps d'exposition au vieillissement à 160°C sous air. Alors que les liaisons de type $B_{M50\%}$, $B'_{M50\%}$ et $B''_{M50\%}$ sont, à l'inverse, de plus en plus thermostables avec la durée du vieillissement.

La dégradation dynamique à un temps de vieillissement isotherme de 1371h ne permet pas de distinguer les réactions de dégradation.

La Figure 72 représente les courbes de dégradation dynamique des vitesses de dégradation représentées en Figure 71. La masse restante après la dégradation dynamique augmente avec le temps de vieillissement isotherme et semble attribuable à la formation des entités oxydés ($B'_{M50\%}$, $B''_{M50\%}$) de stabilité thermique croissante en fonction du vieillissement thermique, liaisons qui représentent une proportion importante du réseau dégradé.

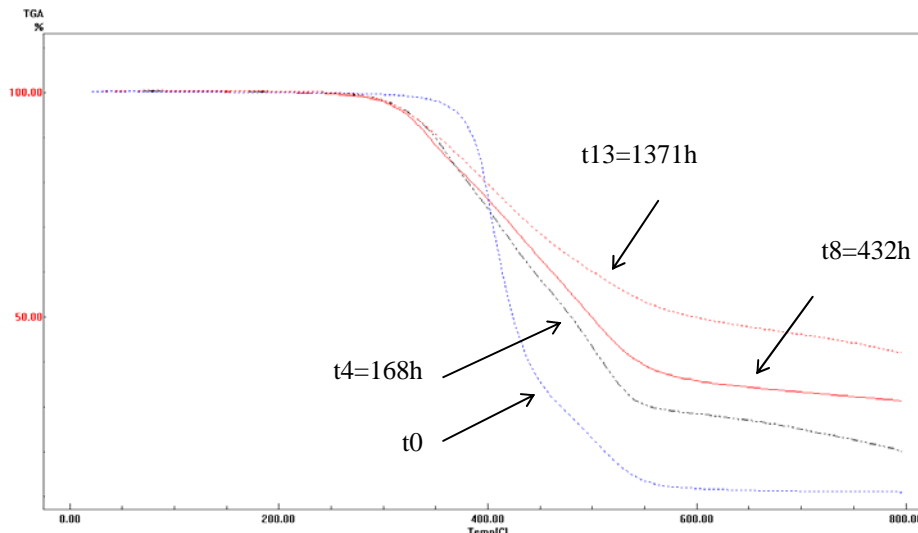


Figure 72. Vitesse de dégradation dynamique de l'adhésif M50% sous azote pour une rampe de 10°C/min à différents temps de vieillissement isotherme à 160°C sous air.

La présence de structures polyaromatiques thermostables est, comme dans l'étude du réseau M0%, probable. De plus la température de dégradation des fonctions siloxanes (passage de $B_{M50\%}$ en $C_{M50\%}$) n'est pas modifiée avec le temps de vieillissement, confirmant la très forte stabilité thermique des liaisons Si-O-Si.

Il apparaît clairement une compétition entre les scissions de chaînes (dépolymérisation et/ou coupures statistiques) obtenues par thermolyse (responsable de la création de structure thermiquement stable) et la formation d'une structure oxydée qui peut correspondre à la formation d'espèces chimiques de moindre stabilité thermique par effet dégradant de l'oxygène.

4.4. Effet sur la température de transition vitreuse T_v

4.4.1. Réseau-R M0%

La variation de T_v en fonction du temps de vieillissement à 160°C est suivie par Analyse Calorimétrique Diatherme (ACD) sur des échantillons d'épaisseur inférieure au millimètre. Une T_v supplémentaire est observable dès les premiers temps de vieillissement. Cette nouvelle transition sera qualifiée de "secondaire" afin de la distinguer de la T_v initiale nommée "principale". Les résultats pour le réseau M0% sont illustrés en Figure 73.

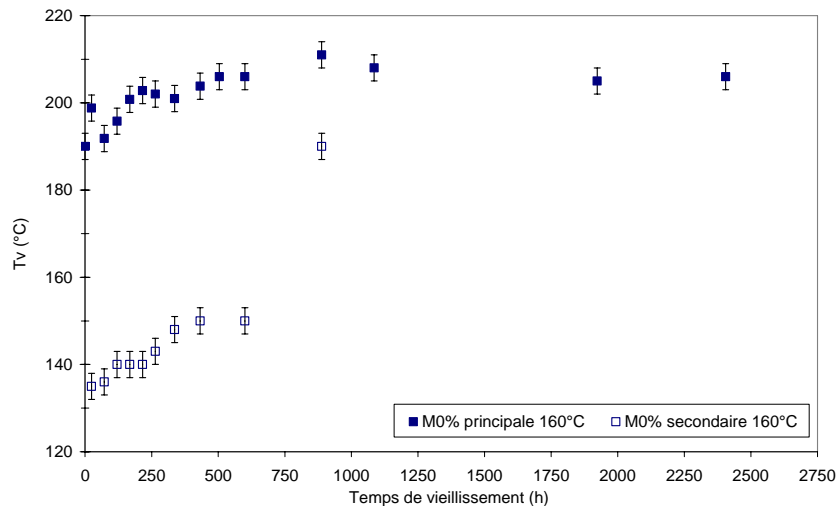


Figure 73. Evolution de la T_v en fonction de la durée du vieillissement thermique pour M0%.

La T_v initiale de cette nuance d'adhésif formulé est d'environ $190 \pm 2^\circ\text{C}$. L'évolution de la T_v , à la température de vieillissement de 160°C, montre une lente augmentation et une stabilisation autour de $205 \pm 3^\circ\text{C}$. Ce schéma de progression est couramment assimilé, dans la littérature, à une stabilité de la T_v [Devanne 2003, Trabelsi 2006].

Cette légère montée de la T_v est potentiellement induite par au moins trois phénomènes expliqués dans la littérature. Le premier est la **sur-réticulation** qui s'opère par des réactions de réticulation secondaires. Le réseau en question s'en trouve densifié en nœuds de réticulation, ainsi le volume libre diminue et la T_v augmente. La seconde explication pourrait être la **recombinaison moléculaire** des chaînes qui n'avaient pas réagi jusque là. Ces chaînes se repositionnent au sein du réseau, aidées par la mobilité qu'offre la température de vieillissement, et réagissent avec les terminaisons réactives restantes. Le troisième phénomène est la migration à la surface des chaînes de faibles masses moléculaires et leur dégradation, ce qui provoque une action de **déplastification**.

Les résultats de stabilité de la T_v principale sont en accord avec les travaux de Devanne sur l'évolution de la température de transition vitreuse d'un réseau résine époxyde/amine (Tactix742/HT976) pour différentes températures de vieillissement sous air (120°C, 180°C, 200°C, 220°C). Il attribue cette stabilité au confinement d'une structure oxydée dans une couche superficielle trop fine pour affecter le comportement thermomécanique global et la T_v en particulier [Devanne 2003].

Trabelsi réalise un vieillissement isotherme à 150 et 180°C sous air d'un composite carbone/époxyde (DGEBA-TGAP-DDS). Il observe aussi une stabilité de la T_v et postule qu'une stabilité de la T_v ne signifie pas l'absence de la dégradation du réseau. Il indique que la dégradation concerne une couche en surface d'épaisseur relativement faible sur des échantillons de 1mm d'épaisseur et que cette couche n'influence pas la T_v du réseau à cœur [Trabelsi 2006].

D'autres exemples de la littérature montrent qu'il peut exister lors d'un tel vieillissement, un double mécanisme de scission/sur-réticulation, dont les effets sur la variation de T_v sont contraires et simultanés. L'augmentation de T_v jusqu'à stabilisation prouve que l'effet "restructurant" est majoritaire sur l'effet "destructeur" du vieillissement thermique. Cela montre que le phénomène de sur-réticulation dépasse l'effet de la scission de chaînes dans notre cas si, toute fois, cette scission est effective.

Contrairement aux cas rapportés dans la littérature, nos échantillons soumis au vieillissement sont d'épaisseur inférieure au millimètre permettant ainsi une sensibilité de détection accrue à des phénomènes de modification structurale minoritaires du réseau. Une T_v supplémentaire est observable dès les premiers temps de vieillissement, cette T_v apparaît autour de 135°C et augmente avec le temps de vieillissement pour atteindre la T_v initiale du réseau au bout de 888h et peut correspondre à la couche oxydée, appelée TOL (Thin Oxidized Layer) qui est présente sur les échantillons M0% vieilli. Quoi qu'il en soit, l'apparition de deux T_v distinctes permet d'affirmer qu'il y a formation d'un nouveau "réseau" ou "réseau modifié" dont l'origine sera discutée dans la suite du chapitre.

4.4.2. Réseau-F M50%

Comme précédemment, nous avons suivi la variation de la T_v en fonction du temps de vieillissement par Analyse Calorimétrique Diatherme (ACD). La Figure 74 illustre l'évolution de la T_v à la température de vieillissement 160°C.

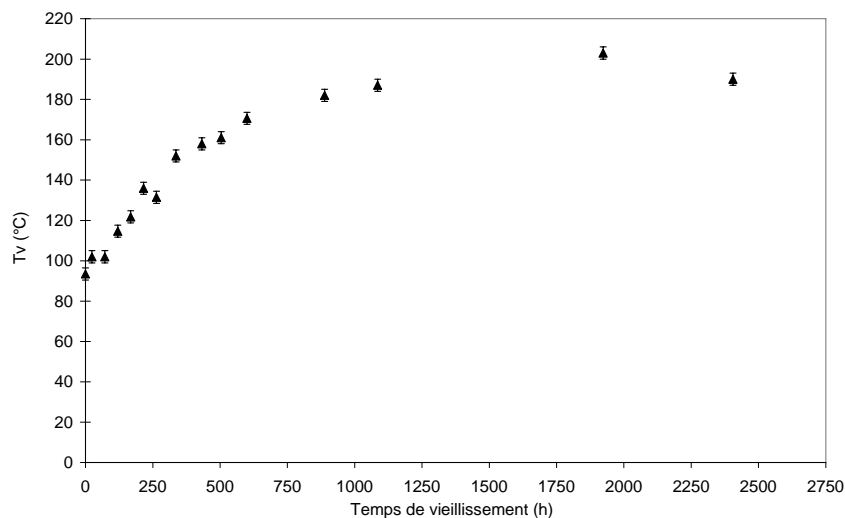


Figure 74. Evolution de la T_v en fonction de la durée du vieillissement thermique pour M50%.

La T_v initiale de cette nuance est de $92 \pm 2^\circ\text{C}$. Les échantillons vieillis à 160°C présentent une augmentation rapide de la T_v suivie d'une stabilisation à une valeur voisine de la T_v initiale de l'adhésif M0%. Par conséquent pour des temps de vieillissement inférieurs à 400h l'adhésif M50% est dans un état caoutchoutique à 160°C puis devient vitreux aux temps supérieurs. Aucune T_v secondaire n'est détectable par ACD.

Une sur-réticulation peut expliquer, en partie, une augmentation de la T_v de 20 ou 30°C [Buch 2000-2, Hilaire 1991], mais dans notre cas la T_v passe de 92 ± 2 à $190 \pm 2^\circ\text{C}$. Seul un phénomène plus actif qu'une recombinaison ou qu'une sur-réticulation a pu induire une telle augmentation. Il peut s'agir de l'évaporation des chaînes non pontées qui constituent les microdomaines issues de la séparation de phase lors de la mise en œuvre (Chapitre 2. Figure 6 (a)). Cette hypothèse peut expliquer la forte perte de masse enregistrée sur des échantillons d'adhésif M50% et, par rigidification du réseau, une augmentation de la T_v . Des

caractérisations rhéométriques et des observations micrographiques par MEB sont proposés, par la suite, afin d'affiner les interprétations avancées.

En résumé, après vieillissement thermique isotherme la T_v de l'adhésif M0% augmente légèrement puis se stabilise autour de $205 \pm 3^\circ\text{C}$ alors que la T_v de l'adhésif M50% augmente fortement jusqu'à atteindre la T_v de l'adhésifs M0%. L'apparition de la T_v secondaire corrobore, d'une part, les résultats de la TGA qui montrent la création de structures issues du vieillissement thermique et soulève, d'autre part, des interrogations sur son origine et ses causes. Cette signature thermique pourrait être celle de la couche oxydée en surface des échantillons vieillis. Analysons maintenant les modifications thermomécaniques induites par le vieillissement thermo-oxydatif.

4.5. Effet sur les propriétés thermomécaniques

Les éprouvettes réalisées pour les expériences rhéométriques sont de forme rectangulaire et de dimensions $1.8 \times 0.7 \times 35 \text{ mm}^3$. Un micromètre numérique est utilisé pour la mesure des dimensions.

Le suivi du vieillissement à 160°C est effectué sur un rhéomètre de type DMTA-V en traction uniaxiale dynamique. La section des échantillons sollicitée est réduite ($1.8 \times 0.7 \text{ mm}^2$) afin de rendre détectable l'effet d'une fine couche oxydée.

Trois échantillons, par temps de vieillissement, sont testés pour garantir une répétabilité de l'analyse.

Après une durée de vieillissement donnée, les éprouvettes sont conditionnées pendant 88 heures dans une atmosphère de référence à 23°C et 50% d'humidité relative de manière à disposer d'échantillons à l'hydrothermie stabilisée (NF EN ISO 291, ASTM D 618).

Ces échantillons ne sont testés qu'une seule fois, ainsi les éprouvettes prélevées à chaque temps de vieillissement sont sans histoire mécanique.

4.5.1. Réseau-R M0%

L'analyse s'effectue en plusieurs étapes ; la première consiste à mesurer le module d'élasticité $E'(\text{Pa})$ à température ambiante pour chaque temps de vieillissement par suivi cinétique sur des échantillons parallélépipédiques de M0%, à une pulsation angulaire de 1 rad/s et une déformation de 0.03%. Cette déformation assure un comportement viscoélastique linéaire sur la gamme de températures testée. Cette pré-étude a pour objectif de calculer une valeur moyenne du module élastique à l'état vitreux (E'_v) sur une cinquantaine de points de mesure par temps de vieillissement.

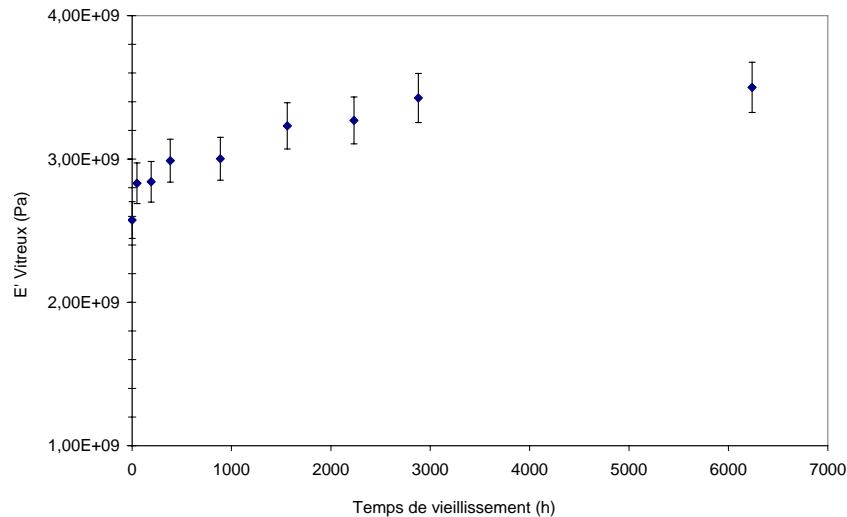
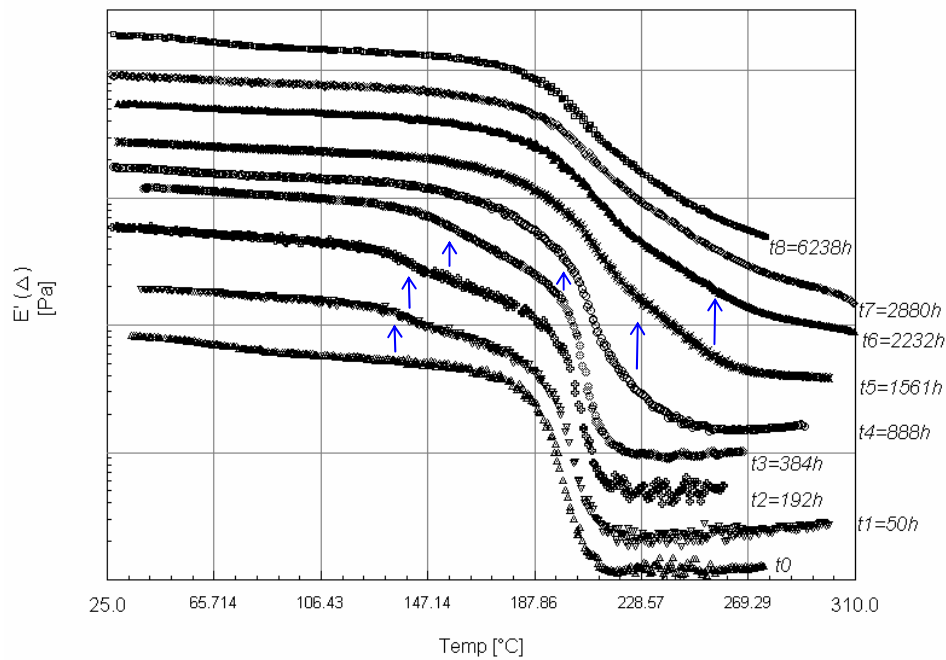


Figure 75. Evolution du module élastique vitreux E'_v à température ambiante en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.

La Figure 75 montre une progression logarithmique du module élastique à deux inflexions jusqu'à atteindre une valeur moyenne asymptotique de $3,5e^9$ Pa $\pm 5\%$ en 6238h de vieillissement à 160°C. La fin de la première inflexion et le début de la seconde se situe pour un vieillissement de 888h. Comme précédemment indiqué, cette augmentation peut être liée à une sur-réticulation rendue possible car la température de vieillissement à 160°C correspond à une température à laquelle la mobilité moléculaire existe comme en témoigne l'augmentation de $\tan\delta$ à 160°C représenté Figure 13 du chapitre III. Elle peut aussi s'expliquer, en partie, par la formation d'une couche oxydée.

Afin de mieux attribuer les variations des modules vitreux à température ambiante, il convient d'observer le comportement des adhésifs sur une large gamme de températures, pour différents temps de vieillissement.

Des analyses thermomécaniques sous une rampe de 2°C/min, pour une déformation donnée (0.03%), une vitesse angulaire de 1 rad/s et à différents temps de vieillissement sont représentées en Figure 76. Cette dernière montre l'évolution des modules élastiques de l'adhésif M0% pour des durées de vieillissement à 160°C allant jusqu'à 6238h. Les courbes sont translatées verticalement pour une meilleure visualisation.



La température de transition principale appelée T_{α} ne semble pas changer de manière notable, cependant, la zone de transition s'élargit au fur et à mesure que la durée du vieillissement augmente. On observe, d'autre part, l'apparition d'une inflexion du module élastique, repérée par les flèches sur la Figure 76, et qui précède T_{α} dès les premiers temps de vieillissement. Cette transition secondaire semble s'étendre vers les hautes températures, dépasse la transition principale du réseau à 888h (t_4) et continue d'augmenter jusqu'au dernier temps de vieillissement.

La Figure 77 montre l'évolution des deux T_{α} durant le vieillissement thermique. Comme attendu, la température de la transition principale n'augmente que modérément et passe de $201 \pm 3^{\circ}\text{C}$ à $238 \pm 3^{\circ}\text{C}$ de manière analogue aux variations de T_v principale mesurée par ACD. Parallèlement la température à laquelle se produit la transition secondaire augmente d'abord progressivement jusqu'à 888h de vieillissement puis subit un "saut" pour continuer à augmenter sans se stabiliser.

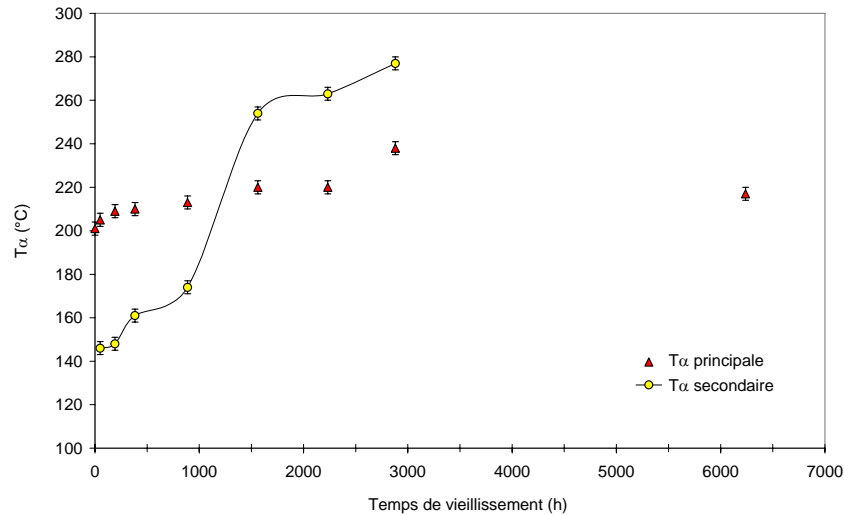


Figure 77. Evolution des transitions principale et secondaire en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.

L'augmentation de la température de transition secondaire et le dépassement de la température de transition primaire, sachant que la $T\alpha$ primaire n'augmente que peu, met en évidence le fait que le module de ce "nouveau réseau" est faible. Effectivement, la transition secondaire est apparente, après 888h de vieillissement, dans le plateau caoutchoutique du réseau initial, d'où l'impression d'une augmentation du module élastique dans le domaine caoutchoutique E'_C représenté sur la Figure 78 pour des temps de vieillissement supérieurs à 888h. Autrement dit, la valeur du module élastique est la résultante du comportement du réseau d'origine DGEBA/DETDA en phase caoutchoutique associé à la transition vitreuse du "réseau créé". Par contre, il est possible d'analyser quantitativement la diminution de G'_C pour des temps de vieillissement inférieurs à 888h.

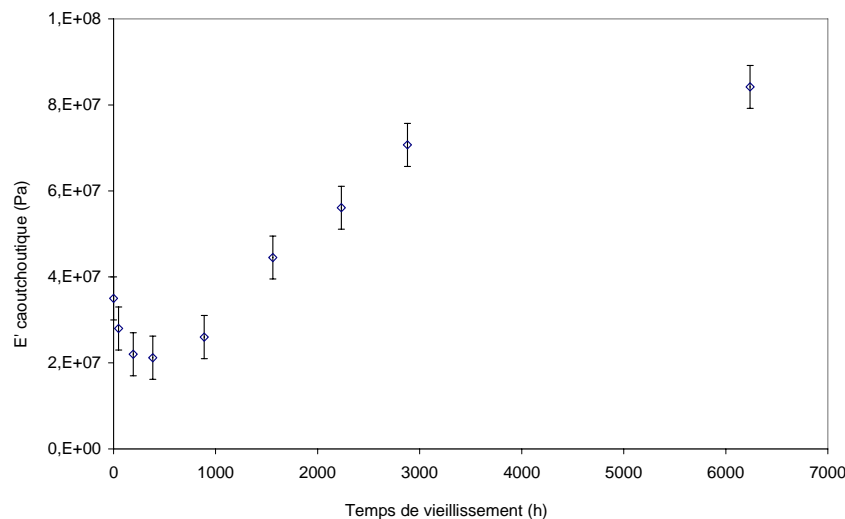


Figure 78. Evolution du module élastique caoutchoutique E'_C en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.

Considérons la formule (17) qui définit le module caoutchoutique.

$$E_c = \frac{2\rho RT(1+\nu)}{M_c} \quad (17)$$

Avec ρ , la masse volumique, R , la constante des gaz parfaits, T , la température absolue, ν , le coefficient de poisson et M_c la densité entre nœuds de réticulation. On constate que la modification du module caoutchoutique s'accompagne d'une modification de la densité entre nœuds de réticulation M_c .

Par conséquent la diminution du module caoutchoutique E_c va dans le sens d'une augmentation de M_c due à l'apparition du nouveau "réseau".

Pour avoir une meilleure évaluation de la température à laquelle cette transition secondaire apparaît, observons l'évolution des $\tan(\delta)$ de ces éprouvettes sur la Figure 79. Par souci de clarté, seulement les courbes de cinq temps de vieillissement translattées verticalement sont représentées.

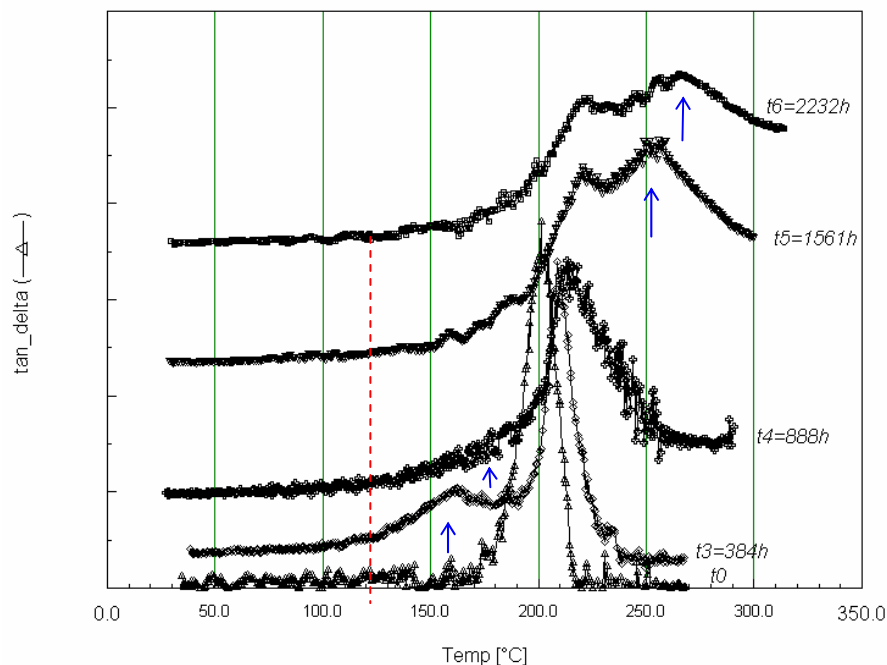


Figure 79. Evolution de $\tan(\delta)$ en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.

La courbe d'évolution de $\tan(\delta)$ après 384h de vieillissement à 160°C confirme l'apparition d'une transition supplémentaire vers 160°C. Il est important de noter que cette transition secondaire ne se déplace pas sur l'axe des températures mais **s'étend** sans changer de point de départ repéré par la ligne verticale pointillée vers 125°C. La population macromoléculaire est donc de plus en plus hétérogène avec l'augmentation du temps de vieillissement.

On peut observer sur la Figure 80 une chute de la valeur de $\tan(\delta)$ maximale correspondant au réseau initial et une stabilisation entre 2232 et 6238h de vieillissement à 160°C. Au contraire, $\tan(\delta)$ de la transition secondaire subit une augmentation similaire à la T_{α} avec un "saut" de valeur pour un même temps (888h) de vieillissement.

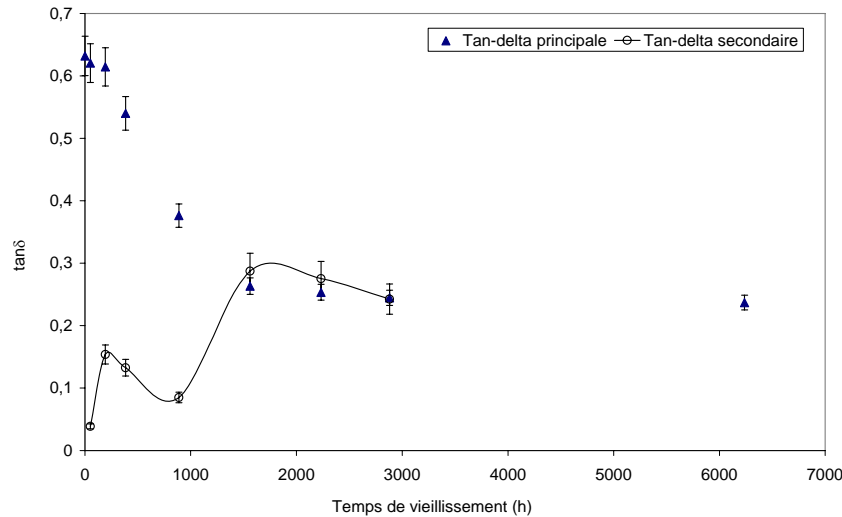


Figure 80. Evolution des $\tan(\delta)$ maximales des transitions principale et secondaire en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M0%.

Le réseau initial présente un comportement vis-à-vis du vieillissement thermique tout à fait courant, à savoir une légère augmentation du module élastique ainsi que de la T_v et T_α . De plus, $\tan(\delta)$ diminue traduisant une déplastification qui trouve son origine dans la disparition des segments de faible poids moléculaire créés durant la dégradation thermique. Il faut cependant souligner que cette chute de $\tan(\delta)$ devrait suivre une première étape d'augmentation, signature d'une plastification du réseau due à la libération de segments de faibles poids moléculaires par dégradation thermique.

L'existence d'une transition supplémentaire apparaissant par vieillissement isotherme à 160°C est ici établie pour l'adhésif M0%. La température de la transition secondaire, repérée par ACD et rhéométrie, est croissante avec le temps de vieillissement jusqu'à dépasser la transition principale sans atteindre de palier. Son module élastique est faible, permettant d'émettre l'hypothèse d'un "réseau" sans performance mécanique et de population très polymoléculaire de part l'élargissement du pic de $\tan(\delta)$ associé. Ce réseau est très probablement lié à l'apparition de la TOL qui est effective dès les premiers temps de vieillissement et qui peut venir "contrebalancer" la plastification des premiers instants de vieillissement.

4.5.2. Réseau-F M50%

La même procédure de caractérisation que pour l'adhésif M0% est appliquée pour le réseau M50%. La déformation retenue est de $\varepsilon=0.05\%$. Les éprouvettes vieilles sont stockées, avant analyse rhéologique, pour une période de stabilisation dans une atmosphère de référence.

La Figure 81 et la Figure 82 présentent respectivement l'évolution du module d'élasticité E'_v dans l'état vitreux à $T = 25^\circ\text{C}$ et E'_c dans l'état caoutchoutique en fonction du temps de vieillissement. La valeur du module vitreux varie peu avec le temps de vieillissement, on notera cependant une tendance à la diminution.

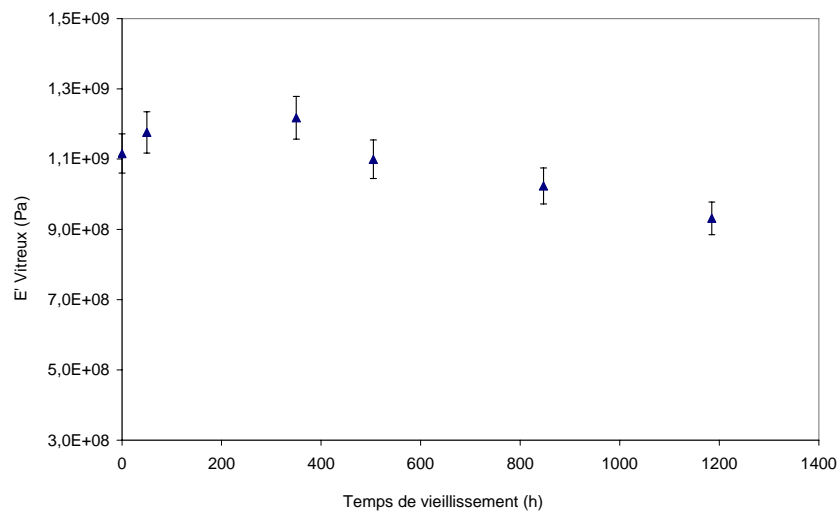


Figure 81. Evolution du module élastique vitreux E'_v à température ambiante en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.

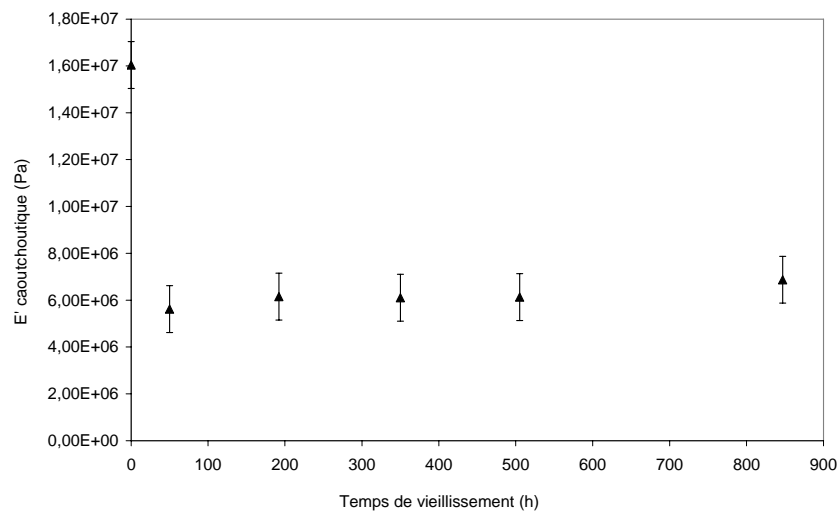


Figure 82. Evolution du module élastique caoutchoutique E'_c en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.

La Figure 82 montre une très rapide diminution du module E'_c après 50h de vieillissement. Cette chute est suivie d'une période de stabilisation de 750h. La chute initiale du module caoutchoutique doit être rapprochée de la forte perte de masse que subit l'adhésif M50% lors du vieillissement à 160°C (Figure 57). En effet, sur une échelle de temps normalisée en \sqrt{t}/e (e = épaisseur de l'échantillon), 50h de vieillissement pour un échantillon de 0,7mm testé par DMTA équivaut à 800h (début de la pseudo-stabilisation de la perte de masse) pour les échantillons de gravimétrie d'épaisseur 2,2mm. La Figure 83 illustre la coïncidence de ces deux manifestations corrélées du vieillissement thermique.

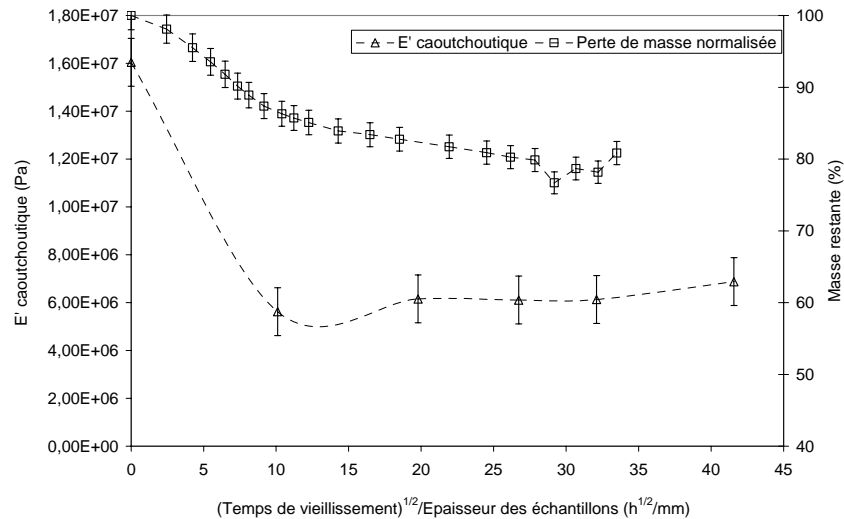


Figure 83. Evolution de (E'_c /épaisseur de échantillon de rhéométrie) et de (masse restante/épaisseur de échantillon de gravimétrie) en fonction de la racine du temps de vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.

Le réseau M50% est composé de particules (micro-domaines) de résine époxyde et de flexibilisant silicone dans une matrice "homogène" de résine époxyde, de flexibilisant silicone et de durcisseur organique. La caractérisation de ce réseau dans le chapitre III a montré que ces particules développent des liaisons physico-chimiques avec la matrice. Il est alors possible d'attribuer cette rapide chute du module caoutchoutique au départ d'une proportion de ces particules présentes dans le réseau qui modifie alors la valeur moyenne de M_c d'après la relation (17). Cette hypothèse est confirmée par MEB en Figure 84.

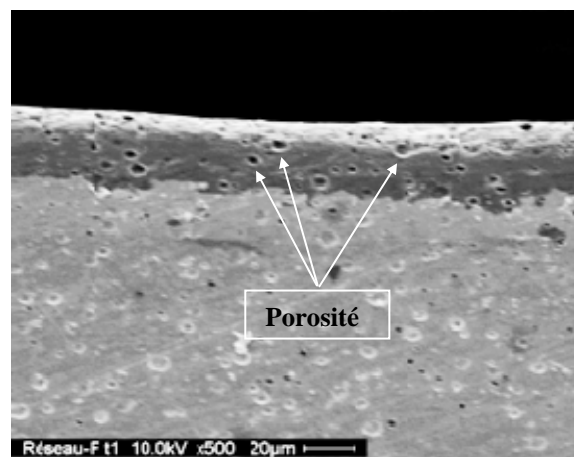


Figure 84. Adhésif M50% vieilli à 160°C 50h

Une coupe transversale est réalisée sur des échantillons épais d'adhésif M50% (1-2mm) ayant subi le vieillissement thermique à 160°C à différents temps de vieillissement. Les micrographies de ces échantillons réalisées par MEB montrent des porosités dans la couche oxydée. Ces vides sont dus au départ des particules encore présentes au cœur de l'échantillon. Ces porosités apparaissent à une profondeur croissante avec le temps de vieillissement.

Le départ de ces particules influence-t-il le comportement thermomécanique du réseau M50% ? Pour le savoir l'évolution du module E' en fonction de la température pour différents temps de vieillissement est présentée en Figure 85. Les courbes sont translatées verticalement pour une meilleure visibilité.

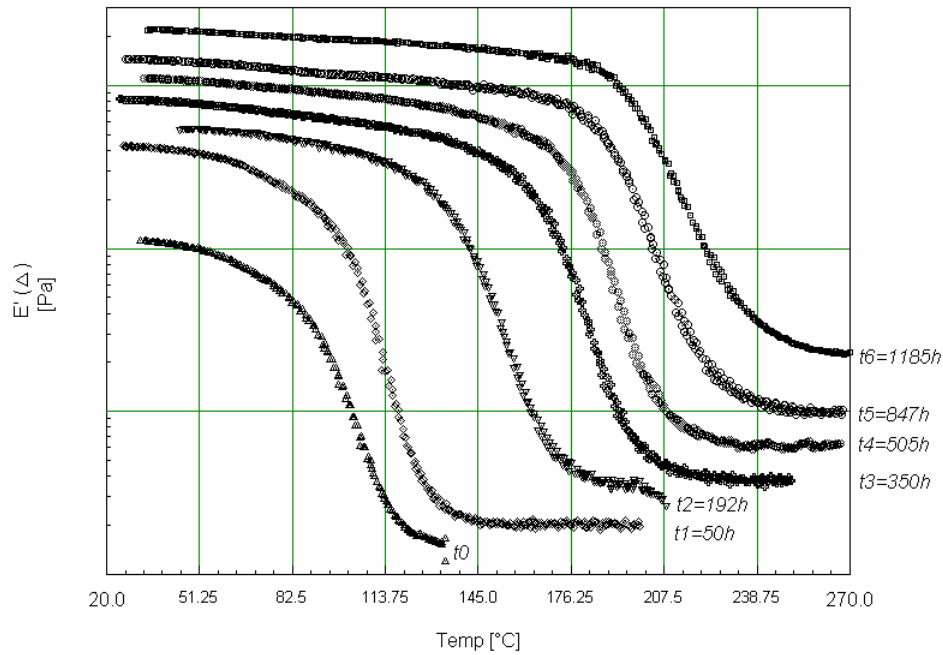


Figure 85. Evolution du module conservatif E' en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.

La T_{α} semble augmenter rapidement et de manière notable tout au long de la durée du vieillissement ; elle passe de 107 à 220°C en 1185h de vieillissement à 160°C. Ce fait rejoint les observations de la T_v effectuées par ACD (Figure 74). Observons l'évolution des $\tan(\delta)$ translattées verticalement de ces éprouvettes sur la Figure 86.

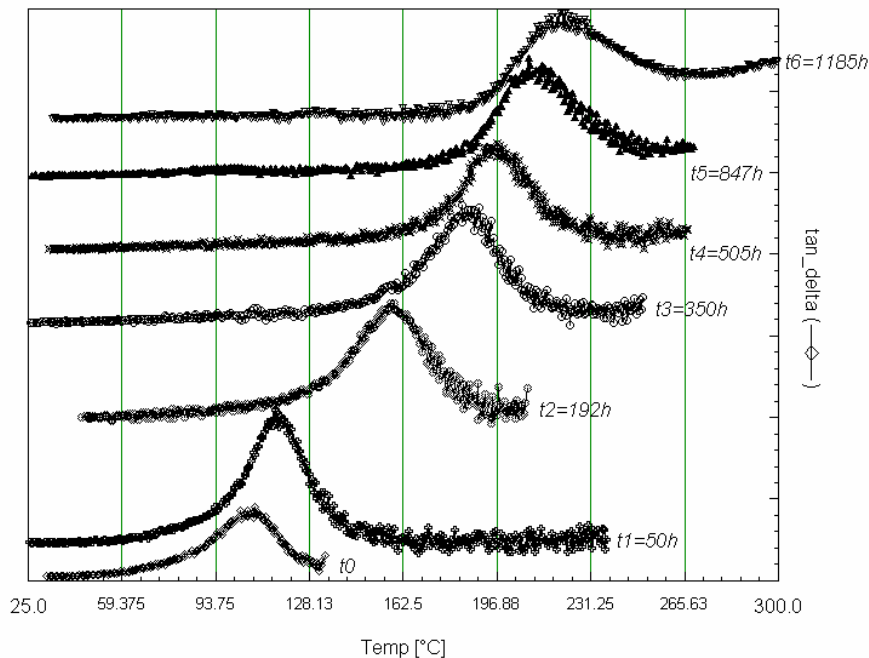


Figure 86. Evolution de $\tan(\delta)$ en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.

Cette figure montre clairement que le pic de $\tan(\delta)$ s'élargit avec le temps de vieillissement, découvrant une structure de plus en plus polydispense et hétérogène.

Il est fondamental de noter qu'une transition secondaire est détectable sur $\tan\delta$ dès les premiers temps de vieillissement comme en témoigne la courbe d'évolution de $\tan\delta$ en fonction de la température après 50h de vieillissement à 160°C (Figure 86).

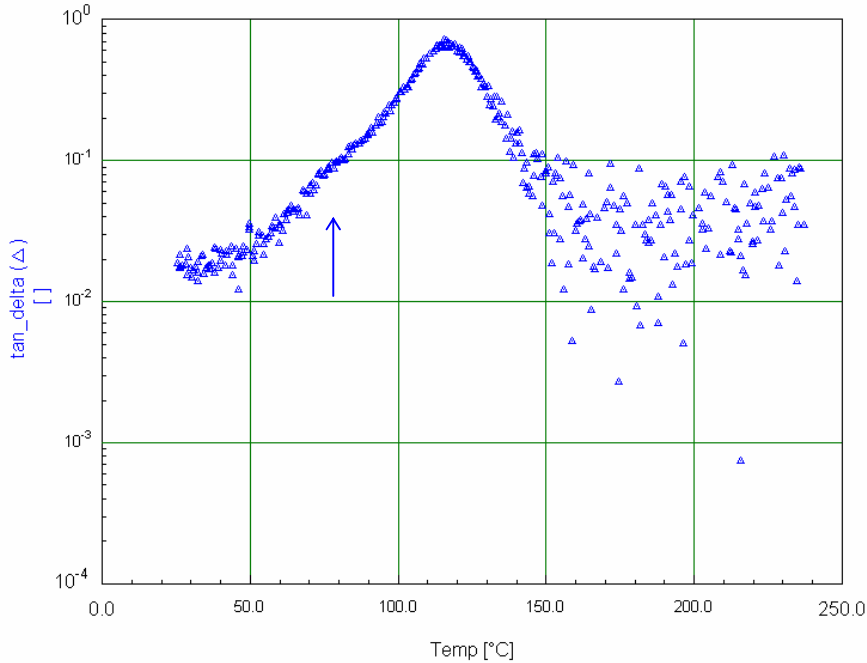


Figure 87. Evolution de $\tan(\delta)$ de l'adhésif M50% en fonction de la température après durée du vieillissement thermique à 160°C de 50h.

Les variations de $\tan\delta$ maximal et de $T\alpha$ en fonction du temps de vieillissement sont représentées pour les deux transitions sur la Figure 88 et Figure 89.

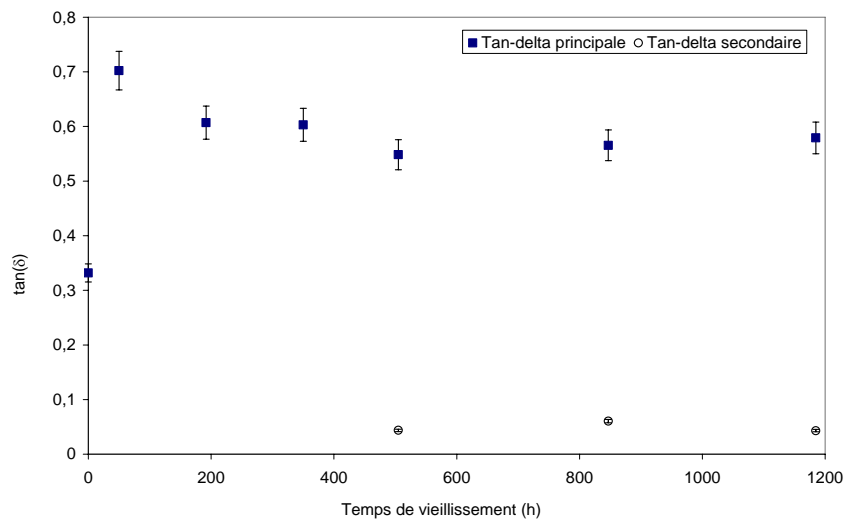


Figure 88. Evolution des $\tan(\delta)$ des relaxations principale et secondaire en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.

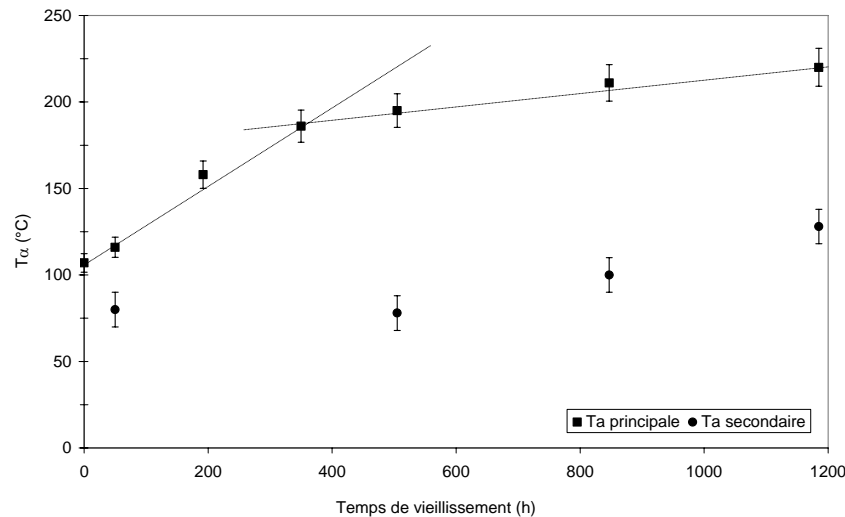


Figure 89. Evolution des transitions principale et secondaire en fonction de la durée du vieillissement thermique à 160°C pour l'adhésif M50%.

L'évolution de la valeur maximale de $\tan(\delta)$ de la transition principale (Figure 88) confirme l'hypothèse d'une première rapide plastification du réseau par libération des particules (micro-domaines) de siloxane (augmentation de $\tan(\delta)$) suivi d'une faible déplastification due à l'évaporation des chaînes siliconées.

De plus, il apparaît une forte augmentation de $T\alpha$ jusqu'à 400h puis une augmentation moindre jusqu'à 1200h pour la transition du réseau principal. Il faut aussi noter, bien que la mesure soit plus imprécise, une hausse de la température de transition secondaire simultanée à l'apparition d'une TOL comme pour l'adhésif M0%.

Il est clair que l'augmentation de $T\alpha$ de plus de 80°C lors de la première phase de vieillissement est à relier à la perte des particules formées lors de la séparation de phase durant la pré-polymérisation (Chapitre II) et qui crée des porosités sur la couche sur la micrographie Figure 84. De plus, lors de la formulation, la séparation de phase entraîne un non respect de la stœchiométrie. L'augmentation de $T\alpha$ pourrait donc s'expliquer, en partie, par la recombinaison moléculaire des chaînes qui n'avaient pas réagi jusque là. Ces chaînes se repositionnent au sein du réseau, aidées par la mobilité qu'offre la température de vieillissement, et réagissent avec les terminaisons réactives restantes.

Le réseau M50% initial présente une forte augmentation de la $T\alpha$ entre t_0 et 888h de vieillissement puis une pseudo stabilisation, un élargissement de $\tan(\delta)$ au cours du vieillissement qui traduit un effet de disparité de la taille moléculaire et donc un changement de la structure du réseau. La brusque chute du module élastique caoutchoutique E'_c correspond à la forte perte de masse observée lors de l'étude gravimétrique à 160°C.

L'existence d'une transition secondaire apparaissant par vieillissement isotherme à 160°C est fortement probable mais de signal détecté faible. Cette transition secondaire apparaît à une température constante et égale à 100°C. Si son existence est liée à la TOL, il semblerait que la structure n'évolue pas avec le temps de vieillissement, contrairement à l'adhésif non flexibilisé.

Des similitudes et des différences sont à noter entre le comportement des réseaux M0% et M50% vis-à-vis du vieillissement isotherme. La tendance générale des T_v des deux réseaux est à l'augmentation ; cette augmentation est modérée dans le réseau M0% et elle est très importante dans le réseau M50%. Dans les deux réseaux apparaissent des transitions secondaires. Dans le réseau M0%, cette transition secondaire évolue fortement avec le temps

de vieillissement alors qu'elle reste stable pour le réseau M50%. Le facteur de perte $\tan(\delta)$ maximal du réseau initial diminue jusqu'à stabilisation vers 0,25 pour le réseau M0%. Le $\tan(\delta)$ de l'adhésif M50% après une première phase d'augmentation due au départ des particules, diminue pour se stabiliser à une valeur supérieure de 0,55. Donc à temps de vieillissement constant, l'adhésif M50% est plus amortissant.

Afin de mieux identifier et quantifier l'influence de la TOL sur les propriétés des adhésifs, une étude de son épaisseur et de ses caractéristiques thermiques de surface sont proposées dans le paragraphe suivant.

4.6. Effet sur la dégradation en surface

Une couche oxydée (Thin Oxidized Layer, TOL) existe toujours sur la surface de polymères qui ont subi un vieillissement thermique [Hilaire 1991, Rose 1996, Piccirelli 2000, Buch 2000-1]. Ses caractéristiques dépendent du polymère vieilli et de la température de vieillissement.

4.6.1. Mesure de la Couche Oxydée

Des échantillons épais (5mm) ayant subi le même vieillissement isotherme à 160°C que les éprouvettes de rhéométrie, sont polis à 6 μ m et observés en microscopie optique. L'épaisseur de la TOL augmente avec le temps de vieillissement pour les deux réseaux M0% et M50% (Figure 90).

L'épaisseur de la TOL pour le réseau M0% augmente légèrement puis se stabilise autour d'une valeur de 150 μ m. Cette valeur est importante comparativement aux épaisseurs communément rencontrés dans la littérature [Devanne 2003]. La raison est que notre adhésif formulé en laboratoire ne contient pas d'agents antioxydants, alors que la majorité des adhésifs commerciaux contiennent ce type d'additifs qui retarde l'oxydation.

Le réseau M50% voit croître à sa surface une épaisse couche oxydée dont la valeur n'a toujours pas atteint son maximum après 1100h de vieillissement à 160°C. Cette tendance à l'oxydation en surface est à corrélérer avec la forte perte de masse en début du vieillissement isotherme. En effet, la perte de masse est due à l'évaporation des chaînes qui composent les microdomaines induits par la séparation de phase lors de la formulation. Le départ de ces microdomaines crée des défauts à la surface du polymère qui le rendent plus vulnérable aux attaques d'un milieu oxydant. La TOL sur le M50% continuera à croître tant qu'il demeure des microdomaines constitués de résine époxyde et de flexibilisant silicone contenus dans ce réseau.

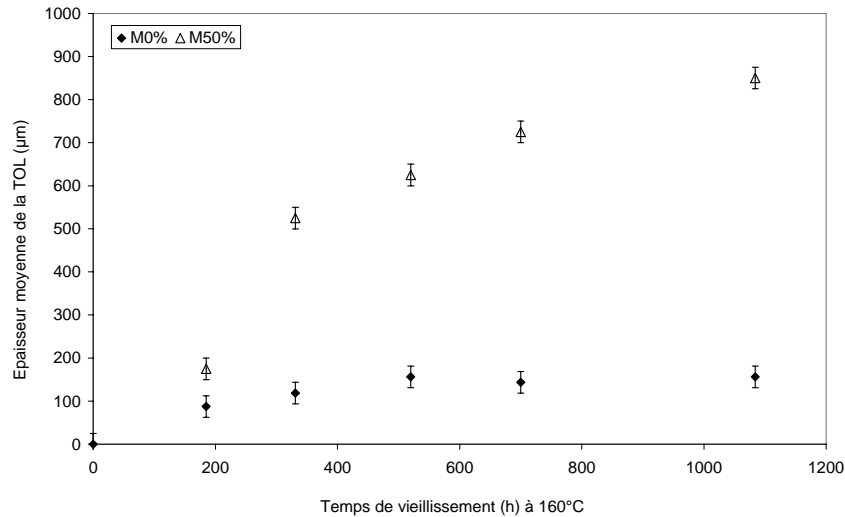


Figure 90. Evolution de l'épaisseur de la TOL en fonction du temps de vieillissement à 160°C pour les réseaux M0% et M50%.

Une très forte fissuration est visible sur les échantillons de l'adhésif M0% après 700h de vieillissement à 180°C et 580h à 230°C. La Figure 91 atteste de cet état à un temps de vieillissement de 3100h à 180°C.

Par contre, l'adhésif M50% ne présente aucune fissuration quels que soient la température et le temps de vieillissement.



Figure 91. Adhésif M0% vieilli à 180°C 3100h.

Le suivi gravimétrique, présenté en Figure 92, montre une dégradation thermique en deux étapes distinctes pour une température de vieillissement à 180°C ; la première est une chute exponentielle de la masse jusqu'à 700h de d'exposition à 180°C suivie par un point d'inflexion qui marque une rupture de pente et puis une dégradation quasi linéaire avec le temps.

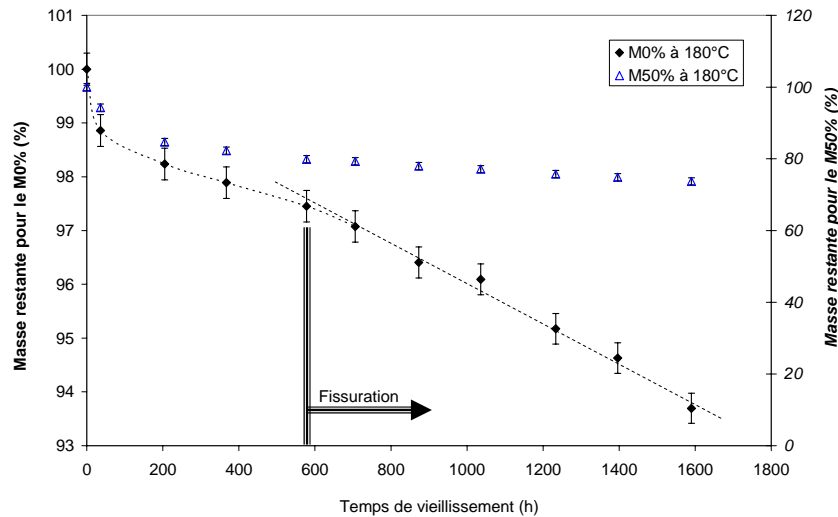


Figure 92. Evolution de la masse de l'adhésif M0% et M50% en fonction du temps de vieillissement à 180°C sous air.

La durée du vieillissement permettant de percevoir l'apparition des fissures coïncide avec le temps de vieillissement montrant le début de l'évolution linéaire de la perte de masse. Cela voudrait dire que la perte de masse est reliée au processus de dégradation par oxydation. Marais expose la relation entre la perte de masse d'un composite et la thermo-oxydation de la résine qui le compose, il indique que la linéarité des courbes de pertes de masse dans cette phase de dégradation serait due à la régularité de la dégradation avec un volume oxydé constant [Marais 1998]. Cette perte de masse linéaire est aussi effective pour le vieillissement isotherme de la nuance M50%. L'hypothèse d'une dégradation à volume oxydé constant est possible pour les deux nuances d'adhésifs hybrides mais chacun réagit différemment.

La TOL créée à la surface du réseau M0% est compacte et dense ; elle forme donc une barrière à l'insertion d'atomes d'oxygènes, alors que l'érosion de la surface diminue l'épaisseur de cette couche. Cette couche visualisée par MEB est représentée en Figure 93. La création de fissures permet d'augmenter la surface exposée et de maintenir ainsi un volume oxydé constant. On assiste dès lors à une dégradation par un double effet d'oxydation-fissuration. Ce phénomène observé aussi par Bowles sur une matrice polyimide semble être une action spécifique aux structures organiques [Bowles 1993].

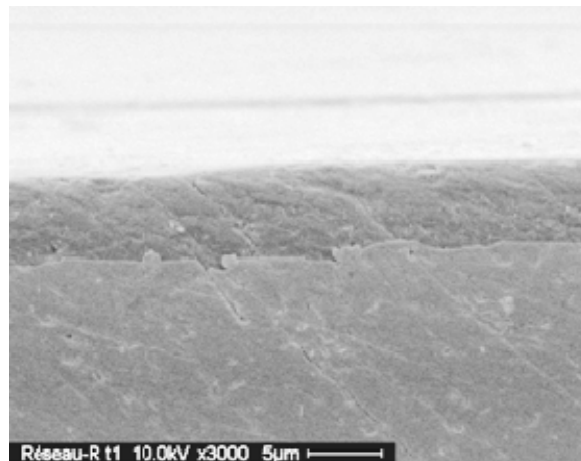


Figure 93. Adhésif M0% vieilli à 160°C 50h.

Pour le réseau M50%, il en est tout autrement. L'absence de fissure à sa surface ne rend pas obsolète le raisonnement décrétant l'existence du volume oxydé constant. Cependant, le réseau M50% est un réseau flexible, avec un volume libre important et une structure peu dense, les atomes d'oxygène peuvent donc s'y insérer. Les porosités, observées par MEB en Figure 84 et Figure 94 sur un échantillon vieilli en surface, apparaissent à une profondeur croissante avec le temps de vieillissement. Elles permettent ainsi de garder un volume oxydé constant pour ce réseau et évitent ainsi la création de fissures.

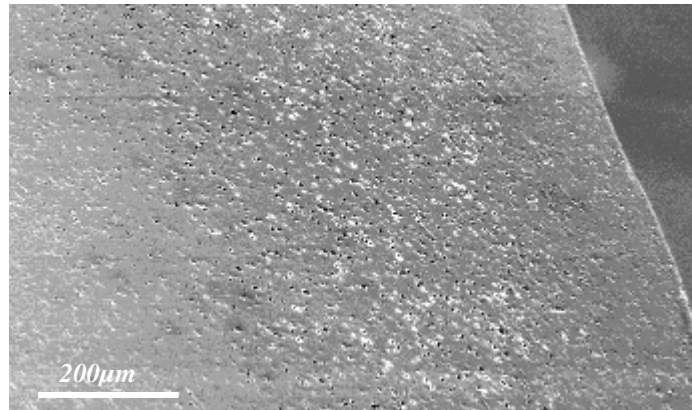


Figure 94. Adhésif M50% vieilli à 160°C 384h.

L'épaisseur de la couche oxydée est globalement importante comparativement aux valeurs rencontrées dans la littérature. La nuance M0% montre une épaisseur de couche oxydée qui se stabilise au bout de 350h à une valeur de 150μm, alors que l'épaisseur de la couche oxydée formée à la surface de la nuance M50% augmente tout au long du vieillissement, elle vaut 500μm au bout de 350h de vieillissement à 160°C. La notion de volume oxydé constant se retrouve dans les deux adhésifs mais chacun réagit différemment. Le réseau dense et rigide M0% se fissure et le réseau flexible et peu dense M50% laisse l'oxydation "pénétrer".

Une fois l'épaisseur de la couche oxydée évaluée, nous allons mesurer par μ TA les températures de transition vitreuse du cœur et de la peau (TOL) des éprouvettes vieilles et caractérisées par analyse rhéologique. Si des similitudes existent entre la température de transition secondaire et la $T\alpha'$ de la TOL pour un réseau donné alors on pourra attribuer les transitions secondaires aux TOL recouvrant les éprouvettes.

4.6.2. Mesure des températures de transitions vitreuses de la surface et du cœur

Le micro analyseur thermique est présenté dans le chapitre III.1.2. Les éprouvettes vieilles et analysées par rhéométrie sont réutilisées pour cette mesure. Ces éprouvettes sont découpées et fixées sur le porte échantillon du Micro analyseur thermique. Neuf mesures sont effectuées sur chaque échantillon et chaque zone. Les zones analysées sont repérées par une croix sur la Figure 95.

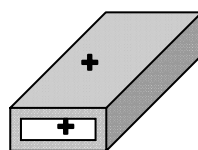


Figure 95. Schéma représentant une éprouvette de rhéométrie post vieillissement.

On commencera par mesurer la $T\alpha'$ de la TOL puis celle du cœur. Les Figure 96 et Figure 97 montrent les signatures des $T\alpha'$ de la surface et du cœur des échantillons de M0% vieilli pendant 50 et 384h à 160°C.

Après un temps de vieillissement de 50h à 160°C, la TOL montre deux $T\alpha'$, la première est situé à $154\pm 2^\circ\text{C}$ et la seconde à $197\pm 2^\circ\text{C}$, alors que le cœur montre une $T\alpha'$ de $207\pm 2^\circ\text{C}$. Cette mesure thermique directe de la température de transition détecte la température du réseau d'origine à 197°C et permet d'associer la transition « secondaire » à l'oxydation du réseau initial, les $T\alpha$ détectées par rhéométrie étant 146 ± 3 et $205\pm 3^\circ\text{C}$ pour 50h de vieillissement à 160°C (Figure 96). Ces mesures permettent aussi de montrer la croissance de la température de transition vitreuse du réseau oxydée avec le temps de vieillissement. Les mêmes observations sont faites pour un temps de vieillissement de 384h à 160°C .

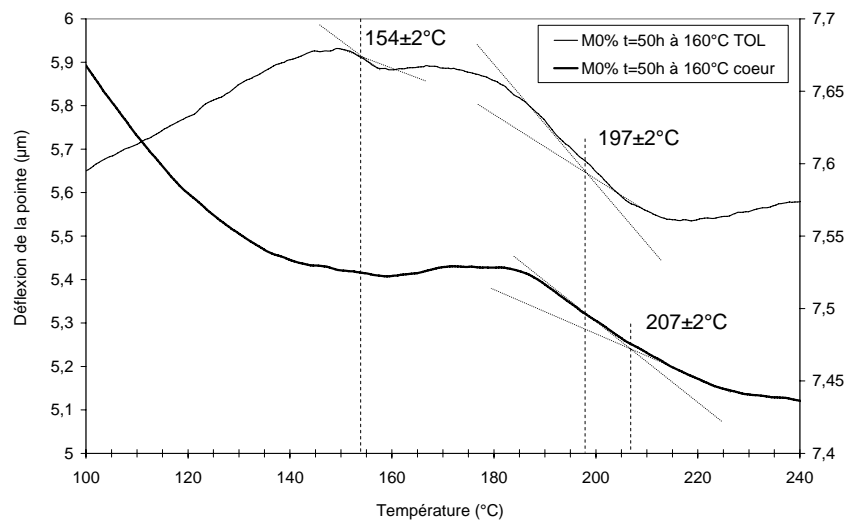


Figure 96. Relaxations du cœur et de la TOL pour l'adhésif M0% vieilli 50h à 160°C .

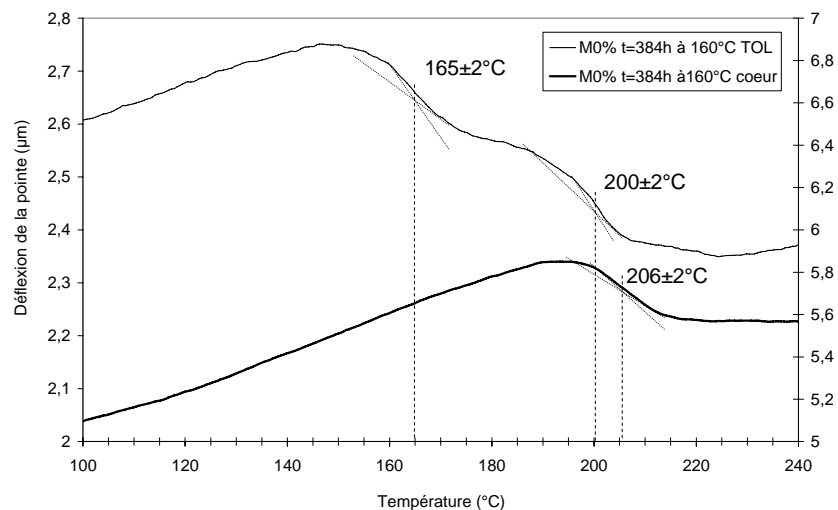


Figure 97. Relaxations du cœur et de la TOL pour l'adhésif M0% vieilli 384h à 160°C .

Les mesures pour des temps de vieillissement plus avancés deviennent difficiles car la surface devient de plus en plus hétérogène et une mesure par une méthode aussi localisée serait inappropriée. Les mesures sur le réseau M50% ne sont pas présentées ici car aucun

signal distinct n'a été observé ; notons que les transitions secondaires étaient déjà difficiles à observer avec les méthodes usuelles comme la ACD ou la rhéométrie.

La concordance de la $T\alpha$ du cœur et de la peau des échantillons mesurée par μ TA avec les valeurs de $T\alpha$ mesurées en ACD et en rhéométrie confirme l'hypothèse émise, à savoir que la transition secondaire apparue lors du vieillissement est celle de la TOL. La faible épaisseur des échantillons de rhéométrie a largement contribué à rendre cette transition détectable. La μ TA est un outil unique qui permet, dans ce genre de cas, de lever le doute.

5. CONCLUSION

La structure de l'adhésif M0% évolue fortement au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 160°C avec l'apparition d'une "nouvelle structure" de température de transition vitreuse initiale à 135°C. Cette T_v appelée "secondaire" augmente jusqu'à dépasser, après 888h de vieillissement, la T_v du réseau principal qui est à 190°C. Cette nouvelle structure est attribuable à la formation d'une couche oxydée en surface appelée dans la littérature TOL (Thin Oxidized Layer) et dont l'épaisseur se stabilise à 150 μ m au bout de 350h d'exposition à 160°C. Après stabilisation de l'épaisseur, les propriétés de la TOL évoluent plus fortement avec une augmentation drastique de la $T\alpha$ "secondaire" ainsi que de $\tan(\delta)$. L'hypothèse avancée est la suivante : dès les premiers temps de vieillissement, apparaît une scission des chaînes ainsi que la formation d'une couche oxydée, soit dû à l'oxydation des chaînes coupées ou par fixation de l'oxygène sur le réseau tridimensionnel. Tant que l'oxygène peut s'insérer dans le réseau, l'épaisseur de la couche oxydée augmente suivant un même mécanisme réactionnel. Puis, dès que l'épaisseur se stabilise, les propriétés de la TOL ($T\alpha$ et $\tan(\delta)$) évoluent rapidement. On peut alors penser que la structure de la couche oxydée est modifiée. En effet, par TGA, on montre que la structure de la TOL serait composée d'entités polyaromatiques de plus en plus thermostables avec le temps de vieillissement. De plus, des fissures apparaissent aux temps longs et/ou hautes température de vieillissement. On assiste donc à une dégradation par un double effet d'oxydation-fissuration.

L'adhésif M50% a subi une autre histoire d'évolution : la ACD a montré une seule T_v tout au long du vieillissement thermique, cette T_v augmente fortement jusqu'à atteindre la T_v du réseau M0% initiale. Les analyses en rhéométrie mettent en évidence une légère diminution de E'_v , mais une brusque chute de E'_c qui coïncide avec la forte perte de masse observée à 160°C. La $T\alpha$ du M50% augmente rapidement jusqu'à 400h puis cette augmentation est plus lente. Il est important de noter que lors du vieillissement à 160°C, l'adhésif M50% est caoutchoutique au début du vieillissement, puis sa T_v augmente jusqu'à dépasser 160°C après 400h de vieillissement. Au-delà de 400h, le M50% est, à 160°C, dans un état vitreux.

L'élargissement de $\tan(\delta)$ nous rappelle cependant que des ruptures de liaisons sont effectives au cœur des échantillons qui vieillissent. Les observations en IFTR indiquent les mêmes réactions que pour le M0% sauf que la chaîne principale du flexibilisant silicone semble être stable même après des temps de vieillissement avancés. La TGA confirme ce fait par une température de dégradation, attribuée à ces liaisons, qui ne change pas au cours du vieillissement.

Au cours du vieillissement de l'adhésif M50%, une couche oxydée apparaît à sa surface mais réagit différemment comparativement à celle formée sur l'adhésif M0%. Durant les premiers temps de vieillissement se superposent scission de chaîne et oxydation. L'épaisseur de la couche oxydée augmente car le départ des particules (micro-domaines) rend la structure

poreuse ce qui permet l'insertion d'oxygène. On assiste, dans ce cas, à une dégradation par un simple effet d'oxydation continue.

6. RESULTATS DE LA PREDICTION DE LA DUREE DE VIE PAR CRITERE GRAVIMETRIQUE

Les critères de dimensionnement d'une structure quelconque sont très nombreux et peuvent concerner sa résistance aux contraintes, son encombrement, ou sa maintenance et sa durabilité. C'est pour cela que des techniques de prédiction de durée de vie sont de plus en plus développées.

La prédiction de la durée de vie se fera, dans ce chapitre en se basant sur des critères gravimétriques qui donne une information quantitative mais qui peut être considérée comme qualitative en dessous d'une perte de masse de 3%. Cette valeur est souvent prise en compte dans la littérature et dans l'industrie (Hispano Suiza Aérostructure) comme étant la limite supérieure acceptable mais aucune explication pertinente n'a été avancée.

6.1. Détermination des paramètres cinétiques du vieillissement isotherme

Pour cette étude, nous avons réalisé des échantillons de deux adhésifs M0% e M50%. Ces échantillons ont été mis à vieillir dans des étuves programmées à 145, 160, 180 et 230°C pour l'adhésif M0% et à 100, 145, 160, 180 et 230°C pour l'adhésif M50%.

La détermination des paramètres cinétiques du vieillissement isotherme passe par le suivi gravimétrique des échantillons polymères au cours du vieillissement thermique isotherme. Pour ce faire, nous utiliserons l'équation (20) obtenue à partir des équations (18) et (19).

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (18)$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (19)$$

$$\ln(t) = \ln\left(\frac{g(\alpha)}{A}\right) + \frac{E}{RT} \quad (20)$$

Avec t le temps de vieillissement nécessaire à une température T pour atteindre le taux de conversion α . A , E et R sont respectivement le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation du processus de vieillissement isotherme et la constante des gaz parfaits.

En traçant l'évolution de $\ln(t)$ en fonction de $(1/T)$ pour un taux de conversion donné, on obtient une droite dont la pente est égale à (E/R) . Cette évaluation de l'énergie d'activation se fait toujours sans aucune hypothèse sur la nature ou la forme de la fonction cinétique de dégradation $g(\alpha)$. Cette technique s'appelle *la méthode isotherme*.

Nous avons suivi la masse de 5 échantillons par type d'adhésif et par température. Chaque échantillon est pesé trois fois. Ces échantillons ont un facteur de forme (surface/volume) constant et égal à 8cm^{-1} . Or, pour que le facteur de forme n'influe pas sur la perte de masse il doit être supérieur à 55cm^{-1} [Mortaigne 2005]. Même si Decelle constate que la perte de masse est plus importante pour les échantillons les plus fins, nous avons tout de même conservé un faible facteur de forme car il est plus proche de celui d'un joint aux dimensions de la norme ASTM D1002-05, c'est-à-dire $6,9\text{cm}^{-1}$ [Decelle 2003].

6.1.1. Réseau-R M0%

Tous ces vieillissements sont effectués sous air et les courbes montrant l'évolution de la masse en fonction du temps de vieillissement sont représentées sur la Figure 98 pour l'adhésif M0%.

La variation des mesures de pesée oscille entre 0,1 et 0,2% autour des valeurs moyennes représentées.

On note que la dégradation est d'autant plus rapide que la température est haute, le processus de dégradation isotherme est thermoactivé. Contrairement aux observations réalisées en condition anisotherme, la dégradation thermique commence dès 145°C. Cela met en évidence le risque de prédire des températures maximales de fonctionnement à partir de données dynamiques seules.

La dégradation thermique semble se faire en deux étapes distinctes ; la première est une chute exponentielle de la masse suivie par un point d'inflexion qui marque une rupture de pente et puis une dégradation quasi linéaire avec le temps. Nous prendrons, dans ce qui suit, ce point d'inflexion comme point de repère de fin de la première étape de dégradation.

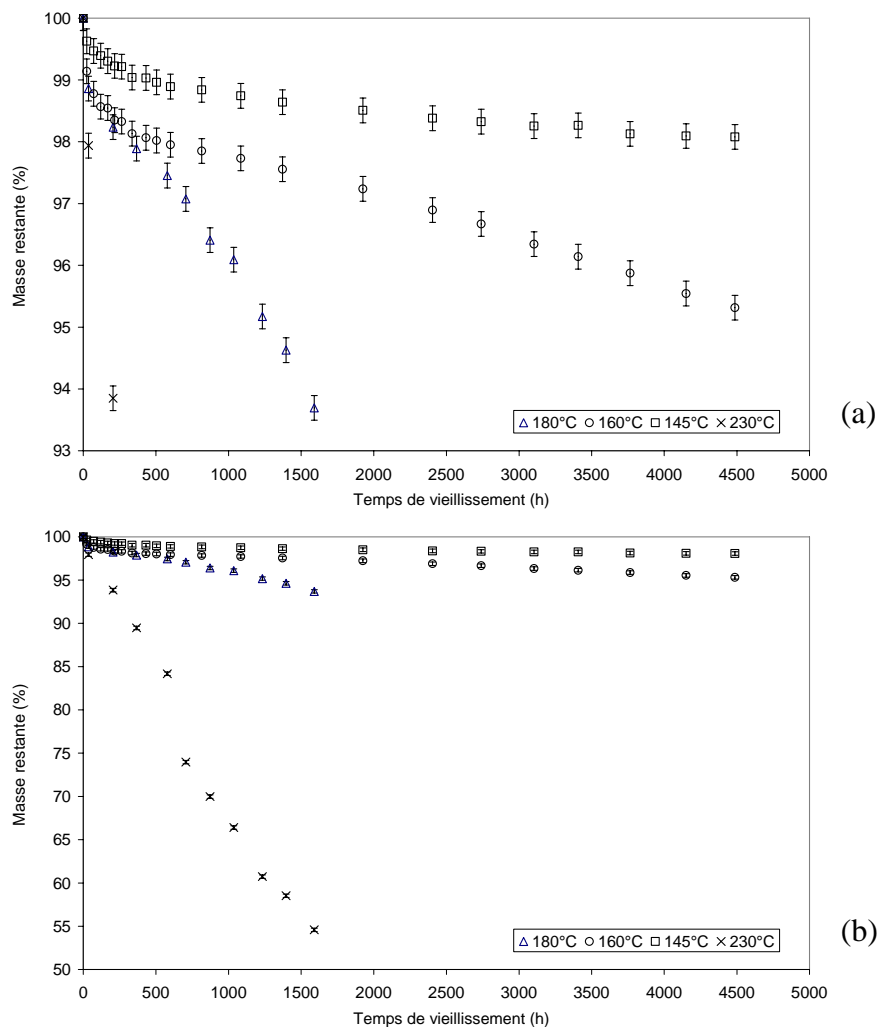


Figure 98. Evolution de la masse du M0% en fonction du temps et de la température de vieillissement sous air.

Pour déterminer les paramètres cinétiques pour le mélange M0% nous allons considérer plusieurs coefficients d'avancement α pour la première étape de dégradation, aux différentes températures de vieillissement. Ces coefficients sont définis par :

$$\alpha_1 = \frac{M(t) - M_0}{M_0 - M_p} \quad (21)$$

Avec $M(t)$, la masse de l'échantillon à l'instant t , M_0 , sa masse initiale et M_p , sa masse au niveau de la fin de la première étape de dégradation thermique. La fin de chaque étape est consignée dans le Tableau 12.

Température (°C)	145	160	180	230
Fin de la première étape de dégradation (h)	816	432	205	40

Tableau 12. Durée de la première étape de dégradation à chaque température de vieillissement pour l'adhésif M0%.

L'équation (20) permet de tracer $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ en procédant de la manière suivante :

$M(t)$ est calculée par l'équation (21) pour différents taux de conversion choisis. Puis, en se reportant sur la figure de perte de masse, le temps t nécessaire pour atteindre cette perte de masse $M(t)$ est mesuré pour une température de vieillissement donnée T . En opérant de la sorte pour toutes les températures, on peut tracer $\ln(t)=f(1/T)$.

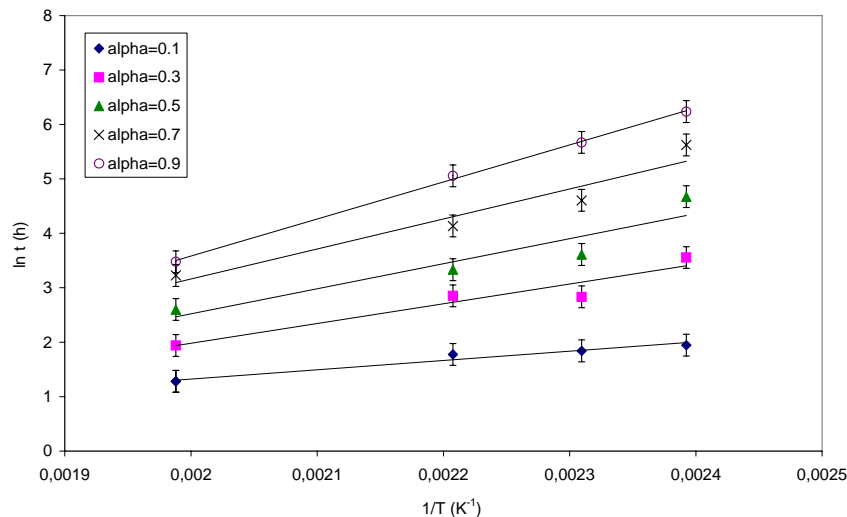


Figure 99. Evolution de $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ pour les différents α propres à l'adhésif M0%.

Les droites obtenues ne sont pas rigoureusement parallèles entre elles sur la Figure 99. Il en résulte une forte incertitude sur le calcul de l'énergie d'activation du vieillissement isotherme pour l'adhésif M0% qui est égal à : $E_{\text{Isotherme-M0\%}} = 37 \pm 10$ kJ/mol. Cependant les mécanismes principaux de dégradation restent identiques tout au long de la première étape. Ce calcul montre l'indépendance de l'énergie de dégradation en fonction du degré d'avancement de cette dégradation. Il ne fait que confirmer que les coupures statistique des chaînes, mise en évidence par spectroscopie Infrarouge, et l'oxydation, visualisée par la TOL, sont simultanées pour une isotherme donnée, dès les premiers instants de vieillissement.

La seconde étape n'étant pas bornée dans le temps, la masse correspondant à $\alpha = 1$ n'est pas calculable.

6.1.2. Réseau-F M50%

La même procédure est suivie pour les vieillissements de l'adhésif M50%, les courbes représentant les évolutions de la masse en fonction du temps de vieillissement sous air sont représentées sur la Figure 100. Cette figure montre que la dégradation pour le M50% est assez faible à 100°C (1,5% en 1400h) et qu'elle devient drastique à 230°C (30% en 1400h).

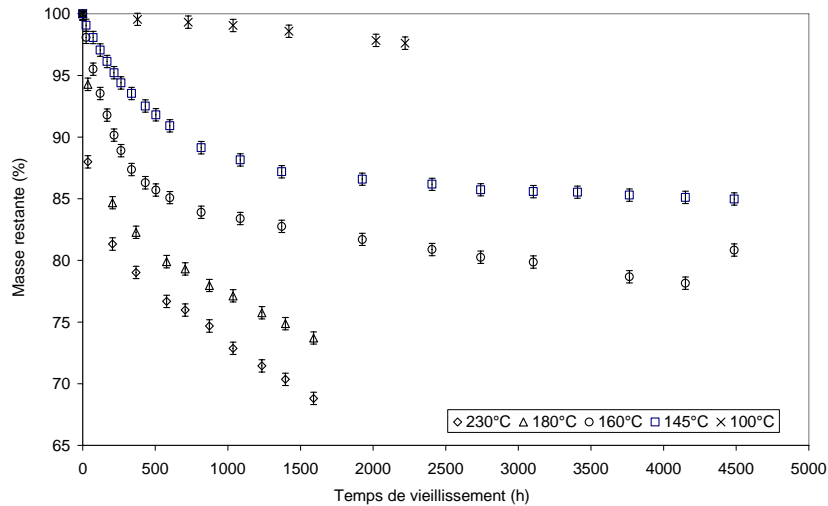


Figure 100. Evolution de la masse du M50% en fonction du temps et de la température de vieillissement sous air.

La dégradation est évidemment thermoactivée d'où l'effet accélérateur de la température sur la perte de masse. Dans le cas de l'adhésif M50%, la perte de masse se fait suivant deux tendances de comportement, la première est exponentielle et la seconde linéaire. On prendra le début de cette variation linéaire pour distinguer la fin de la première étape de dégradation de la seconde.

La détermination des paramètres cinétiques pour l'adhésif M50% est réalisée en suivant la même procédure que pour l'adhésif M0%. Pour 230°C, une forte incertitude entoure la détermination de la première étape de dégradation, nous avons donc décidé d'écarter cette température du calcul de l'énergie d'activation de la dégradation isotherme. Les durées de la première étape de dégradation selon la température de vieillissement sont consignées dans le Tableau 13.

Température (°C)	145	160	180
Fin de la première étape de dégradation (h)	2740	816	578

Tableau 13. Durée de la première étape de dégradation à chaque température de vieillissement pour l'adhésif M50%.

Le calcul de $M(t)$ avec l'équation (21) permet de tracer, en passant par l'équation (20), l'évolution de $\ln(t)$ en fonction de $1/T$.

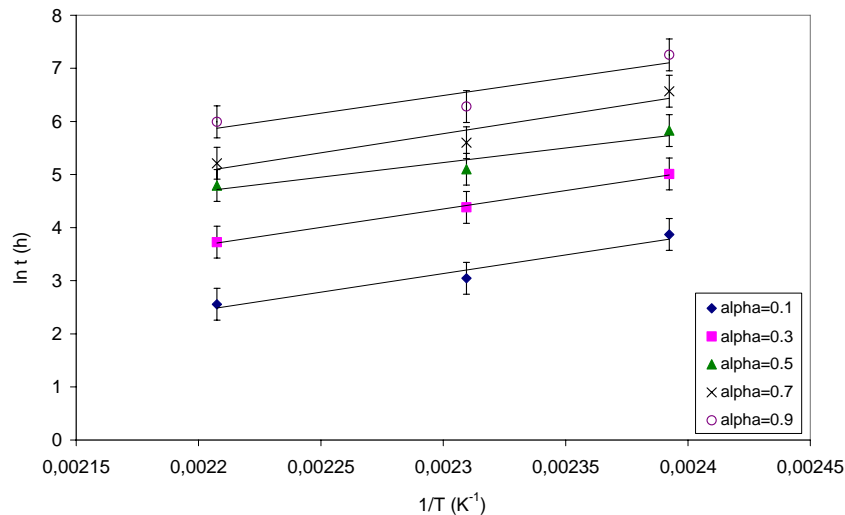


Figure 101. Evolution de $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ pour les différents α propres à l'adhésif M50%.

La Figure 101 montre des droites quasi parallèles entre elles, on peut penser que les mécanismes de dégradation restent identiques tout au long de cette étape. Par cette méthode, l'adhésif M50% a une énergie d'activation du vieillissement isotherme égale à :

$$E_{\text{Isotherme-M50\%}} = 55,4 \pm 9 \text{ kJ/mol.}$$

Pour réaliser la prédiction de la durée de vie des adhésifs formulés, nous avons eu recours à la méthode de la courbe maîtresse qui est la représentation de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(t)$. Cette courbe unique est construite en superposant plusieurs courbes de suivi gravimétrique des échantillons ayant subi un vieillissement isotherme à différentes températures sous air. Cette technique est basée sur les travaux de Salin et ceux de Buch [Salin 1992, Buch 2000-3].

6.2. Prédiction de la perte de masse pour le Réseau-R M0%

La Figure 102 représente l'évolution de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(t)$ pour les différentes températures de vieillissement isotherme sous air pour l'adhésif M0%. Avec ΔM , la perte de masse et M_0 , la masse initiale et t , le temps.

On peut noter que toutes les courbes sont marquées par une rupture de pente qui coïncide avec le point d'inflexion observé dans la Figure 98.

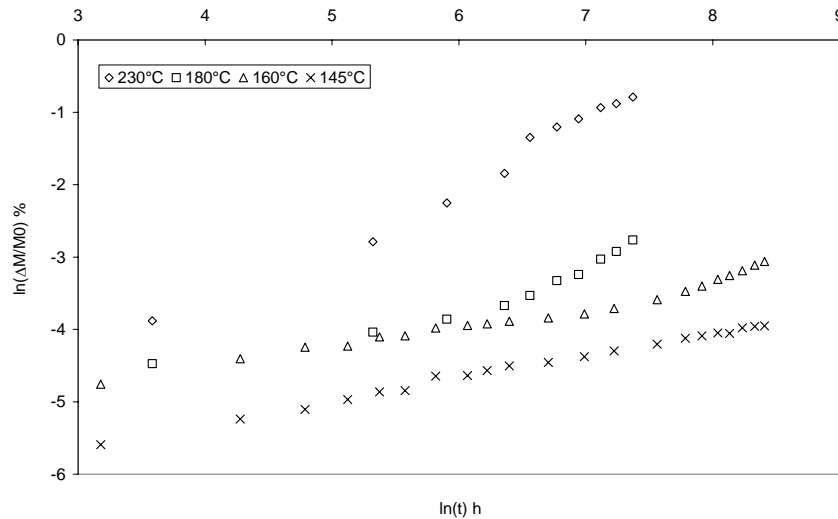


Figure 102. Evolution de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(t)$ aux différentes températures de vieillissement isotherme pour $M_0\%$.

Avant de procéder à la construction de la courbe maîtresse, il faut choisir une courbe de référence. Souvent, la courbe sélectionnée est celle construite à une température proche de la T_v du polymère non vieilli, dans notre cas, la courbe de référence choisie est celle obtenue à 180°C . Ainsi, les courbes construites à différentes températures peuvent être superposées à cette courbe de référence.

Pour l'obtention de la courbe maîtresse qui s'étend sur un plus large domaine temporel, une translation horizontale d'une valeur de $\ln(b_t)$ est appliqué aux courbes $\ln(\Delta M/M_0)=f(\ln(t))$ obtenues aux différentes températures (Figure 103).

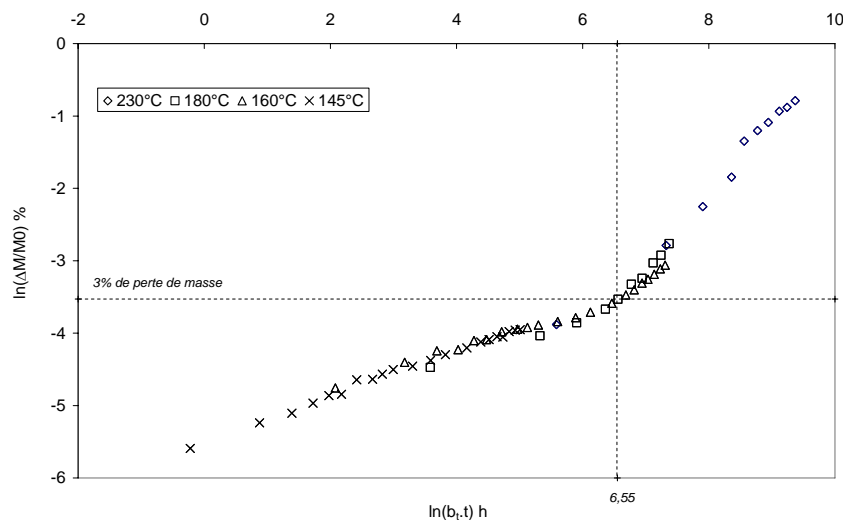


Figure 103. Evolution de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(b_t.t)$ aux différentes températures de vieillissement isotherme pour $M_0\%$.

La courbe de perte de masse à 180°C est considérée comme une courbe "maîtresse" puisqu'elle permet, en connaissant la loi de variation de $\ln(b_t)$ en fonction de la température, de déterminer le temps nécessaire pour atteindre une perte de masse donnée (3% par exemple) dans une gamme de température allant de 145 à 230°C . Elle permet aussi d'évaluer, en considérant une durée de vieillissement donnée, la perte de masse à une température donnée.

Pouvoir tracer cette courbe maîtresse prouve que le processus de dégradation thermique est similaire à toutes les températures de vieillissement ou que plusieurs mécanismes existent et ont un effet similaire sur le réseau.

Les facteurs de décalages $\ln(b_t)$ sont obtenus par un ajustement manuel des courbes expérimentales. Le Tableau 14 regroupe les valeurs de $\ln(b_t)$ utilisées pour superposer les courbes sur la Figure 103. $\ln(b_t)$ peut être positif ou négatif selon le sens de translation des courbes par rapport à la courbe de référence.

Ln(bt)	2	0	-1,1	-3,4
Température (°C)	230	180	160	145

Tableau 14. Valeurs expérimentales de $\ln(b_T)$ aux différentes températures pour M0%.

6.2.1. Modélisation des facteurs de décalages $\ln(b_t)$ pour le réseau M0%

Déterminons une expression qui permet de modéliser les $\ln(b_t)$. La variation de la perte de masse relative $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction du logarithme du temps peut être modélisée, dans sa partie linéaire, par une loi de type :

$$\ln\left(\frac{\Delta M}{M_0}\right) = \ln(k) + n \ln(t) \quad (22)$$

k est une constante de vitesse et n la puissance du temps. Avec cette expression il est possible de déduire $\ln(k)$ et n pour chaque température de vieillissement. La température de vieillissement à 230°C est exclue car les pertes de masse expérimentales sont supérieures à celles modélisées par l'expression (22) (partie linéaire de la courbe maîtresse).

Le Tableau 15 contient les valeurs expérimentales ainsi déduites.

Température (°C)	180	160	145
Température (°K)	453	433	418
1/T	0,00231	0,00239	0,00268
ln(k)	-5,5949	-5,7662	-6,5576
n	0,303	0,318	0,3127

Tableau 15. Valeurs expérimentales de $\ln(k)$ et de n déduites au début du vieillissement.

La Figure 104 montre l'évolution de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ pour les trois températures de vieillissement. Le facteur de puissance n est quasi-constant pour ces différentes températures de vieillissement et est différent de 0,5 ce qui indique que le mécanisme de dégradation isotherme n'est pas majoritairement diffusionnel.

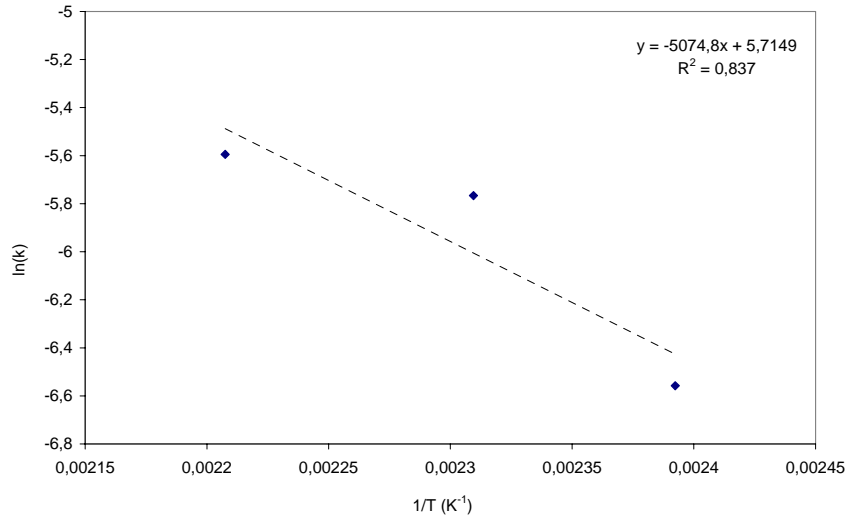


Figure 104. Evolution de ln(k) en fonction de 1/T aux différentes températures de vieillissement isotherme pour M0%.

L'évolution de $\ln(k)=f(1/T)$ est linéaire, la constante de vitesse k suit donc une loi d'évolution en fonction de la température de type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (23)$$

On peut alors calculer l'énergie d'activation de la dégradation isotherme en utilisant la relation (23) et la pente de la droite en Figure 104, on obtient :

$$E_{\text{Dégradation Isotherme-M0\%}}=42\pm 7 \text{ kJ/mol}$$

La valeur de cette l'énergie d'activation est proche de celle calculée par la méthode isotherme (37 ± 10 kJ/mol).

Nous avons établi que la variation du logarithme de la perte de masse relative $\Delta M/M_0$ en fonction du temps suit une loi linéaire et que la constante de vitesse k varie selon une loi d'Arrhenius en fonction de la température. Une énergie d'activation de la dégradation isotherme est donc calculable. Le fait de décaler les courbes de perte de masse sur l'axe temporel revient à supposer que le temps de vieillissement t_0 à une température T_0 provoque une perte de masse qui est égale à la masse perdue pour un temps de vieillissement t à une température T . A partir des expressions (22) et (23) nous pouvons déduire l'équation (24).

$$\ln\left(\frac{\Delta M}{M_0}\right)_{(t_0;T_0)} = \ln\left(\frac{\Delta M}{M_0}\right)_{(t;T)} \quad (24)$$

$$n \ln(t_0) + \ln\left(k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)\right) = n \ln(t) + \ln\left(k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right)$$

Après simplification, nous obtenons l'expression

$$\ln(t) = \ln(t_0) + \frac{E}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (25)$$

La translation manuelle des courbes de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(t)$ qui permet de passer de la Figure 102 à la Figure 103 revient à écrire

$$\ln(t) = \ln(t_0) - \ln(b_t) \quad (26)$$

De plus en égalant les expressions (25) et (26) nous parvenons à l'expression (27) qui permet de modéliser les facteurs de décalages $\ln(b_t)$:

$$\ln(b_t) = -\frac{E}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (27)$$

Le Tableau 16 rassemble les valeurs $\ln(b_t)$ expérimentales appliquées aux courbes $\ln(\Delta M/M_0)=f(\ln(t))$, ainsi que les $\ln(b_t)$ modélisés.

Températures (°C)	180 ($T_{réf}$)	160	145
$\ln(b_t)$ Expérimentaux	0	-1,1	-3,4
$\ln(b_t)$ Modélisés méthode	0	-1,1798	-2,138

Tableau 16. Valeurs des $\ln(b_t)$ effectifs et les $\ln(b_t)$ modélisés aux différentes températures pour M0%.

Les valeurs des $\ln(b_t)$ modélisées sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, cependant il existe un écart qui peut avoir plusieurs origines :

En effet, le calcul de l'énergie d'activation de la dégradation isotherme est sujet à des approximations, comme le sont les évaluations des $\ln(k)$ et des n . L'ensemble de ses écarts sont indissociables de la technique elle-même car les grandeurs utilisées sont issues de données expérimentales, et de ce fait, ces derniers sont inévitablement entachés d'erreurs.

6.2.2. Prédiction de la durée de vie pour le réseau M0% par la méthode de la courbe maîtresse

Disposant de la courbe maîtresse de la perte de masse en fonction de la durée de vieillissement à 180°C et de la loi de variation de $\ln(b_t)$ avec la température, il est possible de réaliser des prédictions de durée de vie. Si l'on choisit une perte de masse de 3% comme critère de fin de vie pour cet adhésif, la courbe maîtresse à 180°C indique $\ln(t_{3\%})=6,56$ qui correspond à 706h de vieillissement. Connaissant l'expression de $\ln(b_t)$ nous avons déjà calculer $\ln(b_{160^\circ\text{C}})$ et $\ln(b_{145^\circ\text{C}})$ qui valent respectivement -1,1798 et -2,138. D'après (26), on calcule $t_{3\%-160^\circ\text{C}}= 2298\text{h}$ et $t_{3\%-145^\circ\text{C}}= 5991\text{h}$. Les temps de vieillissement expérimentaux nécessaires pour atteindre une perte de masse de 3% sont 2263,7h pour 160°C et 6200h pour 145°C.

La durée de vie du réseau M0% prédite est correcte puisque les écarts entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales sont faibles. En réalisant la même prédiction à différents pourcentages de perte de masse et à différentes températures on obtient la Figure 105. Il est alors possible de prévoir le temps nécessaire pour atteindre la perte de masse choisie à des températures non étudiées.

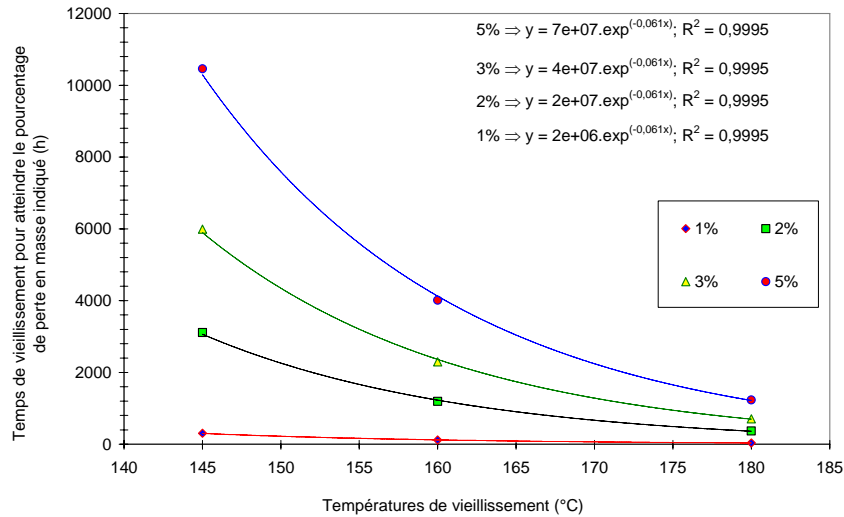


Figure 105. Courbe de prévision de durée de vie de l'adhésif M0% pour un critère de fin de vie de 1, 2, 3 et 5% de perte de masse.

6.3. Prédiction de la perte de masse pour le Réseau-F M50%

La Figure 106 représente l'évolution de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(t)$ pour les différentes températures de vieillissement isotherme sous air pour l'adhésif M50%. Avec ΔM , la perte de masse et M_0 , la masse initiale et t , le temps.

On peut noter que, de manière analogue au cas du vieillissement de l'adhésif M0%, toutes les courbes montrent un changement de pente.

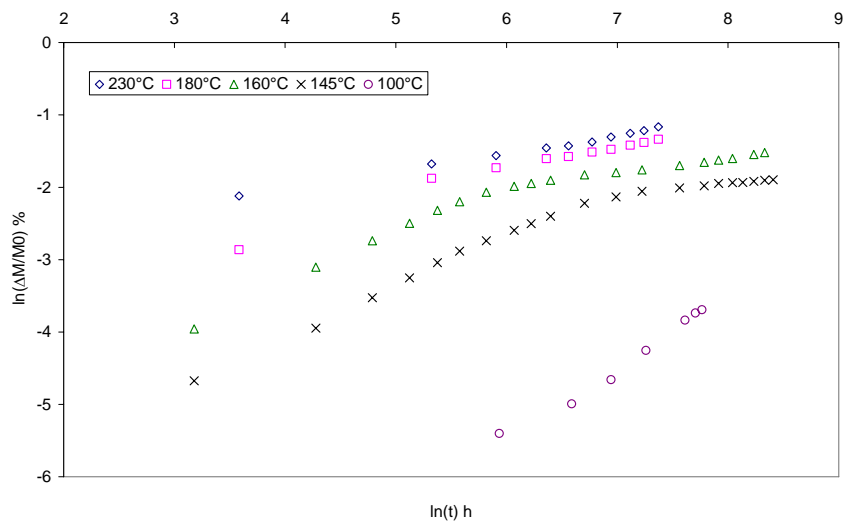


Figure 106. Evolution de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(t)$ aux différentes températures de vieillissement isotherme pour M50%.

Il est important de noter que lors du vieillissement à 145°C, le réseau M50 % est dans un état caoutchoutique. Sa T_v , initialement égale à 93°C, augmente pour converger vers une valeur de 140°C après 2500h (Figure 107).

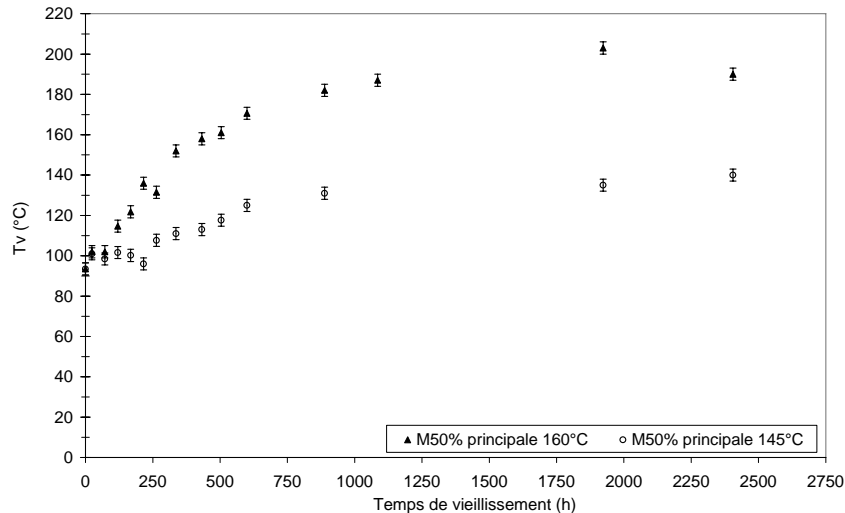


Figure 107. Evolution de la Tv du réseau M50% en fonction du temps de vieillissement à 145 et 160°C.

Pour le vieillissement isotherme à 160°C, le réseau M50% est dans un état caoutchoutique jusqu'à 450h de vieillissement. Au-delà, sa Tv passe au-dessus de 160°C, il est donc dans un état vitreux à la température de vieillissement jusqu'à 4500h. Pour les températures de vieillissement de 180 et 230°C, le passage caoutchoutique/vitreux se fait dans un temps inférieur à 450h de vieillissement. Nous pouvons conclure que l'adhésif M50% a vieilli dans des conditions différentes (état caoutchoutique ou vitreux) pour lesquels la mobilité moléculaire est très différente. Pourtant, la construction de la courbe maîtresse indique qu'un même mécanisme de dégradation est majoritaire. On peut alors déduire que ce mécanisme n'est pas de type diffusionnel car il n'est pas influencé par la mobilité moléculaire. Cela ne signifie pas qu'un mécanisme diffusionnel n'existe pas, mais que ce dernier n'est pas le mécanisme prépondérant lors du vieillissement isotherme.

La température de référence choisie pour tracer la courbe maîtresse est 145°C bien que la Tv du réseau M50% (92°C) soit plus proche de 100 que de 145°C. Le motif de ce choix vient du fait que la perte de masse à 100°C est d'allure concave alors que les courbes aux autres températures sont convexes. Cette constatation rejoint celle faite par Buch à des températures basses [Buch 2000-3]. Nous translaterons donc toutes les courbes vers celle obtenue à 145°C.

La Figure 108 montre la superposition des courbes par une translation horizontale sur l'axe du temps aux travers des facteurs de translations $\ln(b_i)$. La courbe à 145°C est donc considérée comme la courbe "maîtresse" qui permettra, connaissant la loi de variation de $\ln(b_i)$ en fonction de la température, de déterminer le temps nécessaire pour atteindre une perte de masse donnée dans une gamme de température allant de 100 à 160°C.

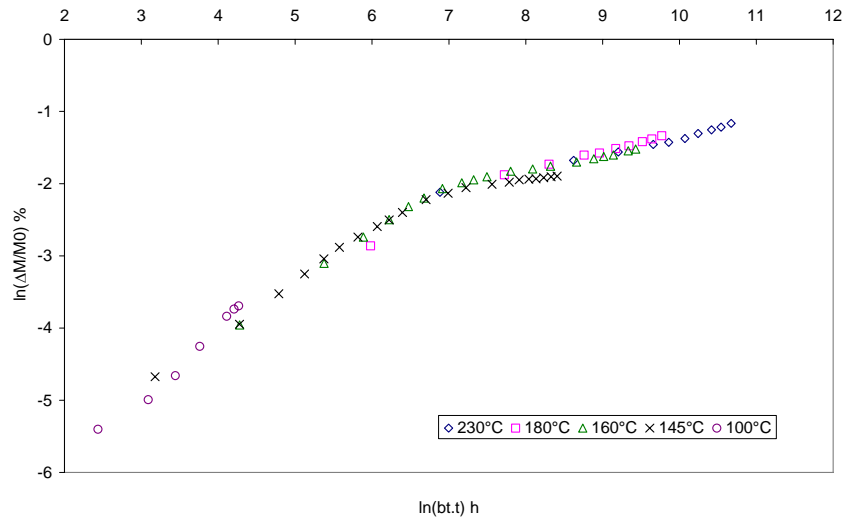


Figure 108. Evolution de $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(bt.t)$ aux différentes températures de vieillissement isotherme pour M50%.

Les facteurs de décalages $\ln(b_t)$ sont obtenus par un ajustement manuel des courbes expérimentales. Le Tableau 17 regroupe les valeurs de $\ln(b_t)$ utilisées pour superposer les courbes sur la Figure 108. Les températures de vieillissement à 230°C et 180°C sont exclues car les pertes de masse expérimentales sont supérieures à celles modélisées par l'expression (22) (partie linéaire de la courbe maîtresse)

Température (°C)	160	145 ($T_{réf}$)	100
$\ln(b_t)$	1,1	0	-3,5

Tableau 17. Valeurs expérimentales de $\ln(b_T)$ aux différentes températures pour M50%.

6.3.1. Modélisation des facteurs de décalages $\ln(b_t)$ pour le réseau M50%

A partir de l'expression (22), il est possible de déduire $\ln(k)$ et n en traçant $\ln(\Delta M/M_0)$ en fonction de $\ln(t)$ en ne considérant que la partie linéaire de cette courbe et cela pour chaque température de vieillissement. Le Tableau 18 contient les valeurs expérimentales ainsi déduites

Température (°C)	160	145	100
Température (°K)	433	418	373
1/T	0,00231	0,00239	0,00268
$\ln(k)$	-6,2184	-7,0224	-9,7
n	0,722	0,7334	0,7225

Tableau 18. Valeurs expérimentales de $\ln(k)$ et de n déduites au début du vieillissement.

Les valeurs de la puissance du temps n trouvées ont une valeur moyenne de 0,726 qui est différente d'une valeur qui refléterait un phénomène diffusionnel : 0,5. Cette constatation confirme les déductions faites lors de la construction de la courbe maîtresse au paragraphe précédent.

La Figure 109 montre l'évolution de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ pour toutes les températures de vieillissement.

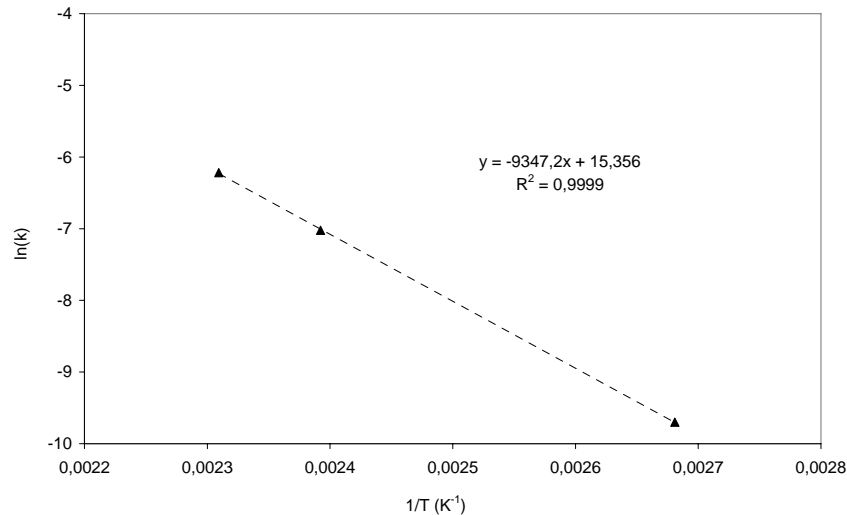


Figure 109. Evolution de ln(k) en fonction de 1/T aux différentes températures de vieillissement isotherme pour M50%.

L'évolution de $\ln(k)=f(1/T)$ est linéaire, on peut donc avancé que la constante de vitesse k suit une loi d'évolution en fonction de la température de type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (28)$$

On peut alors calculer l'énergie d'activation de la dégradation isotherme en utilisant la relation (28) et la pente de la droite en Figure 109, on obtient :

$$E_{\text{Dégradation Isotherme-M50\%}} = 77,7 \pm 7 \text{ kJ/mol}$$

L'incertitude qui entoure la détermination de la première étape de dégradation pour ce réseau induit une différence entre la valeur de l'énergie d'activation calculée par la méthode isotherme ($55,4 \pm 9$ kJ/mol) et celle calculée ci-dessus.

Nous avons établi que la variation de la perte de masse relative $\Delta M/M_0$ en fonction du temps suit une loi puissance et que la constante de vitesse k varie selon une loi d'Arrhenius en fonction de la température précédemment. Nous utiliserons pour cet adhésif l'expression (27) qui permet de modéliser les facteurs de décalages $\ln(b_t)$. Le Tableau 19 rassemble les valeurs de $\ln(b_t)$ expérimentales appliquées aux courbes $\ln(\Delta M/M_0)=f(\ln(t))$, ainsi que les $\ln(b_t)$ modélisés.

Température (°C)	160	145 (T _{réf})	100
Ln(b _t) Expérimentaux	1,1	0	-3,5
Ln(b _t) Modélisés	1,072	0	-3,677

Tableau 19. Valeurs des ln(b_t) expérimentaux et les ln(b_t) modélisés aux différentes températures pour M50%.

Les valeurs des ln(b_t) modélisées sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales pour les températures 100 et 160°C. Néanmoins, un écart existe, il a les mêmes origines que celui constaté dans le cas d'étude du réseau M0%.

6.3.2. Prédiction de la durée de vie pour le réseau M50% par la méthode de la courbe maîtresse

Disposant de la courbe maîtresse de la perte de masse en fonction de la durée de vieillissement à 145°C et de la loi de variation de $\ln(b_t)$ avec la température, il est possible de réaliser des prédictions de durée de vie. Si l'on garde le critère de fin de vie représenté par 3% de perte de masse, la courbe maîtresse à 145°C indique $\ln(t_{3\%})=4,787$ c'est-à-dire environ 120h. Réalisons la prédiction pour 100 et 160°C par exemple.

Connaissant l'expression de $\ln(b_t)$ nous avons déjà calculé $\ln(b_{100^\circ\text{C}})$ et $\ln(b_{160^\circ\text{C}})$ qui valent respectivement -3,677 et 1,072. Puis, en ajoutant ces valeurs de décalages à $\ln(t_0)$ d'après (26), on obtient $t_{3\%-100^\circ\text{C}}= 4741\text{h}$ et $t_{3\%-160^\circ\text{C}}= 41\text{h}$. Les temps de vieillissement expérimentaux nécessaires pour atteindre une perte de masse de 3% sont 3054h pour 100°C et 55h pour 160°C.

La durée de vie du réseau M50% prédite est peu concluante comparativement à celle réalisée pour l'adhésif M0% ; les écarts entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales sont conséquents. La nature inhomogène de cet adhésif ajoutée à la mutation profonde du réseau pendant le vieillissement, met en évidence la difficulté de prédire sa perte de masse. Des transformations trop importantes du réseau au cours du vieillissement ont assurément un impact fort sur cette prédiction.

7. CONCLUSION

La technique de prévision de la perte de masse par construction d'une courbe maîtresse utilisée dans ce chapitre est une méthode efficace et intéressante à condition d'étudier des réseaux simples et homogènes tels que le réseau M0%. Par contre, elle présente des difficultés pour l'étude des réseaux complexes tels que le réseau M50%. La prédiction doit se restreindre aussi à un domaine de température limité. La nature des réseaux hybrides ainsi que leur mise en œuvre difficile manque de maturité pour une modélisation du comportement en vieillissement thermique. Nous avons constaté dans le chapitre IV que des micro-domaines, créés pendant la formulation, sont les premiers éléments à se dégrader lors du vieillissement thermique. Ainsi la dégradation du réseau dépend de la cinétique de dégradation de ces particules. L'étude du vieillissement thermique est un domaine très complexe, des mécanismes et processus peuvent coexister et induire des effets similaires ou contraires. Ajouter à cela l'hétérogénéité du réseau M50%, le comportement de ce réseau devient difficile à expliciter, et plus encore, à prévoir.

Nous concluons en disant que la technique de prédiction de la perte de masse par courbe maîtresse est valable pour les réseaux simples et homogènes, pour les réseaux plus complexes, il faut réduire les températures de vieillissement ou tendre vers un vieillissement "doux" afin de pouvoir détecter les phénomènes de dégradation rapides, chose difficile lorsque le vieillissement est trop rapide.

Souvent le premier facteur de la dégradation thermique qui est examiné dans la littérature est la perte de masse. Notre réseau M0% montre une perte de masse à 160°C qui découle de la dégradation généralisée du réseau, alors que le réseau M50% montre une importante perte de masse due à "l'évaporation" des particules et microdomaines qui le composent. La mesure de la perte de masse seule ne peut indiquer les causes et les effets de la détérioration induite sur le polymère. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées pour déterminer quelles sont les propriétés thermomécaniques influencées par cette dégradation.

Une couche oxydée en surface d'un polymère soumis à une haute température existe toujours, son origine, son épaisseur et sa composition sont variables en fonctions du polymère et des conditions de vieillissement et nos adhésifs formulés ne dérogent pas à la règle. Les propriétés de la TOL ont modifié les propriétés thermiques et thermomécaniques des adhésifs de par leur profond changement structurel. Des réactions d'oxydation et de déshydratation libèrent des motifs aromatiques qui migrent à la surface et s'accumulent sous forme de composés polyaromatiques de structure turbostatiques (empilement aléatoire des cycles aromatiques) d'après la littérature. Cette dépolymérisation à induit, d'autre part, une recombinaison et une sur-réticulation au sein des adhésifs qui à conduit à une élévation de la T_v à cœur.

Les deux grandes tendances citées ci-dessus sont la perte de masse et la sur-réticulation avec formation de la TOL, bien souvent le vieillissement thermique d'un polymère actionne ce double mécanisme réactionnaire influençant inévitablement ses propriétés structurelles. L'effet du premier mécanisme est destructeur et le second est restructurant. L'action des ces deux phénomènes, souvent simultanés, est difficile à découpler. Ajouter à cela la complexité du rôle de l'oxygène dans le vieillissement thermique, on ne peut, à l'heure actuelle certifier de l'étendu de la dégradation thermique en absence d'oxygène.

REFERENCES

- Alakseeva 1978 Alakseeva I.A., Alekseev G.A., Zupnik A.E., Tishenin Yu V. & Sinitsyna T.A., "Study of thermal-ageing processes", *Elektrotehnica*, 49, 52, 1978.
- Bellamy 1975 Bellamy L.J, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hall Edition, London, 1975.
- Bishop 1970 Bisphop D.P, Smith D.A, *J. Appl. Polym. Sci*, 14, 205-223, 1970.
- Bowles 1993 K.J. Bowles, "Isothermal ageing effects on PMR-15 resin", *SAMPE Quarterly*, 24, 2, 2-9, 1993.
- Buch 2000-1 X. Buch, M.E.R. Shanahan, "Influence of gaseous environment on the thermal degradation of a structural epoxy adhesives", *J.Appl.Polym.Sci.*, 76, 987-992, 2000.
- Buch 2000-2 X. Buch, M.E.R. Shanahan, "Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive", *Polym.deg. & Stab.*, 68, 403-411, 2000.
- Buch 2000-3 X. Buch, "Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde", Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, 2000.
- Camino 2001 Camino G, Lomakin S.M, Lageard M, "Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2 The degradation mechanisms", *Polymer*, 43, 2011-2015, 2001.
- Colin 1999-1 Colin X., Marais C. & Cochon JL, "Kinetic modelling of weight changes during the isothermal oxidative ageing of bismaleimide matrix" ,DURACOSYS 99, Brussels, pp. 49-55, 1999.
- Colin 1999-2 Colin X., Marais C & Favre J.P., "Damage/weight loss relationship of polymer matrix of polymer matrix composites under thermal ageing" , ICCM 12, Paris 1999.
- Colin 2001 Colin X., Marais C. & Verdu J., "A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices ; application to an amine crosslinked epoxy", *Polymer Testing*, 20, n°7, 795-803, 2001.
- Conley 1975 Conley R.T, Quinn D.F, Edition M.Lewih, S.M.Atlas et E.M.Peace "Flame retardation polymeric materials", *Plenium press*, NY.p356-362, 1975.
- Decelle 2003 J. Decelle, "Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy Networks", *Polymer Degradation and Stability*, 81, 239-248, 2003.
- Delobelle 2002 P. Delobelle, "Photo-oxidation effects on mechanical properties of epoxy matrices: Young's modulus and hardness analyses by nano-indentation", *Poly. Deg. Stab.*, 77, 465-475, 2002.
- Devanne 2003 T. Devanne, "Vieillessement radiochimique d'un réseau époxyde", thèse de doctorat, ENSMA Paris, 2003.
- Dyakonov 1996 T. Dyakonov, "Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin system – II Residues of degradation", *Polym. Degrad. & Stab*, 54, 67-83.

Chapitre IV : Références bibliographiques.

- Fayolle 2001 B. Fayolle, "Fragilisation du polypropylène induite par oxydation", Thèse de Doctorat, ENSAM Paris, 2001.
- Flynn 1966 J. H. Flynn, L. A. Wall, "A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data", *Polym.Let.*, 4, 323-328, 1966.
- Gao 2001 Z.M. Gao, M. Nakada, I. Amasaki, "A consideration of errors and accuracy in the isoconventional methods", *thermochim.Acta*, 369, 42-137, 2001.
- Hilaire 1991 B. Hilaire, "Etude du vieillissement thermique d'une résine polyimide thermostable : l'IP960", thèse de doctorat de l'ENSAM, 1991.
- Keenan et Smith 1967 Keenan D.A, Smith D.A, *J. Appl. Polym. Sci*, 11, 1009-1026, 1967.
- Kissinger 1957 H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis", *Anal. Chem.*, 29, 1702-1706, 1957.
- Lazzari 2000 M. Lazzari, "Thermal ageing of paraloid acrylic protective polymers", *Polymer*, 41, 6447-6455, 2000.
- Leisegang 1970 Leisegang E.C, Stephen A.M, Paterson-Hones J.C, *J.Appl. Polym. Sci*, 14, 1961-1981, 1970.
- Lesnikovich 1983 A. I. Lesnikovich et S. V. Levchik, "A method of finding invariant values of kinetic parameters", *J. Therm. Anal.*, 27, 89-94, 1983
- Lin 1979 S.C Lin, B.J Bulkin, E.M Peace, *J. of Polym. Sci., Polym. Chem.Ed*, 17, 3212-3148, 1979.
- Marais 1998 C. Marais, "Relation entre perte de masse d'un composite et la thermo-oxydation de la résine : approche locale et globale", Proceedings des 11^{èmes} *J. Nat. Comp.*, 227-234, 1998.
- Mortaigne 2005 B. Mortaigne, "Vieillissement des composites - Mécanismes et méthodologie d'étude", *Tech.de.l'ing*, COR112, 2005.
- Ozawa 1965 T. Ozawa, *Bull.Chem.Soc.*, Japan, 38, 1881, 1965.
- Patterson 1975 Patterson-Jones J.C, *J. Appl. Polym. Sci*, 19, 391-403, 1975.
- Patterson et Smith 1968 Patterson-Jones J.C, Smith D.A, *J. Appl. Polym. Sci*, 12, 1601-1620, 1968.
- Piccirelli 2000 N. Piccirelli, "Thermal ageing of a supported epoxy-imide adhesive", *Polymer*, 41, 4077-4087, 2000.
- Pogany 1969 G.A. Pogany, "Heat resistance of epoxy resins", *Brit. Polym. J.*, 177-179, 1969.

Chapitre IV : Références bibliographiques.

- Rolland 1982 L. Rolland, "Fracture mechanics approach to surface embrittlement in ductile polymers", Proceedings Int. Conf. on Def. Yield. Fract. of Poly, Cambridge, 1-11, 1982.
- Rose 1996 N. Rose, M. Le Bras, S. Bourdigot, Y. Henry, R. Delobel, "The degradation front Model-A Tool for the chemical study of the degradation of epoxy resins in fire", *Journal of Fire Science*, 14, 199-234, 1996.
- Ruhnke 1972 G.M. Ruhnke, "Aging behaviour of ABS and ASA plastics", *Kunststoffe*, 62, 250-255, 1972.
- Salin 1992 I.M. Salin, "Time-temperature equivalence in thermogravimetry for BMI composites", I.M. Salin, J. C. Seferis, C. L. Loechelt et R. Rothschilds, *J. Sampe Quarterly*, 54-63, 1992.
- Teston 2000 B. Teston, B. Mortaigne, Bellenger V. & Verdu J., "Comportement thermique d'un adhésif bismaléimide modifié époxyde", *JNC 12*, Cachan, 1007-10017, 2000.
- Trabelsi 2006 W. Trabelsi, "Vieillessement de matériaux composites carbone/époxy pour applications aéronautiques", thèse de doctorat, ENSMA Paris, 2006.
- Tsotsis 1995 T.K. Tsotsis, "Thermo-oxydative aging of composite materials", *J. Comp. Mat.*, 29, 3, 410-422, 1995.
- Tudgey 1998 G. F. Tudgey, "The effects of oxidative and hygrothermal ageing on carbone fire composites compromising hydrophobically enhanced epoxy matrices", Ph D, University of Surrey, U.K, 1998.
- Turi 1997 E.A. Turi, "Thermal characterization of polymeric materials, 2nd Ed.", Ed. Acad. Press, San Diego 1997.
- Van de Voorde 1970 M.H. Van de Voorde, "Action des radiations ionisantes sur les résines époxydes", rapport du CERN, 72, 70-10, 1970.
- Van Krevelen 1990 D.W. Van Krevelen, "Properties of polymers : their correlation with chemical structures", Ed. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- Verdu 1992 J. Verdu, "Matériaux polymères, relation structure propriétés", Cours ENSAM, Paris, 1992.
- Zhou 1999 J. Zhou, J.P. Lucas, "Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I : the nature of water in epoxy", *Polymer*, 40, 5505-5512, 1999.

CHAPITRE V : Etude et prédiction du comportement en fluage sous vieillissement thermique des adhésifs formulés et modélisation par éléments finis du JMA soumis au fluage.

1. INTRODUCTION	153
2. BIBLIOGRAPHIE	153
2.1. FLUAGE DES POLYMERES	153
2.2. LES THEORIES DE LA DEFORMATION EN FLUAGE.....	155
2.2.1. <i>L'approche de Ree-Eyring</i>	155
2.2.2. <i>L'approche de Robertson</i>	155
2.2.3. <i>L'approche d'Argon</i>	155
2.3. MODELISATION DE LA VISCOELASTICITE DES POLYMERES	156
2.3.1. <i>Modèle de Kelvin-Voigt</i>	156
2.3.2. <i>Modèle de Maxwell</i>	157
2.3.3. <i>Modèle de Burger</i>	158
2.4. LES PARAMETRES GOUVERNANT LA REPONSE AU FLUAGE DES POLYMERES EN TEMPERATURE.....	159
2.4.1. <i>Les effets d'un court vieillissement thermique sur le comportement en fluage d'adhésif à base de résine époxyde</i>	160
2.4.2. <i>Les effets de la température sur le fluage aux petites déformations</i>	160
2.4.3. <i>Les effets du vieillissement physique</i>	161
2.5. LA SUPERPOSITION TEMPS/TEMPS DE VIEILLISSEMENT.....	163
2.5.1. <i>La fonction exponentielle étirée</i>	163
3. RESULTATS DE LA PREDICTION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE PAR LA SUPERPOSITION TEMPS/TEMPS DE VIEILLISSEMENT.....	165
3.1. PROCEDURE DE DETERMINATION DES FACTEURS DE TRANSLATION	165
3.2. RESEAU-R M0%	166
3.3. RESEAU-F M50%	174
4. CONCLUSION	176
5. LA MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS DU JMA SOUMIS AU FLUAGE.....	177
5.1. MODELISATION NUMERIQUE.....	177
5.2. MODELISATION DU FLUAGE DU JMA DANS LA PHASE PREPROCESSEUR	178
5.2.1. <i>Choix des éléments</i>	178
5.2.2. <i>Maillage de la structure</i>	179
5.2.3. <i>Type de résolution</i>	180
5.2.4. <i>Loi de comportement</i>	181
a. Implémentation du comportement viscoélastique.....	181
b. Amortissement structural.....	183
5.3. MODELISATION DU FLUAGE D'UN JMA DANS LA PHASE SOLVEUR	185
5.3.1. <i>Les conditions aux limites</i>	185
5.3.2. <i>La loi de chargement</i>	186
5.4. CONFRONTATION DES RESULTATS DE LA MODELISATION NUMERIQUE AUX ESSAIS EXPERIMENTAUX EN FLUAGE	187
5.5. EXTRAPOLATION DE LA MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS DU JMA A BASSE TEMPERATURE.....	189

5.5.1.	<i>Modélisation des courbes de fluage en assemblage à simple recouvrement des adhésifs M0% et M50% par un modèle de Burger</i>	<i>190</i>
5.5.2.	<i>Extrapolation du comportement en fluage du M50% à basse température.....</i>	<i>191</i>
5.5.3.	<i>Calcul de la série de Prony du M50% à basse température</i>	<i>192</i>
5.5.4.	<i>Simulation du fluage du JMA à basse température</i>	<i>193</i>
a.	Comportement en fluage du $JMA_{(M50\%-M0\%-M50\%)}$ et du $JMA_{(Int4-M0\%-Int4)}$	193
b.	Distribution des contraintes dans les assemblages $JMA_{(M50\%-M0\%-M50\%)}$ et $JMA_{(Int4-M0\%-Int4)}$	194
6.	CONCLUSION	198
	<i>REFERENCES.....</i>	<i>199</i>

1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'effet du vieillissement thermo-oxydatif sur les adhésifs formulés M0% et M50%. La connaissance des effets du vieillissement sur la perte de masse ainsi que sur le comportement thermomécanique et structural des adhésifs a permis de formuler une prédiction de la durée de vie. Le critère gravimétrique étant important mais non fonctionnel, il est logique de chercher un critère touchant aux aptitudes fonctionnelles des adhésifs et de prévoir sa variation.

En service, les joints qui assemblent les parties de l'interrupteur de puissance subissent une contrainte constante de part la dilatation différentielle des substrats. La déformation des joints évolue en fonction du temps, ils sont soumis au fluage. Il nous a semblé, dès lors, important d'étudier non seulement le comportement en fluage de nos adhésifs sous forme massique, mais étudier en plus l'évolution de ce phénomène lors du vieillissement thermo-oxydatif isotherme.

La première partie de ce chapitre concerne la prédiction du comportement en fluage lors d'un vieillissement oxydatif isotherme des deux réseaux hybrides M0% et M50% sous forme massique, en se basant sur le principe de "superposition temps/temps de vieillissement" qui utilise la fonction exponentielle étirée de Kohlrausch, Williams et Watts (KWW). En préambule à cette analyse prédictive, un rappel bibliographique sur le fluage et les facteurs l'influençant est exposé.

La seconde partie de ce chapitre vise à modéliser par éléments finis le comportement des adhésifs formulés au sein du JMA afin de disposer d'un outil de pré-étude utilisable dans la phase de choix des adhésifs pour une application utilisant le JMA.

Pour l'utilisateur de code de calcul, les difficultés sont de quatre ordres, la modélisation du problème, l'aspect numérique de la résolution du problème, l'interprétation et la validation des résultats, et enfin la syntaxe et les conventions du code utilisé. Nous aborderons ces différents aspects en insistant sur ceux qui sont déterminants. Puis, sera abordée de plus près notre problématique, à savoir, la modélisation du comportement d'un JMA sous une sollicitation de fluage à 160°C. Cette modélisation passe par la détermination de la loi de comportement propre aux matériaux, de la loi de chargement et du découpage temporel qui lui est attaché. Des problèmes qui relèvent de la réponse dynamique à la sollicitation seront aussi abordés. Puis, en dernier, les résultats des simulations seront présentés et comparés aux résultats expérimentaux, d'abord pour chaque adhésif séparément, puis pour le JMA.

2. BIBLIOGRAPHIE

2.1. Fluage des polymères

Le fluage est l'évolution de la déformation d'un échantillon soumis à un effort constant. Cette déformation dépend des caractéristiques spécifiques du matériau et des conditions de sollicitation telles que la température, la pression, le temps, le niveau de chargement appliqué etc. La Figure 110 montre les trois étapes du fluage en fonction du temps d'application de la contrainte.

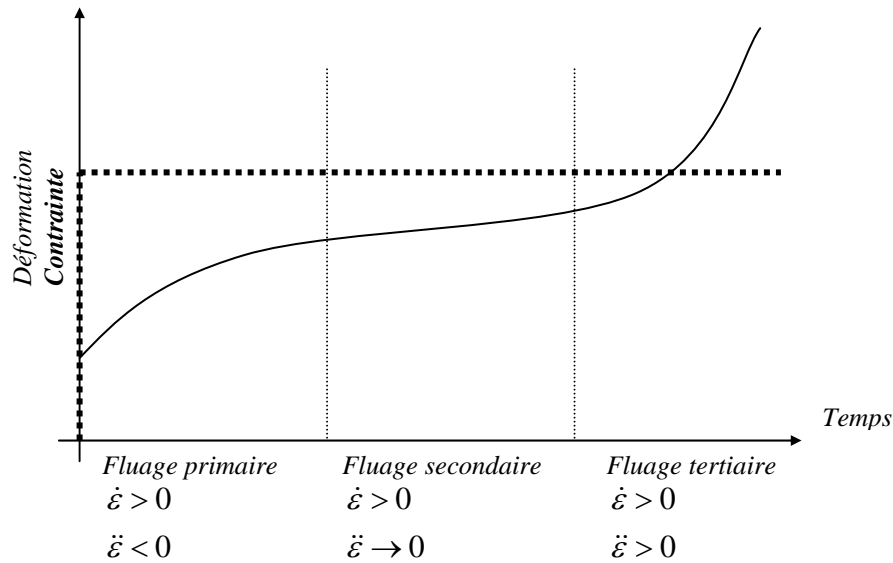


Figure 110. Allure d'une courbe de fluage en fonction du temps.

Tout polymère est considéré comme étant un matériau viscoélastique. Ce postulat implique qu'il a un comportement à la fois élastique, qui est dominant aux basses températures et aux vitesses de sollicitation élevées, et un comportement visqueux, qui est dominant dans les conditions inverses. Toutefois, dans une large gamme de températures, les matériaux polymères combinent ces deux aspects comportementaux ; ils sont viscoélastiques. Le cas de la sollicitation en fluage illustre cette propriété particulière.

L'application de la contrainte à $t=0$ induit une déformation instantanée dite élastique. Elle représente la part élastique du polymère. Au-delà de cet instant, la déformation devient dépendante du temps avec une vitesse positive et une décélération dans le domaine du **fluage primaire** (Figure 110). Sous une contrainte suffisamment faible, il est possible de définir une fonction de complaisance en fluage indépendante du niveau de sollicitation dans les limites de la viscoélasticité linéaire. Shen et Rutherford expliquent le comportement des polymères dans cette zone de déformation par le fait qu'initialement, les liaisons du réseau macromoléculaire ne sont pas orientées ; il y a donc peu de restriction de mouvement ce qui explique que la vitesse de fluage primaire soit importante. Une fois que les chaînes du réseau se sont alignées dans le sens de l'effort appliqué, la résistance au fluage devient plus importante ; ce qui provoque une baisse continue de la vitesse de déformation au cours du temps. Cette réorganisation du réseau ne peut se faire sans rupture des liaisons secondaires telles les liaisons hydrogène ou celles de van der Waals [Shen 1972].

Lorsque la vitesse de déformation montre une progression linéaire avec le temps, on passe alors à la zone de **fluage secondaire** ou (fluage stationnaire). Les chaînes sont tendues après une phase de réorientation lors du fluage primaire ; la déformation serait alors causée par des mécanismes locaux agissant dans et hors du plan de sollicitation. Ces déformations peuvent être des rotations des segments ou des déplacements de faibles amplitudes. Ces mouvements peuvent être de nature plastique.

Dans une dernière phase, aux fortes contraintes ou aux longs temps de fluage, il peut se produire une instabilité plastique appelée **fluage tertiaire**. Cette phase est caractérisée par une augmentation de la vitesse de déformation et précède de peu la rupture. Si le fluage primaire révèle principalement un comportement viscoélastique du polymère, en revanche les fluages secondaire et tertiaire affichent plus clairement un comportement viscoplastique de l'édifice macromoléculaire.

La phase de rupture est encore mal interprétée. Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature, que ce soit à l'échelle microscopique (rupture des liaisons secondaires, scission de chaînes...) [Raghavan 1997] ou à l'échelle macroscopique (fissuration) [Kausch 1987]. Nous ne détaillerons pas plus amplement cette phase de rupture mais intéressons-nous de préférence aux phénomènes qui permettent d'expliquer la déformation en fluage. Nous suivrons dans ce chapitre l'évolution de la courbe de fluage au cours du vieillissement thermo-oxydatif isotherme. Il est intéressant, en conséquence, de connaître les fondements des théories de la déformation en fluage afin d'attribuer les évolutions du comportement en fluage des adhésifs aux phénomènes initiés par vieillissement.

2.2. Les théories de la déformation en fluage

La déformation au cours du fluage primaire est dite viscoélastique et donc réversible uniquement lorsque la déformation appliquée appartient à la zone de viscoélasticité linéaire. Si la limite de cette zone est dépassée, alors des phénomènes plastiques apparaissent. Plusieurs théories s'efforcent d'expliquer le phénomène de plasticité lors de la déformation des polymères.

2.2.1. L'approche de Ree-Eyring

Cette approche, essentiellement phénoménologique, ne relie pas directement les paramètres du processus de déformation aux caractéristiques moléculaires de la chaîne polymère ni à sa conformation. Cette approche considère la déformation plastique comme un processus d'écoulement visqueux activé à la fois par la température et par la contrainte induite par l'effort. Cet écoulement s'opère sur un élément appelé *unité rhéologique* qui se déplace d'une position d'équilibre à une autre sous l'effet d'une sollicitation. Selon le modèle de Ree-Eyring, cette sollicitation doit contenir une composante de cisaillement [Ree-Eyring 1958]. La théorie d'Eyring ne fait aucune hypothèse sur la nature de l'élément rhéologique étudié.

2.2.2. L'approche de Robertson

Robertson considère que la déformation plastique se produit lorsque la structure du matériau devient semblable à celle qui existe à la transition vitreuse du polymère [Robertson 1966]. Cette structure plus lâche ne résulterait pas de l'action de la température mais de la composante tangentielle par rapport à l'axe d'application de la contrainte. Selon cette théorie, la résistance à la déformation plastique serait due principalement aux forces **intramoléculaires** dépendantes de l'environnement thermique et mécanique. Il existe diverses tentatives d'élargir aux polymères le formalisme utilisé pour décrire la déformation plastique des métaux. Parmi celles-ci, signalons le modèle d'Argon.

2.2.3. L'approche d'Argon

Ce modèle précise la nature des déplacements de cisaillement donnant lieu à la déformation plastique. Il s'agit de la rotation de segments de macromolécule avec la direction de la contrainte appliquée selon la Figure 111 [Argon 1973].

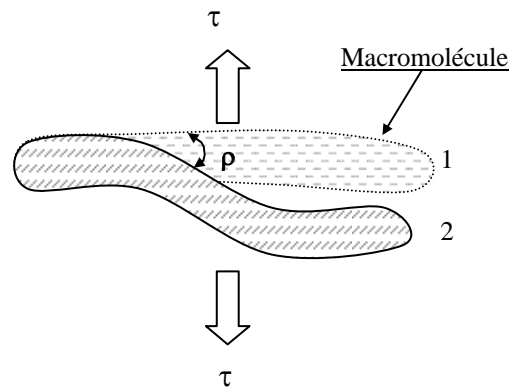


Figure 111. Mécanisme de déformation plastique selon Argon.

Ce mouvement crée une « *disclination* » en passant de la position 1 à la position 2, c'est-à-dire un désalignement local des chaînes. Ce mouvement, d'amplitude dépendante de l'angle ρ induit une déformation plastique. La résistance à cette déformation provient des interactions élastiques entre une chaîne moléculaire et ses voisines, c'est à dire des forces **intermoléculaires**.

L'existence de ces mécanismes de déformation plastique est conditionnée par des paramètres qui influencent la sollicitation en fluage. Ces paramètres sont nombreux et d'origines diverses, notamment suite à un vieillissement thermique.

2.3. Modélisation de la viscoélasticité des polymères

Les polymères ont généralement un comportement viscoélastique décrit par la théorie de la viscoélasticité qui permet de rendre compte de l'évolution réversible des sollicitations appliquées à un tel matériau. Des éléments mécaniques simples permettent de modéliser le comportement viscoélastique des polymères par l'association de ressorts et d'amortisseur. Lors d'une sollicitation, les ressorts obéissent à la loi de Hooke, $\sigma_R = E\varepsilon$, qui assure une variation linéaire entre contrainte et déformation avec un coefficient de proportionnalité égal au module élastique E . Les amortisseurs obéissent à la loi de Newton, $\sigma_p = \eta\dot{\varepsilon}$, qui assure une variation linéaire entre contrainte et vitesse de déformation avec un coefficient de proportionnalité égal à la viscosité η .

Les deux éléments analogiques, le ressort R et le piston P , peuvent être associés en parallèle pour obtenir le modèle de **Kelvin-Voigt** (indiqué K pour la suite) qui représente un solide viscoélastique. R et P peuvent aussi être associés en série pour obtenir le modèle de **Maxwell** (indiqué M pour la suite) qui représente un liquide viscoélastique. Les modèles de Kelvin-Voigt et de Maxwell peuvent à leur tour être associés en parallèle ou en série pour donner des modèles plus complexes.

2.3.1. Modèle de Kelvin-Voigt

Dans cette disposition les éléments sont associés en parallèle par leurs extrémités afin de simuler une viscosité réversible. Les déformations sont celles des éléments eux même (Figure 112).

Dans cette configuration on peut énoncer que $\varepsilon(t) = \varepsilon(t)_R = \varepsilon(t)_P$ et que $\sigma(t) = \sigma(t)_R + \sigma(t)_P$ avec :

ε la déformation et σ la contrainte appliquée.

$$\sigma(t)_R = E_K \varepsilon(t)_R \text{ (Ressort Hookéen)}$$

$$\sigma(t)_P = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \text{ (Piston Newtonien)}$$

On a alors équation différentielle du premier ordre (29).

$$\sigma(t) = E_K \varepsilon(t) + \eta_K \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (29)$$

La résolution de l'équation (29) pour une contrainte constante σ_0 (fluage) donne

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_K} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_K t}{\eta_K}\right) \right) \quad (30)$$

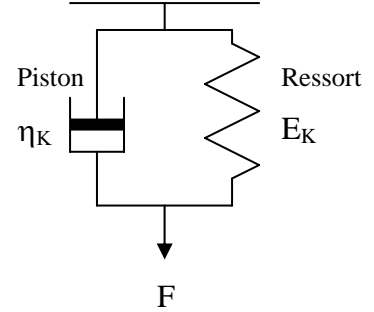


Figure 112. Modèle du solide viscoélastique de Kelvin-Voigt.

Le rapport η/E est le temps de retard.

Il existe un modèle généralisé de Kelvin-Voigt, il est constitué d'un nombre fini ou infini de modèles de Kelvin-Voigt en série. La réponse en fluage de ce modèle généralisé est une suite d'exponentielles caractérisée par un spectre de distribution des temps de retard d'équation :

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \sum_i \left(\frac{1}{E_i} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{E_i t}{\eta_i}\right) \right] \quad (31)$$

2.3.2. Modèle de Maxwell

Dans ce modèle le ressort et le piston sont disposés en série (Figure 113) pour simuler le comportement élastique et la viscosité irréversible.

Les déformations et les vitesses s'ajoutent et les contraintes se conservent :

$$\sigma(t) = \sigma(t)_R = \sigma(t)_P \quad \text{et} \quad \varepsilon(t) = \varepsilon(t)_R + \varepsilon(t)_P$$

$$\Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_R}{dt} + \frac{d\varepsilon_P}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E_M} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma(t)}{\eta_M} \quad (32)$$

⇒ Fluage : sous une contrainte constante, la résolution de l'équation (32) donne une solution de la forme :

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E_M} + \frac{1}{\eta_M} t \right] \quad (33)$$

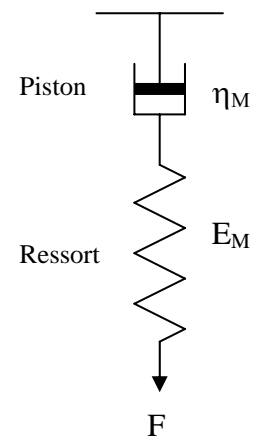


Figure 113. Modèle du liquide viscoélastique de Maxwell.

⇒ Relaxation : sous une déformation constante, la solution est de la forme :

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E_M \exp \left(-\frac{E_M t}{\eta_M} \right) \quad (34)$$

Pour ce modèle, il existe aussi un modèle généralisé constitué par plusieurs modèles de Maxwell en parallèle et qui peut représenter le comportement d'un polymère en relaxation par l'équation :

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \sum_i E_i \exp \left(-\frac{E_i t}{\eta_i} \right) = \varepsilon_0 \sum_i E_i \exp \left(-\frac{t}{\tau_i} \right) \quad (35)$$

Ce modèle se caractérise avec n temps de relaxation τ_i .

Des combinaisons plus élaborées des modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt permettent d'obtenir un comportement plus réaliste. C'est le cas du **modèle de Burger**. Ce dernier est réalisé par une mise en série des deux modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt.

2.3.3. Modèle de Burger

En comparant les modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt on remarque que celui de Maxwell donne une description plus rationnelle d'un comportement en relaxation car une déformation instantanée est possible. Le modèle de Kelvin-Voigt, quant à lui, ne peut simuler une déformation instantanée à cause de l'élément newtonien. Par contre un comportement en fluage est possible. Chacun de ces modèles est capables de représenter une partie du comportement d'un matériau viscoélastique, ils sont complémentaires et peuvent simuler un comportement complexe s'ils sont incorporés au sein d'un même modèle : le modèle de Burger. Ce dernier, représenté en Figure 114, est une mise en série des deux modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt. Une mise en parallèle serait bien entendu inappropriée car une déformation instantanée (en relaxation) deviendrait impossible.

Les contraintes dans ces deux modèles sont identiques :

$$\sigma(t)_{Burger} = \sigma(t)_{Maxwell} = \sigma(t)_{Kelvin} \quad (36)$$

Sous une contrainte constante, la déformation totale de ce modèle est la somme des déformations des modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt, c'est-à-dire une déformation instantanée, suivie d'une réponse élastique retardée, puis d'un écoulement stationnaire (37).

$$\varepsilon(t)_{Burger} = \varepsilon(t)_{Maxwell} + \varepsilon(t)_{Kelvin}$$

$$\varepsilon(t)_{Burger} = \sigma_0 \left[\frac{1}{E_M} + \frac{1}{\eta_M} t + \frac{1}{E_K} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_K t}{\eta_K}\right) \right) \right] \quad (37)$$

Dans cette expression, le fluage secondaire est gouverné par η_M car $\lim_{t \rightarrow +\infty}(\dot{\varepsilon}) = \frac{\sigma_0}{\eta_M}$

La Figure 115 représente une courbe de fluage de forme générale. Si l'on trace une droite horizontale partant de la déformation initiale ε_0 et deux autres courbes encadrant la courbe, on peut déduire les déformations élémentaires du modèle de burger qui sont représenté sur cette même figure.

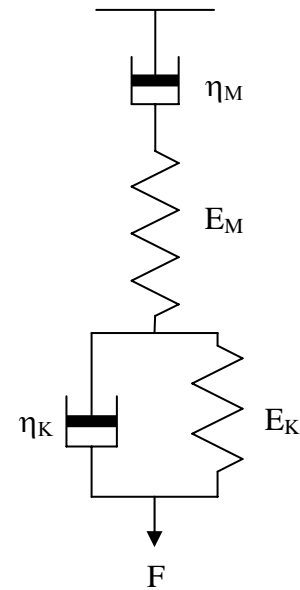


Figure 114. Modèle de Burger.

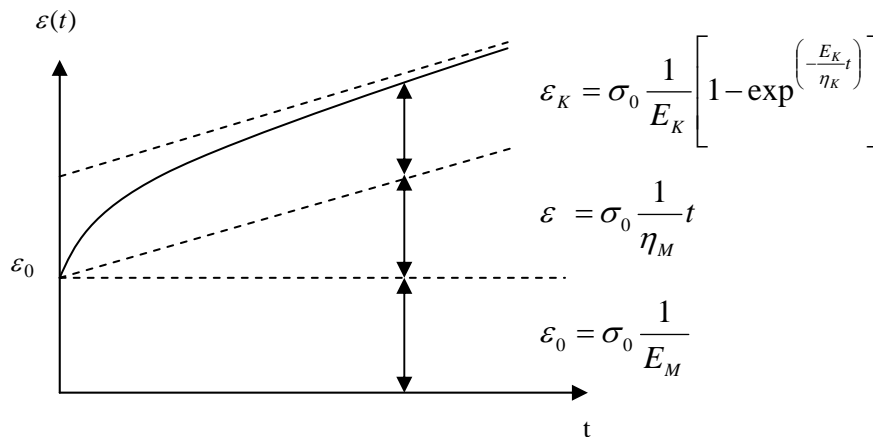


Figure 115. Courbe de fluage et déformations élémentaires.

2.4. Les paramètres gouvernant la réponse au fluage des polymères en température

Dans ce chapitre, nous mettons l'accent sur le vieillissement thermo-oxydatif isotherme de nos adhésifs hybrides formulés. Le comportement en fluage de ces adhésifs lors du vieillissement thermique place la température en première ligne des paramètres à examiner attentivement.

Nous aborderons au cours de cette partie introductive les effets du vieillissement thermique sur le comportement en fluage d'adhésif à base de résine époxyde, les effets de la température sur le fluage aux petites déformations et enfin les effets du vieillissement physique sur le comportement en fluage des polymères.

2.4.1. Les effets d'un court vieillissement thermique sur le comportement en fluage d'adhésif à base de résine époxyde

X. Buch a étudié le vieillissement thermique de l'adhésif EA9689 [Buch 2000]. Il utilisa le test de rond de serviette pour évaluer l'effet de ce qu'il appelle un "pré-vieillissement thermique" en raison de son caractère court et intense, 26h à 230°C sous air. Ce vieillissement est effectué sur des assemblages comportant des joints de 1mm d'épaisseur.

Buch étudie la variation de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte appliquée sous différentes températures sur un lot d'assemblages vieillis et un lot d'assemblages neufs.

Il conclut que la vitesse de fluage stationnaire augmente après un pré-vieillissement thermique pour une température et une contrainte appliquées. Ce pré-vieillissement conduit l'adhésif dans une première étape de dégradation qui est une étape de scission de chaînes provoquée par thermolyse. Ce type de vieillissement diminuerait le degré moyen de réticulation, ce qui augmente la mobilité moléculaire et donc la déformation en fluage. L'évolution de la déformation lors du fluage en général, et celle de la vitesse du fluage secondaire en particulier, est liée inéluctablement à l'état du réseau. Si ce dernier est modifié, par scission ou par gonflement, alors la déformation sous contrainte augmente. A l'inverse, si le réseau est sujet à une densification par sur-réticulation ou oxydation, alors la déformation diminue.

Toute histoire thermomécanique induisant un changement ou une réorganisation de la structure d'un réseau polymère conduit inévitablement à un changement de son comportement en fluage.

2.4.2. Les effets de la température sur le fluage aux petites déformations

L'observation de la vitesse de déformation lors du fluage secondaire est restrictive. Struik préfère considérer l'ensemble de la courbe de fluage et en particulier sa position sur l'axe des temps en fonction de la température d'essai [Struik 1978]. Pour ce faire, il réalise des expériences de fluage isotherme en torsion sur des éprouvettes massiques de copolymère AcryloNitrile Styrene. Les variations de la complaisance sont mesurées en fonction du temps en Figure 116.

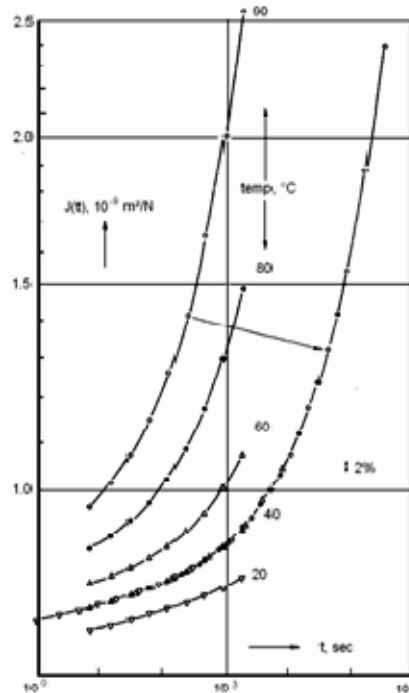


Figure 116. Evolution de la courbe de fluage aux petites déformations en fonction de la température d'essai sur des échantillons d'AS [Struik 1978].

Lorsque la température augmente, les courbes sont translatées vers des temps plus courts, avec des formes identiques. Donc le matériau est plus déformable et sensible à la contrainte appliquée ; il flue plus vite lorsque la température augmente.

Une simple translation des courbes de fluage le long de l'axe des temps en gardant la même forme signifie que l'ensemble des temps de retard est modifié d'un même incrément. Il est alors possible de construire une courbe maîtresse (pour une température de référence de 40°C sur la Figure 116) en appliquant des vecteurs de translation horizontaux. Un décalage horizontal est aussi visible, il a pour origine la variation du module élastique du matériau avec la température. Rappelons que le premier point expérimental donnant la complaisance en fluage est l'inverse du module d'élasticité du matériau.

La vitesse de fluage d'un polymère donnée augmente avec la température sans que le mécanisme de déformation ne change.

2.4.3. Les effets du vieillissement physique

Dans l'état vitreux, les polymères ne sont pas dans un état d'équilibre. Lors de la mise en œuvre, la vitesse de refroidissement est telle qu'elle ne permet pas les réarrangements structuraux nécessaires à l'établissement de l'équilibre au sein du réseau. Les polymères sont donc dans un état instable et tendent à évoluer lentement vers l'équilibre. Ainsi, les propriétés du matériau vont évoluer dans le temps, ce phénomène est appelé **vieillissement physique**. Il est d'autant plus lent que la température de vieillissement envisagée est éloignée de la température de transition vitreuse T_v tout en restant inférieure à celle-ci. L'influence du vieillissement physique est effective sur l'ensemble des propriétés thermomécaniques du réseau. Le polymère soumis à cette évolution devient plus dense et plus fragile, sa déformation sous une contrainte constante diminue.

Struik a proposé une revue exhaustive des effets du vieillissement physique sur les propriétés des polymères [Struik 1978]. Il propose en outre une méthode simple permettant de calculer une vitesse de vieillissement, μ , et le temps nécessaire au polymère pour atteindre

l'équilibre, t^* . Pour cela, il propose d'effectuer une série de tests de fluage "séquencée", dont la procédure est détaillée ci-dessous :

- ⇒ Sur un échantillon de poly(chlorure de vinyle) (PVC) "rajeuni" à 100°C , soit dix degrés au dessus de sa température de transition vitreuse puis refroidi brusquement jusqu'à la température d'étude $T_a=40^\circ\text{C}$, et maintenu à cette température. Le temps $t_a=0$, temps à partir duquel le vieillissement commence, correspond au moment de la trempe ainsi réalisée.
- ⇒ Il effectue une série de mesures de "Fluage+Recouvrance", dont le temps de fluage t (à ne pas confondre avec le temps de vieillissement t_a) doit être inférieur à 10% du temps de vieillissement t_a pour que la réponse viscoélastique mesurée ne soit pas affectée par les mesures précédentes. Une série caractéristique est présentée en Figure 117.

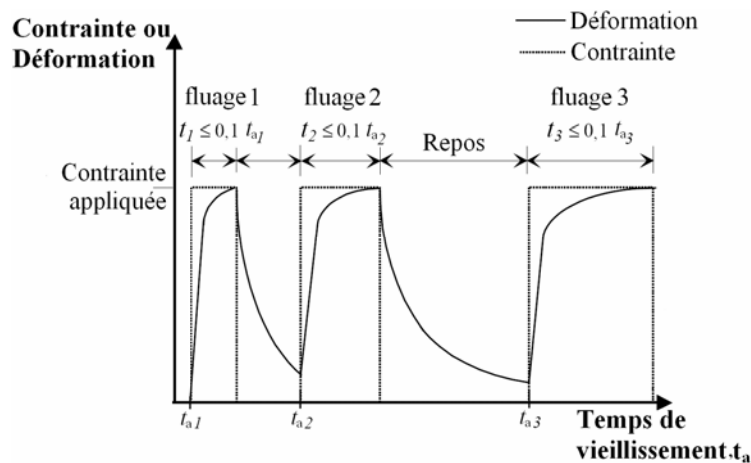


Figure 117. Séquence caractéristique "Fluage-Recouvrance".

Les résultats obtenus par Struik, lors de l'application d'une telle séquence sur un échantillon de PVC à $T_a=40^\circ\text{C}$, apparaissent à la Figure 118 qui présente la complaisance $J(t)$ (rapport de la déformation $\varepsilon(t)$ sur la contrainte appliquée σ_0) en fluage en traction en fonction du temps t pour différents temps de vieillissement t_a .

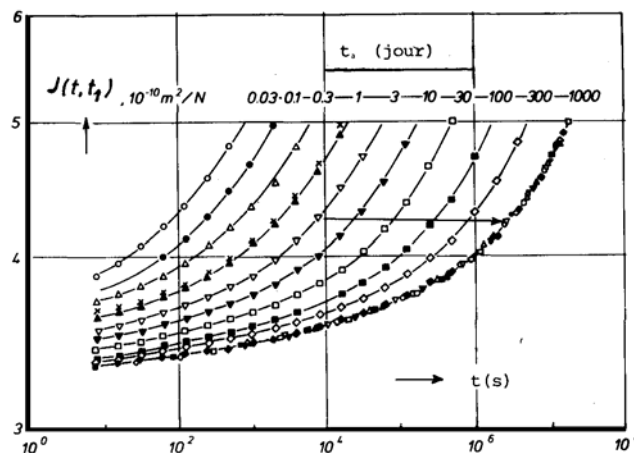


Figure 118. Complaisance en fluage en fonction du temps t pour des temps de vieillissement pouvant atteindre 1000 jours [Struik 1978].

Cette expérience montre que les courbes obtenues à différents temps de vieillissement t_a , ont des formes identiques. Elles peuvent être ramenées les unes sur les autres par l'application d'un vecteur de translation a_t le long de l'axe horizontal des temps. Afin d'obtenir une bonne superposition, l'application d'un vecteur de translation vertical b_t est aussi nécessaire. La courbe $t_a=1000$ jours comporte la plupart des valeurs de $J(t)$ ainsi superposées. Pour garder une terminologie proche de celle de la superposition temps / température de Ferry [Ferry 1980], le résultat de ces translations peut être appelé "courbe maîtresse". Dans ce cas, sur la Figure 118 le temps de vieillissement t_a de référence pour la construction de la courbe maîtresse est 1000 jours. Ce principe est donc proche de la superposition temps / température et est appelé "superposition temps / temps de vieillissement".

Le vieillissement physique est thermoréversible, on peut donc "rajeunir" le matériau en le chauffant au-delà de sa température de transition vitreuse.

Le vieillissement physique peut se superposer au vieillissement thermique des réseaux réticulés par exemple. En effet, lorsqu'un réseau est soumis à un vieillissement thermique isotherme, l'écart ($T_{\text{vieillissement}} - T_v$) est plus ou moins grand. Si cet écart est réduit, le vieillissement physique s'en trouve favorisé car il est d'autant plus rapide que la valeur absolue de l'écart ($T_{\text{vieillissement}} - T_v$) est réduite. De ce fait, le vieillissement thermique s'accompagne inévitablement d'un vieillissement physique.

2.5. La superposition temps/temps de vieillissement

Plusieurs modèles décrivent le comportement des polymères au cours du fluage, certains sont linéaires et ont été améliorés au fur et à mesure des années afin de prendre en compte la non-linéarité. Les modèles de fluage sont essentiellement de quatre types : les premiers sont dits à écriture intégrale ou différentielle [Graindorge 1998], les seconds s'appuient sur l'équivalence temps/température [Chen 1999], d'autres sont des lois empiriques essentiellement basés sur les travaux de Findley [Findley 1960], et enfin, le comportement en fluage est expliqué par des approches moléculaires fondées sur les travaux de Eyring [Eyring 1936].

Nous avons fait le choix de la méthode dite intégrale utilisée par Struik appelé "la Superposition Temps/Temps de Vieillissement" (STTV) et dont le principe est proche de celui de la superposition temps/température. Son efficacité, pour l'étude du vieillissement physique, a été prouvée maintes fois par McKenna, Lee et O'Connell [Lee 1988, Lee 1997, O'Connell 1997, O'Connell 2002, Lee 1997, Lee 1997, Lee 1988] ainsi que par Gros [Gros 2006].

2.5.1. La fonction exponentielle étirée

Pour décrire la STTV, la fonction exponentielle étirée de Kohlrausch, Williams et Watts (KWW) [Kohlrausch 1863] est systématiquement utilisée, au début par Struik puis par McKenna et Gates. Elle s'écrit :

$$J(t) = J_0 \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta \quad (38)$$

Avec $J(t)$ la complaisance en fluage, t , le temps, β , un paramètre de corrélation qui représente la largeur de distribution des temps de retard et τ , un temps de retard caractéristique. J_0 est la complaisance, elle représente l'inverse du module E_0 .

Pour que la superposition soit possible, les courbes doivent avoir une forme similaire quel que soit le temps de vieillissement t_a . Cette condition se traduit dans l'équation (38) par

une modélisation à β constant. Sous cette condition, il est alors possible de calculer le facteur de translation horizontal a_t par

$$a_t = \frac{\tau_{ta}}{\tau_{ref}} \quad (39)$$

Avec τ_{ta} , le temps de retard pour un temps de vieillissement t_a et τ_{ref} , un temps de retard caractéristique du temps de référence. Signalons que le temps de référence peut être t_0 , l'instant initial, ou le temps de vieillissement le plus avancé, ou tout autre temps de vieillissement entre ces deux extrémités.

Il est aussi possible de calculer un vecteur de translation vertical b_t tel que :

$$b_t = \frac{J_0(t_a)}{J_0(t_{ref})} \quad (40)$$

Avec $J_0(t_a)$, la complaisance en fluage pour le temps de vieillissement t_a et $J_0(t_{ref})$, la complaisance en fluage du temps de référence.

Par cette méthode, il est alors possible de calculer une vitesse de vieillissement μ . Pour cela, Struik trace sur une double échelle logarithmique $\log a_t$ en fonction de $\log t_a$, la pente de la droite ainsi obtenue est égale à μ qui s'écrit

$$\mu = \left| \frac{d \log a_t}{d \log t_a} \right| \quad (41)$$

Cette vitesse est une constante du matériau. La Figure 119 montre l'application des a_t dans le cas de vieillissement de polyimides thermoplastiques.

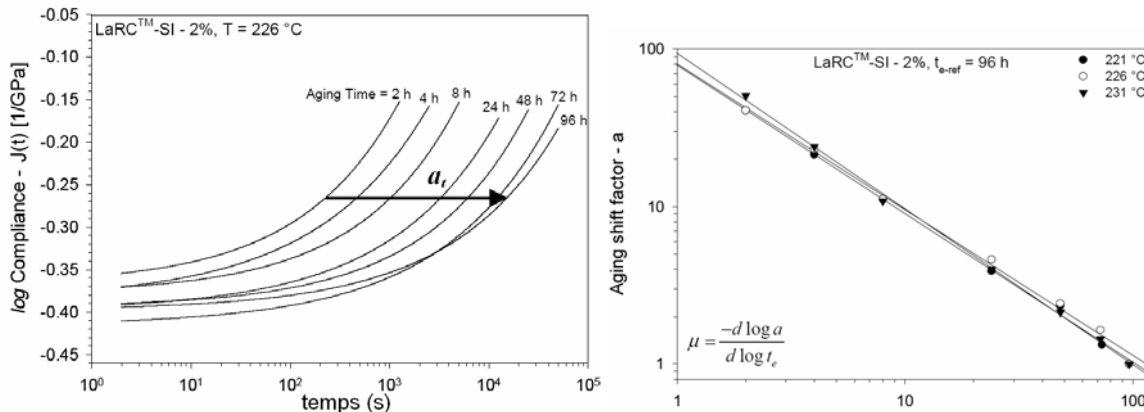


Figure 119. Complaisance en traction en fonction du temps t pour différents temps de vieillissement et calcul de la vitesse de vieillissement pour diverses températures [Nicholson 2000].

3. RESULTATS DE LA PREDICTION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE PAR LA SUPERPOSITION TEMPS/TEMPS DE VIEILLISSEMENT

Pour les essais de fluage, les éprouvettes utilisées sont de mêmes dimensions ($1.8 \times 0.7 \times 35 \text{ mm}^3$) que celles de l'étude thermomécanique des adhésifs M0% et M50%.

Le suivi du vieillissement est effectué sur un rhéomètre de type DMTA-V en fluage par traction uniaxiale. La contrainte appliquée pour les essais de fluage de l'adhésif M0% est 8.10^5 Pa et 3.10^4 Pa pour l'adhésif M50%. Cet écart de contrainte entre les deux nuances s'explique par la différence de comportement, vitreux pour le M0% et caoutchoutique pour le M50%. La déformation finale dépasse la limite de la zone de viscoélasticité linéaire, c'est pourquoi chaque échantillon n'est testé qu'une seule fois.

La température de vieillissement est 160°C (température supérieure maximal pour l'application), pour les deux réseaux M0% et M50% pour ce suivi en fluage. L'essai en fluage est aussi réalisé à 160°C . Trois échantillons, par temps de vieillissement et par adhésif, sont testés pour garantir une répétabilité de l'analyse.

Après chaque prélèvement à une durée de vieillissement donnée, les éprouvettes sont conditionnées pendant au moins 88 heures dans une atmosphère de référence à 23°C et 50% d'humidité relative de manière à disposer d'échantillons à l'hygrométrie stabilisés (NF EN ISO 291, ASTM D 618).

Le suivi du vieillissement thermique par fluage a pour objectif premier de montrer l'influence de ce type de vieillissement sur la structure du réseau. La variation des temps de retard renvoie à la distribution en taille et en conformation des chaînes qui constituent le réseau ; une modification du comportement en fluage reflète donc un changement de la structure du réseau. Rappelons que le second objectif est de valider la technique de superposition Temps/Temps de Vieillissement (STTV) pour un cas de vieillissement chimique (par opposition au vieillissement physique) du à des contraintes thermique. Sachant que la STTV a été essentiellement utilisée pour le vieillissement physique.

3.1. Procédure de détermination des facteurs de translation

Afin de déterminer a_i et b_i , il est nécessaire de déterminer β et τ pour chaque temps de vieillissement. Pour ce faire, nous avons appliqué la méthode que nous appellerons "semi manuelle modifiée", qui s'inspire de la méthode semi manuelle mise au point par McKenna et O'Connell [O'Connell 2002]. Dans cette méthode, la courbe correspondant au temps de vieillissement initial t_{a1} sert de point de départ. Pour le temps de vieillissement t_{a1} , le terme J_{01} est connu d'après le balayage en déformation. Puis une procédure d'optimisation au sens des moindres carrés permet de déterminer $\tau_{t_{a1}}$ et β_1 , tels que l'écart soit minimal entre $J(t_{a1})$ et

$$J_{01} \exp\left(\frac{t}{\tau_{t_{a1}}}\right)^{\beta_1}.$$

La même procédure est appliquée pour les résultats obtenus à t_{a2} , temps de vieillissement supérieur. Elle permet de déterminer le couple $(\tau_{t_{a2}}, \beta_2)$.

Pour déterminer l'incertitude sur β liée à l'incertitude expérimentale (estimée $\pm 10\%$ sur le DMTA), deux courbes enveloppes sont calculées à partir de la courbe expérimentale, l'une supérieure correspond aux valeurs expérimentales majorées de 5% et une inférieures aux valeurs expérimentales minorées de 5%. L'incertitude moyenne sur β est évaluée à $\pm 0,05$.

Si aux incertitudes près, β peut être considéré comme constant alors on peut écrire $a_t = \frac{\tau_{t_a}}{\tau_{t_{a1}}}$

où $\tau_{t_{a1}}$ est le temps de retard moyen initial et τ_{t_a} , le temps de retard pour un temps de vieillissement quelconque. Cette procédure est utilisée lorsque le β peut être considéré comme constant, au quel cas, elle sera nommée la méthode "semi manuelle".

En revanche, si β n'est pas constant c'est la procédure suivante qui sera appliquée. J_{01} , β et τ_{ta1} sont connus pour le temps de vieillissement initial, déterminés par dans la méthode précédente. Gardant β constant, la meilleure correspondance avec les résultats du temps de vieillissement supérieur t_{a2} est déterminée, soient les paramètres J_{02} et τ_{ta2} . Le temps caractéristique ainsi déterminé permet de calculer la translation impliquée par l'augmentation du temps de vieillissement de t_{a1} à t_{a2} , $a_{ta1} \rightarrow a_{ta2}$, comme

$$a_{t_{a1} \rightarrow t_{a2}} = \frac{\tau_{t_{a2}}}{\tau_{t_{a1}}} \text{ et } b_{t_{a1} \rightarrow t_{a2}} = \frac{J_{0t_{a2}}}{J_{0t_{a1}}}$$

Puis la procédure d'ajustement des paramètres β et τ_{ta2} est lancée à nouveau. A l'aide de ce nouveau facteur de forme τ_{ta3} et J_{03} sont déterminés pour un temps de vieillissement t_{a3} . Ainsi, sont calculés à nouveau les facteurs de translation.

Par la suite, nous regrouperons l'ensemble de cette procédure sous le nom de méthode semi-manuelle modifiée. Cette technique, appelée "semi manuelle modifiée" a été mise au point par Gros, elle même inspirée par McKenna et O'Connell [O'Connell 2002, Gros 2006].

3.2. Réseau-R M0%

Les échantillons sont disposés dans le rhéomètre après stabilisation hygrométrique post vieillissement. Une prétenion constante et très faible est appliquée pendant que la température augmente de 20°C pour atteindre 160°C dans la chambre d'essai du rhéomètre. Une période d'homogénéisation de 20 minutes est maintenue afin de garantir une température stabilisée au sein de l'éprouvette de fluage avant de démarrer l'essai.

La fonction de l'exponentielle étirée, rappelé en (42), est utilisée afin de décrire les courbes de fluage à différents temps de vieillissement.

$$J(t) = J_0 \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta \tag{42}$$

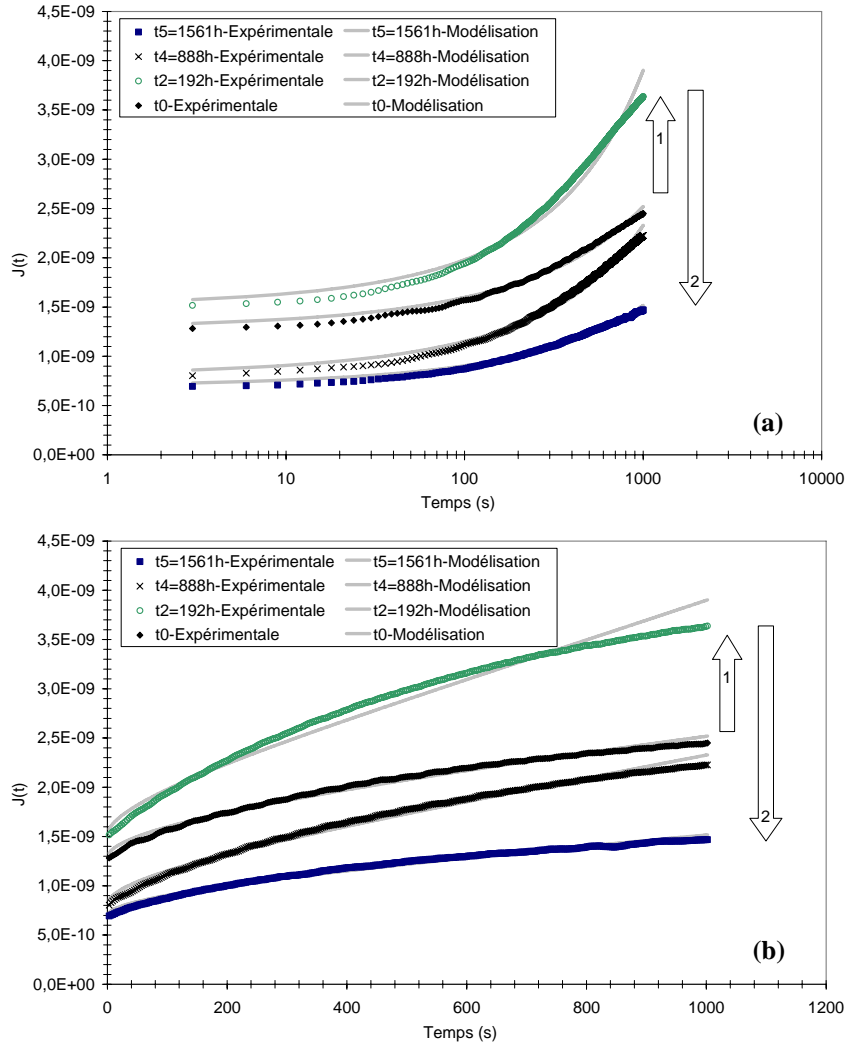


Figure 120. Complaisance en fluage, expérimentale et modélisée du M0%, en fonction du temps pour quatre temps de vieillissement en échelle logarithmique (a) et linéaire (b).

La Figure 120 représente les courbes de la complaisance expérimentale et modélisée par la fonction exponentielle étirée pour quatre temps de vieillissement. La forme de cette fonction ainsi que la procédure d'identification des paramètres τ et β sont présentés dans le paragraphe 3.1.

L'examen de cette figure montre que le réseau passe par deux phases de vieillissement à 160°C. Tout d'abord, la complaisance $J(t)$ augmente jusqu'à 192h de vieillissement puis diminue. Sachant que la complaisance est égale à l'inverse du module élastique, on en déduit que le module élastique en traction de l'adhésif diminue entre t_0 et $t_2=192h$ dans les premiers stades du vieillissement puis augmente jusqu'aux temps de vieillissement avancés.

La déformation totale en fluage $\varepsilon(t)$ peut être représentée par un modèle de Burger (37) ; sachant que la complaisance $J(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$, on a donc :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{E_K} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_K t}{\eta_K}\right) \right) + \frac{\sigma_0}{\eta_M} t \quad (43)$$

La vitesse de fluage s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}(t) = \frac{\sigma_0}{\eta_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_K} \exp\left(-\frac{E_K t}{\eta_K}\right) \quad (44)$$

Avec

$$\text{à } t=0 \quad \dot{\varepsilon}(0) = \sigma_0 \left(\frac{1}{\eta_M} + \frac{1}{\eta_K} \right) \quad (45)$$

$$\text{à } t \rightarrow +\infty \quad \lim_{t \rightarrow +\infty}(\dot{\varepsilon}) = \frac{\sigma_0}{\eta_M} = \dot{\varepsilon}_{\text{secondaire}} \quad (46)$$

Dès les premiers temps de vieillissement, il semble apparaître une dépolymérisation thermolytique et thermo-oxydée qui conduit à une première plastification du réseau qui a été mise en évidence par essai thermomécanique (cf. Chapitre IV. Figure 78). En effet, la vitesse initiale de fluage augmente impliquant une diminution de la viscosité d'après l'expression (45). De plus, la vitesse du fluage secondaire augmente aussi. Ces deux constatations témoignent d'une augmentation de la mobilité moléculaire.

Il n'est pas correct de se fier uniquement aux variations instantanées de la complaisance J_0 , et donc du module élastique E_0 , car sa variation est tributaire de la relaxation associée à la formation de la TOL. En effet, la relaxation rhéologique associée à la formation de la TOL abaisse le module élastique de l'adhésif si la température de transition α "secondaire" est inférieure à $T\alpha$ principale (cf. Chapitre IV. Figure 76).

Après 192h de vieillissement, les courbes sont décalées vers des temps de fluage plus longs et s'accompagne d'une hausse de la viscosité et d'une diminution de la vitesse de fluage secondaire. Comme développé dans les Chapitre IV, des recombinaisons moléculaires (par oxydation, déshydratation...) au sein du réseau conduisent à la formation d'une structure modifiée thermiquement plus stable comme en témoigne la stabilité croissante des résidus de dégradation dynamique post vieillissement isotherme sous air (cf. Chapitre IV. Figure 70). Cependant, les propriétés mécaniques de la TOL sont faibles (cf. Chapitre IV. Figure 76). Par conséquent, l'impression de rigidité (augmentation de E_0) accrue implique une structure plus fragile, donc cassante aux propriétés mécaniques faibles.

Le Tableau 20 regroupe les variables de la modélisation par l'exponentielle étirée des courbes de fluage du réseau M0% pour l'ensemble des temps de vieillissement.

<i>Temps de vieillissement</i> t_a	<i>Durée</i> (h)	β	τ	$a_i = \tau_{ia} / \tau_0$	J_0 (Pa ⁻¹)	$b_i = J_{0(ta)} / J_{0(t0)}$	$E_0 = 1/J_0$ (Pa)
t0	0	0,48±0,05	2241	1	1,28E-09 ± 0,13E-09	1	7,80E+08 ± 0,8E+08
t1	50	0,44±0,05	1434	0,64	1,31E-09 ± 0,13E-09	1,02	7,63E+08 ± 0,76E+08
t2	192	0,50±0,05	1109	0,52	1,52E-09 ± 0,15E-09	1,18	6,59E+08 ± 0,7E+08
<i>Temps de vieillissement</i> t_a	<i>Durée</i> (h)	β	τ	$a_i = \tau_{ia} / \tau_2$	J_0 (Pa ⁻¹)	$b_i = J_{0(ta)} / J_{0(t2)}$	$E_0 = 1/J_0$ (Pa)
t2	192	0,55±0,05	1109	1	1,52E-09 ± 0,15E-09	1	6,59E+08 ± 0,7E+08
t3	384	0,46±0,05	944	0,85	1,29E-09 ± 0,13E-09	0,85	7,72E+08 ± 0,77E+08
t4	888	0,47±0,05	878	0,79	8,03E-10 ± 0,8E-10	0,53	1,24E+09 ± 0,12E+09
<i>Temps de vieillissement</i> t_a	<i>Durée</i> (h)	β	τ	$a_i = \tau_{ia} / \tau_4$	J_0 (Pa ⁻¹)	$b_i = J_{0(ta)} / J_{0(t4)}$	$E_0 = 1/J_0$ (Pa)
t4	888	0,47±0,05	878	1	8,03E-10 ± 0,8E-10	1	1,24E+09 ± 0,12E+09
t5	1561	0,47±0,05	1688	1,92	6,94E-10 ± 0,7E-10	0,86	1,44E+09 ± 0,14E+09
t6	2232	0,46±0,05	2428	2,77	6,93E-10 ± 0,7E-10	0,86	1,44E+09 ± 0,14E+09

Tableau 20. Les variables de la modélisation par l'exponentielle étirée pour le réseau M0%.

On considère que le facteur β est quasi-constant et de valeur moyenne $\beta=0,481\pm0,03$. On note, par ailleurs, trois tendances de variation selon l'évolution de τ et E_0 . Effectivement, entre t0 et t2=192h, τ et E_0 diminuent. Puis, entre t2=192h et t4=888h, τ continue à diminuer alors que E_0 augmente. Enfin, entre t4=888h et t6=2232h, τ augmente et E_0 se stabilise. Le calcul des vitesses de vieillissement et des courbes de fluage prédictives tiennent compte de ces trois tendances afin d'appliquer la STTV "semi-manuelle".

Intéressons-nous à la variation du temps de retard caractéristique τ . Pour des temps de vieillissements inférieurs à 888h, τ diminue puis augmente à nouveau. La baisse de τ témoigne d'une *accélération de la relaxation moléculaire* dans un premier temps due principalement aux scissions de chaînes. A l'inverse, l'augmentation de τ corrobore une perte de mobilité moléculaire s'expliquant notamment par la disparition des segments de faible poids moléculaire et par la croissance de la TOL.

Lors de l'étude en ACD et en rhéométrie de nos adhésifs, nous avons montré l'existence d'une transition secondaire qui apparaît au cours du vieillissement thermique et qui est propre à la TOL. La valeur de cette transition dépasse celle du réseau non vieilli entre t4=888h et t5=1561h (Figure 121) pour l'adhésif M0%. Une fois ce changement effectué, les propriétés de cette structure prédominent sur les propriétés viscoélastiques du polymère initial ce qui explique que l'évolution des temps de retard voit un changement de comportement aussi brusque. De plus, la forte chute de $\tan(\delta)$ s'explique aussi par les scissions dans la chaîne

principale de la DGEBA, par rupture aryl-isopropyl et/ou allyl-azote, scission mise en évidence par l'évolution de la structure quantifiée par IR (cf. Chapitre IV. 4.2.1). D'autre part, la faible variation du module élastique peut s'expliquer par la présence d'un gradient de propriétés entre le cœur et la peau d'un échantillon vieilli. Il ne peut donc pas y avoir de changement brusque des propriétés macroscopiques. En outre, dans l'hypothèse d'un module élastique faible de la TOL, son influence, sur la valeur du "module moyen" du réseau vieilli à l'état vitreux, est minime.

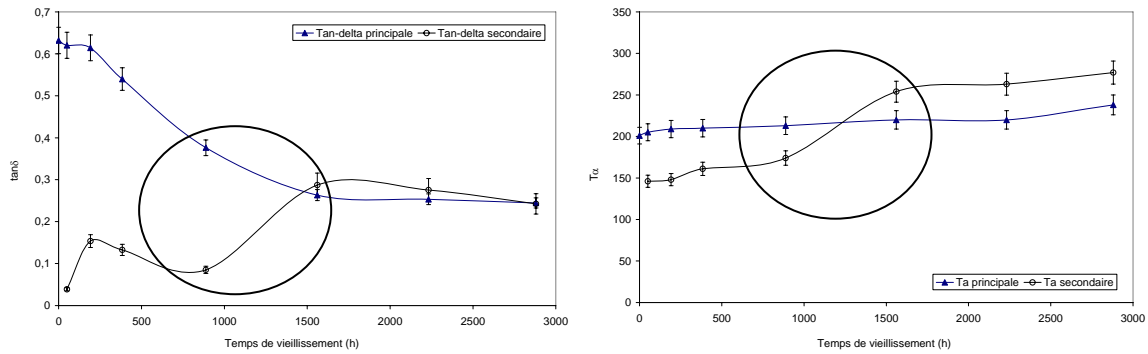


Figure 121. Variation de tanδ maximale et de Tα des transitions primaire et secondaire du réseau M0% au cours du vieillissement thermique.

Les processus de scission, d'exsudation et de création d'une structure oxydée devraient modifier la polymolécularité et donc le β , alors que la β ne change que faiblement. L'augmentation de la polydispersité moléculaire étant corroborée par l'élargissement du pic de $\tan(\delta)$ lorsque le temps de vieillissement augmente (cf. Chapitre IV. Figure 79), il est alors possible que la participation des chaînes de faibles masses dans la distribution globale des temps de retard soit faible ce qui explique la faible variation de β .

Les τ et Les β sont les paramètres de la modélisation par l'exponentielle étirée de la courbe de fluage de l'adhésif M0%. Cette modélisation permet de réaliser une prédiction du comportement en fluage. Pour ce faire, il faut modéliser l'évolution des a_t pour déduire la vitesse de vieillissement et les τ , ainsi que l'évolution des b_t pour déduire J_t . A partir de ces modélisations, l'écriture de l'exponentielle étirée est possible (42).

Pour pouvoir mesurer une vitesse de vieillissement, il nous faut considérer que β est constant pendant le vieillissement. Sous cette condition, il est alors possible de calculer le facteur de translation horizontal a_t en prenant pour temps de référence le moment où la tendance d'évolution de τ et J_0 change. Le Tableau 20 regroupe les différents a_t pour chaque phase d'évolution.

Une fois les a_t calculés, il faut tracer l'évolution de la valeur absolue de $\log(a_t)$ en fonction du logarithme des temps de vieillissement. L'expression (47) permet de déduire la vitesse de vieillissement.

$$\mu = \left| \frac{d \log a_t}{d \log t_a} \right| \quad (47)$$

Ainsi la Figure 122 permet, à l'aide des coefficients directeurs des courbes de tendance, d'évaluer les vitesses de vieillissement pour les trois phases du vieillissement thermo-oxydatif isotherme à 160°C, à savoir :

$$\mu_{t_0-t_2=192h}=0,1293\pm 0,0018, \mu_{t_2-t_4=888h}=0,151\pm 0,011 \text{ et } \mu_{t_4-t_7=2880h}=1,1091\pm 0,013.$$

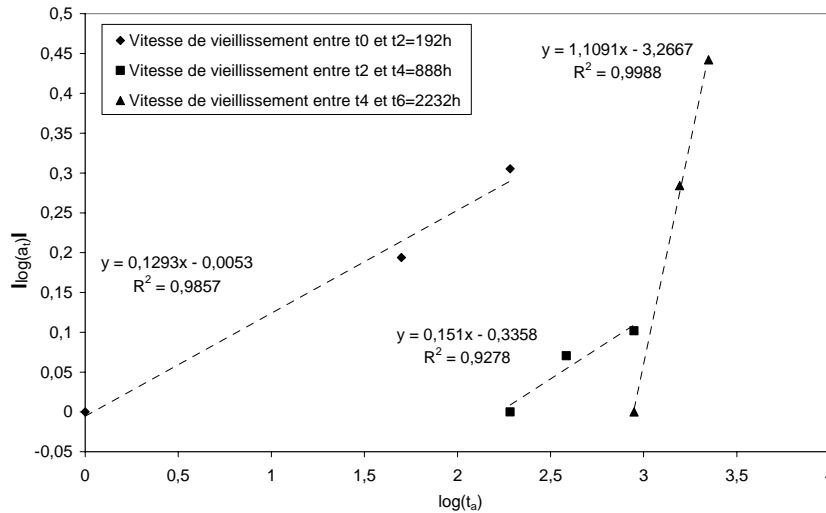


Figure 122. Variation de $|\log(a_t)|$ en fonction de $\log(t_a)$ et calcul des vitesses de vieillissement pour les deux étapes de dégradation du réseau M0%.

Au-delà des vitesses de vieillissement, la Figure 122 permet de modéliser l'évolution des temps de retard. En effet, sachant que $a_t = \tau_{ta} / \tau_{ref}$, que l'équation de tendance de la dernière phase d'évolution par exemple indique que $\log(a_t) = 1,1091 \times \log(t_a) - 3,2667$ et que t_a et τ_0 sont connues, on peut alors déduire τ_{ta} .

En veillant à prendre pour la première phase d'évolution $\tau_{ref} = \tau_0$, $\tau_{ref} = \tau_2$ pour la seconde et $\tau_{ref} = \tau_4$ pour la dernière, il est alors possible, en utilisant l'équation de la courbe de tendance de chaque phase d'évolution, de modéliser les temps de retard. La Figure 123 montre les valeurs expérimentales des τ mesurés ainsi que la modélisation de ces τ par la méthode explicitée ci-avant.

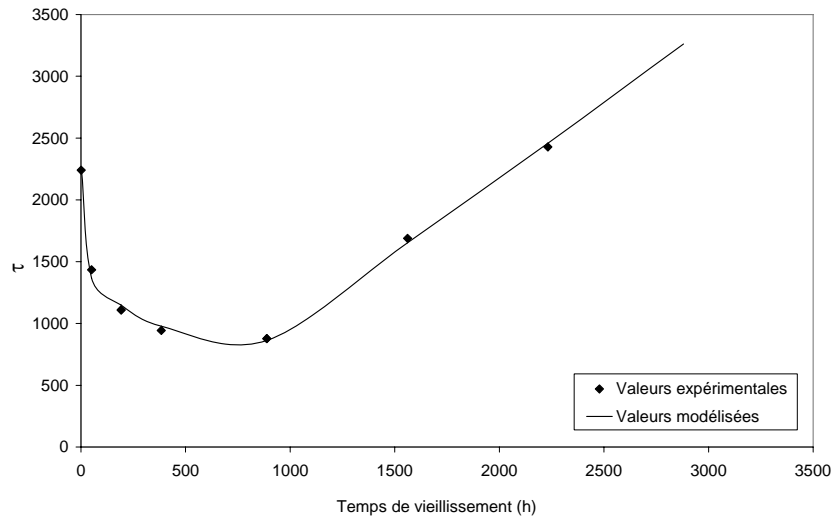


Figure 123. Variation de τ expérimentale et modélisé en fonction du temps de vieillissement pour le réseau M0%.

Modéliser le comportement en fluage d'un tel adhésif avec des changements de structure qui induisent des phénomènes dont la cinétique est différente devient compliqué. Nous tenterons tout de même de réaliser une prédiction du comportement en fluage à un temps de vieillissement avancé. L'objectif est d'écrire l'équation de la courbe de fluage $J(t) = J_0 \exp(t/\tau)^\beta$ pour un temps de vieillissement de 2880h (4 mois). On utilisera

$\beta=0,481\pm 0,06$, et $\tau=3262$ d'après la modélisation présentée en Figure 123. Pour finir, il faut calculer J_{2880} .

Sous la condition d'un β constant, il est possible de calculer le facteur de translation vertical b_t en prenant la complaisance de référence au moment où la tendance d'évolution des grandeurs τ et J_0 changent. Le Tableau 20 regroupe les différents b_t pour chaque phase d'évolution.

En considérant pour la première phase d'évolution $J_{0(tref)}=J_{0(t0)}$, $J_{0(tref)}=J_{0(t2)}$, pour la seconde et $J_{0(tref)}=J_{0(t4)}$ pour la dernière, il est alors possible de calculer $b_t=J_{0(ta)}/J_{0(tref)}$ pour les trois phases d'évolution, de déduire les courbes de tendances de ces évolutions et ainsi modéliser les variations des $J_{0(ta)}$. La Figure 124 montre l'évolution des b_t en fonction du logarithme du temps.

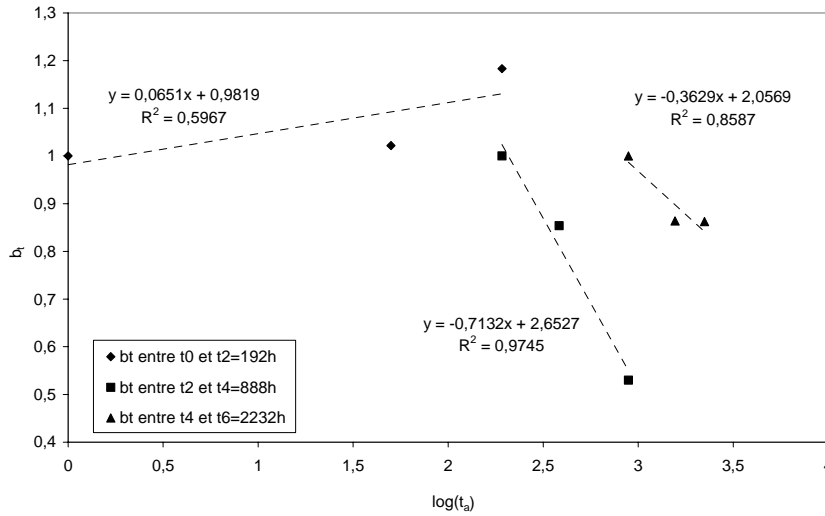


Figure 124. Variation de $\log(b_t)$ en fonction de $\log(t_a)$ pour le réseau M0%.

La prédiction du comportement en fluage que l'on veut réaliser se situe à des temps de vieillissement avancés. On choisira donc la dernière phase de variation de b_t , représentée en Figure 124 d'équation :

$$b_t = -0,3629 \times \log(t_a) + 2,0569 \quad (48)$$

Sachant que pour cette phase d'évolution $J_{0(tref)}=J_{0(t4)}= 8,03.10^{-10}$, on a

$$b_t = \frac{J_{0(t=2880)}}{J_{0(t4)}} = \frac{J_{0(t=2880)}}{8,03.10^{-10}} = -0,3629 \times \log(t_{2880}) + 2,0569 \quad (49)$$

Et donc

$$J_{0(t=2880)} = 6,44.10^{-10} Pa^{-1}$$

On peut désormais écrire, en utilisant l'exponentielle étirée, l'équation de la courbe de fluage pour un temps de vieillissement de 2880h :

$$J_{t=2880} = 6,44.10^{-10} \exp\left(\frac{t}{3262}\right)^{0,481} \quad (50)$$

La Figure 125 montre la courbe expérimentale et la courbe prédite par la méthode de superposition temps/temps de vieillissement. La différence entre la complaisance de la courbe de fluage expérimentale réalisée après 2880h de vieillissement et la courbe issue de la prédiction n'excède pas 10%. La prédiction est donc très bonne.

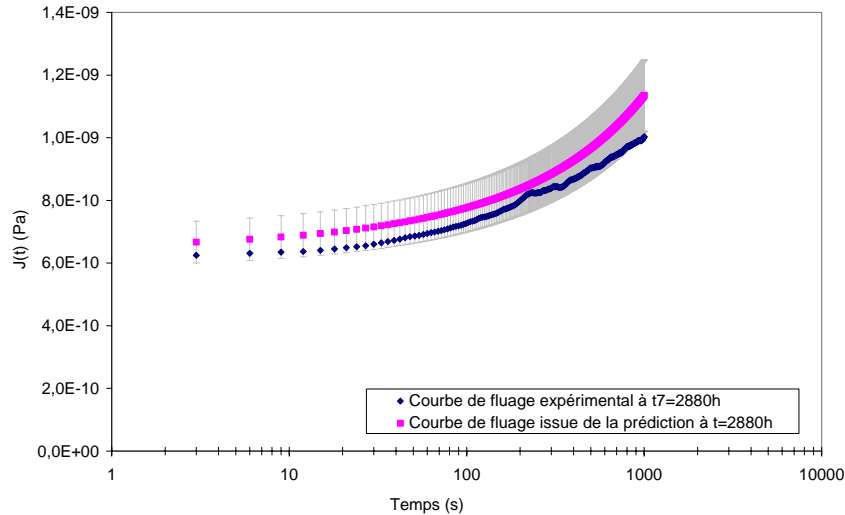


Figure 125. Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe prédite par la superposition temps / temps de vieillissement pour une durée de vieillissement de 2880h à 160°C sous air.

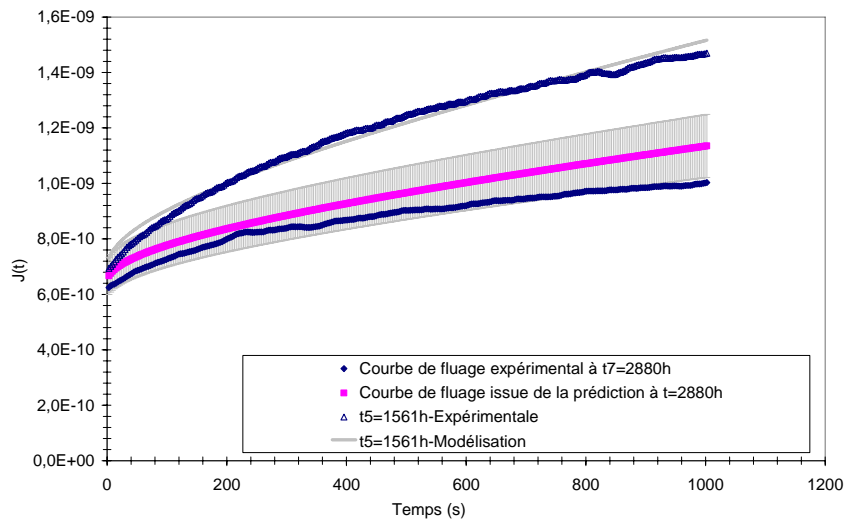


Figure 126. Courbes expérimentales à t5=1561h et t7=2880h et la courbe prédite par la superposition temps / temps de vieillissement pour une durée de vieillissement de 2880h à 160°C sous air.

Nous avons émis l'hypothèse que le comportement en fluage pour un échantillon vieilli 1561h à 160°C est principalement influencé par l'évolution structurale de la couche oxydée dans le réseau tridimensionnel. La cinétique de ce phénomène de mutation du réseau semble se conserver jusqu'à 2880h de vieillissement.

Quand-est-il pour des temps de vieillissement plus longs ? La courbe de fluage après 2880h (4 mois) de vieillissement à 160°C est comparée, sur la Figure 127, à celle pour un temps de vieillissement de 6238h (8 mois et demi). La Figure 128 montre l'évolution du module élastique en fonction de la température à ces deux temps de vieillissement.

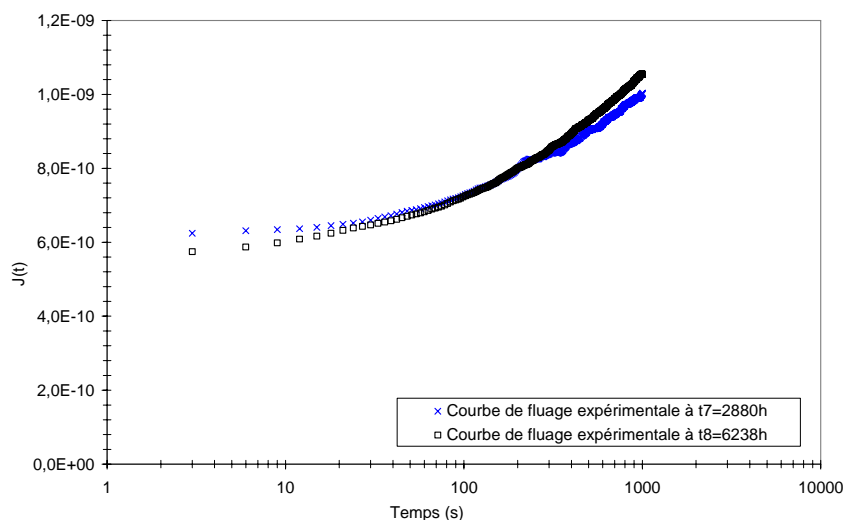


Figure 127. Courbes de fluage expérimental après $t_7=2880h$ et $t_8=6238h$ de vieillissement à $160^\circ C$ sous air.

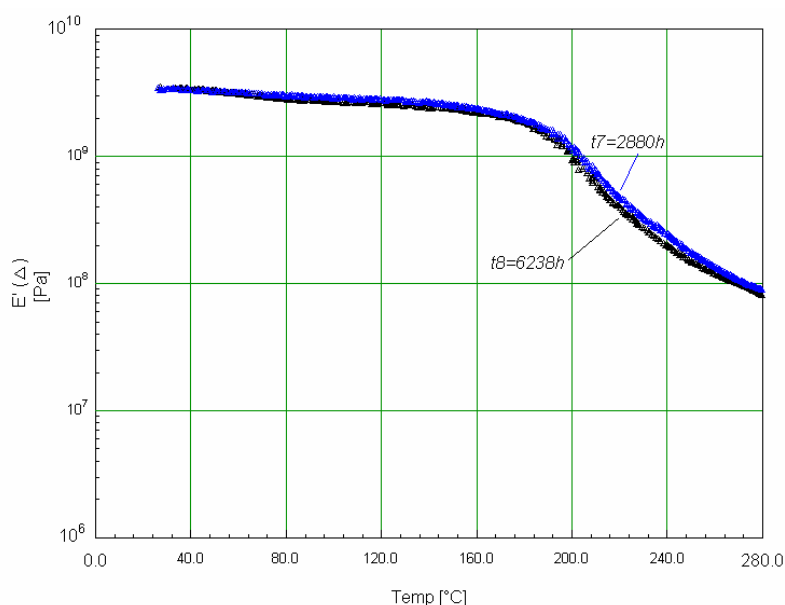


Figure 128. Evolution du module élastique E' de l'adhésif M0% en fonction de la température pour 2880h et 6238h de vieillissement thermique à $160^\circ C$.

Les Figure 127 et Figure 128 mettent en évidence des comportements similaires aux deux temps de vieillissement. Les modifications structurales s'estompent au-delà de 2880h de vieillissement à $160^\circ C$.

3.3. Réseau-F M50%

Les échantillons d'adhésifs M50% sont disposés dans le rhéomètre suivant la même procédure que ceux de l'adhésif M0%. Le fluage s'effectue à $160^\circ C$, une période d'homogénéisation de 10 minutes à $160^\circ C$ est maintenue au sein de la chambre d'essai du rhéomètre afin de garantir une température stabilisée au sein de l'éprouvette de fluage avant de démarrer l'essai.

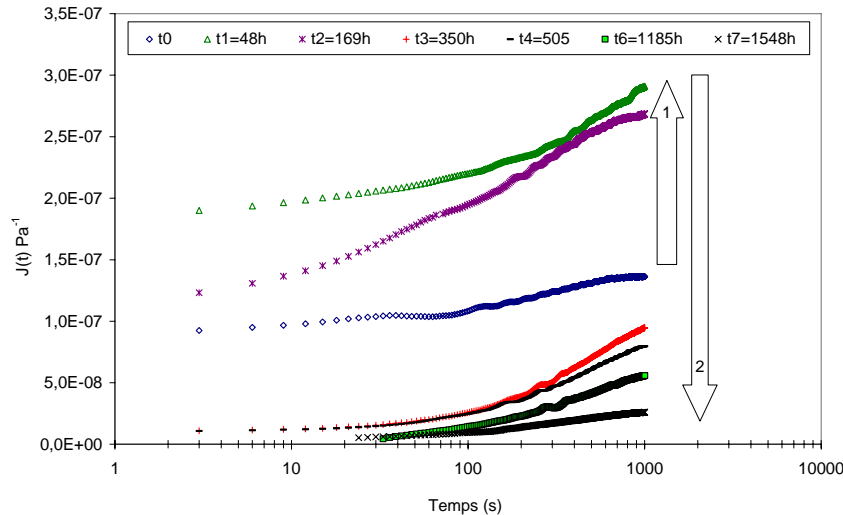


Figure 129. Complaisance en fluage expérimentale du M50% en fonction du temps de vieillissement à 160°C.

La Figure 129 représente les courbes de la complaisance expérimentale pour six temps de vieillissement. Il est opportun de rappeler ici l'évolution de l'état physique des échantillons pendant le vieillissement à 160°C : la T_{α} augmente considérablement avec le temps de vieillissement. Effectivement, d'après la Figure 89 du Chapitre IV, l'adhésif M50% est dans un état caoutchoutique pour des temps de vieillissement allant jusqu'à 169h pour passer à l'état vitreux pour des temps supérieurs. Les valeurs de la complaisance ne sont donc comparables qu'entre les temps t_0 à t_2 d'un côté et t_3 à t_7 de l'autre.

L'examen des temps de vieillissement allant de t_0 à t_2 montre que le réseau passe par deux phases d'évolution. Tout d'abord, la complaisance augmente au bout de 48h de vieillissement, puis diminue jusqu'à la fin du vieillissement.

Sachant que la complaisance est égale à l'inverse du module élastique, on en déduit que le module élastique en traction de l'adhésif diminue entre t_0 et $t_1=48h$ dans les premiers stades du vieillissement puis augmente.

Rappelons que cette baisse de module élastique est associée à un processus de dégradation par thermolyse des chaînes de faible masses moléculaires. La phase de remontée de E' est reliée à une densification du réseau par sur-réticulation ou exsudation de chaînes dégradées par le vieillissement mais surtout par départ des particules issues de la séparation de phase. Cette augmentation du module traduit une rigidité croissante de l'adhésif, ce qui explique le décalage des courbes vers des temps de fluage augmentant avec le temps de vieillissement.

Pour les temps de vieillissement supérieurs (t_3 à t_7) nous retrouvons les mêmes tendances de variation que pour l'adhésif M0%, à savoir une augmentation de la viscosité et une diminution de la vitesse de fluage secondaire induisant une rigidification et une fragilisation du réseau. Les contraintes à la rupture par traction sont d'ailleurs très faibles.

L'utilisation de la fonction exponentielle étirée n'a pas permis de représenter correctement la variation de la complaisance du réseau M50% pour tous les temps de vieillissement. La superposition temps/temps de vieillissement ne peut donc pas être utilisée pour prédire le comportement de l'adhésif M50% aux longs temps de vieillissement.

4. CONCLUSION

Le réseau M0% subit deux étapes lors du vieillissement thermo-oxydatif isotherme. Une première étape de dépolymérisation du réseau, (étape qui n'a pas été mise en évidence par analyse thermomécanique) qui induit une plastification et une augmentation de la vitesse de fluage. Cette étape est suivie d'une seconde phase de rigidification, elle a pour origine les mécanismes de recombinaisons moléculaires qui conduisent à la formation de la TOL. Cette évolution de la structure se traduit par la diminution de la vitesse de fluage secondaire. La prédiction de la courbe de fluage pour un temps de vieillissement de 2880h à 160°C est satisfaisante. Par contre, pour des temps de vieillissement supérieurs, les propriétés de la TOL semblent supplanter ceux du réseau d'origine ; le comportement en fluage et l'évolution du module élastique en fonction de la température des échantillons vieillis à 2880 et 6238h ne montrent pas de différences notables. Cette stabilité est due à la structure de cette TOL qui, d'après la littérature, est composée d'espèces polyaromatiques thermostables.

Le réseau M50% présente une évolution de son comportement en fluage semblable à celle du réseau M0%. Effectivement, sa dégradation passe par deux étapes lors du vieillissement thermo-oxydatif isotherme. La première phase est une augmentation de la vitesse de fluage vraisemblablement induite par un mécanisme de dégradation rapide du type thermolyse. Cette phase est suivie d'une diminution de la vitesse de fluage et de la complaisance. Cette seconde phase est reliée à une densification du réseau par sur-réticulation ou exsudation de chaînes dégradées par le vieillissement mais surtout par évaporation des chaînes silicones issues de la séparation de phase. La prédiction du comportement en fluage de l'adhésif M50% n'a pas pu être réalisée.

L'étude prédictive du comportement en fluage s'est révélée satisfaisante pour le réseau M0% et inadaptée pour le réseau M50%. Il est donc à noter que la théorie de la STTV et la modélisation par l'exponentielle étirée donnent de bons résultats lorsque le réseau étudié est simple et homogène. La technique de la STTV a été bâtie pour la prédiction du comportement de polymères lors d'un vieillissement physique. Elle est utilisée dans notre travail pour évaluer le comportement en fluage d'adhésifs suite à un vieillissement thermique qui touche donc la structure chimique du réseau.

Les raisons qui font de la STTV est inadaptée pour le réseau M50% sont les mêmes qui ont rendu la prédiction de la perte de masse difficile pour ce même réseau dans le chapitre précédent. En réalité, plus un réseau contient de composants, de particules et de microdomaines et plus la probabilité d'existence de mécanismes de dégradation différents augmente. Il n'existe pas de méthode ou de technique de prédiction du comportement qui soit générale, néanmoins, la STTV et la méthode de la courbe maîtresse peuvent constituer une étape de pré-étude, après laquelle, des températures de vieillissement plus adaptées et des intervalles de mesures dans le temps mieux réparties, peuvent être sélectionnés pour une étude plus efficace.

5. LA MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS DU JMA SOUMIS AU FLUAGE

L'objectif de cette modélisation par éléments finis du fluage d'un JMA est double : dans un premier temps, le but est d'observer la distribution des contraintes au sein des trois joints du JMA modélisé avec les deux nuances d'adhésifs formulées M0% et M50%. Puis, dans un second temps, extrapoler son comportement lorsque la température de fluage varie lors du fonctionnement du module de puissance (cf. Contexte technologique).

Ces deux adhésifs ont été sélectionnés pour leur résistance à la contrainte lorsque la température varie. En effet, à -40°C , l'adhésif M50% montre une résistance à la contrainte de 16MPa alors que celle du M0% est de 14MPa. A 150°C , l'adhésif M50% voit sa contrainte à la rupture chutée à 5MPa, alors que celle du M0% monte à 24MPa. C'est ce comportement complémentaire qui est à la base du choix de ces adhésifs pour notre application au sein d'un JMA.

La modélisation numérique du JMA nécessite une modélisation numérique préalable des deux adhésifs M0% et M50% séparément en assemblage. La confrontation avec les essais de fluage expérimentaux réalisés en DMTA permettra d'évaluer ces simulations numériques. Puis, s'étant assuré que le fluage des deux adhésifs séparés en assemblage est correctement modélisé, les deux adhésifs seront intégrés au sein d'un JMA et le fluage de l'ensemble simulé. Là aussi, le fluage expérimental permettra de comparer les résultats obtenus. Dans une dernière partie, le comportement en fluage du JMA à haute température sera extrapolé à basse température.

5.1. Modélisation numérique

La modélisation par les éléments finis consiste à discrétiser la structure en éléments de forme géométrique simple. La résolution est faite sur chacun de ces éléments, puis une sommation sur l'ensemble des éléments est réalisée par le biais d'un artifice de calcul propre à la théorie des éléments finis, d'où son intérêt quand la géométrie est très complexe.

La problématique en calcul des structures se compose de trois ensembles de données. Le premier ensemble représente les **données propres aux matériaux** constituant la structure étudiée. Le second ensemble décrit ce que l'on appelle **le chargement** auquel est soumise cette structure et le troisième représente les **conditions aux limites**.

Le cœur d'un calcul par éléments finis peut se résumer à la résolution du système matriciel linéaire (51)

$$F = Kq \quad (51)$$

Avec **F** le vecteur des charges appliquées sur la structure, **K** la matrice de raideur de la structure discrétisée, **q** le vecteur des degrés de liberté indépendants de la structure. Le programme calcule la matrice de raideur de chaque élément, dans un système d'axes conventionnels. Ensuite, vient l'assemblage. Cette opération consiste à construire la matrice de raideur globale de la structure à partir des matrices élémentaires. Cette opération matricielle est basée sur la *méthode des déplacements* ou la *méthode des matrices de raideur*. C'est une méthode matricielle indépendante de la notion d'éléments finis, qui permet de raccorder plusieurs éléments sur un même nœud par égalité des déplacements en ce nœud.

Pour calculer le déplacement des nœuds de la structure, le programme effectue l'opération d'inversion de la matrice de raideur globale pour obtenir la relation (52).

$$FK^{-1} = q \quad (52)$$

La détermination des contraintes se fait par la théorie cinématique qui repose sur la considération des degrés de liberté. Elle fournit donc une connaissance explicite du champ de déplacement continu de la structure mais une connaissance implicite du champ de contrainte. En fait, l'état de contrainte d'un élément est approché par le comportement discret de ses nœuds. Le calcul des contraintes n'est donc pas effectué, contrairement à ce que l'on pourrait penser, en passant par le calcul des déformations des éléments. En effet, la contrainte est reliée aux déplacements discrets des nœuds par la relation (12)

$$\sigma = H\varepsilon = HBq = Tq \quad (53)$$

Avec H, la matrice de Hooke, B, la matrice des déformations et T, la matrice des contraintes qui permet de calculer les contraintes directement à partir des déplacements aux nœuds.

Ce qui a été énoncé ci-avant concerne un calcul statique et linéaire classique. Notre problématique est autrement plus complexe puisqu'elle concerne la modélisation du JMA sous une sollicitation de fluage à 160°C. A cette température, les adhésifs ont un comportement non linéaire et de plus leur réponse à la sollicitation en fluage donne une réponse transitoire.

5.2. Modélisation du fluage du JMA dans la phase préprocesseur

Le logiciel de calcul utilisé dans cette étude est ANSYS.7.0. Le programme de calcul est écrit en APDL (Ansys Parametric Design Language). C'est un programme paramétré qui permet d'effectuer des modifications rapides des grandeurs qui nous intéressent lors de l'étude ainsi la résolution du problème peut être affinée et par suite améliorée.

La géométrie des deux assemblages est construite en se rapprochant le plus possible du fluage réalisé sur le rhéomètre DMTA. Ainsi, les résultats expérimentaux et numériques peuvent être confrontés.

Dans cette phase pré-processeur, il est nécessaire de sélectionner le type d'élément qui sera utilisé dans la construction de la structure, de définir la géométrie qui, dans notre cas sera paramétré, et enfin de réaliser le maillage.

5.2.1. Choix des éléments

Ce choix dépend de type de l'étude à mener (mécanique, thermique, électrique, électromagnétique), de la nature des matériaux mis en jeu et des résultats attendus (contraintes, déplacements, déformée, ...).

Dans notre cas, la géométrie de l'assemblage est simple ; elle est de forme parallélépipédique. De plus, nous nous trouvons dans le cas d'un problème à contraintes planes. Une modélisation d'une tranche dans le sens de la longueur du recouvrement du joint suffit pour décrire son comportement en fluage. Ainsi, notre choix s'est porté sur un élément 2D pour modéliser le comportement de la structure. Mais comme il en existe plusieurs dans la base de données d'Ansys, le choix a été fait en fonction du comportement mécanique du matériau à étudier et en fonction du temps de calcul. Ce dernier est lié au nombre de nœuds d'intégration de l'élément en question (les nœuds d'intégration sont les points où les sollicitations appliquées à la structure sont calculées). En effet, il existe deux familles d'éléments plans, la famille de Sirendip et la famille de Lagrange. Pour ces deux familles, les éléments peuvent être du premier, du second ou du troisième ordre (Figure 130).

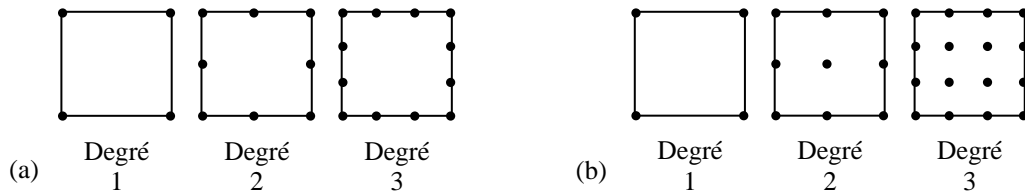


Figure 130. Position des nœuds pour les éléments de Serendip (a) et les éléments de Lagrange (b).

Les éléments de ces deux familles diffèrent par le nombre de nœuds d'intégration et par la position de ces nœuds. Un élément qui contient plus de nœuds d'intégration, va donner des résultats plus précis au détriment d'un temps de calcul plus long.

Notre choix s'est porté sur le PLANE182. C'est un élément du premier ordre qui peut être utilisé pour modéliser aussi bien le comportement élastique que viscoélastique des matériaux et ceci en fonction des paramètres d'entrée du calcul.

Dans notre modélisation, nous avons été confrontés à des problèmes de *facétisation* des courbures due à un manque de nœud de calcul lorsque la déformation est importante. Cette *facétisation* fausse la déformée de la structure par un phénomène de raidissement qui implique une sous-estimation de la déformée. Un maillage plus fin dans les zones à fort gradient de déformation a permis d'atténuer ce phénomène. La Figure 131 montre un exemple de facétisation de la déformée d'une poutre soumise au flambement ; la poutre (a) sous-estime la déformée réelle (b).

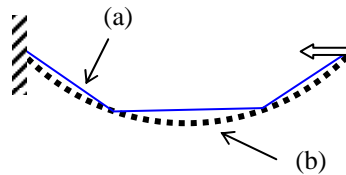


Figure 131. Exemple de facétisation de la déformée.

5.2.2. Maillage de la structure

L'étape de maillage est capitale car elle conditionne la convergence et la précision des résultats. La notion de maillage est à relier à celle du choix des éléments. Effectivement, les résultats les plus précis seront obtenus pour un maillage fin et des éléments d'un ordre important au détriment, cependant, du temps de calcul. Il faut donc trouver un compromis en tenant compte des ressources informatiques disponibles.

Il existe deux techniques de maillage, le maillage réglé ou le maillage libre. Le maillage réglé est contraignant car il nécessite le découpage de la structure en blocs de forme simple et d'imposer un nombre de nœuds adéquats sur chaque arête. En contrepartie, la qualité du maillage est maîtrisée dans les zones à fort gradient de déformation par exemple. La Figure 132 (a) montre un exemple de maillage réglé.

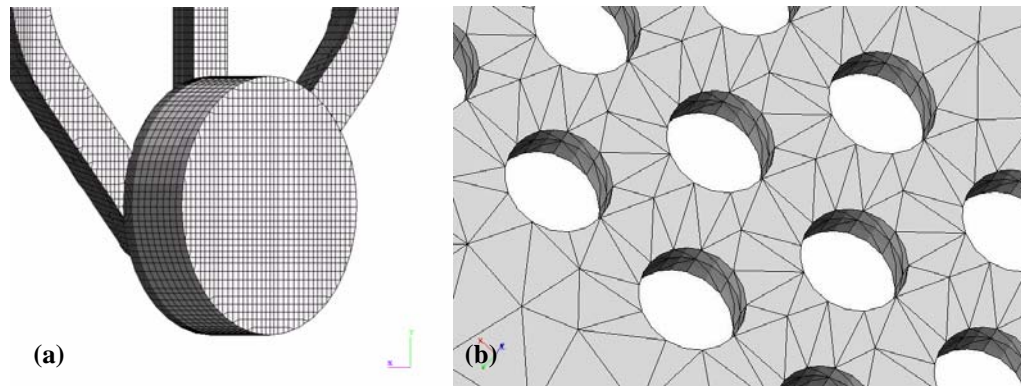


Figure 132. (a) maillage réglé (b) maillage libre.

Par contre, le maillage libre génère des tétraèdres qui permettent de remplir n'importe quel volume sans aucun effort de découpage (Figure 132 (b)). Le gain de temps est évident dans la phase de maillage si la structure est complexe, cependant, le raffinement de ce maillage se fait selon la géométrie et pas nécessairement aux points de la structure qui suscitent l'intérêt de l'utilisateur.

Dans notre cas, nous avons choisi le maillage réglé car notre géométrie est assez simple. Un maillage fin est réalisé autour des joints d'adhésifs puisque c'est à ce niveau que les contraintes seront le plus étudiées et un maillage plus grossier sur les substrats rigides pour réduire la taille du système matriciel à résoudre.

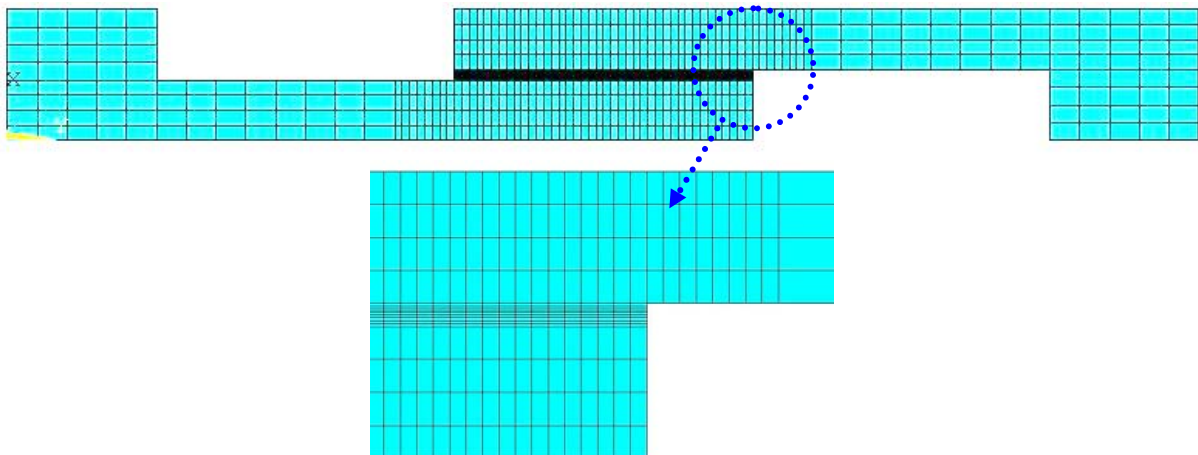


Figure 133. Maillage de l'assemblage à simple recouvrement.

La Figure 133 montre le maillage de l'assemblage ainsi que le raffinement de ce dernier dans le joint adhésif. Le maillage d'un JMA est similaire à celui montré en Figure 133.

5.2.3. Type de résolution

L'équation générale qui régit le mouvement d'une structure amortie soumise à une excitation extérieure g , met en jeu la matrice de masse M , celle d'amortissement C ainsi que la matrice de raideur K . Ces matrices sont respectivement reliées à l'accélération, à la vitesse et au déplacement par l'équation :

$$M\ddot{q} + C\dot{q} + Kq = g \quad (54)$$

Notre système relève de la dynamique ; Il existe deux méthodes fondamentales de résolution des problèmes dynamiques : la méthode par résolution directe et celle par

superposition modale. Le choix entre ces deux stratégies dépend de la nature du problème et du contenu fréquentiel de l'excitation.

La superposition modale présente l'avantage de remplacer le système initial par un système de plus petite taille en réalisant une troncature de la base modale, c'est-à-dire réduire le problème aux modes de vibrations propres qui mettent en jeu les masses effectives les plus importantes. Pour illustrer ce propos, modélisons une structure en raideurs et masses sous sollicitation dynamique (Figure 134).

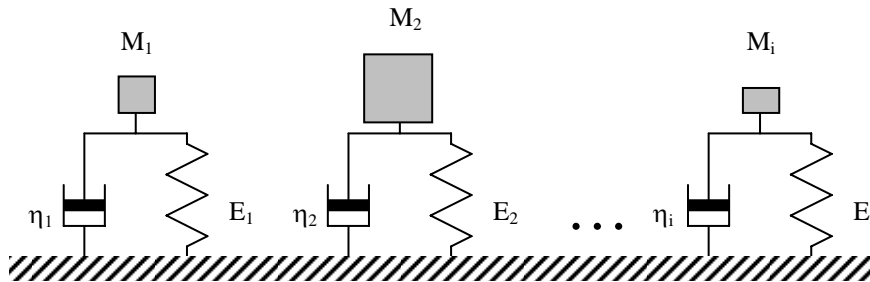


Figure 134. Représentation par modèles simples d'une structure en modes découplés.

La sollicitation dynamique, pour une fréquence donnée et un mode de vibration donné, excite un couple η_i , E_i et une masse M_i . La troncature modale prend en compte les masses excitées, donc effectives, les plus grandes. Ainsi le problème se réduit à quelques modes propres au lieu de traiter l'ensemble de la structure. Cette méthode de résolution convient aux structures linéaires où seuls les quelques premiers modes interviennent dans le comportement dynamique de la structure.

La méthode par résolution directe est utilisée pour les problèmes non-linéaires ou si le contenu fréquentiel de l'excitation est susceptible d'exciter un grand nombre de modes de la structure, ce qui est le cas dans les problèmes de fluage. L'analyse directe d'une structure en régime transitoire implique l'intégration pas à pas des équations du mouvement. Cette technique est coûteuse car c'est le système complet de degrés de liberté qui est traité mais les résultats obtenus sont plus en accord avec la réalité. Nous traiterons donc notre problème par cette méthode pour éviter les erreurs dues aux masses et aux flexibilités résiduelles (par opposition aux masses et flexibilité effectives) [Imbert 1995].

5.2.4. Loi de comportement

Pour une simulation de type linéaire à une température donnée, les propriétés mécaniques des matériaux à cette température (module d'élasticité, coefficient de poisson) suffisent. Plus le comportement des matériaux et le chargement sont complexes et plus il faut fournir d'informations spécifiques pour affiner la formalisation du problème.

Nous avons choisi de présenter les deux aspects les plus importants et qui conditionnent les résultats de la simulation, à savoir, l'implémentation du comportement des adhésifs ainsi que la prise en compte du phénomène d'amortissement dans la loi qui régit le mouvement de la structure.

a. Implémentation du comportement viscoélastique

Comme nous l'avons rappelé au paragraphe 2.3, les polymères sont généralement des matériaux viscoélastiques et leur réponse à une sollicitation est très complexe. Pour modéliser leur comportement face à une sollicitation, des modèles généralisés sont utilisés. Il est opportun de rappeler ici que le comportement d'un polymère, viscoélastique par exemple, est une donnée intrinsèque qui est indépendante de la sollicitation. Nous voulons modéliser le comportement en fluage des assemblages à simple recouvrement, pourtant, nous modéliserons

le comportement de chaque adhésif du joint mixte par un modèle de Maxwell généralisé sous une sollicitation de relaxation (§2.3.2). Lors d'un essai de relaxation on applique une déformation ε à un échantillon et on mesure la variation de la contrainte $\sigma(t)$ nécessaire au maintien de cette déformation constante en fonction du temps. Cette contrainte décroît au cours du temps et on peut calculer la valeur du module de relaxation $G(t)$ par la relation (55).

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} \quad (55)$$

Le modèle de Maxwell permet de représenter le comportement en relaxation d'un polymère. La réponse d'un tel modèle sera donc une somme d'exponentielles caractérisées chacune par un temps de relaxation τ_i propre.

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} = \sum_{i=1}^M G_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (56)$$

où $\tau_i = \frac{\eta_i}{G_i}$

Ainsi, les propriétés d'un matériau viscoélastique peuvent être exprimées sous la forme d'une somme appelé *la série de Prony* :

$$G(t) = G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (57)$$

Où i est le nombre d'éléments de Maxwell qui vont modéliser le comportement de l'adhésif, τ_i et G_i sont respectivement le temps de relaxation et le module de relaxation du i ème élément et G_∞ le module de relaxation minimum atteint par le polymère lors de la relaxation. Le modèle nécessite donc la connaissance du nombre d'élément de Maxwell ainsi que les G_i et les τ_i correspondants [Imaoka 2006].

Pour ce faire, un essai de relaxation sur le rhéomètre ARES sur des échantillons massiques d'adhésifs est réalisé à la température à laquelle la modélisation numérique doit se faire, c'est-à-dire à 160°C. A partir des courbes de relaxation, il est possible d'identifier le nombre d'éléments de Maxwell à utiliser, ainsi que les couple G_i et τ_i de la courbe discrétisée. Cette identification se fait en suivant plusieurs étapes : premièrement, il faut déterminer le nombre d'éléments de Maxwell nécessaire pour décrire notre courbe de relaxation, cela se fait en calculant $\log(t_\infty)$ qui représente le temps nécessaire pour atteindre G_∞ (voir Figure 135).

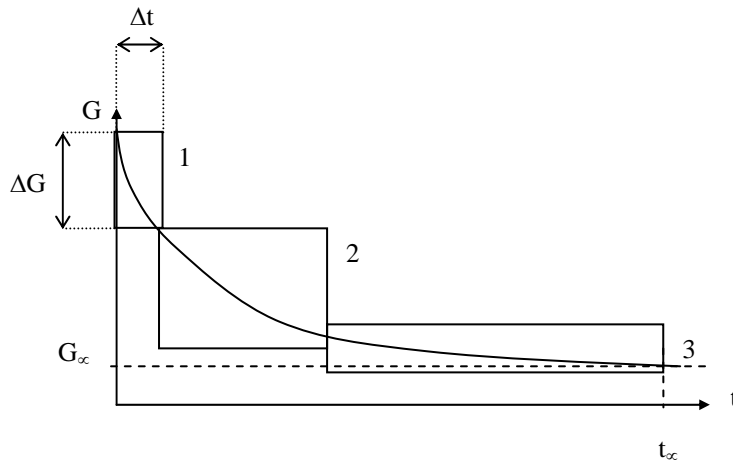


Figure 135. Courbe de relaxation.

Ensuite, il faut repérer les zones où le rapport $(\Delta G/\Delta t)$ est le plus grand. Usuellement les premiers instants de la relaxation montrent une très forte décroissance du module de relaxation, la première zone est donc limitée à un Δt court (zone 1 Figure 135), le modèle de Maxwell qui la représente sera borné dans un intervalle de temps petit. Sachant que la relaxation des contraintes est de plus en plus lente avec le temps d'essai, on recommence cette méthode de découpage jusqu'à atteindre le nombre de couple (G_i, τ_i) calculé.

Dans ces différentes zones 1, 2 et 3 de la courbe de relaxation, l'identification des couples (G_i, τ_i) se fait en utilisant un solveur quelconque, Excel par exemple. La condition utilisée est que la somme des écarts au moindre carré doit être minimale entre la courbe expérimentale et une fonction $G_i \cdot \exp(-t/\tau_i)$ où G_i et τ_i sont choisis de manière arbitraire au départ. Le solveur modifie alors le couple G_i, τ_i jusqu'à atteindre l'écart minimal.

Une fois la courbe de relaxation discrétisée en une somme d'exponentielles de la forme $G_i \cdot \exp(-t/\tau_i)$, on peut alors écrire la série de Prony selon (57) et l'implémenter dans le logiciel de calcul par éléments finis selon la syntaxe propre à chaque logiciel. Le Tableau 21 contient les valeurs des couples G_i, τ_i décrivant le comportement viscoélastique des adhésifs M0% et M50%.

G_i, τ_i	G_1	τ_1	G_2	τ_2	G_3	τ_3
M0%	$2,53 \cdot 10^8$	50,67	$9,9 \cdot 10^7$	500	$4,41 \cdot 10^7$	3570
M50%	$7,72 \cdot 10^6$	35	$7,44 \cdot 10^6$	4500	$7,18 \cdot 10^6$	23785

Tableau 21. Valeurs des couples G_i, τ_i utilisée pour écrire la série de Prony des adhésifs M0% et M50%.

L'implémentation de ce comportement viscoélastique nous renvoie au problème des fréquences propres de cette structure. La question de l'amortissement après chaque incrément de déformation se pose ici d'autant plus que le matériau étudié est viscoélastique.

b. Amortissement structural

Les mécanismes dissipatifs existent dans toutes les structures mécaniques mais leur répartition est en général mal connue. Il est difficile, en effet de connaître la participation de chacun de ces mécanismes qui sont de trois types :

- ⇒ *L'amortissement de Coulomb* qui représente l'énergie dissipée par frottement sec entre deux surfaces.
- ⇒ *L'amortissement structural ou hystérétique* qui correspond à une dissipation d'énergie par divers mécanismes de frottement interne dans les matériaux.

⇒ *L'amortissement visqueux* qui traduit une dissipation d'énergie par écoulement laminaire d'un fluide dans un amortisseur. Dans ce cas la force dissipée est proportionnelle à la vitesse.

Le plus souvent, dans un problème dynamique, l'amortissement général est considéré visqueux [Craveur 1997]. Si l'on considère la modélisation d'une structure en Figure 134, on note que les M_i sont décrits par la matrice des masses, les E_i par la matrice des raideurs et les η_i par la matrice d'amortissement qui est inconnue. Afin de discrétiser correctement la structure, on utilise une hypothèse sur la forme de cette matrice d'amortissement. Les deux hypothèses les plus utilisées sont l'hypothèse de Rayleigh et l'hypothèse de Basile. La première suppose que la matrice d'amortissement est une combinaison linéaire des matrices de masse et de raideur. Cet amortissement est dit *visqueux proportionnel et découplé* car il n'y a pas de couplage entre l'entité constituée de E_1, M_1, h_1 avec celle constituée de E_2, M_2, h_2 (Figure 134). La seconde hypothèse suppose que la matrice d'amortissement est diagonale, ce qui simplifie la résolution des équations qui lient les modes de vibration entre eux. Sur Ansys 7, il est plus pratique d'utiliser l'hypothèse de Rayleigh.

La condition d'amortissement proportionnel introduite par Rayleigh considère que la matrice d'amortissement est proportionnelle aux matrices de masse $[M]$ et de raideur $[K]$, ce qui se traduit par l'expression (58). [Chowdhury 2003]

$$[C] = \alpha[M] + \delta[K] \quad (58)$$

α et δ sont les coefficients de proportionnalité. Le facteur d'amortissement du i ème mode, noté ε_i , se définit en fonction de l'amortissement modale C_i et de la i ème pulsation ω_i qui met en jeu la masse m_i , par la relation (59). Les inconnues sont ε_i et C_i [Imbert 1995].

$$\varepsilon_i = \frac{C_i}{2m_i\omega_i} \quad (59)$$

On peut écrire en remplaçant C_i par $\alpha M_i + \delta K_i$ et K_i par $\omega_i^2 M_i$

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} \left(\delta \omega_i + \frac{\alpha}{\omega_i} \right) \quad (60)$$

Pour déterminer les coefficients de proportionnalité α et δ , on choisit deux modes propres qui mettent en jeu les deux masses effectives les plus importantes et on résout le système d'équation (61).

$$\begin{aligned} 2\varepsilon_1 &= \delta\omega_1 + \frac{\alpha}{\omega_1} \\ 2\varepsilon_2 &= \delta\omega_2 + \frac{\alpha}{\omega_2} \end{aligned} \quad (61)$$

Dans ce système, les inconnues sont α , δ et $\varepsilon_1, \varepsilon_2$. Les ε sont mesurés expérimentalement sur une table vibrante pour les structures de taille moyenne (entre

quelques centimètres à 2 mètres d'envergure). Pour les grandes structures, par exemples les cheminées de centrale nucléaire ou les plateformes pétrolière, ces valeurs sont prises sur des abaques. Par contre, pour les très petites structures comme un assemblage collé ($10 \times 30 \times 4,3 \text{ mm}^3$), les fréquences des premiers modes propres sont élevées ($>2000\text{Hz}$) et la mesure des ε est difficile.

Dans certains cas spécifiques, il est possible de ne considérer qu'un seul des deux coefficients de proportionnalité de Rayleigh. Le premier cas concerne des structures de masse importantes, et donc de raideur faible, pour lesquelles le coefficient de proportionnalité α de la matrice de masse a une grande influence sur la matrice d'amortissement [C]. Dans ce cas on peut supposer que δ n'a que peu d'influence et le considérer comme nul. Le second cas concerne de petites structures possédant une grande raideur et une faible masse, c'est donc δ qui influencera le plus la matrice d'amortissement [C]. On peut estimer que α n'a que peu d'influence et le considérer nul. C'est de dernier cas qui correspond à notre assemblage en simple recouvrement.

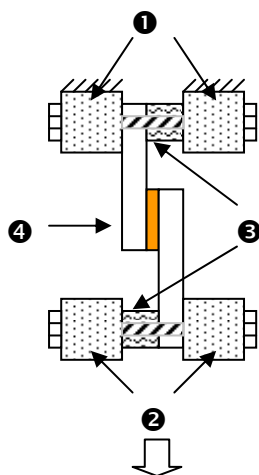
Ne pouvant pas mesurer le facteur d'amortissement ε , la détermination de la valeur du paramètre δ sera effectuée en se basant sur les courbes expérimentales obtenues lors de l'étude du fluage des assemblages sur le rhéomètre. La valeur de δ varie naturellement avec les caractéristiques des adhésifs et la température.

5.3. Modélisation du fluage d'un JMA dans la phase solveur

Cette partie est consacrée à l'intégration des conditions aux limites de la structure dans le logiciel de calcul ainsi que le chargement auquel elle est soumise. Le but est de reproduire le plus fidèlement possible l'essai de fluage sur les assemblages à simple recouvrement.

5.3.1. Les conditions aux limites

La Figure 136 montre le dispositif de fluage d'une éprouvette à simple recouvrement dans le rhéomètre DMTA.



Eléments	Fonctions
①	Mors fixes
②	Mors mobiles
③	Calles de centrage de l'effort de traction
④	L'assemblage en simple recouvrement qui subit le fluage

Figure 136. Dispositif de fluage sur assemblage à simple recouvrement sur rhéomètre.

Les dimensions des substrats seuls sont $2 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$, l'épaisseur du joint est $0,3 \pm 0,05 \text{ mm}$. Ces essais sont réalisés sur un rhéomètre, nous avons donc eu recours à la réduction des dimensions ce qui fait de ce test, un test non normalisé. Cependant l'objectif n'est pas de mesurer la contrainte à la rupture, de plus donc les déplacements enregistrés restent faibles ce qui amoindrie l'influence des dimensions de l'assemblage.

Les assemblages sont réalisés à partir de substrats en aluminium 5086 anodisés dans un bain électrolytique d'acide phosphorique. Le traitement électrochimique d'anodisation permet de créer une couche d'oxydation qui améliore l'adhésion. Au-delà de l'accrochage mécanique favorisé par la porosité de cette couche, sa polarité basique permet la formation de liaisons chimiques avec la plupart des polymères. Ce type d'anodisation est typiquement utilisé pour le collage.

L'éprouvette est bloquée dans sa partie supérieure par le biais des mors fixes. Elle est mobile sur la partie inférieure tout en restant alignée à l'effort de traction. Pour ces essais, des cales usinées et adaptées au système de serrage du rhéomètre permettront de centrer l'éprouvette et de la maintenir dans l'axe de sollicitation pour éviter tout glissement et torsion. La Figure 136 montre la disposition de ces calles.

Pour tenir compte de ces conditions aux limites lors de la modélisation par les éléments finis, nous avons annulé toute translation et toute rotation des nœuds situés en (a) et en (b) (mors fixes). Par contre, les nœuds situés en (c) peuvent translater suivant l'axe y .

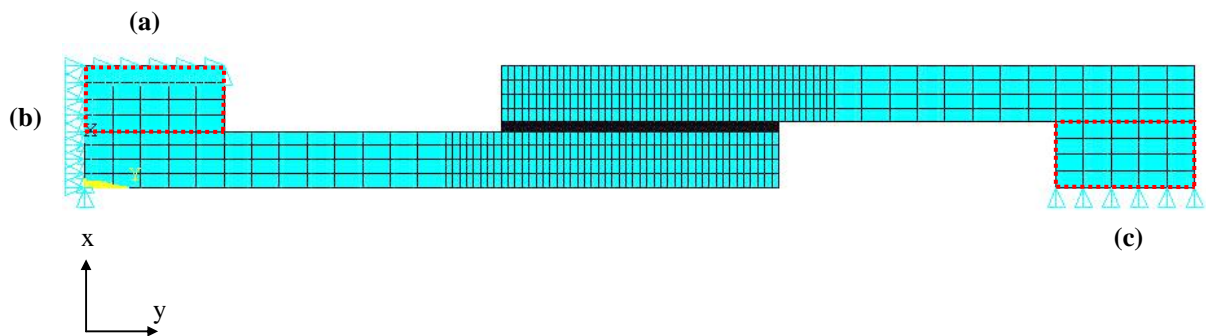


Figure 137. Représentation des plans définissant les conditions aux limites.

Les plans délimités par des pointillés sur la Figure 137, représentent les cales de centrage qui permettent d'appliquer l'effort de traction dans l'axe du joint d'adhésif.

5.3.2. La loi de chargement

La contrainte constante appliquée est représentée par une force répartie sur les surfaces du substrat mobile et de la cale de centrage comme le montre la Figure 138.



Figure 138. Chargement mécanique appliqué sur l'assemblage à simple recouvrement.

Lors de l'essai de fluage sur le rhéomètre, une force F constante est appliquée à l'extrémité inférieure de l'assemblage. Au début de l'essai, le rhéomètre ne peut pas appliquer cette sollicitation sous la forme d'un échelon. En réalité, il applique la force avec une vitesse donnée ; la courbe de fluage expérimentale ne commence donc pas à zéro mais après 3 secondes (Figure 139)

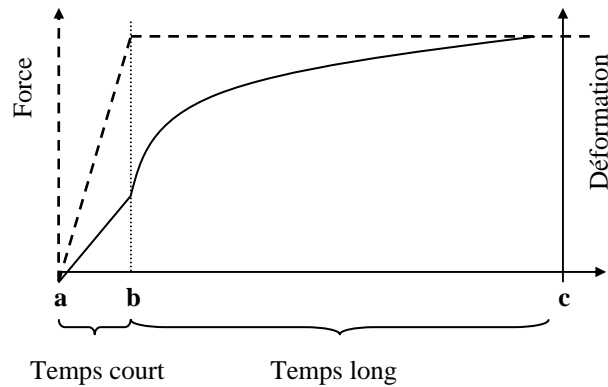


Figure 139. Schéma des courbes de chargement et de fluage.

Dans la même situation, lors de la simulation numérique, le calcul de la structure entre l'instant (a) et (b) est un calcul lourd car une déformation importante est appliquée à la structure dans un temps court. Il est usuel de séparer cette phase de chargement de la phase de calcul proprement dite. Les résultats de la phase de chargement n'ont pas beaucoup d'intérêt, c'est donc du temps de calcul perdu car le résultat qui nous intéresse concerne l'évolution de la déformation sous une contrainte constante, c'est-à-dire ce qui se passe aux temps longs.

Pour supprimer la phase de calcul transitoire, nous utilisons une fonction du logiciel Ansys qui permet de fixer les conditions initiales du problème. Ces conditions initiales ne sont prises en compte que lors du premier pas de calcul. Ainsi, connaissant la déformation initiale ε_0 par la courbe de fluage expérimentale, nous avons appliqué une déformation initiale égale à ε_0 et une force constante de valeur F.

Le pas de calcul (ou pas de temps) Δt constitue une notion importante dans la modélisation dynamique. Il représente le temps entre deux calculs de la structure. Plus le système et le chargement sont complexes, plus il faut discrétiser la durée de la simulation en petits intervalles. En pratique, le pas de calcul dépend de la convergence lors de la résolution vers une solution. Pour notre simulation, nous avons procédé par diminution progressive du pas de calcul en partant d'un grand pas de temps. Dès que le calcul n'indique plus de distorsion des éléments et que le critère de convergence est respecté, on considère que ce pas de temps est suffisant. Pour une simulation qui dure 2000s nous avons pris 2000 pas de calcul ce qui fait 1s d'écart entre l'évaluation de la structure à l'instant t et t+ Δt .

5.4. Confrontation des résultats de la modélisation numérique aux essais expérimentaux en fluage

Cette pré-étude a pour but de vérifier si la modélisation numérique réalisée pour les adhésifs est valide et de déterminer le coefficient de proportionnalité δ . Ce travail sera effectué pour trois assemblages à simple recouvrement. Les deux premiers sont constitués d'un seul joint d'adhésif, M0% et M50%. Le troisième assemblage met en commun les deux adhésifs cités précédemment afin de réaliser la JMA.

Les trois modélisations par éléments finis sont réalisées à une température de 160°C qui est la température du fluage expérimentale. Afin que les trois assemblages aient la même déformation initiale ε_0 , puisque le but est d'étudier le JMA (Figure 45), la contrainte à appliquer sera donc différente. Le Tableau 22 regroupe toutes les données relatives à l'essai sur le rhéomètre.

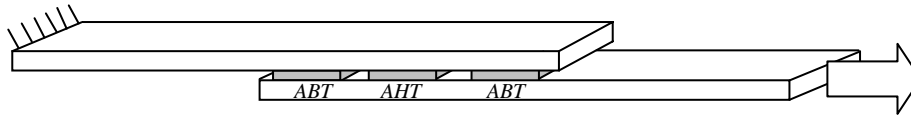


Figure 140. Schéma du JMA en joint en simple recouvrement.

Adhésifs	Contrainte (Pa)	Déformation initiale (%)	Surface totale encollée (mm ²)	Epaisseur du joint (mm)	Température d'essai (°C)
M0%	$2 \cdot 10^5$	$0,045 \pm 0,005$	60 ± 5	$0,3 \pm 0,05$	160 ± 2
M50%	$2 \cdot 10^4$	$0,052 \pm 0,005$	60 ± 5	$0,3 \pm 0,06$	160 ± 2
JMA	$2,4 \cdot 10^5$	$0,053 \pm 0,005$	60 ± 5	$0,3 \pm 0,05$	160 ± 2

Tableau 22. Conditions expérimentales de fluage en assemblage.

Le coefficient δ est réglé pour les trois simulations afin que les courbes obtenues coïncident au mieux avec les courbes de fluage expérimentales. La Tableau 23 montre les valeurs des déformations expérimentales et modélisés après 2000s de fluage primaire.

	M0%	M50%	JMA
Déformations expérimentales (%)	$0,119 \pm 0,006$	$0,185 \pm 0,01$	$0,1315 \pm 0,006$
Déformations simulées (%)	0,113	0,175	0,144
δ	400	600	550

Tableau 23. Déformation expérimentales, simulées et valeur des δ pour le M0%, M50% et le JMA en assemblage en simple recouvrement.

La Figure 141 montre que les courbes obtenues lors des simulations sont globalement concordantes avec celles obtenues lors des essais expérimentaux.

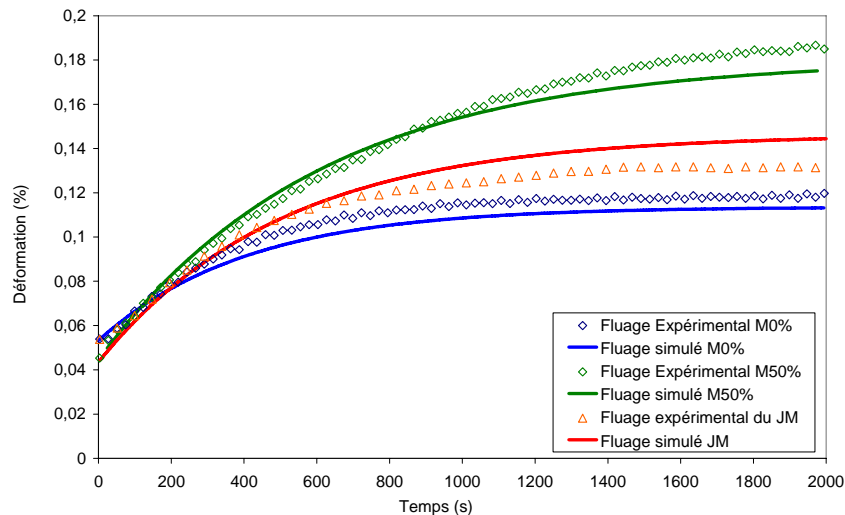


Figure 141. Courbes de fluage expérimentales et simulées par éléments finis pour les assemblages à simple recouvrement avec le M0%, M50% et le JMA.

Pour l'assemblage à simple recouvrement réalisé avec l'adhésif M0%, les deux courbes sont proches et les déformations en fin de fluage ont des valeurs voisines. Par contre, pour les assemblages qui mettent en jeu l'adhésif M50% et le JMA, un écart entre les déformations expérimentales et simulées est à noter, particulièrement en fin de fluage.

Cet écart, qui n'excède pas 10%, peut provenir des dispersions dans les dimensions des éprouvettes réalisées pour les essais sur le rhéomètre. En effet, la surface encollée non normalisée, est délimitée par du papier fluoré autocollant, une erreur de précision sur les

dimensions de cette surface peut donc tout à fait exister. De plus, l'épaisseur du joint d'adhésif peut varier entre deux assemblages testés pour un même adhésif. Ajouter à cela la présence ou non de bourrelets de débordement qui réduisent les concentrations de contraintes au niveau des bords de la surface encollée et contribuent ainsi à la modification des contraintes théoriques [Bretton 2005]. Tous ces paramètres n'existent pas lors de la modélisation par éléments finis, pourtant des erreurs peuvent aussi venir de la modélisation elle-même. Par exemple, les coefficients de la série de Prony peuvent s'écarter de la réalité car, là aussi, il s'agit d'une **modélisation** du comportement viscoélastique du matériau. La même remarque est valable pour les coefficients de proportionnalité de Rayleigh α et δ .

Cette pré-étude montre que la modélisation par éléments finis choisie, représente très correctement la réalité expérimentale pour une température de 160°C, quand est-il à basse température ?

5.5. Extrapolation de la modélisation par éléments finis du JMA à basse température

Rappelons que l'utilisation d'un JMA a pour but de permettre à un assemblage collé de résister à la contrainte dans un grand intervalle de température. Ainsi, si la température est haute, c'est l'AHT qui transmet les contraintes entre les substrats et si la température est basse, alors c'est l'ABT qui transmet les contraintes. La modélisation par éléments finis du fluage du JMA à basse température a pour but d'évaluer la distribution des contraintes au sein des trois joints à basse température ainsi que la valeur de la déformation avant l'établissement du fluage secondaire. Une baisse de la température se traduit par une augmentation des propriétés des adhésifs. Afin de simplifier cette extrapolation, nous supposons que les propriétés de l'AHT, qui est dans un état vitreux à 160°C, restent constantes. Ce sont surtout les propriétés mécaniques de l'ABT qui vont changer.

La modélisation des répercussions de la baisse de température sur les propriétés de l'adhésif M50% reposent sur les hypothèses suivantes :

- ⇒ Le comportement du M0% change peu comparativement au comportement du M50% lorsque la température diminue.
- ⇒ Les propriétés du M50%, à basse température, sont intermédiaires entre celles du M0% et celles du M50% à haute température.
- ⇒ Pour une simulation donnée, une courbe de fluage est nécessaire pour le réglage du coefficient δ qui gouverne l'action de la matrice d'amortissement.

Les données d'entrée sont :

- ⇒ Les courbes de relaxation du M0% et du M50% à 160°C.
- ⇒ Les courbes de fluage en assemblages à simple recouvrement des adhésifs M0% et M50% à 160°C.

La principale contrainte est la nécessité d'avoir une courbe de fluage pour ajuster le coefficient de proportionnalité δ . Cette courbe de fluage représente le comportement de l'ABT à basse température afin d'appréhender son rôle mécanique, au sein du JMA, dans sa ZRO (zone de résistance optimale) qui se trouve à basse température. Nous allons donc avoir recours à des modélisations rhéologiques et des extrapolations afin d'obtenir les coefficients de la série de Prony qui décrivent la loi de comportement de l'adhésif.

5.5.1. Modélisation des courbes de fluage en assemblage à simple recouvrement des adhésifs M0% et M50% par un modèle de Burger

Connaissant les grandeurs extractibles d'une courbe de fluage et moyennant l'utilisation d'un solveur élémentaire, il est possible de déduire les valeurs des éléments analogiques modélisant le fluage selon le modèle de Burger (§2.3.3). Les Figure 142 et Figure 143 montrent les courbes de fluage expérimentales des M0% et M50% à 160°C ainsi que les courbes modélisées à travers les valeurs des éléments analogiques du modèle de Burger.

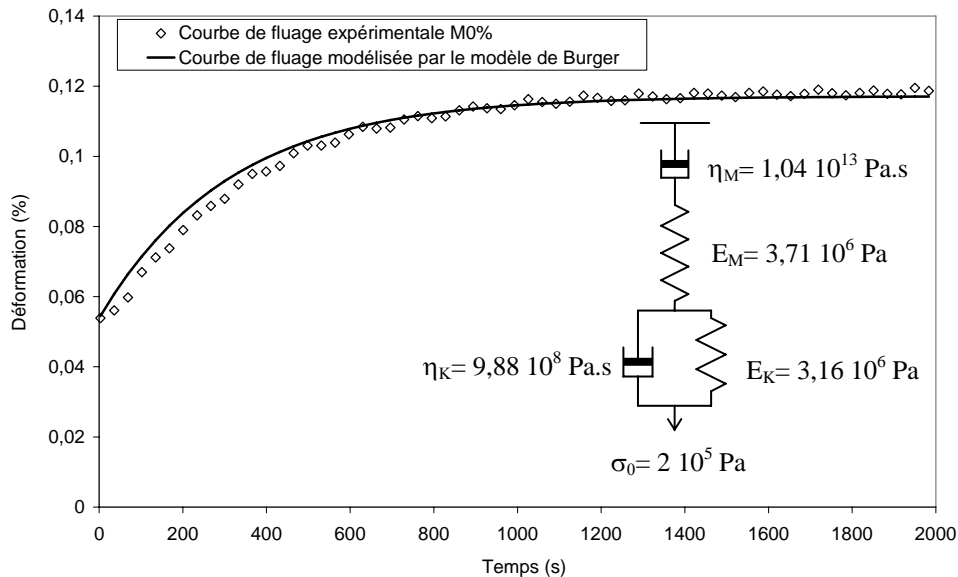


Figure 142. Modélisation de la courbe de fluage en assemblage à simple recouvrement du M0% par le modèle de Burger.

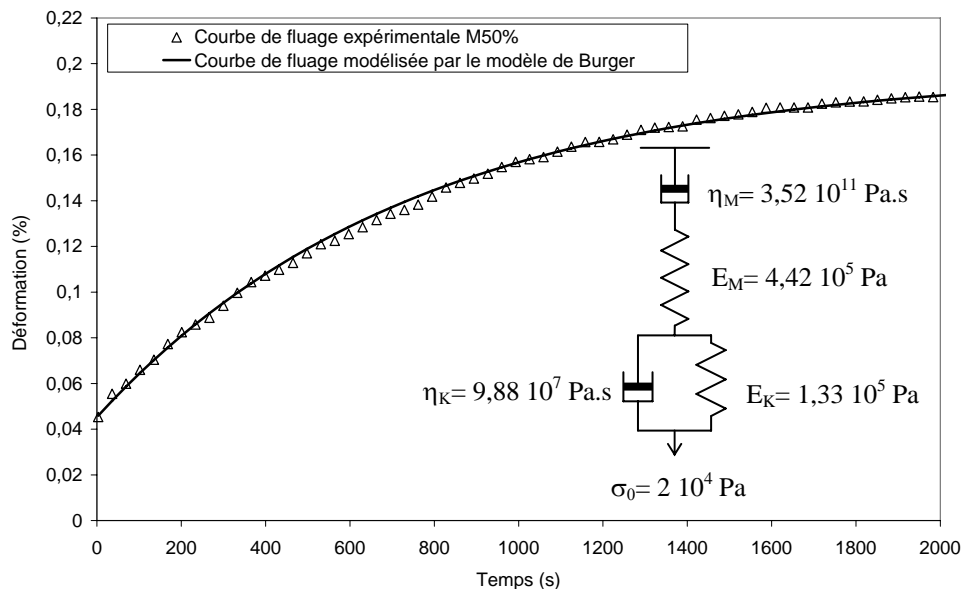


Figure 143. Modélisation de la courbe de fluage en assemblage à simple recouvrement du M50% par le modèle de Burger.

Si l'on compare ces deux courbes de fluage, on note que le fluage primaire est plus rapide dans le cas de l'adhésif M0% que pour l'adhésif M50%. A partir de 1000s, on peut estimer que

l'adhésif M0% entre dans la zone de fluage secondaire alors que la déformation de l'adhésif M50% continue à augmenter jusqu'à 2000s.

Rappelons que l'une de nos hypothèses de départ est que le comportement du M50% à basse température est un comportement intermédiaire entre celui du M0% et du M50% à haute température, sa courbe de fluage est alors contenue dans le domaine de $\epsilon_t=f(t)$ qui existe entre les deux courbes de fluage du M0% et du M50%.

5.5.2. Extrapolation du comportement en fluage du M50% à basse température

Possédant les deux courbes de fluage formalisées par le modèle de Burger, nous allons construire quatre courbes de fluage intermédiaires entre celles du M0% et du M50%. Pour cela, il faut partager l'écart entre les valeurs des composants du modèle de Burger du M0% et du M50% en cinq intervalles et noter les valeurs intermédiaires (Tableau 24). Ensuite, on trace les courbes de fluage correspondantes à ces comportements (Figure 144) et on sélectionne une courbe qui soit la plus proche d'un comportement rigide, c'est-à-dire la plus proche du comportement en fluage de l'adhésif M0%.

	M50%	Int 1	Int 2	Int 3	Int 4	M0%
σ_0	$2 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^4$	$9,2 \cdot 10^4$	$1,28 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
E_K	$1,33 \cdot 10^5$	$2,84 \cdot 10^5$	$7,39 \cdot 10^5$	$1,34 \cdot 10^6$	$1,95 \cdot 10^6$	$3,16 \cdot 10^6$
η_K	$9,88 \cdot 10^7$	$1,43 \cdot 10^8$	$2,77 \cdot 10^8$	$4,54 \cdot 10^8$	$6,32 \cdot 10^8$	$9,88 \cdot 10^8$
E_M	$4,42 \cdot 10^5$	$6,05 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^6$	$1,75 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$	$3,71 \cdot 10^6$
η_M	$3,52 \cdot 10^{11}$	$8,53 \cdot 10^{11}$	$2,36 \cdot 10^{12}$	$4,36 \cdot 10^{12}$	$6,37 \cdot 10^{12}$	$1,04 \cdot 10^{13}$

Tableau 24. Valeurs des éléments analogiques du modèle de Burger intermédiaires entre les adhésifs M0% et M50%.

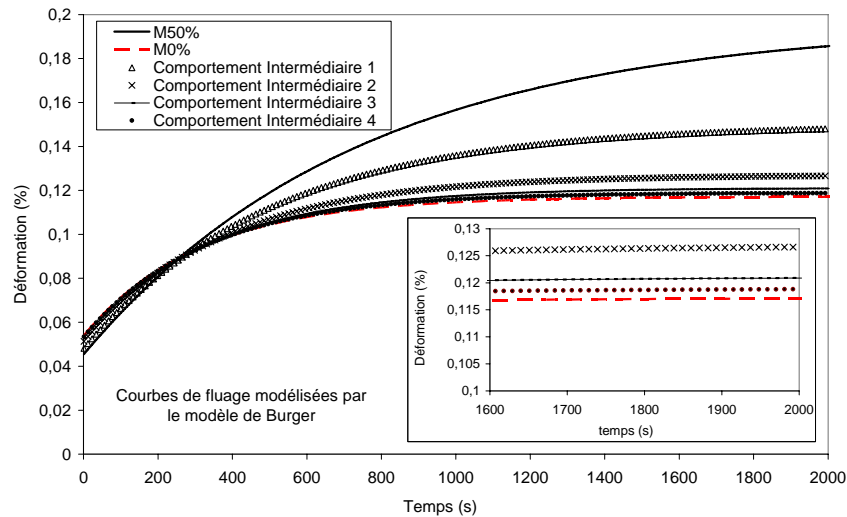


Figure 144. Modélisation des courbes de fluage en assemblage d'adhésifs aux comportements intermédiaires entre le M0% et M50% par un modèle de Burger.

Nous avons choisi de représenter le fluage du M50% à basse température par la courbe du quatrième comportement intermédiaire (Figure 144), il sera noté dans la suite 'Int4' (Tableau 24).

La courbe de fluage modélisée du matériau Int4 va permettre d'ajuster la courbe de fluage simulée par éléments finis par l'intermédiaire du coefficient de proportionnalité de

Rayleigh δ . Réaliser cette simulation de fluage nécessite de calculer les coefficients de la série de Prony. Le matériau Int4 est un matériau aux propriétés extrapolées, alors comment procéder pour obtenir sa série de Prony en partant des valeurs des éléments analogiques $(E_K, \eta_K, E_M, \eta_M)_{\text{Int4}}$ qui décrivent son comportement en fluage par un modèle de Burger ? C'est l'objet de l'étape suivante.

5.5.3. Calcul de la série de Prony du M50% à basse température

L'équation généralisée du modèle de Burger est une équation différentielle du second ordre à deux variables (62) qu'il est exclu de vouloir résoudre par les méthodes usuelles.

$$\sigma + \left(\frac{\eta_M}{E_M} + \frac{\eta_M}{E_K} + \frac{\eta_K}{E_K} \right) \dot{\sigma} + \left(\frac{\eta_M \eta_K}{E_M E_K} \right) \ddot{\sigma} = \eta_M \dot{\varepsilon} + \left(\frac{\eta_M \eta_K}{E_M} \right) \ddot{\varepsilon} \quad (62)$$

La résolution de cette équation est un obstacle récurrent dans la littérature. Plusieurs auteurs utilisent la transformée de Laplace afin de simplifier cette équation et exprimer le module de relaxation du modèle de Burger sous la forme de la somme de deux modèles de Maxwell [Findley 1989, Shames et Cozzarelli 1997] :

$$G(t) = G_1 \exp(-T_1 t) + G_2 \exp(-T_2 t) \quad (63)$$

Avec

$$G_1 = \frac{\eta_M - \frac{\eta_M \eta_K}{E_K} T_1}{\sqrt{\left(\frac{\eta_M}{E_M} + \frac{\eta_M}{E_K} + \frac{\eta_K}{E_K} \right)^2 - 4 \frac{\eta_M \eta_K}{E_M E_K}}}, \quad G_2 = \frac{-\left(\eta_M - \frac{\eta_M \eta_K}{E_K} T_2 \right)}{\sqrt{\left(\frac{\eta_M}{E_M} + \frac{\eta_M}{E_K} + \frac{\eta_K}{E_K} \right)^2 - 4 \frac{\eta_M \eta_K}{E_M E_K}}} \quad (64)$$

Et

$$T_1 = \frac{\frac{\eta_M}{E_M} + \frac{\eta_M}{E_K} + \frac{\eta_K}{E_K} - \sqrt{\left(\frac{\eta_M}{E_M} + \frac{\eta_M}{E_K} + \frac{\eta_K}{E_K} \right)^2 - 4 \frac{\eta_M \eta_K}{E_M E_K}}}{2 \frac{\eta_M \eta_K}{E_M E_K}} \quad (65)$$

$$T_2 = \frac{\frac{\eta_M}{E_M} + \frac{\eta_M}{E_K} + \frac{\eta_K}{E_K} + \sqrt{\left(\frac{\eta_M}{E_M} + \frac{\eta_M}{E_K} + \frac{\eta_K}{E_K} \right)^2 - 4 \frac{\eta_M \eta_K}{E_M E_K}}}{2 \frac{\eta_M \eta_K}{E_M E_K}}$$

En remplaçant les $(E_K, \eta_K, E_M, \eta_M)$ des expressions (64) et (65) par les valeurs contenues dans le Tableau 24 et correspondant au comportement du Int4, on obtient alors

deux couples (G_i, τ_i) qui permettent de décrire la viscoélasticité du matériau Int4 (Tableau 25).

G_i, τ_i	G_1	τ_1	G_2	τ_2
Int4	$4 \cdot 10^7$	145	$3,96 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^6$

Tableau 25. Valeurs des couples G_i, τ_i utilisée pour écrire la série de Prony du matériau Int4.

La série de Prony du matériau Int4 est désormais connue, elle permet de réaliser la simulation du fluage d'un seul joint en assemblage par éléments finis.

Le coefficient de proportionnalité influençant la matrice d'amortissement δ est alors ajusté afin que la courbe simulée coïncide au mieux avec la courbe issue de la modélisation du comportement par un modèle de Burger. Le δ déduit a pour valeur 400 et sera noté δ_{Int4} .

5.5.4. Simulation du fluage du JMA à basse température

Une fois les caractéristiques du matériau Int4 déterminés, nous pouvons alors effectuer une comparaison des contraintes développés au sein d'un JMA à haute et à basse température dans le but d'évaluer l'évolution de la déformation au cours du fluage ainsi que la distribution des contraintes en fin de fluage à basse température.

Pour la simulation du JMA à basse température composée d'un Int4 comme AHT et du M0% comme AHT, nous utiliseront un $\delta = (\delta_{M0\%} + \delta_{Int4})/2$.

Nous adopterons l'écriture suivante $JMA_{(ABT-AHT-ABT)}$ pour désigner les adhésifs utilisés dans le JMA, ainsi, à haute température le JMA sera noté $JMA_{(M50\%-M0\%-M50\%)}$ et à basse température $JMA_{(Int4-M0\%-Int4)}$. Comparons, dans un premier temps, les résultats des simulations de ces deux JMA.

a. Comportement en fluage du $JMA_{(M50\%-M0\%-M50\%)}$ et du $JMA_{(Int4-M0\%-Int4)}$

La Figure 145 montre les courbes de fluage du JMA à haute et à basse température pour une même force appliquée.

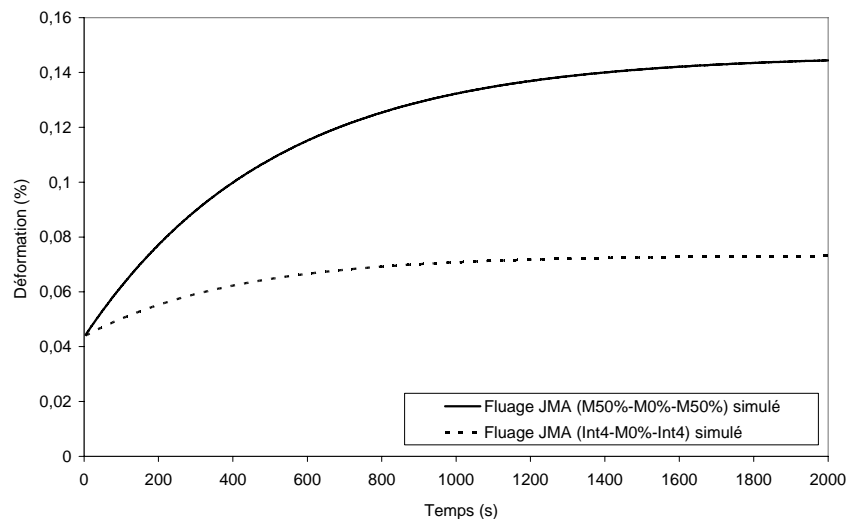


Figure 145. Courbes de fluage en assemblage simulées par éléments finis à haute et basse température.

Cette figure montre que le $JMA_{(Int4-M0\%-Int4)}$ flue beaucoup moins que le $JMA_{(M50\%-M0\%-M50\%)}$. On note que la forme de la courbe de fluage du JMA à basse température se rapproche

de celle du M0% seul (Figure 141). Le fluage secondaire semble être entamé après 800 secondes de fluage pour ces deux adhésifs seuls.

La vitesse de fluage primaire est supérieure pour le JMA à haute température, à celle du JMA à basse température. Ce résultat était attendu puisque l'adhésif Int4, qui représente l'ABT à basse température, à un comportement qui se rapproche de celui de l'adhésifs M0%.

b. Distribution des contraintes dans les assemblages JMA_(M50%-M0%-M50%) et JMA_(Int4-M0%-Int4)

Les valeurs des contraintes qui seront présentées dans les figures qui suivent sont déterminées pour des déformations en fluage de 13 μ m à basse température et 26 μ m à haute température. Pour des déformations aussi faibles, les contraintes développées au sein des joints sont faibles aussi. Les valeurs intrinsèques des contraintes n'étant pas importantes, nous adopterons une approche qui prend en compte les rapports des contraintes de cisaillement maximales $\sigma_{ABT}/\sigma_{AHT}$.

Les Figure 146 et Figure 147 montrent respectivement les contraintes de cisaillement et d'ouverture développées au sein des trois joints d'adhésifs qui constituent le JMA à haute et à basse température.

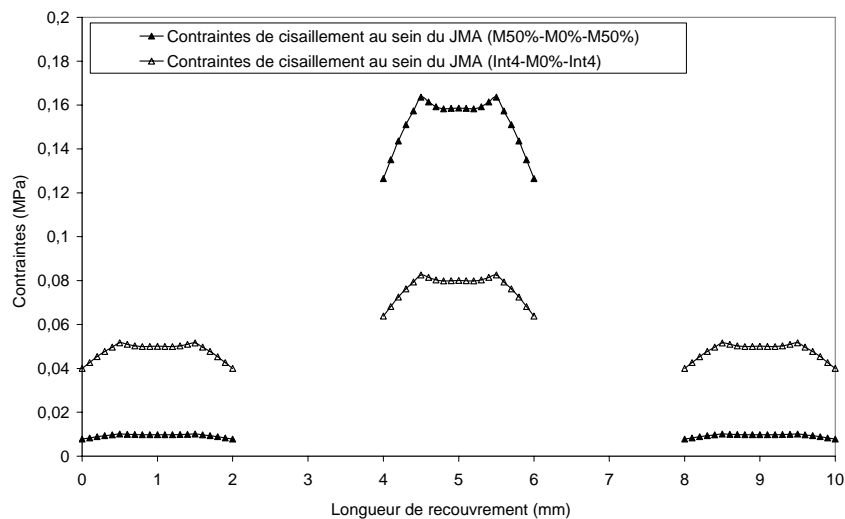


Figure 146. Contraintes de cisaillement au sein des joints du JMA à basse et à haute température.

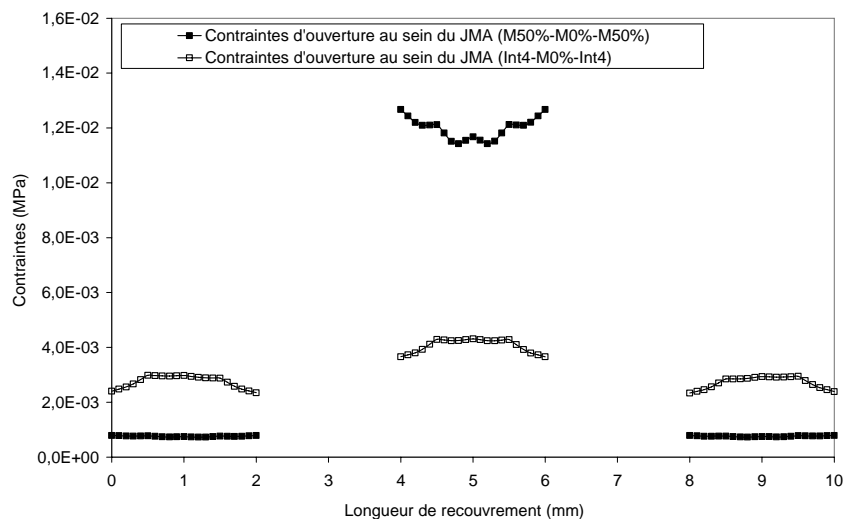


Figure 147. Contraintes d'ouverture au sein des joints du JMA à basse et à haute température.

Les valeurs des contraintes sont relevées sur toute la longueur de recouvrement et dans le plan médian des trois joints (Figure 148).

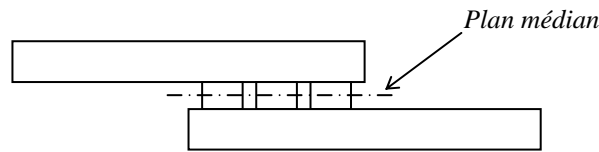


Figure 148. Schématisation d'un JMA et du plan médian où les contraintes sont relevées.

Le profil des contraintes de cisaillement est tout à fait standard avec un minimum en bord de joint suivi par une rapide augmentation qui marque la valeur maximale de la contrainte. Entre les deux extrémités, la longueur de recouvrement permet de diminuer la contrainte par augmentation de la surface.

Les contraintes d'ouverture (Figure 147) sont faibles par rapport à celles du cisaillement, elles ne seront donc pas prises en compte dans cette analyse.

A haute température, les contraintes au sein de l'adhésif ABT représentent 6% de celle de l'adhésif AHT alors qu'à basse température les contraintes au sein de l'adhésif ABT représentent 68% de celle de l'adhésif AHT. Ceci montre tout l'intérêt de l'utilisation du JMA dans un assemblage collé. En effet, à haute température, l'AHT assure pratiquement à lui seul le transfert des contraintes entre les substrats, alors que l'ABT est faiblement sollicité. Par contre, à basse température, la participation de l'ABT dans le transfert des contraintes augmente (68%) mais l'AHT reste quand même sollicité. Afin d'augmenter ce rapport des contraintes ($\sigma_{ABT}/\sigma_{AHT}$), nous allons modifier la géométrie de ses joints en diminuant leur épaisseur. La formule de Volkersen, mentionnée dans le chapitre I, stipule que lorsque l'épaisseur d'un joint en assemblage à simple recouvrement diminue, la concentration des contraintes qui règnent dans ce dernier augmente [Volkersen 1936]. Si l'on réduit l'épaisseur des joints d'ABT de 0,35mm à 0,2mm en laissant l'épaisseur du joint d'AHT à 0,35mm, on obtient la distribution de contraintes de cisaillement représentée en Figure 149.

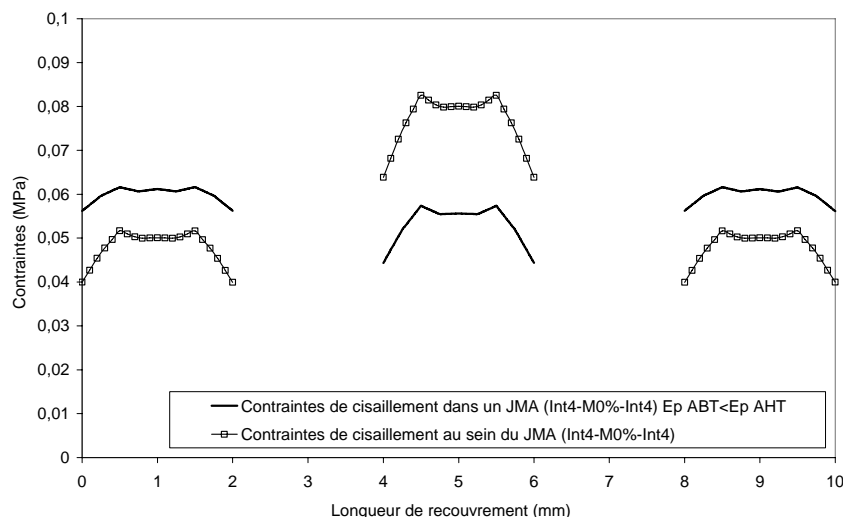
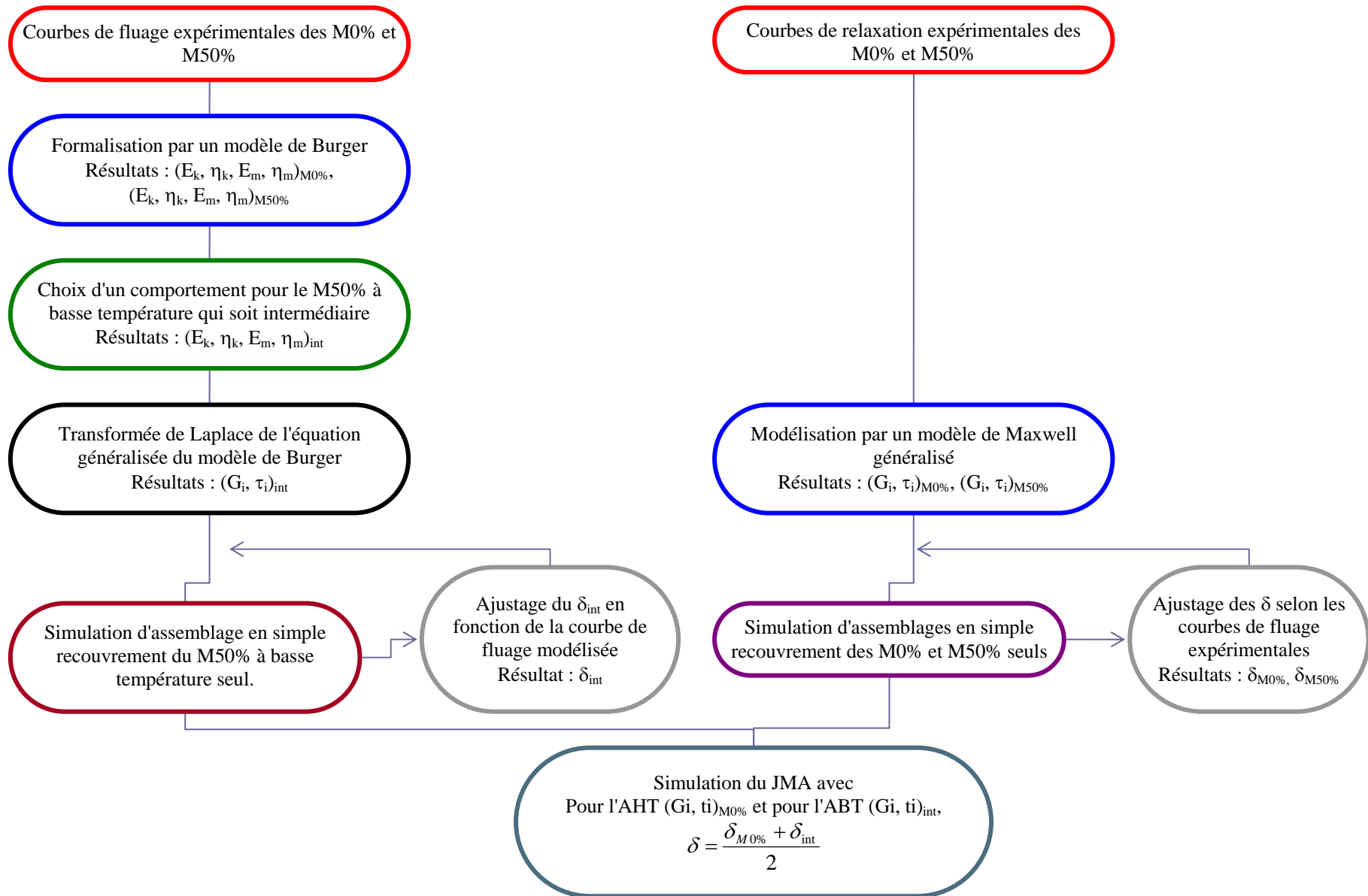


Figure 149. Contraintes de cisaillement au sein des joints du JMA à basse température avec des épaisseurs de joints d'ABT inférieures à l'épaisseur du joint d'AHT.

En diminuant l'épaisseur des joints d'ABT, les contraintes dans ces derniers représentent maintenant 107% de celles de l'adhésif AHT. Le fait de diminuer l'épaisseur du

joint ABT permet d'équilibrer et d'homogénéiser les contraintes entre les trois joints et de "soulager" ainsi l'adhésif AHT qui devient très fragile à basse température.

L'organigramme suivant résume les différentes étapes qui ont mené à ces résultats :



6. CONCLUSION

L'approche que nous avons mise en place pour simuler par éléments finis le fluage du JMA découle d'une procédure établie à travers des modélisations et des extrapolations des propriétés mécaniques. Plusieurs aspects de la simulation numérique ont été abordés afin d'accéder à une modélisation du fluage d'adhésifs en assemblage. Les phases d'optimisation du maillage et la gestion du paramètre temporel, de recherche du type de résolution et de la manière de la réaliser, d'implémentation de la loi de comportement ainsi que la compréhension des théories de l'amortissement représentent une somme de travail de recherche qui aboutit à des simulations du comportement en fluage du JMA satisfaisantes.

Cette simulation par éléments finis renseigne sur la proportion des contraintes que chaque adhésif contenu dans un JMA est capable de transférer entre deux substrats. A haute température, c'est le joint d'AHT (M0%) qui participe de manière prépondérante au transfert des contraintes puisque $\sigma_{ABT}/\sigma_{AHT}=6\%$. A basse température, le rapport $\sigma_{ABT}/\sigma_{AHT}= 68\%$ lorsque l'épaisseur des trois joints est de 0,35mm. Dans ce cas, le joint d'AHT reste sollicité mais compte-tenu de sa fragilité à basse température, une des solutions pour diminuer ses contraintes est la diminution des épaisseurs des joints d'ABT. Effectivement, cette solution a permis de diminuer les contraintes au sein du joint d'AHT pour aboutir à un rapport $\sigma_{ABT}/\sigma_{AHT}= 107\%$.

Les auteurs qui se sont intéressés au JMA ont eu recours à la simulation numérique mettant en jeu des lois de comportement linéaires [Da Silva 2003, Fitton 2005] ou non linéaires [Pires 2003] mais toujours sous une sollicitation statique. Notre simulation en fluage, que ce soit celle des adhésifs seuls ou celle du JMA, montre l'état transitoire de la déformation. Cette information n'est pas fournie dans une simulation statique dans laquelle l'état de la structure n'est calculé que pour un temps infini.

Dans une application, tel que le ferroviaire, dont les assemblages collés font partie du matériel embarqué, il existe une donnée à ne pas négliger dans les études futures : les fréquences de vibration des assemblages en fonctionnement. Ces vibrations jouent un rôle non négligeable sur le comportement des adhésifs au sein de l'assemblage collé. Dans les simulations futures des modules de puissance, il faudra tenir compte de ce phénomène. Ceci permettra de s'assurer, d'une part, que les fréquences de vibration en fonctionnement ne modifient pas (ou peu) le comportement des joints adhésifs et, d'autre part, de garantir que les fréquences de fonctionnement soient différentes des fréquences de résonance des assemblages. L'adaptation des assemblages aux contraintes fréquentielle de fonctionnement se fait en agissant sur les degrés de liberté et donc sur les points de fixation des assemblages au bâti en mouvement.

L'aspect dilatation différentielle entre des substrats de nature différents doit aussi être pris en compte lors de la simulation, sachant que les contraintes induites par la dilatation des substrats peuvent être très importantes [Coppendale 1977, Adams 1992, Yu 1999, Hart-Smith 1974, Da Silva 2003].

Chapitre V : Références bibliographiques.

REFERENCES

- Argon 1973 A.S. Argon, *Phyl.Mag.*, 28, 839, 1973.
- Bretton 2005 C. Bretton, "Familles d'adhésifs et caractérisation d'un collage structural", *Tech.Ing.*, n°1650, 2005
- Buch 2000 X. Buch, "Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde", Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, 2000.
- Chen 1999 H.Y. Chen, E. V. Stepanov, "Creep behaviour of amorphous ethylene-styrene interpolymers in the glass transition region", *J. Polym.Sci. : Part B : Polym. Phys.*, 37, 2373-2382, 1999.
- Chowdhury 2003 I. Chowdhury, S. Dasgupta, "Computation of Rayleigh damping coefficients for large systems", *the electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 8, 8C, 2003.
- Craveur 1997 J-C. Craveur, "Modélisation des structures, calcul par éléments finis", Edition Masson, seconde édition, 1997.
- Decelle 2003 J. Decelle, "Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy Networks", *Polymer Degradation and Stability*, 81, 239-248, 2003.
- Eyring 1936 H. Eyring, "Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reactions rates", *J. Chem. Phys.*, 4, 283-291, 1936.
- Ferry 1980 J.D Ferry, "Viscoelastic properties of polymers", edited by Wiley and Sons, 1980.
- Findley 1960 W.N. Findley, "Creep and relaxation of plastics", *Machine design*, 32, 205-208, 1960.
- Findley 1989 W.N. Findley, S.J. Lai, K. Onaran, "Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials", Dover Edition, Dover Publications, Inc. Mineola, NY, 1989.
- Graindorge 1998 S. Graindorge, "Etude expérimentale et théorique du comportement viscoélastique non-linéaire des matériaux composites", Thèse de Doctorat de l'E.N.S.M.P., Paris, 1998.
- Gros 2006 C. Gros, "Durabilité de joints adhésifs silicone sous conditions environnementales sévères : application au packaging en électronique de puissance", Thèse de Doctorat de l'I.N.P.T, Tarbes, 2006.
- Hart-Smith 1974 L.J. Hart-Smith, "Adhesive bonded double lap joints". NASA CR-11 2235
- Hilaire 1991 B. Hilaire, "Etude du vieillissement thermique d'une résine polyimide thermostable : l'IP960", thèse de doctorat de l'ENSAM, 1991.
- Imaoka 2006 S. Imaoka, "Sheldon's Ansys Tips and Tricks : Viscoelasticity and creep", memo number STI:06/04, 2006

Chapitre V : Références bibliographiques.

- Imbert 1995 J.-F. Imbert, "Analyse des structures par éléments finis, troisième édition", Cépadules Editions, 1995.
- Kausch 1987 H. H. Kausch, "Polymer fracture", Ed. Springer-Verlag, 1987.
- Kohlrausch 1863 F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Physik, 29(4), 337, 1863.
- Lee 1988 A. Lee and G.B McKenna, *Polymer*, 29, 1812, 1988.
- Lee 1997 A. Lee and G.B McKenna, *J. Polym.Sci., Part B, Polym.Phys.*, 35, 1167, 1997.
- Mortaigne 2005 B. Mortaigne, "Vieillissement des composites - Mécanismes et méthodologie d'étude", *Tech.de.l'ing*, COR112, 2005.
- Nicholson 2000 L.M Nicholson, K.S Whitley and T.S Gates, NASA TM-2000-210312
- O'Connell 1997 P.A O'Connell and G.B McKenna, *Polym. Eng. Sci*, 37, 1485, 1997.
- O'Connell 2002 P.A O'Connell and G.B McKenna, *Mech.Time-depend.Mater.*, 6, 207, 2002.
- Raghavan 1997 J. Raghavan, "Fracture criteria to predict creep rupture of polymers and polymer Composites", *Trends Polym. Sci.*, 5, 116-122, 1997.
- Ree-Eyring 1958 T. Ree & H.Eyring, "the relaxation theory of transport phenomena", *Rheology II*, 83-144, F.R.Eirich, Eds, Academic Press, NY, 1958.
- Robertson 1966 R.E. Robertson, *J.Chem.Phys.*, 44, 3950, 1966.
- Rose 1996 N. Rose, M. Le Bras, S. Bourdigot, Y. Henry, R. Delobel, "The degradation front Model-A Tool for the chemical study of the degradation of epoxy resins in fire", *Journal of Fire Science*, 14, 199-234, 1996.
- Salin 1992 I.M. Salin, "Time-temperature equivalence in thermogravimetry for BMI composites", I.M. Salin, J. C. Seferis, C. L. Loechelt et R. Rothschilds, *J. Sampe Quaterly*, 54-63, 1992.
- Shames et Cozzarelli 1997 I.H. Shames, A. Cozzarelli, "Elastic and Inelastic Stress Analysis", Taylor&Francis Edition, Philadelphia, PA, 1997
- Shen 1972 H. K. Shen et J. L. Rutherford, "Flow behavior of nylon-epoxide adhesive", *Mat. Sci. Eng.*, 9, 323-331, 1972.
- Struik 1978 L.C.E Struik, "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier, Amsterdam, 1978
- Volkersen 1936 O. Volkersen, "Rivet strength distribution in tensile-stressed rivet joints with constant cross-section". *Luftfahrorschung* ; 15:41-7, 1938.

Chapitre V : Références bibliographiques.

Wright 1989 W.W. Wright, "TGDDM – based epoxy resin systems for aerospace applications. A review part I", **2**, 275-324, *Comp. Polym.*, 1989.

Conclusion générale

D'un point de vue technologique et scientifique, les travaux présentés dans ce mémoire proposent une méthodologie d'étude d'une solution de collage qui pourrait correspondre à de multiples applications industrielles. Souvent les industriels demandent : "A quand la colle universelle ?", cet adhésif n'existe pas encore, pour le moment il faut trouver des solutions pour approcher cet idéal. Le JMA présente déjà un bon début et un avantage certain : sa tenue entre les hautes et les basses températures. Il est constitué de deux adhésifs répartis en trois joints, deux joints d'adhésif basse température qui entourent un joint d'adhésif haute température sans que les joints ne se mélangent.

Bien sûr, théoriquement ce concept semble facile à réaliser mais la pratique et l'application est tout autre. Ce travail montre le cheminement à suivre pour arriver à un JMA propre à une application donnée. Des adhésifs hybrides époxyde/silicone ont été formulés pour cette étude. La mise en œuvre de tels adhésifs est complexe pour des raisons physico-chimiques et thermodynamiques, cette activité est néanmoins très intéressante.

Les adhésifs formulés pour notre étude sont un exemple d'adhésifs utilisables dans ce JMA. Il est à retenir qu'avec une meilleure maîtrise de la formulation d'adhésif époxyde/silicone, ces adhésifs hybrides seraient prometteurs vis-à-vis de la durabilité au vieillissement thermique. En effet, si l'adhésif M50% présente une perte de masse aussi importante au début du vieillissement, il présente aussi une rapide stabilité après la première phase de perte. Les analyses ont prouvées que la perte de masse en début de vieillissement est due à la dégradation des microdomaines dispersés dans l'adhésif. Les chaînes Si-O-Si contenues dans la matrice permettent une meilleure résistance aux dégradations thermiques et sont à l'origine de la stabilité de la perte de masse. Pour limiter la perte de masse, il faudrait donc pouvoir augmenter le nombre de chaînes silicones en limitant la séparation de phase et la chute des propriétés mécaniques (T_v , E' ...), ou bien augmenter la flexibilité en ajoutant des chaînes silicone mais faire en sorte que les particules séparées aient une bonne résistance au vieillissement thermique et qu'elles soient chimiquement liées à la matrice.

En préambule à l'étude des assemblages, le vieillissement thermo-oxydatif des deux adhésifs est étudié. Les effets semblent se décomposer en deux étapes, la première étape est une plastification qui induit une diminution du module élastique, de la T_v et une augmentation de la vitesse de fluage. La seconde étape a un effet inverse, à savoir une déplastification avec augmentation du module, de la T_v et une diminution de la vitesse de fluage. Ces tendances sont communes aux deux nuances d'adhésifs formulées avec des cinétiques différentes.

La prédiction de la perte de masse est réalisée par la méthode de la courbe maîtresse. Elle a donnée pour l'adhésif M0% de bons résultats. Des courbes de pourcentages de perte sont tracées en fonction de la température et du temps de vieillissement. Elles permettent de réaliser une prédiction à des températures non étudiées. La même prédiction pour le réseau M50% est réalisée, elle est moins concordante avec les vérifications expérimentales. Les phénomènes de dégradation des particules contenues dans ce réseau peuvent en être une des causes.

Il est toujours possible d'améliorer un adhésif en y incorporant un d'anti-oxydant pour le protéger contre l'oxydation, des charges minérales pour la tenue dimensionnel en température, un mélange de durcisseurs qui se complètent en terme de durabilité (les durcisseur aminé pour la rigidité et les durcisseur anhydrides pour la résistance à l'humidité), une résine à fort taux d'aromaticité pour augmenter la durée de vie...mais l'étude en vieillissement d'un tel réseau se complexifie au grès des ingrédients que l'on introduit.

La prédiction du comportement en fluage est réalisée par la superposition temps/temps de vieillissement. La taille des éprouvettes utilisées pour cette prédiction du comportement en fluage s'est avérée déterminante. En effet, l'adhésif M0% montre une évolution des propriétés jusqu'à 4 mois de vieillissement à 160°C puis une stabilité remarquable jusqu'à 8 mois et demi de vieillissement à la même température. L'explication vient du fait que la structure thermostable formée par dépolymérisation des chaînes à cœur (TOL), possède des propriétés qui masquent celles du cœur.

L'étude de la réponse mécanique (thermomécanique et en fluage) de l'adhésif M50% après vieillissement est impossible après 1200h de vieillissement à 160°C. A la différence de l'évolution de la structure oxydée du M0%, l'épaisseur de la TOL formée sur un adhésif M50% augmente continuellement jusqu'à occuper tout le volume de l'échantillon, ce phénomène est doublé de la formation de cavités dûe au départ des microdomaines.

Une simulation numérique du fluage d'assemblages collés avec nos adhésifs formulés seuls puis au sein d'un JMA a été réalisée. Elle fait appel à différentes techniques de modélisation rhéologiques par des modèles du type Maxwell généralisé et Burger et d'extrapolation utilisant la transformée de Laplace. La simulation proposée a bien confirmée que l'utilisation de la technologie du JMA permet d'assurer un collage structural sur une grande gamme de température. En effet, de part la modification de ses propriétés à basse température (augmentation du module d'Young et de la résistance à la rupture), l'ABT a un comportement équivalent à celui de l'AHT à haute température. L'avantage de cette simulation est de proposer une cartographie des contraintes au sein du JMA lors d'une sollicitation dynamique telle que le fluage qui inclut un comportement transitoire des joints.

Le concept du JMA étudié dans ce travail est un composite multi-échelle car les adhésifs sont des "*composites*" et le joint est composé de trois joints et deux adhésifs, ainsi les possibilités de modification et d'adaptation sont multiples. Le principe du JMA ouvre des perspectives innombrables pour de multiples applications industrielles, il reste à le mener à maturation. Il serait aussi nécessaire d'envisager le vieillissement sur assemblage collé, dans le cadre de l'application industrielle qui concerne l'assemblage d'un substrat en Aln sur un boîtier en Polyetherimide.

RESUME

Une solution d'assemblage par collage des modules de puissance utilisés dans le ferroviaire à basse et haute température est développée dans ce travail. Nous proposons l'utilisation d'un Joint Multi-Adhésifs (JMA) qui se compose de deux types d'adhésifs, un adhésif résistant à haute température et un adhésif résistant à basse température. Ces deux adhésifs sont disposés sous forme de trois joints séparés et mis côte à côte. Afin de valider ce concept pour notre application, nous avons formulé des adhésifs hybrides époxyde/silicone de différentes nuances. Puis, une caractérisation thermomécanique globale a justifié la sélection de deux nuances à utiliser au sein du JMA. L'étude de leur tenue au vieillissement thermo-oxydatif isotherme a permis de déduire les mécanismes de dégradation les plus probables. De plus, lors du vieillissement isotherme des adhésifs, la prédiction de la perte de masse est réalisée par la technique de la courbe maîtresse, et le comportement en fluage par la méthode de la superposition temps/temps de vieillissement. Des simulations numériques ont permis de dresser une cartographie des contraintes lors d'une sollicitation dynamique telle que le fluage.

Mots clés :

Epoxyde Adhésif hybride Joint Multi-Adhésifs Prédiction
Vieillessement thermique Fluage

ABSTRACT

This work is dealing with a bonding solution associating two adhesives in a same joint without interdiffusion for railways transport application. This concept, called Multi-Adhesive Joint, is a combination of an adhesive for high temperatures use (High Temperature Adhesive (HTA)) and another for low temperatures (LTA) because of a large temperature range in use. We have formulated and thermo-mechanically tested epoxy/silicone "hybrid" adhesive by changing the silicone content. From ageing studies in several thermal conditions, degradation behaviours are investigated and predictive laws are established. In addition, numerical simulations modelize the mixed-joints behaviour subjected to creep solicitations.

Key words :

Epoxy Hybrid adhesive Multi-Adhesive Joint Prediction
Thermal aging creep