



HAL
open science

Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau

Yassine Malajati

► **To cite this version:**

Yassine Malajati. Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français. NNT : 2009CLF21939 . tel-00725456

HAL Id: tel-00725456

<https://theses.hal.science/tel-00725456v1>

Submitted on 27 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D. U. 1939

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

(U.F.R. Sciences et Technologies)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES N° 610

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux)

Par

Yassine MALAJATI

Diplômé de Master Matériaux Polymères

Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau

Soutenue publiquement le 30 Juin 2009, devant la commission d'examen :

Président :	C. MOUSTY	Directeur de Recherche, CNRS - Clermont-Fd
Rapporteurs :	A. MERLIN	Professeur, UHP - Nancy
	S. TOUZAIN	Maître de conférences, ULR - La Rochelle
Examineurs :	L. AUDOUIN	Maître de conférences, ENSAM - Paris
	J.L. GARDETTE	Professeur, UBP - Clermont-Fd
	S. THERIAS	Chargée de Recherche, CNRS - Clermont-Fd

À la mémoire de mon père

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe »polymère« au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM, UMR UBP-CNRS 6505) de l'Université Blaise Pascal (UBP) à Clermont-Ferrand (France).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude aux deux personnes qui m'ont fait confiance et ont soutenu cette thèse depuis son début, Mr. Jean-Luc Gardette, Professeur à l'UBP, et Madame Sandrine Thérias, Chargée de recherche au CNRS. Merci pour votre encadrement, pour vos qualités humaines et professionnelles, pour votre disponibilité et aussi pour l'autonomie que m'avez accordée. Je ne saurai oublier nos fructueuses discussions, nos échanges, vos conseils, vos remarques et vos contributions lors de nos réunions d'avancement et pendant la laborieuse période de rédaction finale.

Je tiens également à remercier sincèrement Mr. André Merlin, Professeur à l'Université Henri Poincaré - Nancy, et Mr. Sébastien Touzain, Maître de conférences à l'Université de La Rochelle, d'avoir accepté de rapporter ce travail. Merci également à Madame Christine Mousty, Directeur de recherche au CNRS, d'avoir présidé mon jury de thèse, et Madame Ludmila Audoin, Maître de conférences à l'ENSAM-Paris, pour sa participation en tant qu'examinatrice.

Remerciements à nos collègues du Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) à La Rochelle. Mes sincères salutations à Mlle Narjes Fredj. Je lui souhaite une très bonne carrière.

Merci à Mme Geneviève Chadeyron, Maître de conférences à l'ENSCCF, pour m'avoir permis d'accéder aux essais de microdureté Knoop et de dip-coating.

J'aimerais également remercier l'ensemble des permanents, doctorants, stagiaires et visiteurs du LPMM, les anciens et ceux qui sont encore présents. Je citerai entre autres : Salah, Diène, Delphine, Harout, Brano, Sunil, Katia, Michal, Sylvain, Fatima, Namrata, Anne, Denis, Christian, Claire... Je leur souhaite bonne chance et bonne continuation dans leurs vies professionnelles et personnelles.

Enfin, je formulerai un remerciement tout particulier à mes êtres chers qui comptent le plus au monde pour moi, et sans qui je n'aurai jamais parcouru tout ce chemin :

Mes parents : Bba, L'haj M'barek ben Larbi, Allah ywalih bi rahmati allah et Mmi Hbibti, El Gadda Bent L'Hassan, allah yehfedha ya rabbi amine. Il m'est difficile à trouver les mots justes pour vous exprimer mon énorme amour, ma gratitude et mon respect. Sachez que sans vous je ne suis rien. Je pense à vous tout le temps... Vos images gravées à jamais dans mon corps et mon esprit me donnent toujours source de force pour continuer et aller toujours jusqu'au bout. Cette thèse est la votre !

Ma femme, mon amie et ma confidente : Naïma. Merci Hbibti l'fen pour ton amour inconditionnel, pour ta présence, pour ta patience, pour la joie que tu ne cesse d'apporter à notre vie et pour tout ce chemin qu'on a parcouru ensemble...

Mes frères et sœurs : Fatima khty l'kbira, Bba Arroub l'3adama, Bba Abderrahim zine, Mina khty l'fen, Si Mohamed l'qalb lekbiir et Bba Abdelillah l'barh... ☺. Je vous aime bezzaaf a khoutys, vous êtes mes meilleurs amis, et allah yehfedkom liya kamlin ;

Lhaj, Fatima, Salwa et Najat ;

Mes nièces et neveux : Asmaâ, Khadija, Nadia, Sanaâ, Ibtissam, Zanouba, Taylor-Amina, Ikram, Hiba, Marwa, Hamza, Taha, Amine ;

Ma belle famille, Hilli Belkacem allah yrahmo, Hnina Aderraz, Si Mohamed, M'hamed, Khalid, L'houcine, Souad, Ilham, Mariame (lekbira o sghira)...

Mes très chers amis et khoutys pour toujours : Jamal Salim, sa femme Habiba Morchid, Rayan & Sarah ; Si Mohamed Ghiwane & Sanaâ ; Hicham Louniri, Imane & Marwane ; Rachid El Aidani ; Abdessadek & Tijani El Youssfi ; Khalid Nahafi et Brahim Lasraoui.

Mon beau cher pays : le Maroc...

SOMMAIRE

Introduction _____ 13

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Les revêtements anti-corrosion à base d'époxy/amine comme peintures marines	19
I.1. Généralités sur les peintures :	19
I.1.1. Définition	19
I.1.2. Composition	19
I.1.3. Séchage et formation du film de peinture après dépôt	20
I.2. Cas des peintures marines :	21
I.3. Les résines époxydes (ou époxydiques)	22
I.3.1. Nomenclature	22
I.3.2. Définition	22
I.3.3. Les propriétés caractéristiques des résines époxydes	24
I.3.4. Les mécanismes chimiques de la réticulation d'un système époxy/amine	24
I.3.5. La formation du réseau tridimensionnel	25
II. Vieillessement photochimique et hydrolytique des revêtements anticorrosion à base d'époxy/amine	27
II.1. Généralités sur le vieillissement des polymères	27
II.1.1. Vieillessement physique	27
II.1.2. Vieillessement chimique	27
II.1.3. Cas du vieillissement des peintures marines	30
II.2. Vieillessement photochimique des polymères	31
II.2.1. Schéma standard de la photooxydation d'un polymère	31
II.2.2. Cas des résines époxydes et des polyépoxydes	32
II.3. Vieillessement hydrolytique des polymères	38
II.3.1. Généralités	38
II.3.2. Cas des résines polyépoxydes	43

Chapitre II: Techniques expérimentales et protocoles de vieillissement

I. Introduction	57
II. Dispositifs de vieillissement photochimique accéléré	57
II.1. Enceinte Sepap 12-24	58
II.2. Enceinte Sepap 14-24H	59
III. Mise au point des protocoles expérimentaux des différents types de vieillissement:	59
III.1. Vieillessement photochimique en milieu sec	60
III.2. Vieillessement photochimique incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau	60

III.3. Vieillessement photochimique dans l'eau	62
IV. Techniques analytiques	62
IV.1. Méthodes spectroscopiques	62
IV.1.1. Spectroscopie infrarouge	62
IV.1.2. Spectrométrie UV/Visible	65
IV.1.3. Traitements de dérivation chimique	65
IV.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	67
IV.3. Caractérisation de la réticulation au cours du vieillissement : fraction de gel	68
IV.4. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	69
IV.5. Mesures de microdureté	70
IV.5.1. Méthode de Knoop	70
IV.5.2. Méthode de Vickers	71
IV.6. Suivi gravimétrique des cinétiques de sorption d'eau	71

Chapitre III: Matériaux: mise en œuvre & caractérisation

I. Introduction	77
II. Présentation des matériaux	77
II.1. Les formulations industrielles: peintures A et B	77
II.2. La résine phénoxy PKHJ®	78
II.3. Système tridimensionnel DGEBA/TETA	79
III. Mise en œuvre des échantillons	80
III.1. La résine phénoxy : PKHJ®	80
III.2. Le système 3D DGEBA (DER®332)/TETA	81
III.2.1. Introduction	81
III.2.2. Caractérisation des constituants de départ du système réactif DGEBA/TETA	81
III.2.3. Réticulation du système réactif DER®332 / TETA	86
III.2.4. Conclusion : Protocole de mise en œuvre de la DGEBA/TETA	96
III.3. Les formulations de peintures industrielles A et B	97
III.3.1. Cinétique de réticulation des peintures A et B	97
III.3.2. Protocoles de préparation des peintures A et B	104
III.4. Caractérisation physico-chimique des matériaux de départ	106
III.4.1. La résine phénoxy : PKHJ®	106
III.4.2. Le système tridimensionnel DGEBA/TETA	108
III.4.3. Les formulations industrielles : Peinture A et B	110

Chapitre IV: Vieillessement photochimique et/ou hydrolytique de la résine phénoxy PKHJ®

I. Introduction	117
II. Etude des modifications chimiques de la PKHJ® au cours du vieillissement	118
II.1. Vieillessement photochimique en milieu sec	118
II.1.1. Analyse par spectroscopie IR	118

II.1.2.	Analyse par spectroscopie UV-Visible	123
II.1.3.	Identification des photoproduits par traitements de dérivation chimique	124
II.1.4.	Mécanisme réactionnel	126
II.1.5.	Thermooxydation	127
II.2.	Influence de l'eau sur le vieillissement photochimique de la résine PKHJ®	128
II.2.1.	Vieillissement photochimique en incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau	128
II.2.2.	Vieillissement photochimique dans l'eau	139
II.3.	Conclusion	143
III.	Evolution des propriétés physico-chimiques de la PKHJ au cours du vieillissement	144
III.1.	Evolution de la température de transition vitreuse	144
III.1.1.	Photooxydation en SEPAP 12/24 ("à sec")	144
III.1.2.	Influence de l'eau	145
III.2.	Evolution de la solubilité de la PKHJ au cours de l'irradiation : fraction de gel	148
III.2.1.	Effet des irradiations seules sans eau (Sepap 12/24, HR)	148
III.2.2.	Influence de l'eau	149
III.3.	Evolution des masses moléculaires moyennes	151
III.3.2.	Influence de l'eau	152
III.4.	Mesures de microdureté Knoop HK et Vickers HV	155
III.4.1.	Photooxydation "à sec" en Sepap 12/24	155
III.4.2.	Influence de l'eau: cycles alternés irradiation / immersion	156
III.5.	Suivi gravimétrique de la sorption d'eau	157
IV.	Conclusion	159

Chapitre V: Vieillissement photochimique et/ou hydrolytique du système réticulé 3D DGEBA/TETA

I.	Introduction	167
II.	Etude des modifications chimiques au cours du vieillissement	167
II.1.	Vieillissement photochimique en milieu sec	167
II.1.1.	Analyse des films libres	167
II.1.2.	Analyse par UV-Visible	176
II.1.3.	Conclusion : mécanisme réactionnel	177
II.1.4.	Thermooxydation	178
II.2.	Effet de l'eau sur le vieillissement photochimique de la DGEBA/TETA	179
II.2.1.	Vieillissement photochimique incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau	179
II.2.2.	Vieillissement photochimique dans l'eau	186
II.2.3.	Conclusion	187
III.	Evolution des propriétés physico-chimiques de la DGEBA/TETA au cours du vieillissement	189
III.1.	Evolution de la température de transition vitreuse	189
III.1.1.	Effet des irradiations à sec	189
III.1.2.	Influence de l'eau	190
III.2.	Evolution de la microdureté Vickers HV au cours du vieillissement	191
III.3.	Suivi gravimétrique de la sorption d'eau	193
IV.	Conclusion	195

Chapitre VI: Vieillessement photochimique et/ou hydrolytique des systèmes 3D formulés: peintures A & B

I. Introduction	201
II. Etude des modifications chimiques au cours du vieillissement	201
II.1. Vieillessement photochimique en milieu "sec"	201
II.1.1. Peinture A	202
II.1.2. Peinture B	209
II.1.3. Thermooxydation	214
II.2. Effet de l'eau sur le vieillissement photochimique des peintures A et B	216
II.2.1. Vieillessement photochimique incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau	216
II.2.2. Vieillessement photochimique dans l'eau	218
II.2.3. Comportement en immersion de films non irradiés de peintures A et B	220
III. Evolution des propriétés physico-chimiques des peintures A et B au cours du vieillissement	221
III.1. Evolution de la température de transition vitreuse	221
III.1.1. Effet des irradiations seules sans eau (Sepap 12/24)	221
III.1.2. Influence de l'eau	222
III.2. Evolution de la microdureté Vickers HV au cours du vieillissement	223
III.3. Suivi gravimétrique de la sorption d'eau	224
IV. Conclusion	226
<u>Conclusion générale</u>	229
<u>Annexes</u>	233
<u>Références bibliographiques</u>	251

INTRODUCTION

Les peintures marines sont des revêtements polymères organiques utilisés essentiellement pour leur rôle anticorrosion en milieu marin. En zone de marnage, elles subissent un ensemble de contraintes particulièrement agressives, car elles sont alors soumises à un milieu humide, salin, ensoleillé, oxygéné... Compte tenu de la sensibilité des matériaux polymères organiques aux contraintes de l'environnement, on peut facilement prévoir que ces peintures se dégraderont, plus ou moins rapidement. Il est donc primordial d'évaluer leur comportement à long terme en conditions d'utilisation. Pour pouvoir atteindre un tel objectif, il faut dans un premier temps comprendre les mécanismes responsables de la dégradation. Le vieillissement des polymères organiques entraîne en effet une évolution irréversible de leurs propriétés physico-chimiques, qui résulte de la modification de la structure chimique des macromolécules induite par l'absorption de l'énergie lumineuse. La méthodologie développée au LPMM, est basée sur l'analyse à l'échelle moléculaire du vieillissement du matériau polymère dans des conditions accélérées afin de pouvoir expliquer les modifications macroscopiques observées en vieillissement en conditions réelles d'usage. L'objectif de ce travail est d'étudier les mécanismes de dégradation de revêtements anticorrosion à base d'époxy/amine pour des applications comme peintures marines, résultant des contraintes de leur environnement d'usage. La particularité du sujet est que l'étude porte non seulement sur l'action de la lumière solaire mais aussi sur l'influence de l'action alternée et/ou simultanée de l'eau sur les mécanismes de dégradation de ces matériaux.

Pour ce faire, et afin d'adopter les conditions les plus représentatives des conditions réelles, la méthodologie adoptée consistera à étudier dans un premier temps l'effet du vieillissement photochimique seul sur la structure moléculaire et sur le comportement physico-chimique des matériaux, pour établir les mécanismes responsables de leur dégradation. Ensuite, le deuxième paramètre environnemental mis en jeu, à savoir l'eau, sera introduit dans le processus du vieillissement. Ainsi, trois types de vieillissement accéléré ont été retenus et appliqués à l'ensemble des matériaux étudiés selon des protocoles bien définis :

- voie dite sèche, par irradiation des échantillons dans les enceintes de vieillissement en absence d'eau ($\lambda > 300$ nm, 60°C);

- voie humide en incluant des cycles alternés irradiation / immersion dans l'eau, c'est-à-dire que chaque série de vieillissement est composée d'une succession régulière et alternée d'irradiation à sec suivies d'immersion dans l'eau ;
- voie humide par irradiation des échantillons immergés dans l'eau (simultanée).

Ce travail de thèse a été amorcé par une Action Concertée Incitative (ACI) impliquant le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) (UMR UBP/CNRS 6505) pour l'étude des mécanismes de dégradation photochimique des polymères, et le Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) (EA3167, Université de la Rochelle) pour les aspects concernant la problématique anticorrosion. Ce projet de recherche portait sur deux peintures marines industrielles. Vu la complexité des formulations des peintures industrielles utilisées, qui contiennent, outre le liant polyépoxyde de base, plusieurs autres composants que nous ne connaissons pas exactement pour des raisons de confidentialité, il a été décidé de commencer l'étude sur des polymères modèles simplifiés, tridimensionnels (DGEBA/TETA) ou bidimensionnels (résine phénoxy PKHJ[®]).

Ce manuscrit se présente alors en six chapitres :

- le premier est consacré à l'étude bibliographique des revêtements organiques anti-corrosion à base d'époxy/amine et de leur vieillissement. Nous ferons alors le point sur ces polymères, et nous nous intéresserons plus particulièrement à leurs vieillissements photochimique et/ou hydrolytique ;
- les techniques expérimentales utilisées et les protocoles de vieillissement mis au point pour la réalisation de cette étude sont décrits au deuxième chapitre ;
- le troisième chapitre décrit la mise en œuvre des matériaux étudiés ainsi que leur caractérisation ;
- le quatrième chapitre s'intéresse aux vieillissements photochimique et/ou hydrolytique de la résine bidimensionnelle "modèle" PKHJ[®] et à leurs impacts au niveau moléculaire (structure chimique) et macroscopique (propriétés physico-chimiques);
- le cinquième chapitre présente les principaux résultats des vieillissements photochimique et/ou hydrolytique du système réticulé 3D "simplifié" DGEBA/TETA ;
- enfin le sixième chapitre fera le point sur les résultats relatifs au vieillissement des systèmes réticulés 3D formulés : peintures A et B.

Chapitre I

Etude bibliographique

<u>I.</u>	<u>Les revêtements anti-corrosion à base d'époxy/amine comme peintures marines</u>	19
<u>I.1.</u>	<u>Généralités sur les peintures :</u>	19
<u>I.1.1.</u>	<u>Définition</u>	19
<u>I.1.2.</u>	<u>Composition</u>	19
<u>I.1.3.</u>	<u>Séchage et formation du film de peinture après dépôt</u>	20
<u>I.2.</u>	<u>Cas des peintures marines :</u>	21
<u>I.3.</u>	<u>Les résines époxydes (ou époxydiques)</u>	22
<u>I.3.1.</u>	<u>Nomenclature</u>	22
<u>I.3.2.</u>	<u>Définition</u>	22
<u>I.3.3.</u>	<u>Les propriétés caractéristiques des résines époxydes</u>	24
<u>I.3.4.</u>	<u>Les mécanismes chimiques de la réticulation d'un système époxy/amine</u>	24
<u>I.3.5.</u>	<u>La formation du réseau tridimensionnel</u>	25
<u>II.</u>	<u>Vieillessement photochimique et hydrolytique des revêtements anticorrosion à base d'époxy/amine</u>	27
<u>II.1.</u>	<u>Généralités sur le vieillissement des polymères</u>	27
<u>II.1.1.</u>	<u>Vieillessement physique</u>	27
<u>II.1.2.</u>	<u>Vieillessement chimique</u>	27
<u>II.1.3.</u>	<u>Cas du vieillissement des peintures marines</u>	30
<u>II.2.</u>	<u>Vieillessement photochimique des polymères</u>	31
<u>II.2.1.</u>	<u>Schéma standard de la photooxydation d'un polymère</u>	31
<u>II.2.2.</u>	<u>Cas des résines époxydes et des polyépoxydes</u>	32
<u>II.3.</u>	<u>Vieillessement hydrolytique des polymères</u>	38
<u>II.3.1.</u>	<u>Généralités</u>	38
<u>II.3.2.</u>	<u>Cas des résines polyépoxydes</u>	43

I. Les revêtements anti-corrosion à base d'époxy/amine comme peintures marines

I.1. Généralités sur les peintures :

I.1.1. Définition

Une peinture est un produit liquide, pâteux ou en poudre, contenant des pigments, destinée à être appliquée sur une surface pour former un feuil opaque doté entre autres de qualités protectrices ou décoratives [Lao05].

I.1.2. Composition

Il existe de nombreuses peintures présentes sur le marché. La tendance actuelle est au développement de « peintures écologiques ». Cela se traduit par un développement massif des peintures en poudre ou à Haut Extrait Sec (HES), ceci afin de réduire les émissions de produits solvantés (Composés Organiques Volatils = COV) lors de l'application des peintures. Ainsi, selon leur nature, les constituants qui entrent dans la formulation d'une peinture peuvent être classés en deux catégories, volatils ou non volatils:

- **la partie volatile** est la partie de la peinture qui s'évapore. Son rôle est de maintenir la peinture sous forme liquide pour en faciliter l'application. Une fois la peinture appliquée sur la surface du substrat, cette partie s'évapore et laisse une pellicule uniforme qui sèche et forme une couche consistante.

Dans cette partie, on trouve *les solvants organiques* qui ont la propriété de dissoudre totalement les liants même à forte concentration, *l'eau* pour le cas des peintures au latex (polymère en émulsion) et *les diluants* qui sont incorporés en cours de fabrication ou ajoutés au moment de l'emploi pour obtenir les caractéristiques d'application requises sans entraîner de perturbations.

- **la partie non volatile** est la partie de la peinture qui demeure sur le substrat après séchage et qui détermine alors la résistance de la couche de peinture formée.

Cette partie est constituée essentiellement d'un liant ou d'un mélange de *liants*. Ce sont des produits macromoléculaires, d'une masse molaire comprise entre 500 et 30000 daltons, qui

donnent la consistance et la transparence au revêtement, par exemple : les résines alkydes, les polyacrylates, les résines phénoxy, les résines époxy.

Dans cette partie non volatile, on trouve également :

- **les pigments** : substances généralement présentes sous forme de fines particules, pratiquement insolubles dans les milieux de suspensions usuels, utilisées en raison de certaines de leurs propriétés optiques, protectrices, décoratives (couleur) ou pour assurer d'autres caractéristiques de surface comme la lavabilité, le lustre...C'est le constituant responsable de l'opacité d'une peinture.

- **les charges**: substances en poudre, pratiquement insolubles dans les milieux de suspension, souvent blanchâtres ou faiblement colorées, dont l'indice de réfraction est généralement inférieur à 1,7, elles sont employées en raison de certaines de leurs propriétés chimiques ou physiques.

- **les additifs**: substances ajoutées en faible quantité pour apporter des propriétés particulières au revêtement.

- **les colorants**: ce sont des substances colorées, solubles ou non dans les milieux de suspension et qui, à la différence des pigments, ont un pouvoir opacifiant faible ou nul.

Un vernis, à la différence d'une peinture, est un produit non pigmenté qui, appliqué sur une surface, forme un film transparent.

I.1.3. Séchage et formation du film de peinture après dépôt

Après application, au cours du séchage, un film solide est formé. Les propriétés de ce film dépendent du substrat (propreté, dégraissage..) ainsi que de la composition de la peinture et de la méthode d'application utilisée.

Le séchage d'une peinture sur le substrat se fait selon deux voies: physique [Les78] [Cla80] [Sol67] ou chimique [Kit80]:

- **Séchage physique** : Dans ce processus, aucune réaction chimique ne se produit. On le trouve dans le cas des peintures avec des liants à masses molaires élevées tels que les nitrates et les esters de cellulose, les polyacrylates, les polyesters thermoplastiques, les copolymères de styrène...

Avec ces polymères, la formation du film peut se faire à partir de solvants (organiques ou de dispersions dans des solvants organiques ou dans l'eau) qui s'évaporent en laissant le polymère sur le substrat.

Ces liants confèrent au revêtement une bonne flexibilité et une bonne stabilité en raison de leur masse molaire élevée. Leur température de transition vitreuse doit être au dessus de la température ambiante pour assurer une bonne dureté et une bonne résistance à la rayure ("scratch resistance") du film formé.

- **Séchage chimique** : Ce type de processus concerne les peintures contenant les constituants du liant qui ont une masse molaire relativement faible, et qui réagissent entre eux au cours du séchage pour former des macromolécules réticulées par polymérisation : polyaddition ou polycondensation.

Pour le séchage par polyaddition (résines époxy par exemple), la réaction peut se faire à température ambiante sans ajout de catalyseurs (autocatalytique) d'où la nécessité de mélanger rapidement les constituants du liant avant l'application de la peinture. Le temps au bout duquel la peinture est utilisable après réalisation du mélange est limité et connu comme étant "la vie du pot" (pot life).

Le séchage par polycondensation quand à lui, nécessite soit l'ajout de catalyseurs soit de travailler à température plus élevée.

Dans la plupart des cas, les deux phénomènes, physique et chimique, interviennent lors du séchage d'une peinture.

I.2. Cas des peintures marines :

Les conditions que doivent satisfaire un revêtement, sont déterminées par son milieu d'utilisation. Pour le cas des peintures marines elles sont utilisées au contact d'eau salée et exposées à la lumière solaire. Le milieu marin est un milieu généralement oxygéné, mais parfois anaérobie, et contient des organismes vivants (biofouling) qui peuvent coloniser les surfaces des navires ou des plate-formes [Jam75].

Pendant leur utilisation, les revêtements marins doivent s'adapter à l'environnement agressif dans lequel ils se trouvent (température de -10 à $+40^{\circ}\text{C}$, et humidité relative de 40 à 100%) tout en conservant leurs propriétés fonctionnelles afin d'assurer leur rôle de protection contre la corrosion. Ils doivent également être conformes à de nombreuses considérations

professionnelles rigoureuses relatives à la sécurité et à la santé, et aux contraintes environnementales.

Le tableau I-1 regroupe les principaux systèmes utilisés comme peintures marines

Tableau I-1. Les principaux systèmes utilisés comme peintures marines [Mil05]

Paint system	Advantages	Limitations
Zinc silicate	outstanding neutral solvent resistance	poor acid and alkali resistance poor film formation at low humidity
Epoxy cured with polyamide Epoxy cured with amine adduct	tolerant to application conditions wide range of solvent resistance	poor resistance to polar solvents minimum application temperature 5 °C
Epoxy cured with isocyanate	low temperature, elastic and adhesive	poor alkali resistance dangerous to human health
Epoxy-phenolic resin	outstanding overall resistance, including methanol	requires heat for ultimate cure
Polyurethane	excellent low-temperature curing	poor methanol alkali resistance and dangerous to human health

Les peintures utilisées dans le cadre de cette étude sont à base d'époxy/amine.

Afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de la dégradation de ce type de peintures, il faut rappeler les principales propriétés des résines époxy réticulées amine.

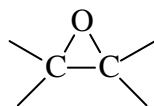
I.3. Les résines époxydes (ou époxydiques)

I.3.1. Nomenclature

Selon Fontanille et Gnanou [Fon02], le terme de "résine époxyde" devrait être réservé au précurseur dont la réaction avec un durcisseur conduit au matériau polymère tridimensionnel final, le polyépoxyde. Toutefois dans la littérature, on rencontre très souvent le terme "résine époxyde", voire "résine époxy", pour désigner aussi bien le précurseur époxydique, que le matériau issu de la réaction du premier avec le durcisseur, d'où parfois certaine ambiguïté. Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous efforcerons d'employer les termes: "résine époxyde" et "polyépoxyde" selon les recommandations de Fontanille et Gnanou.

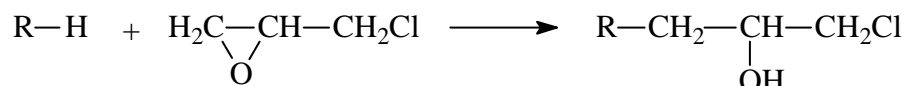
I.3.2. Définition [Pha05]

Les résines époxydes constituent une classe de matériaux polymères très importante caractérisée par la présence d'une ou de plusieurs fonctions époxy ou époxyde ou oxirane:

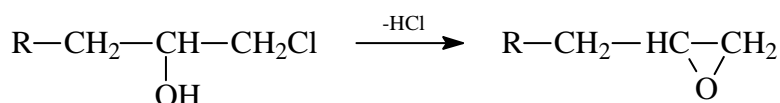


Ces résines sont le plus souvent préparées à partir de l'épichlorhydrine en deux étapes :

- Condensation :



- Déhydrohalogénéation :



La résine époxyde la plus largement utilisée est la DGEBA (DiGlycidyl Ether de Bisphénol A) (en 2000, 75% des résines époxy utilisées dérivait de la DGEBA). Sa formule est donnée dans la figure I-1.

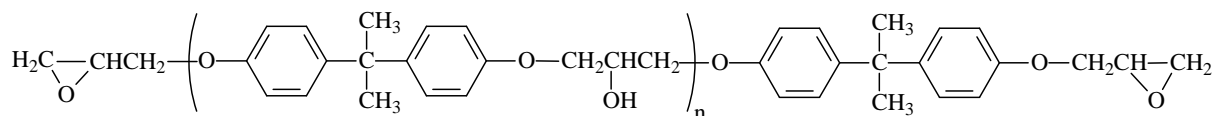


Figure I-1. Formule de la DGEBA (DiGlycidyl Ether de Bisphénol A)

La DGEBA est généralement utilisée sous forme liquide avec un indice de répétition moyen n d'environ 0,2. Selon la valeur de n , la résine peut être solide (SERs : Solid Epoxy Resins) ou liquide (LERs : Liquid Epoxy Resins). Une comparaison de quelques principales propriétés des LERs et des SERs est donnée dans le tableau I-2 :

Tableau I-2. Les résines époxy à base de DGEBA [Mil05]

Resin type	n value ^a	EEW	Mettler softening point, °C	Molecular weight (M_w) ^b	Viscosity at 25°C, MPa·s (= cP)
Low viscosity LER	<0.1	172–176		~350	4,000–6,000
Medium viscosity LER	~0.1	176–185		~370	7,000–10,000
Standard grade LER	~0.2	185–195		~380	11,000–16,000
Type 1 SER	~2	450–560	70–85	~1,500	160 – 250 ^c
Type 4 SER	~5	800–950	95–110	~3,000	450 – 600 ^c
Type 7 SER	~15	1,600–2,500	120–140	~10,000	1,500–3,000 ^c
Type 9 SER	~25	2,500–4,000	145–160	~15,000	3,500–10,000 ^c
Type 10 SER	~35	4,000–6,000	150–180	~20,000	10,000–40,000 ^c
Phenoxy resin	~100	>20,000	>200	>40,000	

EEW : la masse de résine pour un équivalent de groupement époxy

I.3.3. Les propriétés caractéristiques des résines époxydes [Bos85]

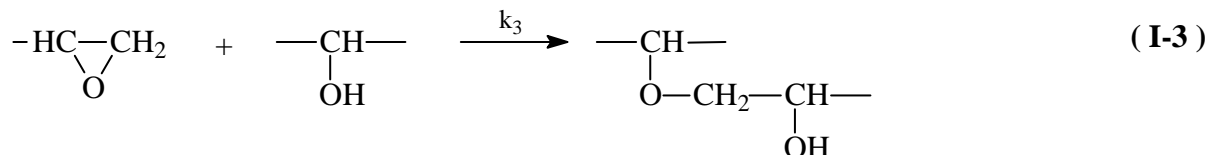
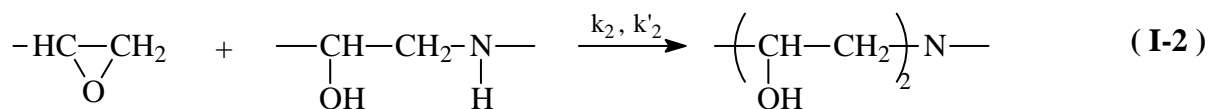
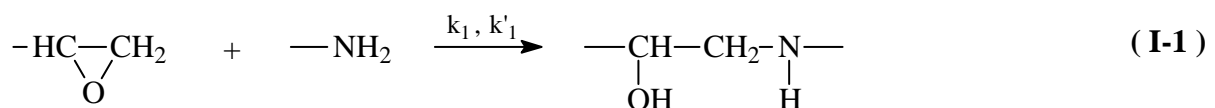
Les principales caractéristiques des résines époxydes sont les suivantes :

- une faible absorption d'eau et un faible retrait assurent une exceptionnelle stabilité dimensionnelle ;
- les performances mécaniques restent bonnes jusqu'à 100°C ;
- de bonnes propriétés diélectriques : le facteur de perte $\tan\delta = 2,5 \cdot 10^{-2}$; la constante diélectrique $\epsilon' = 4,2$; la résistivité $\rho = 5 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$; la rigidité diélectrique $U_c \approx 18-20 \text{ kV/mm}$;
- une forte adhésion sur un grand nombre de matériaux (groupes hydroxyle) ;
- une très bonne résistance thermique apportée par les noyaux aromatiques ;
- une résistance exceptionnelle aux divers agents chimiques dépendant de l'agent durcisseur choisi.

I.3.4. Les mécanismes chimiques de la réticulation d'un système époxy/amine

De très nombreux auteurs ont étudié les mécanismes et la cinétique de réaction des prépolymères époxy en présence de co-monomères diamines [Pas02].

Leurs travaux ont abouti aux propositions de mécanismes suivants:

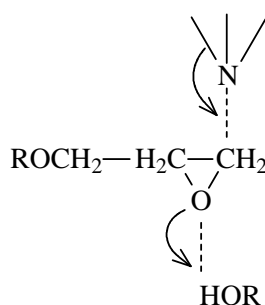


La première équation (I-1) illustre la réaction d'addition d'un hydrogène primaire sur un groupement époxy. L'amine secondaire formée réagit ensuite avec un autre groupement époxy pour donner une amine tertiaire (réaction. I-2).

Bien que les données expérimentales ne fournissent, le plus souvent, qu'une seule valeur d'énergie d'activation pour les réactions (I-1) et (I-2), les vitesses de réaction, compte tenu de la différence éventuelle de réactivité des amines primaires (constantes de vitesses k_1 et k'_1) et secondaires (constantes de vitesse k_2 et k'_2), peuvent être différentes.

Ainsi, les réactions (I-1) et (I-2) sont régies par deux mécanismes en compétition :

- le premier est catalysé par les groupes hydroxyle initialement présents dans le prépolymère époxy et ceux générés en cours de réaction (k_1 et k_2). En effet, l'addition de composés à hydrogènes mobiles (eau, alcool, phénol, acide,...) favorise l'addition nucléophile de l'amine sur un cycle époxy suivant le schéma suivant :



- le second mécanisme est un mécanisme non catalytique (k'_1 et k'_2). La réaction non catalytique a lieu dans tout le domaine de températures et a une énergie d'activation supérieure (100 kJ/mol).

En l'absence de catalyseur, les réactions d'éthérification (I-3), sous l'action de l'amine tertiaire formée en (I-2), sont souvent négligées. Ces réactions dépendent principalement de la température [Ric86] et de la basicité de l'amine. Elles restent favorisées dans le cas de mélanges non stœchiométriques en présence d'un excès de fonctions époxy.

En première approximation, on peut penser que se produiront principalement les réactions (I-1) et (I-2). On définit alors le rapport stœchiométrique r d'un mélange diépoxy-diamine comme le rapport entre le nombre de protons réactifs de l'amine et le nombre de groupes époxydes.

I.3.5. La formation du réseau tridimensionnel

La réaction de polyaddition entre une résine époxyde et un durcisseur de type diamine entraîne la formation d'un réseau polyépoxyde. Durant la formation de ce réseau, deux transformations structurales importantes sont observées : la gélification et la vitrification.

Le phénomène de **gélification** est le passage d'un état visqueux à un état caoutchoutique, lié à l'augmentation brutale de la masse molaire moyenne du réseau en formation. Le réseau présente alors des propriétés élastiques inexistantes avec de petites molécules linéaires ou ramifiées. La gélification apparaît à un taux de conversion fixé dépendant du rapport stœchiométrique mais indépendant de la température. Pour le cas des systèmes époxy/amine, et dans les conditions stœchiométriques, ce taux est égal à 0,66 [Pas01] [Maa01].

Après le point de gel, il y a formation d'un réseau ponté chimiquement ; celui-ci coexiste avec des molécules solubles de monomères et de polymères. Nous pouvons alors séparer le mélange réactionnel en deux phases :

- une phase gel infusible et insoluble dans tout solvant neutre. Le gel correspond à la formation d'un réseau infini dans lequel les molécules sont liées les unes aux autres pour n'en former qu'une.
- une phase sol qui demeure soluble et peut être extraite et séparée du gel à l'aide d'un solvant. Avec l'avancement de la réaction, la fraction de sol diminue exponentiellement au profit du gel, au fur et à mesure que des chaînes de polymères dans le sol sont reliées au gel.

La **vitrification** traduit, quant à elle, le passage, à une température donnée d'un état liquide ou caoutchoutique à un état vitreux. Le temps de vitrification en isotherme correspond au temps nécessaire pour que la T_g du système en évolution du fait de la polymérisation, soit égale à la température de réaction. La vitrification est due à l'augmentation des masses molaires si elle se produit avant la gélification, ou à une augmentation de la densité de réticulation si la vitrification apparaît après la gélification. La vitrification entraîne une réduction des degrés de liberté du système réactif et a pour effet de ralentir la réaction qui devient contrôlée par la diffusion des espèces.

II. Vieillissement photochimique et hydrolytique des revêtements anticorrosion à base d'époxy/amine

II.1. Généralités sur le vieillissement des polymères

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [Ver84]. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent sa cohésion mécanique, de sa composition, ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique,...), ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection anticorrosion,...).

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

II.1.1. Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface.

II.1.2. Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

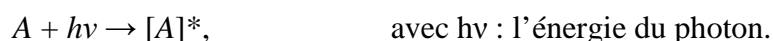
Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Le vieillissement chimique comprend [Ver02b]:

- **le vieillissement thermochimique** qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.

- **le vieillissement photochimique** c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire.

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, donc conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.



La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV solaire c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère. Nous reviendrons plus en détail sur ce type de vieillissement au paragraphe II-2.

- **le vieillissement hydrolytique** s'accompagnant d'une hydrolyse, qui entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. Le paragraphe II-3 sera consacré à ce type de vieillissement et s'intéressera plus particulièrement au cas des résines époxy.

- **le vieillissement radiochimique** par des radiations ionisantes de forte énergie (X , α , β , γ , neutrons).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister, on peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécanochimique)...

Les aspects communs à tous les types de vieillissement chimique, notamment en ce qui concerne les processus, sont les suivants:

▪ **les coupures statistiques des chaînes** qui dépendent de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure et correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule (cf. figure I-2).

Le terme «statistique» ne correspond pas nécessairement à la réalité, il est utilisé car il fait partie de la terminologie courante ("random chain scission").

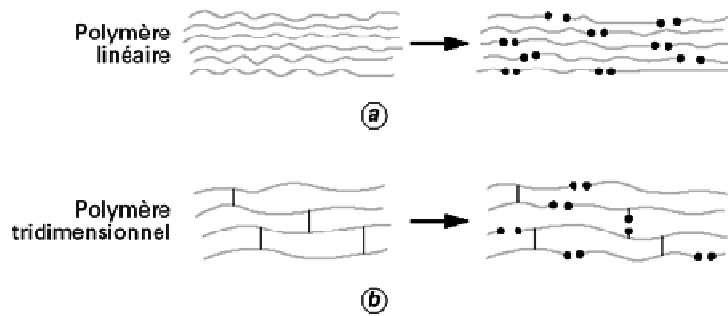


Figure I-2: Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires [Ver90]

▪ **la réticulation** : c'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères (cf. figure I-3).

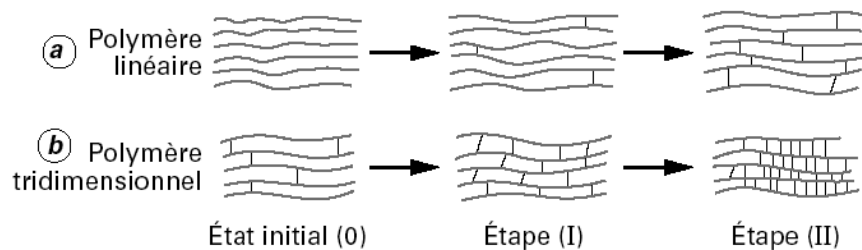


Figure I-3: Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel [Ver02a]

Si certains polymères réagissent essentiellement par coupures de chaînes (PMMA, PP, POM...), d'autres par contre, peuvent subir simultanément coupures de chaînes et réticulations (PE, PVC, nombreux polymères tridimensionnels). Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part relative de chacun des processus.

▪ **les réactions de dépolymérisation** qui sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple extrémité de chaîne), ou résultant d'une coupure statistique.

▪ **les réactions conservant le squelette macromoléculaire** : pour des taux d'avancement relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement aucun effet notable sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés des polymères, essentiellement les propriétés électriques et optiques. Ce type de réactions se produit essentiellement au niveau des groupements latéraux par leur modification, élimination et la formation de doubles liaisons ou par cyclisation intramoléculaire (cf. figure I-4).

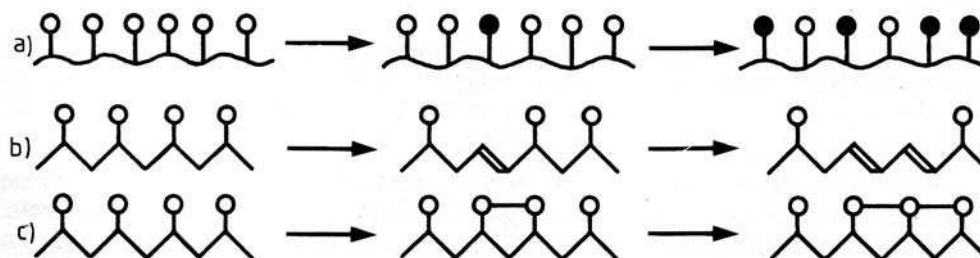


Figure I-4: Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire [Ver84]
 (a) modification des groupements latéraux
 (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons
 (c) cyclisation intramoléculaire

II.1.3. Cas du vieillissement des peintures marines

Dans notre étude, comme il a été précisé dans l'introduction, le but est de comprendre les mécanismes responsables de la dégradation de revêtements anticorrosion utilisés dans un milieu extrêmement agressif qui est le milieu marin en zone de marnage. Les deux principaux paramètres environnementaux qu'il faut prendre en compte seront donc la lumière solaire (UV solaire) et l'eau (voire l'eau salée). La méthodologie suivie pour mener à bien ce travail consiste à étudier dans un premier temps, l'effet de la photooxydation dans des conditions de vieillissement accéléré sur la structure moléculaire et sur le comportement physico-chimique de ce type de revêtements pour établir les mécanismes responsables de leur dégradation. Ensuite, le deuxième paramètre environnemental, à savoir l'eau, sera introduit dans le processus du vieillissement en incluant des périodes ou cycles alternés et/ou simultanés d'immersion dans l'eau, et son effet sur les propriétés physico-chimiques et sur les mécanismes de dégradation préalablement établies sera étudié.

Pour atteindre cet objectif, il est donc important de comprendre le rôle de chacun des paramètres environnementaux (la lumière solaire et l'eau) dans les processus de vieillissement de ce type de matériaux polymères.

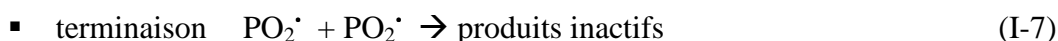
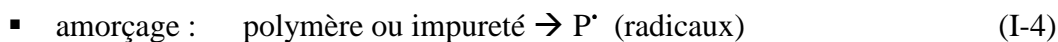
Le paragraphe suivant (II-2) donne une synthèse bibliographique sur le vieillissement photochimique des polymères et plus particulièrement celui des résines époxydes et des polyépoxydes, alors que le paragraphe II-3 est consacré au vieillissement hydrolytique de ces matériaux.

II.2. Vieillessement photochimique des polymères

II.2.1. Mécanisme standard de la photooxydation d'un polymère

Dans le domaine spectral de l'UV solaire ($\lambda > 300$ nm), les structures absorbantes sont généralement étrangères au motif structural et sont présentes en très faibles concentrations. Ce sont des défauts de structure ou des impuretés. Elles ne pourront donc jouer un rôle important que si une réaction en chaîne prend le relais des actes primaires photochimiques. C'est justement le cas de l'oxydation.

Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit :



Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



On peut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes (PO₂H), des peroxydes (P'O₂P'), des cétones ou des aldéhydes (P'=O) et des alcools (POH) soient formés dans ce processus standard. La réaction (I-5) correspondant à la transformation des radicaux primaires P' en radicaux peroxydes (PO₂') est extrêmement rapide et ne va pas contrôler la cinétique globale sauf si l'oxygène fait défaut (cinétique contrôlée par la diffusion de O₂). La réaction (I-6)

gouverne donc la vitesse de propagation du processus, il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère. Le classement de la stabilité vis-à-vis de l'oxydation correspond donc à celui des énergies de liaisons C-H contenues dans le squelette macromoléculaire et prend en compte des critères d'encombrement stérique lié à l'accessibilité de l'atome d'hydrogène.

II.2.2. Cas des résines époxydes et des polyépoxydes

La photooxydation des résines époxydes et des polyépoxydes a été étudiée à l'aide de diverses techniques pour estimer et expliquer les changements observés dans ces polymères.

Une des premières études portant sur le photovieillissement de ce type de matériaux polymères est celle réalisée dans les années 80 par Bellenger et Verdu [Bel83a] sur un système d'époxy (DGEBA, cf. figure I-1) réticulé amine aromatique (DDM : Diaminodiphényl méthane, cf. figure I-5).

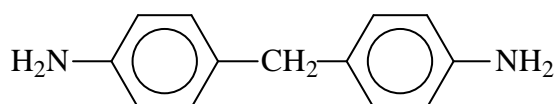


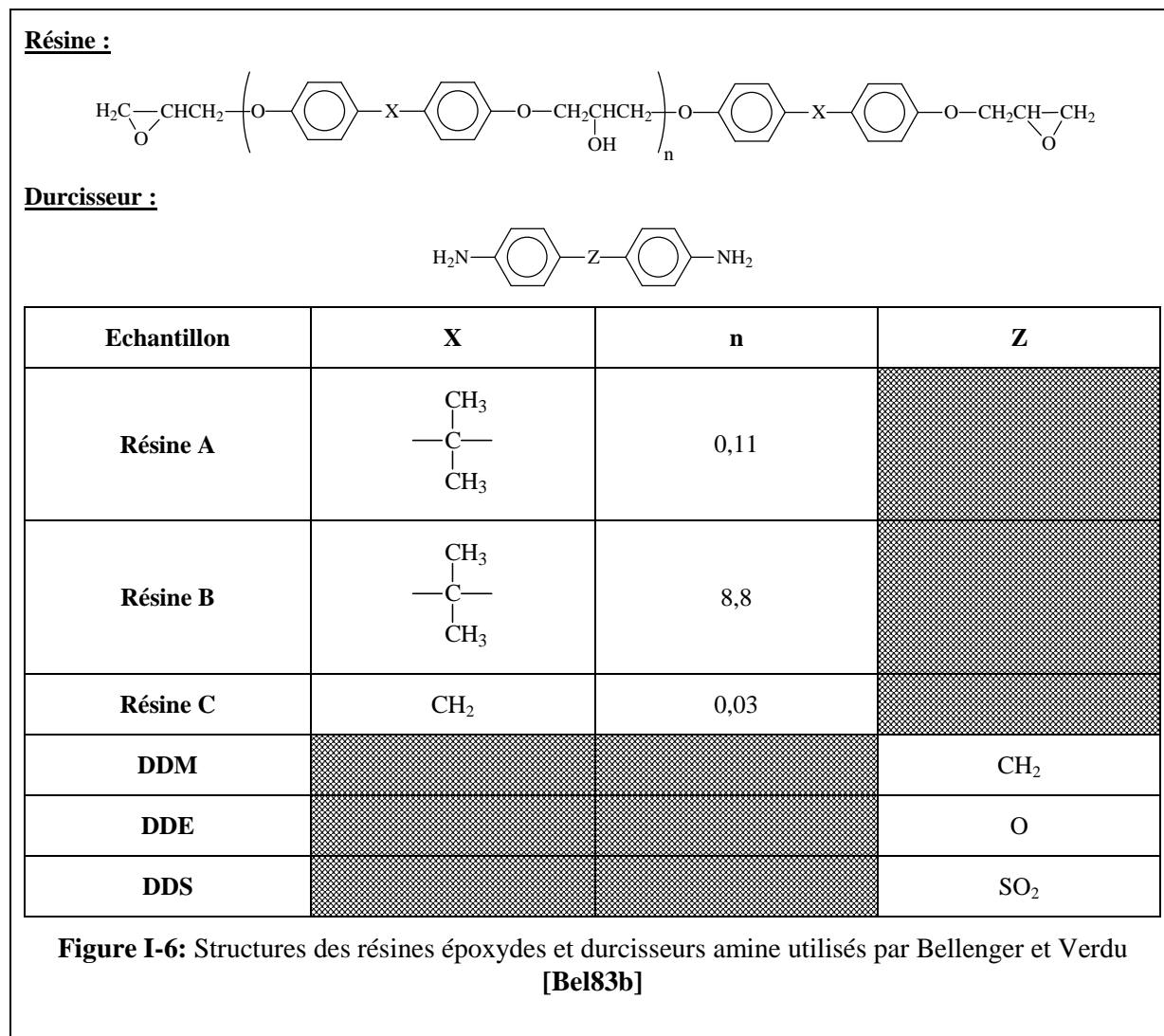
Figure I-5: Structure du Diaminodiphényl méthane DDM

Lors de la préparation, un cycle de cuisson a été optimisé pour avoir un taux de réticulation maximal. Les échantillons ont été étudiés sous forme de films libres de différentes épaisseurs (10-100 μm), irradiés dans une enceinte équipée par des lampes fluorescentes ($300 \leq \lambda \leq 450$ nm) avec $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm et $T^\circ = 31 \pm 1^\circ\text{C}$. L'analyse des échantillons a été faite essentiellement par spectroscopies IR en transmission et UV / Visible. L'évolution des spectres IR montre le développement de bandes IR de fonctions carbonylées à 1730 cm^{-1} et amide à 1670 cm^{-1} .

La cinétique de photooxydation est plus ou moins retardée selon la stœchiométrie du mélange de départ et diminue quand la quantité de DDM augmente. Les molécules de DDM qui n'ont pas réagi, agissent donc comme stabilisants.

Lors de l'irradiation, on observe le développement d'une coloration verte dans le système. Cette coloration est essentiellement due à la formation d'un chromophore spécifique absorbant à 650 nm suite à l'oxydation du "pont" méthylène du DDM du réseau tridimensionnel pour former des structures conjuguées.

Afin de mieux comprendre le rôle de chacun des constituants du mélange de départ dans le comportement photochimique du système réticulé, une étude complémentaire a été réalisée [Bel83b] en utilisant 3 types de résines époxydes (2 DGEBA de masses moléculaires différentes: $n = 0,11$ et $n = 8,8$ et une autre résine de structure très similaire à celle de la DGEBA en remplaçant l'isopropylidène par un méthylène) et 3 types de durcisseurs diamine (3 diamines de dianiline: DDM, DDS et DDE contenant respectivement des ponts méthylène, sulfone et éther) (cf. figure I-6).



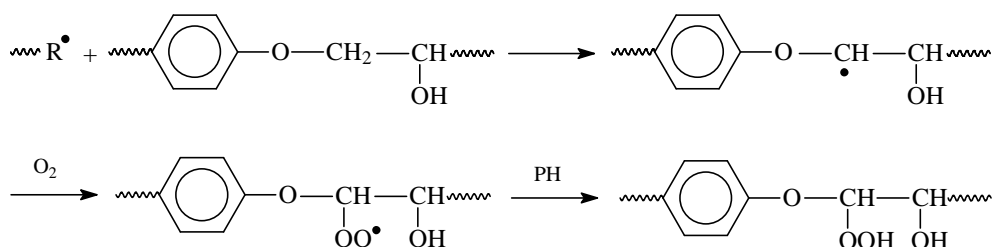
Les résultats obtenus ont montré que la structure du durcisseur n'influe pas ou très peu sur la formation de produits carbonylés. C'est donc la partie phénoxy (ou époxyde) du polymère qui est probablement responsable de la formation de ces groupements.

La formation de fonctions amides dépend de la concentration initiale en fonctions amines et de la densité électronique de l'atome d'azote.

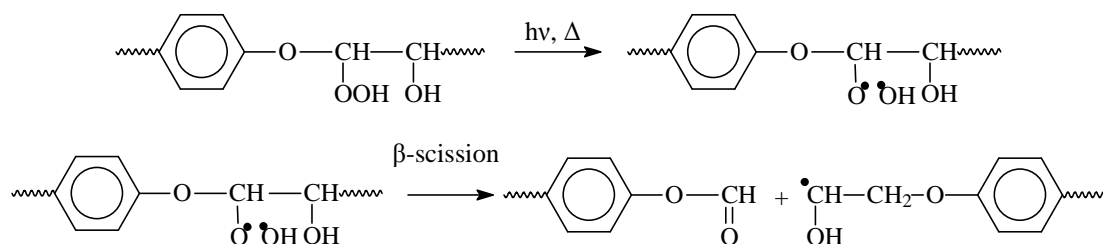
Des études précédemment réalisées au LPMM ont permis de proposer les mécanismes réactionnels responsables de la photodégradation de ce type de polymères [Riv97a] [Riv97b] [Riv98] [Riv99] [Riv00]. L'approche adoptée a consisté à simplifier les systèmes tridimensionnels complexes en utilisant des macromolécules "modèles", bidimensionnelles et ayant une structure moléculaire similaire à celles des résines époxydes. Les polymères "modèles" sont des résines phénoxy considérées comme appartenant à la famille des résines époxydes, puisqu'elles sont constituées du même motif de répétition DGEBA mais avec une masse moléculaire plus élevée ($M : 30000-70000$) permettant de simuler un réseau réticulé.

Ces résines phénoxy comportent des groupes de type éther dans leur structure. Des études précédentes [Gau85] [Gau87] [Pos95] ont montré que le groupement méthylène situé en α de la fonction éther constituait le point sensible de la réactivité photochimique des polyéthers aliphatiques. L'identification des photoproduits a été réalisée essentiellement par spectroscopies FTIR et UV/Visible couplées à des réactions de dérivations chimiques et à l'extraction des photoproduits de faibles masses au méthanol suivie d'analyse par GC/MS.

Les résultats ont confirmé que le mécanisme de dégradation implique principalement la réactivité des fonctions éthers aromatiques (bande IR à 1036 cm^{-1}) par oxydation des groupes CH_2 situés en α de celles-ci. Cette oxydation est induite, entre autres, par les macroradicaux issus des processus de photolyse directe et conduit à la formation d'hydroperoxydes selon :



Ce sont donc des structures de type phényl-formiate de bouts de chaîne (bande IR à 1739 cm^{-1}) qui constituent le photoproduit principal formé par irradiation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300\text{ nm}$) par β -scission des radicaux alkoxy selon :



Parallèlement à l'oxydation sur l'atome de carbone en α de l'éther, d'autres réactions ont été mises en évidence, notamment l'oxydation du groupe isopropylidène impliquant dans son étape initiale soit l'arrachement d'un atome d'hydrogène soit la coupure de la liaison C-CH₃, l'arrachement de l'atome d'hydrogène en α du groupe hydroxylé ou la photoscission directe de la liaison éther suivie de l'oxydation des radicaux formés.

Plus récemment, la photodégradation d'un système époxy/amine flexible ($T_g \approx -50^\circ\text{C}$) : DGEBA / Jéffamine[®] (cf. figure I-7) a été étudiée [Mai05a].

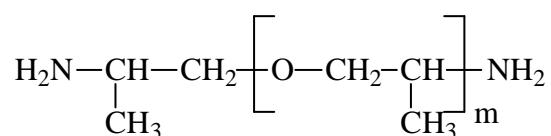


Figure I-7: Structure de la Jéffamine[®] (poly(oxypropylène) diamine) [Hun07]

Les résultats obtenus ont montré que la photooxydation du réseau tridimensionnel époxy/amine touche essentiellement la partie DGEBA, qui s'oxyde pour former des fonctions carbonylées. Les nœuds de réticulation amine s'oxydent pour former des amides, alors que les unités (oxypropylène glycol) de la Jeffamine[®] ne sont que peu touchées. L'analyse par ATR-FTIR des échantillons époxy/amine photooxydés montre une oxydation presque complète des unités DGEBA sur les 2-3 premiers microns près de la surface. Les produits moléculaires résultant des coupures de chaîne principale ou des ponts de réticulations sont volatils ou migrent à la surface. Parmi les photoproduits possibles, aucun acide carboxylique n'a été détecté. Ceci suggère que les acides ne sont pas formés ou que des acides de faibles masses moléculaires tels que l'acide formique se sont formés et ont été perdus par migration.

La photooxydation de la DGEBA et de la Jeffamine[®] seules avant réticulation a montré que la Jeffamine[®] se dégrade rapidement dans les premières heures de l'irradiation avec disparition des fonctions éther et amine. Dans la résine réticulée, les nœuds de réticulations amine disparaissent, mais aucune diminution des groupes éther n'est observée. L'hypothèse proposée est que la dégradation des fonctions éther de la Jeffamine[®] est alors empêchée par la présence de la DGEBA.

La cinétique de formation des photoproduits et leur distribution dans la profondeur de l'échantillon a également été étudiée [Mai05b]. Les profils d'oxydation ont été réalisés par microscopie IR et par nanoindentation à l'aide d'un microscope à force atomique AFM.

Le changement de cinétique de dégradation observé après 30 heures d'irradiation (à $\lambda > 300$ nm en présence d'oxygène) obtenu à partir des mesures ATR et UV/Visible, peut s'expliquer par l'atténuation de l'intensité lumineuse par les photoproduits chromophores formés qui apportent un effet d'écran photochimique. Les profils de photooxydation mesurés par microscopie IR ont montré une distribution hétérogène des photoproduits avec un profil d'oxydation dans les premiers 250 μm à partir de la surface exposée.

La formation de ces photoproduits est associée à des réactions de coupures de chaînes, mises en évidence par une diminution de la rigidité mesurée par des nanoindentations AFM dans ces mêmes premiers 250 μm .

L'influence du durcisseur sur le photovieillement des réseaux réticulés à base d'époxyde a été également étudiée au LPMM [Del06]. Deux durcisseurs ont été utilisés pour réticuler la DGEBA : le premier est une diamine aliphatique (DETA : Diéthylènetriamine (cf. figure I-8.a) et le deuxième est un anhydride (MNA: l'anhydride méthylnadique (cf. figure I-8.b).

Une influence de la nature de l'agent de réticulation (durcisseur) sur le vieillissement des matériaux formés a été mise en évidence. Le système époxy/anhydride a montré une meilleure durabilité thermo et photochimique.

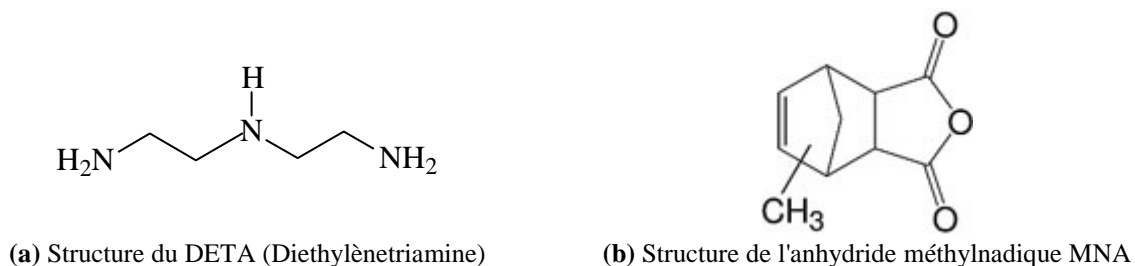


Figure I-8 : Structure des durcisseurs : a) DETA et b) MNA [Del06]

Une étude par spectroscopie IR (transmission et ATR) a été réalisée par Ollier-Dureault et Gosse [Oll98] pour suivre les modifications de la structure chimique au cours de la photooxydation de résines époxydes réticulées anhydride, utilisées en isolation électrique.

Deux formulations industrielles à base de DGEBA réticulée MTHPA (cf. figure I-9) ont été utilisées, l'une d'entre elles contient un agent flexibilisant (un acide diester dicarboxylique).

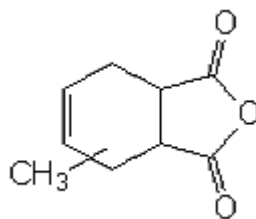


Figure I-9 : Structure de l'anhydride méthyl tétrahydrophtalique MTHPA

La dégradation est très hétérogène pour les deux systèmes, elle est plus marquée à la surface du matériau. Les photoproduits formés sont similaires et caractérisés par l'apparition de bandes d'absorption dans les régions des hydroxyles, des carbonyles et des éthers. Le système "flexibilisé" contenant plus de groupes esters mais moins de groupes phényles, se dégrade plus rapidement pendant les premières heures d'exposition. Ceci peut s'expliquer par une attaque spécifique des groupements du flexibilisant qui disparaissent rapidement.

Toujours sur les résines époxy réticulées anhydride, Monney et al. ont publié une série d'articles [Mon97] [Mon98a] [Mon98b] [Mon99a] [Mon99b] [Gui01] portant sur la photodégradation de système époxy réticulé anhydride DGEBA/MTHPA.

L'étude morphologique au MEB de la surface du matériau photodégradé a permis grâce à un balayage tridimensionnel (3D) et bidimensionnel (2D) des surfaces d'obtenir la rugosité moyenne des surfaces [Ass91] [Dub94] [Mon93] [Pou94] et de quantifier le phénomène d'ablation observé au cours de l'irradiation.

Durant les 200 premières heures de photovieillissement, la photooxydation est très superficielle: il y a formation d'une couche mince d'oxydation à l'extrême surface du matériau vieilli. Simultanément, la vitesse d'ablation augmente pour atteindre une vitesse constante. Une fois formée, cette couche très mince estimée à moins de 2 μm par EDS [Mon98a] et par ATR [Mon98b] progresse à une vitesse constante au sein de la matrice organique. Du fait de la perte des photoproduits volatils, l'avancement de la couche oxydée formée se fait à la même vitesse que celle de l'ablation.

L'identification des photoproduits volatils a été effectuée par analyse GC/MS [Mon99b] qui a révélé une perte de noyaux aromatiques. Ceci confirme les résultats préalablement obtenus par ATR [Mon98b] montrant l'absence des bandes caractéristiques des noyaux aromatiques ($\nu_{\text{C=C}}$ 1608, 1510 et 1458 cm^{-1}) jusqu'à une profondeur d'environ 2 μm à partir de la surface irradiée.

II.3. Vieillessement hydrolytique des polymères

II.3.1. Généralités

On connaît depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des métaux, mais pour ce qui concerne les matériaux polymères, les effets sont moins bien connus car ils peuvent se manifester de différentes manières et à long terme sur plusieurs années.

Au contact d'un matériau polymère, l'eau peut avoir un effet physique lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère et se manifestant par la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur du matériau avec éventuellement une modification de la structure macromoléculaire de celui-ci (plastification, gonflement...) et/ou un effet chimique se caractérisant par des coupures de chaînes (hydrolyse).

II.3.1.1. Vieillessement physique des polymères par absorption d'eau:

L'effet physique de l'eau sur les propriétés des matériaux polymères est lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère. La molécule H_2O , du fait de sa polarité élevée, est capable d'établir des liaisons hydrogène relativement fortes avec les groupes polaires portés par le polymère.

Il est donc important de faire quelques rappels sur le caractère hydrophile des polymères afin de mieux comprendre les mécanismes physiques qui se produisent au sein du matériau en contact de l'eau.

- Hydrophilie des polymères

L'hydrophilie d'un polymère peut être appréciée d'après la teneur en eau W_m , généralement exprimée en % massique, qu'il est capable d'absorber à l'équilibre.

En milieu atmosphérique, W_m est une fonction croissante de l'hygrométrie relative HR.

On peut généralement écrire : $W_m = K (HR)^\alpha$ [Ver00] (I-8)

Avec K : une constante dépendant de la nature du polymère et de la température

α : un exposant généralement voisin de l'unité (sauf complications liées à une démixtion)

En milieu liquide, W_m est liée au potentiel chimique de l'eau, autrement dit W_m tend à diminuer lorsque la concentration en solutés augmente. Une conséquence pratique, l'eau pure est généralement plus agressive que l'eau de mer de ce point de vue là.

En l'absence d'autres phénomènes comme la solubilisation d'une partie du matériau, la fissuration..., on obtient des valeurs comparables de W_m pour une exposition en atmosphère saturée ou en immersion dans l'eau.

Selon Van Krevelen [Kre76], la quantité de molécules d'eau fixées par un groupement chimique donné est indépendante de la structure dans laquelle il est engagé et l'absorption d'eau dans un polymère est une fonction molaire additive. Van Krevelen propose alors une relation empirique simple pour estimer la quantité d'eau maximale que peut absorber un polymère (cf. annexe I) :

$$W_m = H.1800 / M \quad (I-9)$$

Avec H: la quantité en moles de molécules d'eau absorbées par unité monomère de masse molaire M.

L'approche moléculaire seule s'avère insuffisante pour expliquer et prédire l'absorption d'eau dans les réseaux époxy, d'où l'introduction d'une deuxième approche s'appuyant sur la théorie du volume libre qui vient compléter la première (cf. §. II.3.2.1).

- Conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques des polymères

Les deux principales conséquences « primaires » de l'absorption d'eau sont la plastification et le gonflement du polymère. Ces phénomènes ont des conséquences importantes sur le comportement mécanique et physico-chimique du polymère vieilli.

Mais l'eau peut avoir d'autres conséquences physiques sur les propriétés du polymère vieilli comme les propriétés diélectriques par exemple ou encore la perte d'adjuvants.

- Plastification :

Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires, de type Van der Waals ou liaisons hydrogène entre groupes polaires portés par des chaînes macromoléculaires voisines [Dan81] [Pay81] [Mag97] pour établir des liaisons préférentielles avec eux (cf. figure I-10).

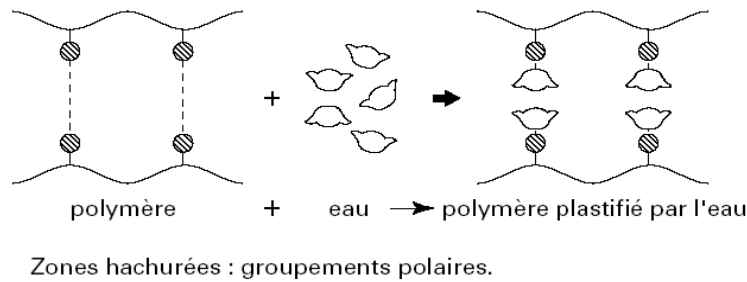


Figure I-10: Effet plastifiant des molécules d'eau sur un polymère [Ver00]

Les molécules d'eau détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques ainsi que physico-chimiques du polymère [Ada80] [Mor80] [Enn89] [Den92].

Dans la majorité des cas, une diminution du module de Young et du module de cisaillement a été constatée [Mor80] [Enn89] [Sha89]. La contrainte à la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture diminuent aussi dans la plupart des cas. La déformation à la rupture, quant à elle, augmente, stagne ou diminue selon les systèmes étudiés [Kae77] [Kar82] [Nog01]. L'intensité et la température des transitions secondaires telles que la transition β sont aussi affectées [Mij01] [Col02].

En ce qui concerne la variation de la T_g , l'eau est caractérisée par sa température de transition vitreuse, longtemps controversée car difficile à observer, qui fait désormais l'objet d'un consensus : $T_g \approx 120\text{K}$ [Fay05]. Le polymère "sec" est également caractérisé par une T_g notée $T_{g_{\text{dry}}}$. Le mélange polymère-eau (humide) est caractérisé par une T_g intermédiaire notée $T_{g_{\text{wet}}}$:

$$T_{g_{\text{H}_2\text{O}}} \leq T_{g_{\text{wet}}} \leq T_{g_{\text{dry}}}$$

La pénétration d'eau dans le matériau polymère abaisse donc sa T_g , ce qui caractérise la plastification.

Cette diminution de T_g lors du vieillissement hydrolytique, allant d'une dizaine de degrés jusqu'à 80°C environ a été mis en évidence par plusieurs auteurs [Wri81] [Ada80] [Luo01] (cf. annexe II).

- Gonflement :

Lorsque l'eau pénètre dans un polymère, son volume tend à s'ajouter à celui de ce dernier, il y a donc gonflement. Les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes et tendent à écarter ces dernières les unes des autres (cf. figure I-11).

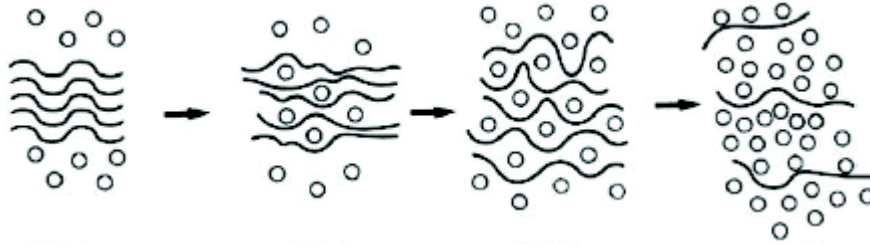


Figure I-11: Gonflement du polymère après pénétration de molécules d' H_2O [Ver05]

La plastification et le gonflement sont théoriquement des phénomènes réversibles, autrement dit les propriétés initiales du matériau doivent être retrouvées après dessiccation de celui-ci.

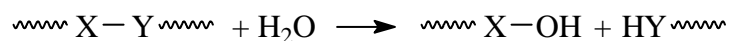
Cependant cette réversibilité n'est pas toujours respectée et peut être altérée par divers phénomènes :

- rupture par gonflements différentiels résultant du gradient de concentration d'eau dans la profondeur du matériau avant saturation (profil de vieillissement) ;
- hydrolyse ;
- relaxations de contraintes résiduelles et réarrangements morphologiques divers (post-cristallisation par exemple) facilités par l'état de plastification.

II.3.1.2. Vieillessement chimique des polymères en présence d'eau: l'hydrolyse

Dans certains cas, le polymère ne se contente pas de fixer des molécules d'eau, il réagit plus ou moins rapidement avec elles. L'hydrolyse peut intervenir sur des liaisons latérales (par exemple esters acryliques), mais le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique est celui des coupures statistiques du squelette macromoléculaire, qui entraînent une diminution de la masse molaire et une perte des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement.

L'hydrolyse peut être schématisée comme suit :



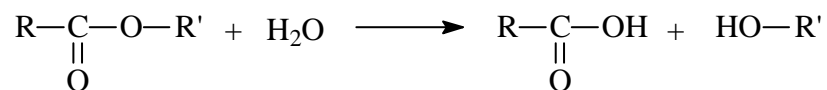
Les effets de l'hydrolyse se superposent à ceux résultant de l'interaction physique entre le polymère et l'eau.

Les principales caractéristiques des phénomènes d'hydrolyse sont les suivantes :

- ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion, également lente, de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).
- l'hydrolyse est une réaction activée thermiquement : elle devient très rapide aux températures de mise en œuvre, d'où l'importance d'une dessiccation des poudres et granulés de polymère avant la mise en œuvre du matériau.
- l'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers : ions H^+ , métaux de transition, ..., d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement.

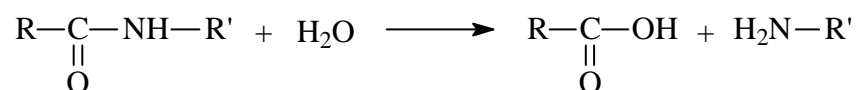
Les principaux groupements chimiques hydrolysables dans les polymères sont :

- Les groupes ester :



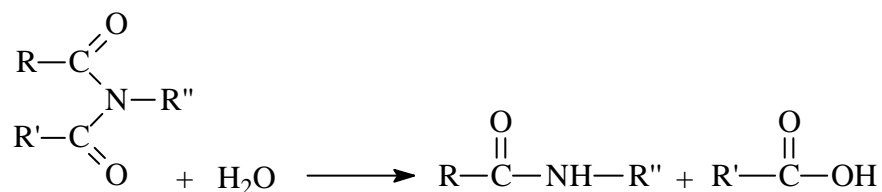
On les trouve dans les polyesters linéaires (polyéthylène téréphtalate (PET), polybutylène téréphtalate (PBT), polycaprolactone, polycarbonate et polyesters aromatiques), les polyesters tridimensionnels (polyesters insaturés, poly-(phtalate de diallyle), résines alkydes...), les polyuréthanes-polyesters, les époxydes réticulés par des anhydrides.

- Les groupes amide :



On les trouve dans les polyamides et les poly(amides-imides).

- Les groupes imide :



On les trouve dans les polyimides et poly(amides-imides).

D'autres groupes sont également réactifs vis-à-vis de l'eau, mais à un degré moindre que les précédentes, comme par exemple les liaisons silicones (Si-O-), les polyéthers (C-O-) ou les polyuréthanes (—NH—C—O—).

$$\begin{array}{c} \text{||} \\ \text{O} \end{array}$$

sévères (températures élevées, catalyseurs...).

II.3.2. Cas des résines polyépoxydes

II.3.2.1. *Nature des interactions eau / époxy : approche volumique / approche moléculaire*

La diffusion des molécules d'eau dans les réseaux époxy est caractérisée par l'existence de différents mécanismes d'interaction avec le polymère. Deux approches différentes sont proposées pour expliquer ces mécanismes : l'approche volumique et l'approche moléculaire.

Dans l'approche volumique, basée sur le concept du volume libre, les molécules d'eau absorbées sont présentes dans les volumes libres disponibles entre les chaînes macromoléculaires du réseau 3D [Api84] [Mck78] [Joh86].

A partir du constat que certains polymères à volume libre élevé absorbent une quantité d'eau très faible à saturation (exemple: les élastomères de silicone ou le polyéthylène réticulé [Tch00]), cette approche volumique semble insuffisante pour décrire la sorption d'eau dans un polymère. L'approche moléculaire basée sur l'interaction entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polymère apparaît donc comme un complément indispensable à l'approche volumique précédente [Mik82] [Moy80] [Pet96].

Il peut donc y avoir donc une compétition [Ale86] ou complémentarité [Mor37] [Fuj61] [Sol00] entre ces deux processus de diffusion.

De nombreuses études se sont intéressées à l'interaction entre le polymère et les molécules d'eau incorporées au sein de la matrice [Dan81] [Ill78] [Kap91].

Les molécules d'eau ne sont pas faciles à observer quand elles sont présentes dans les polymères. En employant des techniques telles que la diffraction des rayons X, la diffusion de neutrons ou de la lumière, on rencontre des difficultés pour localiser de telles petites molécules et « souples » qui peuvent rapidement changer leurs interactions avec les molécules voisines. En revanche, la spectroscopie infrarouge, certainement la technique la plus sensible et la plus précise pour l'étude des liaisons hydrogène [Had76] [Bra80] [Mar80], s'est avérée

être une technique très puissante pour déterminer les configurations d'interaction que ces molécules d' H_2O établissent avec les molécules voisines [Mar96a] [Mar97], à condition de pouvoir éviter la saturation des bandes d'absorption IR dues à la présence de ces molécules H_2O [Mar96b].

Ainsi, les études réalisées par spectroscopie infrarouge visent essentiellement à suivre les liaisons hydrogène dans le réseau [Sol00a] [Sol98] [Sol00b] [Ngo99] [Ngo00] [Ngo01] [Ban79] [Ful79a] [Col89] [Mus00]. Ces travaux suggèrent l'existence d'un grand nombre de liaisons hydrogène dans les réseaux polyépoxydes, persistantes au-dessus de la T_g et jusqu'au point de décomposition thermique. La bande d'absorption des hydroxyles non liés à $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{O-H}}$), bien que rarement présente dans les époxy, est fortement gênée par la formation d'une bande large à $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{O-H}\cdots}$) due à la formation de liaisons hydrogène [Wil70] [Bel87].

La nature exacte de ces liaisons hydrogène est très complexe et dépend de plusieurs facteurs tels que la nucléophilie des amines, la distance entre les espèces polaires et la présence de gênes stériques. Trois types de liaisons hydrogène intrinsèques sont identifiées dans le cas des résines époxy souples (cf. figure I-12).

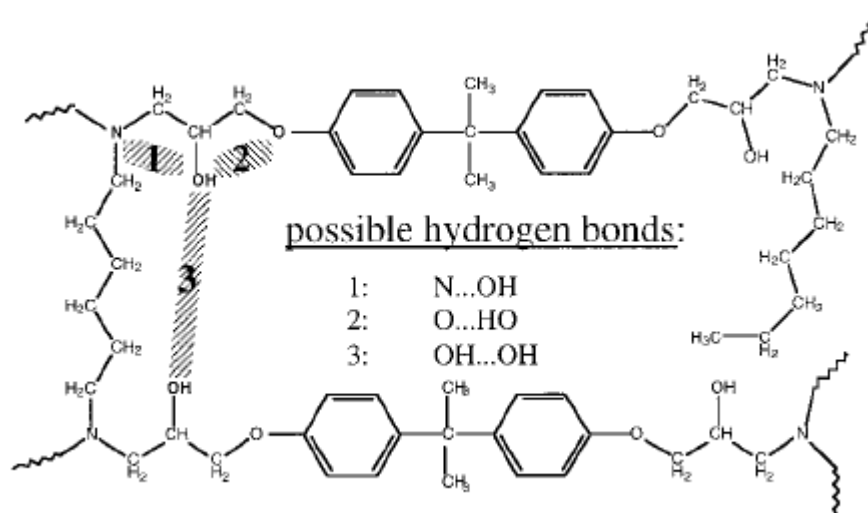


Figure I-12 : Les trois types de liaisons hydrogène possibles impliquant l'hydroxyle d'un époxy réticulé amine. [Sol00a].

- La première possibilité est la liaison intramoléculaire N---OH dans laquelle l'hydrogène de l'hydroxyle se lie à l'amine tertiaire du nœud de réticulation. En se basant uniquement sur les considérations acide/base, cette liaison devrait être la plus forte.

- La configuration O---HO est aussi une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'hydrogène de l'hydroxyle et l'oxygène de l'éther le plus proche.
- La troisième possibilité est une liaison H entre deux hydroxyles OH---OH.

Bien que les liaisons montrées soient intramoléculaires, des interactions intermoléculaires analogues sont également possibles.

Ngono et al. ont publiés une série de trois articles [Ngo99] [Ngo00] [Ngo01] consacrés à l'étude des processus d'hydratation de deux types de résines époxydes réticulées amine (DGEBA/DDM et DGEBA/TETA) par utilisation de la spectroscopie IR afin de déterminer le rôle éventuel des molécules d'eau ambiantes dans la dégradation de ces résines, en particulier quand elles sont exposées aux radiations radiochimiques.

Les auteurs ont pu suivre le processus d'hydratation et déterminer les principales interactions des molécules d'eau absorbées à l'intérieur de ces résines (cf. figure I-13).

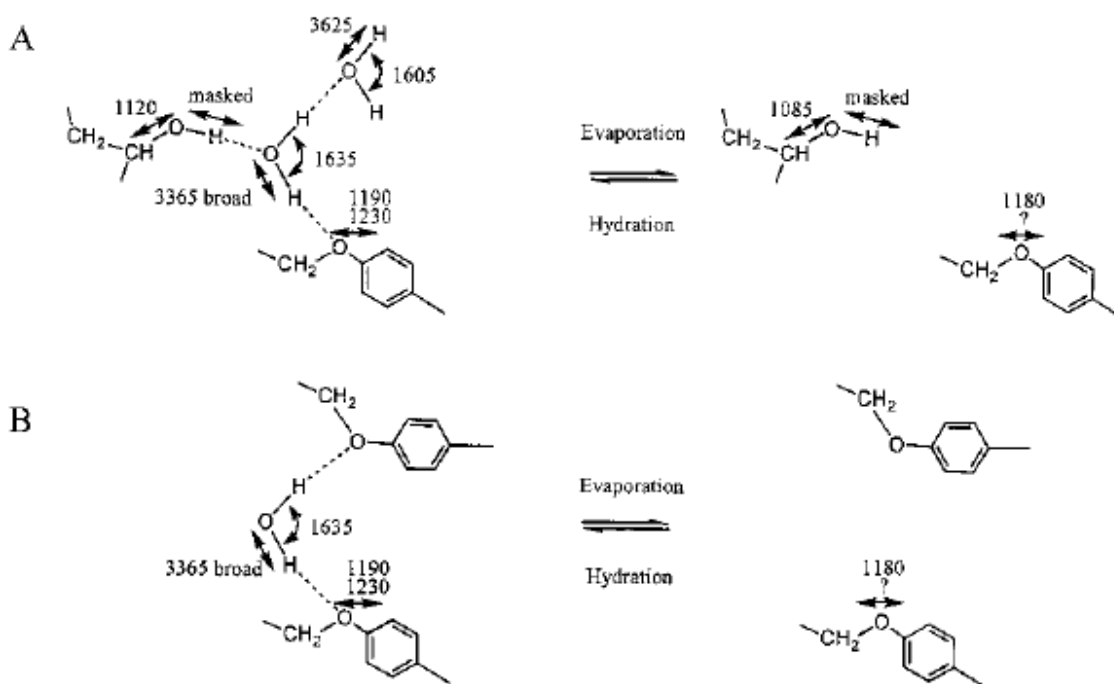


Figure I-13 : Les deux principales configurations des molécules H₂O incorporées à l'intérieur des films DGEBA/DDM [Ngo99]

Dans ces deux résines, les molécules d'H₂O établissent soit deux liaisons hydrogène avec les groupes OH, soit aucune liaison hydrogène. Le rapport relatif de ces deux types d'interactions est de l'ordre d'une molécule H₂O n'établissant aucune liaison hydrogène pour deux à trois molécules établissant deux liaisons hydrogène.

Le cas intermédiaire des molécules n'établissant qu'une seule liaison hydrogène avec un de leurs deux groupes OH et laissant l'autre sans liaison hydrogène n'était pas détecté sur les spectres IR obtenus.

Une des liaisons hydrogène formées par les molécules H₂O l'est avec l'atome d'oxygène des groupes éthers, l'autre liaison hydrogène peut être formée soit avec l'atome d'oxygène d'un autre groupe éther (cf. figure I-13.B) (une configuration certainement limitée par les conditions stériques), soit avec une autre molécule H₂O (cf. figure I-13.A) (n'établissant aucune liaison hydrogène). Ainsi, à l'équilibre, dans une atmosphère d'humidité relative de 70% à 25°C, le nombre total des molécules H₂O absorbées par les résines DGEBA/DDM est de l'ordre de 20% du nombre total des groupes alcool du polymère. Ceci montre que le nombre de sites alcools sur lesquels les molécules H₂O sont fixées est faible et suggère que les gênes stériques jouent un rôle important pour empêcher les molécules d'eau d'être portées par un groupe C-OH.

Dans le cas de DGEBA/TETA, les spectres d'hydratation sont similaires et le nombre de groupes OH non liés appartenant aux molécules H₂O est relativement faible. Ceci suggère que la configuration B (figure I-13.B) doit être dominante.

Les travaux de Soles et al. [Sol00a] [Sol98] [Sol00b] ont conclu que la topologie des nanopores, la polarité et les mouvements moléculaires agissent de concert pour réguler le transport d'eau dans le réseau époxy.

La figure I-14 illustre la topologie des nanopores dans une région adjacente à un nœud de réticulation dans un réseau époxy/amine.

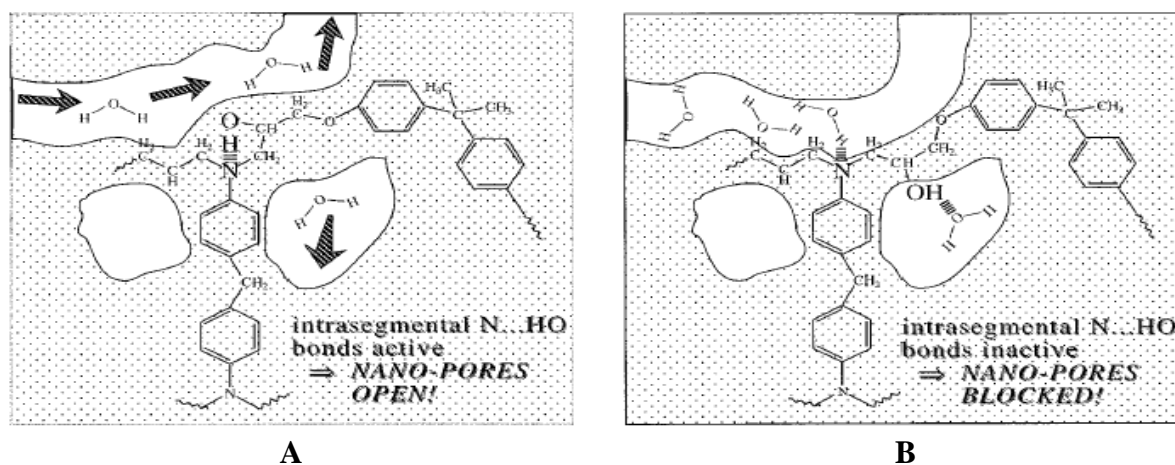


Figure I-14: schémas de la diffusion des molécules d'eau à travers les nanopores d'un réseau époxy/amine où les interactions entre l'eau et les sites polaires hydroxyles et amine régulent le transport [Sol00a]

La spectroscopie temporelle d'annihilation de positons (PALS: Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) permet de mesurer le temps de vie d'un positon dans un matériau poreux et de caractériser ainsi la taille des pores [Vir03].

Conformément aux données de la spectroscopie temporelle d'annihilation de positons (PALS), les nanopores sont dessinés légèrement plus grands que les molécules d'eau.

Quand la liaison hydrogène intramoléculaire N---HO est "inactive" (figure I-14.B), les molécules d'eau peuvent réagir avec l'amine et l'hydroxyle. Cette association bloque momentanément le nanopore et empêche ainsi le transport des molécules d'eau.

Quand cette liaison hydrogène N··HO est "active" (figure I-14.A), les molécules d'eau ne peuvent pas s'associer aux sites polaires et peuvent, par conséquent, facilement traverser les nanopores.

Dans ce modèle, les sites polaires agissent donc comme un goulot d'étranglement pour le transport à travers les nanopores, et le taux d'association/dissociation des liaisons hydrogène internes régule ce transport.

Dans la figure I-15, une représentation similaire est donnée pour le cas des résines époxydes non réticulées amine (réticulées anhydride par exemple), où les sites polaires amines et hydroxyles sont absents. Dans ce cas là, le transport se passe relativement sans gêne en raison de l'absence des sites de piégeage comme le confirme l'augmentation des coefficients de diffusion de ce type de réseaux.

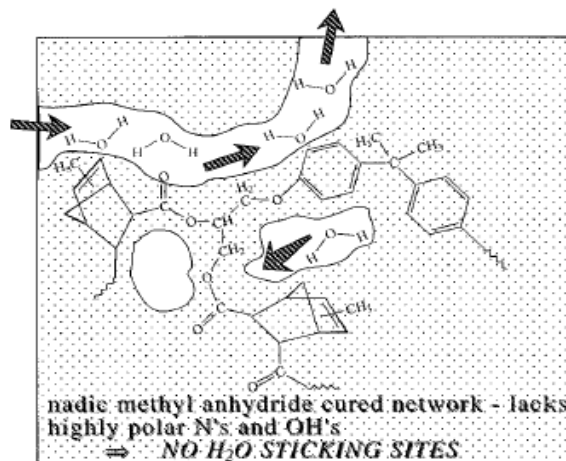


Figure I-15: schéma de la diffusion des molécules d'eau à travers les nanopores d'un réseau d'époxy non réticulé amine où le manque de sites polaires de piégeage conduit à une diffusion non gênée (plus fluide) [Sol00a]

A partir de ces résultats et de ceux trouvés par spectroscopie diélectrique [Pet96] et RMN du solide [Zho99a] [Gar02] [Luo01], on peut distinguer deux types de molécules d'eau incorporées au sein de la matrice polymère:

- Le 1^{er} type est l'eau dite "libre" résidant dans les microcavités du polymère. Cette eau présente une mobilité comparable à l'eau liquide.

Lorsque plusieurs molécules d'eau sont agglomérées les unes aux autres, on parle d'agrégats ou de « cluster » [Bre80] [Ale86] [Api85] [Ant81] [Car83]. Un argument étayant cette approche de formation de cluster est l'arrêt de l'évolution de la transition β (du module dynamique), correspondant aux mouvements de chaînes latérales des macromolécules, bien avant que le taux maximal d'eau dans le polymère ne soit atteint. L'évolution de cette transition étant conditionnée par les interactions avec l'eau (liaisons hydrogène), ces dernières seraient donc peu nombreuses [Api85]. En outre, certains auteurs ont noté que la présence de charges peut faciliter la formation de clusters [Tai93].

D'autres tendent à réfuter l'hypothèse de « clusters » en arguant que les mesures de DSC d'un polymère vieilli en immersion, refroidi puis réchauffé, ne présentent pas de pic de fusion d'eau à 0°C. La simulation de pénétration d'eau dans certains systèmes époxydiques montre que du point de vue énergétique, aucun dimère ou trimère H₂O ne peut se former [Mij01].

- Le deuxième type est l'eau "liée" au polymère par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. A partir d'essais de désorption, Zhou et Lucas [Zho99a] ont suggéré la présence de deux types d'eau liée (cf. figure I-16) :

- l'eau de type I qui forme une seule liaison hydrogène avec un groupement polaire du réseau et est facilement désorbée. Ceci entraîne une plastification du polymère.
- l'eau de type II qui est liée à deux groupements polaires du réseau. Elle induit des nœuds de réticulation secondaires au réseau et contribue à augmenter légèrement la Tg du polymère.

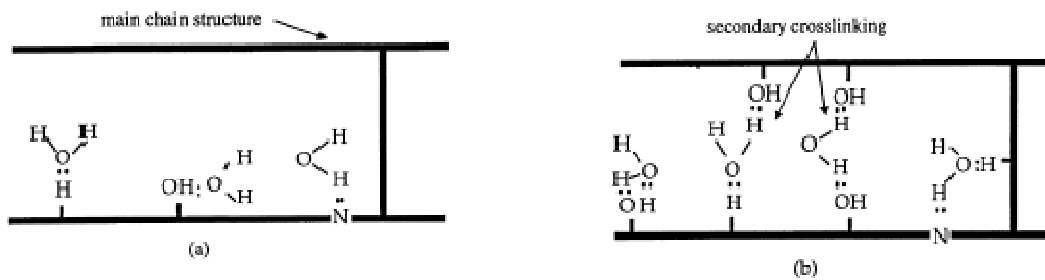


Figure I-16: Eau liée au réseau époxy: **(a)** type I: les molécules d'eau forment une seule liaison hydrogène avec le réseau, **(b)** type II: les molécules d'eau forment plus qu'une seule liaison hydrogène avec le réseau [Zho99a]

II.3.2.2. Effets de l'absorption de l'eau sur les polyépoxydes

Bien que les résines polyépoxydes, dont les résines réticulées amine, soient connues pour être chimiquement peu sensibles à l'eau, des microfissures et des microcraquelures peuvent être observées du fait de la présence de molécules d'eau au sein de ces matériaux.

En s'appuyant sur les travaux de De Neve et Shanahan [Den95], Xiao et al [Xia98] ont développé un modèle permettant de prendre en compte des pertes de masse associées aux réactions d'hydrolyse observées sur un système époxy-dicyandiamide (DGEBA/DDA) lors d'une immersion dans l'eau à 90°C (température à laquelle l'hydrolyse devient très importante).

Des réactions d'hydrolyse peuvent également se produire dans le cas des réseaux époxy réticulés anhydride du fait de la présence de groupements ester dans leurs structures. Au contraire, les réseaux époxy/amine ne devraient pas subir d'hydrolyse, et l'effet direct de l'eau sur un réseau époxy/amine aura plutôt des conséquences sur les propriétés physiques du matériau vieilli et se traduira essentiellement de deux manières:

- Plastification

Les molécules d'eau pénètrent dans le réseau tridimensionnel et rompent les liaisons secondaires de type Van der Waals ou liaisons hydrogène entre groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines [Dan81] [Pay81] [Mag97]. Les groupes polaires vont se lier préférentiellement à une molécule d'eau.

La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires, qui se traduira par une baisse de la température de transition vitreuse du

polymère [Moy80] [Mck78] [Cha95] et de son module vitreux. Ceci peut être à l'origine de leur vieillissement [Kae77] [Bro78] [Car83].

- Gonflement

Plusieurs auteurs ont noté une variation de volume dans le polymère suite à son contact avec l'eau [Ela89] [Ela90] [Kar02]. Dans une première approche, on pourrait supposer que l'augmentation de volume des échantillons est égale au volume d'eau absorbé [Gaz78]. Or, ce n'est pas le cas, ce dernier étant globalement supérieur au gonflement mesuré [Xia98] [Mck78] [Ada80] [Moy80] [Won85]. Une part importante de l'eau absorbée réside donc dans le volume libre préexistant. La quantité d'eau libre est de l'ordre de 2,0 – 2,5 % pour une quantité totale d'environ 3,0-3,5% [Won85] [Bar94]. Si chaque groupement hydroxyle du réseau était lié à une seule molécule d'eau, la quantité d'eau absorbée par liaison hydrogène atteindrait 8% soit une absorption totale de 10% [Bar94]. De telles valeurs d'eau à saturation sont rarement atteintes avec les systèmes époxy-amine. Cela résulte au moins en partie de l'inaccessibilité des sites hydrophiles [Moy80], qui s'explique par la morphologie biphasée des réseaux époxy (cf. figure I-17) [Van99a] [Van99b] [Mor66]: une phase dense, fortement réticulée, noyée dans une matrice internodulaire de plus faible densité de réticulation.

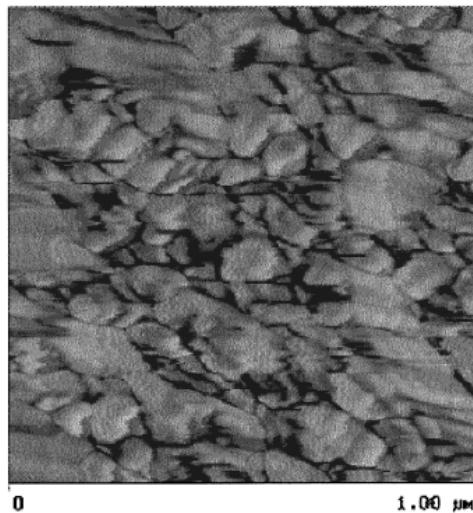


Figure I-17: Image AFM d'un système époxy/amine stœchiométrique, la phase la plus dense (microgel) est attribuée aux zones claires alors que la phase moins dense correspond aux zones plus sombres [Van99a]

L'encombrement stérique dans les zones fortement réticulées serait responsable de l'inaccessibilité de certains sites de sorption. Cette hétérogénéité peut être également à l'origine du caractère non-Fickien de la cinétique d'absorption, l'eau pénétrant à une vitesse beaucoup plus lente dans la phase hautement réticulée que dans la phase peu réticulée.

D'après Zhou et Lucas [Zho99a] [Zho99b], seules les molécules formant une seule liaison avec le réseau (type I) sont responsables du gonflement, alors que celles de type II renforcent la cohésion entre les chaînes (réticulations secondaires) et n'induisent pas de gonflements.

Dans une étude réalisée sur des réticulats d'époxy-amine, J. Adamson [Ada80] a montré qu'on peut différencier trois grandes phases pour décrire le changement de volume de ces matériaux suite à leur contact avec l'eau (cf. figure I-18). Ainsi, dans la phase I correspondant aux temps de vieillissement courts, le volume du gonflement est très inférieur au volume d'eau absorbé. Les molécules d'eau se placent dans les volumes libres, n'exerçant quasiment pas de contraintes sur le réseau. Une fraction de l'eau absorbée va cependant se lier par liaison hydrogène au polymère, engendrant le gonflement par désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires (plastification). Cette première phase d'absorption est gouvernée par le processus de diffusion.

Une fois les volumes libres remplis, la phase II commence. Le processus de liaison hydrogène va dominer. Chaque molécule d'eau qui va se lier au polymère va libérer un emplacement dans un volume libre, qui va être aussitôt comblé de proche en proche par une molécule d'eau venant de l'extérieur. L'absorption d'eau est donc entièrement due au gonflement et le volume de gonflement est globalement égal au volume d'eau absorbé. Aux temps très longs, le système se rapproche d'un état d'équilibre (phase III).

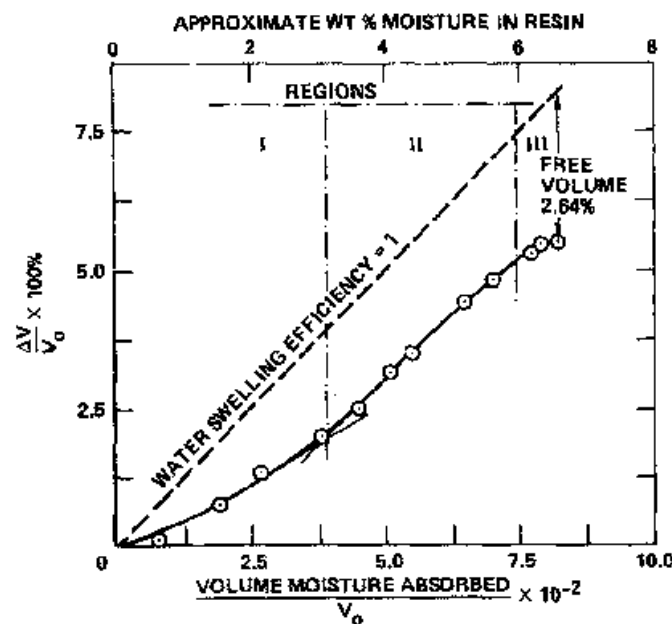


Figure I-18: Gonflement d'une résine époxy Hercules 3501 (Hercules Incorporated, Magna, Utah) immergée dans l'eau à 74°C [Ada80]

- Réticulation secondaire

Dans certains cas, la plastification du réseau par l'eau à faible température (<80°C environ) facilite le mouvement des petites molécules et permet alors au système de finir de réticuler par combinaisons des « dernières » molécules de prépolymère qui n'ont pas réagi. La Tg augmente alors légèrement [Bro02].

D'autres auteurs ont observé une légère augmentation de la Tg, après une baisse importante dans les premiers temps de vieillissement, lorsque la résine est arrivée à saturation en eau. Plus l'immersion se prolonge, plus l'augmentation est marquée. Une augmentation de la température du milieu exacerbe ce phénomène. Les molécules d'eau formeraient des ponts entre les chaînes macromoléculaires voisines par l'intermédiaire des liaisons hydrogène des sites hydrophiles [Zho99a] [Zho99b] (cf. figure I-16.b).

Chapitre II

Techniques expérimentales et
protocoles de vieillissement

<u>I.</u>	<u>Introduction</u>	57
<u>II.</u>	<u>Dispositifs de vieillissement photochimique accéléré</u>	57
<u>II.1.</u>	<u>Enceinte Sepap 12-24</u>	58
<u>II.2.</u>	<u>Enceinte Sepap 14-24H</u>	59
<u>III.</u>	<u>Mise au point des protocoles expérimentaux des différents types de vieillissement:</u>	59
<u>III.1.</u>	<u>Vieillissement photochimique en milieu sec</u>	60
<u>III.2.</u>	<u>Vieillissement photochimique incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau</u>	60
<u>III.3.</u>	<u>Vieillissement photochimique dans l'eau</u>	62
<u>IV.</u>	<u>Techniques analytiques</u>	62
<u>IV.1.</u>	<u>Méthodes spectroscopiques</u>	62
<u>IV.1.1.</u>	<u>Spectroscopie infrarouge</u>	62
<u>IV.1.2.</u>	<u>Spectrométrie UV/Visible</u>	65
<u>IV.1.3.</u>	<u>Traitements de dérivation chimique</u>	65
<u>IV.2.</u>	<u>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</u>	67
<u>IV.3.</u>	<u>Caractérisation de la réticulation au cours du vieillissement : fraction de gel</u>	68
<u>IV.4.</u>	<u>Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)</u>	69
<u>IV.5.</u>	<u>Mesures de microdureté</u>	70
<u>IV.5.1.</u>	<u>Méthode de Knoop</u>	70
<u>IV.5.2.</u>	<u>Méthode de Vickers</u>	71
<u>IV.6.</u>	<u>Suivi gravimétrique des cinétiques de sorption d'eau</u>	71

I. Introduction

Pour mener à bien notre étude, nous avons eu recours à de nombreuses techniques analytiques, et mis au point différents protocoles de vieillissement et de mise en œuvre des matériaux.

Trois types de vieillissement accéléré ont été mis au point et appliqués à l'ensemble des matériaux étudiés:

- Vieillissement photochimique à sec: par irradiation des échantillons dans les enceintes de vieillissement à une humidité relative HR inférieure à 2%, le but étant d'étudier l'influence de la lumière solaire seule sur le comportement de ce type de matériaux;
- Vieillissement photochimique incluant des cycles alternés d'irradiation à sec et d'immersion dans l'eau (chaque série de vieillissement est composée d'une succession régulière et alternée de périodes d'irradiation sèches suivies d'immersion dans l'eau). Le but est d'étudier l'effet de l'eau sur des matériaux vieillis et sur leur comportement photochimique;
- Vieillissement photochimique dans l'eau. Le but est alors d'étudier l'action simultanée de la lumière solaire et de l'eau sur les matériaux étudiés.

Ainsi la première partie de ce chapitre donne une brève description des dispositifs de vieillissement utilisés pour l'irradiation de nos échantillons. La deuxième partie présente quant à elle les protocoles expérimentaux mis au point pour la réalisation de l'étude, alors que la troisième partie concerne la présentation des principales méthodes et techniques analytiques utilisées dans le cadre de ce travail.

II. Dispositifs de vieillissement photochimique accéléré

Les vieillissements photochimiques accélérés sont réalisés dans deux types d'enceintes d'irradiation: l'enceinte Sepap 12-24 pour l'irradiation à sec, et l'enceinte d'irradiation Sepap 14-24H utilisée pour l'irradiation des échantillons dans l'eau.

II.1. Enceinte Sepap 12-24

Afin de simuler et accélérer le vieillissement naturel extérieur, l'enceinte d'irradiation utilisée pour les films libres et les dépôts sur plaques métalliques est la Sepap 12-24 (ATLAS).

Il s'agit d'un dispositif conçu et mis au point au laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire (LPMM) pour l'irradiation des échantillons à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm à température contrôlée.

Cette enceinte se présente sous une forme parallélépipédique dont la base est carrée. Chacun des quatre angles de l'enceinte est occupé par une lampe arc à vapeur de mercure de type moyenne pression 400W (figure II-1-a). Le spectre émis par les lampes est un spectre de raies (figure II-1-b) et l'irradiance fournie est de 150 W/m² entre 300 et 400 nm. L'enveloppe des lampes est en verre borosilicaté qui permet la filtration des radiations dont la longueur d'onde est inférieure à 300nm [Tan81].

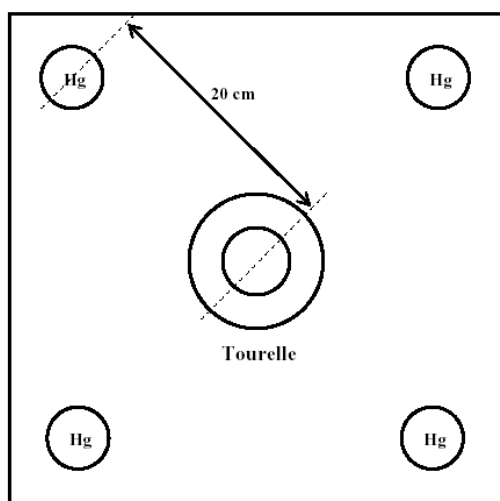


Figure II-1-a: Schéma de l'enceinte d'irradiation SEPAP 12/24

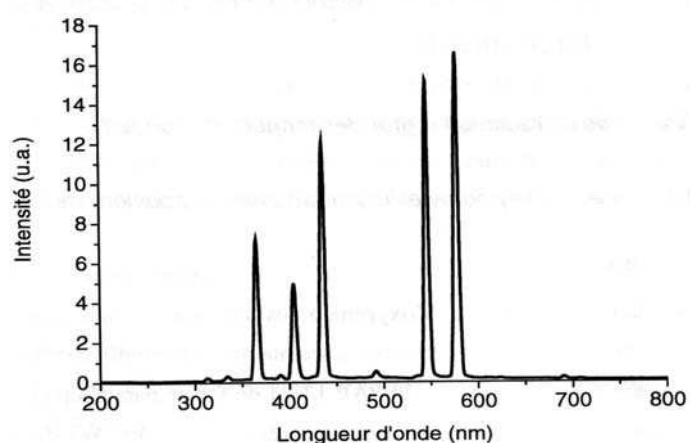


Figure II-1-b: Spectre émis par les lampes utilisées dans la SEPAP 12/24

Une tourelle pouvant accueillir 48 échantillons et animée d'un mouvement de rotation circulaire uniforme est située au centre de l'enceinte. Sa vitesse de rotation est de 4 tours par minute. La distance de l'axe de la lampe aux échantillons est de 20 cm. Le contrôle et la régulation de la température, fixée à 60°C, sont assurés par un régulateur thermique (sonde platine Pt 100) placé au contact d'un échantillon. Le régulateur commande trois ventilateurs latéraux soufflant vers l'intérieur et d'un ventilateur d'extraction placé sur la face supérieure de l'enceinte. Le taux d'humidité relative dans l'enceinte est inférieur à 2 % .

II.2. Enceinte Sepap 14-24H

Ce dispositif a été utilisé pour l'irradiation de polymères hydrosolubles dans l'eau [Mor07] [Has08] et dérive de la Sepap 14-24 [Phi97] qui est constituée d'un réflecteur cylindrique à base elliptique. L'irradiation à grandes longueurs d'onde ($\lambda \geq 300$ nm) est assurée par une seule lampe à vapeur de mercure moyenne pression située sur l'un des axes focaux de la base elliptique. Les échantillons sont placés à l'intérieur d'un réacteur cylindrique à double enveloppe en verre, refroidi par une circulation d'eau dont l'axe coïncide avec l'autre axe focal de la base elliptique (figure II-2).

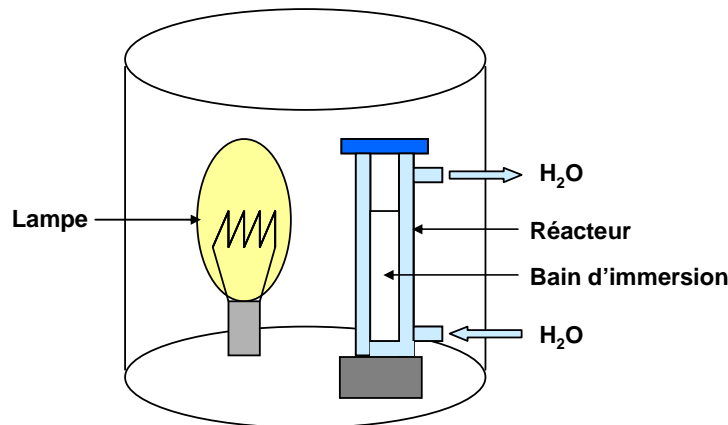


Figure II-2: Schéma de l'enceinte d'irradiation SEPAP 14/24H

Ce dispositif permet l'irradiation des échantillons en solution ou à sec à une température de 27°C, maintenue constante par la circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur.

III. Mise au point des protocoles expérimentaux des différents types de vieillissement:

Rappelons que l'originalité de cette étude réside principalement dans le fait qu'outre l'impact de la lumière solaire sur les revêtements polymères anticorrosion, le but est de voir l'influence d'un second paramètre environnemental très important, à savoir l'eau, sur les mécanismes de dégradation de ces matériaux.

L'ensemble des échantillons a été vieilli selon trois voies :

- voie sèche par irradiation des échantillons dans une atmosphère à HR < 2% ;
- voie humide en incluant des cycles alternés irradiation/eau ;
- voie humide par irradiation des échantillons immergés dans l'eau (simultanée).

Pour chacun de ces trois types de vieillissement, un protocole bien défini a été mis en place afin d'assurer une meilleure fiabilité et reproductibilité au niveau des résultats tout en essayant d'être le plus proche possible des conditions réelles d'exposition.

La méthodologie généralement adoptée consiste à considérer préalablement chaque paramètre environnemental séparément et caractériser son influence seule sur le matériau concerné avant de le combiner avec les autres. Pour cela, l'étude commencera par celle du comportement de ces matériaux en conditions de photovieillissement en milieu sec.

Cette étude préalable nous permettra essentiellement d'établir les principaux mécanismes réactionnels responsables de la photodégradation, et permettre de voir l'impact de ce type de vieillissement sur différentes propriétés physico-chimiques de ces matériaux.

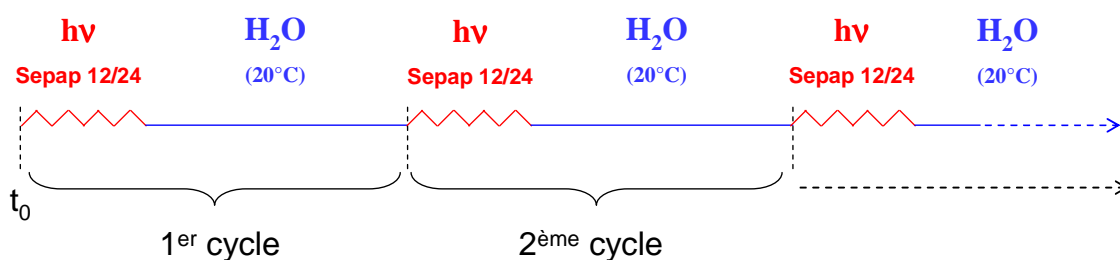
III.1. Vieillissement photochimique en milieu sec

Pour ce premier type de vieillissement, et comme l'indique son nom, l'irradiation des échantillons se fait par leur irradiation en absence d'eau à humidité relative (HR) inférieure à 2 % à $\lambda \geq 300$ nm et 60°C.

Le vieillissement photochimique accéléré en milieu sec est réalisé en enceinte Sepap 12-24 ($\lambda > 300$ nm, HR inférieure à 2%, 60°C en présence d'O₂) (figure II-1), sachant qu'il peut également se faire en enceinte Sepap 14-24H en absence d'eau dans le réacteur pour avoir une température de 27°C ($\lambda > 300$ nm, 27°C en présence d'O₂) (figure II-2).

III.2. Vieillissement photochimique incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau

Afin d'étudier l'influence de l'action alternée de la lumière solaire et de l'eau sur le comportement photochimique des matériaux, les échantillons sont soumis à ce qu'on appellera des cycles de vieillissement, chaque cycle se composant de deux périodes:



- La première période, dite "sèche", se déroule dans l'enceinte Sepap 12-24 et représente l'irradiation des échantillons à $\lambda > 300\text{nm}$, à 60°C .
- La deuxième période, dite "humide", se déroule dans une solution aqueuse où les échantillons sont immergés.

Les échantillons sont analysés avant et après chaque période afin de suivre leur évolution au cours de chaque étape du vieillissement.

Un des paramètres à contrôler afin que les essais soient fiables et représentatifs est le rapport

R du temps d'irradiation ($t_{\text{sèche}}$) sur le temps d'immersion (t_{humide}) : $R = \frac{t_{\text{sèche}}}{t_{\text{humide}}}$

Dans les premiers essais, pour chaque série d'analyse, le rapport R ($R=0,5$ par exemple), était maintenu constant pour la série d'analyse.

Les résultats obtenus ont montré qu'après immersion pendant un temps suffisamment long (± 2 heures), un équilibre est atteint indiquant que les interactions éventuelles avec le matériau et les photoproduits formés ont déjà eu lieu.

Les autres paramètres à prendre en compte dans ce type de vieillissement sont:

- la température du bain d'immersion. Cette température a été fixée à 20°C dans un bain thermostaté.
- la nature de l'eau: deux milieux aqueux ont été utilisés : une eau déionisée et une eau saline (3.5 g/l de NaCl) pour reproduire le milieu marin [**Cop02**].
- faible agitation.

L'analyse des échantillons après immersion par spectroscopie infrarouge est une opération délicate du fait de la présence d'eau au sein de ces matériaux qui provoque une saturation des spectres enregistrés. Pour s'affranchir de la présence d'eau, les échantillons sont d'abord séchés à l'aide d'un papier absorbant et sous courant d'air pendant environ 15 minutes puis ils sont placés dans l'étuve à 60°C pendant 5 à 10 minutes.

Les échantillons sont analysés par spectroscopie IR à transmission pour les films libres et par ATR pour les dépôts sur plaques.

III.3. Vieillissement photochimique dans l'eau

Ce troisième type de vieillissement est réalisé en enceinte Sepap 14-24H. Les échantillons, sous forme de films libres ou dépôts sur plaques, sont placés sur un support porte-échantillons en polycarbonates (PC), et disposés d'une façon régulière à l'intérieur d'un réacteur en pyrex coïncidant avec l'un des axes focaux de l'enceinte elliptique. La géométrie de cette enceinte ainsi que ses parois réfléchissantes font que la quantité de lumière reçue par chacun des échantillons est exactement la même comme nous avons pu le vérifier et qu'on présentera plus loin (cf. Chapitre IV). Le refroidissement par circulation d'eau ainsi que le ventilateur situé en haut du dispositif assurent une régulation optimale de la température à l'intérieur du réacteur en pyrex au cours de l'irradiation à 27°C.

Le séchage des échantillons pour analyse est identique à celui effectué lors des cycles alternés irradiation/eau (cf. paragraphe III.2).

IV. Techniques analytiques

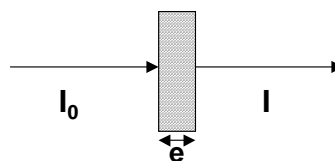
IV.1. Méthodes spectroscopiques

IV.1.1. Spectroscopie infrarouge

IV.1.1.1. Spectroscopie infrarouge en mode transmission

L'appareil utilisé est un Spectromètre NICOLET Magma IR 760 (Résolution : 2 cm⁻¹, Nombre de Scans: 32). Le principe de la mesure est une application directe de la loi de Beer-

$$\text{Lambert : } A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon.C.e$$



Dans le cadre de notre étude, cette technique a été principalement utilisée pour suivre l'évolution chimique des polymères sous forme de films libres au cours de leur vieillissement.

La spectroscopie IR a également été utilisée pour le suivi cinétique de la réticulation des systèmes réactifs de départ (peintures A et B).

IV.1.1.2. Spectroscopie infrarouge en Réflexion Totale Atténuée ATR

L'analyse IR des échantillons sous forme de dépôts sur plaques métalliques est réalisée par ATR (Réflexion Totale Atténuée). L'appareil utilisé est le Spectromètre NICOLET Magma-IR 860 équipé d'un accessoire ATR monoréflexion muni d'un cristal Diamant (4 cm^{-1} , 64 scans).

La profondeur analysée est exprimée par la relation suivante [Thu97]:

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_1^2 \sin^2 \theta - n_s^2)}}$$

Le domaine spectral balayé : $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$

Et: $\theta = 45^\circ$

n_1 = indice de réfraction du cristal (2,38 pour le Diamant)

n_s = indice de réfraction de l'échantillon.

Une comparaison entre la profondeur analysée par le cristal Diamant et celle par le Germanium, pour le cas de la résine époxy, est donnée dans le tableau II-1.

Tableau II-1. Profondeur analysée en fonction de la nature du cristal pour le cas de la résine époxy

Nombre d'onde en cm^{-1}	n_1		n_s (résine époxy)	Profondeur d'analyse (D_p) en μm	
	Ge	Diamant		Ge	Diamant
3600	4,05	2,38	1,37	0,18	0,45
700	4,00	2,38	1,49	0,79	2,91

La profondeur analysée avec le cristal Diamant est bien supérieure à celle analysée avec le cristal Germanium, d'où le choix d'utilisation du Diamant afin de détecter les photoproduits avec une meilleure sensibilité et de réaliser des analyses sur les premiers microns.

IV.1.1.3. Microspectrophotométrie IR

Le couplage d'un microscope à un spectrophotomètre IRTF, permet d'obtenir le spectre IR d'une zone déterminée en délimitant par un jeu de fenêtres la zone d'analyse (par exemple $10\mu\text{m}$ par $10\mu\text{m}$). Cette technique permet de mettre en évidence une éventuelle hétérogénéité

d'oxydation dans un matériau polymère [Jou87] [Jou89]. En effet, la microspectrophotométrie IR permet d'analyser la distribution des photoproduits d'oxydation dans l'épaisseur des films. Cette technique mise au point et développée au sein du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) consiste à analyser le film polymère selon une direction perpendiculaire à la direction d'irradiation [Jou87]. Pour cela, il faut préalablement découper au microtome un film irradié dans un plan parallèle à la direction d'irradiation (figure II-3).

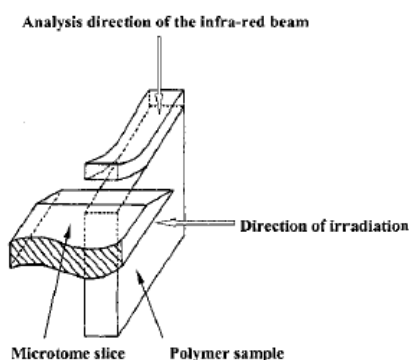


Figure II-3: Schéma du principe de découpe au microtome d'un film irradié pour l'analyse par microspectrophotométrie IR [Riv05]

Le "microfilm" ainsi obtenu est disposé sous l'objectif du microscope infrarouge. Des fentes permettent de définir la taille des fenêtres analysées sur la surface de l'échantillon. Ces fenêtres sont successivement analysées en déplaçant l'échantillon sous l'objectif à l'aide d'un porte-échantillon motorisé, ce qui permet de balayer toute l'épaisseur du film. On peut alors mesurer l'absorbance correspondant au photoproduit d'oxydation considéré à différents points de l'épaisseur du film, donc à différentes distances de la face exposée et déterminer ainsi s'il y a un profil d'oxydation au sein du matériau analysé ou non (figure II-4).

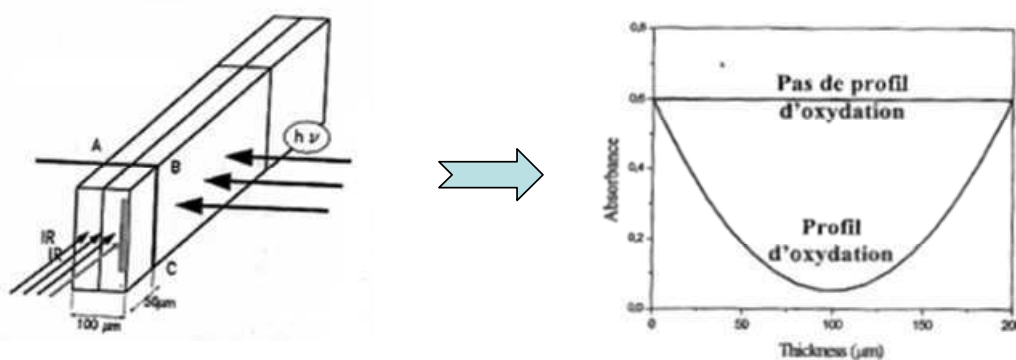


Figure II-4: Détermination du profil de distribution des produits d'oxydation par microspectrophotométrie IR [Riv05]

IV.1.2. Spectrométrie UV/Visible

Les spectres UV/Visible des films sont enregistrés entre 200 et 800 nm avec un spectromètre d'absorption UV-visible Shimadzu UV2101 PC équipé d'une sphère d'intégration. En effet, les films de polymères donnent généralement lieu à une transmission diffuse importante, il faut donc utiliser une sphère d'intégration pour mesurer la transmission diffuse et non seulement la transmission directe (figure II-5).

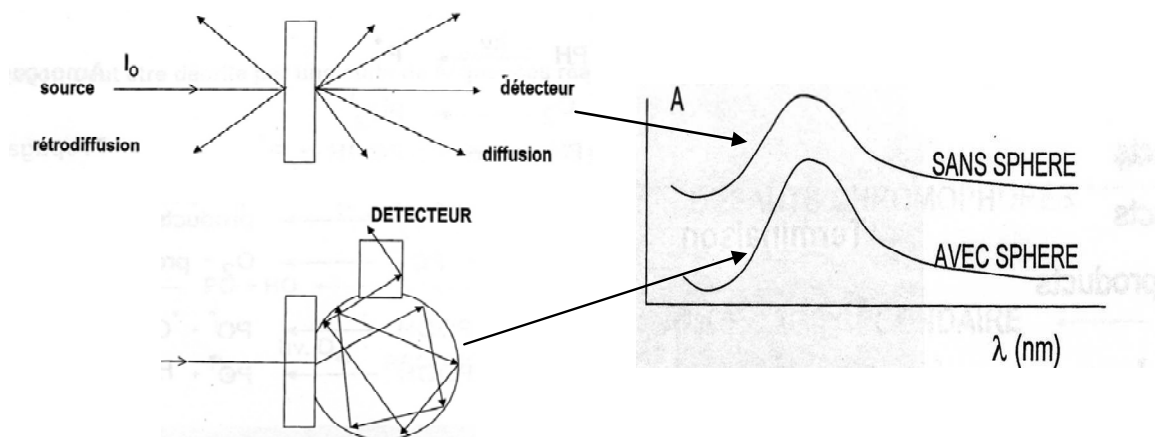


Figure II-5: Schéma du principe de la sphère d'intégration utilisée dans le spectromètre UV/Visible

La sphère d'intégration est une sphère creuse dont l'intérieur est recouvert d'une couche d'un composé réfléchissant dans le domaine UV-Visible, généralement de l'oxyde de magnésium ou du sulfate de baryum. Elle est munie d'un détecteur spécifique et peut se placer dans le compartiment du spectrophotomètre normalement utilisé pour les cuves de solutions. La source lumineuse utilisée est constituée d'une lampe halogène à filament de tungstène pour le domaine visible, et d'une lampe au deutérium moyenne pression dont le spectre d'émission est un continuum entre 160 et 400 nm pour le domaine UV (domaine spectral inférieur à 350 nm). Le changement des lampes se fait à 360 nm. Le domaine spectral balayé est compris entre 200 et 800 nm.

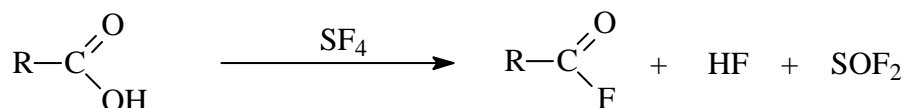
IV.1.3. Traitements de dérivation chimique

Les réactions de dérivation consistent en des traitements chimiques des échantillons par des réactifs susceptibles de modifier la nature de certains produits de photooxydation en modifiant leur fonctionnalité ; ces réactions permettent alors l'identification des produits absorbants en IR en comparant les spectres IR des films avant et après traitements chimiques en identifiant les bandes qui apparaissent et celles qui disparaissent [Car88] [Car87] [Dmo86] [Car83]

[Wil94]. Dans cette étude, deux types de réactions de dérivation chimique ont été utilisés : le traitement par le tétra fluorure de soufre (SF₄) et celui par l'ammoniac gaz (NH₃) [Wil94]. Chaque traitement est effectué sur un échantillon vieilli et sur un vierge afin de vérifier la non réactivité de l'échantillon vierge.

IV.1.3.1. Traitement SF₄

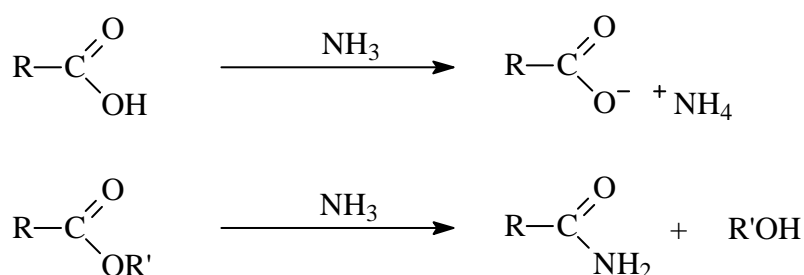
Le tétrafluorure de soufre est susceptible de réagir avec les acides. Par contre SF₄ ne réagit pas sur les cétones, les esters ou les lactones. Ce traitement permet donc de mettre en évidence les groupements acides qui sont transformés en fluorures d'acides selon la réaction suivante [Hea63]:



Le film polymère à analyser est placé dans un réacteur en téflon, à température ambiante, dans lequel on fait circuler SF₄, après avoir préalablement purgé le réacteur par passage d'un courant d'azote.

IV.1.3.2. Traitement NH₃

L'ammoniac réagit avec les acides carboxyliques pour donner des sels d'ammonium. Il peut aussi réagir avec les esters et les formiates [Sco78] [Gau89].



Le film polymère à analyser est placé dans le réacteur, à température ambiante, dans lequel on établit une atmosphère saturée en NH₃ après avoir soigneusement purgé le réacteur par passage d'un courant d'azote.

Le tableau II-2 résume les principales modifications observées au niveau des spectres IR des polymères oxydés après leur traitement par SF₄ ou NH₃. Ces modifications permettent l'identification des photoproduits formés au sein de ces matériaux [Wil94].

Tableau II-2. Description du traitement de dérivation chimique par SF₄ et NH₃

Produit d'oxydation		Produit Dérivé	Absorption IR
Acide aliphatique Acide insaturé	$\xrightarrow{\text{SF}_4}$	Fluorure d'acide aliphatique Fluorure d'acide insaturé	1841-1846 cm ⁻¹ 1810-1815 cm ⁻¹
Acide carboxylique Ester et anhydride Aldéhyde et cétone	$\xrightarrow{\text{NH}_3}$	Carboxylate d'ammonium Amide Imine	1545-1560 cm ⁻¹ 1660-1680 cm ⁻¹ 1680-1690 cm ⁻¹

D'autres traitements de dérivation chimique existent, à savoir : NO pour la détection et l'identification des hydroperoxydes et les alcools, 2,4-DNPH pour les aldéhydes et les cétones et ICl pour les doubles liaisons.

IV.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique. L'appareil utilisé est un calorimètre DSC 822 de Mettler Toledo.

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence [Cha04].

Pour notre étude, cette technique a été utilisée principalement pour :

- Le suivi cinétique de la réticulation des systèmes réactifs de départ (matériaux thermodurcissables: peintures A et B et DGEBA/TETA) (cf. Chapitre III). Deux programmes de température ont été alors utilisés :
 - en conditions non isothermes : une série de balayages en température est réalisée de 30°C à 250°C à différentes vitesses de chauffage : 5, 10, 15, 20 et 25 °C/min, sous flux d'azote (m = 8-14 mg);
 - en conditions isothermes : le flux thermique est mesuré à différentes températures : 40°C, 60°C, 80°C et 100°C sous flux d'azote. On considère que la conversion maximale est atteinte quand le flux thermique est quasiment stable (m = 8-14 mg).

- Le suivi de l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) au cours du vieillissement (cf. Chapitres IV, V et VI). La mesure se fait sur des échantillons d'une masse comprise entre 8 et 14 mg, lors de la deuxième montée en température à 10 K/min, sous flux d'azote.

IV.3. Caractérisation de la réticulation au cours du vieillissement : fraction de gel

L'étude de la réticulation des polymères, en cours de vieillissement est indispensable pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. La technique expérimentale utilisée dans notre étude pour caractériser la réticulation qui pourrait se produire au sein de nos matériaux au cours de leur vieillissement est la fraction de gel.

La solubilité d'un polymère dans un solvant dépend entre autres de la longueur de ses chaînes. Un polymère se dissout dans un solvant quand les segments de chaînes macromoléculaires sont maintenus, par interaction avec le solvant, éloignés les uns des autres. Les interactions polymère/solvant peuvent casser les liaisons faibles, type Van der Waals, mais pas les liaisons covalentes. Quand un polymère réticule, il s'établit entre les segments des chaînes des ponts covalents. Plus la réticulation est importante et moins le solvant arrivera à disperser les chaînes, tout au plus arrivera-t-il à gonfler le polymère. La construction de réseau polymère, issu de la réticulation, se déroule en deux étapes : la gélification et la densification. Dans la phase de gélification, les chaînes se connectent les unes aux autres jusqu'au seuil de percolation ou point de gel définit par le moment où il devient possible de parcourir l'ensemble de l'échantillon, d'un bout à l'autre sans discontinuité [Bab04] (figure II-6). Cette fraction insoluble du polymère est appelée gel [Ebe00]. La fraction soluble est quant à elle appelée sol. Dans la phase de densification, les mailles du réseau tridimensionnel formé diminuent de taille par augmentation de la densité de réticulation.

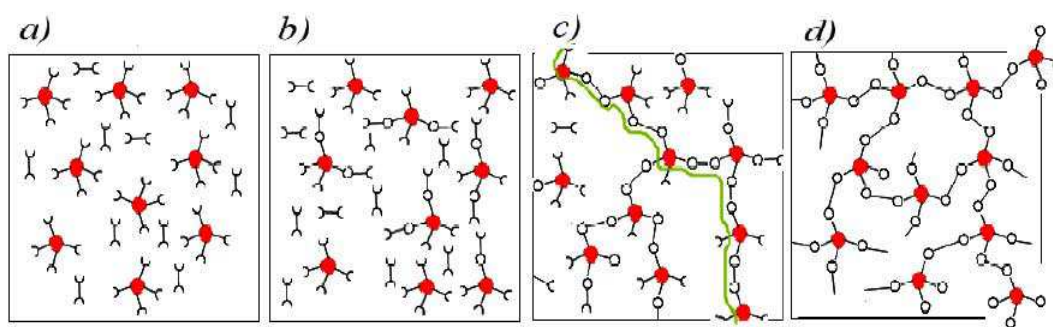


Figure II-6: Schéma de l'évolution de la structure moléculaire au cours de la réticulation de deux monomères de fonctionnalités 2 et 4 : *a*) pré-polymère et durcisseur, *b*) oligomères linéaires/ramifiés, *c*) point de gel : transition sol/gel (percolation), *d*) réseau 3D réticulé [Mou08]

Un échantillon de polymère vieilli pendant un temps donné, de masse connue M_{tot} , est placé dans un pilulier en présence de solvant pendant une durée suffisamment longue (généralement 48 heures), pour permettre au solvant de bien pénétrer entre les chaînes macromoléculaires du matériau. La partie insoluble, gonflée par le solvant, est ensuite séchée à l'étuve sous vide jusqu'à obtenir une masse constante de polymère sec après extraction M_{ins} . La fraction de gel est alors calculée en appliquant la relation suivante :

$$G_f = \frac{M_{\text{ins}}}{M_{\text{tot}}}$$

La fraction soluble extraite par le solvant est ensuite analysée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

IV.4. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Le principe de cette technique est fondé sur la rétention sélective des chaînes macromoléculaires en fonction de leur taille due à leur pénétration dans les pores de la phase stationnaire. Ainsi, les molécules les plus volumineuses, exclues de la totalité ou d'une partie des pores de la phase stationnaire, migrent plus rapidement que les petites molécules qui peuvent pénétrer dans un grand nombre de pores [Daw02].

Cette technique permet alors de déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w , sachant que :

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

et

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

$I_p = M_w/M_n$ est l'indice de polymolécularité ($I_p = 1$ pour un polymère isomoléculaire)

Les analyses en SEC sont réalisées sur un appareil VISCOTEK à triple détection équipé de deux colonnes en série. Les détecteurs utilisés sont un réfractomètre (VISCOTEK VE 3580) comme détecteur de concentration et un viscosimètre (VISCOTEK TriSec model 270) comme détecteur de viscosité et diffusion de lumière (LALS-RALS) (Low Angle Light Scattering – Right Angle Light Scattering). L'éluant utilisé est le THF à un débit de 1 mL/min. Le logiciel de calcul de distribution des masses molaires et de viscosité est le logiciel OmniSEC 4.2.

La valeur du dn/dc de la PKHJ[®] dans le THF calculée à partir de solutions de concentrations différentes de PKHJ[®] à $t = 0h$ est de $dn/dc=0,1698$.

Cette technique a été utilisée pour suivre l'évolution des masses moléculaires moyennes de la résine thermoplastique phénoxy PKHJ[®] au cours du vieillissement (cf. Chapitre IV).

IV.5. Mesures de microdureté

La mesure de la dureté correspond en pratique à la mesure de la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. C'est une propriété physique complexe qui dépend non seulement des caractéristiques du matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration [Fra84].

Les mesures de dureté sont simples, rapides et généralement non destructives, elles offrent donc un moyen très commode et très utilisé pour vérifier l'évolution des propriétés d'un échantillon ou pour contrôler la conformité d'une pièce.

Dans notre étude, deux types de pénétrateurs ont été utilisés, Knoop et Vickers.

IV.5.1. Méthode de Knoop

La méthode de Knoop utilise un pénétrateur (pointe) en diamant, taillé suivant une pyramide à base losange, dont les diagonales sont sensiblement dans le rapport 7 à 1 (figure II-7-a).

L'avantage du pénétrateur Knoop est de donner une empreinte suffisamment grande pour une très faible charge, en sollicitant donc un volume très réduit de matière.

La dureté Knoop (HK) s'exprime par le rapport de la charge appliquée F à la surface projetée A de l'empreinte :

$$HK = F / A = \frac{0,102 \times F}{0,07028 \times l^2} \approx 14,23 \frac{0,102 \times F}{l^2}$$

Avec F (N) : la charge
 A (mm²) : la surface
 l (mm) : la longueur de la plus grande diagonale imprimée

IV.5.2. Méthode de Vickers

Le principe est le même que celui de l'essai Knoop, mais le pénétrateur est, dans ce cas, une pyramide en diamant à base carrée; l'angle entre deux faces opposées est de 136° (figure II-7-b).

Le diamant laisse une empreinte carrée et l'on mesure la longueur de la diagonale de l'empreinte (ou la moyenne des deux diagonales) à 0,002 mm près, grâce à un microscope micrométrique (grossissement 120) lié à la machine, et pouvant venir automatiquement se placer au-dessus de l'empreinte.

La dureté Vickers HV est le quotient de la charge d'essai F par l'aire de l'empreinte de diagonale d , c'est-à-dire :

$$HV = \frac{2 \times 0,102 \times F \times \sin(136^\circ / 2)}{d^2} = 1,8544 \times \frac{0,102 \times F}{d^2}$$

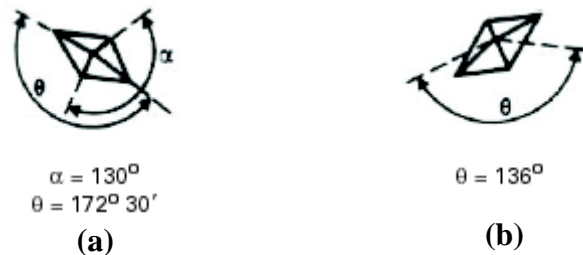


Figure II-7: (a) Pénétrateur Knoop et (b) Pénétrateur Vickers

IV.6. Suivi gravimétrique des cinétiques de sorption d'eau

Le suivi gravimétrique est une méthode classique pour suivre le vieillissement d'un matériau en milieu aqueux. Un protocole très précis pour le prélèvement, le séchage superficiel et la pesée doit être mis au point. En effet, cette méthode nécessite une grande précision et une bonne répétitivité, car en fonction du séchage, la masse de l'échantillon pesé peut varier dans des proportions importantes. Le principe ainsi que le fondement théorique de la technique sont mis en annexe III.

Chaque échantillon d'environ 300 mg, préalablement séché et mis dans un dessiccateur ou dans une étuve sous vide, est pesé (masse m_0) puis immergé dans un bac en verre thermorégulé (20°C) contenant de l'eau distillée.

Les prélèvements sont effectués périodiquement. Le temps de la pesée (1 minute après la sortie du bain) est considéré suffisamment court pour que l'évaporation d'eau soit négligeable. Avant chaque pesée, la couche d'eau éventuelle à la surface de l'échantillon est éliminée à l'aide d'un papier absorbant type Kimwipes.

Le pourcentage de gain massique au temps t est calculé selon l'équation suivante :

$$M_t (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

m_0 et m_t sont respectivement la masse initiale et la masse de l'échantillon au temps t .

Chapitre III

Matériaux : mise en œuvre
& caractérisation

<u>I.</u>	<u>Introduction</u>	77
<u>II.</u>	<u>Présentation des matériaux</u>	77
<u>II.1.</u>	<u>Les formulations industrielles: peintures A et B</u>	77
<u>II.2.</u>	<u>La résine phénoxy PKHJ®</u>	78
<u>II.3.</u>	<u>Système tridimensionnel DGEBA/TETA</u>	79
<u>III.</u>	<u>Mise en œuvre des échantillons</u>	80
<u>III.1.</u>	<u>La résine phénoxy : PKHJ®</u>	80
<u>III.2.</u>	<u>Le système 3D DGEBA (DER®332)/TETA</u>	81
<u>III.2.1.</u>	<u>Introduction</u>	81
<u>III.2.2.</u>	<u>Caractérisation des constituants de départ du système réactif DGEBA/TETA</u>	81
<u>III.2.3.</u>	<u>Réticulation du système réactif DER®332 / TETA</u>	86
<u>III.2.4.</u>	<u>Conclusion : Protocole de mise en œuvre de la DGEBA/TETA</u>	96
<u>III.3.</u>	<u>Les formulations de peintures industrielles A et B</u>	97
<u>III.3.1.</u>	<u>Cinétique de réticulation des peintures A et B</u>	97
<u>III.3.2.</u>	<u>Protocoles de préparation des peintures A et B</u>	104
<u>III.4.</u>	<u>Caractérisation physico-chimique des matériaux de départ</u>	106
<u>III.4.1.</u>	<u>La résine phénoxy : PKHJ®</u>	106
<u>III.4.2.</u>	<u>Le système tridimensionnel DGEBA/TETA</u>	108
<u>III.4.3.</u>	<u>Les formulations industrielles : Peinture A et B</u>	110

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à la mise en œuvre et la caractérisation des matériaux étudiés. La première partie est consacrée à la présentation des différents matériaux utilisés et des raisons justifiant leur choix.

La deuxième partie porte sur la préparation et la mise en œuvre de ces matériaux. Cette phase est très importante pour les essais qui seront effectués ultérieurement afin d'avoir des mesures fiables, répétitives et correctes.

Ainsi, dans cette partie, les résultats relatifs au suivi cinétique de la réticulation des systèmes réactifs de départ (DGEBA/TETA et peintures A et B) seront détaillés.

La troisième partie concerne la caractérisation des propriétés initiales des matériaux mis en œuvre au temps initial avant leur vieillissement.

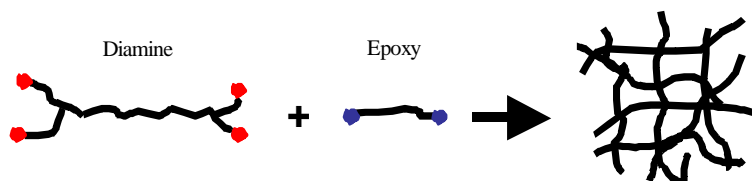
II. Présentation des matériaux

Trois types de matériaux, appartenant tous à la famille des époxydes, ont été étudiés :

II.1. Les formulations industrielles: peintures A et B

Comme précisé dans l'introduction de ce manuscrit, ce travail de thèse s'est déroulé en partie dans le cadre d'une Action Concertée Incitative (ACI) sur le vieillissement des peintures marines, impliquant le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) et le Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) (EA3167, Université de la Rochelle).

Dans le cadre de cette ACI, deux formulations de peintures bi-composantes à base d'époxy/amine ont été étudiées. Elles forment après mélange, un réseau tridimensionnel insoluble et infusible qu'on peut schématiser comme suit:



Ces deux formulations ont été fournies par la société HEMPEL Peintures France SA par l'intermédiaire du LEMMA, et sont désignées par :

- 45750 / 97750 (4/1 en volume): c'est une peinture solvantée qui contient 81% de fraction solide et 205 g/l de COV. Elle sera notée peinture A dans la suite du manuscrit.
- 35530 / 95530 (3/1 en volume): c'est une peinture sans solvant : 100% de fraction solide et 0 g/l de COV. Elle sera notée peinture B dans la suite du manuscrit.

II.2. La résine phénoxy PKHJ[®]

Les premiers essais effectués sur les deux formulations de peinture A et B ont rapidement limité l'interprétation des résultats du fait de la complexité de ces systèmes et de la méconnaissance de tous les constituants entrant dans leurs formulations pour des raisons de confidentialité. En d'autres termes, ces formulations de peintures constituaient pour nous comme une sorte de "boîte noire" qui rendait très difficile l'explication des phénomènes observés lors du vieillissement et la proposition des mécanismes réactionnels au niveau moléculaire délicate.

En effet, pour étudier les mécanismes de vieillissement d'un polymère, il est primordial de bien connaître sa structure chimique à l'état initial afin de pouvoir interpréter les résultats concernant les modifications structurales observées. Vu la complexité des formulations des peintures qui contiennent, outre la résine et l'agent réticulant, plusieurs autres composants, nous avons décidé de simplifier ces systèmes en utilisant des systèmes modèles ayant une structure voisine, et dont la composition (voire la préparation) serait contrôlée.

Ainsi, nous avons choisi comme système modèle la résine phénoxy (polyhydroxyléther) PKHJ[®] commercialisée sous forme de granulés translucides et produite par InChem Corp. Son comportement photochimique a été précédemment étudié au laboratoire [Riv97a] [Riv97b] [Lon06]. Bien que thermoplastique (bidimensionnelle), ce polymère a l'avantage d'être constitué, pour la partie époxyde, du même motif de répétition que la résine DGEBA et elle a une masse moléculaire élevée (cf. tableau I-2, Chapitre I). Son comportement photochimique peut être considéré comme représentatif de celui de la DGEBA.

En effet, comme détaillé dans le chapitre bibliographique, la photooxydation du réseau 3D époxy/amine touche essentiellement la partie phénoxy (ou époxy) du système, qui s'oxyde pour former des fonctions carbonylées [Bel83a][Bel83b][Mai05a].

Les principales caractéristiques physico-chimiques de cette résine données par le fabricant sont : Viscosité (20% dans solution de cyclohexanone à 25 °C) : 600-775 cP (1cP = 10⁻³ Pa-s)

M_n	: ~ 16000 Daltons
M_w	: ~ 57000 Daltons
T_g	: ~ 95 °C

II.3. Système tridimensionnel DGEBA/TETA

Un système modèle tridimensionnel a été choisi afin de faire le lien entre les résultats obtenus sur le système bidimensionnel simple PKHJ[®] et ceux des formulations complexes de peintures.

Le système époxy/amine simple choisi est constitué de résine DGEBA réticulée avec une amine TETA (triéthylènetétramine).

La résine DGEBA utilisée est commercialisée par Dow Chemical sous le nom DER[®]332. Elle est sous forme liquide translucide et présente l'avantage d'avoir un équivalent massique époxyde maximum de 178 ainsi qu'une grande pureté [Dow99].

Le durcisseur ou réticulant amine utilisé est la TETA (triéthylènetétramine) (figure III-1) de chez Sigma-Aldrich, d'une pureté avoisinant les 70%, commercialisée sous la référence 90462.

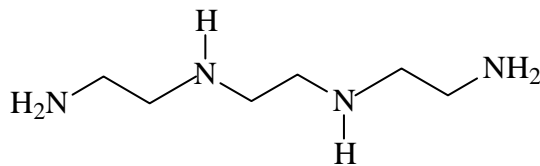
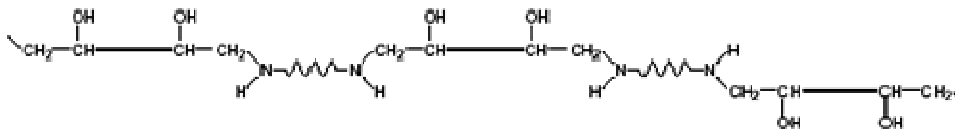


Figure III-1: Structure du triéthylènetétramine (TETA)

Ces deux constituants forment après mélange et réaction un réseau tridimensionnel insoluble et infusible (Figure III-2).

chaîne de type I



chaîne de type II

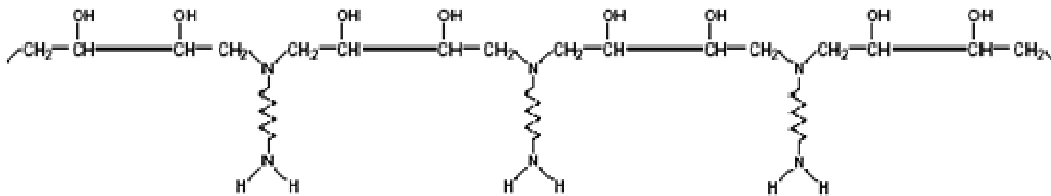


Figure III-2: Types de chaînes formées lors de la réticulation d'un système prépolymère diépoxy/durcisseur diamine primaire [Lov90]

Les mélanges ont été réalisés selon les proportions stœchiométriques afin de s'assurer que le maximum de fonctions ont réagi et que le système formé ne contient que le minimum de bouts de chaînes réactifs. Le système est alors vitrifié c'est-à-dire que les chaînes restent figées pour éviter tout risque de post-réticulation ou de relaxation ultérieures au cours du vieillissement, qui pourraient compliquer, voire fausser les interprétations des phénomènes observés.

Pour cela, une étude complète visant à bien maîtriser la phase de préparation de ces matériaux tridimensionnels a été réalisée et sera détaillée dans le paragraphe III de ce chapitre.

III. Mise en œuvre des échantillons

III.1. La résine phénoxy : PKHJ®

La résine phénoxy PKHJ® a été étudiée sous deux formes :

- **Films libres**, obtenus par pressage à chaud 200 °C, 200 bars pendant 3 min). L'épaisseur moyenne des films préparés est d'environ 40 µm.
- **Films sur plaques métalliques**, obtenus :
 - par "collage à chaud" au moyen de la presse à chaud (200°C) sur plaque métallique en acier doux type E-24 laminé à froid. Les dimensions initiales des

plaques d'acier sont les suivantes : 20 x 10 x 0,008 cm³ et la rugosité est comprise entre 0,6 - 1,7 µm.

- par dip-coating (voie solvant) à partir d'une solution (PKHJ/THF) d'une concentration d'environ 0,2 g/mL. Après évaporation du solvant par séchage à l'air ambiant puis étuvage sous vide, des dépôts homogènes ont été obtenus.

III.2. Le système 3D DGEBA (DER[®]332)/TETA

III.2.1. Introduction

Les deux constituants du mélange réactionnel sont ajoutés dans les proportions stoechiométriques. La caractérisation des deux composantes de départ du système réactif, à savoir l'époxy DGEBA DER[®]332 et l'amine TETA a constitué une étape cruciale pour la préparation des échantillons. Il a fallu déterminer l'équivalent époxy et amine de ces deux composantes pour calculer les quantités relatives de produits nécessaires à la réalisation du mélange stoechiométrique.

III.2.2. Caractérisation des constituants de départ du système réactif DGEBA/TETA

III.2.2.1. Caractérisation de la résine époxyde DER[®]332

III.2.2.1.1. Principe

La détermination exacte de la valeur moyenne du degré de polymérisation n , ainsi que la fonctionnalité et l'équivalent époxyde de ces résines, est très importante. L'équivalent époxyde (EEW : epoxide equivalent weight) est par définition la masse en grammes de résine qui contient un gramme d'équivalent molaire de fonctions époxydes. La détermination de l'EEW est très importante pour définir la quantité exacte d'agent de réticulation ou durcisseur qui doit être ajoutée pour obtenir des matériaux ayant de bonnes performances physico-chimiques.

Différentes techniques analytiques peuvent être appliquées pour la détermination de cet équivalent époxyde EEW: le dosage chimique par action d'un halogénure d'acide, la spectroscopie infrarouge ou la résonance magnétique nucléaire RMN [Lee67] [Dob69] [Gar98]. Parmi ces techniques, la RMN peut être considérée comme une bonne alternative aux procédures chimiques et spectroscopiques car elle est rapide, ne demande que des petites

quantités d'échantillons et fournit une information complète sur le matériau étudié. Les analyses RMN ^1H et ^{13}C peuvent être utilisées pour la caractérisation des résines époxydes [Pas83] [Bui94] [Fed82] [Dor77] [Ham73] [Mon79].

Nous avons appliqué la méthode proposée par Soares et al. [Soa03] pour la caractérisation de la résine époxyde de départ DER[®]332. Cette méthode simple et rapide qui utilise la RMN ^1H sans l'emploi d'étalon interne est basée sur la mesure de l'intensité des signaux propres aux protons aromatiques et aux groupements glycidyles terminaux.

Les spectres RMN ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre RMN Avance 400 (Bruker) (9.4 T, 400 MHz pour ^1H), à partir d'une solution de 10 % massique de DGEBA dans le CDCl_3 .

III.2.2.1.2. Résultats

La figure III-3 représente le spectre RMN ^1H de la résine époxyde DER[®]332.

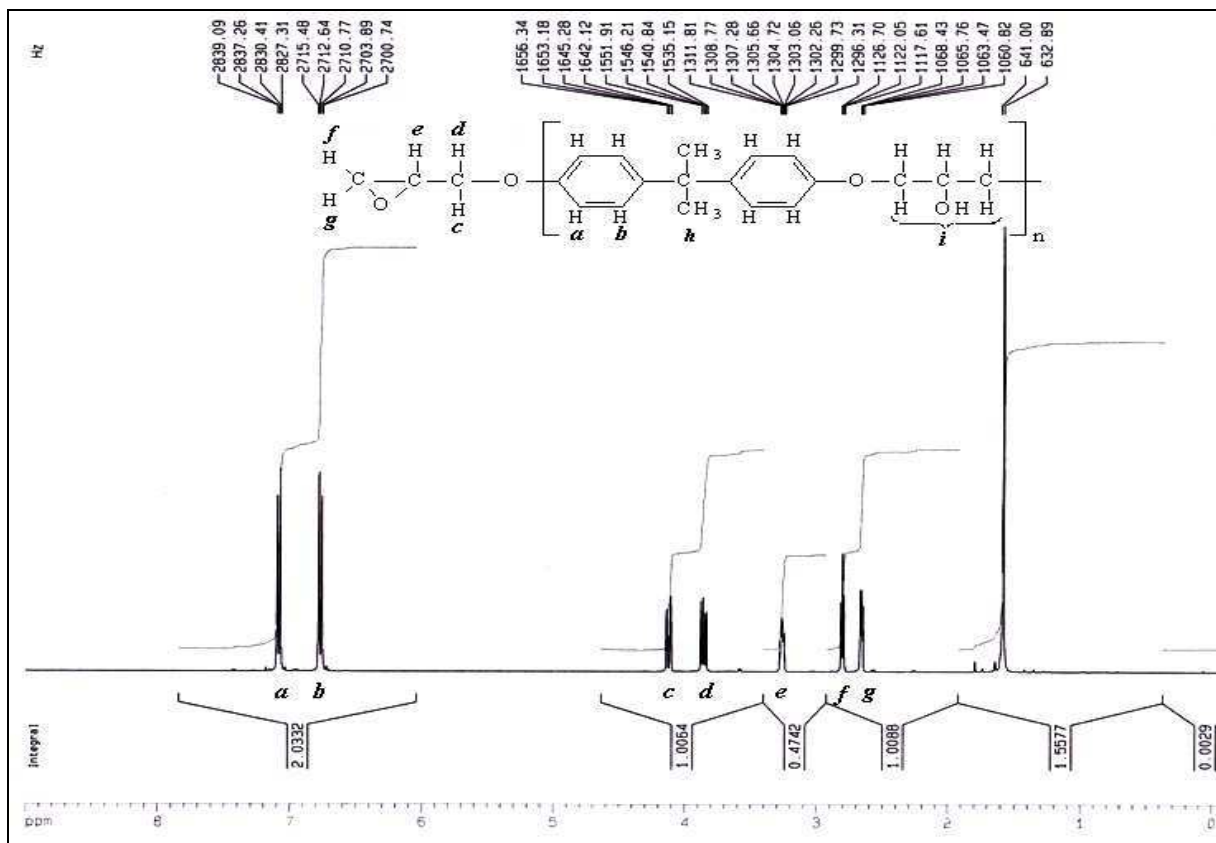


Figure III-3: spectre RMN ^1H de la résine époxyde DER[®]332 (10% wt. dans le CDCl_3)

Les pics à 7,1 ppm et 6,8 ppm (pics a et b) correspondent aux protons aromatiques de la partie bisphénol et le pic à 1,6 ppm (pic h) correspond aux protons des groupes méthyles. Le groupe glycidyle terminal (bout de chaînes) est caractérisé par des pics fins à δ compris entre 2,6 et

4,1 ppm (pics *c*, *d*, *e*, *f* et *g*). L'absence d'un petit pic dû au fragment aliphatique (*i*), observé généralement vers 4,1 ppm sur des époxydes contenant des oligomères de $n > 0$, donne une première indication sur la pureté du produit et confirme bien que la DGEBA DER[®]332 est très pure.

L'expression théorique qui relie la masse moléculaire (\overline{M}_n) au degré de polymérisation (n) est donnée par l'équation (III-1): $\overline{M}_n = 284n + 340$, 340 correspond à la masse moléculaire de l'oligomère $n = 0$ et 284 correspond la masse molaire du motif de répétition.

A partir de cette équation, il est possible de relier l'équivalent époxy EEW au degré de polymérisation par la relation (III-2) :

$$EEW = 142n + 170 \quad \text{III-2}$$

La fonctionnalité (\overline{F}_n) représente le nombre moyen de fonction active époxy par chaîne. La valeur théorique est de 2.

Nous allons définir un rapport R_p tel que $R_p = \frac{I_2}{I_1}$, avec : I_2 correspond à l'intensité de pics *a* et *b* liés aux protons aromatiques (8 protons) et I_1 correspond à l'intensité des pics *e*, *f* et *g* liés aux protons du groupe terminal époxy (3 protons). Les valeurs de I_1 et I_2 sont obtenus directement à partir du spectre RMN ¹H.

Les caractéristiques obtenues pour la résine DER[®]332 sont:

$$\left\{ \begin{array}{l} n = \frac{R_p - 1,33}{1,33} = 0,03 \\ \overline{F}_n = \frac{1}{R_p} \left[\frac{8(n+1)}{3} \right] = 2,00 \\ EEW = 142n + 170 = 174 \\ [\text{oligomères}_{n=0}] \% \text{ mol} = 97,2\% \end{array} \right.$$

Le détail des calculs est développé en annexe IV.

Ces valeurs permettent d'une part, de confirmer les caractéristiques fournies par le fabricant dans la fiche du produit [**Dow99**], notamment la pureté du produit et la valeur élevée d'équivalent époxyde EEW (171-175), et d'autre part, de déterminer avec précision la quantité du durcisseur à ajouter pour avoir un mélange stœchiométrique.

III.2.2.2. Caractérisation du durcisseur amine TETA

III.2.2.2.1. Principe

L'équivalent hydrogène amine (AHEW : amine hydrogene equivalent weight) est par définition la masse en grammes du durcisseur amine qui contient un gramme d'équivalent molaire d'hydrogènes amine actifs. Différentes techniques peuvent être utilisées pour la détermination de cet équivalent hydrogène amine AHEW : le dosage potentiométrique (norme ISO 9702 :1996) [Iso96] ou la calorimétrie DSC [Gar07]. C'est cette dernière méthode que nous avons choisi dans notre étude. En effet, quand l'équivalent époxyde EEW de la résine est connu, il est possible de connaître directement l'équivalent hydrogène amine AHEW par mesure calorimétrique DSC. Cette méthode est basée sur l'étude calorimétrique direct de la réaction du système époxy en utilisant différentes concentrations de durcisseur amine en mode dynamique (non isotherme). En proportions stœchiométriques d'amine et d'époxy, le système réactif donne la valeur la plus élevée en terme d'enthalpie de réaction (ΔH_T).

L'étude du système époxy constitué de l'amine TETA et de la résine DGEBA DER[®]332 ayant un équivalent époxy connu (EEW=174 g.eq⁻¹) a été réalisée en effectuant plusieurs essais calorimétriques DSC en mode dynamique sur des mélanges réactionnels contenant différentes concentrations du durcisseur amine.

Les analyses DSC ont été réalisées avec un appareil Mettler-Toledo DSC 822 sur des échantillons de 10-20 mg placés dans des capsules en aluminium de 140 μ l et soumis à une chauffe de 30 à 250 °C avec une vitesse de 10°C/min sous flux d'azote.

III.2.2.2.2. Résultats

La figure III-4 représente la variation de l'enthalpie dégagée lors de la réaction de réticulation du système époxy DER[®]332 / amine TETA en fonction de la concentration en durcisseur (% vol).

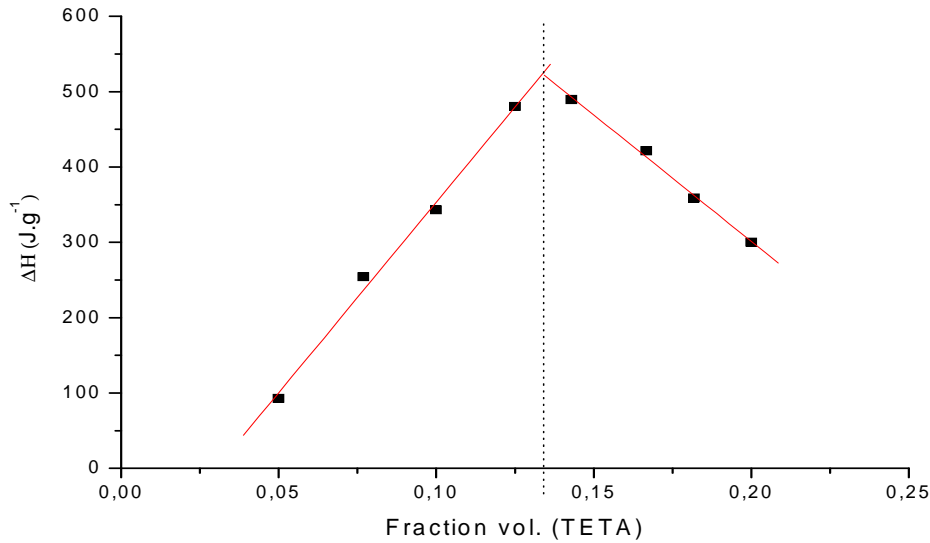


Figure III-4: Détermination de l'équivalent hydrogène amine AHEW de la TETA par DSC-mode non isotherme à partir de différents mélanges avec la DGEBA DER[®]332 (EEW=174)

L'enthalpie de la réaction pour le mélange stœchiométrique correspond à l'intersection des deux droites pour une fraction volumique de TETA de 0,133 et massique de 0,115. Les conditions stœchiométriques de mélange des deux constituants correspondent au rapport volumique TETA/DGEBA = 1/6,52 et à un rapport massique de 1/7,68.

$$\text{Sachant que } \begin{cases} d(\text{DGEBA}) = 1,160 \\ d(\text{TETA}) = 0,982 \end{cases}$$

A l'équivalence : $n(\text{époxy}) = n(\text{H amine})$, cela implique que l'équivalent hydrogène amine

$$\text{AHEW est : } \text{AHEW} = \frac{m_{\text{TETA}}}{m_{\text{DGEBA}}} \times \text{EEW} = \frac{174}{7,68} = 22,65 \text{ g.eq}^{-1}$$

III.2.2.3. Conclusion: Caractéristiques des constituants de départ du système DGEBA (DER[®]332)/TETA

L'analyse RMN ¹H selon la méthode proposée par Soares et al [Soa03] nous a permis de calculer l'équivalent époxyde de la résine DGEBA (DER[®]332) qui est égale à 174 g.eq⁻¹.

Pour le durcisseur amine TETA, l'analyse est faite par calorimétrie différentielle à balayage DSC. La valeur trouvée de l'équivalent hydrogène amine AHEW est de 22,65 g.eq⁻¹.

Pour avoir un mélange stœchiométrique, les constituants de départ doivent être ajoutés selon les proportions suivantes:

volumiques : $V(\text{TETA})/V(\text{DGEBA}) = 1/6,52$

massiques : $m(\text{TETA})/m(\text{DGEBA}) = 1/7,68$

III.2.3. Réticulation du système réactif DER[®]332 / TETA

III.2.3.1. Principe et méthodes

Le suivi cinétique de la réticulation a été réalisé par analyse thermique (DSC) et chimique (FTIR).

III.2.3.1.1. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage DSC

La conversion α (ou degré d'avancement) est le rapport entre le nombre de sites réactifs consommés au temps t et le nombre de sites réactifs présents au départ. L'évolution de la conversion avec le temps est obtenue en intégrant la courbe de chaleur à chaque pas de temps et en normalisant par rapport à la chaleur totale (Figure III-5), selon:

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_1}^t \left(\frac{dH(t)}{dt} \right) dt}{\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{dH(t)}{dt} \right) dt} = \frac{H(t)}{H_T} \quad \text{III-3}$$

Les significations des différents paramètres sont données en annexes V et VI.

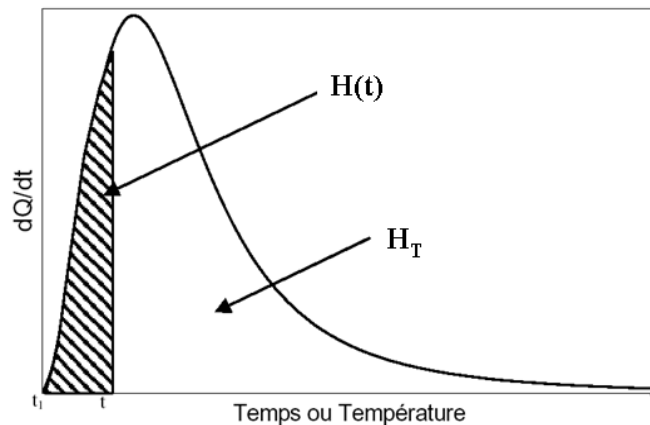


Figure III-5: Principe du suivi cinétique de la réticulation du système réactif époxy/amine à travers l'évolution du pic exothermique de la réaction par calorimétrie différentielle à balayage DSC

En conditions isothermes, $\alpha(t)$ peut être également déterminé par mesure de l'enthalpie résiduelle H_r lors d'un balayage en température effectué après une durée t de la réaction. Le taux de conversion est alors calculé selon :

$$\alpha(t) = 1 - \frac{H_r}{H_T} \quad \text{III-4}$$

Les programmes effectués sont :

☞ Suivi de la cinétique en conditions non isothermes

Une série de balayages en température est réalisée de 30°C à 250°C à différentes vitesses de chauffage : 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min et 25 K/min, sous flux d'azote.

☞ Suivi de la cinétique en conditions isothermes

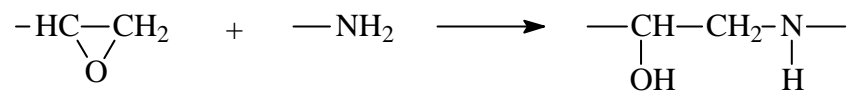
Le flux thermique est mesuré à différentes températures : 40°C, 60°C, 80°C et 100°C. On considère que la conversion maximale est atteinte quand le flux thermique est quasiment stable. Cette valeur stationnaire du flux est prise comme ligne de base. L'extrapolation de cette ligne de base coupe l'exotherme initial à un temps que l'on associe au temps initial de la réaction.

III.2.3.1.2. Analyse chimique par IR

➤ Principe

Cette méthode permet de suivre les fonctions qui apparaissent et celles qui disparaissent dans le système réactif lors de la réticulation.

Dans notre cas, le suivi est basé essentiellement sur la bande d'absorption vers 915 cm⁻¹ attribuée à la vibration du cycle époxyde. En effet, pour le cas d'une résine époxy réticulée amine, et d'après la réaction :



On doit s'attendre à :

- une apparition de fonctions hydroxyles —OH qui se traduit par une augmentation de la bande IR correspondante (3600-3300 cm⁻¹) ;
- disparition de fonctions amines —NH qui se traduit par une diminution de la bande correspondante (3500-3200 cm⁻¹) ;
- ouverture des cycles époxydes qui se traduit par une diminution de la bande correspondante vers 915 cm⁻¹.

Pour compenser le changement d'épaisseur de l'échantillon en cours de polymérisation, on utilise une bande IR caractéristique d'un groupement dont la concentration reste constante, comme étalon interne. La conversion $\alpha(t)$ peut alors être reliée aux absorbances mesurées par l'équation :

$$\alpha(t) = 1 - \frac{\frac{A_{915\text{cm}^{-1}}(t)}{A_{\text{réf}}(t)}}{\frac{A_{915\text{cm}^{-1}}(t_0)}{A_{\text{réf}}(t_0)}} \quad \text{III-5}$$

avec $A(t)$: l'absorbance au temps t

et $A(t_0)$: l'absorbance au temps initial

➤ *Mode opératoire*

Pour effectuer le suivi cinétique in situ de la réticulation du système réactif DGEBA/TETA par spectroscopie IR, quelques gouttes du mélange sont prélevées et placées entre deux pastilles KBr qui servent ainsi de support inerte, et transparent à l'IR. Avant chaque suivi, on effectue une acquisition du spectre de source ("background") sur les pastilles KBr seules. Le sandwich KBr-époxy-KBr est placé ensuite dans le spectromètre pour être analysé.

III.2.3.2. Résultats

III.2.3.2.1. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage DSC

➤ *Mode non isotherme*

La figure III-6 représente l'évolution du taux d'avancement (vitesse de la réaction) en fonction de la température aux différentes vitesses de rampe utilisée (5, 10, 15, 20 et 25 K/min).

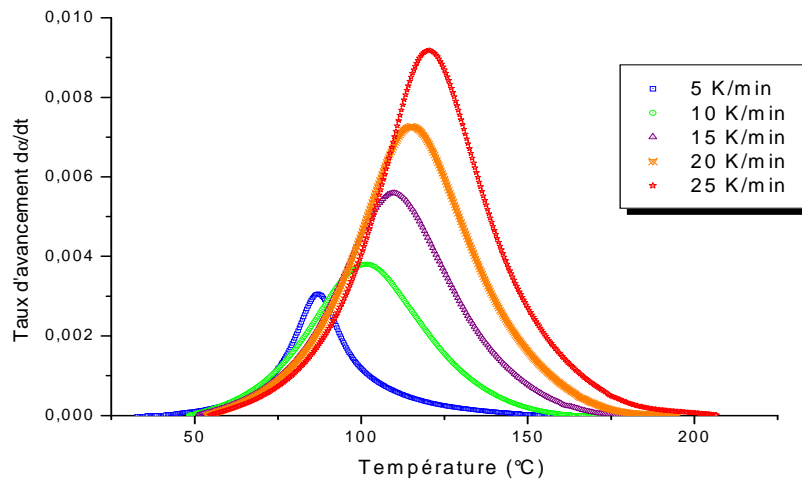


Figure III-6: Evolution du taux d'avancement en fonction de la température au cours de la réticulation du système DGEBA/TETA, mesurée par DSC en conditions non isothermes, à différentes rampes de température

Les thermogrammes correspondant à la réaction présentent un pic exothermique qui s'étale de 40 à 200°C. Plus la rampe de température est élevée et plus la réaction est décalée vers des températures plus élevée. L'enthalpie totale de la réaction est de 523 ± 9 J/g et l'enthalpie résiduelle obtenue lors du deuxième passage est nulle.

L'évolution de la conversion en fonction de la température aux différentes vitesses de rampe utilisées (5, 10, 15, 20 et 25 K/min) est représentée dans la figure III-7.

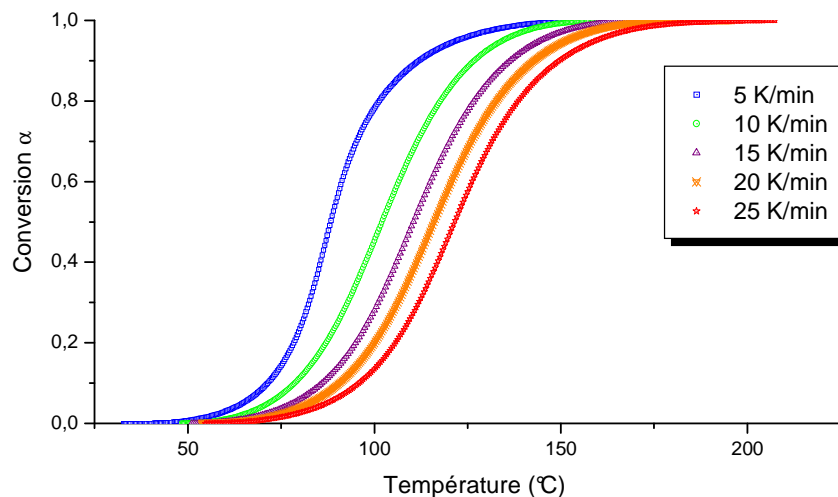


Figure III-7: Evolution de la conversion en fonction de la température au cours de la réticulation du système DGEBA/TETA, mesurée par DSC en conditions non isothermes, à différentes rampes de température

L'augmentation de la vitesse de chauffe décale les thermogrammes vers les hautes températures. Chaque courbe se caractérise par sa forme sigmoïdale, caractéristique d'un mécanisme autocatalytique [Gha04], avec un départ lent (période d'induction), une brusque accélération et un ralentissement sur la fin du fait de la vitrification du système qui devient contrôlée par la diffusion de la matière.

➤ *Mode isotherme*

En mode isotherme, l'intégration de l'aire comprise entre le thermogramme obtenu à une température donnée et la ligne de base d'ordonnée nulle permet de déterminer l'enthalpie de la réaction H. Il existe deux difficultés dans ce mode isotherme, une lors de l'introduction de la capsule dans le four de l'appareil DSC et l'autre pour déterminer la fin de la réaction.

- L'introduction de la capsule dans le four :

Cette étape est déterminante pour la suite des résultats. Le four de l'appareil DSC est préalablement chauffé à la température de l'essai et équilibré thermiquement. La capsule sortie à température ambiante est alors introduite dans le four. Cette approche est souvent utilisée pour les thermodurcissables [Ata00] [Dim04] [Dim03]. La température de la capsule proche de la température ambiante perturbe l'équilibre thermique du four. Le temps de stabilisation atteint parfois les deux minutes sur certains appareils. Pour déterminer ce temps de stabilisation, nous utilisons un produit ayant complètement réagi et nous suivons le protocole d'introduction. La seule perturbation thermique est alors due à l'introduction de l'échantillon et à sa mise en température. Le retour à la ligne de base pour notre cas est obtenu au bout de 30 à 45 secondes environ.

- Détermination de la fin de l'essai

La fin de l'essai correspond au retour à la ligne de base déterminée en faisant une mesure avec deux capsules vides [Ata00] [Dim04] [Dim03]. Pour des réactions longues (durées supérieures à 5 heures), il est difficile de prolonger l'essai jusqu'à la fin de la réaction. En effet, le nombre de points d'acquisition est limité, si bien que, plus le temps de mesure est long et plus la quantité d'informations perdues au début de la réaction est importante. De plus, aux temps longs, l'exothermie est couverte par le bruit de la mesure entraînant des difficultés à ajuster la fin du signal sur la ligne de base. Par conséquent, nous avons limité le temps d'acquisition à 5 heures. Un deuxième passage en mode dynamique permet de mesurer l'enthalpie résiduelle ΔH_r .

La figure III-8 représente la variation de l'enthalpie totale de la réaction de réticulation du système DGEBA/TETA pour les essais isothermes obtenus à différentes températures (40, 60, 80 et 100°C). Cette enthalpie totale de la réaction ΔH_T correspond à la somme des valeurs de l'enthalpie mesurée lors du premier palier isotherme ΔH_{isoth} et de l'enthalpie résiduelle ΔH_r mesurée lors du 2^{ème} cycle dynamique.

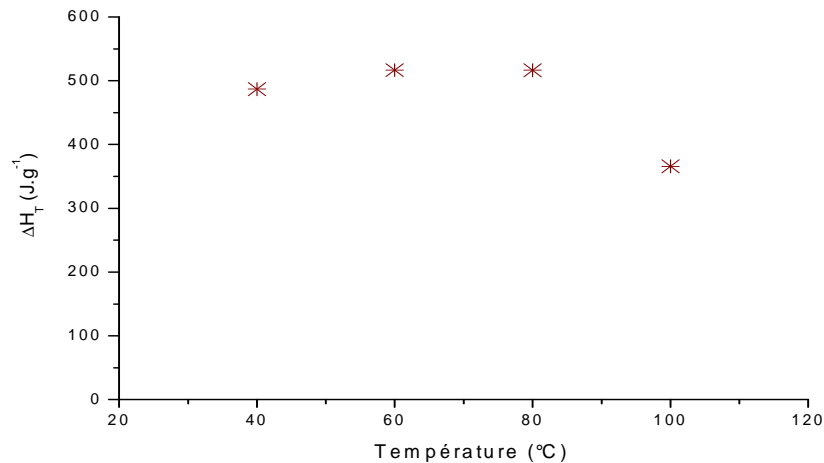


Figure III-8: Enthalpie de la réaction ΔH_T obtenues DSC en conditions isothermes à différentes températures

Les enthalpies mesurées à partir des essais isothermes à 40, 60 et 80°C sont très proches et du même ordre de grandeur, par contre, celle mesurée à partir de l'essai à 100°C est très inférieure par rapport aux trois autres. Ceci est dû au fait que la réaction à cette température devient trop rapide pour être mesurée avec précision et beaucoup d'informations sont perdues au début lors de la stabilisation thermique du four perturbée par l'introduction de la capsule. Par conséquent, la valeur moyenne de l'enthalpie totale de la réaction sera calculée uniquement à partir de valeurs obtenues par les essais isothermes à 40, 60 et 80°C. Cette valeur moyenne de l'enthalpie totale ($\Delta H_T = \Delta H_{\text{isoth}} + \Delta H_r$) est égale alors à $\Delta H = 507 \pm 13$ J/g. Cette valeur est très voisine à celle trouvée en conditions non isothermes (523 ± 9 J/g). Ce petit écart entre ces deux valeurs peut être attribué à la perte de données lors de la stabilisation thermique en mode isotherme.

La figure III-9 représente l'évolution du taux d'avancement de la réaction de réticulation en fonction du temps en mode isotherme déterminée à partir de l'équation VI-3 (cf. annexe VI).

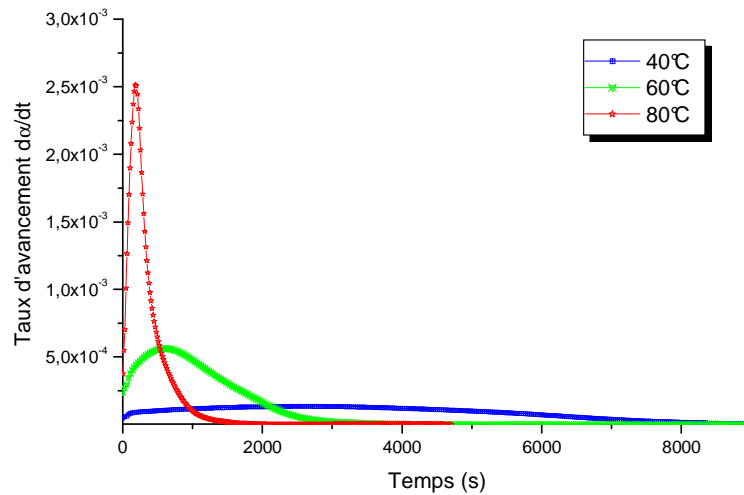


Figure III-9: Evolution du taux d'avancement en fonction du temps au cours de la réticulation du système DGEBA/TETA, mesurée par DSC en conditions isothermes, à différentes températures

Les thermogrammes obtenus traduisent bien le caractère autocatalytique de la réaction de réticulation: en effet, la vitesse maximale ne correspond pas au temps initial. On constate également que la cinétique de réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée. A conversion élevée, le taux d'avancement, c'est-à-dire la vitesse de la réaction, devient très faible en raison des effets de diffusion qui deviennent prépondérants.

Les évolutions du taux d'avancement en fonction de la conversion sont représentées sur la figure III-10.

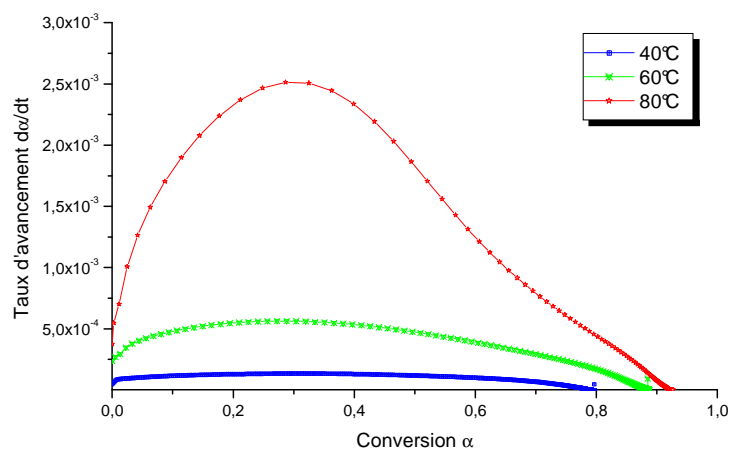


Figure III-10: Evolution du taux d'avancement en fonction de la conversion au cours de la réticulation du système DGEBA/TETA, mesurée par DSC en conditions isothermes, à différentes températures

On constate que le taux d'avancement (vitesse) maximal est atteint pour une conversion de l'ordre de 0,3. Ce taux est indépendant de température de cuisson. Cette valeur concorde bien avec celles trouvées dans la littérature. En effet, les conversions associées aux taux d'avancement maximaux extraits de différents systèmes époxy sont compris généralement entre 0,3 et 0,4 [Gha04].

A partir de l'équation III-3, on détermine l'évolution de la conversion en fonction du temps (figure III-11).

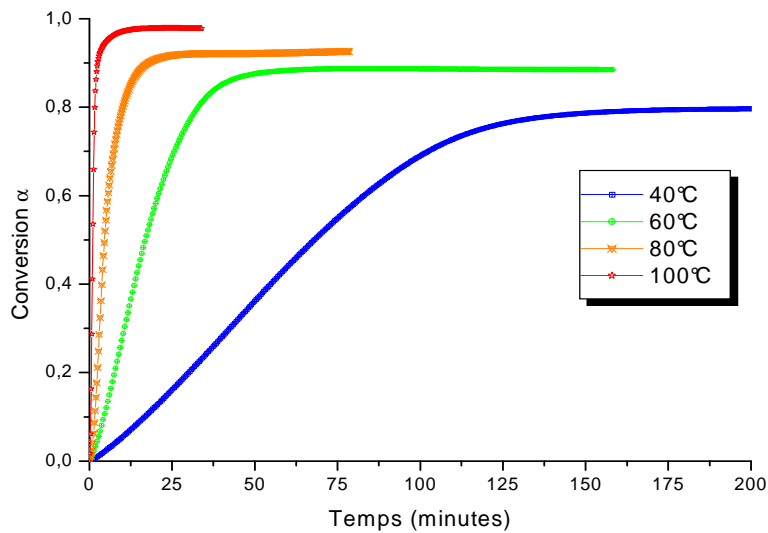


Figure III-11: Evolution de la conversion en fonction du temps au cours de la réticulation du système DGEBA/TETA, mesurée par DSC en conditions isothermes, à différentes températures

On constate que plus on chauffe, et plus la réaction devient rapide et plus elle se stabilise à des conversions élevées. Ainsi, à 100°C, la réaction atteint un palier correspondant à une conversion presque complète du système (~98%) au bout de 15 minutes, tandis qu'à 40°C, il faut plus de 175 minutes pour atteindre un pseudo-palier correspondant à 80% de conversion.

De plus, les courbes d'évolution de la conversion mesurées aux températures élevées ne reflètent pas clairement le caractère autocatalytique de la réaction, qui se caractérise par l'allure sigmoïdale des courbes comme on peut le voir sur la courbe tracée à partir de l'essai isotherme à 40°C.

III.2.3.2.2. Analyse chimique par FTIR

Les spectres infrarouges enregistrés pour suivre la réticulation du système réactif DGEBA (DER[®]332) / TETA placé entre deux pastilles KBr à température ambiante sont représentées sur la figure III-12.

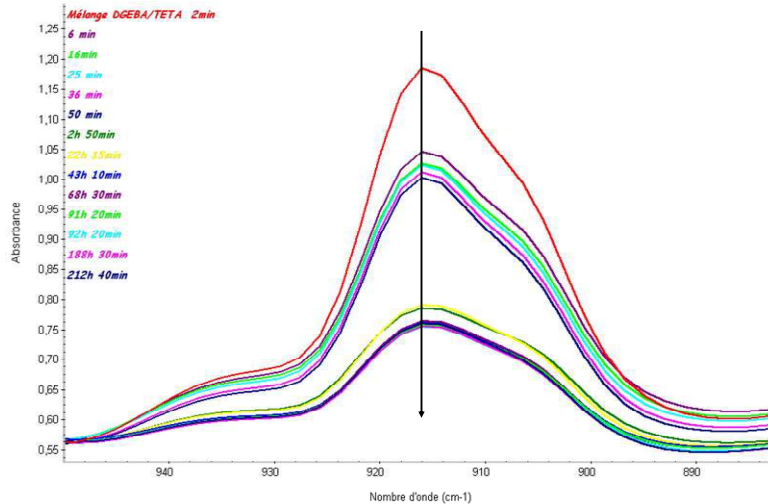


Figure III-12: Diminution de l'absorbance de la bande IR à 915 cm^{-1} lors de la réticulation du système réactif DGEBA/TETA, attribuée à l'ouverture des cycles époxy

Comme prévu, et conformément au mécanisme réactionnel, on constate une diminution de la bande à 915 cm^{-1} attribuée à l'ouverture des cycles époxy, accompagnée d'une augmentation de l'absorption dans la région des hydroxyles vers 3450 cm^{-1} .

La bande de référence utilisée pour compenser le changement d'épaisseur de l'échantillon en cours de polymérisation, est celle à 1608 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison CH aliphatique.

La figure III-13 représente le tracé de l'évolution de la conversion $\alpha(t)$ en fonction du temps du système DGEBA/TETA pendant la réticulation à température ambiante.

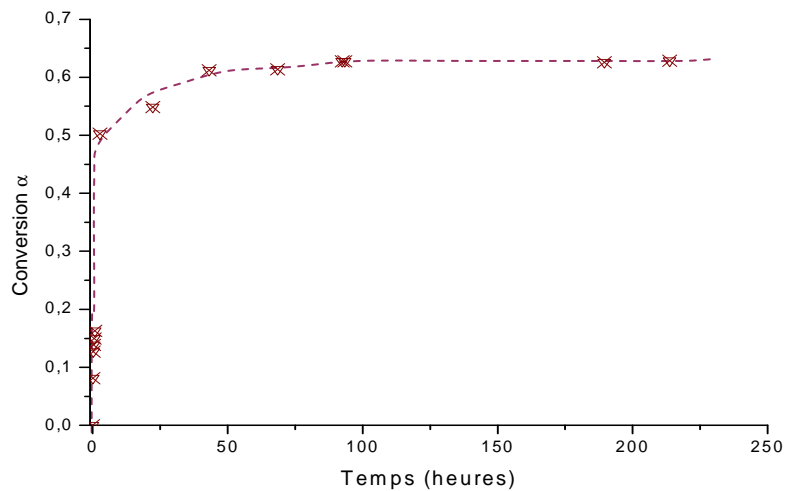


Figure III-13: Evolution de la conversion en fonction du temps au cours de la réticulation du système DGEBA/TETA, à température ambiante, mesurée par FTIR (dépôt sur KBr)

A température ambiante, le système réactif DGEBA/TETA atteint un palier correspondant seulement à 65% de conversion au bout de 50 heures de séchage. Les échantillons préparés à température ambiante ne peuvent donc pas être utilisés directement dans les essais ultérieurs de vieillissement sans être recuit à une température plus élevée. Cela permettra d'atteindre des conversions plus importantes, afin de s'assurer que les chaînes resteront figées et que le système n'évoluera pas (post-réticulation) au cours du vieillissement. Pour cela, il a fallu mettre au point un cycle thermique pour la préparation des échantillons DGEBA/TETA. Dans un premier, nous avons essayé le cycle de cuisson proposé par N. Longiéras [Lon04] [Lon06] pour la préparation de ses échantillons de DGEBA (LY556 - Vantico) réticulée TETA (HY951 - Vantico). Ce cycle consistait à préparer le mélange, l'étaler et le laisser réticuler à température ambiante pendant 12 heures, puis à placer ces échantillons dans l'étuve pour subir le cycle thermique suivant :

- une rampe de température de 60 °C/heure jusqu'à 140°C ;
- un palier de 4 heures à 140°C ;
- une descente progressive en température de -60°C/heure jusqu'à température ambiante.

Pour notre étude, la réticulation à cette température élevée a provoqué un fort jaunissement des échantillons préparés, reflétant une thermodégradation de ces derniers. Nous avons alors mis au point un nouveau cycle thermique mieux adapté à la réticulation de nos échantillons tout en essayant de ne pas trop dépasser la température maximale à laquelle ils seront vieillis

(60 °C). Le mélangeage des constituants est réalisé à température ambiante. On laisse ensuite durcir (réticuler) le mélange à température ambiante pendant 24 heures. Une cuisson immédiate du mélange à l'étuve pourrait provoquer des réactions de dégradation résultant du caractère fortement exothermique de la réaction de réticulation. En tenant compte des résultats du suivi cinétique par spectroscopie infrarouge, à ce stade de réticulation, le système serait à plus de 55% de conversion. Après cela, le système est placé dans l'étuve pour subir le cycle thermique suivant:

- rampe de température de 40°C/heure jusqu'à 60°C
- un palier de 150 minutes (2h30) à 60°C
- une descente en T° de -40°C/heure jusqu'à l'ambiante

D'après les résultats du suivi cinétique de la réticulation par DSC en mode isotherme, la conversion du système au terme de ce cycle de cuisson dépasse les 87%.

III.2.4. Conclusion : Protocole de mise en œuvre de la DGEBA/TETA

Les constituants DGEBA DER[®]332 et durcisseur amine TETA sont prélevés à l'aide d'une seringue et pesées en respectant les proportions stœchiométriques (1/7,68 pds. ou 1/6,52 en vol.). Le mélangeage, réalisé à température ambiante sur une toile téflonnée, est très important car il conditionne l'homogénéité du milieu. Il se fait en remuant énergétiquement à l'aide d'une spatule pendant 30 à 45 secondes.

Selon le type d'échantillon qu'on veut préparer, film libre ou dépôt sur plaque métallique, une quantité du mélange est prélevée et ensuite étalée entre deux toiles teflonées pour les films libres, ou entre une plaque métallique et une toile teflonnée pour la réalisation de dépôts sur plaques métalliques. Après durcissement pendant 24 heures à température ambiante, les échantillons subissent le cycle thermique :

- une montée en température de 40°C/heure jusqu'à 60°C
- un palier de 150 minutes (2h30) à 60°C
- une descente en température de -40°C/heure jusqu'à l'ambiante

A l'issue de ces opérations, nous obtenons des échantillons bien réticulés (conversion supérieure à 87%) prêts à être utilisés dans les essais de vieillissement.

Précisons que le calcul des énergies d'activation de la réticulation des systèmes réactifs (DGEBA/TETA et peintures A et B) a également été développé (cf. annexe VII).

III.3. Les formulations de peintures industrielles A et B

III.3.1. Cinétique de réticulation des peintures A et B

Afin d'être les plus proches possible des conditions réelles d'utilisation, nous avons suivi rigoureusement les consignes du fournisseur pour les proportions de mélange des deux constituants ainsi que le temps et la température nécessaires au bon séchage des peintures.

Pour la peinture A (solvantée), le fabricant préconisait de mélanger la résine (35530) et le durcisseur (95530) respectivement selon les proportions 3/1 en volume, puis d'étaler le mélange sous forme de film et de le laisser sécher à température ambiante pendant 1 semaine pour avoir un système stable. Pour la peinture B (sans solvant), le rapport résine (45750)/durcisseur(97750) est de 4/1 en volume, tandis que la température et le temps de séchage sont identiques à la peinture A, c'est-à-dire, une semaine à température ambiante.

L'étude cinétique de la réticulation des peintures A et B avait pour but de vérifier que les conditions de séchage préconisées par le fabriquant permettaient d'obtenir un état stationnaire avec un système complètement réticulé.

Comme pour le système DGEBA/TETA, le suivi cinétique de la réticulation des deux peintures A et B est effectué par DSC ou par spectroscopie infrarouge conformément aux protocoles expérimentaux déjà précisés aux paragraphes III-2-3 de ce chapitre.

III.3.1.1. Peinture A

III.3.1.1.1. Séchage à $T > T_{amb}$

➤ Analyse DSC en conditions isothermes

La figure III-14 donne les résultats du suivi de la réticulation de la peinture A dans les conditions isothermes à trois températures différentes: 60, 80 et 100°C.

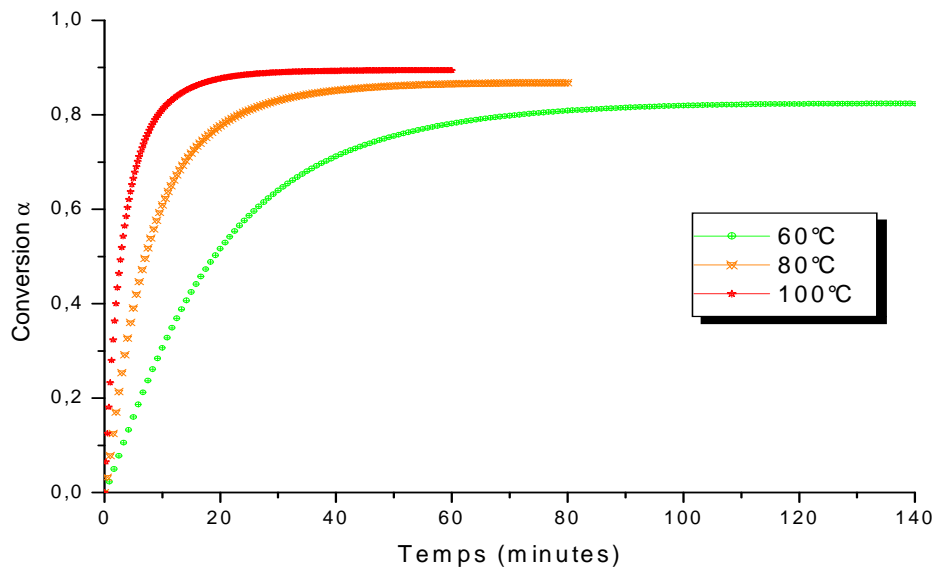


Figure III-14: Evolution de la conversion α en fonction du temps au cours de la réticulation de la peinture A, mesurée par DSC en conditions isothermes, à différentes températures

Pour les trois températures, la réaction de réticulation démarre rapidement (système autocatalytique) jusqu'à vitrification du système réactif qui entraîne une réduction des degrés de liberté des chaînes macromoléculaires formées et a pour effet de ralentir la réaction qui devient contrôlée par la diffusion des espèces.

Lorsque la température augmente, le temps nécessaire pour atteindre un palier correspondant à la réticulation maximale du système diminue. Ainsi, pour :

- 60°C : palier atteint à 82% de conversion après environ 90 minutes de séchage ;
- 80°C : réticulation maximale à 86% après environ 40 minutes de séchage ;
- 100°C : conversion maximale proche de 90% après environ 30 minutes de séchage.

➤ Analyse FTIR

L'analyse est réalisée sur des dépôts du mélange initial placés entre deux pastilles KBr.

La figure III-15 donne l'évolution des spectres IR vers 915 cm^{-1} (bande d'absorption caractéristique des cycles époxy) et dans la zone spectrale $3700\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'apparition des bandes IR des fonctions -OH et à la disparition des bandes des fonctions -NH de la peinture A au cours de sa réticulation à 60°C.

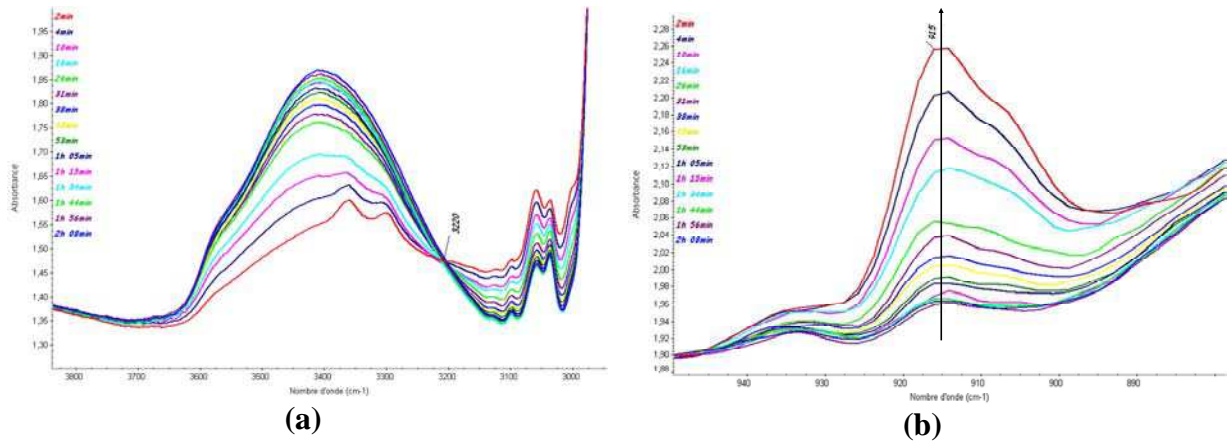


Figure III-15: Evolution des spectres IR de la composition A au cours de la réticulation à 60°C, (a) domaine des hydroxyles-amines et (b) domaine des époxydes

Conformément au mécanisme réactionnel (cf. §. III.2.3.1.2), on observe une diminution de la bande IR à 915 cm^{-1} correspondant à l’ouverture des cycles époxydes au fur et à mesure de l’avancement de la réaction.

On observe également, une augmentation de la bande IR à 3420 cm^{-1} (bande des –OH) corrélée à une diminution simultanée de la bande à 3000 cm^{-1} (bande des –NH) avec un point isobestique à 3220 cm^{-1} .

L’évolution de la conversion en fonction du temps de séchage $\alpha(t)$ est représentée en Figure III-16.

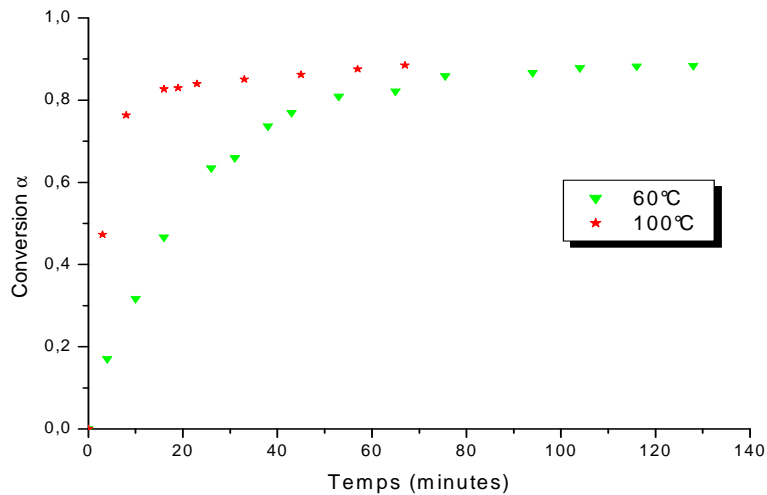


Figure III-16: Evolutions de la conversion α en fonction du temps au cours de la réticulation de la peinture A à 60 et 100°C, mesurées par FTIR (dépôts sur KBr)

- Pour : - 60°C : réticulation maximale correspondant à 88% atteinte au bout de 110 minutes de séchage;
- 100°C : réticulation maximale proche de 88% après environ 30 minutes de séchage.

➤ *Comparaison des résultats obtenus par DSC et par FTIR*

Afin de s'assurer de la validité des deux méthodes, nous avons comparé les résultats des cinétiques obtenus par DSC et par IR à 60 et à 100°C (Figure III-17).

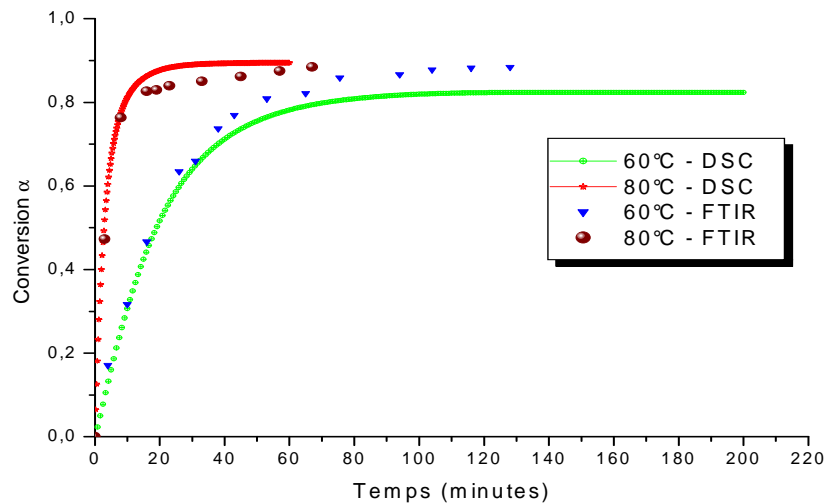


Figure III-17: Comparaison des résultats du suivi cinétique de la réticulation de la peinture A obtenus par DSC (conditions isothermes) et par FTIR (dépôts sur KBr) à 60 et 100°C

Cette comparaison montre un bon accord des résultats obtenus par les deux techniques, avec de faibles écarts pour des taux de conversion au-delà de 50%. Ce phénomène a déjà été constaté par d'autres auteurs [Mer86] [Ngu06] [Ngu07b]. En effet, aux conversions élevées, l'absorbance à 915 cm^{-1} devient difficile à déterminer précisément car la réticulation s'accompagne d'une augmentation d'absorption dans la zone adjacente à la bande des époxy : l'absorption mesurée à 915 cm^{-1} est alors surestimée. Ces résultats confirment donc la fiabilité de ces deux techniques analytiques pour l'étude cinétique de la réticulation de notre système. Pour l'étude de la cinétique de réticulation à température ambiante, la réaction devient lente (plusieurs jours) et nous avons alors choisi de suivre la cinétique par analyse IR.

III.3.1.1.2. *Séchage à température ambiante*

A température ambiante, la cinétique de réticulation du mélange est suivie par analyse IR en déposant le mélange réactif de départ entre deux pastilles KBr. La conversion α (déterminée à partir des spectres IR) est donnée dans la figure III-18.

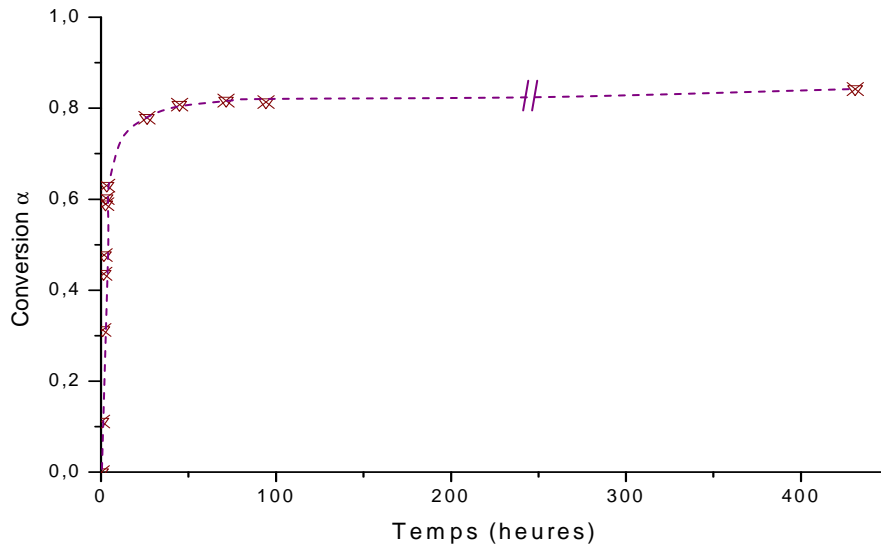


Figure III-18: Evolution de la conversion α en fonction du temps au cours de la réticulation de la peinture A, à température ambiante, mesurée par FTIR (dépôt sur KBr)

La détermination du temps nécessaire à la réticulation maximale à température ambiante est délicate; néanmoins, la figure III-18 montre, qu'après 25 heures de séchage, on obtient un taux de conversion d'environ 0,75. Le palier cinétique correspondant à une conversion maximale $\alpha \cong 0,82$ est atteint au bout de 72 heures (3jours) environ de séchage. On peut donc conclure que le temps nécessaire à la réticulation maximale de la peinture A est de l'ordre de 80 heures à température ambiante.

Pour vérifier ce résultat, une étude du comportement photochimique de films de la peinture A a été réalisée sur des films de la peinture A après différents temps de séchage: 30 heures ($\alpha = 0,75$), 100 heures ($\alpha = 0,82$) et 408 heures (17 jours) (temps suffisamment long pour s'assurer d'une réticulation maximale du système $\alpha \geq 0,82$). Ces films ont été irradiés en enceinte Sepap 12/24. Les résultats des cinétiques de photooxydation de ces films sont donnés dans la Figure III-19.

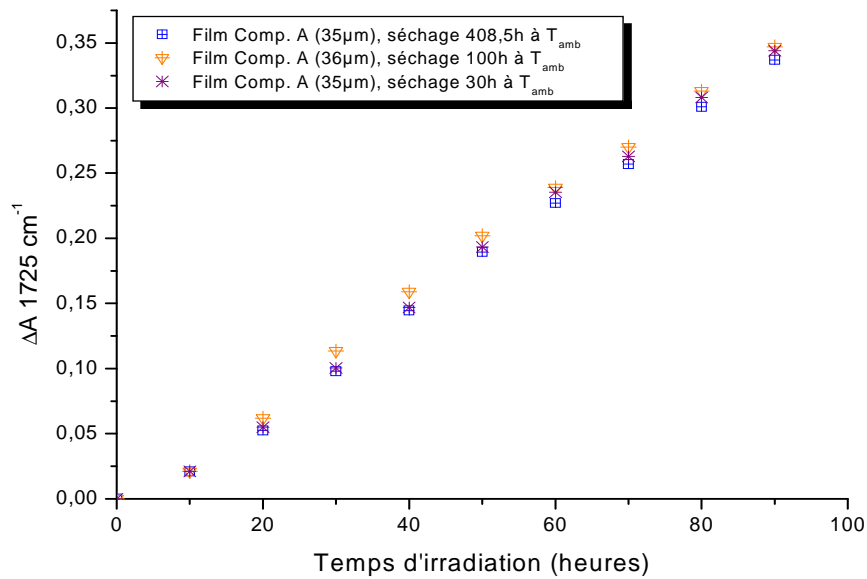


Figure III-19: Influence du temps de séchage à T_{amb} sur le comportement photochimique des films de la peinture A

Les courbes cinétiques calculées sur la bande IR à 1725 cm^{-1} obtenues pour les films après différents temps de séchage sont similaires. Ce résultat montre qu'à partir d'un temps de réticulation suffisant correspondant à une conversion de l'ordre de 0,8, le comportement photochimique des films de composition A est identique. A ce stade de réticulation, le système 3D formé est stable, et d'éventuels phénomènes de post-réticulation ne perturbent pas les études de vieillissement.

On peut alors conclure qu'un temps de séchage de 80 heures à température ambiante est suffisant pour l'étude du comportement photochimique des films de composition A.

III.3.1.2. Peinture B

III.3.1.2.1. Séchage à $T > T_{amb}$

L'étude est faite par DSC en conditions isothermes à différentes températures: 60, 80 et 100°C . Les résultats sont rassemblés Figure III-20.

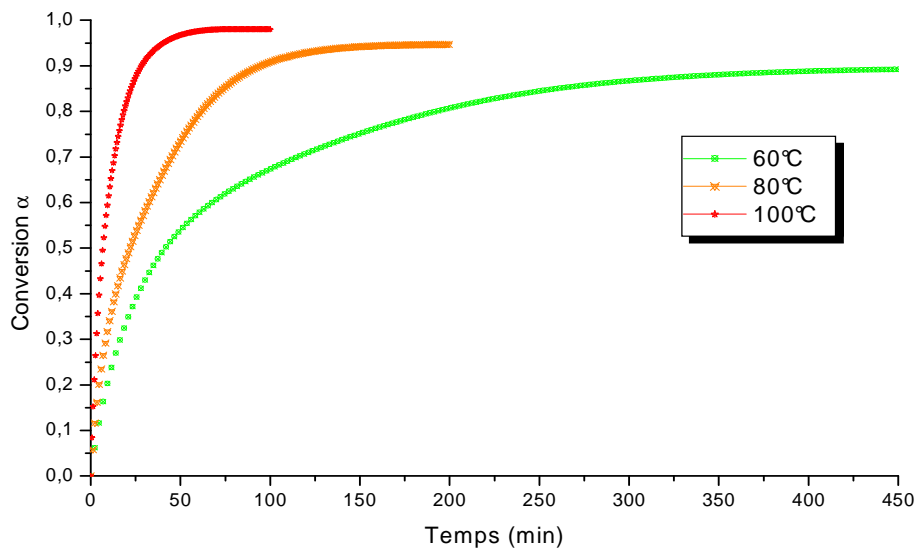


Figure III-20: Evolution de la conversion α en fonction du temps, au cours de la réticulation de la peinture B, mesurée par DSC en conditions isothermes, à différentes températures

Comme pour la peinture A, la réaction de réticulation démarre rapidement puis ralentit au fur et à mesure de la vitrification du système. Le caractère autocatalytique de la réaction, se traduisant par une allure sigmoïdale des courbes est mis en évidence surtout à faible température 60°C.

Quand la température augmente, le temps nécessaire à la réticulation maximale du système diminue. Ainsi, pour:

- 60°C : même au-delà de 450 minutes de séchage, le système continue de réticuler. A 450 minutes, le système atteint une conversion maximale $\alpha \cong 0,84$.

- 80°C : la réticulation ralentit fortement au bout de 150 minutes de séchage pour atteindre une conversion maximale proche de 0,94.

- 100°C : réticulation maximale ($\alpha \cong 0,98$) après environ 75 minutes de séchage

D'après ces résultats, la peinture B nécessite un temps de séchage bien supérieur à celui de la peinture A.

III.3.1.2.2. Séchage à température ambiante

Le suivi de réticulation de la composition B à température ambiante par spectroscopie IR a montré que les spectres enregistrés continuaient d'évoluer même après 54 jours de séchage

(figure III-21) (résultats obtenus sur plusieurs essais). Cela montre qu'à température ambiante, la cinétique de réticulation de la peinture B devient très lente. Il est donc nécessaire de faire subir aux échantillons de la peinture B un recuit à une température plus élevée pour accélérer et pousser la réticulation.

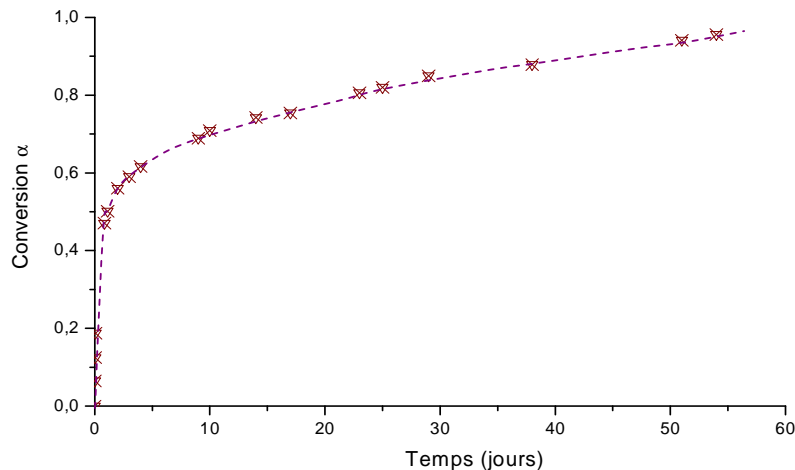


Figure III-21: Evolution de la conversion α en fonction du temps au cours de la réticulation de la peinture B, à température ambiante, mesurée par FTIR (dépôt sur KBr)

III.3.2. Protocoles de préparation des peintures A et B

Comme la PKHJ[®] et la DGEBA/TETA, les peintures A et B sont étudiées sous deux formes: films libres ou dépôts sur plaques métalliques.

III.3.2.1. Films libres :

La réalisation de ces films est faite en deux étapes :

- Mélange des constituants suivant les proportions indiquées par le fournisseur à température ambiante. Les constituants sont prélevés à l'aide d'une seringue puis mélangés énergiquement à l'aide d'une spatule pour assurer l'homogénéité du mélange.
- Préparation du film : dépôt sur toile téflonnée.

Pour les analyses ultérieures notamment par spectrométrie IR, l'obtention de films minces avec une épaisseur la plus homogène possible est recherchée. Après avoir

essayé différentes techniques (étalement manuel par simple « raclette » et spin-coating), l'étalement à l'aide d'un "bar-coater" a donné des résultats très satisfaisants pour obtenir des films d'épaisseur $e = \pm 36\mu\text{m}$. Les films sont laissés sécher à l'air à température ambiante pendant la durée requise à la réticulation maximale du mélange :

- ☞ Peinture A : séchage à température ambiante pendant 80 heures, suivi d'un recuit à 60°C pendant 30 minutes appliqué à nos échantillons au terme des 80 heures à l'ambiante pour éviter tout risque de post-réticulation pouvant s'avérer gênante lors des essais de vieillissement.
- ☞ Peinture B : nécessite un temps de séchage beaucoup plus long à température ambiante. Après séchage pendant des périodes assez longues (>15 jours), les films subissaient un recuit à 60°C pendant 5 heures.

III.3.2.2. Dépôts sur plaques métalliques :

Les dépôts sur plaques des peintures A et B nous ont été fournis par le fabricant (HEMPEL Peintures France SA) via le LEMMA. Ils sont analysés par spectroscopie IR à l'aide d'un accessoire ATR diamant.

III.4. Caractérisation physico-chimique des matériaux de départ

III.4.1. La résine phénoxy : PKHJ[®]

III.4.1.1. Analyse par spectrométrie infrarouge

La figure III-22 représente le spectre IR d'un film de PKHJ[®] (36 μ m) enregistré en transmission.

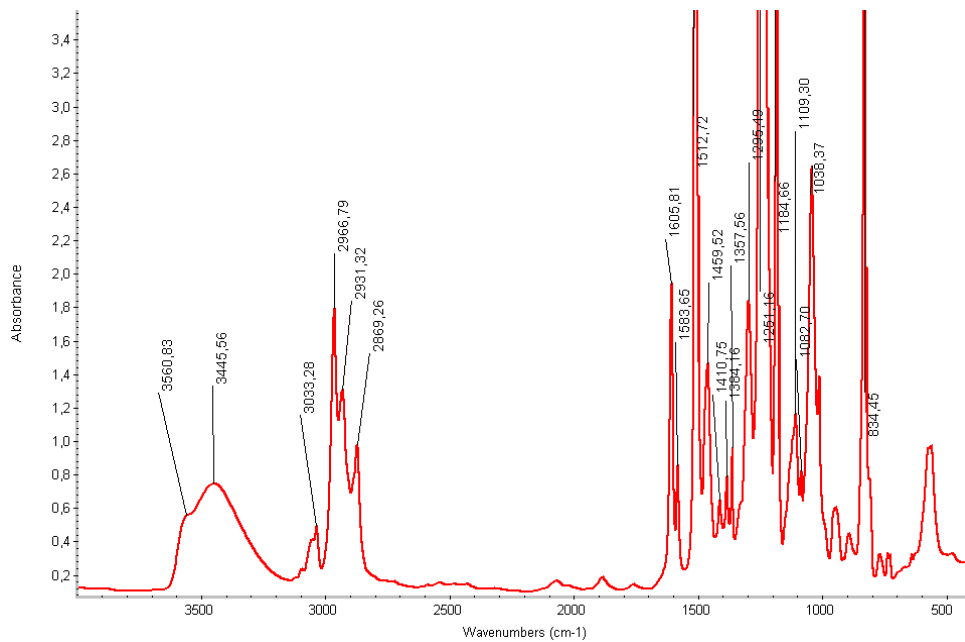


Figure III-22: Spectre IR d'un film libre de la PKHJ (épaisseur 36 μ m)

Les attributions des principales bandes d'absorption IR de la résine phénoxy PKHJ[®] sont répertoriées dans le tableau III-1 [Lin91] [Ngo99].

Tableau III-1: Attribution des principales bandes d'absorption IR de la PKHJ[®]

Nombre d'onde (en cm ⁻¹)	Attribution
3561	$\nu_{\text{O-H}}$ (alcool)
3445	$\nu_{\text{O-H}\dots}$ (alcool)
3033	$\nu_{\text{C-H}}$ aromatique
2967	$\nu_{\text{C-H}}$ aliphatique
2931	
2869	
1605	$\nu_{\text{C=C}}$ aromatique
1584	
1512	
1459	δ_{CH_2} cisaillement
1411	δ_{OH} (alcool)
1384	γ_{CH_2} sym.(torsion)
1358	
1296	γ_{CH_2} asym. (wagg)
1251	$\nu_{\text{C}(\Phi)\text{-OC(alkyl)}}$ (éther)
1185	$\delta_{\text{CH}(\Phi\text{-O})} + \nu_{\text{C}(\Phi)\text{-OC(alkyl)}}$
1109	$\nu_{\text{C-OH}\dots}$ (alcool)
1083	$\nu_{\text{C-OH}}$ (alcool)
1039	$\nu_{\text{C}(\Phi)\text{O-C(alkyl)}}$ (éther)
834	γ_{OH} (alcool) - hors du plan γ_{CH} aromatique $\delta_{\text{C-O-}\Phi}$ (éther)

III.4.1.2. Détermination de la température de transition vitreuse T_g par DSC

Par DSC, la T_g mesurée est d'environ 92°C, valeur en bon accord avec les données du fabricant ($T_g \sim 95^\circ\text{C}$).

III.4.1.3. Détermination des masses moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique SEC

Par chromatographie d'exclusion stérique en phase organique (THF), les masses molaires obtenues sont : $M_n \cong 17000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_w \cong 61000 \text{ g.mol}^{-1}$ correspondant à un indice de polymolécularité $I_p \cong 4$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles données par le fabricant ($M_n = 16000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_w = 57000 \text{ g.mol}^{-1}$)

III.4.2. Le système tridimensionnel DGEBA/TETA

III.4.2.1. Analyse par spectrométrie infrarouge

La figure (III-23) représente le spectre IR enregistré sur un film DGEBA/TETA de 40 μm en mode transmission.

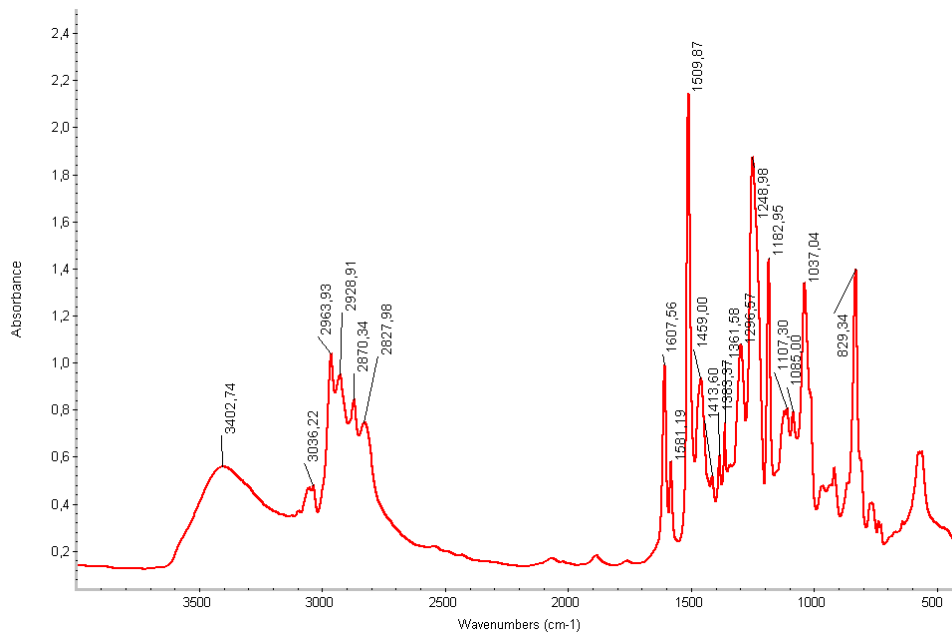


Figure III-23: Spectre IR d'un film libre de DGEBA/TETA (épaisseur 40 μm)

Les attributions des principales bandes d'absorption IR du système 3D DGEBA/TETA sont répertoriées dans le tableau III-2 [Lin91] [Ngo99].

Tableau III-2: Attribution des principales bandes d'absorption IR de la DGEBA/TETA

Nombre d'onde (en cm^{-1})	Attribution
3403	$\nu_{\text{O-H}}$ (alcool)
3036	$\nu_{\text{C-H}}$ aromatique
2964	$\nu_{\text{C-H}}$ aliphatique
2929	
2870	
2828	$\nu_{\text{C-H}}$ (CH_2 des amines aliphatiques)
1608	$\nu_{\text{C=C}}$ aromatique
1581	
1510	
1459	δ_{CH_2} cisaillement
1414	δ_{OH} (alcool)
1383	γ_{CH_2} sym.(torsion)
1362	
1297	
1249	$\nu_{\text{C}(\Phi)\text{-OC}(\text{alkyl})}$ (éther)
1183	$\delta_{\text{CH}(\Phi\text{-O})} + \nu_{\text{C}(\Phi)\text{-OC}(\text{alkyl})}$
1107	$\nu_{\text{C-OH}}$ (alcool)
1085	$\nu_{\text{C-OH}}$ (alcool)
1037	$\nu_{\text{C}(\Phi)\text{O-C}(\text{alkyl})}$ (éther)
829	γ_{OH} (alcool) - hors du plan γ_{CH} aromatique $\delta_{\text{C-O-}\Phi}$ (éther)

III.4.2.2. Détermination de la température de transition vitreuse T_g par DSC

La T_g mesurée par DSC est de 95 °C.

III.4.3. Les formulations industrielles : Peinture A et B

III.4.3.1. Caractérisation MEB des peintures [Fre07]

Cette caractérisation a été effectuée par le LEMMA-La Rochelle [Fre08]

Nous présentons ici des images obtenues à l'aide de la Microscopie Electronique à Balayage de coupes transversales de films de peintures A et B enrobés d'épaisseurs respectives 150 et 300 μm . Ces deux nuances présentent de nombreuses charges en inclusion dont la fraction (f_s) et la dimension (R, rayon équivalent) sont différentes : $f_s(A) = 0,25$, $f_s(B) = 0,2$, $R(A) = 10 \mu\text{m}$ en moyenne et $R(B) = 25 \mu\text{m}$.

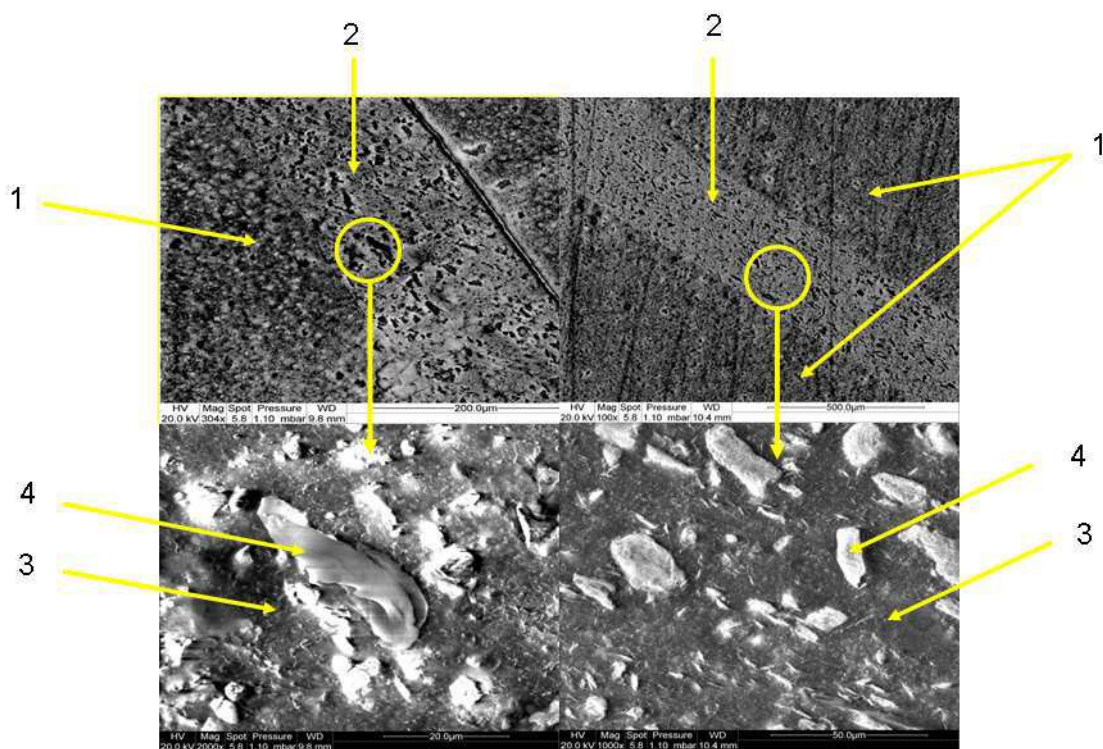


Figure III-24: Photographies MEB d'une coupe transversale de films libres de peintures A et B d'épaisseurs respectives a) 150 μm et b) 300 μm c) grossissement d'un facteur 10 de a) et d) grossissement d'un facteur 10 de b) [E. Conforto, Centre Commun d'Analyses (CCA-ULR)].

- 1- Résine d'enrobage
- 2- Coupe transversale d'un film libre de peinture.
- 3- Matrice organique
- 4- Charges

III.4.3.2. Composition chimique

Une analyse EDX, réalisée au Service Central d'Analyses du CNRS, nous a permis de déterminer la composition chimique des matrices et charges pour les deux peintures A et B (Tableau III-3). Bien que

certains éléments soient communs aux deux peintures, tel que O, Al, Si et Ti, nous noterons l'absence de l'élément Mg dans la peinture A. De plus les charges présentent des compositions différentes.

Tableau III-3: Pourcentage atomique des principaux éléments présents dans les peintures A et B.

		O	Mg	Al	Si	Ti
A	Matrice	58,36	*	17,56	6,22	12,88
	Charges	38,25	*	41,48	2,50	5,49
B	Matrice	73,93	7,10	0,79	9,72	9,00
	Charges	60,73	15,46	0,16	22,21	0,77

III.4.3.3. Analyse par spectrométrie infrarouge

La figure III-25 représente le spectre IR enregistré en mode transmission sur des films libres de peintures A et B (~36µm).

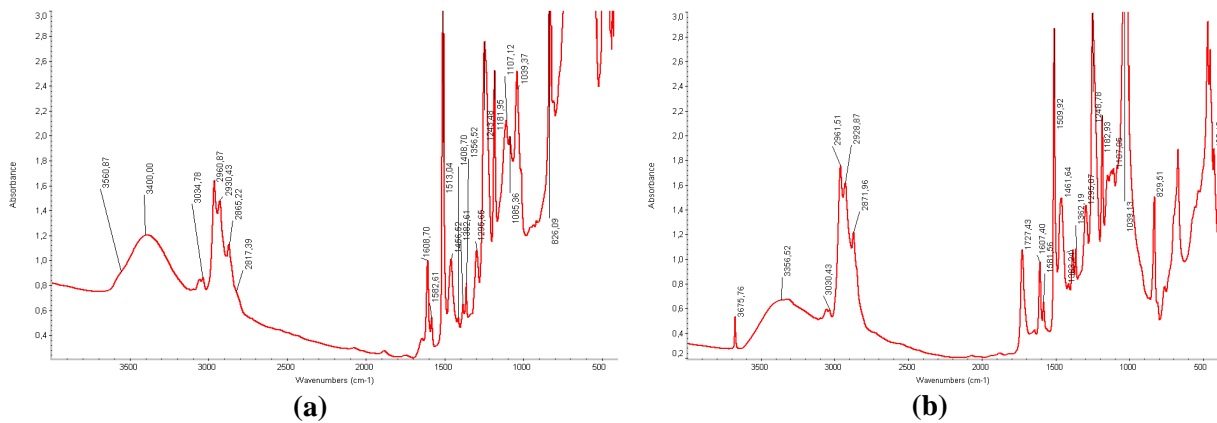


Figure III-25: Spectres IR d'un film libre (épaisseur 36 µm) de (a) peinture A et (b) peinture B

Les principales bandes d'absorption IR de ces deux formulations de peinture sont répertoriées dans le tableau III-4.

Tableau III-4: Attribution des principales bandes d'absorption IR des peintures A et B

Nombre d'onde (en cm^{-1})		Attribution
Peinture A	Peinture B	
*	3675	Très probablement dû à la présence d'un élément minéral dans la formulation (pigment par exemple)
3560	*	$\nu_{\text{O-H}}$ (alcool)
3400	3357	$\nu_{\text{O-H}}$ (alcool)
3034	3030	$\nu_{\text{C-H}}$ aromatique
2960	2961	$\nu_{\text{C-H}}$ aliphatique
2930	2929	
2865	2872	
2817	*	$\nu_{\text{C-H}}$ (CH_2 des amines aliphatiques)
1608	1608	$\nu_{\text{C=C}}$ aromatique
1582	1581	
1513	1509	
1456	1461	δ_{CH_2} cisaillement
1408	*	δ_{OH} (alcool)
1383	1383	γ_{CH_2} sym.(torsion)
1357	1362	
1296	1296	γ_{CH_2} asym. (wagg)
1243	1248	$\nu_{\text{C}(\Phi)\text{-OC}(\text{alkyl})}$ (éther)
1182	1183	$\delta_{\text{CH}(\Phi\text{-O})} + \nu_{\text{C}(\Phi)\text{-OC}(\text{alkyl})}$
1107	1107	$\nu_{\text{C-OH}}$ (alcool)
1085	*	$\nu_{\text{C-OH}}$ (alcool)
1039	1039	$\nu_{\text{C}(\Phi)\text{O-C}(\text{alkyl})}$ (éther)
826	829	γ_{OH} (alcool) - hors du plan γ_{CH} aromatique $\delta_{\text{C-O-}\Phi}$ (éther)

III.4.3.4. La température de transition vitreuse T_g par (DSC)

Par DSC, la T_g mesurée est de 98 °C pour la peinture A (70 jours de séchage), et est d'environ 100 °C pour la peinture B (70 jours de séchage).

Chapitre IV

Vieillessement photochimique et/ou
hydrolytique de la résine phénoxy
PKHJ[®]

<u>I.</u>	<u>Introduction</u>	117
<u>II.</u>	<u>Etude des modifications chimiques de la PKHJ® au cours du vieillissement</u>	118
<u>II.1.</u>	<u>Vieillessement photochimique en milieu sec</u>	118
<u>II.1.1.</u>	<u>Analyse par spectroscopie IR</u>	118
<u>II.1.2.</u>	<u>Analyse par spectroscopie UV-Visible</u>	123
<u>II.1.3.</u>	<u>Identification des photoproduits par traitements de dérivation chimique</u>	124
<u>II.1.4.</u>	<u>Mécanisme réactionnel</u>	126
<u>II.1.5.</u>	<u>Thermoxydation</u>	127
<u>II.2.</u>	<u>Influence de l'eau sur le vieillissement photochimique de la résine PKHJ®</u>	128
<u>II.2.1.</u>	<u>Vieillessement photochimique en incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau</u>	128
<u>II.2.2.</u>	<u>Vieillessement photochimique dans l'eau</u>	139
<u>II.3.</u>	<u>Conclusion</u>	143
<u>III.</u>	<u>Evolution des propriétés physico-chimiques de la PKHJ au cours du vieillissement</u>	144
<u>III.1.</u>	<u>Evolution de la température de transition vitreuse</u>	144
<u>III.1.1.</u>	<u>Photooxydation en SEPAP 12/24 ("à sec")</u>	144
<u>III.1.2.</u>	<u>Influence de l'eau</u>	145
<u>III.2.</u>	<u>Evolution de la solubilité de la PKHJ au cours de l'irradiation : fraction de gel</u>	148
<u>III.2.1.</u>	<u>Effet des irradiations seules sans eau (Sepap 12/24, HR)</u>	148
<u>III.2.2.</u>	<u>Influence de l'eau</u>	149
<u>III.3.</u>	<u>Evolution des masses moléculaires moyennes</u>	151
<u>III.3.2.</u>	<u>Influence de l'eau</u>	152
<u>III.4.</u>	<u>Mesures de microdureté Knoop HK et Vickers HV</u>	155
<u>III.4.1.</u>	<u>Photooxydation "à sec" en Sepap 12/24</u>	155
<u>III.4.2.</u>	<u>Influence de l'eau: cycles alternés irradiation / immersion</u>	156
<u>III.5.</u>	<u>Suivi gravimétrique de la sorption d'eau</u>	157
<u>IV.</u>	<u>Conclusion</u>	159

I. Introduction

Nous rappelons que le but de notre étude est de comprendre les mécanismes responsables de la dégradation de revêtements anticorrosion, à base de résine époxy réticulée amine, utilisés dans un milieu extrêmement agressif comme le milieu marin. Les deux principaux paramètres environnementaux à prendre en compte sont donc la lumière solaire (UV solaire) et l'eau. Il est donc important de comprendre le rôle de chacun de ces deux paramètres environnementaux dans les processus de vieillissement de ce type de polymères, puis l'influence des deux paramètres couplés. Pour ce faire, la méthodologie adoptée consiste à étudier dans un premier temps, l'effet du vieillissement photochimique seul dans des conditions de vieillissement accéléré sur la structure moléculaire et sur le comportement physico-chimique de ce type de revêtements pour établir les mécanismes responsables de leur dégradation. Ensuite, dans un deuxième temps, le deuxième paramètre environnemental, à savoir l'eau, sera introduit dans le processus du vieillissement. Des périodes ou cycles alternés et/ou simultanés d'irradiation / immersion dans l'eau seront inclus afin d'étudier les effets sur les propriétés physico-chimiques et les mécanismes de dégradation préalablement établies.

Ainsi, après avoir défini et détaillé les protocoles expérimentaux relatifs au vieillissement et à la mise en œuvre de nos différents échantillons dans les chapitres II et III, le présent chapitre est consacré au vieillissement du système bidimensionnel simplifié: la résine phénoxy PKHJ®. La première partie s'intéressera aux modifications chimiques au cours du vieillissement, observées essentiellement par spectroscopie infrarouge, et la deuxième partie se focalisera sur les conséquences de ce vieillissement à l'échelle macroscopique avec l'étude de l'évolution de différentes propriétés physico-chimiques de cette résine.

Rappelons que trois types de processus de vieillissement ont été mis au point et appliqués sur l'ensemble des matériaux étudiés, le premier se déroule à sec dans l'enceinte d'irradiation Sepap 12-24, et les deux autres se font en présence d'eau, soit en cycles alternés d'irradiation/immersion ou par irradiation simultanée dans l'eau.

II. Etude des modifications chimiques de la PKHJ® au cours du vieillissement

L'irradiation des polymères organiques entraîne une évolution irréversible de leurs propriétés physico-chimiques, qui résulte de la modification de la structure chimique des macromolécules, induites par l'absorption de l'énergie lumineuse. La méthodologie développée au LPMM, est basée sur l'analyse à l'échelle moléculaire du vieillissement du matériau polymère dans des conditions accélérées afin de pouvoir expliquer les modifications macroscopiques observées. Cette analyse repose essentiellement sur la spectroscopie infrarouge qui fournit des informations très précieuses sur la structure moléculaire du polymère étudié et son évolution.

Avant d'étudier l'effet de l'eau sur les mécanismes de dégradation de la résine phénoxy PKHJ®, il est nécessaire de commencer par une étude préalable de son photovieillissement dans les conditions sèches, sans période d'immersion dans l'eau.

II.1. Vieillissement photochimique en milieu sec

Le vieillissement photochimique à sec des échantillons est effectué en enceinte Sepap12/24 avec des irradiations à des longueurs d'ondes $\lambda > 300$ nm, 60°C et H.R. inférieure à 2 %.

II.1.1. Analyse par spectroscopie IR

Les échantillons de la résine phénoxy PKHJ® sont irradiés sous deux formes: films libres et dépôts sur plaques métalliques.

Les films libres sont analysés par spectroscopie infrarouge en mode transmission alors que les films sur plaques métalliques sont analysés par ATR-diamant.

II.1.1.1. Analyse des films libres de PKHJ®

L'irradiation des films de PKHJ conduit à des modifications au niveau de leur structure moléculaire dès les premières heures d'exposition comme le montre l'évolution de leurs spectres IR (figure IV-1).

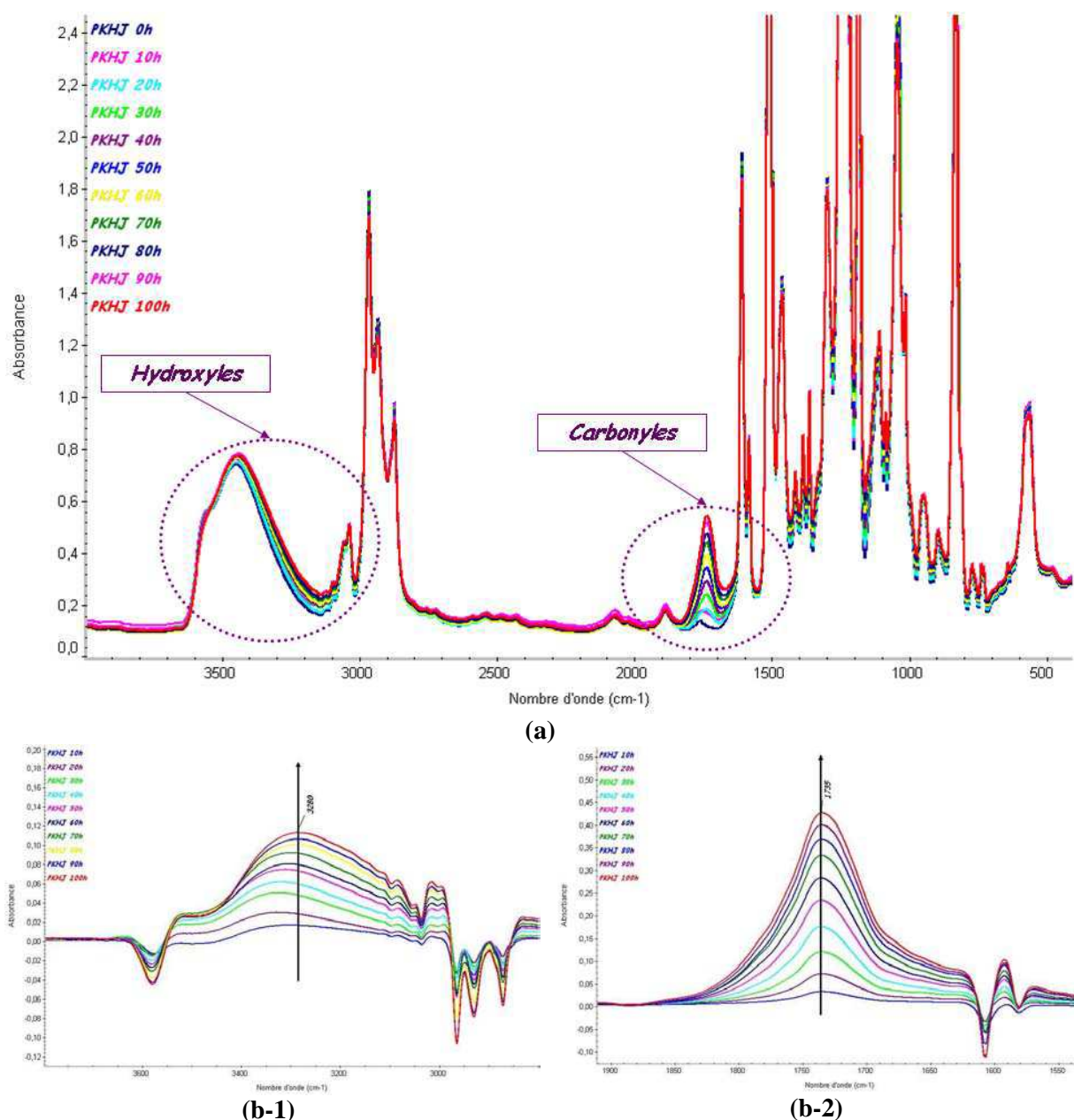


Figure IV-1: Evolution des spectres IR-transmission d'un film libre de PKHJ (36 μ m) au cours de l'irradiation à sec en Sepap 12/24 ($\lambda > 300$ nm, $T^\circ = 60^\circ\text{C}$ et $\text{HR} < 2\%$) : (a) les spectres directs, (b) les spectres de différence par rapport au spectre initial (t_0) dans le domaine des hydroxyles (b-1) et des carbonyles (b-2)

A partir des spectres de différence (figure IV-1-b), on note l'apparition et l'évolution d'une bande d'absorption I.R. à 1735 cm^{-1} (figure IV-1-b), correspondant à un photoproduit carbonylé.

Dans la région des hydroxyles (3800 à 3100 cm^{-1}), on observe l'évolution d'une bande large I.R. avec un maximum vers 3280 cm^{-1} . On note également la diminution de la bande initiale vers 3560 cm^{-1} , attribuée aux hydroxyles non liés des groupes phénoliques de bouts de chaînes de la résine phénoxy PKHJ® [Avr70].

La cinétique de photooxydation de la PKHJ[®], déterminée à partir de l'évolution de la bande IR à 1735 cm⁻¹, est donnée en figure IV-2.

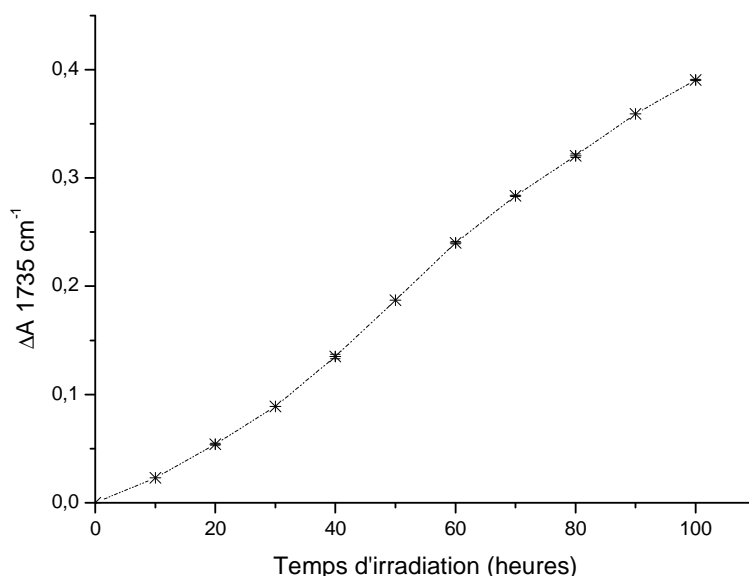


Figure IV-2: Evolution de l'absorbance à 1735 cm⁻¹ en fonction du temps d'irradiation au cours de la photooxydation d'un film de PKHJ[®] (e=36µm)

La figure IV-2 montre l'apparition de photoproduits carbonylés dès le début d'irradiation sans période d'induction.

II.1.1.2. Analyse des films de PKHJ[®] sur plaques métalliques

Pour suivre l'évolution de la structure moléculaire des échantillons de PKHJ[®] sous forme de dépôts sur plaques métalliques, l'analyse IR est réalisée par ATR (réflexion totale atténuée) en utilisant un cristal diamant (cf. §. IV-1.1.2, Ch. II).

La figure IV-3 donne les spectres ATR obtenus pour un dépôt de PKHJ[®] sur substrat métallique au cours du photovieillessement à sec en Sepap 12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C).

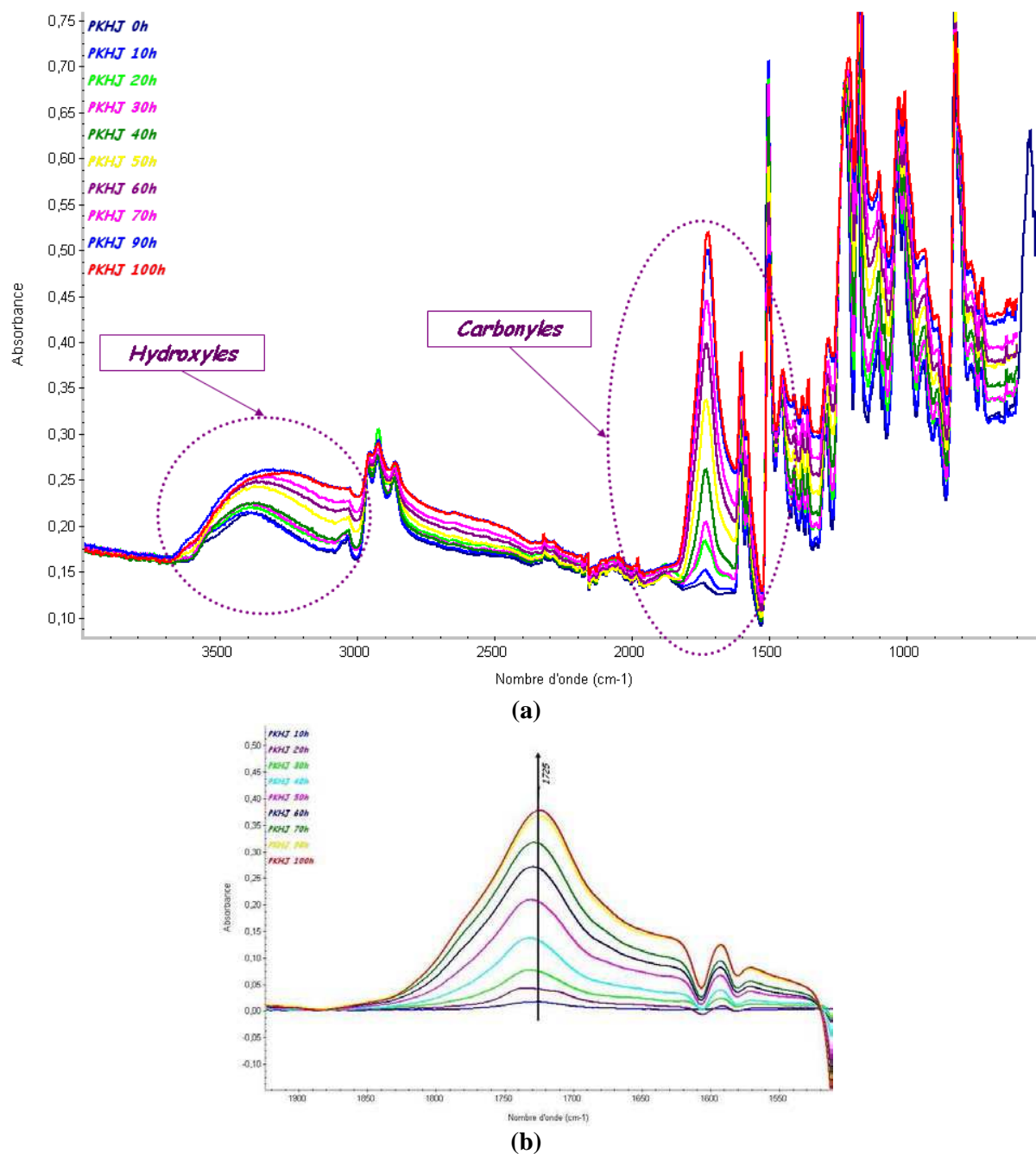


Figure IV-3: Evolution des spectres ATR enregistrés sur un dépôt de PKHJ® sur plaque métallique au cours de l'irradiation à sec en Sepap 12/24 ($\lambda > 300\text{nm}$, $T^\circ = 60^\circ\text{C}$) : (a) spectres directs et (b) spectres de différence par rapport au spectre initial (t_0) dans le domaine des carbonyles

Les résultats obtenus par ATR sont très similaires à ceux obtenus par I.R.-transmission, et montrent essentiellement l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine des carbonyles à 1725 cm^{-1} et une autre plus large dans le domaine des hydroxyles avec un maximum vers 3200 cm^{-1} (Figure IV-3). Il faut noter un décalage de l'ordre, d'environ 10 cm^{-1} , entre les valeurs de nombres d'onde obtenus par ATR et par transmission pour la formation du photoproduit carbonylé.

La figure IV-4 donne la cinétique de photooxydation obtenue par ATR diamant sur un dépôt de PKHJ[®] sur plaque métallique.

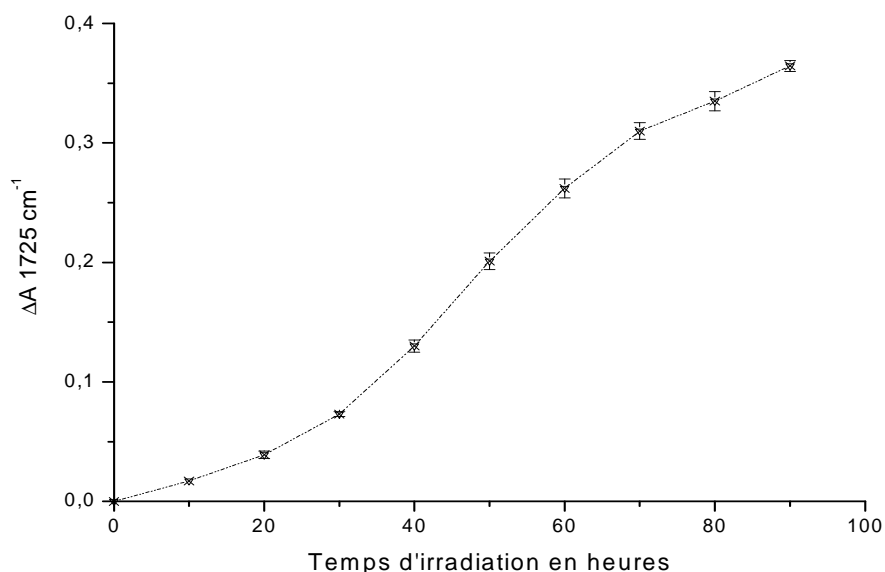


Figure IV-4: Evolution de l'absorbance à 1725 cm^{-1} , obtenue par ATR sur un dépôt de PKHJ[®] sur plaque métallique, en fonction du temps d'irradiation

L'ATR est à l'origine une technique de caractérisation qualitative non destinée aux analyses quantitatives qui ne sera utilisée que pour les peintures sur plaques métalliques (cf. Ch. VI). Rappelons que la profondeur de pénétration d_p analysée par ATR diamant dans le cas de notre résine varie entre $0,45\text{ }\mu\text{m}$ à 3600 cm^{-1} et $2,91\text{ }\mu\text{m}$ à 700 cm^{-1} . Dans la pratique, il est généralement admis que la profondeur effective est d'environ $3 d_p$ [Mar83], ce qui veut dire que pour notre échantillon, la profondeur effectivement analysée par ATR est comprise entre 1,3 et 8,7 microns. A 1735 cm^{-1} , elle est de l'ordre de 6 microns.

II.1.1.3. Profil d'oxydation par microspectrométrie IR

La figure IV-5 représente le profil d'oxydation obtenu par microspectrométrie infrarouge sur un film libre de PKHJ[®] microtomé à $50\text{ }\mu\text{m}$ (film de $220\text{ }\mu\text{m}$ irradié), après irradiation pendant 130 heures en enceinte Sepap 12/24.

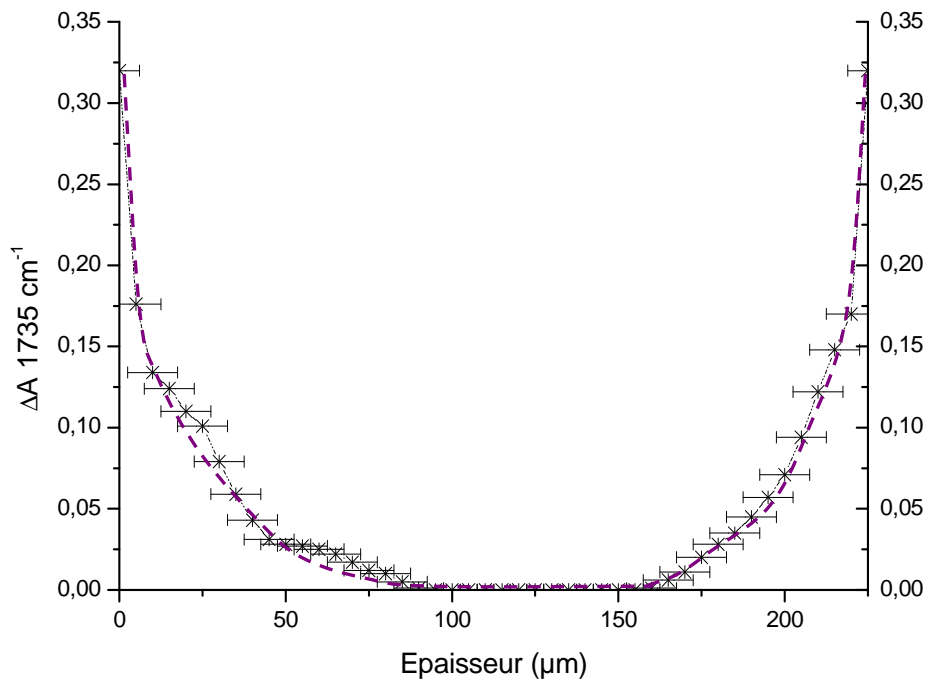


Figure IV-5: Profil d'oxydation par micro-spectrophotométrie infrarouge d'un film de 220µm de PKHJ® (irradié 130h en Sepap 12-24)

Un profil d'oxydation est observé Figure IV-5. La photooxydation au sein du matériau n'est pas homogène et est limitée par la diffusion de l'oxygène et la pénétration de la lumière qui provient de l'augmentation de l'absorbance entre 300 et 400 nm au cours de l'irradiation (voir figure IV-6).

II.1.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible

La figure IV-6 représente les spectres d'absorption UV-Visible d'un film libre de PKHJ® (36µm) au cours de l'irradiation à sec en Sepap 12/24 ($\lambda > 300\text{nm}$, $T^\circ = 60^\circ\text{C}$, $\text{HR} < 2\%$).

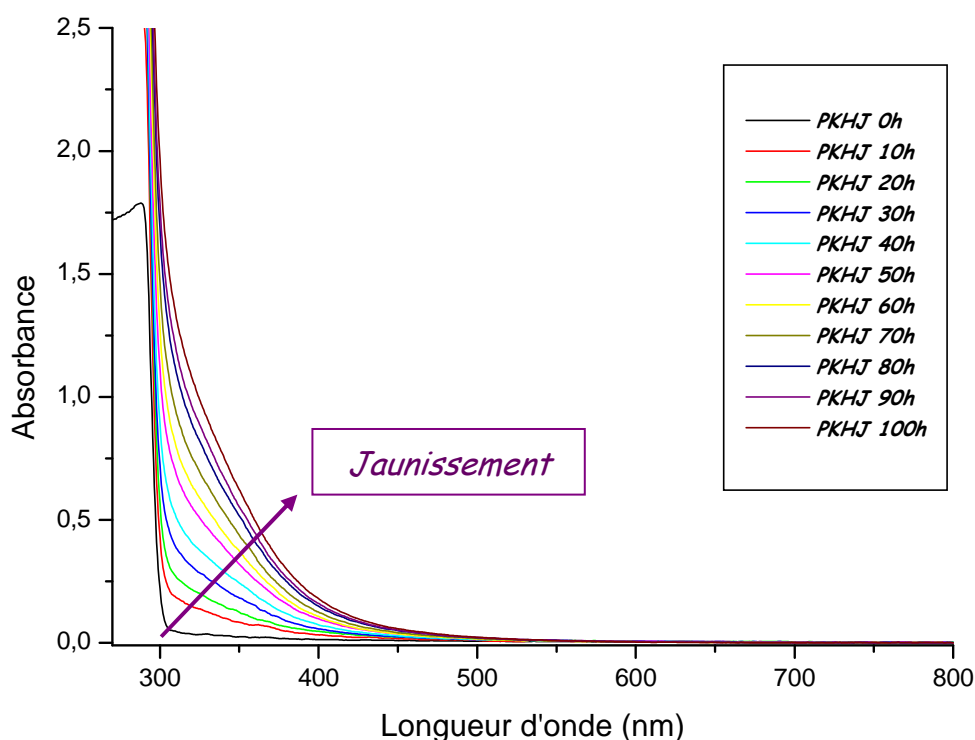


Figure IV-6: Spectres UV/Visible d'un film libre de PKHJ® (36µm) au cours de la photooxydation en Sepap 12/24

Avant irradiation, le film de PKHJ® n'absorbe pas à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Au cours de l'irradiation, on observe un déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde, qui se traduit visuellement par un jaunissement des échantillons irradiés. Ceci est dû à la formation d'espèces chromophores absorbant dans le visible, qui s'accumulent dans la matrice polymère au cours de l'irradiation.

II.1.3. Identification des photoproduits par traitements de dérivation chimique

Les réactions de dérivation consistent en des traitements chimiques des échantillons irradiés, par des réactifs susceptibles de modifier la nature de certains produits de photooxydation en modifiant leur fonctionnalité. Elles permettent l'identification des produits absorbants en IR en comparant les spectres IR des films avant et après traitements chimiques.

Deux types de traitements chimiques ont été utilisés sur les films de PKHJ® : traitement par l'ammoniac gaz (NH_3) et traitement par le tétrafluorure de soufre (SF_4).

II.1.3.1. Traitement NH₃

Les résultats du traitement NH₃ pendant 90 minutes d'un film de PKHJ® irradié à sec en Sepap 12/24 pendant 100h sont donnés figure IV-7.

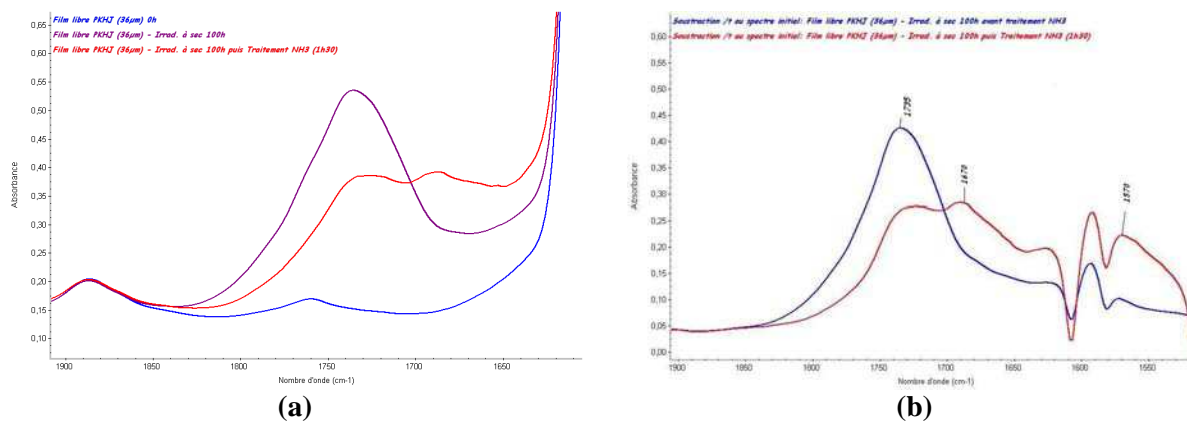


Figure IV-7: Traitement NH₃ de 90 minutes d'un film libre de PKHJ® irradié à sec (100 heures), (a) spectres directs et (b) spectres de différence par rapport au spectre avant irradiation

La réaction du film photooxydé de PKHJ® avec NH₃ conduit à la diminution de la bande IR à 1735 cm⁻¹ et à la formation concomitante d'une bande IR à 1670 cm⁻¹, attribuée au formamide (NH₂COH). Le traitement NH₃ d'un échantillon de résine phénoxy incorporée de phényl-formiate permet d'attribuer sans ambiguïté la bande qui se développe à 1735 cm⁻¹ aux phényl-formiates de bouts de chaînes [Riv97a]. Vers 1570 cm⁻¹, on observe également le développement d'une bande large correspondant aux ions carboxylates RCOO⁻NH₄⁺, obtenus par la neutralisation d'un acide carboxylique.

D'après les résultats précédemment obtenus au laboratoire [Riv97a], la participation des acides carboxyliques et des esters à l'absorption des produits carbonylés est très faible. Les fonctions phényl-formiates de bouts de chaînes détectées à 1735 cm⁻¹ doivent alors être considérées comme étant le principal photoproduit d'oxydation formé au cours de l'irradiation de la résine phénoxy PKHJ®.

II.1.3.2. Traitement SF₄

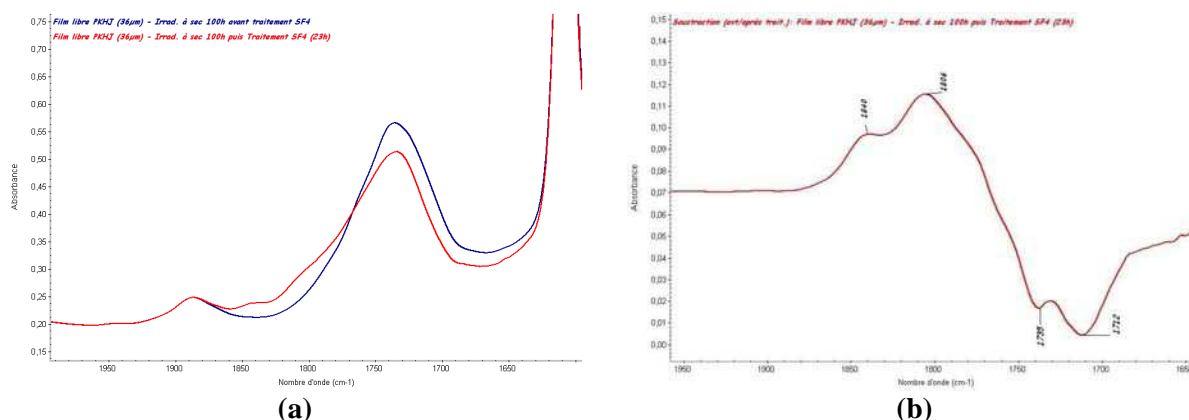


Figure IV-8: Traitement SF₄ de 23 heures d'un film libre de PKHJ® irradié à sec (100 heures), (a) spectres directs et (b) le spectre de différence: traité – non traité

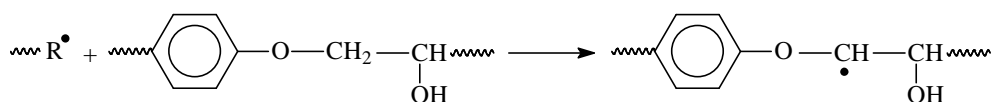
Le traitement SF₄ induit une faible diminution des bandes IR à 1712 cm⁻¹ et 1735 cm⁻¹ et la formation de deux bandes d'absorption à 1840 cm⁻¹ et 1806 cm⁻¹ sur le spectre IR (figure IV-8). L'intensité relative de chaque bande confirme bien que la participation des acides carboxyliques à l'absorption des carbonyles reste très faible par rapport à celle des phénylformiates de bouts de chaînes.

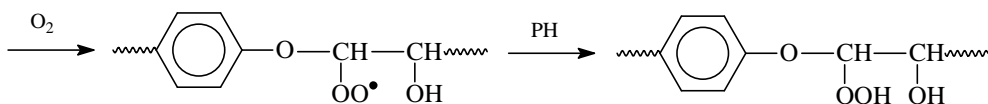
L'absorption à 1712 cm⁻¹ et celle à 1840 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations d'un acide carboxylique saturé et à son fluorure d'acyle correspondant.

Les bandes à 1735 cm⁻¹ et 1806 cm⁻¹ (ainsi qu'une partie de la bande à 1840 cm⁻¹) peuvent être respectivement attribuées aux vibrations de l'acide tartronique (HO-CO-CH(OH)-CO-OH) et à son fluorure d'acyle correspondant [Riv97b].

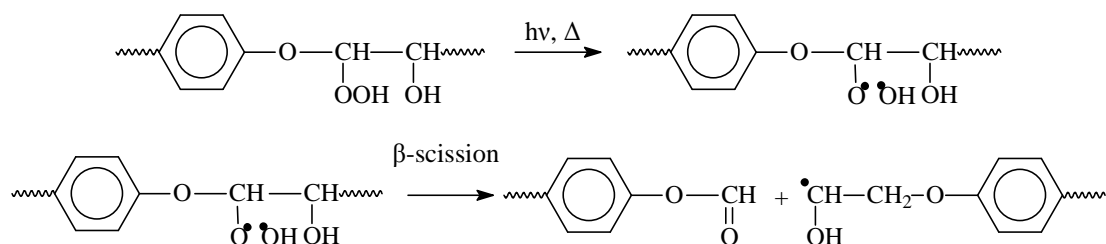
II.1.4. Mécanisme réactionnel

Les résultats relatifs à la photooxydation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300\text{nm}$) de la résine phénoxy PKHJ® sont en accord avec ceux préalablement obtenus par Rivaton et al [Riv97a] [Riv97b]. Le mécanisme de dégradation implique principalement la réactivité des fonctions éthers aromatiques (bande IR à 1039 cm⁻¹) par oxydation des groupes CH₂ situés en α de la liaison -C-O-C-. Cette oxydation, induite entre autres par les macroradicaux issus des processus de photolyse directe, conduit à la formation d'hydroperoxydes selon :





Ce sont donc des structures de type phénylformates de bouts de chaînes (bande IR à 1735 cm^{-1}) qui constituent le photoproduit principal formé par irradiation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300\text{ nm}$) par coupure en β des radicaux alkoxy selon :



L'étude antérieure menée par Rivaton et al. a permis également, à travers différentes techniques analytiques (IR, traitements chimiques, GC/MS...), de mettre en évidence la formation d'autres structures en quantités beaucoup plus faibles, notamment divers acides carboxyliques (formique HCOOH, acétique CH₃COOH, oxalique HOOC-COOH, tartronique HO-CO-CH(OH)-CO-OH et benzoïque Φ -COOH) [Riv97a] [Riv97b].

II.1.5. Thermoxydation

Afin d'évaluer la part de l'effet thermique seul sur les processus d'oxydation radicalaire, les échantillons ont été vieillis thermiquement dans un milieu oxygéné à une température identique à celle utilisée pour le photovieillessement accéléré, c'est-à-dire 60°C .

La figure IV-9 donne les résultats du suivi I.R.-transmission et UV-Visible d'un film libre de PKHJ® ($36\mu\text{m}$) au cours de la thermoxydation à 60°C .

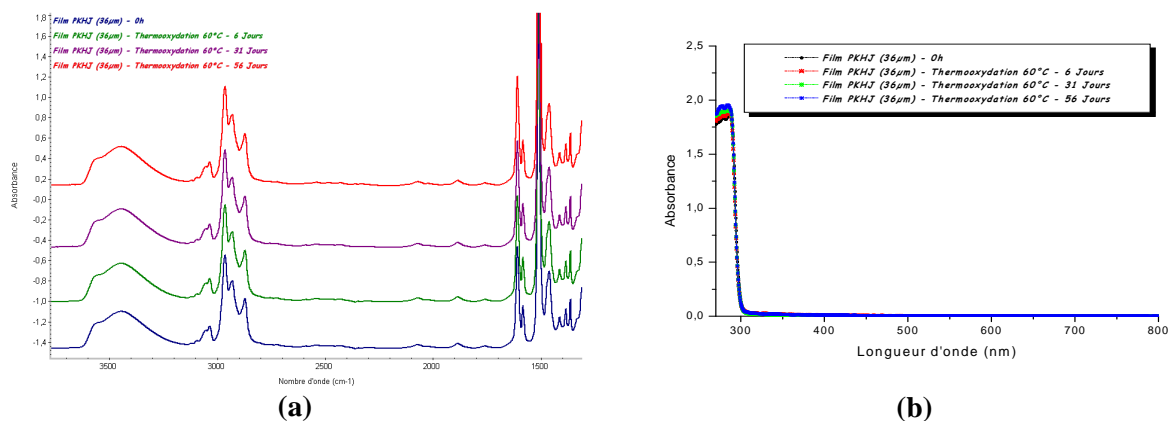


Figure IV-9: Thermoxydation à 60°C d'un film libre de PKHJ®, (a) spectres IR (b) spectres UV-Vis.

Les analyses par spectroscopie I.R. et UV-Visible montrent qu'aucun produit d'oxydation n'est formé même après 56 jours d'exposition à 60°C. Ceci indique que les phénomènes observés et rapportés dans le paragraphe précédent sont attribuables à l'effet photochimique. La température joue essentiellement un rôle d'accélérateur de photooxydation.

II.2. Influence de l'eau sur le vieillissement photochimique de la résine PKHJ®

Après avoir détaillé le mécanisme réactionnel responsable de la photooxydation de la PKHJ® en milieu sec, les deux paragraphes qui vont suivre portent sur l'étude du rôle du deuxième paramètre environnemental, à savoir l'eau, dans le processus de dégradation. Le vieillissement des échantillons est réalisé selon deux voies différentes : soit en suivant des cycles ou périodes réguliers et alternés d'irradiation / immersion dans l'eau, soit par irradiation directe et simultanée des échantillons immergés dans l'eau.

II.2.1. Vieillissement photochimique en incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau

Les échantillons sont soumis à une succession régulière de cycles d'irradiation puis d'immersion dans l'eau (cf. §. III-2, Ch II) :

- période, dite "sèche" ou "dry", en Sepap 12/24 à des longueurs d'onde $\lambda > 300$ nm, 60°C et HR < 2%.
- période, dite "humide" ou "wet", avec immersion dans un bain d'eau déionisée ou d'eau salée (3,5 g/L de NaCl), à 20°C et sous faible agitation, pendant $t \geq 2$ heures

Les échantillons sont alors analysés avant et après chaque période afin de suivre leur évolution au cours de chaque étape du vieillissement.

II.2.1.1. Analyse du film polymère vieilli

II.2.1.1.1. Analyse par spectroscopie IR

II.2.1.1.1.a. Analyse de films libres

La figure IV-10 représente des spectres I.R. enregistrés (eau ou eau salée) sur un échantillon de PKHJ® (film libre de 36 μ m) : 0 heure (état initial vierge), 90 heures "dry" avant immersion

et 90 heures "wet" après immersion pour vieillissement incluant des cycles alternés irradiation / immersion dans H₂O.

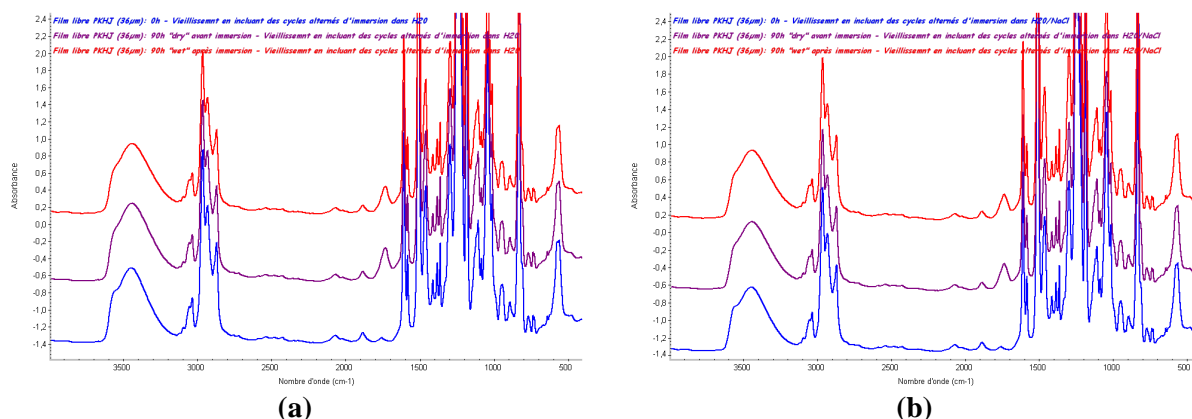


Figure IV-10: Spectres I.R. d'un film libre de PKHJ[®] (36 µm) incluant cycles alternés d'immersion (a) dans l'eau et (b) dans l'eau salée

La figure IV-10 montre qu'à part une faible diminution de l'intensité de la bande à 1735 cm⁻¹ après immersion dans l'eau (ou l'eau salée) attribuée aux phényl-formiates, aucune modification notable des spectres IR n'est observée.

Afin d'évaluer l'influence de l'eau sur la PKHJ[®] non irradiée, un film de PKHJ[®] a été immergé pendant 27 jours. Les spectres IR avant et après immersion d'un film non irradié sont présentés Figure IV-11.

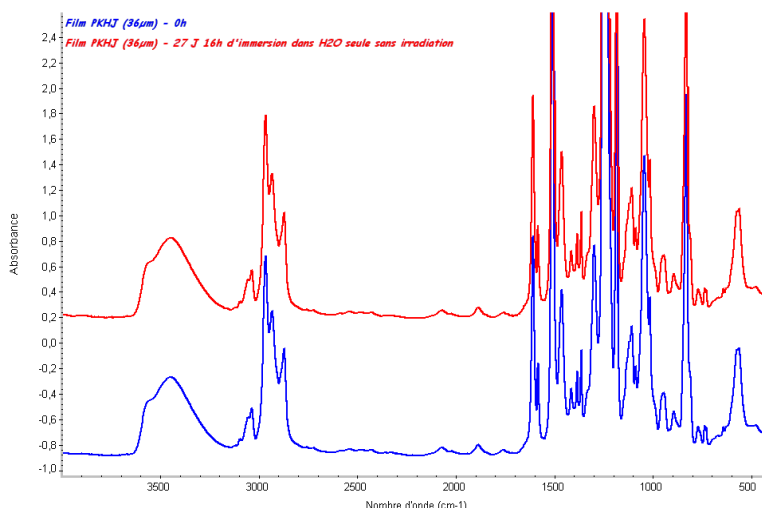


Figure IV-11: Suivi I.R. de la structure moléculaire d'un film libre de PKHJ (36 µm), non irradié, au cours de son immersion dans l'eau pendant 27 jours

Après 27 jours d'immersion, aucune modification n'est détectée sur les spectres IR (Fig. IV-11). L'eau ne réagit donc pas avec le polymère non photooxydé. Par conséquent, la variation

observée après immersion sur les spectres IR de films irradiés provient uniquement de la réaction entre les photoproduits formés et les molécules d'eau.

La figure IV-12 représente l'évolution de la cinétique de photooxydation, calculée à partir de la bande d'absorption à 1735 cm^{-1} , attribuée aux phényl-formiates formés dans des films libres de PKHJ[®] ($36\mu\text{m}$) au cours de leur vieillissement en incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau déionisée ou dans l'eau salée.

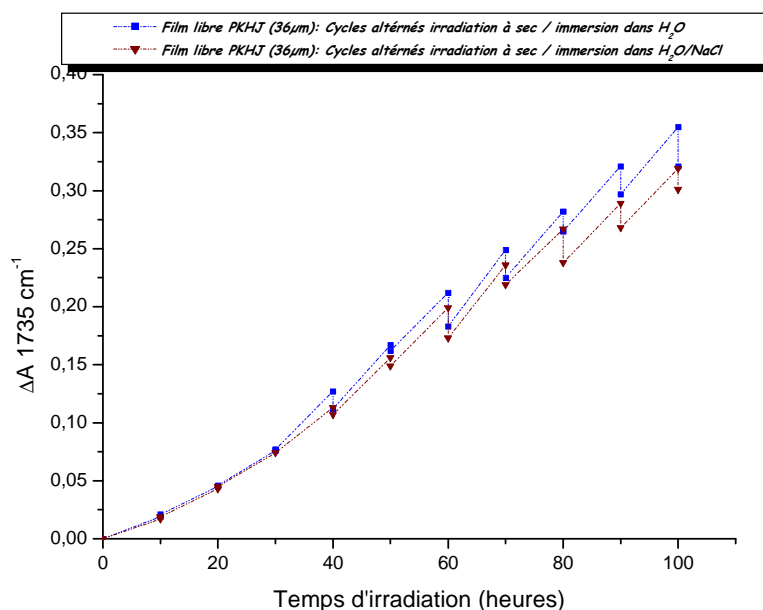


Figure IV-12: Evolution de l'absorbance à 1735 cm^{-1} pour des films libres de PKHJ[®] ($e=36\mu\text{m}$) au cours du photovieillissement incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau ou l'eau salée

Pour faciliter la lecture des courbes, les absorbances sont représentées uniquement en fonction du temps d'irradiation. Ainsi, pour une même abscisse, on a deux points : le premier correspond à la différence d'absorbance ΔA après irradiation en Sepap 12-24 et le deuxième point correspond à ΔA après immersion.

La Figure IV-12 montre qu'à partir de 40 heures d'irradiation, on observe une modification du comportement photochimique du film de PKHJ[®] après son immersion dans l'eau ou dans l'eau salée, qui se traduit par une diminution de l'absorbance à 1735 cm^{-1} . Cette diminution devient de plus en plus importante au cours de l'irradiation.

L'immersion en milieu aqueux a donc pour effet de diminuer la concentration des photoproduits phényl-formiates formés lors de l'irradiation à sec. Ce phénomène peut résulter

de réactions d'hydrolyse des photoproduits et/ou de relargage de produits de faible masse molaire par extraction.

Une comparaison des cinétiques de photooxydation d'un photovieillissement "classique" à sec et incluant des périodes d'immersion dans l'eau ou dans l'eau salée est donnée en Figure IV-13.

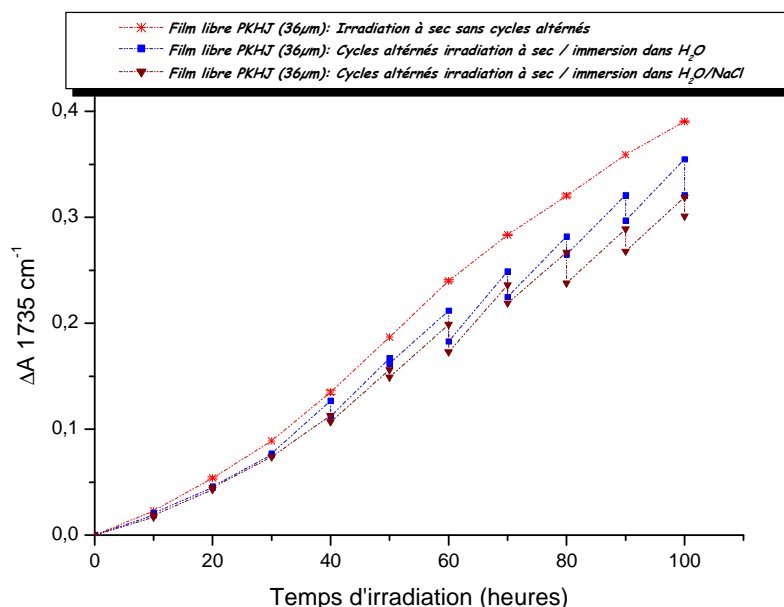


Figure IV-13: Cinétiques de photovieillissement de films libres de la PKHJ® (36µm) lors d'irradiation "classique" à sec, et lors de photovieillissement incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau déionisée ou dans l'eau salée

L'absorbance à 1735 cm⁻¹ d'un film photooxydé à sec est plus importante que celle mesurée pour des vieillissements avec cycles d'immersion. De plus, en comparant les pentes des segments de droite entre deux temps d'irradiation successifs pour les courbes incluant des cycles d'immersion, pentes qui traduisent les vitesses de photooxydation, on observe que l'immersion induit une accélération de la cinétique de photooxydation de la résine phénoxy PKHJ®.

II.2.1.1.1.b. Analyse de films sur plaques métalliques

Les résultats des cinétiques de vieillissement incluant des périodes d'immersion obtenus sur des plaques revêtues de dépôt de PKHJ® et analysées par ATR diamant sont rassemblés dans la Figure IV-14.

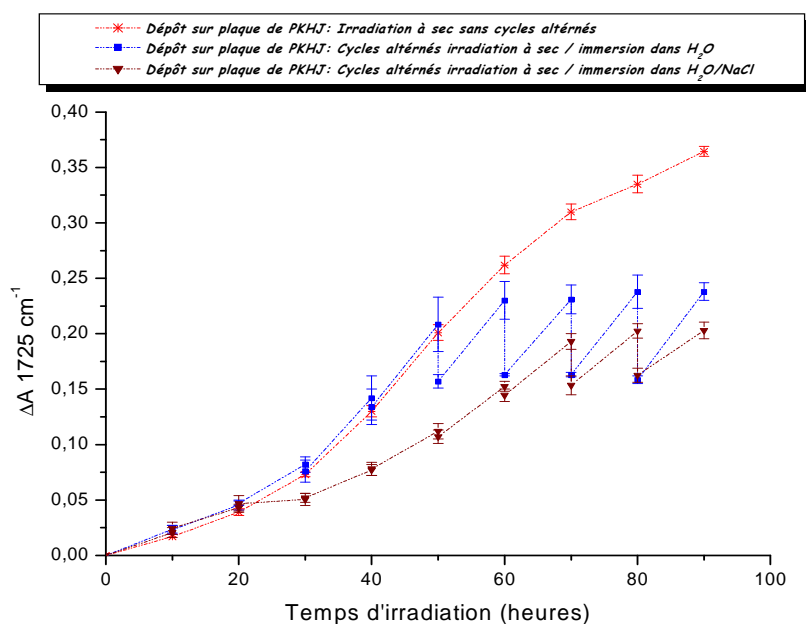


Figure IV-14: Cinétiques de photovieillissement de dépôts de PKHJ[®] sur plaques métalliques lors d'irradiation "classique" à sec, et lors de photovieillissement incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau déionisée ou dans l'eau salée

Là encore, le même phénomène que sur les films est observé, se traduisant par une diminution de la bande d'absorption correspondant au principal photoproduit d'oxydation formé (1725 cm^{-1} par ATR). Cet effet est visible à partir de 50 heures d'irradiation pour les immersions dans l'eau déionisée et 70 heures pour les immersions dans l'eau salée. Ce phénomène, comme indiqué au paragraphe précédent, traduit une dégradation des photoproduits formés lors de l'irradiation à sec par les molécules d'eau et peut résulter soit de réactions d'hydrolyse des photoproduits d'oxydation, soit de leur extraction, soit des deux à la fois.

II.2.1.1.2. Analyse par spectroscopie UV/Visible : Corrélation UV-Visible/ IR

L'irradiation de la résine phénoxy PKHJ[®] conduit à la formation de photoproduits chromophores, absorbants dans l'UV-Visible, qui provoquent un jaunissement progressif de la résine. L'immersion dans l'eau ou dans l'eau salée provoque une très légère décoloration du film vieilli, comme le montre la Figure IV-15 qui présente les spectres d'absorption UV-Visible enregistrés sur un échantillon de PKHJ[®] (film libre de $36 \mu\text{m}$) à différents temps de vieillissement incluant des cycles alternés d'irradiation à sec/immersion: 0 heure (état initial "vierge"), 90 heures d'irradiation "dry" avant immersion et 90 heures d'irradiation "wet" après immersion soit dans l'eau (a) ou dans l'eau salée (b).

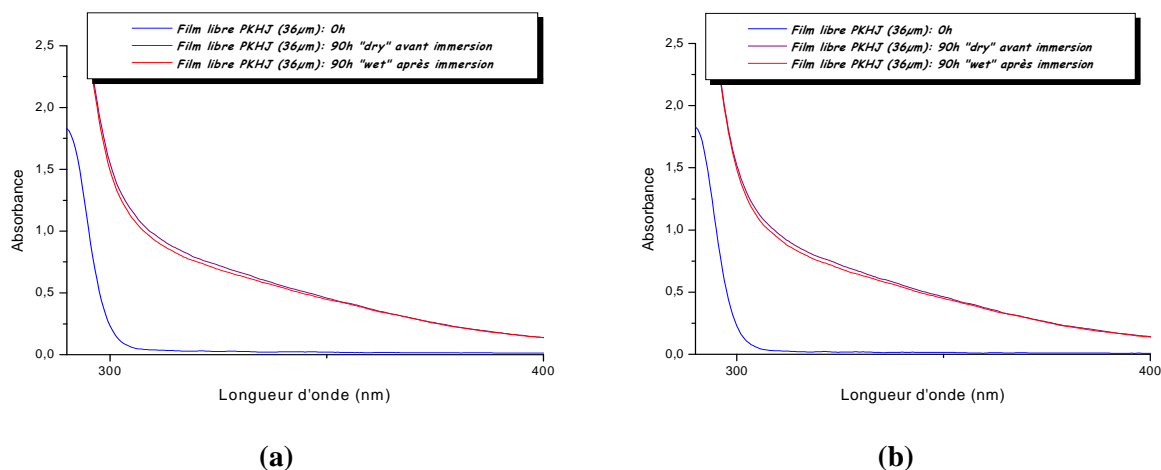


Figure IV-15: Spectres UV-Visibles d'un film libre de PKHJ® (36 µm) incluant des cycles alternés d'immersion (a) dans l'eau et (b) dans l'eau salée

La figure IV-16 représente la variation d'absorbance à $\lambda=335$ nm en fonction de la variation d'absorbance de la bande I.R. à 1735 cm^{-1} dans le cas du vieillissement à sec en enceinte Sepap 12/24 et photovieillissement incluant des cycles alternés d'irradiation à sec / immersion dans l'eau déionisée ou salée.

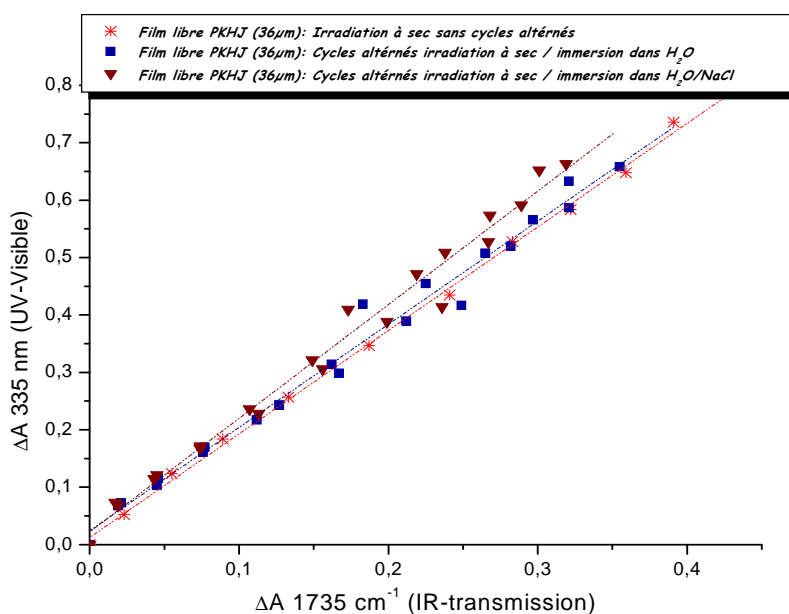


Figure IV-16: Corrélation entre les cinétiques de photovieillissement d'un film libre de PKHJ® (36 µm) déterminées par spectroscopie IR (transmission) et par spectroscopie UV/Visible pour les différents types de vieillissement

Les trois courbes, correspondant aux différents types de vieillissement, sont similaires. La corrélation entre la variation de densité optique à 335 nm et celle de l'absorption IR à 1735 cm^{-1}

n'est quasiment pas modifiée par l'introduction du deuxième paramètre environnemental, à savoir l'eau, dans le processus du vieillissement.

II.2.1.2. Influence de la nature du solvant d'immersion sur le vieillissement de la PKHJ®

Afin de mieux comprendre l'origine du phénomène observé par spectroscopie I.R., et de déterminer s'il s'agit d'hydrolyse et/ou d'extraction, des irradiations suivies d'immersion dans quatre solvants de polarité différente ont été réalisées sur une série de films de PKHJ® de 36 μm irradiés pendant 100 heures en enceinte SEPAP 12/24 pour avoir une quantité suffisante de photoproduits formés.

Les échantillons irradiés sont ensuite placés dans différents bains d'immersion: eau, eau salée, méthanol et cyclohexane. Le suivi I.R. de la bande d'absorption à 1735 cm^{-1} attribuée aux phényl-formiates, est donné Figure IV-17.

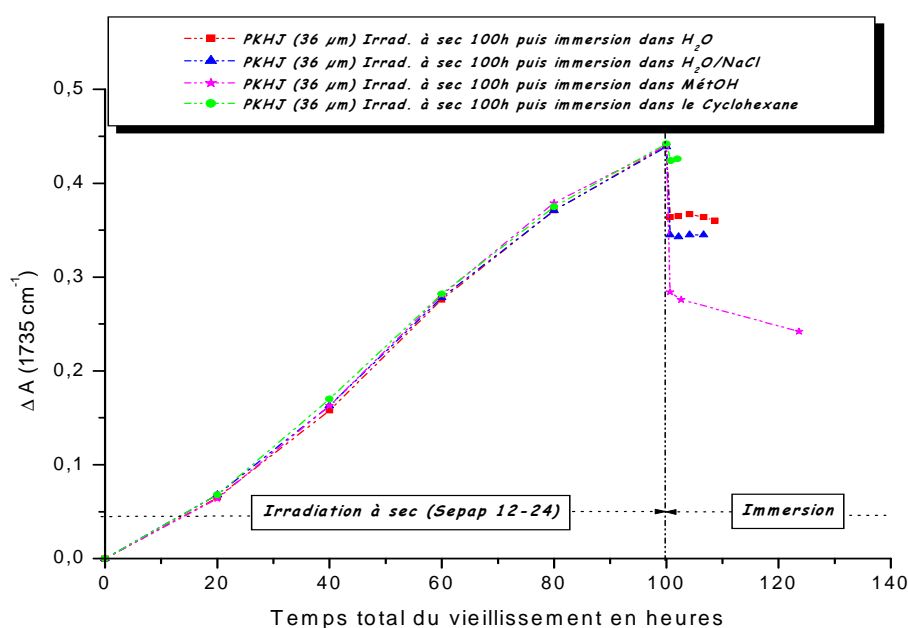


Figure IV-17: Evolution de l'absorbance à 1735 cm^{-1} pour des films libres de PKHJ® (36 μm) irradiés pendant 100 h en Sepap 12-24, suivi d'immersion dans différents solvants (eau déionisée, eau salée, méthanol et cyclohexane)

La figure IV-17 montre que la diminution la plus importante de l'absorbance à 1735 cm^{-1} est observée après immersion dans du méthanol. Dans le cas du cyclohexane, aucune modification notable n'a été observée. L'effet de l'eau ou l'eau salée est intermédiaire avec une diminution deux fois moins importante que dans le cas du méthanol.

La bande IR à 1735 cm^{-1} correspond à des photoproduits macromoléculaires avec des fonctions phényl-formiates de bouts de chaînes. La diminution de l'intensité de cette bande I.R., après immersion du film irradié dans des solvants polaires tels que le méthanol et l'eau, implique donc la disparition d'une partie des fonctions formées par une réaction d'hydrolyse suivie de migration dans le bain d'immersion. Par contre, le cyclohexane qui est un hydrocarbure cyclique et un solvant apolaire, ne réagit pas avec les photoproduits carbonylés formés.

II.2.1.3. Analyse du bain d'immersion

Après le suivi de l'évolution de la résine phénoxy PKHJ® par spectroscopie I.R. dans le cas de vieillissement incluant des cycles d'immersion dans l'eau, nous avons analysé la solution d'immersion par pH-métrie et par chromatographie ionique pour détecter d'éventuels produits moléculaires relargués.

II.2.1.3.1. Evolution du pH de la solution d'immersion

La figure IV-18 représente l'évolution du pH de la solution aqueuse d'immersion, initialement neutre (d'eau déionisée), après immersion successive de deux films de PKHJ® préalablement irradiés à sec, en Sepap 12-24 pendant 80 heures.

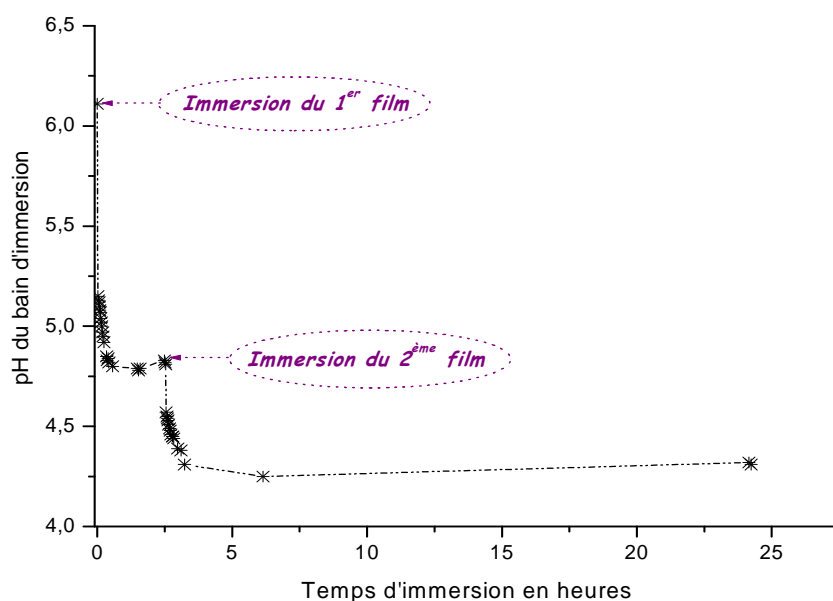


Figure IV-18: Evolution du pH du bain d'eau d'immersion après l'introduction successive à 0h et 2,5h de 2 films PKHJ (~180 μm) irradiés 80h en Sepap 12/24

L'introduction du premier film irradié de PKHJ[®] (253,3 mg, ~180 µm) provoque une diminution quasi-immédiate et brutale du pH du bain d'immersion (initialement pH=6,2), traduisant alors l'extraction de substances acides de la matrice polymère vers la solution. Au bout d'un temps relativement court, moins de deux heures, le pH de la solution se stabilise à une valeur d'environ 4,8. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie I.R., qui montrent que l'absorbance de la bande à 1735 cm⁻¹, attribuée au photoproduit principal formé lors de la photooxydation de la PKHJ[®], ne diminue plus après 2 heures d'immersion. Cette durée correspond donc au temps d'immersion nécessaire à l'échantillon pour atteindre un équilibre avec le milieu liquide dans lequel il se trouve.

L'immersion du deuxième film irradié de PKHJ[®] à 2,5 heures du début de l'expérience, provoque une nouvelle diminution brusque de la valeur du pH de la solution par extraction de nouvelles quantités de substances acides avant d'atteindre un nouveau palier de pH à environ 4,2.

L'immersion d'un film de PKHJ[®] non irradié a permis de confirmer que l'acidification du bain d'immersion, observée par les mesures du pH, provient de la réaction avec l'eau des photoproduits d'oxydation.

II.2.1.3.2. Analyse par chromatographie ionique

Les résultats de l'analyse par chromatographie ionique d'une solution de 20 ml d'eau dans laquelle a été immergé un échantillon (masse totale de 473,7 mg) de PKHJ[®] photooxydé pendant 80 heures en Sepap 12-24, sont donnés dans le tableau IV-1.

Tableau VI-1: Pourcentage des principaux composés carboxyliques présents dans l'eau d'immersion d'un échantillon (473,7 mg) de PKHJ[®] photooxydé pendant 80h en Sepap 12-24

Composé	Masse Molaire	Gamme (µg/L)	Limite de détection	Signal (µS.min)	C (µg/L)	"+/-"	C (µM)	"+/-"
Acide acétique CH ₃ -COOH	60,05	0,5-250	0,021	0,11	33,844	20,124	0,564	0,335
Acide formique H-COOH	46,03	0,5-250	0,025	0,26	57,487	10,473	1,249	0,228
Acide Succinique HOOC-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -COOH	118,09	0,5-250	0,003	0,11	58,609	1,768	0,496	0,015
Malonique HOOC-CH ₂ -COOH	104,06	0,5-250	0,001	0,05	32,498	31,024	0,312	0,298
Oxalique HOOC-COOH	90,04	0,5-250	0,002	0,54	95,288	2,109	1,058	0,023

Ce tableau confirme la présence de divers acides, responsables de la diminution du pH de la solution après immersion. La concentration en acide formique est la plus élevée, suivie respectivement de celles en acide oxalique, acétique, succinique et malonique.

Rappelons que la formation de certains de ces acides, notamment l'acide formique, oxalique et acétique, sous l'effet de l'irradiation photochimique a déjà été mis en évidence par GC couplée MS lors de travaux antérieurs [Riv97a] [Riv97b]. Le traitement SF₄ de PKHJ® irradié a également montré la présence d'acides. Ceci explique l'acidification de la solution après immersion. La diminution de l'intensité de la bande d'absorption des phényl-formiates à 1735 cm⁻¹ dans le film polymère ne peut être attribuée qu'à une consommation de fonctions formiates qui réagissent avec l'eau par hydrolyse pour former de l'acide formique, extrait par la solution aqueuse d'immersion.

II.2.1.4. Conclusion: mécanisme réactionnel

II.2.1.4.1. Immersion dans l'eau

La figure IV-19 résume les principales hypothèses proposées pour expliquer l'influence de l'eau sur les photoproduits formés lors de la photooxydation de la résine PKHJ®.

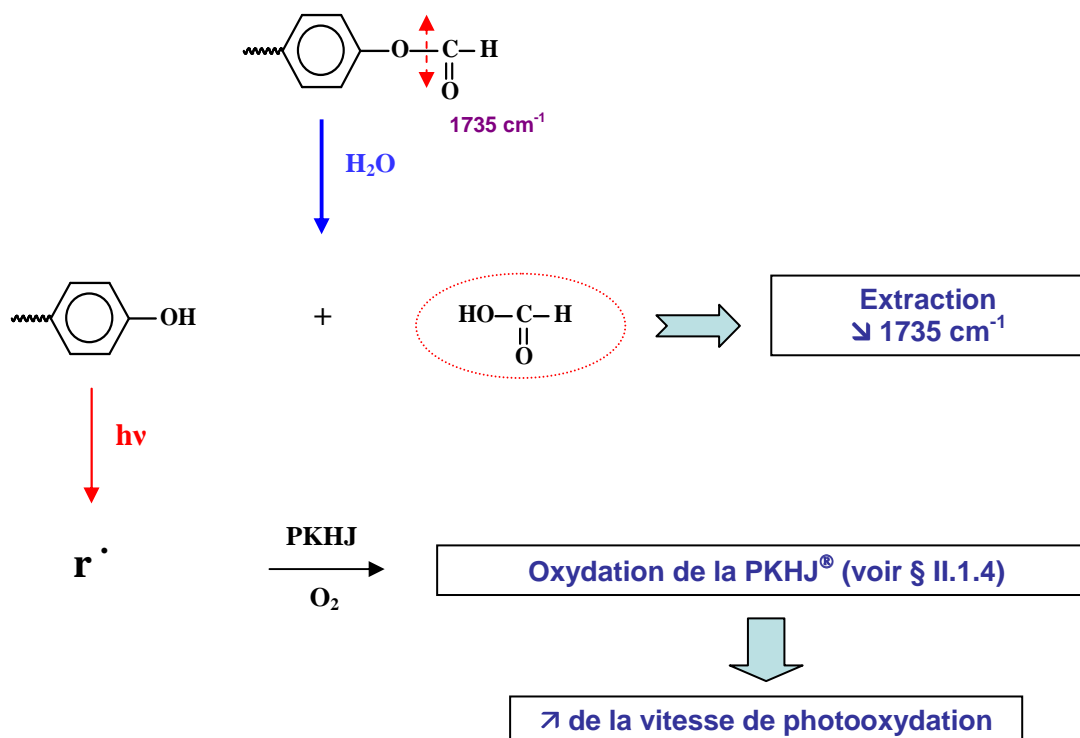


Figure IV-19: Mécanisme réactionnel schématisant l'effet de l'eau sur le photovieillessement de la

résine phénoxy PKHJ[®]

Après immersion de la résine phénoxy PKHJ[®] irradiée à sec, les phényl-formiates formés subissent une réaction d'hydrolyse par l'eau pour former des fonctions phénol et de l'acide formique. L'acide formique formé étant un produit moléculaire de faible masse, il peut être extrait par le bain d'immersion. Ces deux phénomènes se traduisent par une diminution de la bande d'absorption I.R. à 1735 cm^{-1} .

Les phénols formés lors de l'hydrolyse sont à même d'induire la photooxydation de la PKHJ[®] car, par absorption de photons, ils peuvent conduire à des radicaux amorceurs de la photooxydation, ce qui peut justifier l'augmentation de la vitesse de la photooxydation observée après immersion. L'effet photoinducteur des groupements phénoliques sur la photodégradation des polymères est bien connu, par exemple dans le cas des antioxydants phénoliques.

II.2.1.4.2. Immersion dans le méthanol

Pour le cas de l'immersion dans le méthanol, un mécanisme analogue à celui établi pour l'immersion dans l'eau peut être envisagé. Dans ce cas-là, il s'agirait plutôt d'une réaction de transestérification entre le méthanol et les phényl-formiates, qui conduirait à la formation de phénols et d'acide acétique (figure IV-20).

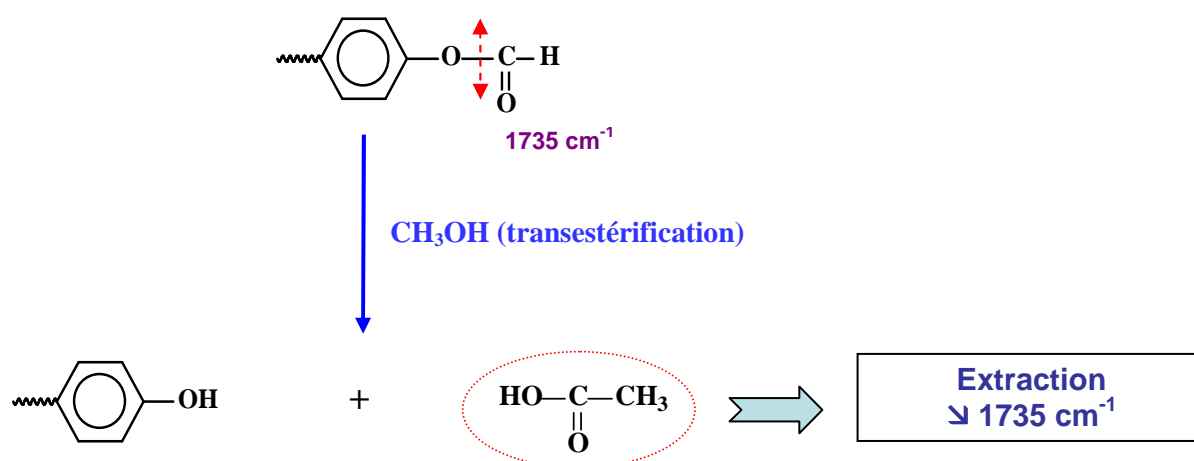


Figure IV-20: Mécanisme réactionnel schématisant l'effet du méthanol sur le photovieillessement de la résine phénoxy PKHJ[®]

II.2.2. Vieillissement photochimique dans l'eau

Afin d'évaluer l'effet de l'eau et de l'irradiation de manière simultanée, la deuxième voie du vieillissement photochimique en présence d'eau a consisté à irradier des échantillons immergés dans l'eau en SEPAP 14-24H ($\lambda > 300\text{nm}$, 27°C) (cf. § II.3, Ch. II). Le vieillissement photochimique dans l'eau a seulement été réalisé sur des films libres.

Afin de comparer le vieillissement à sec et dans l'eau dans les mêmes conditions d'irradiation, des irradiations à sec en SEPAP 14-24H ont été réalisées, c'est-à-dire des films ont été placés dans le réacteur Pyrex refroidi par circulation d'eau ($T=27^\circ\text{C}$).

II.2.2.1. Analyse par spectroscopie IR en transmission

La figure IV-21 montre les spectres I.R. de films libres de PKHJ® de $36\ \mu\text{m}$ au temps initial, après 320 heures d'irradiation à sec en SEPAP 14/24H et après 128 heures d'irradiation dans l'eau en SEPAP 14/24H.

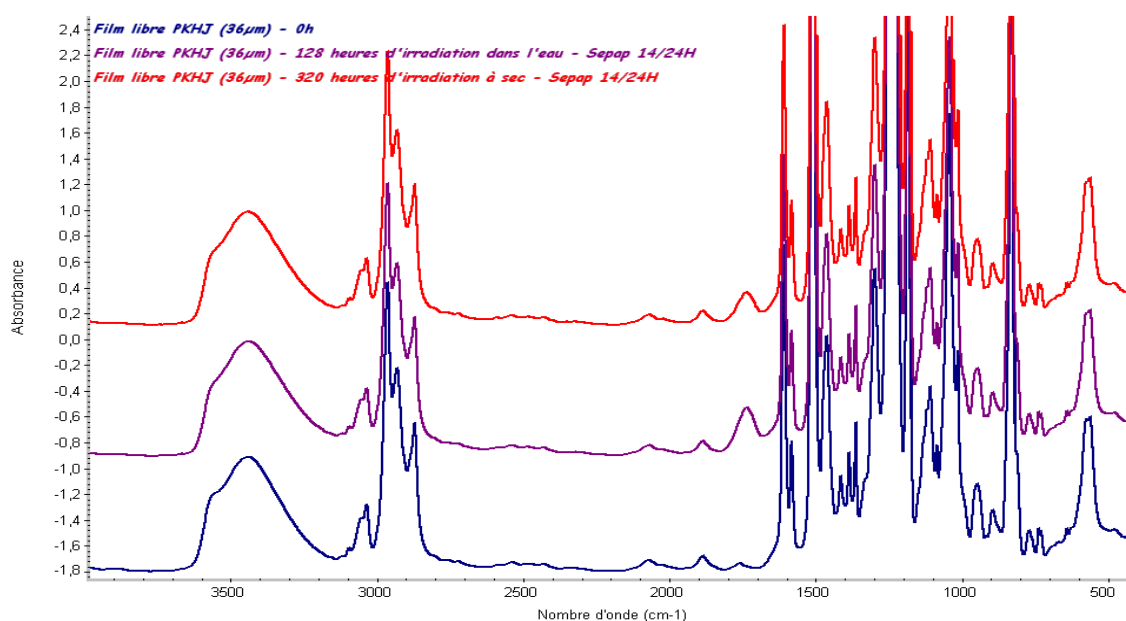


Figure IV-21: Spectres I.R de films libres de PKHJ® ($36\ \mu\text{m}$) au temps initial (0h), après 320 h d'irradiation à sec en Sepap 14/24H et 128 heures d'irradiation dans l'eau en Sepap 14/24H

Le spectre IR d'un film de PKHJ® irradié dans l'eau (Fig. IV-21) présente seulement une différence au niveau de l'intensité de la bande à $1735\ \text{cm}^{-1}$, attribuée aux phényl-formiates.

La figure IV-22 permet de comparer les cinétiques de photooxydation de films libres de PKHJ® ($36\ \mu\text{m}$) dans le cas du photovieillissement à sec ou dans l'eau en Sepap 14/24H.

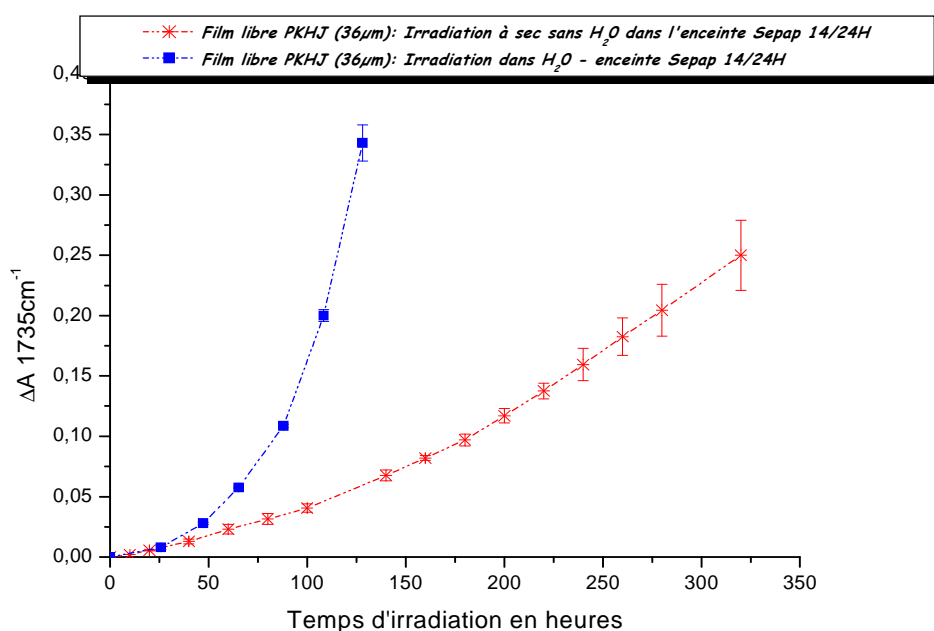


Figure IV-22: Cinétiques de photovieillissement de films libres de PKHJ (36 μm) irradié à sec ou dans l'eau en Sepap 14/24H

A partir de 20 heures d'irradiation, l'augmentation d'absorbance à 1735 cm^{-1} est beaucoup plus rapide dans le cas de l'irradiation dans l'eau que dans celui d'une irradiation à sec (Fig. IV-22). Cet effet peut être attribué à l'effet photoinducteur des phénols formés par hydrolyse des formiates. Cet effet est beaucoup plus marqué que dans le cas de cycles alternés irradiation/immersion. La présence d'eau au cours de l'irradiation permet aux réactions d'hydrolyse / extraction de se faire en continu. Les phénols photoinducteurs sont présents en quantité plus importante lors de l'irradiation, ce qui se traduit par une vitesse d'oxydation du polymère plus élevée. De plus, la présence de substances acides dans la solution aqueuse d'irradiation a également été vérifiée pour ce type de vieillissement par des mesures pH-métriques (figure IV-23).

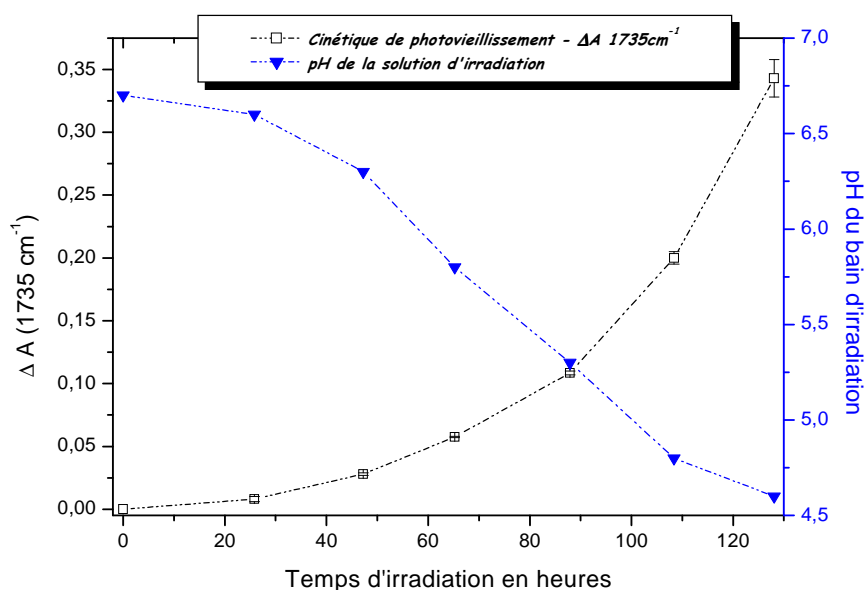


Figure IV-23: Evolution du pH de la solution H₂O d'irradiation pour un film libre de PKHJ® (~36µm) irradié dans l'eau en Sepap 14/24H

II.2.2.2. Analyse par spectroscopie UV/Visible (Corrélation UV-Visible / IR)

La figure IV-24 présente les spectres d'absorption UV-Visible de films libres de PKHJ® de 36µm au temps initial, après 320 h d'irradiation à sec en SEPAP 14-24H et après 128 h d'irradiation dans l'eau en SEPAP 14-24H.

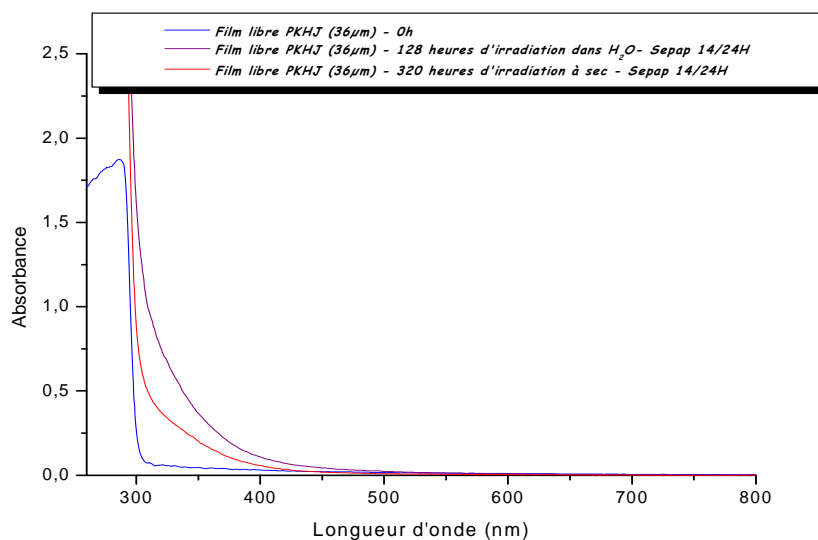


Figure IV-24: Spectres UV/Visible de films libres de PKHJ® (36 µm) au temps initial (0h), après 320h d'irradiation à sec en Sepap 14-24H et 128 h d'irradiation dans l'eau en Sepap 14-24H

Les spectres UV/Visible, présentent un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde au cours de l'irradiation dans les deux cas (Fig. IV-24), caractérisant un phénomène classique de jaunissement de la résine phénoxy PKHJ® au cours du vieillissement.

L'absorbance après 128 heures d'irradiation dans l'eau est plus importante que lors de l'irradiation à sec, même après 320 heures d'irradiation. Ceci est attribuable à l'augmentation de la vitesse d'oxydation dans l'eau, suite à la formation en continu de phénols photoinducteurs, conduisant à la formation de quantités plus importantes de photoproduits.

La figure IV-25 représente une corrélation entre l'évolution de l'absorbance à $\lambda=335$ nm et celle de l'absorbance à 1735 cm^{-1} mesurée sur les spectres IR dans le cas du vieillissement en Sepap 14/24H (à sec ou dans l'eau), ainsi que dans le cas d'irradiation à sec ou en cycles alternés avec immersion en SEPAP 12/24 (à $T=60^\circ\text{C}$).

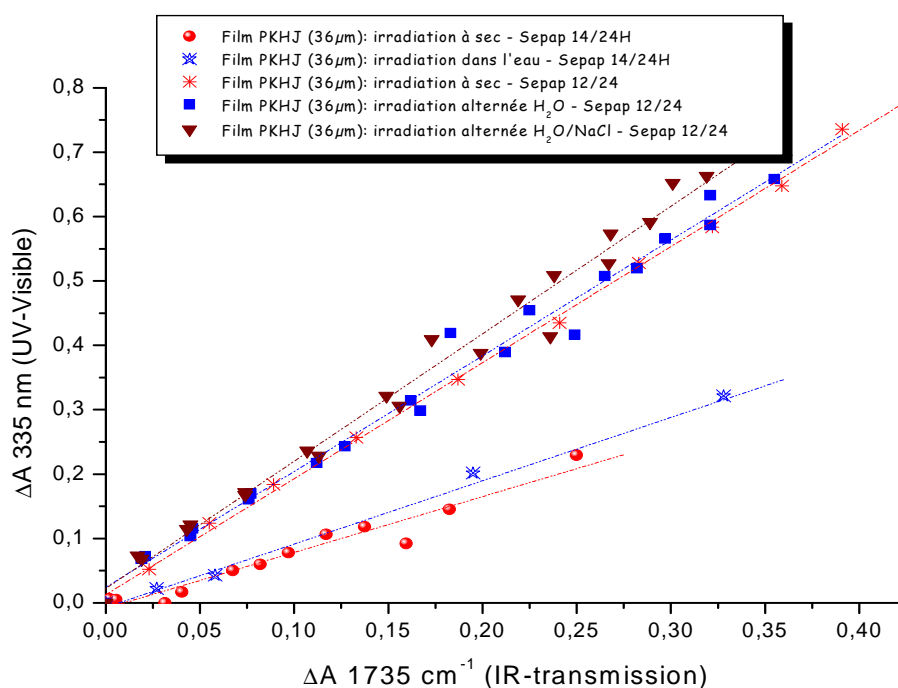


Figure IV-25: Corrélation des cinétiques de photovieillissement de films libres de PKHJ® (36 μm) déterminées par spectroscopies IR-transmission et UV/Visible dans le cas de vieillissements en Sepap 12/24 (à sec et alternés) et en Sepap 14/24H (à sec et dans l'eau)

Comme observé précédemment en SEPAP 12/24 (cf. § II.2.1.1.2), la corrélation entre la variation d'absorbance à $\lambda=335$ nm et l'absorption I.R. à 1735 cm^{-1} n'est pas modifiée par la présence d'eau, même lorsque l'irradiation a lieu sur des films immergés dans l'eau.

II.3. Conclusion

L'étude des modifications chimiques de la structure moléculaire de la résine phénoxy PKHJ® au cours du vieillissement photochimique à sec (HR inférieure à 2%) ou en présence d'eau, a montré que les résultats obtenus pour la photooxydation à sec sont en accord avec le mécanisme de dégradation préalablement proposé par Rivaton et al. [Riv97a] [Riv97b], qui implique principalement la réactivité des fonctions éthers aromatiques par oxydation des groupes CH₂ situés en α des fonctions éthers aromatiques pour former des phényl-formiates de bouts de chaînes, principaux photoproduits d'oxydation formés au cours de l'irradiation.

La présence d'autres photoproduits de faibles masses molaires en quantités plus faibles, notamment divers acides carboxyliques (formique, acétique, oxalique, tartronique et benzoïque), a également été mise en évidence.

L'introduction du deuxième paramètre environnemental, à savoir l'eau, dans le processus de vieillissement de la résine phénoxy PKHJ®, via des cycles alternés d'irradiation/immersion ou par irradiation dans l'eau, a montré que l'eau a essentiellement deux effets principaux sur la photodégradation de cette résine phénoxy: le premier est la "dégradation" des photoproduits formés au cours de la photoxydation (phényl-formiates des bouts de chaînes) par hydrolyse pour conduire à la formation de phénols macromoléculaires et de molécules d'acides carboxyliques de faibles masses moléculaires (acide formique) facilement extraites de la matrice polymère par l'eau. Le second est l'augmentation de la vitesse de photooxydation en présence d'eau, liée à la formation de phénols qui agissent comme inducteurs de la photooxydation

III. Evolution des propriétés physico-chimiques de la PKHJ[®] au cours du vieillissement

Après avoir rapporté dans la première partie de ce chapitre l'étude des principales modifications de la structure chimique de la résine phénoxy PKHJ[®] au cours du vieillissement photochimique à sec ou dans l'eau, nous consacrerons cette seconde partie aux évolutions des propriétés physico-chimiques caractéristiques du matériau, au cours de ces mêmes vieillissements.

III.1. Evolution de la température de transition vitreuse

III.1.1. Photooxydation en SEPAP 12/24 ("à sec")

La figure IV-26 représente la variation de la température de transition vitreuse (T_g), mesurée par DSC sur des films libres de PKHJ[®] (36 μ m), en fonction du temps d'irradiation à sec en Sepap 12-24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C et H.R. < 2%).

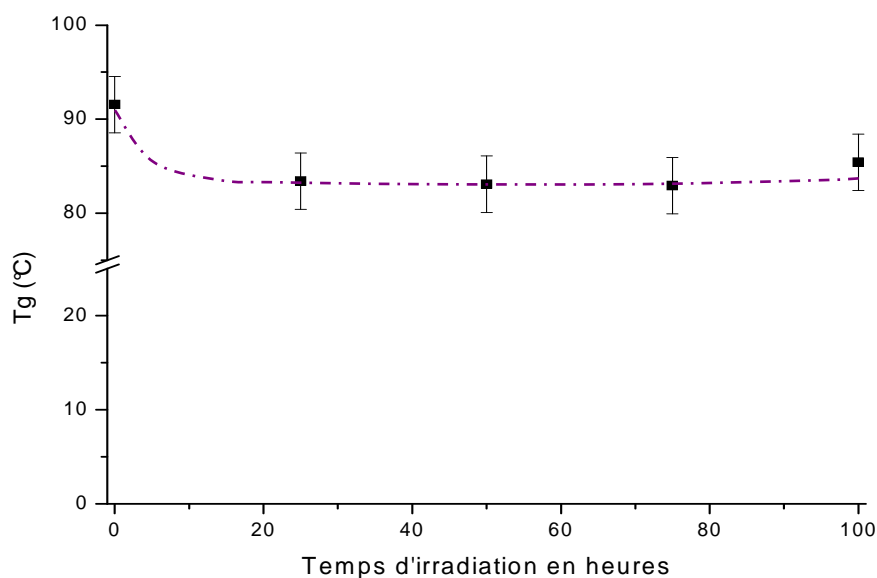


Figure IV-26: Evolution de la T_g de films de PKHJ[®] au cours de l'irradiation en SEPAP 12/24

La figure IV-26 montre qu'après 25 heures d'irradiation à sec, on observe une diminution de la T_g d'environ 10°C de la résine PKHJ[®]. Cette évolution de T_g est en accord avec le mécanisme de coupures de chaînes proposé par A. Rivaton et al. [Riv97a] [Riv97b]. Au delà

de cette durée d'irradiation, la valeur de Tg reste pratiquement constante jusqu'à 100 heures d'irradiation. Cette atténuation de la variation de Tg pourrait être due à l'existence simultanée de deux phénomènes antagonistes : coupures de chaînes et réticulations qui se compensent. Les éléments que nous avons jusqu'ici ne nous permettent pas d'aller plus loin dans cette hypothèse.

III.1.2. Influence de l'eau

III.1.2.1. Sur des échantillons non irradiés

L'influence de l'eau sur des films de PKHJ[®] non irradiés a été étudiée (figure IV-27) avant d'analyser l'éventuel effet de l'eau sur la température de transition vitreuse Tg d'échantillons de PKHJ[®] photodégradés.

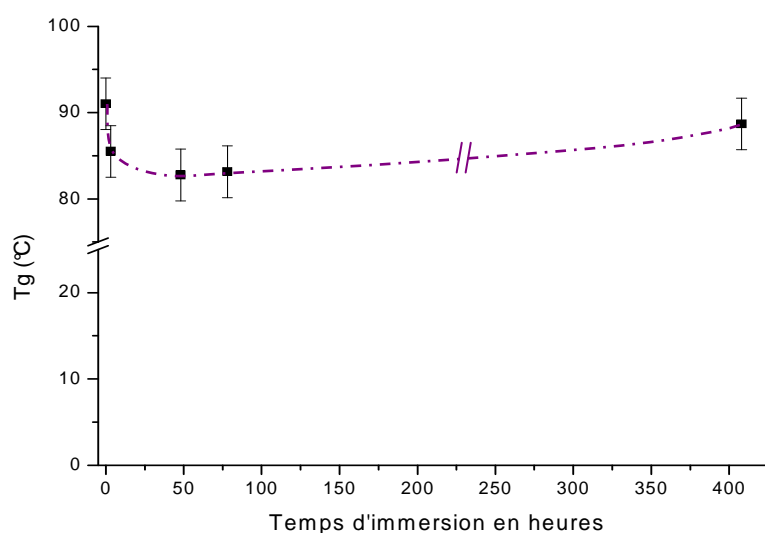


Figure IV-27: Evolution de la Tg au cours de l'immersion dans l'eau de films de PKHJ[®] non irradiés

Pendant les 50 premières heures d'immersion dans l'eau, la pénétration des molécules d'eau dans la matrice polymère provoque une diminution rapide de sa Tg de 8°C environ, qui peut être interprétée comme une plastification du polymère. Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et rompent les liaisons secondaires, type Van der Waals ou liaisons hydrogène entre les groupes polaires portés par des chaînes macromoléculaires voisines pour établir des liaisons préférentielles avec eux. Elles détruisent ainsi partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires.

Pour des durées d'immersion beaucoup plus longues, on observe une légère augmentation de la température de transition vitreuse (nous ne disposons toutefois que d'un point expérimental). Si tel est bien le cas, une interprétation pourrait être la suivante : les molécules d'eau formeraient des ponts entre les chaînes macromoléculaires voisines par l'intermédiaire des liaisons hydrogène avec les sites polaires. Ce résultat serait en accord avec celui obtenu pour des résines époxy réticulées amine (DGEBA/mPDA et TGDDM/DDS) par Zhou et Lucas [Zho99a] [Zho99b] qui ont observé une légère augmentation de la Tg, après une baisse importante dans les premiers temps d'immersion, lorsque la résine est arrivée à saturation. L'augmentation de la température de l'eau exacerberait ce phénomène. Zhou et Lucas ont attribué ce phénomène à l'existence simultanée de deux types de molécules d'eau liées au polymère:

- l'eau "de type I" qui forme une seule liaison hydrogène avec un groupement polaire du réseau et est facilement désorbée. Ceci entraîne une plastification du polymère ;
- l'eau "de type II" qui est liée à deux groupements polaires du réseau et entraînerait une réticulation physique.

Ces deux types de molécules d'eau liées influencent différemment et dans des sens opposés les valeurs de Tg. Ainsi, les molécules de Type I agissent comme plastifiants, et conduisent alors à une diminution de Tg, alors que les molécules de type II induisent des nœuds de réticulation secondaires et contribuent ainsi à augmenter légèrement la Tg du polymère.

Les travaux de Ngonon et al. [Ngo99] [Ngo00] [Ngo01] sur les systèmes époxydiques DGEBA/DDM et DGEBA/TETA, réalisés en se servant d'un dispositif spécial qu'ils ont conçus permettant le contrôle "in situ" de l'humidité relative et de la température du milieu lors des analyses IR, ont permis de confirmer la présence de deux types de molécules d'eau: celles établissant deux liaisons hydrogène avec les groupes OH (type II) et celles libres n'établissant aucune liaison hydrogène avec ces groupes. Le cas intermédiaire des molécules n'établissant qu'une seule liaison hydrogène avec un de leurs groupes OH et laissant l'autre sans liaison (type I) n'était pas détecté sur leurs spectres IR.

D'après ces résultats, la résine phénoxy PKHJ® non irradiée est saturée en eau en moins de 50 heures.

Rappelons que dans la littérature, deux approches différentes s'affrontent pour expliquer la nature des interactions eau/polymère: l'approche volumique basée sur le concept du volume

libre et l'approche moléculaire basée sur l'interaction entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polymère. D'après la littérature, l'existence de deux types de molécules d'eau incorporées au sein de la matrice polymère a été mise en évidence: une eau dite "libre" présente dans les microcavités du polymère et une eau dite "liée" au polymère par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (molécules H₂O type I et II).

III.1.2.2. Sur des échantillons photooxydés

La figure IV-28 représente l'évolution de la Tg d'échantillons de films PKHJ® irradiés à sec 100 heures puis immergés dans l'eau.

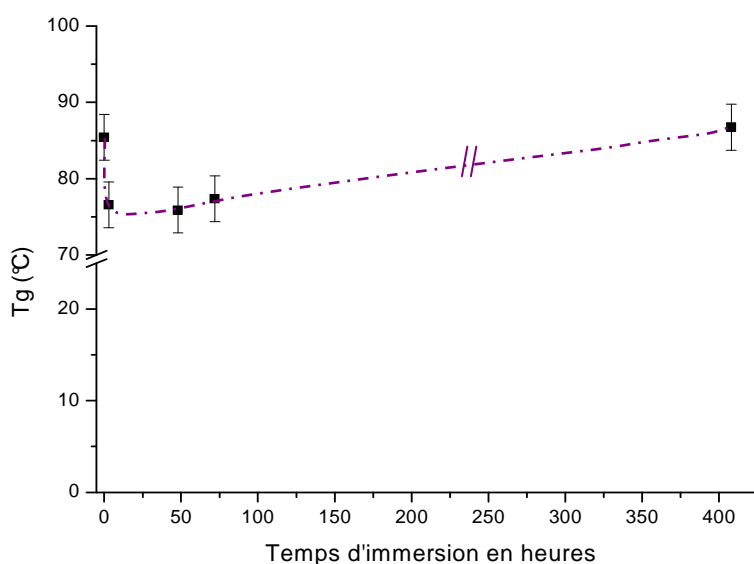


Figure IV-28: Evolution de la Tg au cours de l'immersion dans l'eau d'échantillons de PKHJ préalablement photooxydés à sec (Sepap 12/24) pendant 100 h

Là aussi, en fonction du temps d'immersion, on observe deux effets antagonistes. Pour les premières heures d'immersion (0 à 48 heures), l'eau a un effet plastifiant sur les échantillons photooxydés de PKHJ®, se traduisant par une diminution de Tg, d'une dizaine de degrés environ. En plus de la plastification engendrée par les molécules d'eau, il peut y avoir hydrolyse des photoproduits d'oxydation formés au cours de l'irradiation, impliquant des coupures de chaînes pour donner des molécules ayant de plus petites tailles et ayant donc un degré de liberté plus grand, ce qui contribuerait à la diminution de Tg.

Au-delà de 50 heures d'immersion, probablement lorsque la résine arrive à saturation, nous observons une augmentation de la Tg, probablement due à la présence de molécules d'eau de

type II, qui formeraient des nœuds de réticulation secondaires dans le système et contribueraient ainsi à une légère augmentation de la Tg du polymère. Dans ce cas, le phénomène apparaît beaucoup plus nettement que dans le cas des échantillons non irradiés. Les explications qui avaient été données (cf. § III.1.2.1) sont alors à même de rendre compte de ces observations expérimentales.

III.2. Evolution de la solubilité de la résine PKHJ® au cours de l'irradiation : fraction de gel

Le but de ce paragraphe est de confirmer que les mécanismes de coupures de chaînes sont accompagnées de phénomènes de réticulations au sein de la résine PKHJ® au cours de son vieillissement. Cette éventuelle réticulation sera caractérisée par mesure de la fraction de gel.

III.2.1. Effet des irradiations seules sans eau (Sepap 12/24)

Pour chaque durée d'irradiation, le film de PKHJ® photooxydé (de masse M_{tot}) est placé dans une solution de THF pendant 48 heures. Pour les films irradiés au-delà de 25h, on observe une partie insoluble.

La partie insoluble, gonflée par le solvant, est alors séparée de la solution, séchée à l'étuve sous vide jusqu'à obtention d'une masse de polymère sec constante M_{ins} . Le pourcentage massique de la partie insoluble ou fraction de gel est alors obtenu par la relation :

$$G_f (\% \text{ wt.}) = \frac{M_{\text{ins}}}{M_{\text{tot}}} \times 100$$

La figure IV-29 donne l'évolution de la fraction de gel de la résine PKHJ® au cours de son irradiation à sec en Sepap 12/24 ($\lambda > 300 \text{ nm}$, 60°C et H.R. inférieure à 2%).

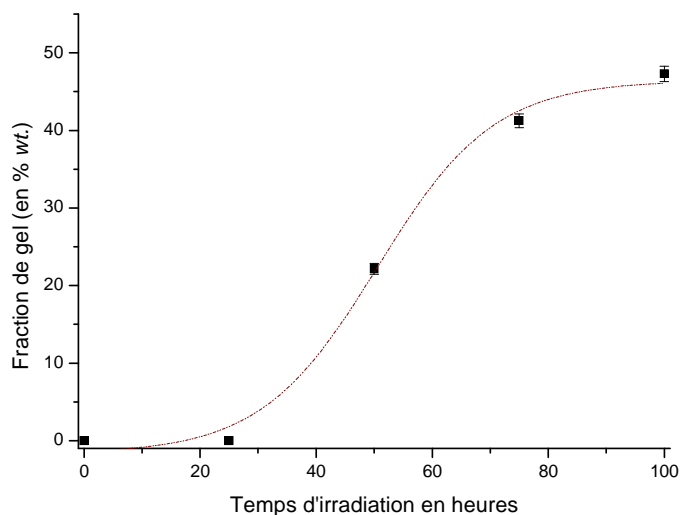


Figure IV-29: Evolution de la fraction de gel de films PKHJ[®] au cours de l'irradiation en conditions sèches (Sepap 12/24, HR < 2%)

La figure IV-29 montre que jusqu'à 25 heures d'irradiation, la résine phénoxy reste complètement soluble dans le THF. Le point de gel n'est alors pas encore atteint.

Après 50 heures d'irradiation, une fraction insoluble (gel), représentant 22% environ de la masse totale apparaît. Le point de gel est donc atteint entre 25 et 50 heures d'irradiation à sec. Cette fraction de gel augmente ensuite rapidement pour atteindre ± 41 % après 75 heures d'irradiation, puis ± 47 % après 100 heures d'irradiation.

Ces résultats confirment la formation d'une seconde phase réticulée au sein de la résine PKHJ[®] au cours de l'irradiation. La PKHJ[®] a alors une structure morphologique biphasée, composée d'une phase insoluble dense noyée dans une matrice souple non réticulée.

III.2.2. Influence de l'eau

La figure IV-30 donne l'évolution de la fraction de gel en fonction du temps d'immersion de films PKHJ[®] photooxydés à sec 100 heures, puis immergés dans l'eau à 20°C.

L'influence de l'immersion dans l'eau a alors été étudiée sur la solubilité dans le THF de films PKHJ[®] photooxydés 100 h.

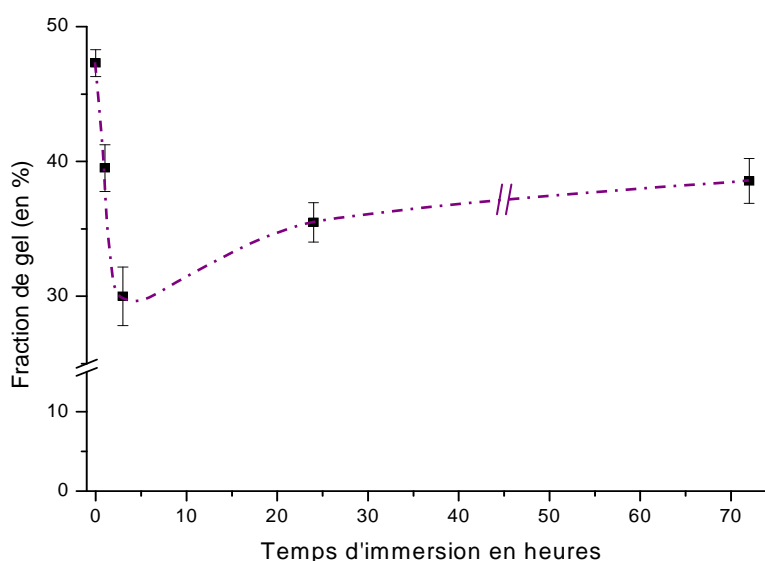


Figure IV-30: Evolution de la fraction de gel en fonction du temps d'immersion d'échantillons de PKHJ[®] irradiés à sec 100 h (Sepap 12/24)

L'immersion dans l'eau de films de PKHJ[®] photooxydés 100h provoque une diminution brutale de la fraction de gel qui chute de 47 à 31 % durant les trois premières heures d'immersion. Une immersion prolongée au-delà de 3h se traduit par une augmentation de la fraction de gel pour atteindre des valeurs intermédiaires (~35%) après 70 heures d'immersion.

Précisons que dans les premières heures d'immersion (± 3 heures), une diminution analogue des masses moléculaires moyennes, a également été observée par SEC (cf. Fig. IV-33). Cette diminution pourrait résulter de réactions d'hydrolyse des photoproduits formés au cours de l'irradiation par les molécules d'eau absorbées, qui toucherait aussi bien la partie soluble que non soluble du polymère. Cela conduirait d'une part à une diminution de la masse totale de la fraction insoluble, par formation de fragments solubles ce qui expliquerait la diminution observée de la fraction de gel et en partie celle des masses moléculaires moyennes. D'autre part, comme la partie soluble peut être soumise à des réactions d'hydrolyse, il y aurait alors diminution des masses molaires moyennes des chaînes, décelable par l'analyse réalisée avec la technique SEC.

Au delà de trois heures d'immersion, on observe une réaugmentation de la fraction de gel, due probablement à des réticulations secondaires par les molécules d'eau de type II présentes dans le polymère.

Toujours par analogie avec les essais trouvés par la SEC (cf. figure IV-33), il est fort possible que la fraction de gel passerait par un maximum entre 24 et 72 heures d'immersion, qui correspondrait au changement de configuration de molécules d'eau, type II \rightarrow type I, qui sera évoqué plus loin lors de la description du mécanisme de transport des molécules d'eau dans le polymère (cf. §. III.3.2.1), et qui conduirait à une disparition progressive des nœuds de réticulation secondaires formés par celles-ci.

III.3. Evolution des masses moléculaires moyennes

III.3.1.1. Photooxydation "à sec" en Sepap 12/24

La figure IV-31 représente l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids, M_n et M_w , mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour des films de PKHJ® irradiés en Sepap 12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C).

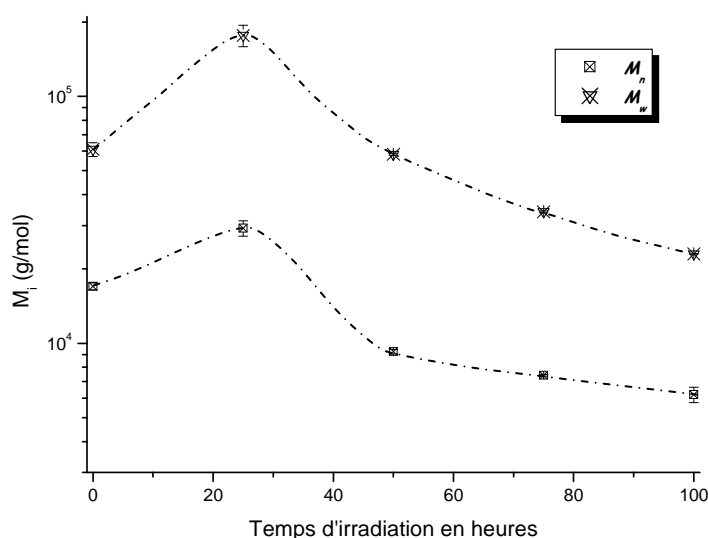


Figure IV-31: Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids (M_n et M_w) de films de PKHJ® au cours de l'irradiation en Sepap 12/24

Rappelons que les analyses par SEC sont réalisées sur des solutions du polymère dissous dans le solvant THF puis filtrées. A partir de 50 heures d'irradiation en SEPAP 12/24, une partie insoluble apparaît et est caractérisée par fraction de gel.

Dans les premières 25 heures d'irradiation, les masses molaires moyennes en nombre et en poids, initialement de 17000 et 57000 g/mol, augmentent rapidement pour atteindre respectivement des valeurs maximales de 29000 et 176000 g/mol. Après 50 heures

d'irradiation, l'analyse de la partie soluble montre une diminution de M_n et M_w jusqu'à des valeurs respectives de 9200 et 58000 g/mol. Au-delà de 50 heures d'irradiation, on observe une diminution progressive moins brutale de ces masses molaires pour atteindre des valeurs respectives de 6200 et 23000 g/mol après 100 heures d'irradiation.

La forte augmentation des masses molaires dans les 25 premières heures d'irradiation peut s'expliquer par la formation de chaînes linéaires/ramifié par pontages inter-chaînes, constituant une étape préliminaire au processus de réticulation avant percolation ou point de gel, qui correspond à l'apparition d'une fraction gel insoluble 3D. Les mesures de fraction de gel montrent qu'il n'y a pas encore formation de parties insolubles (gel) à 25 heures d'irradiation (cf. figure IV-29). L'analyse par spectroscopie IR a montré qu'il y avait des coupures de chaînes, néanmoins, à ce stade de vieillissement, l'évolution des masses moléculaires est plutôt influencée par la formation de chaînes linéaires plus longues, précurseurs de la réticulation (mais qui sont encore solubles donc détectables par la SEC).

Ceci semble en désaccord avec la diminution de T_g observée (cf. figure IV-26). Un élément de réponse pourra être apporté par l'analyse de microdureté qui est une analyse surfacique, et qui est en accord avec la mesure des masses moléculaires.

Au delà de 25 heures d'irradiation, il y a percolation du système et apparition de fraction insoluble (gel) dans le polymère (cf. figure IV-29). L'analyse SEC concerne uniquement la partie soluble du polymère et traduit les coupures de chaînes (diminution de M_n et M_w) lors de la photooxydation, relativement atténuées par des pontages inter-chaînes pour former des chaînes plus longues. La fraction insoluble augmente au cours de l'irradiation (durcissement du réseau 3D formé), provoquant ainsi une disparition progressive des chaînes intermédiaires solubles. Au delà de 25 heures d'irradiation, trois types de chaînes macromoléculaires sont en présence : gel 3D insoluble, chaînes linéaires intermédiaires solubles formées par pontages et photoproduits macromoléculaires. L'évolution des masses moléculaires de la partie sol est alors plutôt influencée par ces mécanismes de coupures de chaînes.

III.3.2. Influence de l'eau

III.3.2.1. Sur la résine phénoxy avant vieillissement

La figure IV-32 donne l'évolution des masses molaires moyennes de la résine phénoxy PKHJ® non irradiée au cours de son immersion dans l'eau.

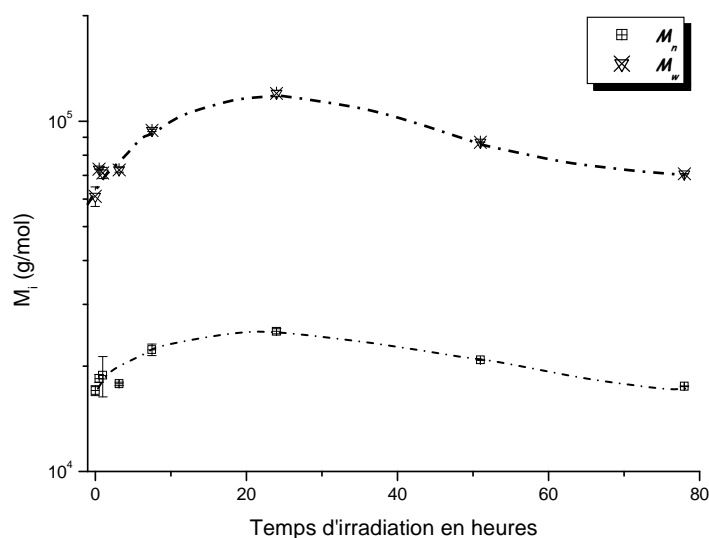


Figure IV-32: Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids (M_n et M_w) en fonction du temps d'immersion d'échantillons de PKHJ® à l'état initial

La figure IV-32 montre que l'évolution des masses molaires moyennes de films de PKHJ® immergés dans l'eau passe par deux étapes: la première, de 0 à 24 heures d'immersion environ, se caractérise par une augmentation rapide des masses molaires moyennes en nombre et en poids pour atteindre des valeurs maximales respectives de 25000 et 120000 g/mol. Au-delà de 24 heures d'immersion, la deuxième étape montre une diminution importante des valeurs de M_n et M_w pour retrouver pratiquement les valeurs initiales.

D'après les travaux de J. Adamson [Ada80] et de Soles et al. [Sol00a] on peut imaginer deux grandes étapes pour décrire les processus d'absorption et de transport ainsi que le lieu préférentiel où vont se placer les molécules d'eau au sein du polymère :

- dans l'étape I correspondant aux temps d'immersion courts, pour des considérations énergétiques, les molécules d'eau auront tendance à soit se placer préférentiellement au niveau des microcavités du volume libre sans se lier au polymère pour limiter les encombrements stériques et n'exerceront ainsi quasiment aucune contrainte sur le système, soit à être attirées et retenues par les sites polaires du polymère en formant des liaisons hydrogène avec eux. Ces molécules peuvent alors être liées à un seul groupe polaire du polymère: type I, ou à deux sites polaires à la fois: type II. Ce dernier type de molécules d'eau, induit des nœuds de réticulation secondaires dans le système, et contribue donc à une augmentation "apparente" des masses molaires moyennes ;

- après saturation, c'est-à-dire, une fois que les volumes libres sont remplis et que les sites polaires sont inactifs (liaisons hydrogène), l'étape II commence. Les molécules d'eau absorbées exercent alors des contraintes internes au sein de la matrice polymère se traduisant macroscopiquement par le gonflement de cette dernière. Au niveau moléculaire, ces contraintes entraîneront des coupures des nœuds de réticulation secondaires formés par les molécules de type II qui deviendront alors de type I. Chaque molécule d'eau qui change de configuration libérera ainsi un emplacement (site polaire vacant) qui sera aussitôt comblé de proche en proche par une molécule d'eau venant des volumes libres déjà remplis, laissant à son tour sa place à une autre molécule d'eau venant de l'extérieur.

III.3.2.2. Sur des échantillons photooxydés

La figure IV-33 représente l'évolution des masses moléculaires moyennes de films de PKHJ® irradiés 100 heures en SEPAP 12/24 puis immergés dans l'eau.

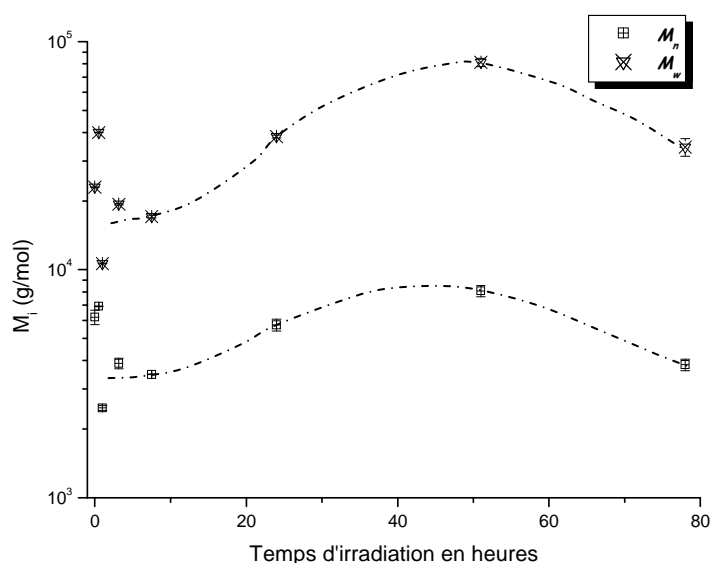


Figure IV-33: Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids (M_n et M_w) de films de PKHJ® irradiés à sec (Sepap 12/24) pendant 100 h en fonction du temps d'immersion

Les résultats obtenus sont très similaires à ceux trouvés sur les échantillons de PKHJ® non irradiés, c'est-à-dire que là encore, on observe une augmentation importante des masses molaires qui demande plus de temps (environ 51 heures d'immersion), suivie d'une chute rapide de ces masses moléculaires.

L'augmentation observée correspondrait donc à l'étape I du processus décrivant le transport des molécules d'eau dans le polymère. Le fait qu'elle soit plus longue cette fois-ci, découle très probablement de la création, par photooxydation, de nouveaux sites polaires accessibles aux molécules d'eau qui diffusent et qui s'ajouteraient à ceux déjà présents dans la résine de départ. La saturation dans ce cas-là serait plus lente à atteindre (aux alentours de 51 heures d'immersion). L'étape II correspondrait alors à la diminution des masses moléculaires observée au-delà de 51 heures d'immersion.

III.4. Mesures de microdureté Knoop HK et Vickers HV

III.4.1. Photooxydation "à sec" en Sepap 12/24

La figure IV-34 montre l'évolution de la microdureté Vickers HV mesurée sur une série de plaques métalliques revêtues de PKHJ® au cours de la photooxydation en Sepap 12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C).

La charge appliquée sur les échantillons est de 200 gf.

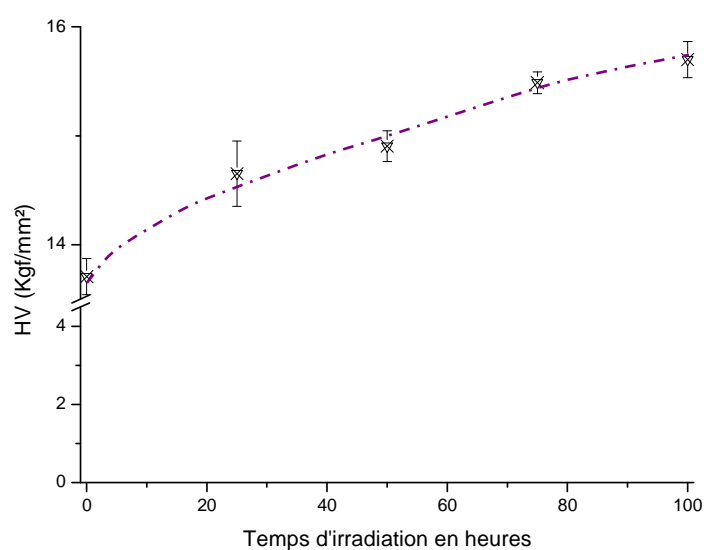


Figure IV-34: Evolution de la microdureté Vickers (HV) au cours de l'irradiation en Sepap 12/24, HR inférieure à 2% d'échantillons de PKHJ®

La figure IV-34 montre une faible augmentation de la microdureté Vickers HV de la résine phénoxy PKHJ® au cours de l'irradiation, ce qui traduit un durcissement du matériau au cours de son vieillissement lié aux réactions de réticulation qui se produisent au sein du matériau.

Bien que la fraction insoluble n'apparaisse qu'au delà de 25 heures d'irradiation à sec (cf. Fig. IV-29), la formation de précurseurs de la réticulation a été mise en évidence par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). La phase dense augmenterait alors les propriétés mécaniques du matériau (module et dureté) comme le ferait par exemple une charge inorganique ou métallique incorporée dans un matériau composite à matrice polymère.

La réticulation se poursuit au cours de l'irradiation, entraînant une augmentation de la rigidité et de la proportion de la phase dense et des coupures de chaînes mises en évidence par spectroscopie IR. Les deux phénomènes ont des effets antagonistes et la microdureté résultante du système montre une influence prépondérante de la réticulation sur l'évolution de la microdureté.

III.4.2. Influence de l'eau: cycles alternés irradiation / immersion

La figure IV-35 donne une comparaison des résultats obtenus quant à l'évolution de la microdureté Knoop HK mesurée sur une série de plaques métalliques revêtues de PKHJ®, au cours de l'irradiation en SEPAP 12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C et H.R. < 2%) et d'un vieillissement incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau à 20°C (temps d'immersion = 24 heures).

La charge appliquée sur les échantillons pour ce cas-là est de 50 gf.

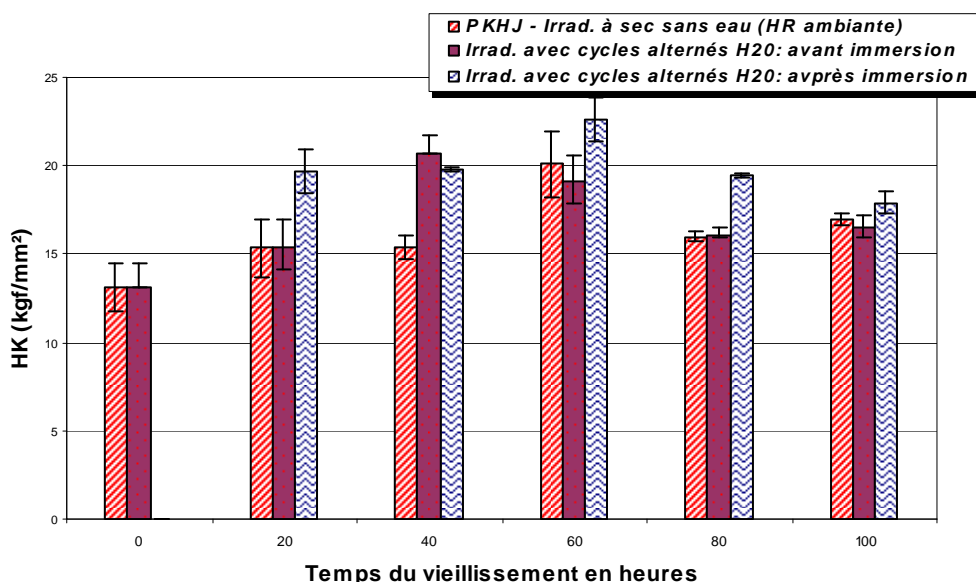


Figure IV-35: Evolution de la microdureté Knoop (HK) d'échantillons de PKHJ® au cours de l'irradiation en Sepap 12/24, HR < 2%) et après cycles alternés d'immersion

La comparaison des valeurs de HK avant et après immersion dans l'eau montre que la microdureté a tendance à augmenter légèrement après 24 heures d'immersion. Ceci pourrait résulter de réticulations secondaires, créées par les molécules d'eau de type II, qui diminueraient le degré de liberté et la mobilité des chaînes macromoléculaires et entraîneraient ainsi une rigidification supplémentaire du matériau.

III.5. Suivi gravimétrique de la sorption d'eau

Les courbes de sorption d'échantillons de PKHJ® photooxydés en Sepap 12/24 entre 0 et 100 heures, sont représentées sur la figure IV-36.

Il faut préciser que du fait de l'existence concomitante de phénomènes d'hydrolyse/extraction, les courbes représentées sur la figure IV-36 correspondraient plutôt à des prises de masse au lieu de prise d'eau. Il en découle que les coefficients de diffusion qui seront déterminés (cf. Fig. IV-37) correspondront à des coefficients "apparents".

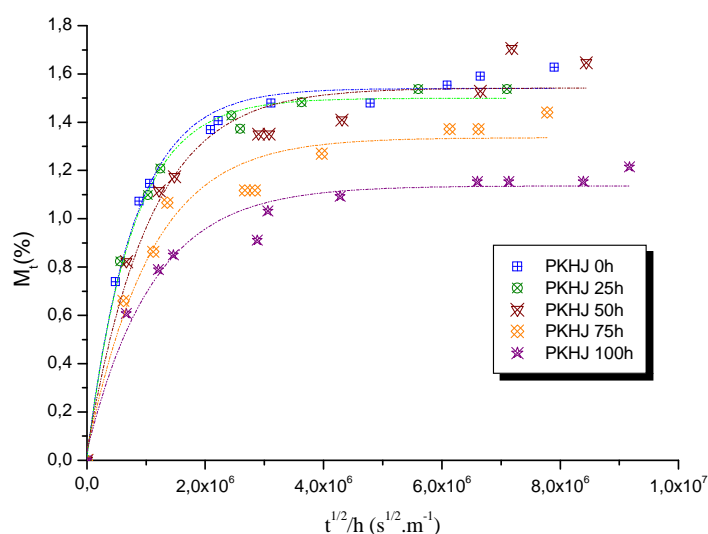


Figure IV-36: Cinétique de sorption d'eau d'échantillons de PKHJ® irradiés à sec (HR < 2%) déterminées par mesures gravimétriques

Le caractère non Fickien des courbes de sorption devient de plus en plus marqué au cours de l'irradiation des échantillons (à partir de 75h d'irradiation). Après irradiation, outre le mécanisme de transport des molécules d'eau dans le polymère "vierge" proposé au paragraphe III.3.2.1 de ce chapitre, les modifications chimiques liées à la photooxydation interviennent.

La figure IV-36 montre qu'avant le point de gel, c'est-à-dire jusqu'à 25 heures d'irradiation, la pente de la tangente à l'origine des courbes de sorption, ainsi que M_{∞} (masse d'eau sorbée à saturation en %) sont constantes. Après le point de gel, à partir de 50 heures d'irradiation, on observe une diminution de plus en plus importante de ces deux paramètres, au cours de l'irradiation.

La détermination de D , coefficient de diffusion de l'eau, se fait par application des équations III-6 et III-7 (annexe III). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-37.

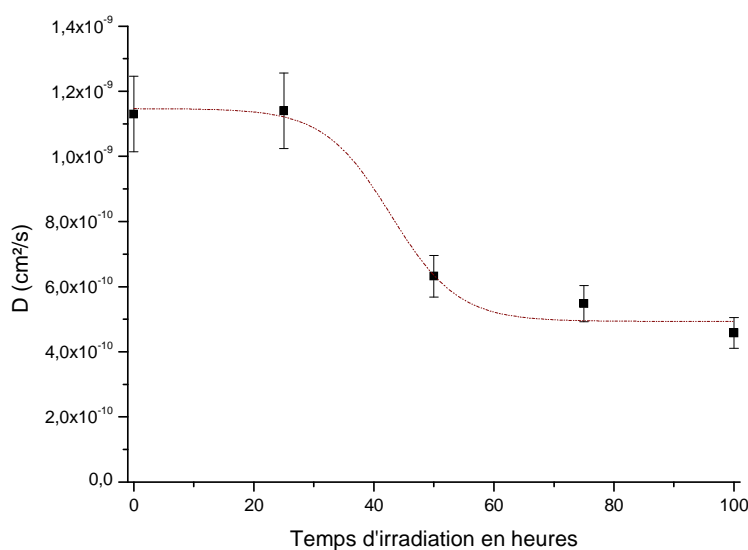


Figure IV-37: Evolution du coefficient de diffusion d'échantillons de PKHJ irradiés à sec déterminé par mesures gravimétriques

Après le point de gel, c'est-à-dire aux environ de 50 heures d'irradiation, on observe une forte diminution du coefficient de diffusion, initialement à $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Fig. IV-37).

Le coefficient de diffusion de l'eau dans la PKHJ® dépend essentiellement de la structure morphologique du polymère qui se trouve fortement modifiée après le point de gel par la présence d'une seconde phase réticulée, dense et insoluble, où il est plus difficile aux molécules d'eau de pénétrer.

IV. Conclusion

L'ensemble des résultats donnés dans ce chapitre consacré à l'étude du vieillissement photochimique et/ou hydrolytique des résines phénoxy PKHJ® étudiés comme modèles des systèmes 3D complexes à base d'époxy, montre bien la complexité des phénomènes observés, aussi bien au niveau moléculaire que macroscopique.

Ainsi, par **photovieillissement à sec** en enceinte Sepap 12/24 (ou 14/24H) à des longueurs d'onde $\lambda > 300$ nm, 60°C (27°C pour la 14/24H);

- au niveau moléculaire:

- on observe l'apparition de photoproduits d'oxydation dès les premières heures d'irradiation : ils sont détectés par spectroscopies I.R. en transmission et ATR, et UV/Visible. Au plan visuel, on observe un jaunissement des échantillons irradiés.
- par micro-spectrophotométrie I.R., un profil d'oxydation a pu être mis en évidence, montrant la non homogénéité de la photooxydation au sein du matériau, qui est limitée par la diffusion d'oxygène et la pénétration de la lumière.
- les analyses I.R. et les traitements chimiques ont confirmé le mécanisme réactionnel de la dégradation proposé par le LPMM [Riv97a] [Riv97b], qui implique principalement la réactivité des fonctions éthers aromatiques (bande I.R. à 1039 cm^{-1}) par oxydation des groupes CH_2 situés en α de celles-ci. Cette oxydation, induite entre autres par les macroradicaux issus des processus de photolyse directe, conduit ensuite à la formation d'hydroperoxydes. Ce sont donc des structures de type phényl-formiates de bouts de chaînes, formées par coupure en β des radicaux alkoxy et détectés à 1735 cm^{-1} , qui constituent le photoproduit principal obtenu par irradiation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm).
- il y a également formation d'autres produits, de faibles masses, en concentrations plus faibles, notamment des acides carboxyliques (formique, acétique, oxalique, tartronique et benzoïque).

- au niveau "macroscopique":

- les analyses ont pu mettre en évidence le phénomène de réticulation au cours de l'irradiation. Le point de gel est atteint après une durée comprise entre 25 et 50 heures d'irradiation en Sepap 12/24. La morphologie du polymère serait alors

biphasée, constituée d'une phase réticulée dense noyée dans une autre soluble et souple.

- au-delà du point de gel, le système se rigidifie suite à la multiplication des pontages entre les chaînes, entraînant une diminution de la taille moyenne des mailles de réticulation;
- on note également la présence, dès les premières heures d'irradiation, même avant percolation, de chaînes linéaires/ramifiées, précurseurs de la réticulation, toujours solubles mais ayant des longueurs relativement plus élevées.

Le suivi de la **thermoxydation à 60°C**, par méthodes spectroscopiques (I.R. et UV/Visible) a montré qu'aucun changement dans la structure de la PKHJ® n'intervient même après 56 jours (1344 heures) d'exposition.

L'immersion dans l'eau d'échantillons vierges non irradiés, visant à voir l'**effet de l'eau seule** sur la PKHJ®, a montré:

- au niveau moléculaire, qu'aucun changement dans la structure chimique du matériau n'était détecté;
- au niveau macroscopique : pour résumer et expliquer les différents phénomènes observés expérimentalement, nous avons proposé, sur la base des résultats de la littérature, un mécanisme simplifié, composé de deux étapes, pour décrire les processus de transport et d'absorption des molécules d'eau dans le polymère, comme l'illustre les schémas de la figure IV-38.

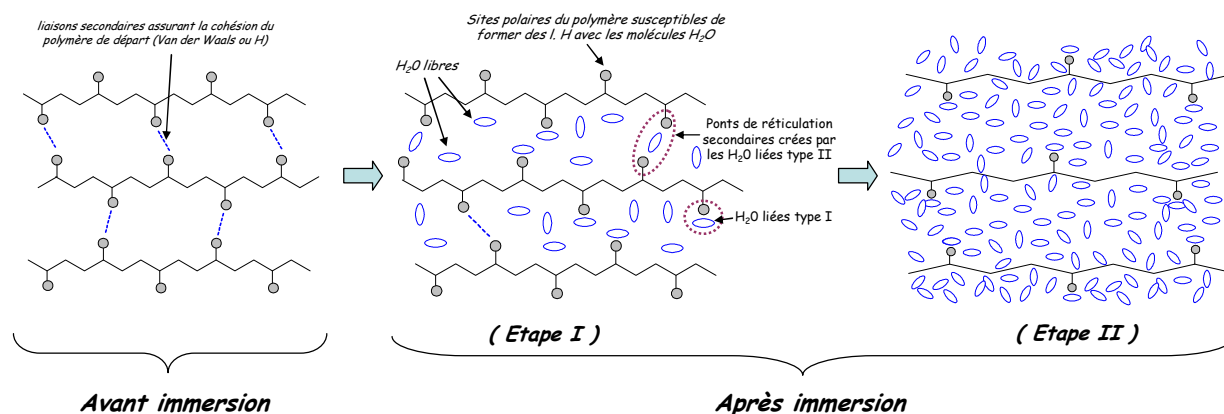


Figure IV-38: Schématisation des étapes du processus de transport et d'absorption des molécules H₂O dans la résine phénoxy PKHJ "vierge" non irradiée

L'étape I, correspondant aux temps d'immersion courts avant saturation, est caractérisée par l'existence de deux types de molécules d'eau :

- libres non liées, n'exerçant aucune contrainte sur la matrice polymère et qui se placeront préférentiellement au niveau des microcavités du volume libre;
- liées aux sites polaires du polymère par une (type I) ou deux liaisons hydrogène (type II). Les molécules de type I favoriseront alors une plastification du polymère alors que celles de type II induiront des nœuds de réticulation secondaires dans le système, et contribueront ainsi à une rigidification du système.

Après saturation, c'est-à-dire, une fois les volumes libres remplis et les sites polaires liés, l'étape II du processus commence. Les molécules d'eau absorbées exercent alors des contraintes internes sur le polymère qui provoquent son gonflement. Au niveau moléculaire, ces contraintes entraînent des coupures des nœuds de réticulation secondaires formés par les molécules de type II qui changent de configuration et deviennent alors des molécules de type I. Chaque molécule d'eau qui changera de configuration, libérera ainsi un emplacement (site polaire vacant), qui sera aussitôt comblé de proche en proche par une molécule d'eau venant des volumes libres déjà remplis, laissant à son tour sa place à une autre molécule d'eau venant de l'extérieur.

En ce qui concerne l'*effet de l'eau sur le comportement photochimique* de la PKHJ®, la réalisation de cycles alternés d'irradiation / immersion ou d'irradiations dans l'eau, a montré:

- au niveau moléculaire :

- on observe la diminution de l'intensité de la bande I.R. à 1735 cm^{-1} après immersion de la résine phénoxy PKHJ® irradiée à sec (HR inférieure à 2%) à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm : les phényl-formiates formés subissent une réaction d'hydrolyse par l'eau pour former des fonctions phénol et de l'acide formique.
- l'acide formique formé est un produit moléculaire de faible masse qui peut être extrait par la solution d'immersion. Ceci est confirmé par les mesures de pH et par chromatographie ionique.
- les phénols formés peuvent être considérés comme "inducteurs" de photooxydation. Par absorption de photons, ils constituent une source de radicaux amorceurs de réactions de photooxydation, ce qui explique la forte augmentation

de la vitesse de photooxydation observée au cours de l'irradiation dans l'eau (Sepap 14/24H) ou après immersion lors des cycles alternés (Sepap 12/24).

- au niveau macroscopique: après irradiation, outre le mécanisme proposé pour décrire le transport des molécules d'eau dans le polymère "vierge", d'autres facteurs viennent s'ajouter, notamment :

- la réticulation impliquant la présence d'une seconde phase réticulée, dense et insoluble dans le système, donc plus difficile à pénétrer par les molécules d'eau.
- l'augmentation du nombre total de sites polaires du polymère suite à sa photooxydation. L'étape I du processus de transport des molécules d'eau dans le polymère durera donc plus longtemps.
- les réactions d'hydrolyse / extraction qui se passeront dans les toutes premières heures suivant l'immersion impliqueront essentiellement des coupures de chaînes qui toucheront bien entendu, aussi bien la partie soluble qu'insoluble du système.

Chapitre V

Vieillessement photochimique et/ou
hydrolytique du système réticulé 3D
DGEBA/TETA

<u>I.</u>	<u>Introduction</u>	167
<u>II.</u>	<u>Etude des modifications chimiques au cours du vieillissement</u>	167
<u>II.1.</u>	<u>Vieillissement photochimique en milieu sec</u>	167
II.1.1.	Analyse des films libres	167
II.1.2.	Analyse par UV-Visible	176
II.1.3.	Conclusion : mécanisme réactionnel	177
II.1.4.	Thermooxydation	178
<u>II.2.</u>	<u>Effet de l'eau sur le vieillissement photochimique de la DGEBA/TETA</u>	179
II.2.1.	Vieillissement photochimique incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau	179
II.2.2.	Vieillissement photochimique dans l'eau	186
II.2.3.	Conclusion	187
<u>III.</u>	<u>Evolution des propriétés physico-chimiques de la DGEBA/TETA au cours du vieillissement</u>	189
<u>III.1.</u>	<u>Evolution de la température de transition vitreuse</u>	189
III.1.1.	Effet des irradiations à sec	189
III.1.2.	Influence de l'eau	190
<u>III.2.</u>	<u>Evolution de la microdureté Vickers HV au cours du vieillissement</u>	191
<u>III.3.</u>	<u>Suivi gravimétrique de la sorption d'eau</u>	193
<u>IV.</u>	<u>Conclusion</u>	195

I. Introduction

Après avoir consacré le quatrième chapitre au système modèle PKHJ[®], et avant d'aborder le cas des peintures marines A et B, nous consacrerons ce cinquième chapitre au système tridimensionnel DGEBA (DER[®]332)/TETA, qui constitue un système simplifié par rapport aux peintures A et B.

La principale différence entre ce système et la résine phénoxy PKHJ[®] réside d'une part, dans sa structure 3D car le système est réticulé c'est-à-dire que les chaînes sont liées par des liaisons covalentes, et d'autre part, au niveau de la structure chimique, dans la présence de nœuds de réticulation amine. L'influence éventuelle de ces deux facteurs permettra alors de compléter et d'approfondir l'étude que nous avons réalisée au préalable sur le système bidimensionnel PKHJ[®].

Là encore, les échantillons (dont la préparation a été détaillée au chapitre III de ce manuscrit) ont subi trois vieillissements différents : irradiation à sec en Sepap 12/24, et les deux autres en présence d'eau, soit avec des cycles alternés d'irradiation/immersion, soit avec irradiation dans l'eau (simultanée).

II. Etude des modifications chimiques au cours du vieillissement

Comme pour la PKHJ[®], l'étude du vieillissement des échantillons tridimensionnels DGEBA/TETA s'intéressera aussi bien aux modifications chimiques, observées essentiellement par spectroscopie I.R., qu'à l'évolution des propriétés physico-chimiques engendrées.

II.1. Vieillissement photochimique en milieu sec

Rappelons que le vieillissement photochimique à sec des échantillons DGEBA/TETA, films libres et dépôts sur plaques métalliques, est réalisé en enceinte Sepap12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C et H.R. inférieure à 2 %).

II.1.1. Analyse des films libres

Les films libres sont analysés par I.R. en transmission et les dépôts sur plaques métalliques par I.R. en mode ATR-diamant.

II.1.1.1. Spectroscopie IR en mode transmission

La figure V-1 donne l'évolution des spectres I.R. enregistrés en transmission sur un film libre de DGEBA/TETA (40 μm) au cours de son irradiation à sec en Sepap 12/24.

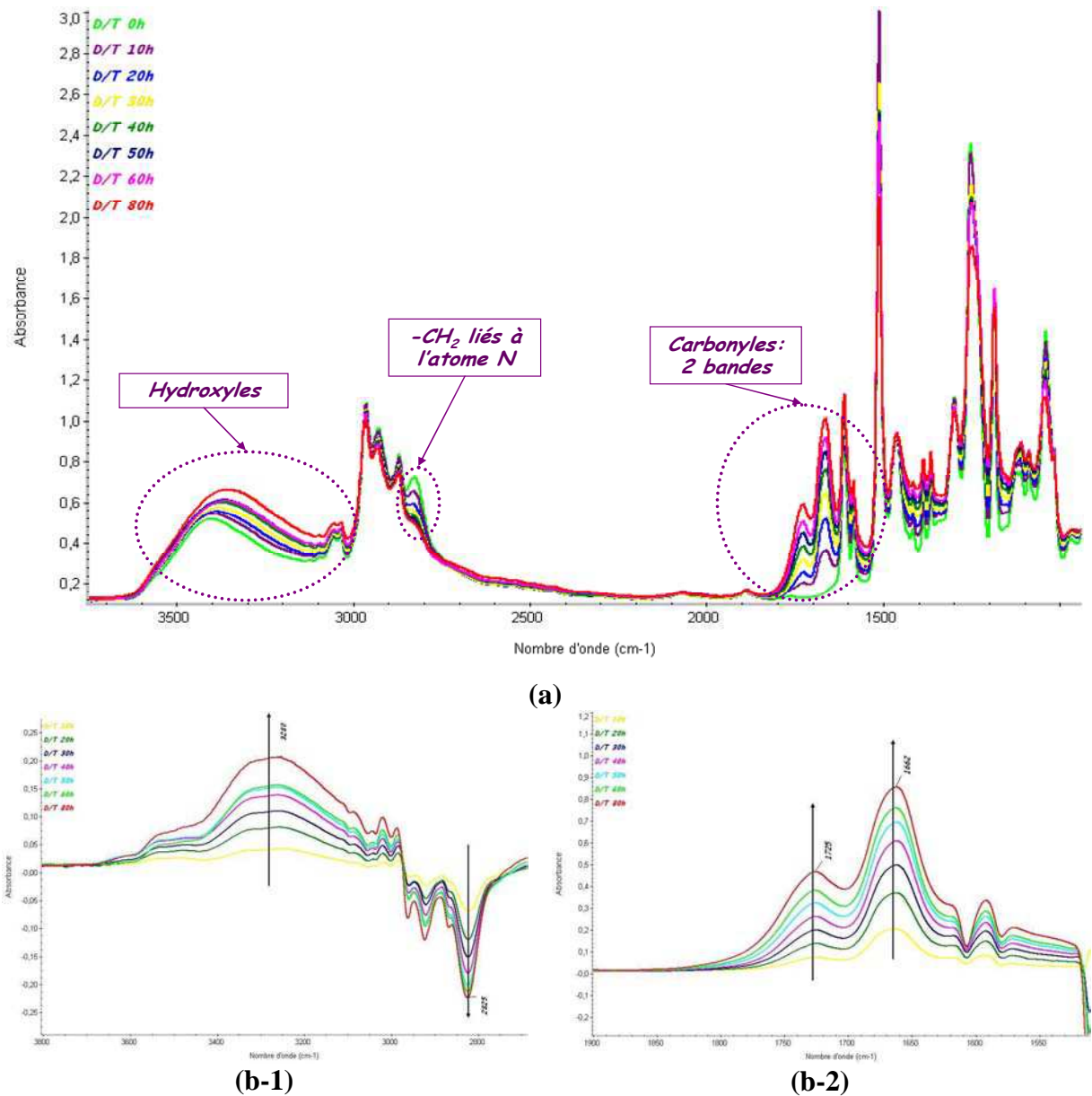
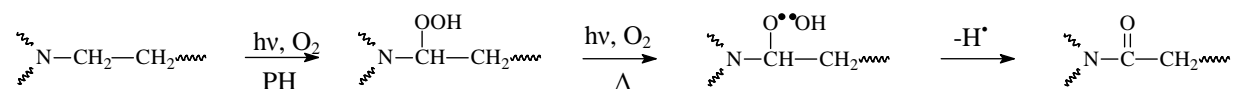


Figure V-1: Spectres IR d'un film libre de DGEBA/TETA (40 μm) au cours de l'irradiation à sec en Sepap 12/24 : (a) les spectres directs, (b) les spectres de différence par rapport au spectre initial (t_0) : dans le domaine des hydroxyles (b-1) et des carbonyles (b-2)

Dans la région des hydroxyles (≈ 3800 à 3100 cm^{-1}) (figure V-1-b-1), on observe essentiellement l'évolution d'une large bande I.R. avec un maximum à 3280 cm^{-1} . Cette bande peut être attribuée aux groupes hydroperoxydes liés par des liaisons H. Ces produits intermédiaires sont impliqués dans le mécanisme de formation de plusieurs groupes oxydés.

Dans le domaine des carbonyles (≈ 1900 à 1500 cm^{-1}) (figure V-1-b-2), à partir des spectres de différence, on note l'apparition et l'évolution de deux bandes d'absorption dont les maximums sont respectivement à 1726 cm^{-1} et 1662 cm^{-1} .

A partir des données de la littérature [Mai05a] [Bel83a] [Bel83b], la bande I.R. à 1662 cm^{-1} peut être attribuée sans ambiguïté à la formation de fonctions amides. Ces groupes amides résultent de l'oxydation du carbone secondaire situé en α de l'atome d'azote, qui se traduit par une diminution importante de la bande I.R. à 2825 cm^{-1} (figure V-1-b-1) selon le mécanisme suivant :



La figure V-2 présente l'évolution des spectres de différences dans le domaine spectral $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ enregistrés par I.R. en transmission sur un film libre de DGEBA/TETA ($40\text{ }\mu\text{m}$).

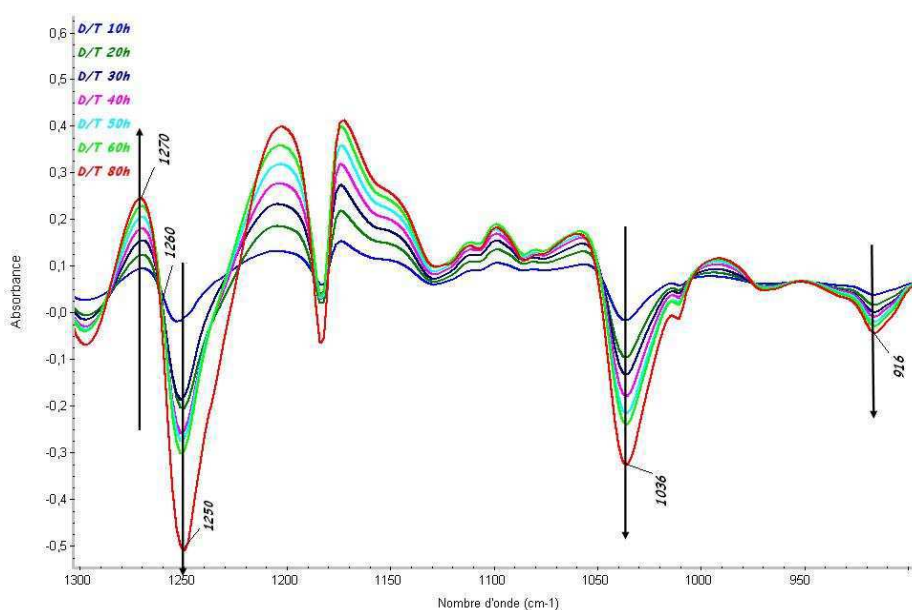
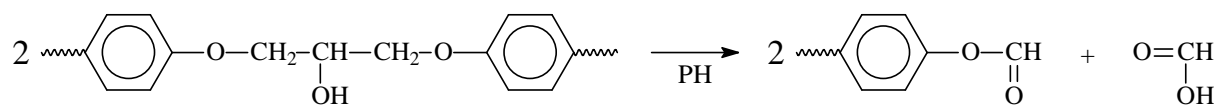


Figure V-2: Spectres de différence I.R. par rapport au spectre initial (t_0) dans le domaine spectral $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ d'un film libre de DGEBA/TETA ($40\text{ }\mu\text{m}$) au cours d'irradiation en Sepap 12/24

Sur la figure V-2, on note la diminution de la bande d'absorption à 916 cm^{-1} , attribuée aux groupements époxy qui n'ont pas réagi lors de la mise en œuvre. Il s'agit donc d'une post-réticulation du système sous l'effet de la chaleur lors de l'irradiation en enceinte à 60°C .

On observe également la diminution de la bande à 1036 cm^{-1} correspondant aux éthers aromatiques, ce qui implique la formation de phényl-formiates (dont l'absorbance est vers

1739 cm^{-1}). Ainsi, l'oxydation de deux fonctions éthers de l'unité DGEBA, conduit à la formation simultanée de deux phényl-formiates et d'une molécule d'acide formique selon:



La présence d'un point isobestique à 1260 cm^{-1} , dans la région spectrale caractéristique des substituants liés aux noyaux aromatiques [Lin91] [Avr70], indique que la diminution observée de la bande à 1250 cm^{-1} peut être corrélée à l'augmentation de la bande à 1270 cm^{-1} . D'après le schéma de formation des phényl-formiates, la nature des groupes fonctionnels liés aux noyaux aromatiques est significativement modifiée durant la photooxydation et peut expliquer le décalage des bandes d'absorption (de 1250 cm^{-1} à 1270 cm^{-1}).

De plus, on note que la bande d'absorption à 1183 cm^{-1} correspondant aux groupes CH_3 de l'isopropylidène n'est pas modifiée, ce qui traduit la stabilité du groupement $-\text{CH}_3$ vis-à-vis de la photooxydation.

La cinétique de photooxydation de la DGEBA/TETA, déterminée à partir de l'évolution des bandes I.R. à 1726 cm^{-1} et 1662 cm^{-1} est donnée sur la figure V-3.

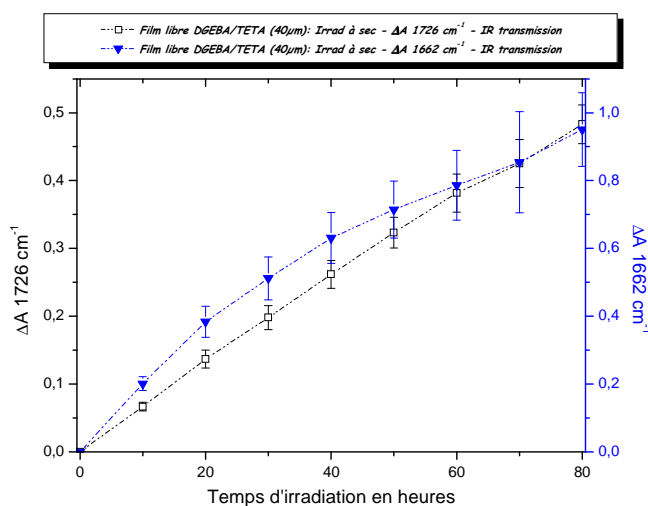


Figure V-3: Cinétique de photooxydation d'un film libre de DGEBA/TETA (40 μm) (variation d'absence IR à 1726 cm^{-1} et 1662 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation)

L'évolution des deux bandes à 1726 cm^{-1} et 1662 cm^{-1} montre des cinétiques de formation très similaires.

II.1.1.2. Analyse des dépôts sur plaques métalliques

La figure V-4 donne les spectres I.R. en ATR-diamant enregistrés sur un dépôt de DGEBA/TETA sur plaque métallique au cours de son photovieillissement en Sepap 12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C).

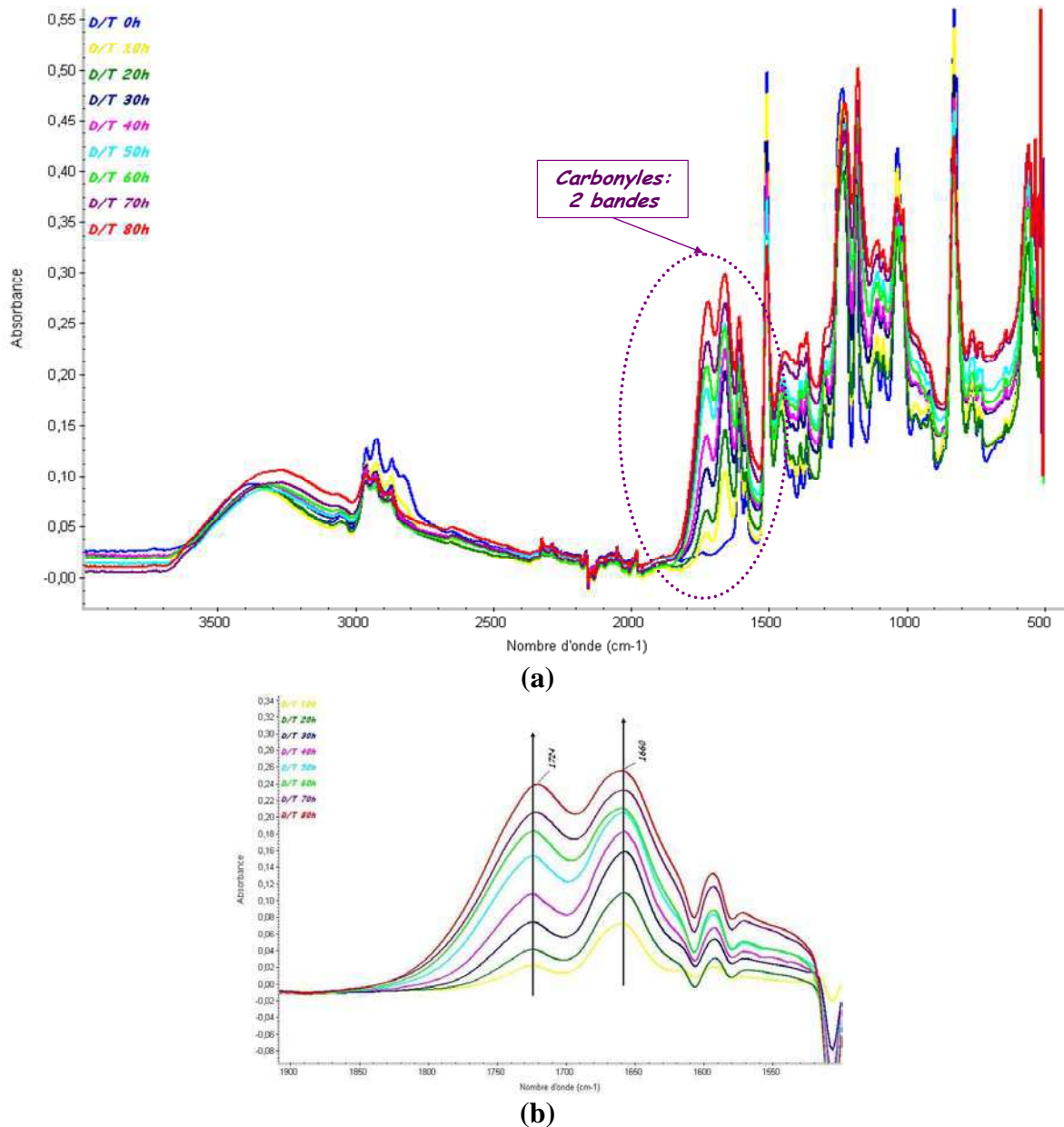


Figure V-4: Spectres IR-ATR pour un dépôt de DGEBA/TETA sur plaque métallique au cours d'irradiation en Sepap 12/24: (a) les spectres directs et (b) les spectres de différence par rapport au spectre initial (t_0) dans le domaine des carbonyles

L'ATR est une technique bien adaptée à l'analyse directe des échantillons massiques ; l'utilisation d'un cristal diamant augmente la profondeur d'analyse et donc la sensibilité de la détection des photoproduits. Les résultats obtenus sont très similaires à ceux obtenus par

I.R.-transmission, et on observe l'évolution des deux bandes d'absorption à 1726 cm^{-1} 1662 cm^{-1} dans le domaine des carbonyles ainsi qu'une bande large dans le domaine des hydroxyles avec un maximum vers 3200 cm^{-1} .

Contrairement à la PKHJ[®], où les analyses IR par transmission et ATR montraient un décalage d'environ 10 cm^{-1} au niveau des bandes d'absorption (1735 cm^{-1} et 1726 cm^{-1}), on n'observe pas de différence dans le cas des échantillons DGEBA/TETA.

La figure V-5 compare les cinétiques de photooxydation déterminées par IR- transmission et par ATR, pour les bandes à 1726 cm^{-1} et 1662 cm^{-1} sur des échantillons de DGEBA/TETA (films libres de $40\text{ }\mu\text{m}$ et dépôts sur plaques métalliques).

Rappelons que pour les échantillons à base d'époxy, la profondeur de pénétration d_p analysée par ATR diamant varie entre $0,45\text{ }\mu\text{m}$ à 3600 cm^{-1} et $2,91\text{ }\mu\text{m}$ à 700 cm^{-1} . Dans la pratique, il est généralement admis que la profondeur effective soit d'environ $3 d_p$ [Mar83], ce qui signifie que la profondeur effectivement analysée par ATR est comprise entre $1,3$ et $8,7\text{ }\mu\text{m}$. Dans le domaine des carbonyles, elle est de l'ordre de $6\text{ }\mu\text{m}$. Ceci implique que, si la distribution des photoproduits au sein du matériau irradié était parfaitement homogène, le rapport des intensités des bandes IR obtenues en transmission et par ATR devrait correspondre à $\frac{40}{6}$, donc un rapport de l'ordre de 6.

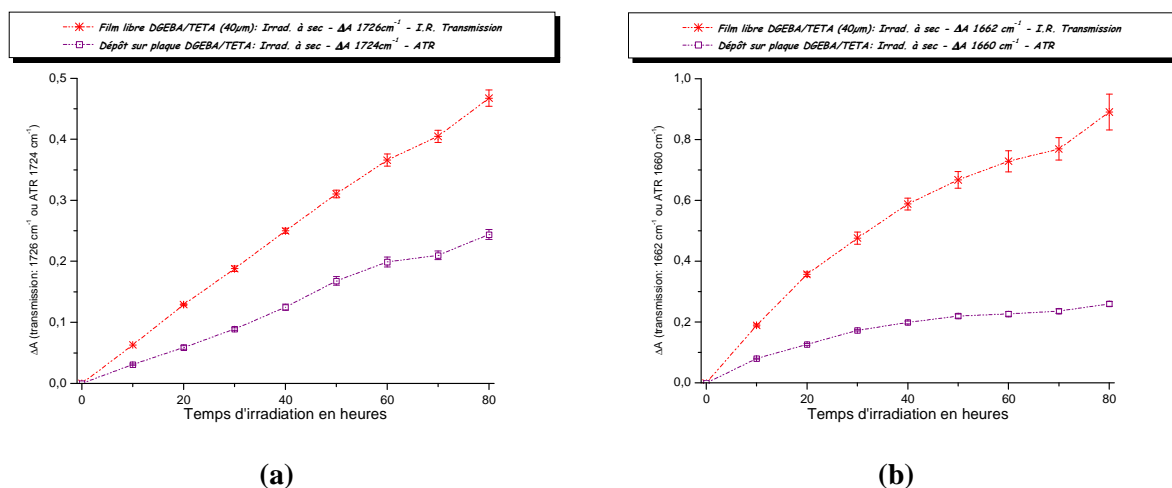


Figure V-5: Comparaison des cinétiques de photooxydation de la DGEBA/TETA obtenues par spectroscopie IR-transmission et par ATR diamant à partir des variations d'absorbance des bandes vers (a) 1726 cm^{-1} et (b) 1662 cm^{-1}

Sur la figure V-5-b représentant les cinétiques de photooxydations correspondant aux amides formés déterminées à partir de la bande à 1662 cm^{-1} , on peut voir que la courbe obtenue par ATR tend vers un palier à partir de 50 heures d'irradiation. Par contre, l'absorbance mesurée

par transmission continue d'augmenter. De plus, pour les premiers temps d'irradiation, à 10 heures par exemple, le rapport relatif des bandes transmission/ATR est d'environ 2,4 alors qu'il atteint une valeur d'environ 3,5 après 80 heures d'irradiation. Ces résultats montrent que la distribution des amides, formés lors de l'irradiation, serait hétérogène. De plus, la présence d'un palier à 50 heures d'irradiation pour les amides, laisse penser à une consommation de la totalité des fonctions susceptibles de former des amides (c'est à dire les CH_2 situés en α de l'atome d'azote) présentes dans les 6 μm à partir de la surface irradiée. L'oxydation des fonctions au cœur du matériau, est alors limitée par la diffusion de l'oxygène, mais se poursuit et est observée par analyse en transmission, ce qui permet de détecter les produits d'oxydation dans toute l'épaisseur de l'échantillon.

Sur la figure V-5-a représentant les cinétiques de photooxydation (déterminées à partir de la bande à 1726 cm^{-1} qui correspondrait aux phényl-formiates et aux molécules d'acides carboxyliques), le rapport des bandes transmission et ATR reste pratiquement constant tout au long de l'irradiation (~ 2), mais reste inférieur à la valeur correspondant à une photooxydation homogène ($\pm 40/6$), ce qui traduit encore une distribution hétérogène des photoproduits formés.

II.1.1.3. Distribution des produits d'oxydation par microspectrométrie IR

La distribution des photoproduits d'oxydation peut être déterminée par une analyse par microspectrométrie IR de coupes microtomées transversalement. La figure V-6 regroupe quelques spectres enregistrés par microspectrométrie IR à différentes distances de la surface irradiée d'un film libre de DGEBA/TETA d'environ $310\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, irradié pendant 80 heures à sec en Sepap 12/24, puis microtomé pour obtenir une épaisseur de $50\ \mu\text{m}$.

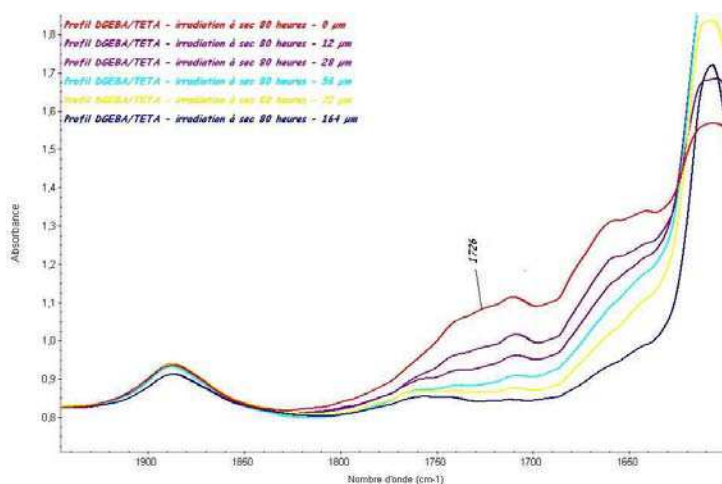


Figure V-6: Spectres IR enregistrés par micro-spectrophotométrie infrarouge sur un film libre

(~310 μm) irradié en Sepap 12/24 pendant 80h

Les spectres IR à différentes profondeurs du film irradié montrent que la bande d'absorption dans le domaine des carbonyles est centrée vers 1726 cm^{-1} confirmant bien la formation de phényl-formiates par oxydation du carbone situé en α de la fonction éther aromatique.

La figure V-7 représente le profil d'oxydation obtenu par microspectrométrie infrarouge sur un film libre de DGEBA/TETA d'environ $310\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, irradié pendant 80 heures en Sepap 12/24 puis microtomé à $50\text{ }\mu\text{m}$.

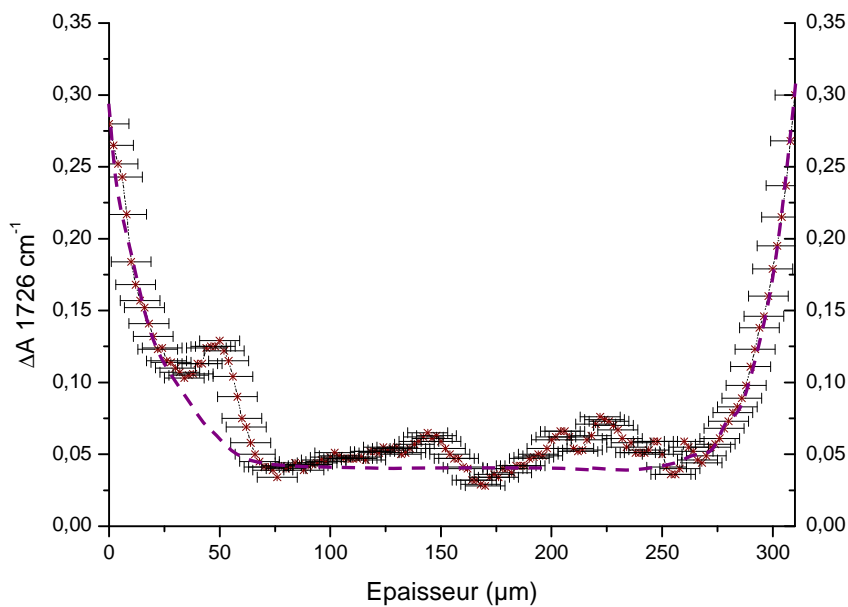


Figure V-7: Profil d'oxydation en épaisseur par micro-spectrophotométrie infrarouge – DGEBA/TETA (80h d'irradiation à sec) à partir de la bande à 1726 cm^{-1}

Un profil d'oxydation marqué est observé pour le système bidimensionnel DGEBA/TETA, ce qui confirme que la photooxydation au sein du matériau est hétérogène et est limitée par la diffusion de l'oxygène et la pénétration de lumière. L'épaisseur limite d'oxydation est visiblement de $60\text{-}70\text{ }\mu\text{m}$ de chaque côté du film irradié. Dans le cas de films libres de $40\text{ }\mu\text{m}$, avec irradiation sur les deux faces, on peut donc considérer qu'il n'y a pas de profil.

On peut noter que les profils d'oxydation tracés à partir de différentes bandes d'absorption, ont des allures similaires. La distribution des produits d'oxydation est donc indépendante de la nature du photoproduit d'oxydation formé. Elle dépend de la diffusion de l'oxygène au sein du matériau, qui est influencée par la morphologie, et de l'absorption de la lumière.

II.1.1.4. Traitements de dérivation chimique

On rappelle que les réactions de dérivation consistent en des traitements chimiques des échantillons par des réactifs susceptibles de modifier la nature de certains produits d'oxydation en modifiant leur fonctionnalité. Elles permettent ainsi de mieux identifier les produits absorbants en IR en comparant les spectres IR des films avant et après traitement.

Comme pour la PKHJ[®], deux types de traitements chimiques ont été réalisés pour les échantillons de DGEBA/TETA: traitement par l'ammoniac gaz NH₃ et traitement par le tétrafluorure de soufre SF₄.

II.1.1.4.1. Traitement NH₃

Les résultats du traitement NH₃ pendant 90 minutes effectué sur un film libre photooxydé en Sepap 12/24 pendant 100h sont donnés dans la figure V-8.

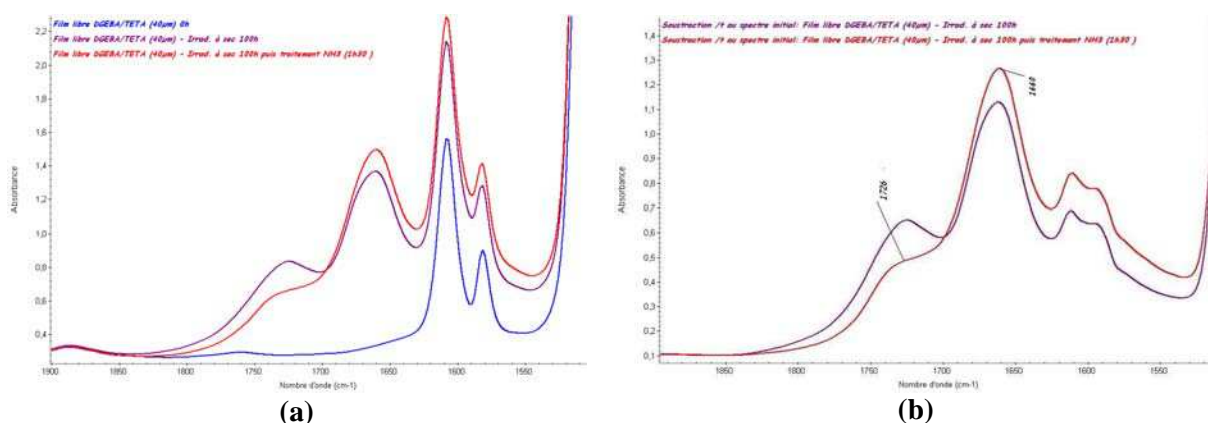


Figure V-8: Traitement NH₃ de 90 minutes d'un film libre de DGEBA/TETA photooxydé 100 heures, (a) les spectres directs et (b) les spectres de différence par rapport au spectre initial

Le traitement par NH₃ du film de DGEBA/TETA photooxydé conduit à la diminution de la bande IR à 1726 cm⁻¹ et à l'augmentation concomitante de la bande à 1660 cm⁻¹ déjà présente et correspondant à des amides.

Comme précisé au paragraphe II.1.1.1., les spectres I.R. enregistrés sur les échantillons irradiés montrent une diminution importante de la bande à 1036 cm⁻¹ (due à l'oxydation des groupes CH₂ situés en α des éthers aromatiques), ce qui confirme bien la formation de phényl-formiates au cours de la photooxydation. Les phényl-formiates, en présence du NH₃, réagissent pour former du formamide.

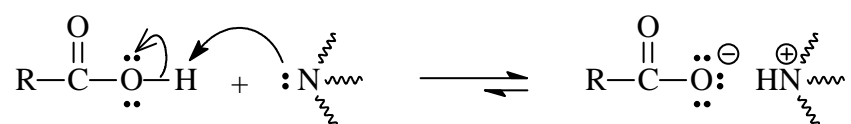
On note également qu'après traitement, on n'observe pas de bande IR entre 1545-1570 cm^{-1} qui correspondrait à des ions carboxylates $\text{RCOO}^-\text{NH}_4^+$, ce qui traduit l'absence d'acides carboxyliques en quantité notable.

II.1.1.4.2. Traitement SF_4

Le traitement par SF_4 des échantillons DGEBA/TETA sur un échantillon vierge non irradié montre une forte interaction entre SF_4 et les groupes hydroxyles de départ, ce qui conduit alors au développement de bandes parasites empêchant l'exploitation des spectres pour des échantillons vieillis.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux obtenus précédemment au LPMM [Mai05a] sur le système DGEBA/Jeffamine[®] (polyéther aliphatique diamine), qui montraient que la présence d'acides carboxyliques n'était pas observée. La formation d'acides carboxyliques de faible masse molaire simultanément aux formiates aromatiques n'a pas été exclue, ces molécules diffuseraient hors de la matrice polymère.

Une autre possibilité peut être évoquée pour expliquer l'absence d'acides carboxyliques : il pourrait s'agir de la consommation de ces fonctions au fur et à mesure de leur formation par réaction avec d'autres fonctions présentes dans le système ou formées au cours de l'irradiation. En effet, les amines présentes dans le système réticulé DGEBA/TETA peuvent réagir avec les molécules d'acides carboxyliques formées au cours de l'irradiation en se comportant comme des bases pour donner un sel de carboxylate d'ammonium :



La formation du sel est favorisée mais réversible. Le sel de carboxylate d'ammonium ainsi formé, contribuerait à l'augmentation de l'absorbance de la bande IR à 1662 cm^{-1} .

II.1.2. Analyse par UV-Visible

La figure V-9 représente l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible d'un film libre de DGEBA/TETA (40 μm) au cours de son irradiation en Sepap 12/24.

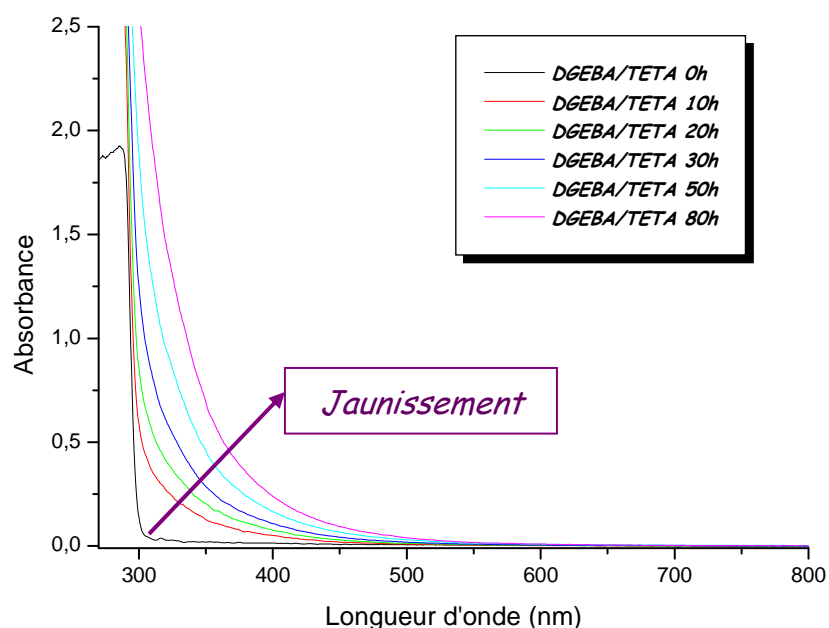


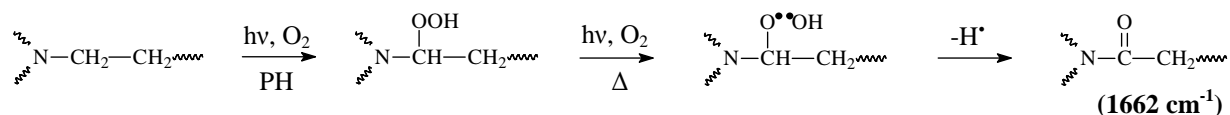
Figure V-9: Spectres UV/Visible d'un film libre de DGEBA/TETA (40 µm) au cours de la photooxydation en Sepap 12/24

Comme pour la PKHJ[®], le film de la DGEBA/TETA n'absorbe pas à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm avant irradiation. Au cours de l'irradiation, du fait de la formation et de l'accumulation de photoproduits chromophores absorbant dans le visible, on observe une augmentation progressive de l'absorbance à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Ceci se traduit visuellement par un jaunissement des échantillons irradiés.

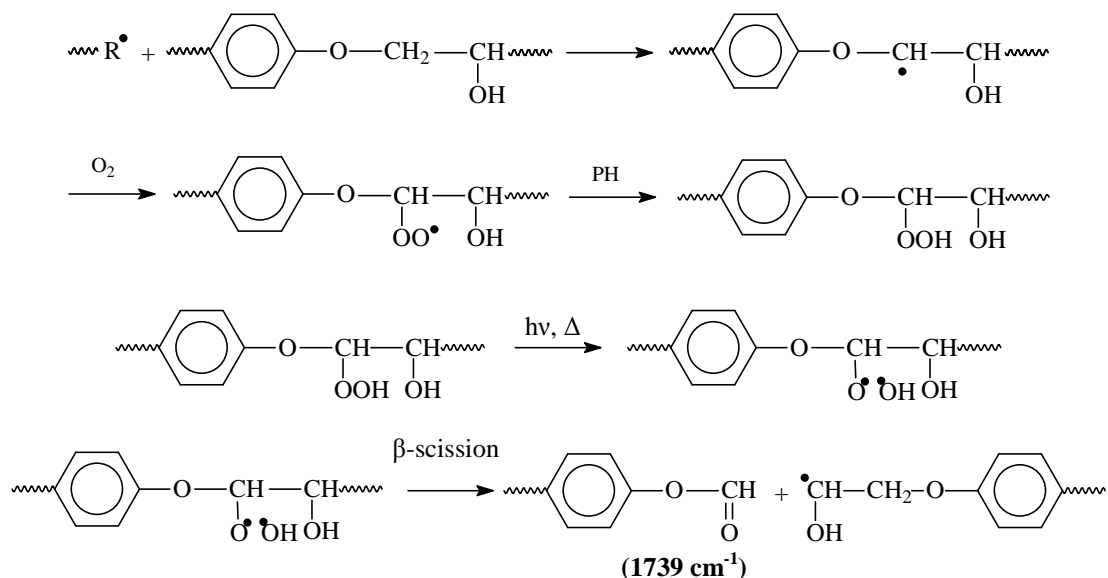
II.1.3. Conclusion : mécanisme réactionnel

A partir des résultats expérimentaux obtenus, et des données bibliographiques sur des systèmes similaires [Riv97a] [Riv97b] [Mai05a], certains photoproduits formés ont pu être identifiés au cours de l'irradiation des échantillons DGEBA/TETA.

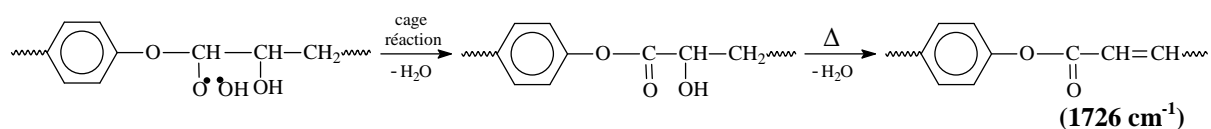
Par spectroscopie IR, on a observé l'apparition de deux bandes d'absorption respectivement à 1726 cm^{-1} et à 1662 cm^{-1} . La bande IR à 1662 cm^{-1} a été attribuée à la formation de fonctions amides. Ces groupes amides résultent de l'oxydation du carbone secondaire situé en α de l'atome d'azote, qui se traduit par une diminution importante de la bande I.R. à 2825 cm^{-1} selon:



Par analogie avec la résine PKHJ[®], et suite aux résultats du traitement par NH₃ de la résine DGEBA/TETA irradiée, la bande à 1739 cm⁻¹ correspond à des phényl-formiates formés par oxydation des groupes CH₂ situés en α des éthers aromatiques, ce qui se traduit par une diminution concomitante de la bande à 1036 cm⁻¹ selon:



Parallèlement à cette voie principale, Rivaton et al. [Riv97a] ont proposé la formation d'esters absorbant à 1726 cm⁻¹ par une réaction en cage selon:



II.1.4. Thermoxydation

Afin de voir un éventuel effet de la température sur le vieillissement du système réticulé, les échantillons ont été placés en milieu oxygéné (air) à une température identique à celle utilisée pour le photovieillissement artificiel accéléré, c'est-à-dire 60°C. Le suivi analytique est réalisé par spectroscopie I.R. et par UV/Visible. Les résultats obtenus sur films libres (~40µm) sont donnés dans la figure V-10.

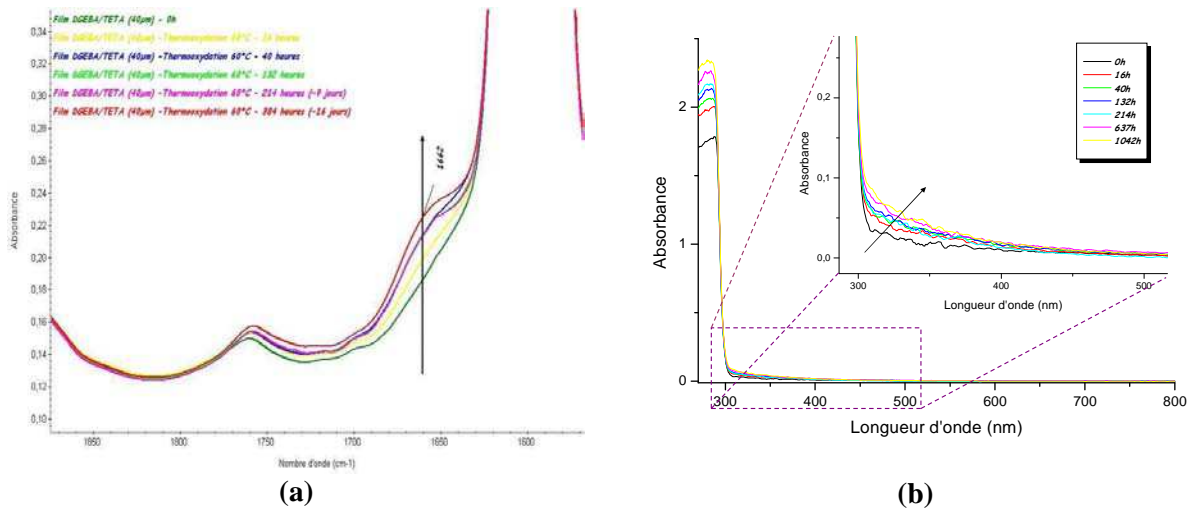


Figure V-10: Thermooxydation à 60°C d'un film libre de DGEBA/TETA, (a) spectres IR (b) spectres UV-Visible

D'après la figure V-10, les analyses I.R. et UV-Visible mettent en évidence la formation d'amides (à 1662 cm^{-1} en IR) au cours de la thermooxydation. Par rapport à la photooxydation, la quantité de photoproduits formés est toutefois beaucoup plus faible pour des durées correspondantes.

II.2. Effet de l'eau sur le vieillissement photochimique de la DGEBA/TETA

Après l'analyse de l'évolution moléculaire du système réticulé DGEBA/TETA au cours d'irradiations à sec, c'est le rôle du deuxième paramètre environnemental, à savoir l'eau, qui est étudié. Comme pour la PKHJ[®], le vieillissement des échantillons en présence d'eau est réalisé selon deux voies différentes: par des cycles alternés d'irradiation / immersion, ou par irradiation simultanée des échantillons immergés dans l'eau.

II.2.1. Vieillissement photochimique incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau

Le protocole expérimental mis en place permet de s'intéresser à l'action alternée de la lumière et de l'eau sur le comportement des matériaux. Les échantillons sont soumis à une succession de cycles de vieillissement. On rappelle que chaque cycle se compose de deux périodes:

- La première période, dite "sèche" ou "dry", se déroule en enceinte Sepap 12/24 ($\lambda > 300\text{ nm}$, 60°C et $\text{HR} < 2\%$).

- La deuxième période, dite "humide" ou "wet", se déroule dans un bain d'immersion d'eau déionisée ou d'eau salée (3,5 g/L de NaCl), à 27°C et sous faible agitation.

Les échantillons sont analysés avant et après chaque période afin de suivre leur évolution au cours de chaque étape du vieillissement.

II.2.1.1. Analyse de DGEBA/TETA au cours du vieillissement

Les échantillons sous forme de films libres sont analysés par spectroscopies I.R. en transmission et UV-Visible. Les dépôts sur plaques sont analysés par I.R. en mode ATR-diamant.

II.2.1.1.1. Analyse par spectroscopie IR

II.2.1.1.1.a. Spectroscopie IR en mode transmission

La figure V-11 montre les spectres IR d'un film de DGEBA/TETA obtenus lors du vieillissement incluant des cycles alternés d'irradiation à sec / immersion (eau ou eau salée). Différents temps de vieillissement sont représentés: 0 heure (état initial "vierge"), 100 heures "dry" avant immersion et 100 heures "wet" après immersion.

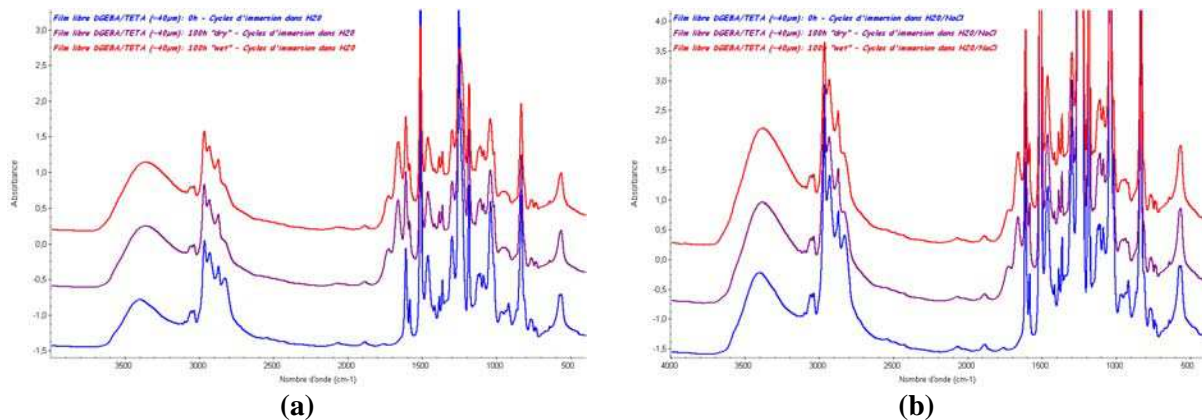


Figure V-11: Spectres IR d'un film libre de DGEBA/TETA (40 µm) en incluant des cycles alternés d'immersion (a) dans l'eau et (b) dans l'eau salée

Les spectres IR avant et après immersion sont similaires (pas d'apparition de nouvelles bandes), on note seulement une légère variation des intensités des bandes à 1726 et 1662 cm^{-1} .

La figure V-12 représente l'évolution de la cinétique de photooxydation, obtenue à partir des bandes d'absorption à 1726 et 1662 cm^{-1} , attribuées respectivement aux phényl-formiates et

esters et aux amides formés au cours du vieillissement en incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau déionisée ou dans l'eau salée de films libres de DGEBA/TETA (40 μ m).

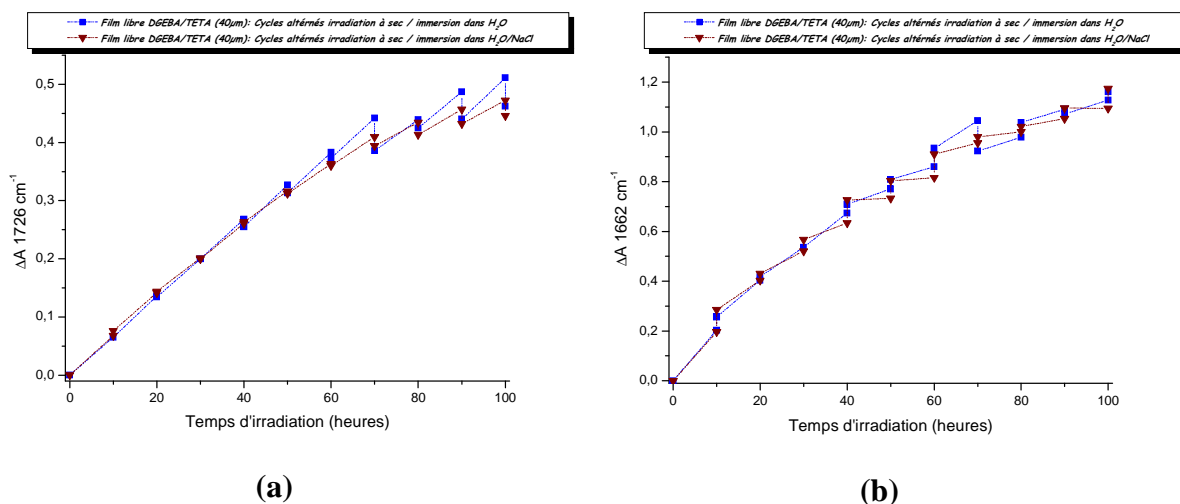


Figure V-12: Cinétiques du photovieillissement incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau et dans l'eau salée -films libres de DGEBA/TETA (40 μ m): (a) bande à 1726 cm^{-1} et (b) 1662 cm^{-1}

Pour faciliter la lecture de ces courbes, on a représenté les absorbances uniquement en fonction du temps d'irradiation, c'est-à-dire le temps correspondant à la première période du cycle de vieillissement. Ainsi, pour une même abscisse, nous avons deux points : le premier correspond à la différence d'absorbance ΔA après irradiation et le deuxième point correspond à la ΔA après immersion.

Pour la bande à 1726 cm^{-1} , la figure V-12 montre qu'à partir de 50 heures d'irradiation environ (période d'induction), on observe une diminution de l'intensité de cette bande après immersion. L'immersion entraîne donc la disparition des photoproduits formés lors de l'irradiation à sec. Cette diminution devient de plus en plus importante au cours de l'irradiation. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment sur la PKHJ[®], où on observait une diminution de la bande à 1735 cm^{-1} correspondant aux phényl-formiates. Cette diminution a été attribuée à l'hydrolyse suivie d'extraction de ces fonctions, ce qui pourrait être le cas également pour la résine DGEBA/TETA (eau ou eau salée).

D'autre part, en tenant compte de la nature du milieu, l'hydrolyse des esters serait négligeable.

Pour la bande à 1662 cm^{-1} correspondant aux amides, la figure V-12 montre une évolution après immersion avec une tendance à augmenter après immersion dans l'eau ou dans l'eau

salée dès les premières heures du vieillissement. Il n'y a donc pas d'hydrolyse des fonctions amides formés par l'eau. En effet, d'après la littérature [Pet04], l'hydrolyse des amides est une réaction nécessitant un apport énergétique important (chauffage) en milieu fortement acide ou basique.

La légère augmentation observée vers 1662 cm^{-1} après immersion dans l'eau, pourrait être due à des molécules d'eau toujours présentes malgré le séchage après immersion, qui seraient liées aux chaînes macroléculaires par des liaisons hydrogène.

Une comparaison entre les cinétiques de photooxydation dans le cas du photovieillessement à sec (Sepap 12/24) et du vieillissement incluant des périodes d'immersion dans l'eau déionisée est donnée dans la figure V-13.

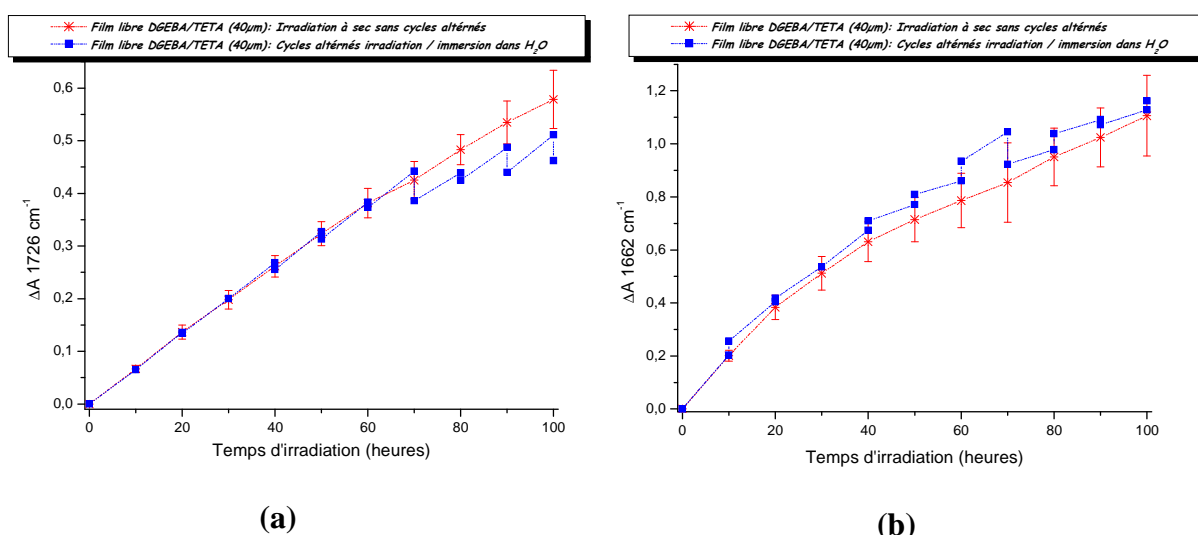


Figure V-13: Cinétiques de photovieillessement de films libres de DGEBA/TETA ($40\mu\text{m}$) au cours d'irradiation à sec, et dans le cas du vieillissement incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau déionisée (a) bande à 1726 cm^{-1} et (b) 1662 cm^{-1}

Après une période d'induction d'environ 50-60 heures, l'évolution de l'absorbance à 1726 cm^{-1} du film photooxydé à sec (Fig. V-13-b) est relativement plus importante que celle mesurée pour le cas du vieillissement incluant des cycles d'immersion. La comparaison des pentes des segments de droite entre deux temps d'irradiation successifs pour chacune de ces deux courbes, ne permet pas de conclure quant à l'effet de l'eau sur la vitesse de photooxydation.

Les évolutions des courbes de ΔA à 1662 cm^{-1} (Fig. V.13.b) correspondant aux deux modes de vieillissement restent très voisines. On peut noter des absorbances légèrement supérieures pour la courbe représentant le vieillissement incluant des cycles d'immersion, due à la

présence de molécules d'eau adsorbées au polymère, persistantes au séchage. Par la suite, seule l'évolution de la bande vers 1726 cm^{-1} , correspondant aux phényl-formiates et aux esters, sera représentée pour suivre les modifications du système DGEBA/TETA au cours du vieillissement.

II.2.1.1.1.b. Analyse par spectroscopie IR par ATR-diamant

Afin de réaliser une analyse de surface, l'évolution chimique des dépôts de DGEBA/TETA sur plaques métalliques est suivie par ATR diamant pour le vieillissement incluant des cycles d'immersion. L'évolution de l'absorbance, déterminée à partir de la bande à 1724 cm^{-1} , est tracée dans la figure V-14.

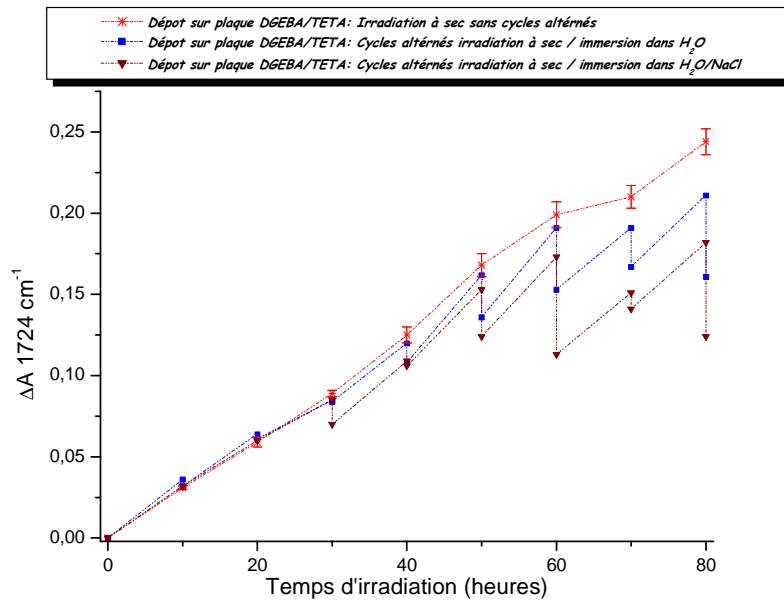


Figure V-14: Cinétiques de photovieillissement de dépôts sur plaques de DGEBA/TETA au cours d'irradiation à sec, et dans le cas du vieillissement incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau déionisée et dans l'eau salée (bande à 1724 cm^{-1})

On observe, le même phénomène que précédemment pour les films libres, qui se traduit par une diminution de la bande d'absorption à 1724 cm^{-1} à partir de 40-50 heures d'irradiation. Ce phénomène traduit une dégradation des photoproduits formés lors de l'irradiation à sec par les molécules d'eau : hydrolyse / extraction.

II.2.1.2. Influence de la nature du milieu d'immersion sur les films de DGEBA/TETA vieillis

Afin de mieux comprendre les phénomènes observés lors de vieillissement alternant irradiation et immersion, et comme pour la PKHJ[®], des films de DGEBA/TETA (40 μm) ont été irradiés pendant 100 heures dans l'enceinte SEPAP 12/24 puis immergés dans différents milieux : eau déionisée, méthanol et cyclohexane (figure V-15).

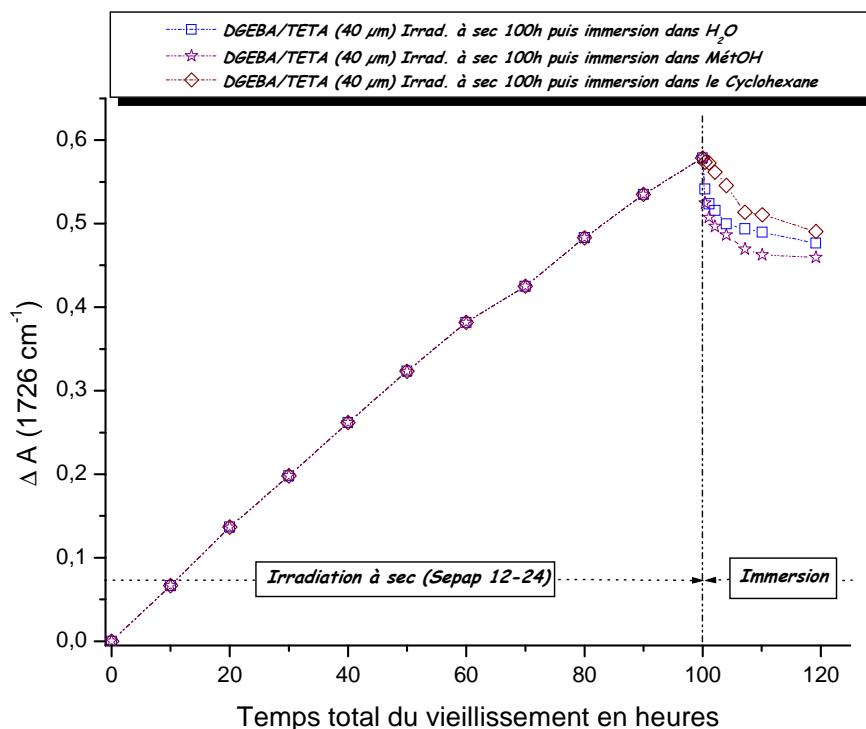


Figure V-15: Variation d'absorbance à 1726 cm^{-1} de spectres IR de films de DGEBA/TETA ($40 \mu\text{m}$) irradiés 100 heures en Sepap 12-24, puis immergés dans différents solvants (eau déionisée, eau salée, méthanol et cyclohexane)

L'évolution de la bande I.R. à 1726 cm^{-1} (Fig. V-16) montre que la diminution la plus importante est observée après immersion dans le méthanol, suivie de celle dans l'eau. Dans le cyclohexane, contrairement à la PKHJ[®] où aucune modification notable n'a été observée, l'absorbance à 1726 cm^{-1} des films irradiés de DGEBA/TETA diminue après immersion. Cette diminution, peut traduire une extraction d'espèces non polaires (hydrophobes) présentes dans le système irradié et contribuant à l'absorption de la bande à 1726 cm^{-1} . Par contre, la diminution de la bande IR à 1726 cm^{-1} observée après immersion des films irradiés dans les solvants polaires (eau et méthanol) implique la disparition d'une partie des fonctions formées, par une réaction d'hydrolyse suivie d'extraction ou de lavage.

II.2.1.3. Immersion d'un film de DGEBA/TETA non irradié

La figure V-16 représente les spectres IR en transmission, avant et après immersion dans l'eau, d'un film libre de DGEBA/TETA "vierge" non irradié.

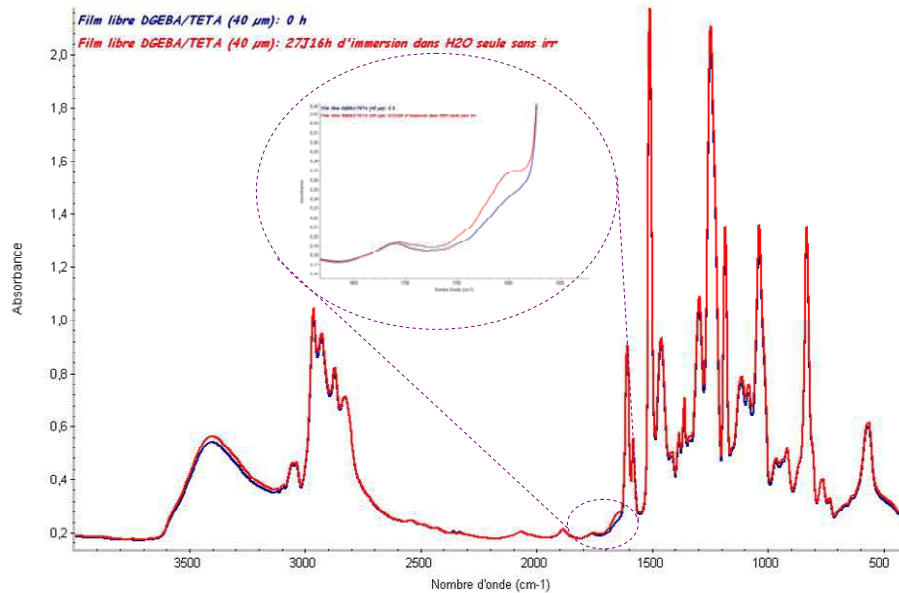


Figure V-16: Spectres IR d'un film libre de PKHJ (36 µm), non irradié, avant et après immersion dans l'eau pendant 27 jours

La figure V-16 montre qu'après 27 jours d'immersion, on a une légère augmentation vers 1650-1670 cm^{-1} , due à la présence de molécules d'eau persistantes malgré le séchage (essuyage, séchage sous courant d'air 15 min + 10 minutes étuvage à 60°C) ; aucune autre modification moléculaire n'a été détectée sur les spectres IR. L'eau ne réagit pas avec le polymère avant irradiation mais peut par contre s'adsorber. La variation observée après immersion des films irradiés provient donc uniquement de la réaction des molécules d'eau avec les photoproduits formés lors de la photooxydation et non avec le polymère avant irradiation.

II.2.1.4. Suivi du pH de la solution d'immersion

La figure V-17 représente l'évolution du pH de la solution d'immersion (initialement pH égal à ~6,2 (eau déionisée)), après immersion d'un film libre de DGEBA/TETA préalablement irradié à sec 80 heures.

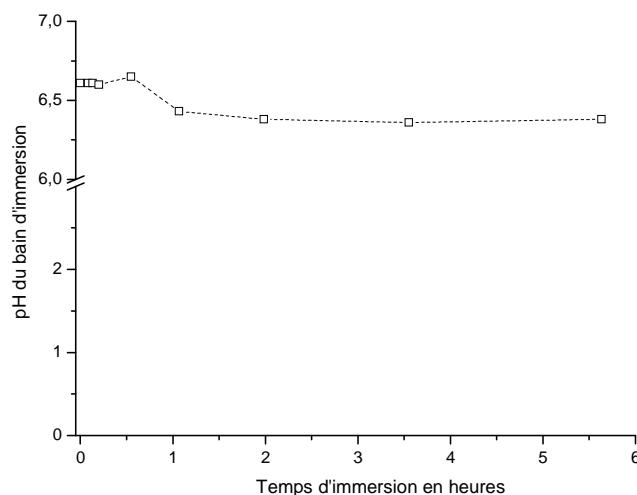


Figure V-17: Evolution du pH du bain d'immersion après introduction d'un film (235,0 mg) irradié 80h de DGEBA/TETA

L'immersion du film de DGEBA/TETA irradié pendant 80h ne provoque qu'une faible diminution du pH du bain d'immersion. Ce résultat ne permet pas de conclure à l'extraction de substances acides du polymère photooxydé à sec.

De plus, et contrairement aux résultats observés avec la PKHJ[®] (cf. §. II.2.1.3., Ch. IV), le système réticulé DGEBA/TETA irradié ne libère pas d'acides carboxyliques lorsqu'il est immergé. Ainsi, malgré la similarité de la structure chimique, on observe une différence importante du comportement et des mécanismes réactionnels entre la PKHJ[®] et le système réticulé DGEBA/TETA lors du vieillissement et au contact de l'eau.

II.2.2. Vieillessement photochimique dans l'eau

Après l'étude de l'effet d'irradiations "à sec" et de cycles alternés d'irradiations / immersions dans l'eau sur le comportement photochimique du système DGEBA/TETA, l'effet de l'eau est étudié lors d'irradiation directe des échantillons immergés dans l'eau. Le dispositif de vieillissement utilisé est l'enceinte Sepap 14/24H, décrite au paragraphe II.2 du chapitre II. Les échantillons, sous forme de films libres, sont placés dans la solution aqueuse dans un réacteur en pyrex refroidi par circulation d'eau à 27°C.

La comparaison des cinétiques de dégradation de films libres DGEBA/TETA (40µm), irradiés à sec (en Sepap 14/24H sans eau) ou dans l'eau en Sepap 14/24H, est donnée en figure V-18 (à partir d'analyse IR en transmission).

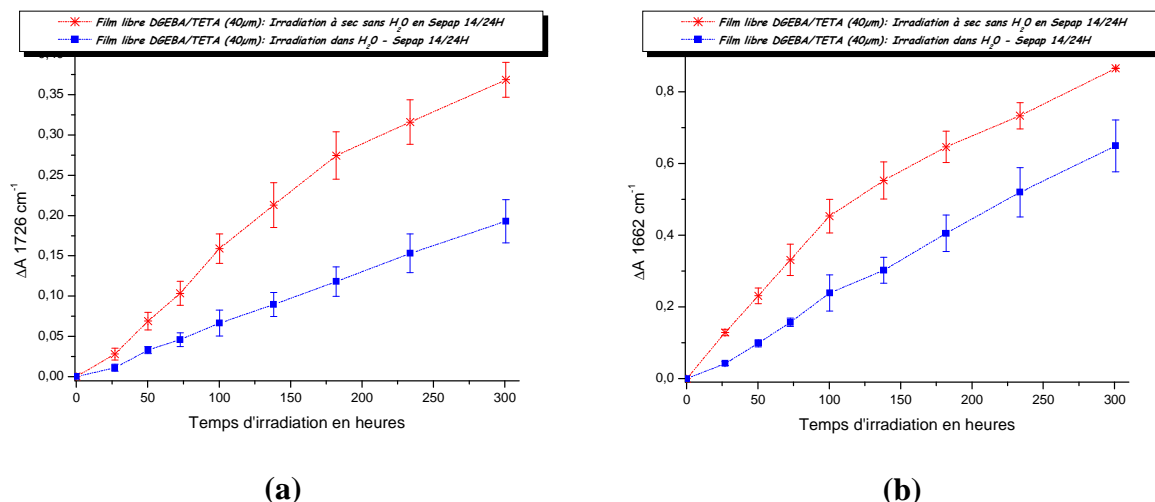


Figure V-18: Cinétique du photovieillissement en incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau et dans l'eau salée pour des films libres de DGEBA/TETA (40 µm)

Les vitesses de photooxydation (Fig. V-18) lors d'irradiations en solution aqueuse sont plus lentes que pour des irradiations "à sec". Pour un même temps d'irradiation, la formation de photoproduits détectés à 1726 cm⁻¹ en IR est environ deux fois moins importante lors d'irradiations dans l'eau.

Cet effet est opposé à celui observé avec la PKHJ[®] (cf. §. II.2.2.1., Ch. IV) où la vitesse de photooxydation était plus rapide dans l'eau du fait de l'effet photoinducteur des phénols formés par hydrolyse des photoproduits de type phényl-formiates.

L'introduction du deuxième paramètre, à savoir l'eau, simultanément à l'irradiation dans le processus du vieillissement, a en fait pour effet de ralentir l'oxydation du système DGEBA/TETA.

II.2.3. Conclusion

Bien qu'ayant des structures chimiques en partie similaires, les comportements photochimiques et les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du vieillissement de la résine phénoxy PKHJ[®] et du réseau réticulé 3D DGEBA/TETA, sont différents.

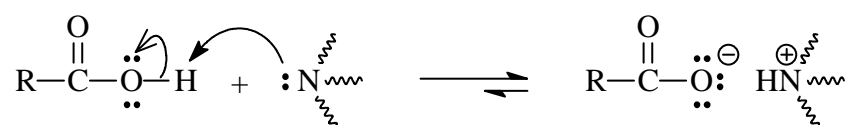
L'irradiation à sec de la PKHJ[®] conduit à des phényl-formiates (bande IR à 1735 cm⁻¹) comme principaux photoproduits. La formation d'autres photoproduits en faibles quantités (acides carboxyliques) a été également mise en évidence. Par contre, dans le cas du système DGEBA/TETA, l'irradiation conduit également à des phényl-formiates mais également à d'autres photoproduits, notamment des esters, présents en proportions importantes dans le

polymère irradié. La formation d'acides carboxyliques n'a pas pu être mise en évidence, ce qui est en accord avec les résultats précédemment obtenus au LPMM [Mai05a] sur des systèmes DGEBA/Jeffamine.

L'introduction du deuxième paramètre, à savoir l'eau, dans le processus du vieillissement de la DGEBA/TETA, ne conduit à l'extraction d'acides carboxyliques de faible masse dans la solution aqueuse, par hydrolyse des fonctions formiates, selon un mécanisme réactionnel identique à celui proposé pour la PKHJ[®] (cf. Fig. IV-19, Ch. IV). Contrairement à la PKHJ[®], la vitesse de photooxydation dans l'eau d'échantillons de DGEBA/TETA est ralentie en présence d'eau.

Les hypothèses pour expliquer cet effet de l'eau, en tenant compte de la composition et des fonctions formées dans le milieu, à savoir les amines correspondant aux nœuds de réticulations du système DGEBA/TETA, les phényl-formiates, les amides, les esters et éventuellement les acides carboxyliques, sont les suivantes :

- les esters sont difficilement hydrolysables sans catalyse acide ou basique et à température ambiante.
- Les phényl-formiates, comme observé pour la PKHJ[®], s'hydrolysent pour former des acides carboxyliques (acide formique) et des phénols macromoléculaires. L'absence de ces acides dans la solution aqueuse pourrait s'expliquer par un "piégeage" ou une "rétention" de ces molécules dans le réseau tridimensionnel du système DGEBA/TETA ou par l'imperméabilité à l'eau du système réticulé. Ces molécules d'acides pourraient aussi réagir avec les fonctions amines du polyépoxyde. Ainsi, dans un mécanisme similaire à celui du traitement NH₃, les amines réagiraient avec les molécules d'acides carboxyliques en se comportant comme des bases ou de nucléophiles pour former un sel de carboxylate d'ammonium [Pet04] :



Il est à noter que la formation du sel, bien que favorable, est cependant réversible.

La formation de fonctions amide à partir d'une amine et d'un acide carboxylique nécessite un chauffage, ce qui n'est pas le cas de nos conditions de vieillissement.

III. Evolution des propriétés physico-chimiques de la DGEBA/TETA au cours du vieillissement

Après l'étude des modifications chimiques se produisant au niveau moléculaire du système DGEBA/TETA au cours de son vieillissement photochimique à sec ou en présence d'eau, ce paragraphe est consacré à l'évolution de différentes propriétés physico-chimiques du système DGEBA/TETA en essayant de les corrélérer aux modifications chimiques observées. Par rapport à la résine bidimensionnelle PKHJ[®], la nature tridimensionnelle du système DGEBA/TETA a limité le nombre de techniques analytiques qui peuvent être utilisées pour le caractériser. Ainsi, l'analyse par SEC n'a pas été possible.

III.1. Evolution de la température de transition vitreuse

III.1.1. Effet des irradiations à sec

La figure V-19 représente la variation de la température de transition vitreuse T_g , mesurée par DSC sur des films libres de DGEBA/TETA (40 μ m), en fonction du temps d'irradiation à sec en Sepap 12-24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C).

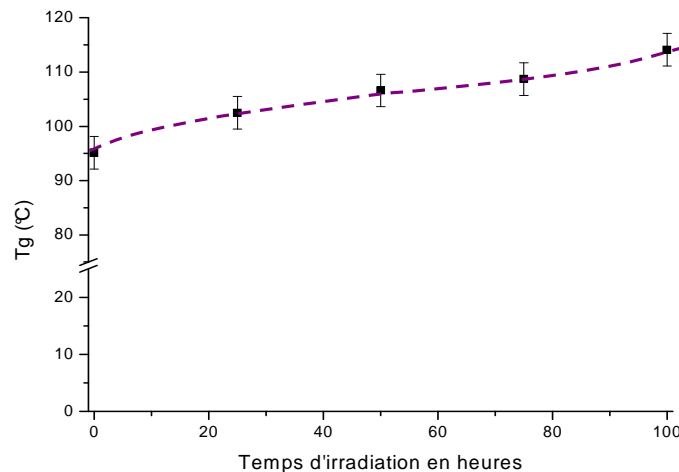


Figure V-19: Evolution de la T_g d'un film de DGEBA/TETA au cours de l'irradiation à sec

Dès les premières heures d'irradiation, on observe une augmentation progressive de la T_g de l'échantillon DGEBA/TETA. Cette augmentation, de l'ordre 20°C après 100 heures d'irradiation, traduit une "rigidification" du système et peut être attribuée à une post-

réticulation sous l'effet thermique du vieillissement (60°C) ou à une formation de pontages additionnels entre les chaînes macromoléculaires suite à leur photooxydation (voie radicalaire). Il est à noter qu'une post-réticulation du système DGEBA/TETA a été mise en évidence par la diminution de la bande IR résiduelle à 916 cm^{-1} , attribuée aux groupements époxy n'ayant pas réagi lors de la mise en œuvre (cf. Fig. V-2).

III.1.2. Influence de l'eau

III.1.2.1. Sur des échantillons "vierges" non irradiés

Avant de caractériser l'effet de l'eau sur la Tg d'échantillons irradiés de DGEBA/TETA, l'immersion dans l'eau a été réalisée d'échantillons vierges non vieillis. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V-20.

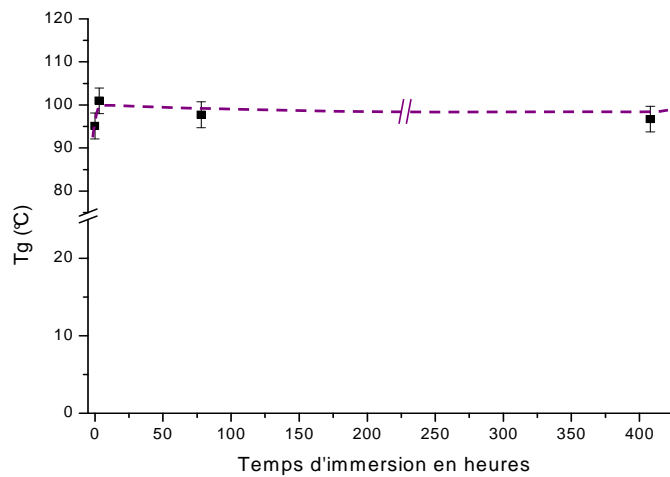


Figure V-20: Evolution de la Tg d'échantillons non vieillis de DGEBA/TETA au cours de l'immersion dans l'eau

La figure V-20 montre une légère augmentation de Tg (environ 7°C) dans les trois premières heures, puis la Tg reste pratiquement constante tout au long de l'expérience même au bout de 17 jours d'immersion. Contrairement à la résine bidimensionnelle PKHJ[®], le réseau réticulé 3D DGEBA/TETA montre une meilleure stabilité vis-à-vis de l'eau. Ainsi, la faible augmentation de Tg, observée au début de l'immersion, pourrait résulter soit de la formation de nœuds de réticulations secondaires induits par les molécules d'eau de type II (cf. chapitre IV), soit d'une post-réticulation du système par réaction entre les groupements époxy

résiduels qui serait favorisée par l'augmentation de la mobilité des chaînes en présence d'eau (plastification).

III.1.2.2. Sur des échantillons irradiés à sec

La figure V-21 représente l'évolution de la Tg d'échantillons de DGEBA/TETA irradiés à sec pendant 100 heures, puis immergés dans l'eau.

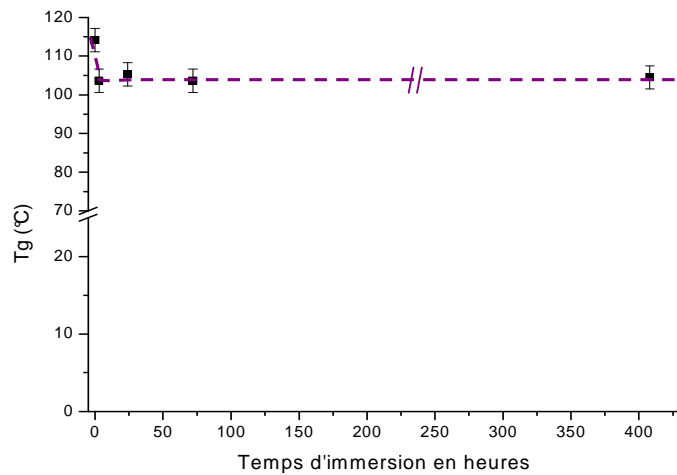


Figure V-21: Evolution de la Tg au cours de l'immersion dans l'eau d'échantillons de DGEBA/TETA préalablement irradiés en Sepap 12/24, 100 h

La figure V-21 montre une diminution de la Tg de films de DGEBA/TETA irradiés après 3 heures d'immersion dans l'eau.

Cette diminution peut être due à un effet plastifiant de l'eau et à des coupures de chaînes par hydrolyse des photoproduits d'oxydation formés au cours de l'irradiation, pour donner des composés de plus faible masse qui pourraient avoir un effet plastifiant.

III.2. Evolution de la microdureté Vickers HV au cours du vieillissement

La figure V-22 montre l'évolution de la microdureté Vickers HV, données en Kgf/mm², pour un film de DGEBA/TETA déposé sur plaque métallique au cours d'irradiation à sec en Sepap 12/24.

La charge appliquée est de 200 gf.

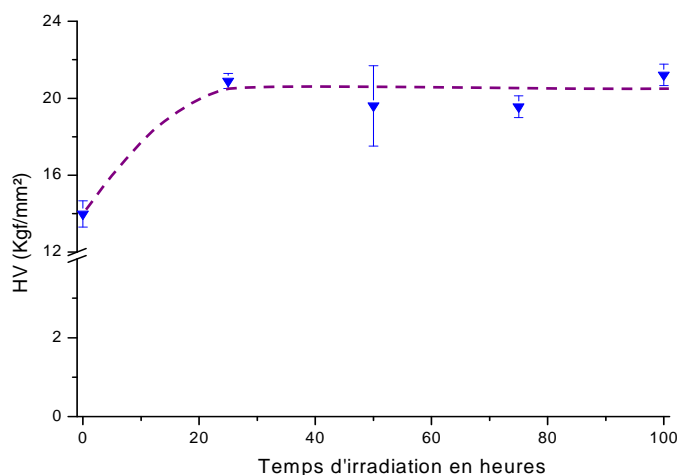


Figure V-22: Evolution des microduretés Vickers (HV) au cours de l'irradiation en conditions sèches sans eau (Sepap 12/24) de la DGEBA/TETA

D'après la figure V-22, on observe une augmentation de 14 à 21 Kgf/mm² de HV entre 0 et 25 heures d'irradiation, puis la valeur de HV se stabilise vers 20 Kgf/mm².

L'augmentation au cours des premières heures d'irradiation pourrait être liée à la post-réticulation du système, déjà évoquée sur la base des résultats obtenus par analyses IR et DSC, et correspondant à une rigidification du système.

Parallèlement, les mécanismes de coupures de chaînes liés à la photooxydation, mis en évidence par les analyses IR dans la première partie de ce chapitre, influencent la microdureté avec un effet opposé (diminution de HV). Après 50 heures d'irradiation, les deux effets peuvent se compenser pour ce qui concerne la quantification de la microdureté.

☞ Influence de l'eau :

L'immersion dans l'eau, pendant 48 heures, d'un échantillon non irradié de DGEBA/TETA, provoque une augmentation de HV de 14 Kgf/mm² à 19 Kgf/mm² environ, et qui pourrait être due à une post-réticulation favorisée par la présence de molécules d'eau dans le milieu. Ce résultat est en accord avec ceux de la DSC, où on observe une légère augmentation de Tg au cours des premières heures d'immersion.

Par contre, l'immersion pendant 48 heures d'un film de DGEBA/TETA irradié 100 heures a montré une faible diminution de HV, de 21 à 18 Kgf/mm², qui pourrait être due à la formation de molécules de faible masse par hydrolyse des photoproduits d'oxydation formés lors de l'irradiation. Là encore, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DSC.

III.3. Suivi gravimétrique de la sorption d'eau

Les courbes de sorption d'échantillons de DGEBA/TETA irradiés en Sepap 12/24 pendant différentes durées (0, 25, 50, 75 et 100 heures) puis immergés dans l'eau, sont représentées sur la figure V-23.

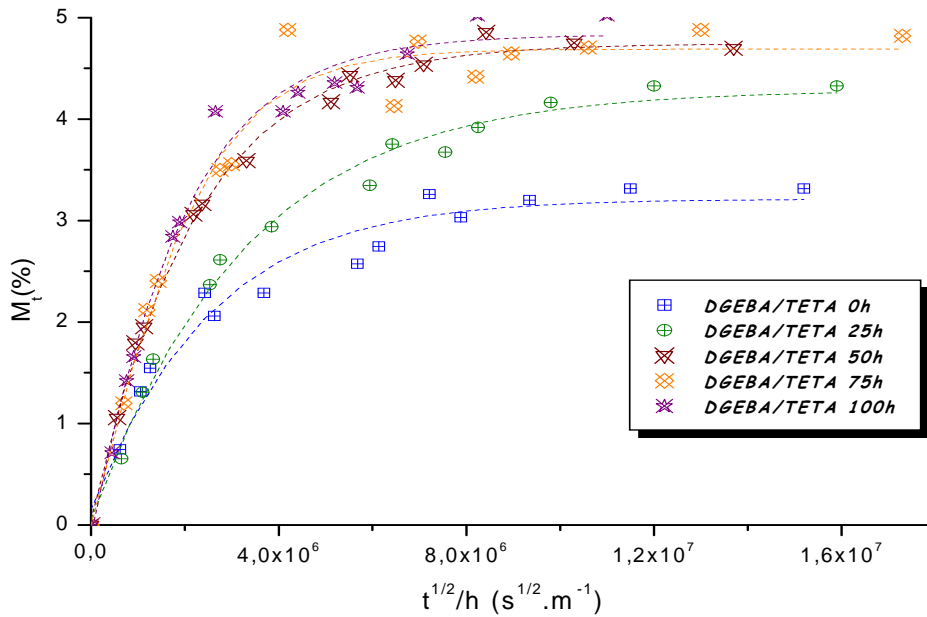


Figure V-23: Cinétique de sorption d'eau d'échantillons de DGEBA/TETA irradiés à sec, déterminées par mesures gravimétriques

Sur les courbes de sorption (Fig. V-23), on peut voir que pour l'échantillon DGEBA/TETA non irradié (0h) et celui irradié 25 heures, les pentes initiales sont très voisines, alors que M_∞ , la masse d'eau sorbée à saturation en %, augmente considérablement après irradiation.

Au-delà de 25 heures d'irradiation, les courbes sont confondues et les pentes initiales ainsi que les masses d'eau sorbées à saturation restent pratiquement constantes.

A partir de ces courbes de sorption, la détermination de D, on peut déterminer le coefficient de diffusion par application des équations III-6 et III-7 (annexe III). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V-24.

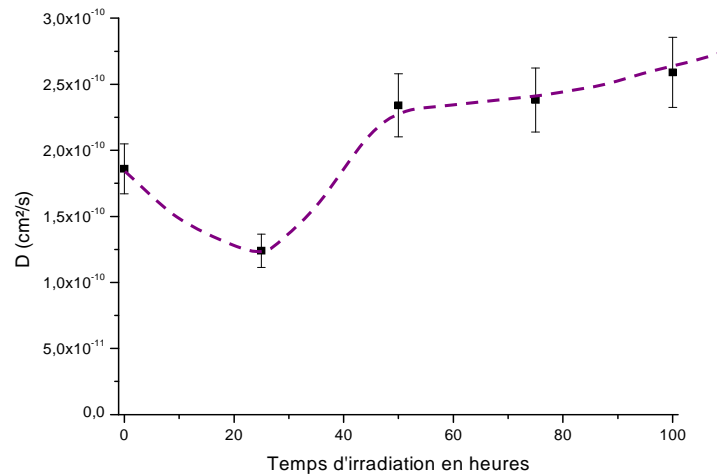


Figure V-24: Evolution du coefficient de diffusion d'échantillons de DGEBA/TETA irradiés à sec (déterminé par mesures gravimétriques)

D'après la figure V-25, on observe une diminution du coefficient de diffusion, initialement à $1,9 \cdot 10^{-10}$ cm²/s pour passer à $1,2 \cdot 10^{-10}$ cm²/s à 25 heures d'irradiation. Au-delà, à partir de 50 heures, ce coefficient augmente et reste pratiquement stable à environ $2,4 \cdot 10^{-10}$ cm²/s.

Cette évolution peut être corrélée à celle obtenue pour la microdureté : l'augmentation de HV entre 0 et 25 heures d'irradiation s'explique par une rigidification du système suite à sa post-réticulation. Les molécules d'eau auront donc plus de difficultés à pénétrer dans la matrice polymère, ce qui se traduirait par une diminution du coefficient de diffusion.

Parallèlement, les coupures de chaînes liées à la photooxydation, mises en évidence par les analyses spectroscopiques dans la première partie de ce chapitre, ont un effet inverse, ce qui se traduit par une augmentation du coefficient de diffusion D.

Le coefficient de diffusion, qui dépend essentiellement de la structure morphologique du système DGEBA/TETA, est influencé par la compétition entre deux facteurs antagonistes, réticulation et coupures de chaînes : le premier entraîne une rigidification du système se manifestant par une diminution du coefficient D, alors que le second a pour conséquence l'augmentation de D. Au delà de 50 heures d'irradiation, ces deux facteurs sont en équilibres et les deux effets s'annulent.

IV. Conclusion

Au terme de ce chapitre consacré à l'étude du réseau polyépoxyde DGEBA/TETA, on constate que, bien que la structure chimique de ce polyépoxyde soit en partie similaire à celle de la résine phénoxy PKHJ[®], les comportements de ces deux matériaux vis-à-vis du vieillissement sont différents. Il faut rappeler que les deux principaux points de différence entre ces matériaux résident dans leurs architectures macromoléculaires (2D ou 3D) et dans le fait qu'outre la partie DGEBA ("époxyde"), la DGEBA/TETA renferme des unités amines constituant les nœuds de réticulations du réseau 3D formé.

Ainsi, par *photovieillissement à sec* de la DGEBA/TETA en enceinte Sepap 12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C) :

- au niveau moléculaire :

- par spectroscopie I.R. et traitements de dérivations chimiques, on note essentiellement l'apparition et l'évolution de deux bandes d'absorption correspondant à deux photoproduits d'oxydation: ainsi, on observe, des fonctions amides (à 1662 cm^{-1}), résultant de l'oxydation du carbone secondaire situé en α de l'atome d'azote de la partie « amine » du réseau réticulé DGEBA/TETA, et des phénylformiates (à 1739 cm^{-1}), formés, comme pour la PKHJ[®], par oxydation des groupes CH_2 situés en α des fonctions éthers aromatiques (bande I.R. à 1039 cm^{-1}) de la partie époxy du matériau.
- la formation de molécules d'acides carboxyliques n'a pas pu être mise en évidence par traitement SF_4 , car ce produit réagit avec le polymère non vieilli.
- l'analyse IR a permis également de mettre en évidence un phénomène de post-réticulation du système au cours de l'irradiation sous l'effet thermique du photovieillissement à 60°C.
- par UV/Visible, on observe l'augmentation de l'absorbance (initialement nulle) à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm au cours de l'irradiation, se traduisant visuellement par un jaunissement des échantillons irradiés.
- un profil d'oxydation est caractérisé par micro-spectrophotométrie I.R., montrant que la photooxydation au sein du matériau est non homogène, et est limitée par la diffusion d'oxygène et la pénétration de lumière incidente.

- au niveau "macroscopique", on observe essentiellement la rigidification du système dans les premières heures d'irradiation suite à sa post-réticulation, qui peut être attribuée à l'effet de la chaleur lors du vieillissement en enceinte à 60°C. Au-delà, cet effet est compensé par les coupures de chaînes résultant de la photooxydation, et mises en évidence par les analyses IR.

Contrairement à la PKHJ[®], le suivi de la *thermoxydation à 60°C*, par analyses I.R. et UV/Visible, a permis de montrer la formation de fonctions amides en concentration toutefois beaucoup plus faible par rapport à la photooxydation pour des durées correspondantes.

Par immersion dans l'eau d'échantillons non vieillis de DGEBA/TETA visant à voir l'*effet de l'eau seule*, aucune réaction conduisant à la modification de la structure chimique du polymère réticulé n'a pu être détectée. Par contre, au niveau macroscopique, l'immersion dans l'eau d'échantillons non vieillis de DGEBA/TETA conduit paradoxalement à une rigidification du système, qui pourrait être due à la formation de nœuds de réticulation secondaires induits par les molécules d'eau de type II, ou encore à une post-réticulation qui serait favorisée par la présence de molécules d'eau dans le milieu.

En ce qui concerne l'*effet de l'eau sur le comportement photochimique* de la DGEBA/TETA :

- au niveau moléculaire :

- par vieillissement incluant des cycles alternés d'irradiation/immersion, et après une période d'induction relativement longue, on observe une faible diminution de l'intensité de la bande I.R. à 1726 cm⁻¹ après immersion dans l'eau: les phénylformiates formés subissent une réaction d'hydrolyse qui serait limitée par la perméabilité du réseau réticulé 3D. On ne note pas d'évolution de la bande à 1662 cm⁻¹ correspondant aux amides, donc pas d'hydrolyse de ces fonctions.
- l'irradiation dans l'eau en Sepap 14/24H a pour effet de ralentir l'oxydation du système DGEBA/TETA.

- au niveau macroscopique, on observe une diminution de la T_g et de la microdureté Vickers HV des échantillons photooxydés de la DGEBA/TETA après immersion dans l'eau. Cette évolution pourrait être due en partie à l'effet plastifiant des molécules d'eau, mais surtout aux coupures de chaînes résultant de l'hydrolyse des photoproduits d'oxydation, pour donner des composés de plus faible masse qui pourraient avoir un effet plastifiant.

Chapitre VI

Vieillissement photochimique et/ou
hydrolytique des systèmes réticulés 3D
formulés : peintures A et B

<u>I.</u>	<u>Introduction</u>	201
<u>II.</u>	<u>Etude des modifications chimiques au cours du vieillissement</u>	201
<u>II.1.</u>	<u>Vieillessement photochimique en milieu "sec"</u>	201
<u>II.1.1.</u>	<u>Peinture A</u>	202
<u>II.1.2.</u>	<u>Peinture B</u>	209
<u>II.1.3.</u>	<u>Thermooxydation</u>	214
<u>II.2.</u>	<u>Effet de l'eau sur le vieillissement photochimique des peintures A et B</u>	216
<u>II.2.1.</u>	<u>Vieillessement photochimique incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau</u>	216
<u>II.2.2.</u>	<u>Vieillessement photochimique dans l'eau</u>	218
<u>II.2.3.</u>	<u>Comportement en immersion de films non irradiés de peintures A et B</u>	220
<u>III.</u>	<u>Evolution des propriétés physico-chimiques des peintures A et B au cours du vieillissement</u>	221
<u>III.1.</u>	<u>Evolution de la température de transition vitreuse</u>	221
<u>III.1.1.</u>	<u>Effet des irradiations seules sans eau (Sepap 12/24)</u>	221
<u>III.1.2.</u>	<u>Influence de l'eau</u>	222
<u>III.2.</u>	<u>Evolution de la microdureté Vickers HV au cours du vieillissement</u>	223
<u>III.3.</u>	<u>Suivi gravimétrique de la sorption d'eau</u>	224
<u>IV.</u>	<u>Conclusion</u>	226

I. Introduction

Comme nous l'avons déjà mentionné, ce travail de thèse a débuté dans le cadre d'une Action Concertée Incitative (ACI) sur les peintures marines, impliquant le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM, Clermont-Ferrand) et le Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA, La Rochelle). Dans ce cadre, deux formulations de peintures bi-composantes à base d'époxy/amine, fournies par la société HEMPEL Peintures France SA, ont été étudiées:

- Peinture A : 45750 / 97750 (4/1 en volume): solvantée contenant 81% de fraction solide et 205 g/l de COV.
- Peinture B : 35530 / 95530 (3/1 en volume): sans solvant contenant 100% de fraction solide et 0 g/l de COV.

Nous rappelons que pour des raisons de confidentialité, les compositions exactes de ces deux formulations ne nous ont pas été fournies. Il a alors été décidé de simplifier ces réseaux réticulés "complexes" par des systèmes modèles, bidimensionnel (PKHJ[®], cf. Ch V) et tridimensionnel (DGEBA/TETA, cf. Ch VI), ayant des structures moléculaires très voisines à ceux-ci.

Ce chapitre présente les principaux résultats obtenus lors du vieillissement des peintures A et B, avec parmi ses objectifs celui de les corrélés à ceux préalablement obtenus dans les cas de la résine phénoxy bidimensionnelle PKHJ[®] et du système réticulé tridimensionnel DGEBA/TETA (cf. chapitres IV et V).

Rappelons que la mise en oeuvre des échantillons est réalisée selon un protocole bien défini, détaillé au chapitre III. De plus, le vieillissement se fait là-encore selon trois voies: la première, en enceinte Sepap 12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C et H.R. inférieure à 2%) ; les deux autres, se font en présence d'eau (voie humide), soit par des cycles alternés d'irradiation/immersion ou par irradiation simultanée dans l'eau.

II. Etude des modifications chimiques au cours du vieillissement

II.1. Vieillissement photochimique en milieu "sec"

II.1.1. Peinture A

II.1.1.1. Analyse par spectroscopie IR

Les échantillons de la peinture A sont irradiés sous deux formes: films libres et dépôts sur plaques métalliques. Les films libres sont analysés par I.R. transmission et les dépôts sur plaques métalliques par ATR-diamant.

II.1.1.1.1. Analyse des films libres

La figure VI-1 représente l'évolution des spectres I.R. enregistrés en transmission sur un film libre de la composition A (36 μm) au cours de son irradiation en Sepap 12/24.

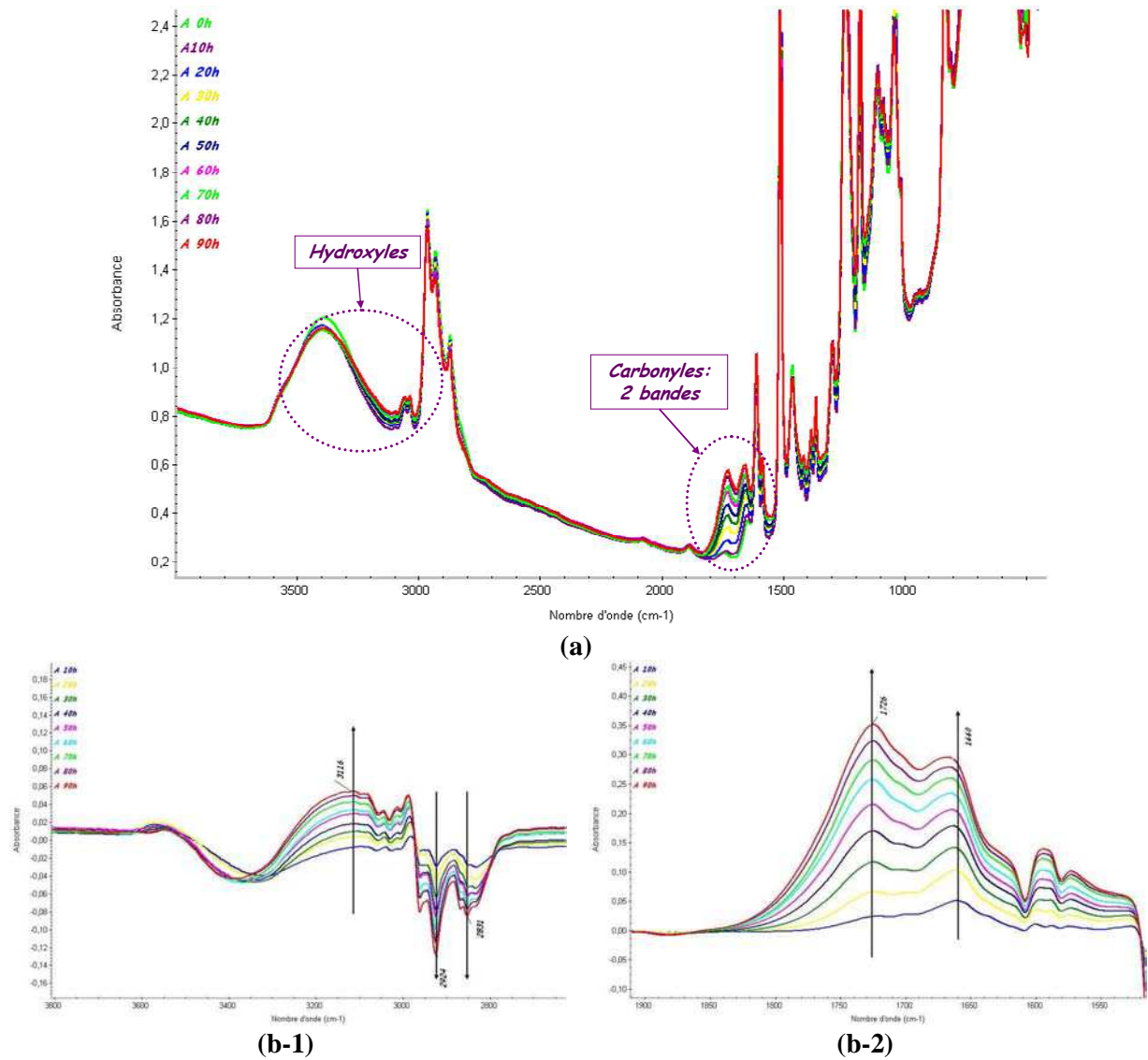


Figure VI-1: Evolution des spectres IR-transmission d'un film libre peinture A (36 μm) au cours de son irradiation en Sepap 12/24: (a) les spectres directs, (b) les spectres de différence par rapport au spectre initial (t_0) : dans le domaine des hydroxyles (b-1) et des carbonyles (b-2)

L'évolution de la peinture A au cours de la photooxydation est assez similaire à celle observée sur la DGEBA/TETA. Ainsi, dans le domaine des hydroxyles, on note essentiellement l'évolution d'une bande large I.R. dont le maximum est situé à 3116 cm^{-1} , et qui peut être attribuée aux groupes hydroperoxydes liés par des liaisons hydrogène.

Dans le domaine des carbonyles, on peut observer sur les spectres de différence, l'apparition de deux bandes d'absorption qui se développent avec des maximums respectivement à 1726 cm^{-1} et 1660 cm^{-1} . La bande IR à 1660 cm^{-1} peut être attribuée sans ambiguïté à la formation de fonctions amides. Ces groupes amides résultent de l'oxydation du carbone secondaire situé en α de l'atome d'azote, impliquant la diminution de la bande I.R. vers 2831 cm^{-1} .

La figure VI-2 présente l'évolution des spectres de différence enregistrés par I.R. en transmission sur un film libre de composition A ($36\text{ }\mu\text{m}$), dans le domaine spectral $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$.

La diminution observée de la bande à 1036 cm^{-1} correspondant aux éthers aromatiques (cf. figure IV-2), ce qui confirmerait la formation de phényl-formiates dont la bande d'absorption à 1735 cm^{-1} contribuerait à la bande résultante à 1726 cm^{-1} .

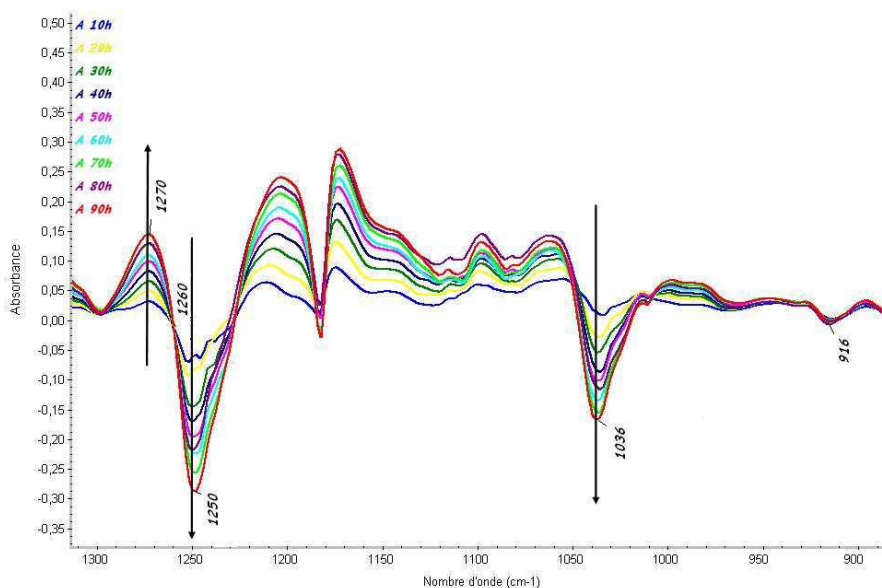


Figure VI-2: Evolution des spectres de différence I.R. par rapport au spectre initial (t_0) dans le domaine spectral $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ d'un film libre de peinture A ($36\text{ }\mu\text{m}$) au cours de son irradiation à sec en Sepap 12/24 ($\lambda > 300\text{ nm}$, $T^\circ = 60^\circ\text{C}$)

Comme pour la DGEBA/TETA, la présence d'un point isobestique vers 1260 cm^{-1} , indique que la diminution de la bande à 1250 cm^{-1} peut être corrélée à l'augmentation de la bande à 1270 cm^{-1} .

Il faut également noter que l'on n'observe pas de post-réticulation du système au cours de l'irradiation : en effet la bande correspondant aux groupements époxy à 916 cm^{-1} ne varie pas.

La cinétique de photooxydation de la composition A, déterminée à partir de l'évolution de la bande I.R. à 1726 cm^{-1} est donnée sur la figure VI-3.

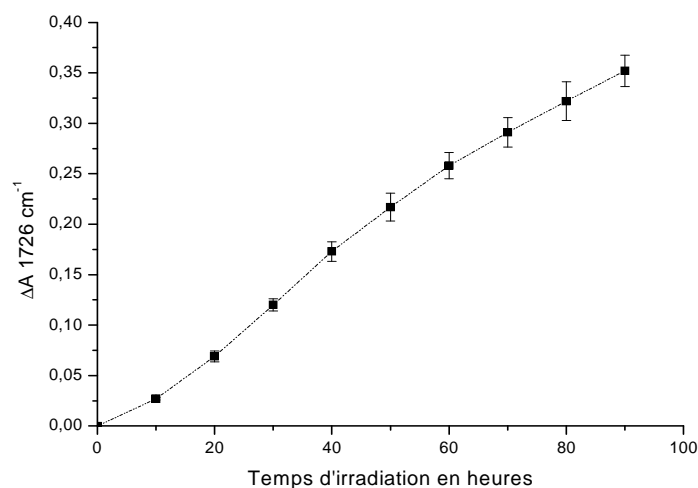


Figure VI-3: Cinétique de photooxydation d'un film libre de la composition A ($36\text{ }\mu\text{m}$) – bande IR à 1726 cm^{-1}

II.1.1.1.2. Analyse des films sur plaques métalliques

La figure VI-4 représente les spectres I.R. en mode ATR-diamant enregistrés sur un dépôt de peinture A sur plaque métallique au cours de son photovieillessement en enceinte Sepap 12/24 ($\lambda > 300\text{ nm}$, 60°C). On rappelle que, par cette technique, on analyse dans la zone des carbonyles une couche d'épaisseur voisine de $6\text{ }\mu\text{m}$.

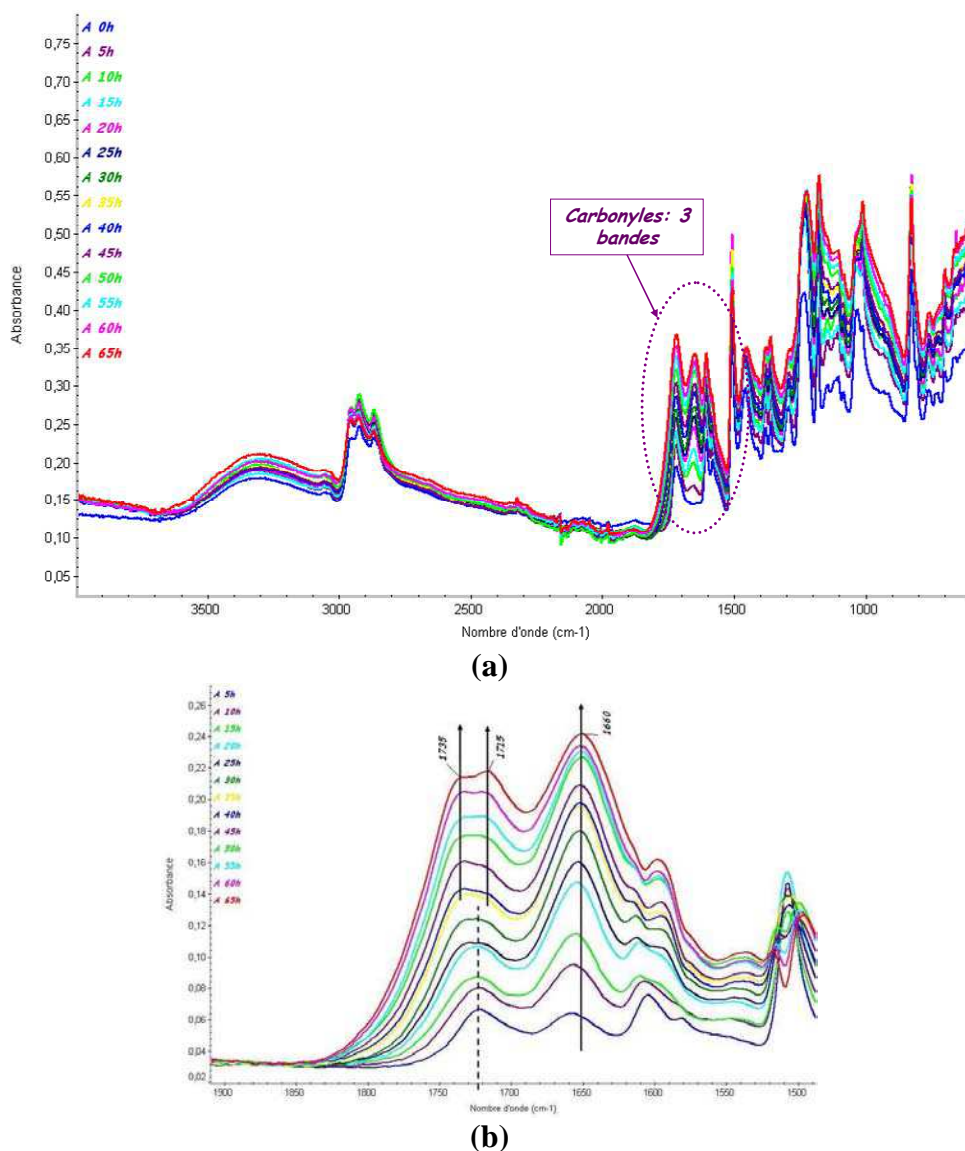


Figure VI-4: Evolution des spectres ATR enregistrés sur un dépôt de peinture A sur plaque métallique au cours de son irradiation à sec en Sepap 12/24: (a) les spectres directs et (b) les spectres de différence par rapport au spectre initial (t_0) dans le domaine des carbonyles

Dans les premiers heures d'irradiation (0 à 35 heures), les spectres montrent essentiellement l'apparition et le développement de deux bandes d'absorption vers 1660 et 1725 cm^{-1} . Au-delà de 35 heures d'irradiation, on assiste à une séparation de la bande à 1725 cm^{-1} pour donner deux bandes dont les maximums sont respectivement à 1735 et 1715 cm^{-1} .

La bande à 1660 cm^{-1} traduit la formation d'amides, par oxydation du carbone secondaire situé en α de l'atome d'azote.

La bande à 1735 cm^{-1} correspond aux phényl-formiates, tandis que celle à 1715 cm^{-1} pourrait résulter d'autres photoproduits d'oxydation comme des esters et/ou des acides carboxyliques.

La figure VI-5 compare les cinétiques de photooxydation déterminées par IR en transmission et par ATR à 1725 cm^{-1} , sur des échantillons de peinture A (films libres ($36\text{ }\mu\text{m}$) et dépôts sur plaques métalliques).

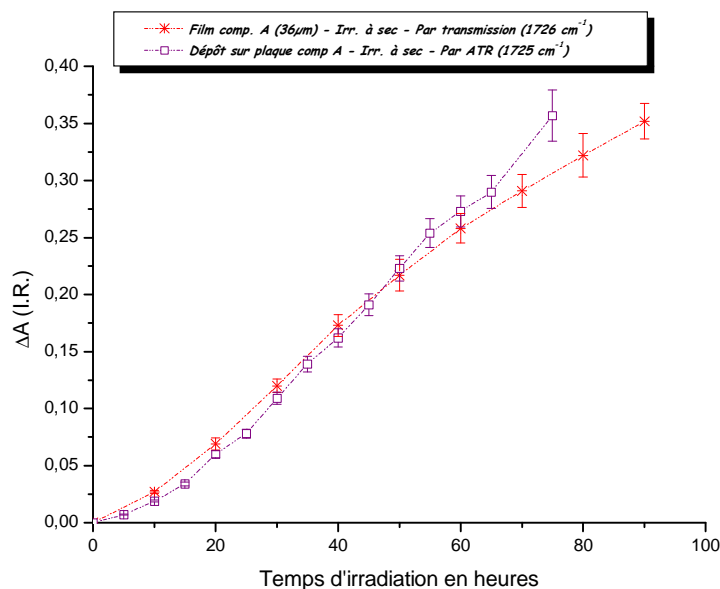


Figure VI-5: Comparaison des cinétiques de photooxydation de la peinture A obtenues par spectroscopie IR-transmission et par ATR diamant à partir de la bande vers 1725 cm^{-1}

La figure ci-dessus montre que les deux courbes de photooxydation sont pratiquement confondues. Ceci indique que la dégradation du matériau serait très superficielle, ce qui signifie que l'oxydation serait limitée par la concentration de l'oxygène au sein du matériau (donc par la diffusion) et par la pénétration de lumière incidente.

Pour vérifier cela, nous avons fait appel à la microspectrométrie infrarouge pour caractériser la distribution spatiale des photoproduits au sein du polymère irradié.

II.1.1.2. Distribution des produits d'oxydation par microspectrométrie IR

La figure VI-6 représente le profil d'oxydation obtenu par microspectrométrie infrarouge sur un film libre de la composition A de $280\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, irradié pendant 100 heures à sec dans l'enceinte Sepap 12/24 ($\lambda > 300\text{ nm}$, 60°C) puis microtomé à $50\text{ }\mu\text{m}$.

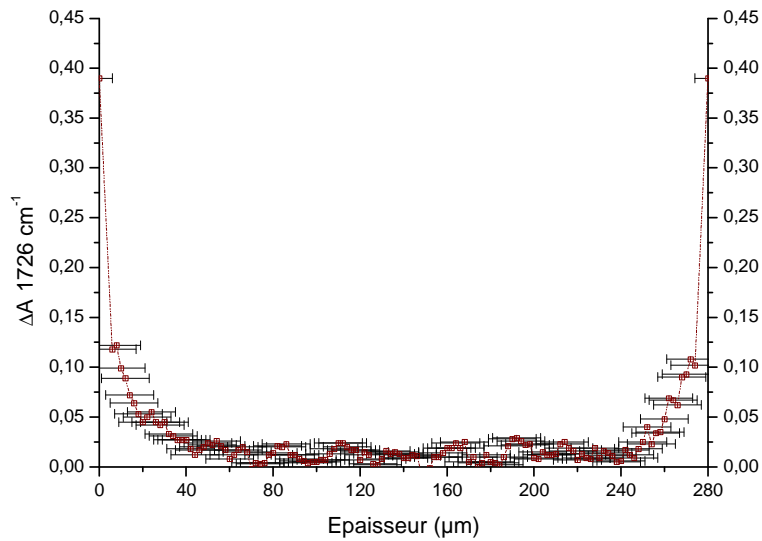


Figure VI-6: Profil d'oxydation en épaisseur par micro-spectrophotométrie infrarouge – Peinture A (280µm, 100h d'irradiation à sec)

Un profil d'oxydation très marqué est observé, ce qui confirme que la photooxydation du matériau est très superficielle et est limitée par la diffusion d'oxygène et par l'absorption de la lumière.

II.1.1.3. Analyse par UV-Visible

La figure VI-7 représente l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible d'un film libre de peinture A (36µm) au cours de son irradiation en Sepap 12/24 ($\lambda > 300\text{nm}$, $T^\circ = 60^\circ\text{C}$).

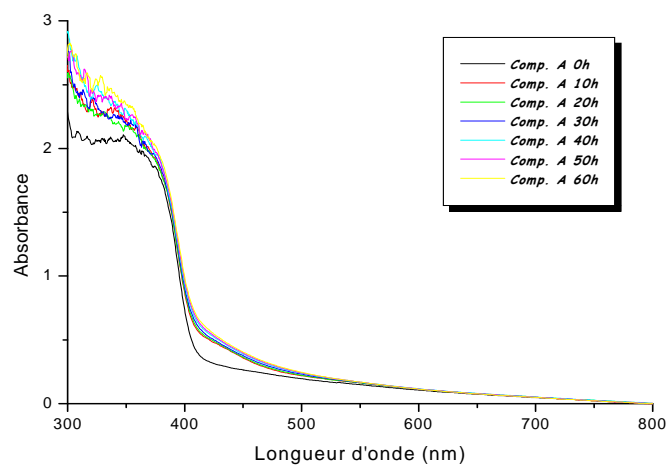


Figure VI-7: Evolution des spectres UV/Visible d'un film libre de la peinture A (36 µm) au cours de son irradiation à sec (Sepap 12/24)

La présence du dioxyde de titane TiO_2 dans la formulation (pigment blanc) provoque une absorption quasi-totale du rayonnement de longueur d'onde en dessous de 400 nm.

Après 10 heures d'irradiation, on observe une légère augmentation de l'absorbance entre 400 et 500 nm, qui se traduit par un jaunissement des échantillons que l'on peut observer visuellement. Au delà de 10 heures, l'absorbance évolue très peu.

II.1.1.4. Traitements de dérivation chimique: NH_3 et SF_4

Deux types de traitements chimiques ont été utilisés : traitement par NH_3 et traitement par SF_4 .

Comme pour la DGEBA/TETA, le traitement par SF_4 des échantillons de la composition A n'a pas été concluant et n'a pas permis de mettre en évidence la formation d'acides carboxyliques au cours de l'irradiation. En effet, l'essai sur un échantillon vierge non vieilli montre que SF_4 réagit avec les groupes hydroxyles de départ qui se convertissent en groupements fluorés. Ceci conduit au développement de bandes parasites, qui empêcheraient l'exploitation des traitements réalisés sur des échantillons vieillis.

Les résultats du traitement NH_3 d'un film irradié (100 heures) de composition A pendant 90 minutes sont donnés sur la figure VI-8.

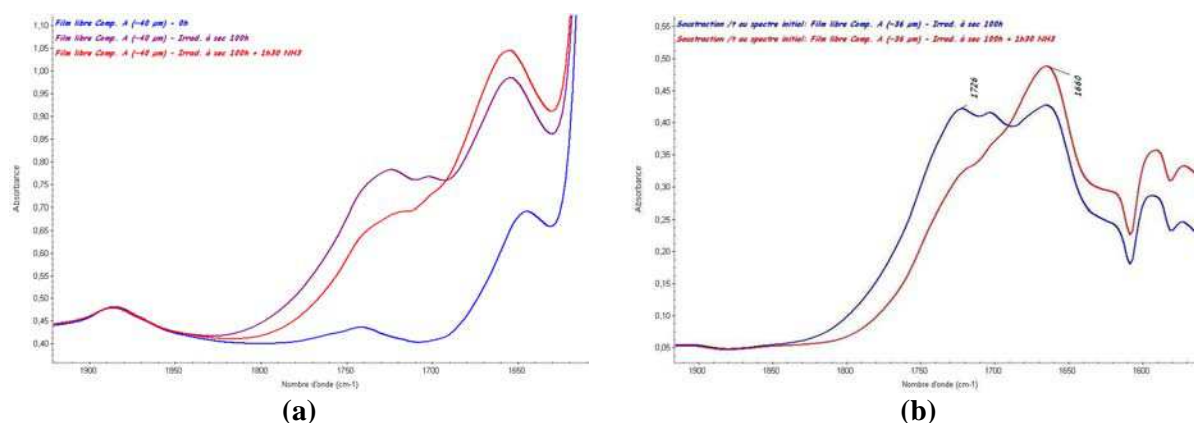


Figure VI-8: Traitement NH_3 de 90 minutes d'un film libre de peinture A irradié à sec (100 heures): (a) les spectres directs et (b) les spectres de différence par rapport au spectre initial

La réaction du film photooxydé de peinture A avec NH_3 conduit à la diminution de la bande des phényl-formiates à 1726 cm^{-1} et à l'augmentation concomitante de la bande amide déjà existante vers 1660 cm^{-1} .

La formation de fonctions phényl-formiates au cours de la photooxydation a été confirmée par la diminution importante de la bande IR à 1036 cm^{-1} , correspondant à l'oxydation des groupes CH_2 situés en α des éthers aromatiques. Ils réagissent avec NH_3 , pour former du formamide.

De plus, on observe une déconvolution de la bande d'absorption à 1726 cm^{-1} (moins que celle observée par ATR). Ceci confirme que la diminution de la bande large à 1726 cm^{-1} n'est pas due uniquement aux phényl-formiates mais aussi à d'autres espèces absorbantes, qui réagissent également avec NH_3 (les esters par exemple) pour donner des fonctions amides après traitement.

II.1.2. Peinture B

II.1.2.1. Analyse par spectroscopie IR

II.1.2.1.1. Analyse des films libres

L'évolution des spectres I.R. enregistrés en transmission sur un film libre de la composition B ($\sim 36\ \mu\text{m}$) au cours de son irradiation en Sepap 12/24 est donnée dans la figure VI-9.

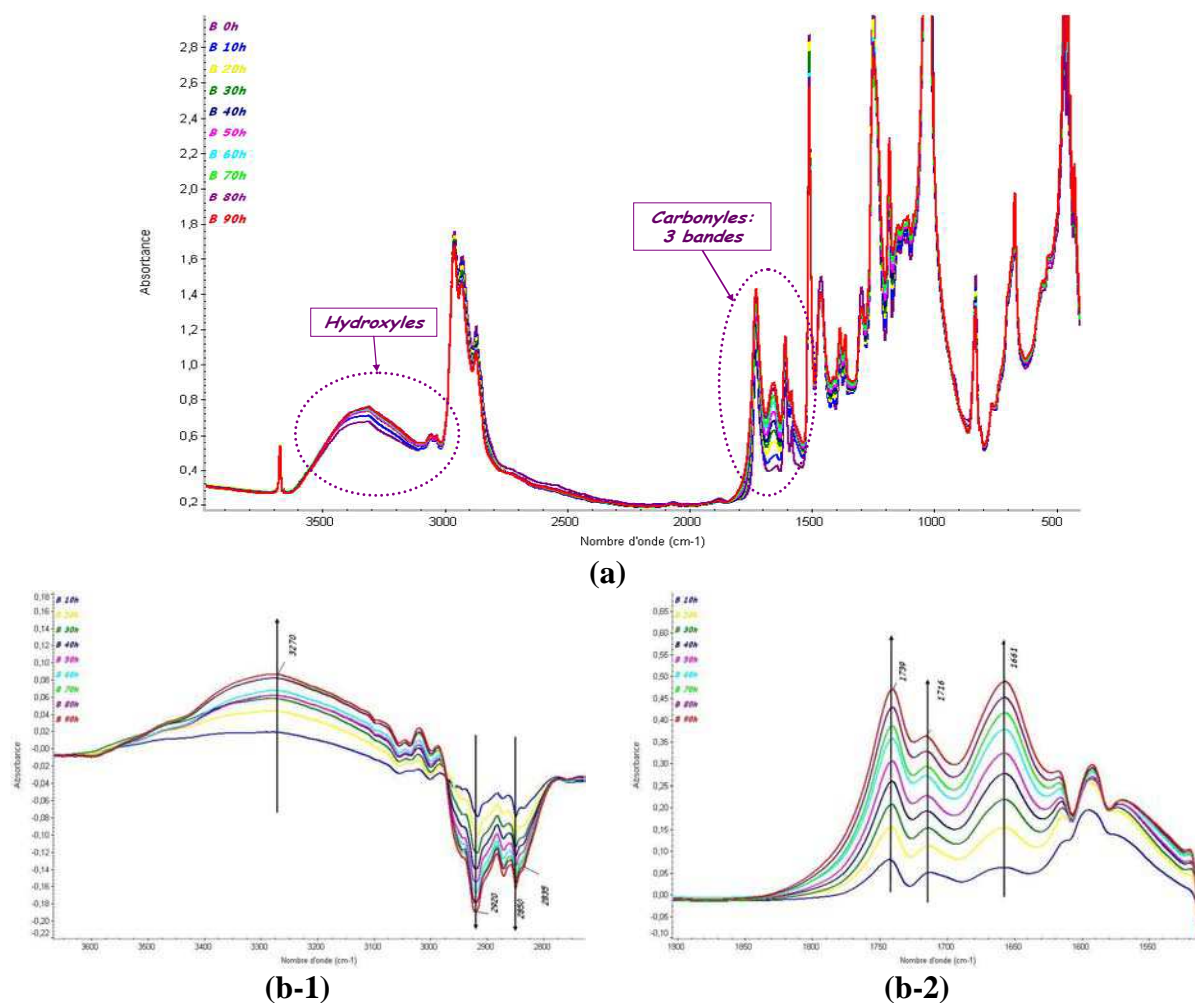


Figure VI-9: Evolution des spectres IR-transmission d'un film libre de la composition B ($36\ \mu\text{m}$) au cours de son irradiation à sec en Sepap 12/24 ($\lambda > 300\text{ nm}$, $T^\circ = 60^\circ\text{C}$) : (a) les spectres directs, (b) les spectres de différence par rapport au spectre initial (t_0) : dans le domaine des hydroxyles (b-1) et des carbonyles (b-2)

L'évolution des spectres I.R. est très analogue à celle observée dans le cas de la peinture A. Ainsi, dans le domaine des hydroxyles, on observe essentiellement l'évolution d'une bande large dont le maximum est à 3270 cm^{-1} peut être attribuée aux groupes hydroperoxydes liés par des liaisons H.

Dans le domaine des carbonyles, on note l'apparition et l'évolution de trois bandes d'absorption dont les maximums sont à 1739 cm^{-1} , 1716 cm^{-1} et 1661 cm^{-1} .

À partir des informations complémentaires apportées par la figure VI-10 qui montre les spectres de différences, et par un raisonnement analogue à celui suivi dans le cas de la peinture A, on peut attribuer les bandes à 1739 et 1661 cm^{-1} respectivement aux phényl-formiates formés par oxydation des groupes CH_2 situés en α des fonctions éthers aromatiques, et aux amides résultant de l'oxydation du carbone secondaire situé en α de l'atome d'azote.

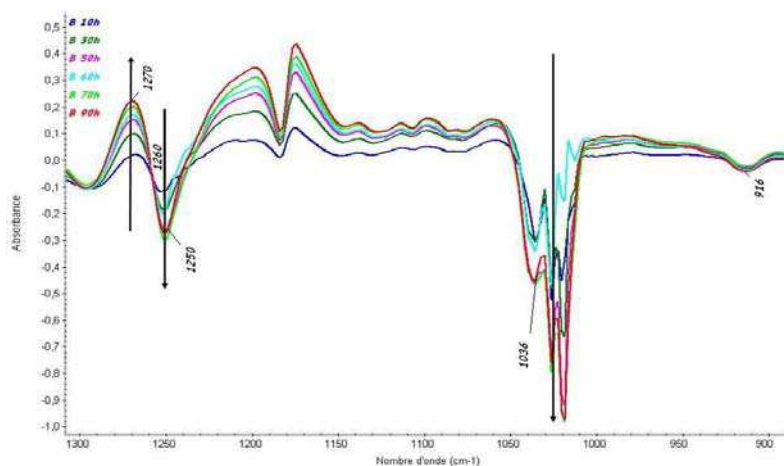


Figure VI-10: Evolution des spectres de différence IR par rapport au spectre initial dans le domaine spectral $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ d'un film de peinture B ($36\text{ }\mu\text{m}$) au cours de son irradiation en Sepap 12/24

La cinétique de photooxydation de la composition B, déterminée à partir de l'évolution de la bande I.R. à 1739 cm^{-1} , est donnée sur la figure VI-11.

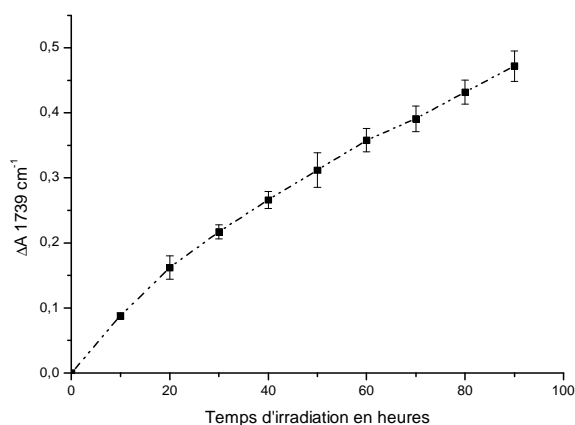


Figure VI-11: Cinétique de photooxydation d'un film de peinture B ($36\text{ }\mu\text{m}$) – bande à 1739 cm^{-1}

II.1.2.1.2. Analyse des films sur plaques métalliques

La figure VI-12 représente les spectres I.R. en mode ATR-diamant enregistrés sur un dépôt de peinture B sur plaque métallique au cours de son photovieillesse en Sepap 12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C).

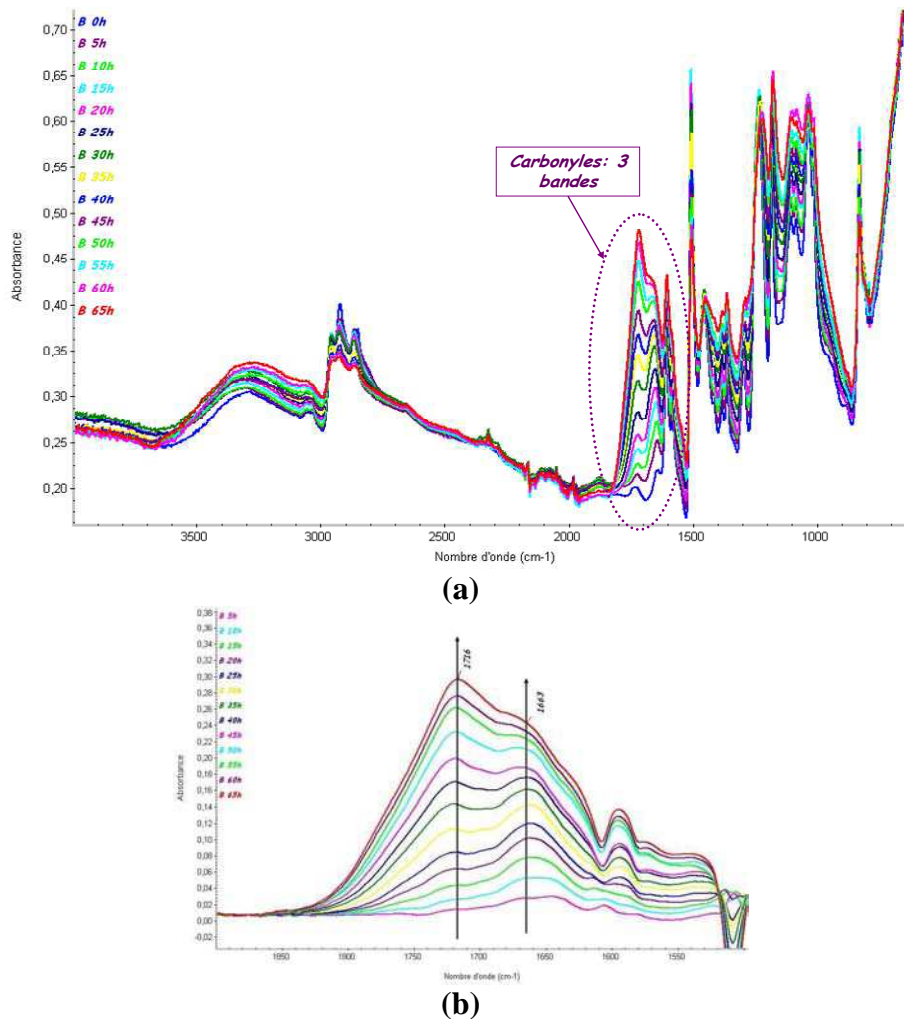


Figure VI-12: Evolution des spectres ATR enregistrés sur un dépôt de peinture B sur plaque métallique au cours de son irradiation à sec dans la Sepap 12/24: (a) les spectres directs et (b) les spectres de différence par rapport au spectre initial (t_0) dans le domaine des carbonyles

Dans le domaine des carbonyles, à partir des spectres de différence, on observe essentiellement l'apparition et le développement de deux bandes d'absorption dont les maximums sont à 1716 cm^{-1} et 1663 cm^{-1} (Figure IV-13). En tenant compte des décalages de fréquence entre l'ATR et l'IR-transmission, on peut noter que l'on n'observe pas sur les spectres ATR le maximum d'absorption aux phényl-formiates, qui sont observés en transmission à 1739 cm^{-1} . Cette bande est très probablement masquée par la bande voisine à 1716 cm^{-1} qui est beaucoup plus intense à la surface.

La figure VI-13 permet de comparer la cinétique de photooxydation d'un film libre de la peinture B (36 μm) obtenue par IR transmission (1739 cm^{-1}) et celle obtenue par ATR diamant (1716 cm^{-1}) sur un dépôt de la même composition sur plaque métallique.

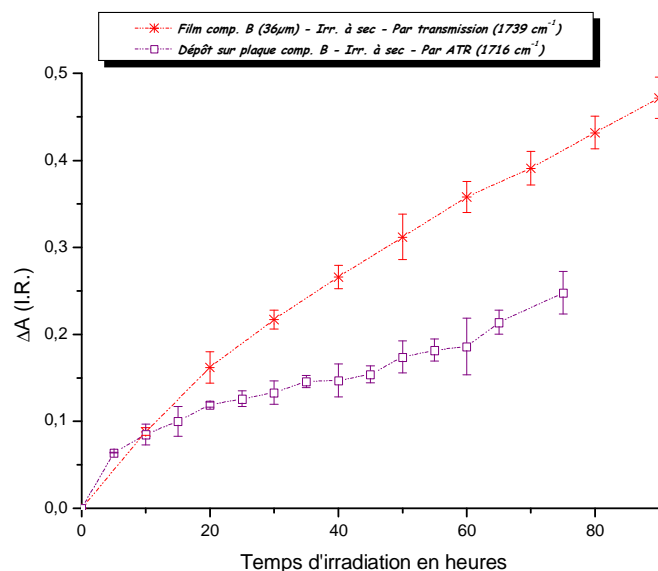


Figure VI-13: Comparaison des cinétiques de photooxydation de la peinture B obtenues par spectroscopie IR-transmission et par ATR diamant

Les deux courbes ne se superposent pas. Néanmoins, le rapport des densités optiques obtenues dans chaque cas est largement supérieur au rapport des épaisseurs analysées (36 vs. 6 μm).

II.1.2.2. *Distribution des produits d'oxydation par microspectrométrie IR*

La figure VI-14 représente le profil d'oxydation obtenu par microspectrométrie infrarouge sur un film libre de peinture B de 175 μm d'épaisseur, irradié pendant 100 heures dans en Sepap 12/24 ($\lambda > 300 \text{ nm}$, 60°C) puis microtomé pour obtenir un film de 50 μm . Précisons que sur les spectres enregistrés par microspectrophotométrie I.R., la mesure est effectuée à 1726 cm^{-1} , ce qui correspond au maximum apparent de la principale bande d'absorption qui évolue.

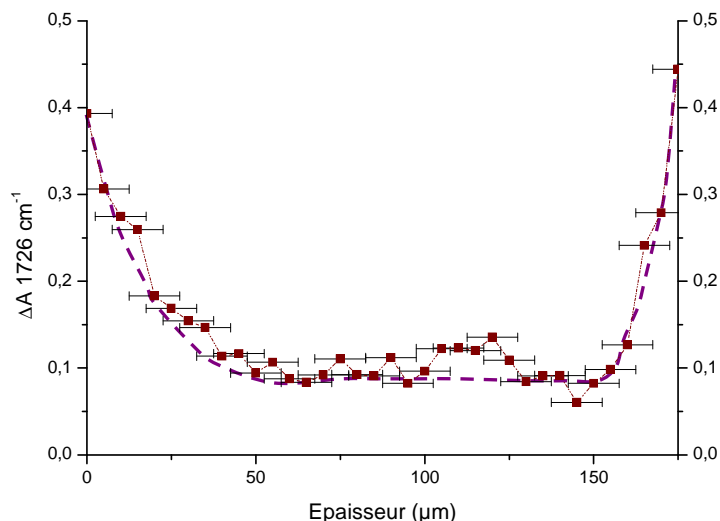


Figure VI-14: Profil d'oxydation en épaisseur par micro-spectrophotométrie infrarouge – Peinture B (175µm, 100h d'irradiation à sec)

Un profil d'oxydation est également observé pour la peinture B mais il est moins marqué que pour la peinture A. Ceci traduit vraisemblablement une perméabilité à O₂ plus grande et une pénétration de lumière plus importante que dans le cas de la peinture A (voir spectres UV)..

II.1.2.3. Analyse par UV-Visible

L'évolution des spectres UV-Visible enregistrés sur un film libre de peinture B (36µm) au cours de son irradiation est représentée sur la figure VI-15.

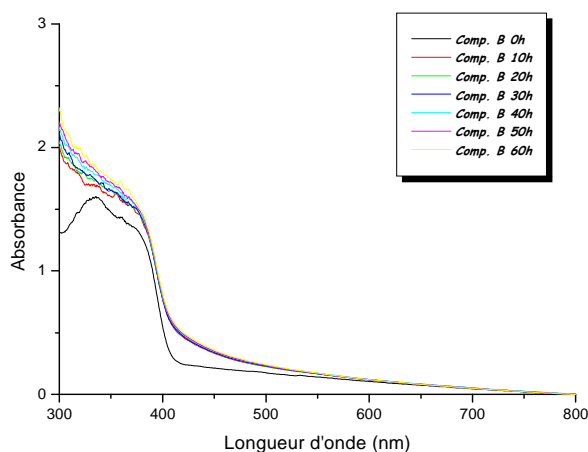


Figure VI-15: Evolution des spectres UV/Visible d'un film libre de la peinture B (36 µm) au cours de son irradiation à sec (Sepap 12/24)

Comme pour la peinture A, après 10 heures d'irradiation, on observe une augmentation de l'absorbance entre 400 et 500 nm qui se traduit visuellement par un jaunissement des échantillons irradiés. Au delà de 10 heures, l'absorbance n'évolue plus.

II.1.2.4. Traitements de dérivation chimique: NH_3 et SF_4

Là encore, le traitement SF_4 des échantillons de la peinture B n'est pas concluant et n'a pas permis de mettre en évidence la formation d'acides carboxyliques au cours de l'irradiation. En effet SF_4 réagit avec un échantillon vierge non irradié, en conduisant au développement de bandes parasites qui empêchent l'exploitation des spectres obtenus après traitement d'échantillons vieillis.

Les résultats du traitement NH_3 (90 minutes) d'un film irradié de composition B sont donnés sur la figure VI-16.

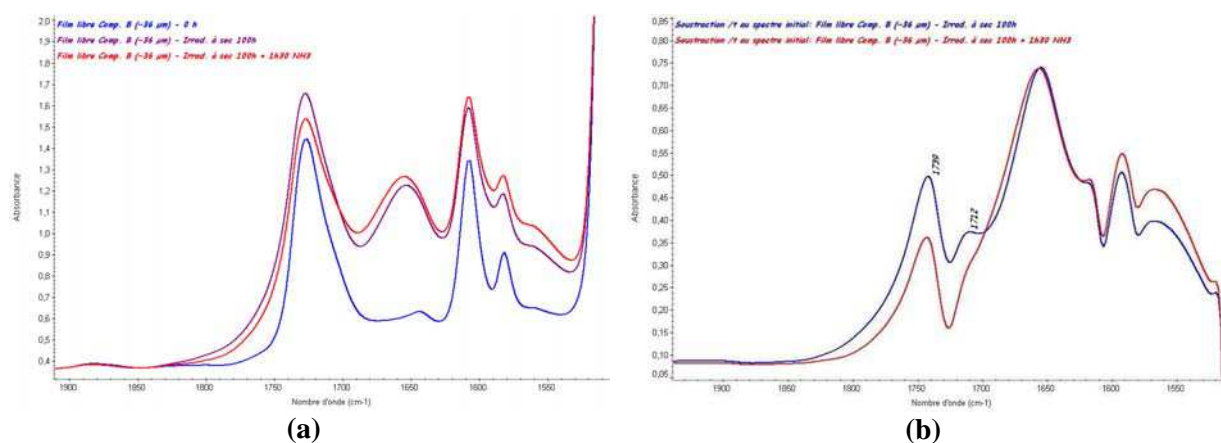


Figure VI-16: Traitement NH_3 de 90 minutes d'un film libre de peinture B irradié à sec (100 heures): (a) les spectres directs et (b) les spectres de différence par rapport au spectre initial

Par analogie à la peinture A, les diminutions des bandes à 1739 cm^{-1} et celle à 1712 cm^{-1} correspondraient respectivement à la réaction du NH_3 avec les phényl-formiates, dont la formation est mise en évidence par spectroscopie IR, et avec d'autres espèces absorbantes comme les esters par exemple, pour donner lieu à des fonctions amides.

II.1.3. Thermoxydation

Les suivis IR et UV/Visible réalisés sur un film libre de la composition A ($36 \mu\text{m}$) au cours de sa thermoxydation à 60°C sont donnés dans la figure VI-17.

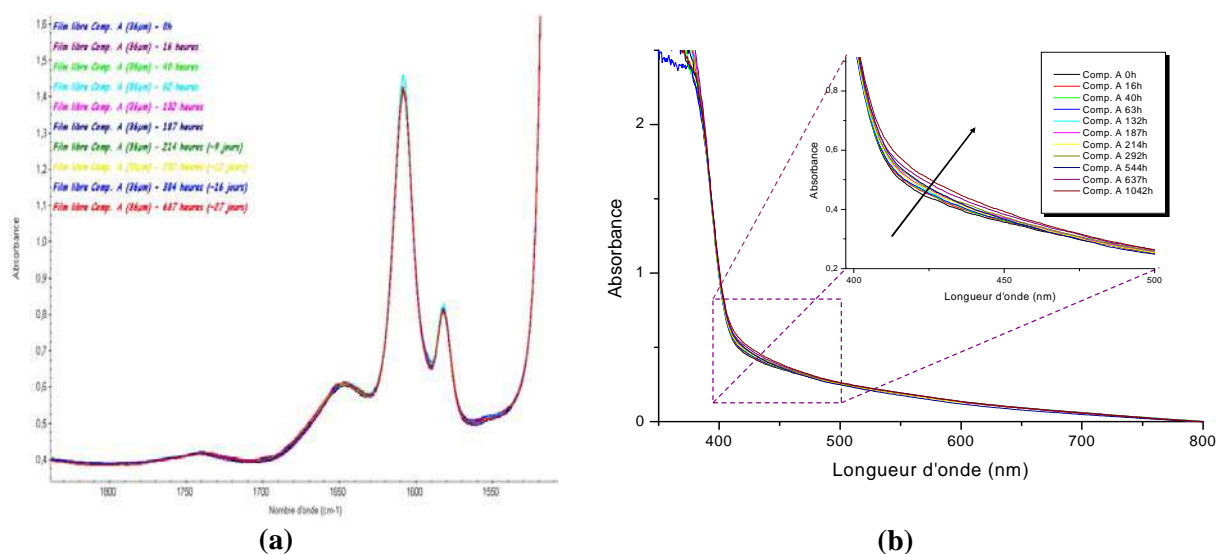


Figure VI-17: Thermooxydation à 60°C d'un film libre de Composition A (36µm), (a) spectres IR (b) spectres UV-Visible

Les résultats obtenus montrent une bonne résistance de la peinture A vis-à-vis de la thermooxydation à 60°C. Néanmoins, bien que les spectres IR restent pratiquement inchangés, on peut noter une augmentation de l'absorbance UV/Visible au cours de la thermooxydation. Cette augmentation de densité optique reste néanmoins très faible.

Pour la peinture B, en plus de la très légère variation constatée sur les spectres UV/Visible, on note sur les spectres IR une évolution de l'absorbance I.R. vers 1560 cm⁻¹, indiquant la formation de produits d'oxydation carbonylés (cf. figure VI-18).

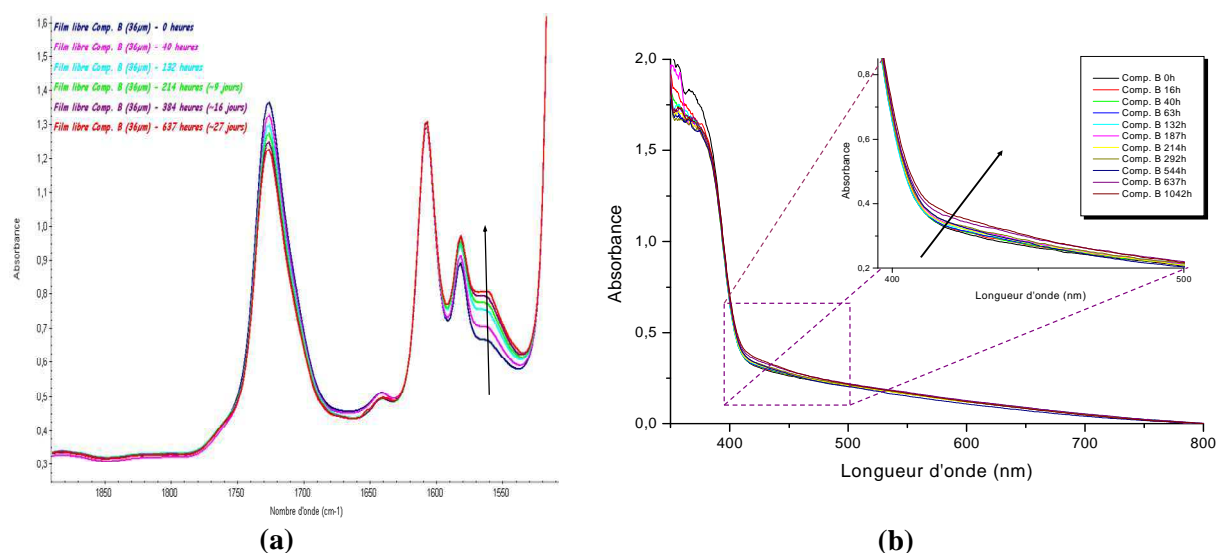


Figure VI-18: Thermooxydation à 60°C d'un film libre de Composition B (36µm), (a) spectres IR (b) spectres UV-Visible

II.2. Effet de l'eau sur le vieillissement photochimique des peintures A et B

II.2.1. Vieillessement photochimique incluant des cycles alternés d'immersion dans l'eau

II.2.1.1. Peinture A

II.2.1.1.1. Suivi par spectroscopie IR en mode transmission

La comparaison des cinétiques de photooxydation déterminées à partir de l'évolution de la bande IR à 1726 cm^{-1} d'un film libre ($36\text{ }\mu\text{m}$) de la peinture A lors de son photovieillessement "classique" à sec en Sepap 12/24 et dans le cas du vieillissement incluant des cycles d'immersion dans l'eau déionisée est donnée dans la figure VI-19.

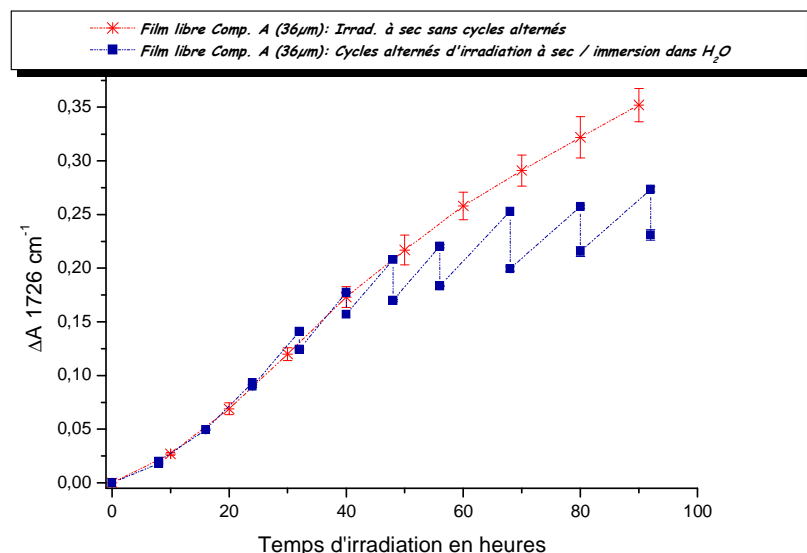


Figure VI-19: Comparaison de la cinétique de photooxydation de la composition A lors de vieillissement "classique" en Sepap 12/24 et avec cycles d'immersion

Rappelons là encore que les absorbances sont représentées uniquement en fonction du temps d'irradiation, c'est à dire le temps de la première période du cycle d'immersion.

Pour le cas du vieillissement effectué en incluant des périodes d'immersion dans l'eau, on peut observer la diminution de l'absorbance après immersion seulement au bout de 36 heures d'irradiation. Cette diminution s'amplifie au fur et à mesure de l'augmentation de la durée d'irradiation.

On note également, en comparant les pentes des segments de droite entre deux temps d'irradiation successifs pour chacune de ces deux courbes, ce qui revient à comparer les vitesses de photooxydation, que l'immersion induit une augmentation de la vitesse de photooxydation.

II.2.1.1.2. Suivi par ATR

Les résultats du suivi cinétique du vieillissement incluant des périodes d'immersion dans l'eau déionisée et dans l'eau salée de plaques revêtues de peinture A, analysées par en mode ATR diamant, sont rassemblés dans la figure VI-20.

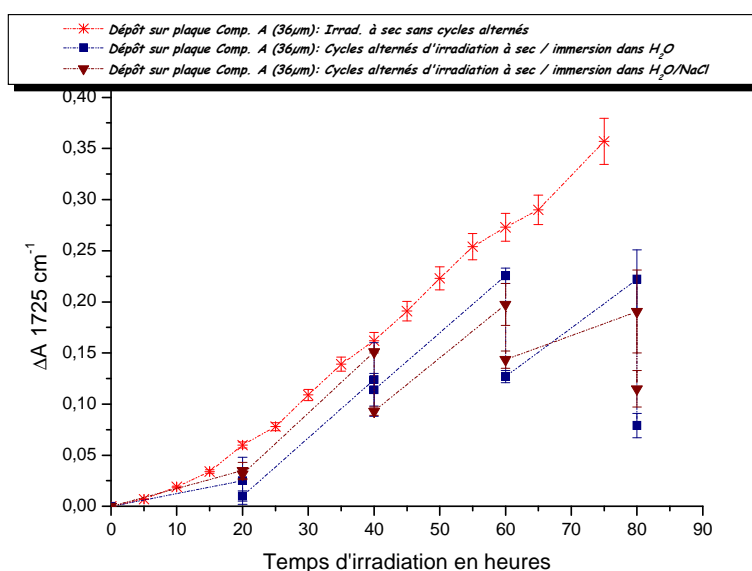


Figure VI-20: Cinétique de photooxydation de la composition A sous forme de dépôt sur plaque métallique mesurée par ATR-diamant

Un effet analogue à celui obtenu par analyse IR-transmission des films libres est également observé dans le cas des films sur plaques, avec diminution de l'absorbance après immersion. Cette diminution est détectée au bout 20 heures d'irradiation pour les immersions dans l'eau et 40 heures pour des immersions dans l'eau salée.

II.2.1.2. Peinture B

II.2.1.2.1. Suivi par spectroscopie IR en mode transmission

Pour les films de composition B, l'analyse par spectroscopie infrarouge des échantillons, irradiés sous forme de films libres de 36 μm , n'a pas été possible : les échantillons devenaient en effet trop cassants et craquaient après les premiers cycles de vieillissement ($\pm 30\text{h}$).

II.2.1.2.2. Suivi par ATR

Les résultats du suivi cinétique du vieillissement incluant des périodes d'immersion obtenus sur des plaques revêtues de la peinture B et analysées par I.R. en mode ATR diamant sont rassemblés dans la figure VI-21.

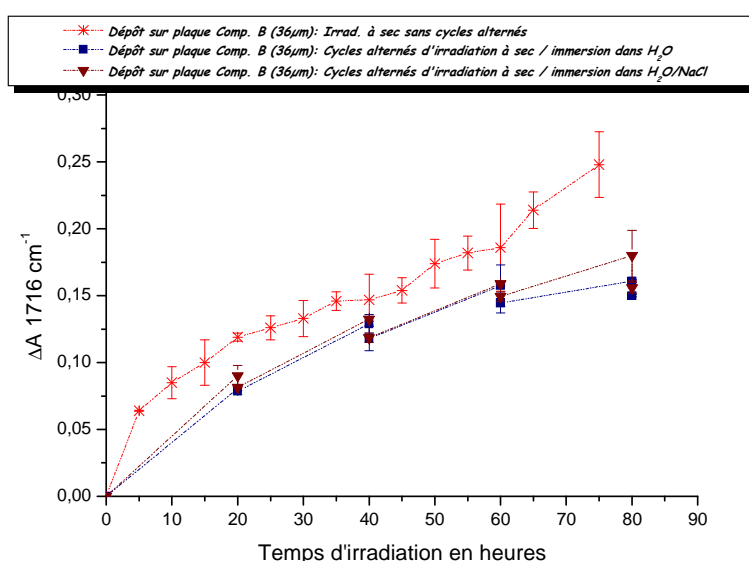


Figure VI-21: Cinétique de photooxydation de la composition B sous forme de dépôt sur plaque métallique mesurée par I.R. en mode ATR-diamant

D'après la Figure VI-21, on observe un comportement analogue à la composition A, avec une légère diminution de la bande d'absorption après 20 heures d'irradiation pour les immersions dans l'eau et 40 heures pour les immersions dans l'eau salée.

II.2.2. Vieillesse photochimique dans l'eau

Les résultats des suivis cinétiques par I.R.-transmission de films libres de la peinture A ($36\mu\text{m}$), irradiés à sec ou dans l'eau en Sepap 14/24H, sont donnés dans la figure VI-22.

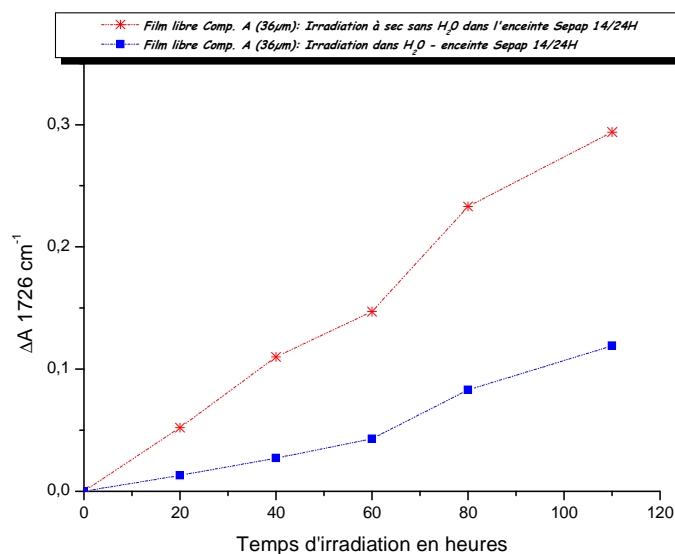


Figure VI-22: Comparaison des cinétiques de photooxydation à sec et par irradiation dans l'eau en Sepap 14/24H de films libres de la peinture A (36 µm)

Comme pour la DGEBA/TETA, et contrairement à la PKHJ[®], la cinétique de photooxydation de la peinture A diminue considérablement quand l'irradiation est faite sur les échantillons immergés dans l'eau.

Pour la peinture B, un comportement similaire a été observé (figure VI-23), mais les analyses réalisées sur des films libres de 36 µm ont été arrêtées après 60 heures d'exposition du fait de la fragilisation des échantillons.

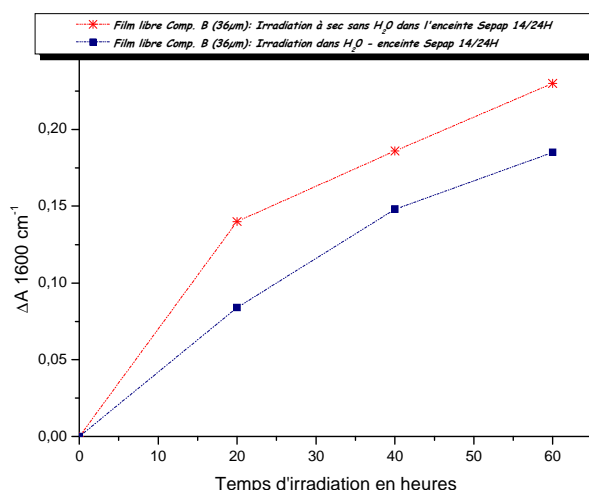


Figure VI-23: Comparaison des cinétiques de photooxydation à sec et par irradiation dans l'eau dans l'enceinte Sepap 14/24H de films libres de la peinture B (36 µm)

II.2.3. Comportement en immersion de films non irradiés de peintures A et B

La figure VI-24 représente les spectres I.R.-transmission, avant et après immersion dans l'eau, de films libres "vierges" non irradiés des peintures A et B.

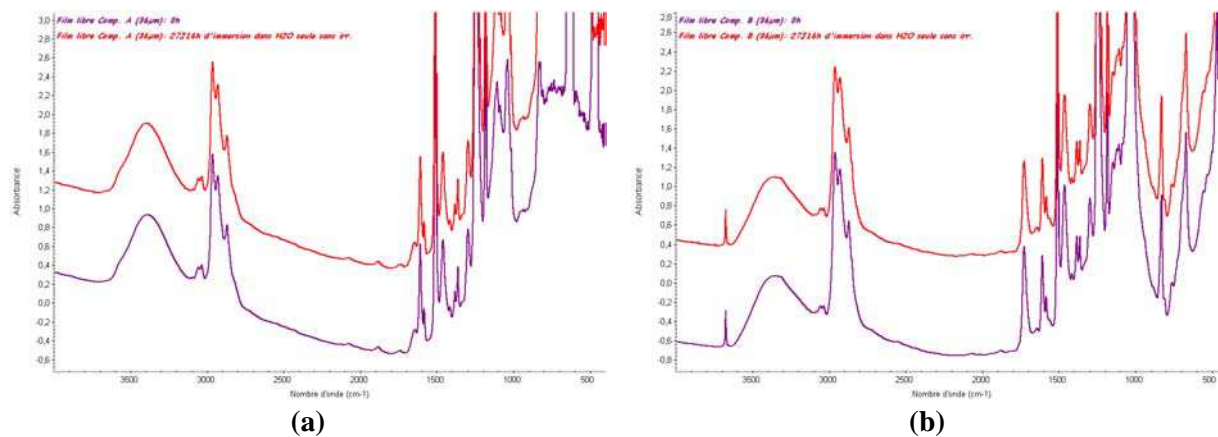


Figure VI-24: Suivi I.R. de la structure moléculaire de films libres non irradiés (36µm), au cours de leur immersion dans l'eau pendant 27 jours (a) peinture A et (b) peinture B

Aucune modification n'a été détectée sur les spectres I.R. des deux compositions même au bout de 27 jours d'immersion dans l'eau.

III. Evolution des propriétés physico-chimiques des peintures A et B au cours du vieillissement

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux évolutions de quelques unes des propriétés physico-chimiques caractéristiques des peintures industrielles A et B au cours de leur vieillissement.

III.1. Evolution de la température de transition vitreuse

III.1.1. Effet des irradiations seules sans eau (Sepap 12/24)

Les variations des températures de transition vitreuse (T_g), mesurées par DSC sur des films libres de peintures A et B ($36\mu\text{m}$), en fonction du temps d'irradiation en Sepap 12-24 ($\lambda > 300\text{ nm}$, 60°C) sont données Figure VI-25.

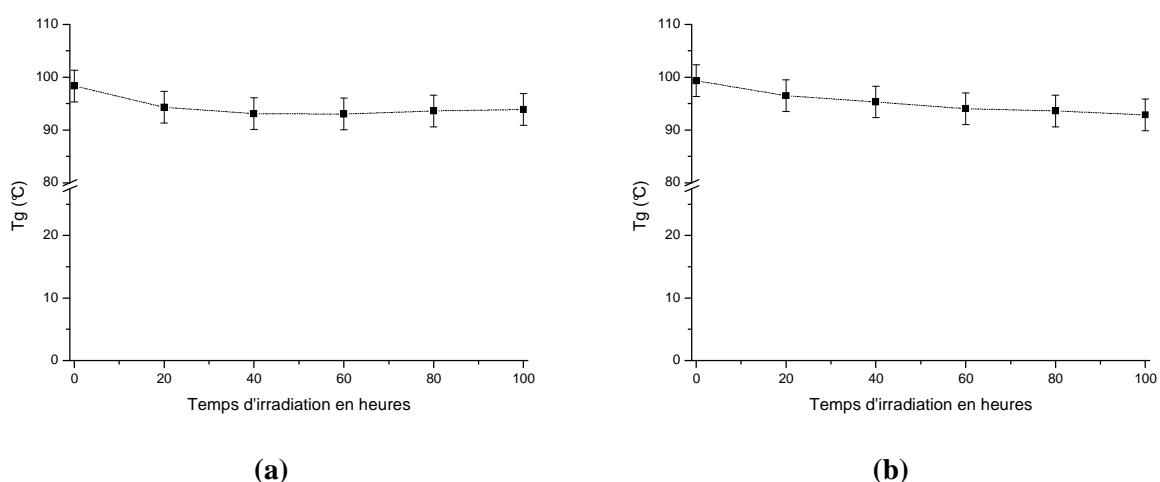


Figure VI-25: Evolution des T_g de films libres de peintures au cours de l'irradiation en Sepap 12/24 : (a) peinture A et (b) peinture B

La figure VI-25 montre qu'il n'y a pas de post-réticulations dans le cas des peintures A et B. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par spectrométrie IR, qui montraient que l'on n'avait pas de diminution de la bande à 916 cm^{-1} (Figures VI-2 et VI-10). On observe sur la figure VI-24 une diminution des T_g des deux peintures sous l'effet de la photooxydation, dès les premières heures d'irradiation. Cet effet peut être attribué aux coupures de chaînes, déjà mises en évidence par spectroscopie IR.

III.1.2. Influence de l'eau

III.1.2.1. Sur des échantillons non irradiés

La figure VI-26 montre l'influence de l'eau sur les Tg de films libres de peintures A et B (36 μm) non irradiés.

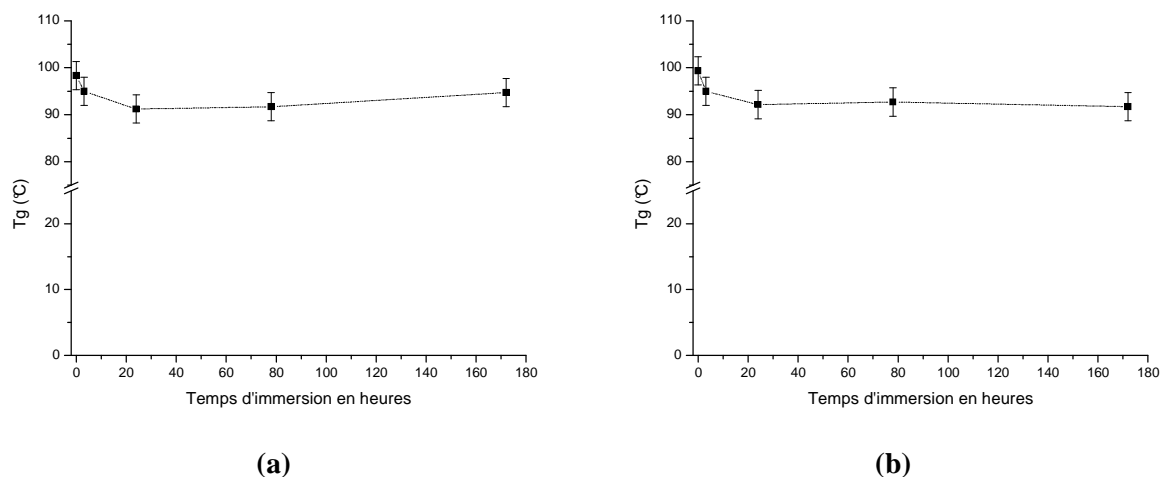


Figure VI-26: Evolution de Tg en fonction du temps d'immersion dans l'eau de films libres de peintures non irradiés: (a) peinture A et (b) peinture B

Dans les 24 premières heures suivant l'immersion, l'eau a un effet de plastification des deux peintures, se traduisant par des diminutions de Tg de 7°C environ.

Au-delà de 24 heures d'immersion (saturation), une légère augmentation de Tg est observée pour la peinture A, mais elle reste pratiquement constante dans le cas de la peinture B.

Ces phénomènes peuvent être liés à la nature des molécules d'eau présentes dans le polymère, qui produisent, selon leur nature, des effets antagonistes : type I : plastification et type II : réticulations secondaires (cf. chapitre IV).

III.1.2.2. Sur des échantillons photooxydés

La figure VI-27 représente l'évolution de Tg de films de peintures A et B irradiés pendant 100h en Sepap 12/24 puis immergés dans l'eau.

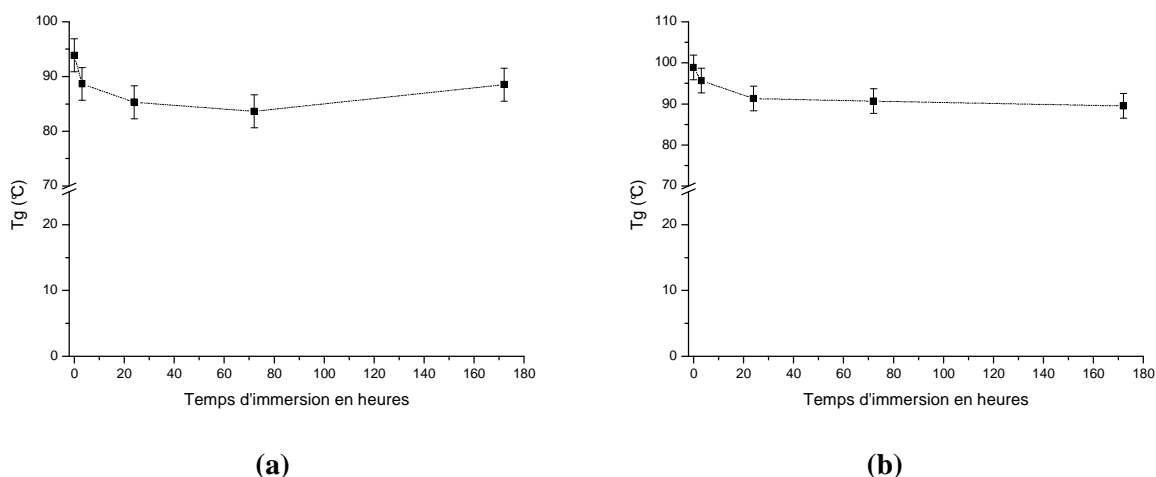


Figure VI-27: Evolution de Tg en fonction du temps d'immersion dans l'eau de films de peintures photooxydés 100h à sec (Sepap 12/24): (a) peinture A et (b) peinture B

Là encore, les molécules d'eau, selon leur nature (type I ou II), ont un effet analogue à celui observé sur les échantillons non vieillis, se manifestant par une diminution de Tg dans les premières heures d'immersion, suivie d'une augmentation (peinture A) ou d'une stabilisation (peinture B).

Il faut noter qu'en plus de l'effet plastifiant des molécules d'eau type I, la diminution de Tg observée peut être également liée à l'hydrolyse des photoproduits d'oxydation pour donner des molécules de plus faible masse.

III.2. Evolution de la microdureté Vickers HV au cours du vieillissement

La figure VI-27 représente les évolutions de la microdureté Vickers HV, exprimée en Kgf/mm², au cours de la photooxydation en Sepap 12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C), de plaques métalliques revêtues de peintures A et B.

La charge appliquée sur les deux compositions est de 200 gf.

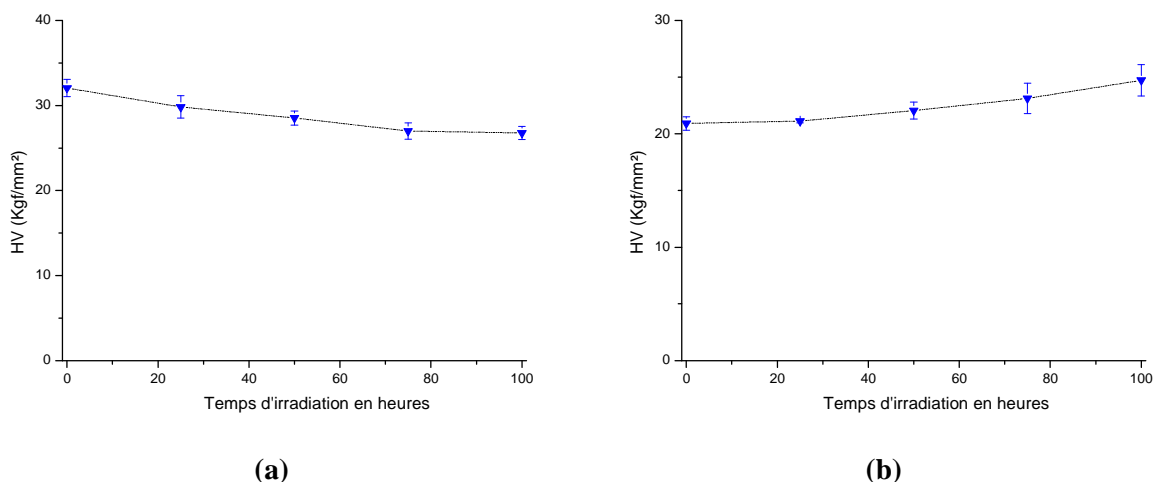


Figure VI-28: Evolution de la microdureté Vickers (HV) au cours de l'irradiation en Sepap 12/24 de (a) peinture A et (b) peinture B

Pour la peinture A, la figure VI-28 montre une légère diminution de la microdureté Vickers, qui passe de ± 31 à ± 26 HV (Kgf/mm²). Ceci serait dû à une "fragilisation" ou "assouplissement" du réseau réticulé suite aux coupures de chaînes engendrées par la photooxydation, et qui touche essentiellement l'extrême surface du matériau, qui est analysée par la technique de microdureté. Précisons que pour le cas des peintures A et B, la pénétration de la pointe diamantée est de l'ordre de 25 μm .

Concernant la peinture B, la photooxydation implique une faible augmentation de la microdureté Vickers, qui pourrait être liée à une multiplication de pontages inter-chaînes, induisant une rigidification supplémentaire du système.

III.3. Suivi gravimétrique de la sorption d'eau

La figure VI-29 représente les courbes de sorption d'échantillons de peintures A et B irradiés en Sepap 12/24 pendant des différentes durées (0, 33, 66 et 100 heures) puis immergés dans l'eau à 20°C.

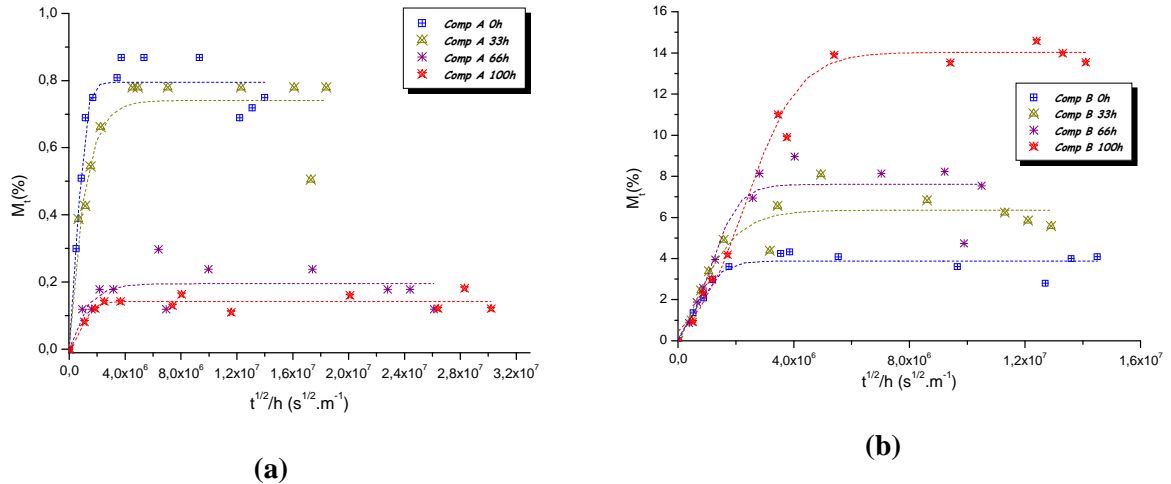


Figure VI-29: Cinétiques de sorption d'eau d'échantillons irradiés à sec ($HR < 2\%$), déterminées par mesures gravimétriques (a) peinture A et (b) peinture B

Pour la peinture A (Fig. VI-29-b), la photooxydation a pour effet la diminution de la pente initiale des courbes $M = f(t^{1/2})$ et de la masse d'eau sorbée à saturation M_∞ (%). Un effet inverse est observé pour le cas de la peinture B (Fig. VI-29-b).

La figure VI-30 représente l'évolution des coefficients de diffusion des peintures A et B en fonction du temps d'irradiation à sec en Sepap 12/24, déterminés à partir des courbes de sorption de la figure VI-29.

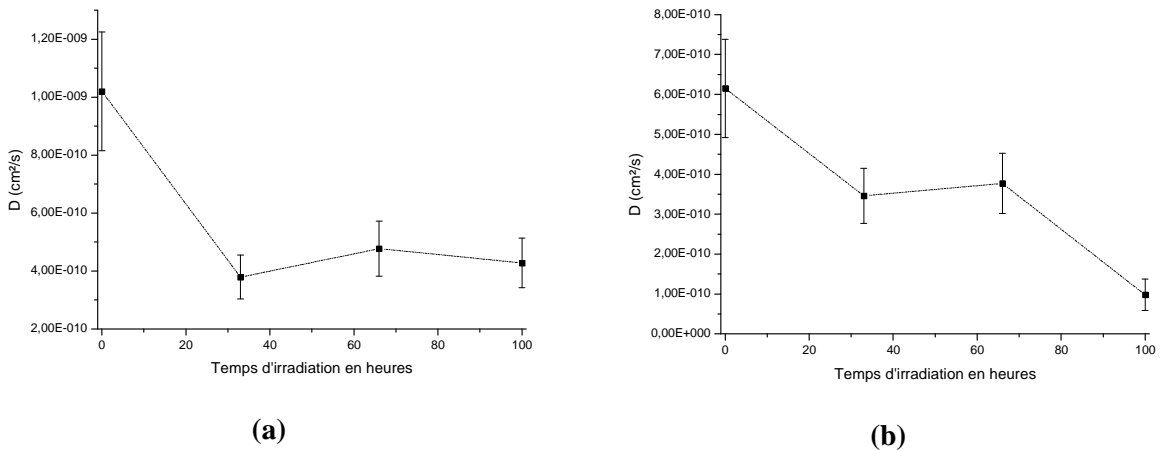


Figure VI-30: Evolutions des coefficients de diffusion d'échantillons irradiés à sec ($HR < 2\%$) déterminée par mesures gravimétriques (a) peinture A et (b) peinture B

Pour la peinture A, la photooxydation provoque une diminution du coefficient de diffusion avant de se stabiliser au-delà de 33 heures.

Pour la peinture B, on observe également une diminution du coefficient de diffusion D qui, au contraire de A, passe par un pseudo palier avant de rediminuer à nouveau.

IV. Conclusion

A l'issue de ce chapitre consacré à l'étude du vieillissement des peintures A et B selon les différentes conditions définies précédemment, nous avons vu que les comportements photochimiques de ces deux formulations sont très voisins et assez similaires à celui du réseau réticulé "modèle", le polyépoxyde DGEBA/TETA.

Ainsi, par *photovieillessement à sec* en enceinte Sepap 12/24 ($\lambda > 300$ nm, 60°C) :

- au niveau moléculaire :

- par spectroscopie I.R., comme pour la DGEBA/TETA, on observe que la photooxydation des deux peintures implique essentiellement l'apparition et l'évolution de deux bandes d'absorption : la première à ± 1660 cm^{-1} correspond à la formation de fonctions amides par oxydation du carbone secondaire situé en α de l'atome d'azote de la partie "amine" des systèmes réticulés A et B, et la deuxième, à 1726 cm^{-1} pour A et 1739 cm^{-1} pour B est celle des phénylformiates, formés par oxydation des groupes CH_2 situés en α des fonctions éthers aromatiques (bande I.R. à 1039 cm^{-1}) de la partie époxy des peintures.
- là-encore, la formation de molécules d'acides carboxyliques lors de la photooxydation des peintures A et B n'a pu être mise en évidence par traitement SF_4 .
- Pour les deux formulations, l'analyse IR confirme bien l'absence de post-réticulation des systèmes au cours de l'irradiation : en effet, l'intensité de la bande correspondant aux groupements époxy à 916 cm^{-1} ne varie pas.
- par UV/Visible, la présence du TiO_2 dans les formulations provoque une absorption quasi-totale du rayonnement de longueurs d'onde inférieures à 400 nm dans les premières couches. Au début de l'irradiation (jusqu'à 10h), on observe une légère augmentation de l'absorbance entre 400 et 500 nm, qui se traduit par un jaunissement des échantillons irradiés. Au delà, l'absorbance évolue très peu.
- par micro-spectrophotométrie I.R., nous avons montré que la photooxydation au sein des deux peintures était hétérogène, ce qui se traduit par l'existence de profils d'oxydation. On note toutefois que le profil obtenu sur la peinture non

« solvantée » B reste relativement moins marqué que celui de la peinture « solvanté » A.

- au niveau "macroscopique", en absence de post-réticulation au cours de l'irradiation, on note essentiellement la diminution des T_g des deux peintures A et B au cours de la photooxydation, qui peut être attribuée aux coupures de chaînes par ailleurs mises en évidence par analyse IR.

De plus, les suivis par spectrophotométries I.R. et UV/Visible du *vieillissement thermique à 60°C* des deux peintures ont permis de constater que la peinture A montre une meilleure résistance à la thermooxydation que la peinture B.

L'immersion dans l'eau d'échantillons non vieillis de peintures A et B, visant à voir l'*effet de l'eau seule*, ne montre aucun changement des structures chimiques des deux matériaux. Par contre, au niveau macroscopique, deux phénomènes sont observés, qui sont liés à la nature des molécules d'eau présentes dans le polymère, produisant, selon leur nature, des effets antagonistes : type I : plastification et type II : réticulations secondaires. Ainsi, dans les premières heures d'immersion (24h), on assiste à une plastification des deux systèmes, se traduisant par une diminution de leurs T_g . Au-delà, une légère augmentation de la T_g est observée pour la peinture A, qui reste par contre constante pour la peinture B.

En ce qui concerne l'*effet de l'eau sur le comportement photochimique* des deux formulations A et B, les résultats obtenus sont très similaires à ceux de la DGEBA/TETA. Ainsi :

- au niveau moléculaire :

- Le vieillissement incluant des cycles alternés d'irradiation/immersion conduit à une diminution de l'intensité de la bande I.R. à 1726 cm^{-1} après immersion dans l'eau, traduisant l'hydrolyse des phényl-formiates formés par photooxydation. Pour les amides absorbant à 1660 cm^{-1} , il n'y a pas d'hydrolyse. Précisons que pour la peinture B, l'analyse IR a été réalisée par ATR : l'analyse en transmission de films libres ($36\mu\text{m}$) n'était en effet pas possible car les échantillons devenaient trop fragiles et cassaient après les premiers cycles de vieillissement.
- l'irradiation dans l'eau en Sepap 14/24H a pour effet de ralentir l'oxydation des deux systèmes A et B.

- au niveau macroscopique, les molécules d'eau, selon leur nature (type I ou II), ont un effet analogue à celui observé sur les échantillons non vieillis, se manifestant essentiellement par

une diminution de T_g dans les premières heures d'immersion, suivie d'une augmentation (peinture A) ou d'une stabilisation (peinture B). En plus de cet effet direct des molécules d'eau, la diminution observée de T_g peut également être liée à l'hydrolyse des photoproduits d'oxydation pour donner des composés de plus faible masse qui pourraient avoir un effet plastifiant.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la peinture solvantée A présente des propriétés physico-chimiques et une résistance à la dégradation meilleures que celles de la peinture non solvantée B : mise en œuvre plus facile, cinétique de photooxydation plus lente, meilleure résistance à la thermooxydation, meilleure tenue mécanique vis-à-vis du vieillissement incluant des cycles alternés d'irradiation/immersion,

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse s'est donné pour but l'étude des mécanismes de photovieillissement de revêtements anti-corrosion pour applications comme peintures marines et l'influence de l'eau sur les mécanismes et le comportement des peintures aux différentes échelles d'analyse. Pour ce faire, la méthodologie que nous avons adoptée a été articulée autour de trois axes principaux consistant à :

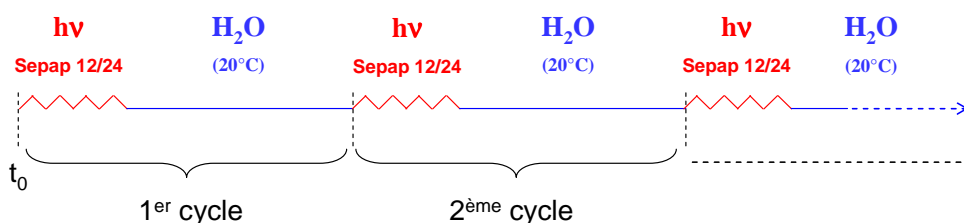
- essayer de relier l'évolution des propriétés chimiques des matériaux étudiés à l'évolution des propriétés physico-chimiques sous l'impact du vieillissement ;
- mettre en place de protocoles expérimentaux bien définis permettant l'étude de l'influence de l'eau sur le photovieillissement tout en essayant d'être les plus proches possible des conditions réelles d'exposition,
- simplifier dans un premier temps ces matériaux afin de mener à bien cette étude, dont l'une des finalités était de comprendre le comportement de deux peintures formulées,
 - o en étudiant le matériau réticulé 3D non formulé, c'est-à-dire le polyépoxyde DGEBA/TETA. Ceci avait un double objectif : nous permettre d'une part de définir le protocole d'élaboration des matériaux (réticulation) et d'autre part d'étudier un matériau de composition et de structure chimique bien caractérisée.
 - o en étudiant un polymère linéaire (résine phénoxy PKHJ[®]) représentatif de la partie époxyde de la DGEBA/TETA. Ceci nous a permis, sur la base d'un polymère "modèle" de structure chimique suffisamment simple, de mettre en place le protocole d'étude.

En terme de mécanismes d'évolution photochimique : la DGEBA/TETA rend bien compte des résultats obtenus dans le cas des peintures A et B, puisqu'on observe majoritairement l'apparition et l'évolution de deux photoproduits d'oxydation qui résultent de réactions au niveau des parties amine et époxyde. Ainsi, on observe la formation de fonctions amides dont la bande d'absorption IR est située à environ 1660 cm^{-1} , obtenues par oxydation du carbone secondaire situé en α de l'atome d'azote de la partie "amine" du réseau réticulé, et de phénylformiates de « bouts de chaînes » (1726 cm^{-1}), formés par oxydation des groupes CH_2 situés en α des fonctions éthers aromatiques (bande I.R. à 1039 cm^{-1}) de la partie époxy du

polymère. Les réactions concernant la partie époxyde ont pu être proposées sur la base des résultats obtenus avec la PKHJ[®]. De plus, du point de vue cinétique, on note que les réactions de photooxydation de la peinture solvantée A et de la PKHJ[®] se font à des vitesses relativement plus faibles que celles de la peinture non solvantée B et de la DGEBA/TETA (à 80h d'irradiation $\Delta A \approx 0,3$ pour la PKHJ[®] et la peinture A contre 0,45 pour la DGEBA/TETA et la peinture B).

Le *rôle de l'eau* a été étudié selon deux protocoles, définis avec l'objectif de rendre compte des conditions réelles d'exposition :

- vieillissement incluant des cycles alternés d'irradiation / immersion dans l'eau : le vieillissement est mené selon une succession régulière et alternée de périodes d'irradiation en milieu sec en Sepap 12/24 suivies d'immersion dans l'eau



- irradiation dans l'eau en Sepap 14/24H.

Ainsi, avec la PKHJ[®], on observe la diminution de l'intensité de la bande I.R. à 1735 cm^{-1} après immersion d'échantillons photooxydés: les phényl-formiates formés subissent une réaction d'hydrolyse par l'eau pour former de l'acide formique et des fonctions phénol. L'acide formique, étant un produit moléculaire de faible masse, peut être extrait par la solution d'immersion. Ceci est confirmé par la mesure du pH des solutions d'immersion et par leur analyse par chromatographie ionique. Les phénols qui sont alors formés peuvent être considérés comme "inducteurs" de photooxydation. Par absorption de photons, ils constituent une source de radicaux amorceurs de réactions de photooxydation, ce qui explique la forte augmentation de la vitesse de photooxydation observée au cours de l'irradiation dans l'eau (Sepap 14/24H) ou après immersion lors des cycles alternés (Sepap 12/24).

Avec la DGEBA/TETA, par vieillissement incluant des cycles alternés d'irradiation et d'immersion, on observe une diminution de l'intensité de la bande I.R. à 1726 cm^{-1} après immersion dans l'eau, mais cette diminution reste toutefois très faible: l'eau a alors peu d'effet sur l'hydrolyse des phényl-formiates. Pour ce qui concerne les amides, on n'observe pas d'hydrolyse.

De plus, contrairement à la PKHJ[®], l'irradiation dans l'eau en Sepap 14/24H a pour effet de ralentir l'oxydation du système DGEBA/TETA. Ceci serait dû essentiellement à la différence des structures physiques (morphologies) des deux matériaux : 2D et 3D. Pour les peintures A et B, on retrouve pratiquement le même comportement qu'avec la DGEBA/TETA.

Ces évolutions moléculaires de structure chimique ont pu être *corrélées aux évolutions macroscopiques* des propriétés physico-chimiques de ces matériaux au cours de leur vieillissement.

Ainsi, pour la PKHJ[®], outre les coupures de chaînes mises en évidence par spectroscopie IR, nous avons montré que la photooxydation à sec s'accompagne de réticulation. Le point de gel est atteint après une durée comprise entre 25 et 50 heures d'irradiation. La morphologie du polymère serait alors biphasée, constituée d'une phase réticulée dense noyée dans une autre soluble et souple. Au-delà du point de gel, le système se rigidifie suite à la multiplication des pontages entre les chaînes, entraînant une diminution de la taille moyenne des mailles de réticulation.

En présence d'eau, la réticulation impliquant la présence d'une seconde phase réticulée, dense et insoluble dans le système, le matériau est donc plus difficile à pénétrer par les molécules d'eau. De plus, selon leur nature, les molécules d'eau présentes dans le polymère peuvent avoir des effets différents, voire antagonistes. Ainsi :

- les molécules d'H₂O "libres" non liées, n'exerçant aucune contrainte sur la matrice polymère, se placeront préférentiellement au niveau des microcavités du volume libre;
- les molécules d'H₂O peuvent se lier aux sites polaires du polymère par une (type I) ou deux liaisons hydrogène (type II). Les molécules de type I favoriseront alors une plastification du polymère alors que celles de type II induiront des nœuds de réticulation secondaires dans le système, et contribueront ainsi à une rigidification du système.

Pour la DGEBA/TETA, selon leur nature (type I ou II), les molécules d'eau ont des effets antagonistes se manifestant essentiellement par une diminution de T_g dans les premières heures d'immersion, suivie d'une augmentation (peinture A) ou d'une stabilisation (peinture B) de la T_g . En plus de l'effet plastifiant direct des molécules d'eau, la diminution observée de T_g peut également être liée à l'hydrolyse des photoproduits d'oxydation pour donner des

composés de plus faible masse qui pourraient eux aussi avoir un effet plastifiant. Des résultats analogues sont observés pour les peintures A et B.

L'ensemble de ces résultats montre donc bien la complexité des phénomènes observés, aussi bien au niveau moléculaire que macroscopique. Les mécanismes, les cinétiques, l'influence du milieu dépendent donc de la nature, de la structure chimique, de la structure morphologique et de l'état du polymère étudié (vieilli ou non).

La dégradation des peintures marines est par ailleurs étudiée par l'équipe du LEMMA à l'aide d'outils électrochimiques telle que la spectroscopie d'impédance complexe (SIE). Les résultats obtenus lors de la photooxydation en présence d'eau (en couplant les deux types d'amorçage) ouvrent des perspectives en couplant les niveaux d'analyse afin de corréliser les modifications chimiques et les propriétés anti-corrosion. La recherche effectuée dans le cadre de cette thèse pourrait être prolongée par des travaux visant à coupler les analyses moléculaires avec une analyse des propriétés électrochimiques pour permettre de sonder l'architecture macromoléculaire et les modifications qui résultent de la photooxydation du polymère, éventuellement assistée de son hydrolyse.

Annexes

Annexe I : Hydrophilie des polymères: relation de Van Krevler [Kre76]

Pour un groupement g_i donné, H_i molécules d'eau sont absorbées par groupement. Il en résulte, que pour une unité monomère de masse moléculaire M contenant x_i groupements g_i , x_j groupements g_j ,...etc, la quantité en moles de molécules d'eau absorbées par cette unité monomère est donnée par :

$$H = \sum x_i H_i \quad (\text{I-1})$$

Par simple règle de trois on en déduit que 1 g de polymère absorbe H/M molécules d'eau, c'est-à-dire $18H/M$ grammes d'eau. Le pourcentage massique d'eau absorbée W_m sera donc :

$$W_m = H.1800 / M \quad (\text{I-2})$$

Pour les polymères semi-cristallins (taux de cristallinité x) : $W_m = H.1800 (1-x) / M$ (I-3)

Cette relation est implicitement fondée sur l'hypothèse que la contribution d'un groupement donné est indépendante de son environnement structural et qu'il existe donc des valeurs « universelles » de H_i , par exemple :

- $H_i = 0$ pour les groupements hydrocarbonés et fluorés ;
- $H_i = 0,1$ à $0,3$ pour les groupements modérément polaires (esters, éthers...);
- $H_i = 1$ à 2 pour les groupements donneurs de liaisons hydrogène (acides, alcools, amides).

Ces valeurs universelles de H_i conduisent généralement à de bonnes prédictions pour les polymères linéaires courants. Or ce n'est absolument pas le cas pour certains polymères tridimensionnels et plus particulièrement les réseaux époxy/amine où les liaisons hydrogène internes sont en compétition avec les liaisons polymère-eau.

Une autre complication provient du fait qu'une seule molécule d'eau peut être liée à deux groupements polaires voisins (deux groupements hydroxyles par exemple). Dans ces conditions, l'augmentation pseudo-parabolique de la masse d'eau absorbée à saturation avec la concentration en groupements OH pourrait être due à l'augmentation des paires OH actives vis-à-vis de l'eau (diminution de la distance moyenne entre sites OH) [Tch00].

Annexe II : Plastification des polymères: modélisation de la variation de Tg

Il existe trois grandes approches physiques pour prédire cette variation de la Tg :

Le premier est le modèle de Fox [**Fox56**] qui constitue une simple loi des mélanges inverse :

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2} \quad (\text{II-1})$$

Avec w_i la fraction massique du composant i et Tg_i sa température de transition vitreuse.

Pour calculer Tg, d'autres auteurs partent du principe d'additivité des volumes libres [**kel61**] [**Ada80**] [**Car82**] [**Joh86**]. La rupture des liaisons secondaires entraîne une augmentation du volume libre total. Le modèle de Kelley-Bueche [**kel61**] s'écrit alors :

$$Tg = \frac{\alpha_p \cdot V_p \cdot Tg_p + \alpha_d \cdot (1 - V_p) \cdot Tg_d}{\alpha_p \cdot V_p + \alpha_d \cdot (1 - V_p)} \quad (\text{II-2})$$

Avec V_p : la fraction volumique du polymère; Tg_p : la Tg du polymère; Tg_d : la Tg de l'eau et α_p et α_d correspondent respectivement aux différences des coefficients d'expansion volumique à l'état liquide (ou caoutchoutique selon le domaine de masse molaire) et à l'état vitreux du polymère et de l'eau : $\alpha = \alpha_{\text{liq}} - \alpha_{\text{vitr}}$

L'équation (II-2) peut être simplifiée par la règle de Simha-Boyer [**Sim62**]: $\alpha \cdot Tg = \text{Cte.}$ (II-3)

Le modèle de Kelley-Bueche s'écrit alors :

$$\frac{1}{Tg} = \frac{1}{Tg_p} + A \cdot (1 - V_p) \quad \text{avec : } A = \frac{1}{Tg_d} - \frac{1}{Tg_p} \quad (\text{II-4})$$

La troisième approche proposée par Carter et al. [**Car77**] est fondée sur le concept d'entropie configurationnelle. Le coefficient de diffusion de l'eau, qui augmente suivant une loi d'Arrhenius pour des températures inférieures à Tg, augmente brusquement lorsque celle-ci est dépassée. En outre, le calcul prend en compte les interactions eau/matrice. La Tg est modélisée de la façon suivante :

$$Tg = Tg_0 \cdot \left[1 - \frac{R}{M_s \cdot \Delta Cp} \cdot y(r) \right] \quad (\text{II-5})$$

Avec Tg_0 la Tg de la résine sèche, R la constante thermodynamique des gaz parfaits ($R=8,314$ J/mol.K⁻¹), M_s la masse effective d'un site de liaison hydrogène, ΔCp l'écart de chaleur spécifique entre état vitreux et état caoutchoutique pour la résine sèche, $y(r)$ une fonction de $r=(M_s/M_{\text{eau}}) \cdot m_{\text{eau}}$, avec M_{eau} la masse molaire de l'eau et m_{eau} la masse d'eau par gramme de résine. Ce modèle semble bien décrire certaines expériences mais la détermination de ΔCp reste toutefois délicate [**Pay81**] [**Car77**] [**Bro81**].

Annexe III : Sorption d'eau: principe et fondement théorique

☞ Diffusion de Fick

Le modèle le plus couramment utilisé pour représenter la cinétique d'absorption d'eau des systèmes époxy est le modèle de diffusion de Fick. Ce modèle suppose que le déplacement d'une molécule d'eau se fait au hasard. Nous ne développerons pas les théories mathématiques de ce type de diffusion qui sont totalement décrites dans l'ouvrage de Crank [Cra75]. Le modèle repose sur la proportionnalité entre le flux de matière J diffusant à travers un secteur dans la direction x et son gradient de concentration C normal au secteur (1ère loi de Fick) :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{III-1}$$

Avec D le coefficient de diffusion

Le calcul du flux net résultant dans une région conduit à l'équation de diffusion (2ème loi de Fick) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{III-2}$$

Les solutions de cette équation différentielle ont été définies pour plusieurs géométries [Cra75], en particulier, pour une plaque mince dont les dimensions surfaciques sont grandes comparées à l'épaisseur h ($l, b \gg h$); l'équation III-2 peut être résolue en considérant les conditions aux limites suivantes :

$$\text{Pour } t = 0 \text{ et } -\frac{h}{2} < x < \frac{h}{2} \quad \rightarrow C = C_0$$

$$\text{Pour } t = 0 \text{ et } x = \pm \frac{h}{2} \quad \rightarrow C = C_s$$

C_0 est la concentration initiale d'eau dans le matériau et C_s est la concentration d'eau à saturation. La solution de l'équation. III-2 développée par Crank [Cra75] est alors :

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[-D_x \frac{(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{h} \quad \text{III-3}$$

Cette formulation permet de calculer les profils de concentration dans l'épaisseur de la plaque. La masse d'eau sorbée à l'instant t , M_t , est donnée par :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-D_x \frac{(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2}\right] \quad \text{III-4}$$

M_∞ étant la masse d'eau sorbée à saturation.

Pour faciliter l'utilisation du modèle, Shen et Springer [She76] proposent l'approximation suivante :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp\left[-7,3 \left(\frac{D_x t}{h^2}\right)^{0,75}\right] \quad \text{III-5}$$

Dans la première étape de diffusion, $\frac{D_x t}{h^2} \ll 0,05$ ou $\frac{M_t}{M_\infty} < 0,6$, l'équation III-5 peut être simplifiée :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{h\sqrt{\pi}} \sqrt{D_x t} \quad \text{III-6}$$

L'équation III-6 montre que le coefficient de diffusion D peut être calculé à partir de la pente de la droite initiale de la courbe du gain massique en fonction de la racine carrée du temps.

Dans la pratique, il peut s'avérer nécessaire de corriger le coefficient de diffusion des effets de bord si la longueur et la largeur des éprouvettes ne sont pas suffisamment grandes devant l'épaisseur. Le principe de ces corrections est proposé par Shen et Springer [She76].

$$D = \frac{D_x}{\left(1 + \frac{h}{b} + \frac{h}{l}\right)^2} \quad \text{III-7}$$

D est le coefficient de diffusion corrigé (réel) et D_x est le coefficient de diffusion observé. Le coefficient de diffusion dépend peu du taux d'humidité du milieu et suit une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{III-8}$$

Avec D_0 facteur préexponentiel et E_a énergie d'activation.

Pour les réseaux époxy, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante et l'énergie d'activation est de l'ordre de 30 à 50 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [Tch00].

☞ Comportements non-Fickien

Pour modéliser les diffusions anormales, plusieurs auteurs ont développé des expressions complexes prenant en compte la formation de liaisons hydrogènes [Bon81] [Car78], l'hétérogénéité du système [Jac89a] [Jac89b], le changement de volume libre [Won85a]

[Won85b], la relaxation des segments du polymère permettant une lente redistribution des éléments de volume libre en cours d'hydratation [Ber78], la dégradation du matériau [Xia97], la diminution de la Tg [Vre92] ou encore le gonflement [Xia98]. Parmi ces modèles, le modèle le plus pertinent suppose que l'eau absorbée dans le polymère est constituée de deux phases : une phase mobile et une phase liée au réseau. Ce modèle développé en 1978 par Carter et Kibler [Car78] fait intervenir deux étapes de piégeage-dépiégeage des molécules d'eau et se rapproche en cela de la théorie de Langmuir appliquée à l'origine aux isothermes d'adsorption. Ce modèle a été appliqué avec succès dans le cas d'un réseau époxy exposé à des contraintes d'humidité relative variables.

Annexe IV : Détermination de l'équivalent époxyde (EEW) de la résine époxyde DGEBA par la méthode de Soares [Soa03] : principe

$$\bar{M}_n = 284n + 340 \quad \text{IV-1}$$

$$\text{EEW} = 142n + 170 \quad \text{IV-2}$$

Soit le rapport R_p tel que $R_p = \frac{I_2}{I_1}$ avec : I_2 correspond à l'intensité de pics *a* et *b* liés aux protons aromatiques (8 protons) et I_1 correspond à l'intensité des pics *e*, *f* et *g* liés aux protons du groupe terminal époxy (3 protons). Les valeurs de I_1 et I_2 sont obtenus directement à partir du spectre RMN ^1H .

$$\text{D'autre part : } \bar{F}_n = \frac{n_{\text{tot}}(\text{époxy})}{n_{\text{tot}}(\text{chaînes})} \quad \text{IV-3}$$

$$\text{Et : } \begin{cases} I_1 = 3n_{\text{tot}}(\text{époxy}) \\ I_2 = 8(n+1)n_{\text{tot}}(\text{chaînes}) \end{cases} \quad \text{IV-4}$$

avec $n_{\text{tot}}(\text{époxy})$ correspond au nombre totale des fonctions époxy et $n_{\text{tot}}(\text{chaînes})$ correspond au nombre totale des chaînes ;

$$\text{Nous avons alors : } \bar{F}_n = \frac{I_1}{I_2} \left[\frac{8(n+1)}{3} \right] = \frac{1}{R_p} \left[\frac{8(n+1)}{3} \right] \quad \text{IV-5}$$

En combinant l'équation IV-1 et IV-5, la fonctionnalité peut être exprimée en fonction de la masse moléculaire par :

$$\bar{F}_n = \frac{2,6}{R_p} \left[\frac{\bar{M}_n - 56}{284} \right] \quad \text{IV-6}$$

Connaissant la masse moléculaire (\bar{M}_n) ou le degré de polymérisation (n), la fonctionnalité peut être alors estimée par l'équation IV-5 ou IV-6.

Considérant une résine époxy théorique (idéale) constituée uniquement par la structure ayant

$n = 0$ ($\bar{M}_n = 340$), on peut alors écrire : $R_t = \frac{I_{2,t}}{I_{1,t}}$ avec $I_{2,t}$ représente le nombre de protons

correspondant aux groupes aromatiques (8 protons) et $I_{1,t}$ représente le nombre de protons

correspondant aux groupes terminales époxyde (6 protons). La valeur de R_t pour cette

$$\text{structure théorique est alors: } R_t = \frac{8}{6} = 1,33 \quad \text{IV-7}$$

Or, presque la totalité des échantillons de résines époxy contiennent des fractions oligomères ayant $n > 0$. Par conséquent, la valeur de R_p est toujours supérieure à la valeur théorique R_t . La contribution des oligomères ayant $n > 0$ dans la valeur moyenne de n peut alors être estimée par l'équation suivante :

$$n = \frac{(R_p - R_t)}{R_t} = \frac{(R_p - 1,33)}{1,33} \quad \text{IV-8}$$

L'équivalent époxy EEW peut être estimé par combinaison des équations IV-2 et IV-8.

Le degré de polymérisation obtenu par l'équation IV-8 fournit également une information concernant la concentration en oligomère avec $n = 0$:

$$[\text{oligomère}_{n=0}](\% \text{ mol}) = 100(1 - n)$$

Pour le cas de notre résine DER[®]332, à partir de la figure III-3 (Chapitre III), nous avons :

$$\begin{cases} I_1 = 1,4830 \\ I_2 = 2,0332 \end{cases} \Rightarrow R_p = \frac{I_2}{I_1} = 1,37$$

Annexe V : Réticulation des systèmes réactifs thermodurcissables : diagramme TTT [Gil86]

Deux transformations structurales importantes sont observées pendant la réaction de polymérisation des polymères thermodurcissables:

- La gélification qui marque le passage de l'état liquide à l'état caoutchoutique, par la formation d'une première molécule tridimensionnelle occupant tout le volume réactionnel (percolation). Le matériau a alors des propriétés élastiques et présente une fraction insoluble.
- La vitrification qui est définie comme le passage d'un état caoutchoutique à un état solide vitreux. L'apparition de la vitrification conduit au ralentissement de la réaction. Ce phénomène se produit, lorsque la température de transition vitreuse (T_g) du système partiellement réagi atteint la température de réaction.

Une fois les liaisons formées, nous aboutissons à un réseau tridimensionnel dans lequel les macromolécules sont liées entre elles. Les produits finis garderont ainsi la forme dans laquelle ils ont été mis en œuvre et ne pourront plus être à nouveau transformés. La mise en œuvre de nos deux peintures doit donc être réalisée avant la vitrification du système.

Généralement, ces deux transformations (gélification et vitrification) sont bien décrites par des diagrammes de type Temps–Température–Transformation TTT, développés par Gillham (1986) pour illustrer les phénomènes ayant lieu lors de la réticulation [Gil86] (figure V-1). Les temps d'apparition des différents phénomènes (gélification, vitrification, réticulation complète et dégradation) sont mesurés pour différentes températures de cuisson isothermes.

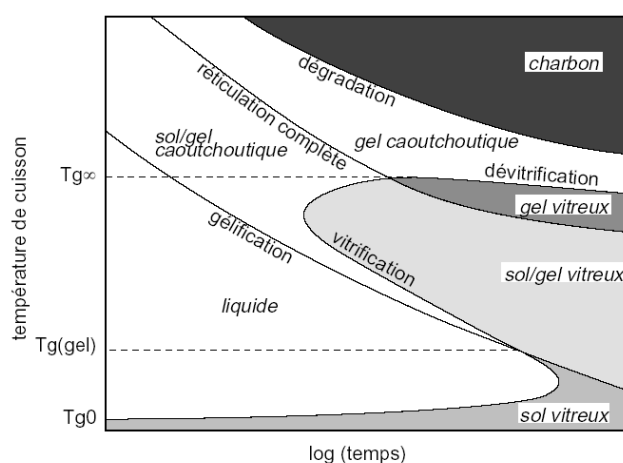


Figure V-1: Exemple-type d'un diagramme TTT

Le diagramme comporte trois températures critiques importantes :

- T_{g_0} est la température de transition vitreuse des composants n'ayant pas réagi ;
- $T_{g_{(gel)}}$ pour le système réticulé à $T_{g_{(gel)}}$, la gélification et la vitrification se produisent simultanément ;
- T_{g_∞} est la température de transition vitreuse maximale que le système peut atteindre. La courbe de réticulation complète du diagramme TTT représente le temps nécessaire pour chaque température de cuisson pour que T_g atteigne T_{g_∞} .

Lorsque la température de cuisson T_c est plus élevée que la température de transition vitreuse du mélange initial T_{g_0} , la vitesse de réticulation est contrôlée par la cinétique chimique. La T_g ainsi que la viscosité du milieu [Dim64] [Hal91] augmentent consécutivement à la formation des chaînes du réseau. Au point critique (temps de gel), la T_g atteint une valeur critique notée $T_{g_{(gel)}}$.

Quand $\Delta T = T_c - T_g$ est faible, la mobilité moléculaire est limitée. La vitesse de la réaction de réticulation est alors contrôlée par la diffusion des espèces actives. Si T_c est faible ($T_{g_0} < T_c < T_{g_{(gel)}}$) la vitrification se produit avant la gélification. Une augmentation de température permet la dévitrification et un regain de mobilité, permettant un complément de réaction. Entre $T_{g_{(gel)}}$ et T_{g_∞} la gélification précède la vitrification.

Si T_c est élevée ($T_c > T_{g_\infty}$), la dégradation thermique peut empêcher la réticulation complète.

Il faut savoir que l'évolution de la cinétique de la réticulation des polymères thermodurcissables s'accompagne généralement de trois grandes caractéristiques: un dégagement de chaleur, la formation ou la disparition de groupements chimiques et des changements de propriétés physiques. Trois approches expérimentales permettent donc de suivre la cinétique de réticulation d'une résine thermodurcissable :

- Détermination directe de la concentration des groupements réactifs présents dans le milieu, par spectroscopie infrarouge par exemple [Mor87] [Gon03] [Fag01];
- Estimation directe de l'avancement de la réaction chimique, par mesure thermique par exemple;
- Mesure des évolutions des propriétés physiques, mécaniques, électriques...etc. du polymère (T_g , η , E , G , ϵ ...).

Annexe VI : Cinétique de réticulation du système réactif époxy/amine par DSC : principe

Lors des réactions chimiques, des liaisons covalentes se forment en dégageant de la chaleur. L'analyse thermique regroupe une famille de techniques de mesure qui enregistrent la réponse du matériau soumis à une source de chaleur ou à un refroidissement. Il est alors possible de caractériser la cinétique en fonction du temps (conditions isothermes) ou de la température (conditions dynamiques).

Rappelons que la DSC, conçue pour déterminer les enthalpies des différents processus (cinétiques chimiques, transition vitreuse, vitrification), mesure le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon et une référence inerte à la même température. Elle comporte deux fours, un contenant une capsule vide et l'autre l'échantillon placé dans une capsule de même masse. Le maintien à même température se fait par compensation de puissance :

$$P = \frac{dW}{dt} \quad \text{VI-1}$$

P est la puissance (en Watt), W est le travail (en Joule). Comme il n'y a pas d'action mécanique et que le travail se fait à pression constante, la relation précédente peut se réécrire :

$$P = \frac{dW(t)}{dt} = \frac{dH(t)}{dt} \quad \text{VI-2}$$

$dH(t)/dt$ est le flux de chaleur dégagé au temps t. L'hypothèse utilisée pour l'étude cinétique est que le flux de chaleur est proportionnel au taux d'avancement [Sou76]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_T} \frac{dH(t)}{dt} \quad \text{VI-3}$$

H_T est la chaleur totale dégagée au cours de la réaction. Sa valeur est obtenue par intégration du pic exothermique sur tout le temps de réaction réalisée en balayage dynamique. Le taux d'avancement est défini comme la vitesse de formation du réseau.

L'évolution de la conversion avec le temps est obtenue en intégrant la courbe de chaleur à chaque pas de temps et en normalisant par rapport à la chaleur totale, selon:

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_1}^t \left(\frac{dH(t)}{dt} \right) dt}{\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{dH(t)}{dt} \right) dt} = \frac{H(t)}{H_T} \quad \text{VI-4}$$

Annexe VII : Détermination des énergies d'activation de la réticulation des systèmes réactifs thermodurcissables: méthode isoconversionnelle

I. Principe et méthodes

Pour notre étude, nous avons utilisé la méthode isoconversionnelle [Sbi97] [Dim04] [Sal05] pour suivre l'évolution de l'énergie d'activation du système au cours de sa réticulation.

Le comportement cinétique peut être décrit par l'équation générale suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{VII-1}$$

Avec : t le temps, $k(T)$ est la constante de vitesse de la réaction et $f(\alpha)$ une fonction cinétique.

La constante de vitesse de la réaction $k(T)$ est décrite par une expression arrhénienne :

$$k(T) = A_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right) \quad \text{VII-2}$$

A_{α} et E_{α} sont les paramètres d'Arrhenius qui varient avec la conversion α .

La forme intégrale de $f(\alpha)$ est notée $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad \text{VII-3}$$

L'analyse isoconversionnelle, développée en particulier par Vyazovkin [Vya96a] [Vya96b] [Vya97a] [Vya97b] [Vya00], décrit l'évolution de E_{α} en fonction de α sans faire d'hypothèse sur $f(\alpha)$. L'idée fondamentale du principe isoconversionnel est que la vitesse de la réaction, à une conversion donnée, ne dépend que de la température.

Plusieurs méthodes basées sur ce principe ont été développées dans la littérature :

☛ Méthode intégrale ou isotherme

Dans le cas d'une réaction isotherme, l'intégration de l'équation A combinée avec l'équation VII-2 après réarrangement, conduit à :

$$\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left[\frac{g(\alpha)}{A_{\alpha}}\right] + \frac{E_{\alpha}}{RT_i} \quad \text{VII-4}$$

$t_{\alpha,i}$ est le temps correspondant à la conversion α pour une réaction isotherme à la température T_i . A partir de cette équation, E_{α} est obtenue directement pour plusieurs expériences isothermes, en traçant le logarithme du temps en fonction de l'inverse de la température pour

des conversions constantes. Les pentes de ces droites (courbe) de dépouillement permettent de remonter aux énergies d'activation correspondantes.

☛ Méthode de Friedman [Fri64]

En utilisant le logarithme de l'équation VII-1 combinée à VII-2, nous pouvons écrire :

$$\text{Ln}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \text{Ln}[A_\alpha f(\alpha)] - \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad \text{VII-5}$$

Cette méthode nécessite de connaître le taux d'avancement et la température pour chaque conversion α . Ainsi, la pente de la droite obtenue en traçant $\text{Ln}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha$ en fonction de l'inverse de la température donne la valeur de l'énergie d'activation pour chaque conversion. Cette méthode est appliquée pour des données isothermes ainsi que des données non isothermes.

☛ Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall

Dans les conditions non isothermes, l'équation VII-1 combinée à VII-2 s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A_\alpha}{q} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{VII-6}$$

Où q est la rampe de température $\left(q = \frac{dT}{dt}\right)$. En notant $u = \frac{E_\alpha}{RT}$, la forme intégrale s'écrit:

$$g(\alpha) = \frac{A_\alpha E_\alpha}{Rq} P(u) \quad \text{VII-7}$$

$$\text{avec } P(u) = \frac{e^{-u}}{u} - \int_u^\infty \left(\frac{e^{-u}}{u}\right) du \quad \text{VII-8}$$

comme aucune solution exacte n'existe pour VII-8, cette équation est représentée en introduisant une approximation de $P(u)$.

En utilisant l'approximation de Doyle [Doy62], $\text{Ln}(P(u)) \cong -5,3305 - 1,052u$, l'équation d'Ozawa, Flynn et Wall peut être obtenue [Fly66] [Oza70]:

$$\text{Ln}(q) \cong \text{Ln}\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{R}\right) - \text{Ln}(g(\alpha)) - 5,3305 - 1,052\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad \text{VII-9}$$

En traçant le logarithme de q en fonction de l'inverse de T pour une conversion donnée et en répétant cette opération pour chaque conversion, nous obtenons la dépendance de E_α avec α .

☛ Méthode de Kissinger, Akahira et Sunose (KAS)

Pour cette méthode, l'approximation utilisée est la suivante :

$$P(u) = \frac{e^{-u}}{u^2} \quad \text{VII-10}$$

Il en découle l'équation de Kissinger, Akahira et Sunose qui donne l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la conversion par un tracé similaire au précédent :

$$\text{Ln} \left(\frac{q}{T_\alpha^2} \right) \cong \text{Ln} \left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha} \right) - \text{Ln}(g(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad \text{VII-11}$$

II. Résultats

II.1. système réactif DER[®]332 / TETA

Les résultats expérimentaux obtenus en DSC, que ça soit en mode isotherme ou anisotherme, sont traités par analyse isoconversionnelle. Nous rappelons que l'analyse isoconversionnelle permet de déterminer la dépendance de l'énergie d'activation (E_α) avec la conversion (α). Le principe des méthodes isoconversionnelles postule qu'à conversion donnée, le taux d'avancement n'est fonction que de la température.

II.1.1. Mode isotherme

Les résultats obtenus en mode isotherme sont analysés à l'aide de deux méthodes isoconversionnelles. La première est la méthode différentielle de Friedman (équation VII-5) et la deuxième est la méthode intégrale (équation VII-4) (figure VII-1).

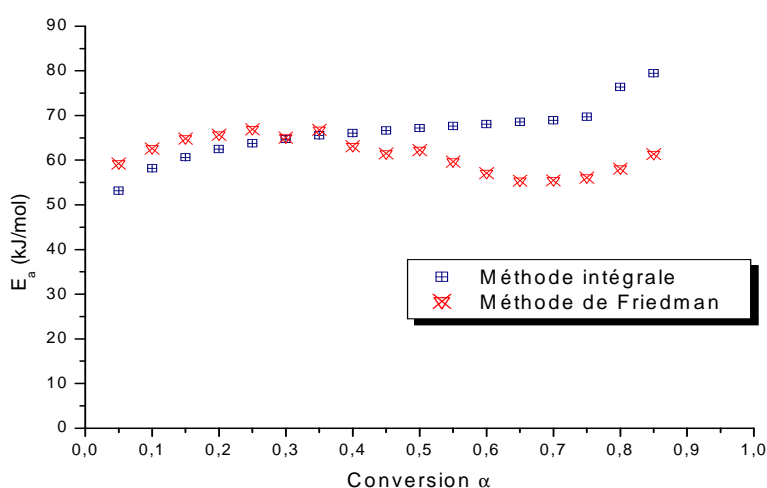


Figure VII-1: Détermination de l'énergie d'activation en fonction de la conversion par la méthode isoconversionnelle en mode isotherme du système DGEBA/TETA

Les valeurs d'énergie d'activation trouvés par les deux méthodes ne sont pas les mêmes. Pour la méthode de Friedman, l'énergie d'activation est de ± 60 kJ/mol aux faibles conversions,

puis atteint un maximum à 68 kJ/mol pour des conversions entre 25 et 35%, avant de diminuer à nouveau jusqu'à une valeur minimale d'environ 55 kJ/mol à 70% de conversion. A la fin de la réaction ($\alpha > 75\%$), l'énergie d'activation remonte à nouveau pour atteindre 60 kJ/mol. Sachant que pour cette méthode de Friedman, les régressions linéaires aux conversions élevées sont de faibles qualités, ce qui implique que les énergies d'activations correspondantes ne sont données qu'à titre indicatif et qu'elles doivent être prises avec beaucoup de méfiance. En effet, Salla et Ramis [Sal96] ont montré que la méthode intégrale est plus simple et plus précise que la méthode de Friedman. Cette dernière utilise en effet des valeurs de flux thermique instantané très sensibles aux perturbations du signal et qui tendent à être numériquement instables. La méthode de Friedman conduit donc à des résultats moins fiables que la méthode intégrale. Cette dernière donne dans notre cas, des valeurs d'énergie d'activation de ± 58 kJ/mol aux faibles conversions, puis atteint un pseudo-plateau énergétique de ± 65 kJ/mol pour des conversions entre 20 et 70% avant d'augmenter à nouveau pour les grandes conversions. Là encore, les régressions linéaires sont de moins bonnes qualités aux conversions élevées.

II.1.2. Mode non isotherme

Par rapport au mode isotherme, le mode anisotherme présente l'avantage de donner des résultats plus précis. Par contre, l'analyse isoconversionnelle est très sensible à la ligne de base choisie [Ler00].

Les méthodes isoconversionnelles utilisées sont la méthode de Friedman, la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall et la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (figure VII-2).

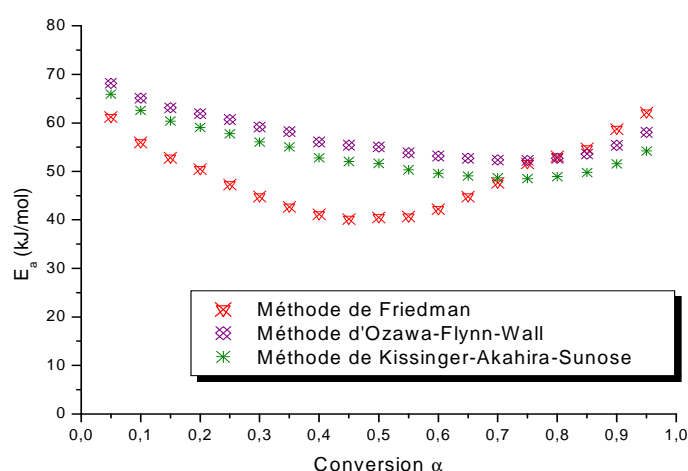


Figure VII-2: Détermination de l'énergie d'activation en fonction de la conversion par la méthode isoconversionnelle en mode non isotherme du système DGEBA/TETA

La méthode d'Ozawa, Flynn et Wall et celle de Kissinger, Akahira et Sunose présentent un excellent accord. Au contraire, la méthode de Friedman conduit à des différences significatives des valeurs d'énergies d'activation E_a comparée aux deux autres méthodes. La méthode de Friedman, qui est la plus précise [Ler00] [Sbi97], nous donne une valeur d'énergie d'activation de ± 60 kJ/mol pour les faibles conversions, puis une diminution jusqu'à 40 kJ/mol pour une conversion de 45%, avant de réaugmenter pour atteindre une valeur supérieure à 60 kJ/mol aux conversions élevées. Les régressions aux fortes conversions sont satisfaisantes contrairement au mode isotherme. La valeur obtenue aux faibles conversions est en accord avec la valeur obtenue en mode isotherme.

II.2. Peintures A & B

II.2.1. Peinture A

Les résultats obtenus pour le cas de la peinture A, par DSC en mode isotherme, sont représentés sur la figure VII-3.

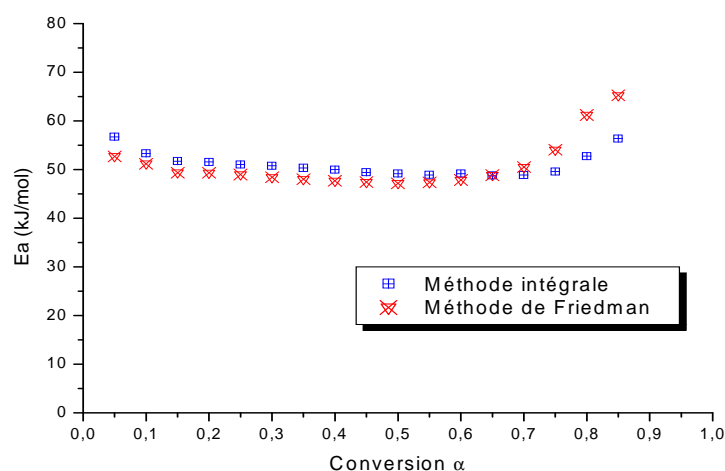


Figure VII-3: Détermination de l'énergie d'activation en fonction de la conversion par la méthode isoconversionnelle en mode isotherme – peinture A

Les deux méthodes présentent un excellent accord jusqu'à une conversion de 0,7. Au-delà, la méthode de Friedman donne des valeurs d'énergies d'activation supérieures à celles de la méthode intégrale. Cela peut être expliqué en partie par le fait que les régressions linéaires sont de faibles qualités aux conversions élevées. Ces résultats donnent des énergies d'activation de l'ordre de 48-55 kJ/mol pour la méthode intégrale. Rappelons que les ordres de grandeurs des énergies d'activation proposés ne sont donnés qu'à titre indicatif. En effet,

l'analyse isoconversionnelle est très sensible à la qualité des régressions obtenues à partir des résultats expérimentaux de DSC.

II.2.2. Peinture B

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure VII-4.

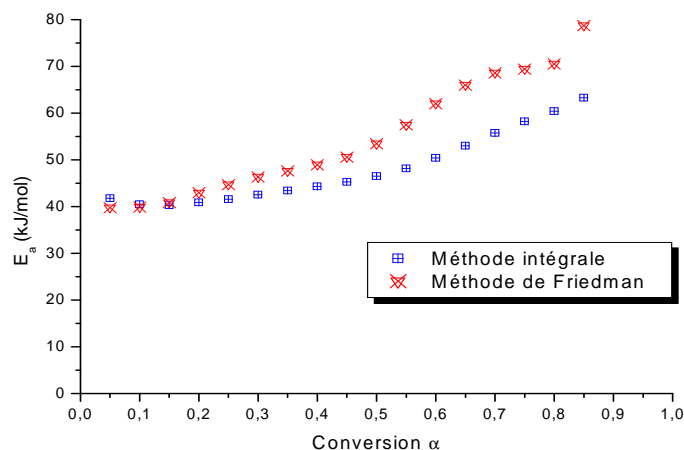


Figure VII-4: Détermination de l'énergie d'activation en fonction de la conversion par la méthode isoconversionnelle en mode isotherme – peinture B

La méthode de Friedman et la méthode intégrale donnent la même tendance à propos de l'évolution de l'énergie d'activation avec la conversion. Par contre, les valeurs d'énergie d'activation ne sont pas les mêmes et la différence entre les deux s'amplifie avec l'avancement de la réaction. Ces résultats donnent une énergie d'activation de l'ordre de 40kJ/mol au début de la réaction qui monte progressivement jusqu'à atteindre une énergie supérieure à 60kJ/mol pour la méthode intégrale et 75kJ/mol pour la méthode de Friedman aux conversions élevées. Rappelons là aussi que la qualité des régressions linéaires devient faible aux fortes conversions et que les ordres de grandeurs des énergies d'activation proposés ne sont donnés qu'à titre indicatif.

Références **bibliographiques**

- [Ada80] M. J. Adamson, *Journal of Materials Science*, **15**, 1736-1745 (1980)
- [Ale86] J. V. Aleman, J. L. Garcia-Fierro, R. Legross, and J. P. Lesbats, in *Transport Properties of Epoxyde Prepolymers*, Prague, République Tchèque, edited by W. De Gruyter, Berlin, 61-7 (1986)
- [Ant81] M. K. Antoon, J. L. Koenig, and T. Serafini, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **19**, 1567-1575 (1981)
- [Api84] A. Apicella, L. Nicolais, W. J. Mikols,; J. C. Seferis, Sorption mechanisms in glassy thermosets, *In Interrelations between Processing Structure and properties of Polymeric Materials*, J. C. Seferis, Theocaris edition; Elsevier Science; p 629. (1984)
- [Api85] A. Apicella and L. Nicolais, *Advances in Polymer Science*, **72**, 69-77 (1985)
- [Ass91] Assoul M., thèse de doctorat, *Université de Franche-Comté, Besançon, France* (1991)
- [Ata00] A. Atarsia and R. Boukhili, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 607-620 (2000)
- [Avr70] M. Avram et G.D. Mateescu, "La spectroscopie infrarouge", Dunod-Paris (1970)
- [Bab04] M. Baba, Réticulation des polymères: nouvelles approches expérimentales, Habilitation à diriger des travaux de recherche, HDR – Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand (2004)
- [Ban79] L. Banks and B. Ellis, *Polymer Bulletin*, **1**, 377-382 (1979)
- [Bar94] S. J. Barton and G. Pritchard, *Polym. Adv. Technol.*, **5**, 245 (1994)
- [Bel83a] V. Bellenger and J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2599-2609 (1983)
- [Bel83b] V. Bellenger and J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2677-2688 (1983)
- [Bel87] V. Bellenger, J. Verdu, Francillette J.; Hoarau P. and Morel E., *Polymer*, **28**, 1079 (1987)
- [Ber78] A. R. Berens, H. B. Hopfenberg, *Polymer*, **19**, 489 (1978)
- [Bon81] P. Bonniau and A. R. Bunsell, *J. Compos. Mater.*, **15**, 272 (1981)
- [Bos85] J. Bost et al., *Matières plastiques*, 2ème édition, tome I, Lavoisier, Paris (1985)
- [Bra80] S. Bratos, J. Lascombe and A. Novak, *In Molecular Interactions*; Ratajczak H., Orville-Thomas W. J., Eds., Wiley: New York, Vol.1, Chapter 10 (1980)
- [Bre80] D. M. Brewis, J. Comyn, and J. L. Tegg, *Polymer*, **21**, 134-138 (1980)

- [Bro02] C. Bockenheimer, D. Fata, and W. Possart, in *Ageing Behaviour of Epoxy Networks in Water at Elevated Temperatures*, Orlando, 11-13 (2002)
- [Bro78] C. E. Browning, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 16 (1978)
- [Bro81] C. E. Browning, *Polymer Engineering and Science*, **18**, 75-83 (1981)
- [Bru77] M. Brun, A. Lallemand, J-F. Quinson and C. Eyraud, *Thermochim. Acta.*, **21**, 59 (1977)
- [Bui94] G.J. Buist, I. Hamerton, B.J. Howlin I, J.R. Jones, S. Liu I, J.M. Barton, *J. Mat. Chem.*, **4**, 1793 (1994).
- [Car77] H. G. Carter and K. G. Kibler, *Journal of Composite Materials*, **11**, 265-275 (1977)
- [Car78] H. G. Carter and K. G. Kibler, *Journal of Composite Materials*, **12**, 118-131 (1978).
- [Car82] C. Carfagna, A. Apicella and L. J. Nicolais, *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, 105-112 (1982)
- [Car83] C. Carfagna and A. Apicella, *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, 2881-2885 (1983)
- [Car87] D. J. Carlsson, R. Brousseau, C. Zhang and D. M. Whiles, *Polym. Deg. & Stab.*, **17**, 303-318 (1987)
- [Car88] D. J. Carlsson, R. Brousseau, C. Zhang and D. M. Whiles, *ACS Symp. Series*, **364**, 376 (1988)
- [Cha04] P. Richard Chartoff, K. Anil Sircar, *Thermal Analysis of Polymers*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI:10.1002/ 0471440264 .pst 367 (2004)
- [Cha95] A. Chateauminois, *Polym. Compos.*, **16**, 288 (1995)
- [Cha97] T. Chassadent, G. Plaret, R. Lavernmer, A. Raouf, J-P. Guilbaut, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 208, 67 (1997)
- [Cla80] H. Clausen: *Wörterbuch der Lacktechnologie*, Edition Lack und Chemie, Elvira Moeller GmbH, Filderstadt (1980)
- [Col02] D. Colombini, J. J. Martinez-Vega, and G. Merle, *Polymer* **43**, 4479-4485 (2002)
- [Col89] K. C. Cole, D. Noel, J.-J. Hechler, A. Chouliotis, and K. C. Overbury, *Polymer Composites*, **10**, 150-161 (1989)
- [Cop02] G. Copin-Montégut, Propriétés physiques de l'eau de mer, *Techniques de l'ingénieur*, [K170] (2002).

- [Cra75] J. Crank, *The Mathematics of diffusion*, Oxford University Press: Oxford, (1975).
- [Dan81] N. D. Danieleley and E. R. Long Jr, *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry*, **19**, 2443-2449 (1981)
- [Daw02] J. V. Dawkins, E. Meehan. *Chromatography - Size Exclusion*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI:10.1002 /0471440264.pst058 (2002)
- [Del06] F. Delor-Jestin, D. Drouin, P. Y. Cheval and J. Lacoste, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1247-1255 (2006)
- [Den92] B. De Neve and M. E. R. Shanahan, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **12**, 191-196 (1992)
- [Den95] B. De Neve and M. E. R. Shanahan, *Journal of Adhesion*, **49**, 165-176 (1995)
- [Dim03] F. Dimier, Injection de systèmes réactifs: détermination des lois cinétiques et rhéologiques et modélisation, thèse doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris (2003)
- [Dim04] F. Dimier, N. Sbirrazzuoli, B. Vergnes, M. Vincent, *Polymer Engineering and Science*, **44**, 3, 518-527 (2004)
- [Dim64] E. A. Dimarzio, *J. Res. Natl. Bur. Std. Sect. A*, **68A**, 611 (1964)
- [Dmo86] W. Dmowski, *J. Fluorine Chem.*, **32**, 255 (1986)
- [Dob69] B. Dobinson, W. Hofmann, B.P. Stark, *The Determination of Epoxide Groups*, Pergamon Press, Oxford (1969)
- [Dor77] J.D. Dorsey, G.F. Dorsey, A.C. Rutenberg, L.A. Green, *Anal. Chem.*, **49**, 1144 (1977)
- [Dow99] Dow liquid epoxy resins, Dow Chemical Company (<http://www.dowepoxy.com>), Form No. 296-00224-0199 WC+M (1999)
- [Doy62] C. D. Doyle, *J. App. Polym. Sci.*, **6**, 639 (1962)
- [Dub94] C. Dubois, F. Villa, A. Chambaudet and E. Vernaz, *J. Non-Cryst. Solids*, **171**, 290 (1994)
- [Ebe00] R. O. Ebewele, *Polym. Sc. And Tech.*, CRC Press LLC, Boca Raton, 175 (2000)
- [Ela89] L. El-Sa'ad, M. I. Darby, and B. Yates, *Journal of Materials Science*, **24**, 1653-1659 (1989)
- [Ela90] L. El-Sa'ad, M. I. Darby, and B. Yates, *Journal of Materials Science*, **25**, 3577-3582 (1990)

- [Enn89] B. C. Ennis, P. J. Pearce, and C. E. M. Morris, *Journal of Applied Polymer Science*, **37**, 15-32 (1989)
- [Fag01] F. Faga, S. Burgo, E. R. Nunez, *J. App. Polym. Sci.*, **82**, 3366 (2001)
- [Fay05] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, *techniques de l'ingénieur* [COR108] (2005)
- [Fed82] M. Fedtke, B. Jorde, Analysis of epoxy resins precondensates, *Plaste u. Kaut* **29**, 377 (1982).
- [Fly66] J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. App. Polym. Sci.*, **4**, 323 (1966)
- [Fon02] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris ISBN 2 10 003982 2 (2002)
- [Fox56] T. G. Fox, *Bulletin of American Physics Society*, **J5**, 1123 (1956)
- [Fra84] D. François, Essais mécaniques des matériaux – Essais de dureté, *Techniques de l'ingénieur* [M123] (1984).
- [Fre07] N. Fredj, S. Touzain, X. Feaugas, S. Cohendoz (Université La Rochelle), Y. Malajati, S. Morlat-Thérias, J. L. Gardette (Université Blaise Pascal), Rapport ACI 2004 Energie Conception Durable (2007)
- [Fre08] N. Fredj, Thèse de doctorat sur le vieillissement-durabilité des peintures marines, Université La Rochelle (2008)
- [Fri64] H. Friedman, *J. Polym. Sci. C*, **6**, 183 (1964-65)
- [Fuj61] H. Fujita, *Advances in Polymer Science*, **3**, 1-47 (1961)
- [Ful79a] R. T. Fuller, S. Sherrow, R. E. Fornes, and J. D. Memory, *Journal of Applied Polymer Science*, **24**, 1383-1385 (1979)
- [Ful79b] R. T. Fuller, R. E. Fornes, and J. D. Memory, *Journal of Applied Polymer Science*, **23**, 1871-1874 (1979)
- [Gar02] F. M. Garcia, M. Y. M. Chiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1581 (2002)
- [Gar07] F. G. Garcia, P. M. da Silva, B.G. Soares, J. R. Briones, *Polymer Testing*, **26**, 95–101 (2007)
- [Gar98] F. G. Garcia, C. Perez, P. Ortiz, N. Galego, Characterization of epoxy resins by 1H-RMN, *Revista CENIC Ciencias Quimicas*, **29**, 119 (1998)
- [Gau85] P. Gauvin, J. L. Philippart, and J. Lemaire, *Makromol. Chem.*, **186**, 1167 (1985)
- [Gau87] P. Gauvin and J. Lemaire., *Makromol. Chem.*, **188**, 1815 (1987)

- [Gau89] S. Gaumet, Thèse d'université, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (1989)
- [Gaz78] S. Gazit, *Journal of Applied Polymer Science*, **22**, 3547-3558 (1978)
- [Gha04] M. Ghaemy, M. Barghamadi, H. Behmadi, *J. App. Polym. Sci.*, **94**, 1049 (2004)
- [Gib28] J. Gibbs, *Collected works*. Yale University Press, New Haven, CT (1928)
- [Gil86] J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1429 (1986)
- [Gon03] M. Gonzalez, M. Kindelan, J. C. Cabanelas, J. Baselga, *Macromol. Symp.*, **200**, 111 (2003)
- [Gui01] L. Guillot, L. Monney, C. Dubois and A. Chambaudet, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 209-215 (2001)
- [Had76] D. Hadzi and S. Bratos, In *The Hydrogen Bond ; Recent developments in theory and experiments*; Schuster P., Zundel G., Sandorfy C., Eds., North-Holland: Amsterdam, Vol. 2, Chapter 12 (1976)
- [Hal91] A. Hale, C. W. Macosko, H. E. HBair, *Macromolecules*, **24**, 2610 (1991)
- [Ham73] A.D. Hammerich, F.G. Willerboordse, *Anal. Chem.* **45**, 1696 (1973)
- [Has08] F. Hassouna, S. Morlat-Thérias, G. Mailhot and J-L. Gardette, *J. of photochemistry and photobiology A : Chemistry*, **195**, 167-174 (2008)
- [Hea63] J.F. Heacock, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 2319-2322 (1963)
- [Hun07] Fiche technique de la Jeffamine Copyright ©, Huntsman Corporation (2007)
- [Ill78] J. L. Illinger and N. S. Schneider, *Polymer Engineering and Science*, **20**, 310-314 (1978)
- [Iso96] International Standard, ISO 9702:1996. Plastics-amine epoxide hardners-Determination of primary, secondary and tertiary amine group nitrogen content
- [Jac89a] P. M. Jacobs, F. R. Jones, *J. Mater. Sci.* , **24**, 2331 (1989)
- [Jac89b] P. M. Jacobs, F. R. Jones, *J. Mater. Sci.* , **24**, 2343 (1989)
- [Jah86] P. Jahncok and G. T. Tudgey, *British Polymer Journal*, **18**, 242 (1986)
- [Jam75] D. M. James: "Marine Paints," in R.R. Myers, J. S. Long (eds.): *Treatise on Coatings*, vol. 4, part 1, Marcel Dekker, New York, p. 415 –475 (1975)
- [Joh86] P. Johncock and G. F. Tudgey, *British Polymer Journal*, **18**, 292-302 (1986)
- [Jou87] X. Jouan and J.L Gardette, *Polymer Com.*, **28** 329-331 (1987)

- [Jou89] X. Jouan, C. Adam, D. Fromageot, J-L. Gardette and J. Lemaire, *Polym. Degrad. Stab.*, **25**, 247-265 (1989)
- [Kae77] D. H. Kaelble and P. J. Dynes, *Journal of Adhesion*, **8**, 195-212 (1977)
- [Kap91] M. L. Kaplan, *Polymer Engineering and Science*, **31**, 689-698 (1991)
- [Kar02] S. K. Karad, F. R. Jones, and D. Attwood, *Polymer*, **43**, 5643-5649 (2002)
- [Kar82] C. Carfagna, P. Mastronardi, and L. Nicolais, *Journal of Materials Science*, **17**, 2239-2244 (1982).
- [Kee79] J. D. Keenan, J. C. Seferis, and J. T. Quinlivan, *Journal of Applied Polymer Science*, **24**, 2375-2387 (1979)
- [Kel61] F. N. Kelley and F. Bueche, *J. Polym. Sc.*, **L**, 549-556 (1961)
- [Kim94] K. J. Kim, A. C. Fane, R. Ben Aim, M. G. Lui, G. Jonsson, I. G. Tessaro, A. P. Broek, D. Bargman, *J. of Membrane Sci.*, **87** (1994)
- [Kit80] H. Kittel: *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, vol. I – VIII, Verlag W. A. Colomb, Stuttgart – Berlin 1971 (1980)
- [Klo96] J. Klotz, W. Brostow, M. Hess, and W. S. Veeman, *Polymer Engineering and Science*, **36**, 1129-1133 (1996).
- [Kre76] D.W. Van Krevelen et P. J. Hoftyzer in « *Properties of Polymers* », P. 420, Elsevier, Amsterdam (1976)
- [Lac94] J. Lacoste, D. J. Carlsson, S. Falicki, and D. M. Wiles, *Polym. Degrad. Stab.*, **45**, 145 (1994)
- [Lao05] J-L. Laout, *Formulation des peintures - Physico-chime et matières pulvérulentes*, *Techniques de l'ingénieur* [J2270] (2005).
- [Lee67] H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, 1967.
- [Lem86] J. Lemaire, R. Arnaud, J-L. Gardette, J. Lacoste, H. Seinera, *Kunstst. Ger. Plast.*, **76**, 149 (1986)
- [Ler00] E. Leroy, *Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2000)
- [Les78] S. LeSoto: *Paint/Coatings Dictionary*, Fed. of Soc. for Coatings Technology, Philadelphia, Pennsylvania 1978.
- [Lin91] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press – USA (1991)

- [Lon04] N. Longi eras, Etude du vieillissement radiochimique de polymères époxy, thèse doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand (2004)
- [Lon06] N. Longieras, M. Sebban, P. Palmas, A. Rivaton and J. L. Gardette, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **44**, 865-887 (2006)
- [Lov90] R. Lovell and H. Windle, *Polymer*, **31**, 593-601 (1990)
- [Luo01] J. Luo, J. Leisen, and C. P. Wong, *Journal of Applied Polymer Science*, **85**, 1-8 (2001).
- [Maa01] A. Maazouz A., Cours du Master Recherche Matériaux Polymères, INSA de Lyon (2001-2002).
- [Mag97] C. Maggana and P. Pissis, *Journal of Macromolecular Science - Physics* **B36**, 749-772 (1997).
- [Mai05a] B. Mailhot, S. Morlat-Therias, M. Ouahioune and J. L. Gardette, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 575-584 (2005)
- [Mai05b] B. Mailhot, S. Morlat-Therias, P. O. Boussiere, and J. L. Gardette, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 585-591 (2005)
- [Mar80] Y. Marechal, In *Molecular Interactions*; Ratajczak, H., Orville-Thomas, W. J., Eds.; Wiley: Chichester, Vol. 1, Chapter 8. (1980)
- [Mar83] F. M. Marabella, *J. Polym. Sci.*, **7**, 2403 (1983)
- [Mar96a] Y. Marechal and A. Chamel, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8551 (1996)
- [Mar96b] Y. Marechal, *Faraday Discuss.*, **103**, 349, (1996)
- [Mar97] Y. Marechal and A. Chamel, *Biospectroscopy*, **3**, 143. (1997)
- [Mck78] E. L. J. Mckague, J. D. Reynolds and J. E. Halkias, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1643 (1978)
- [Mer86] E. Mertzal and J. L.Koenig, *Adv. Polym. Sci.*, **75**, 73 (1986)
- [Mij01] J. Mijovic, N. Miura, and S. Soni, *Journal of Adhesion*, **76**, 123-150 (2001).
- [Mik82] W. J. Mikols, J. C. Seferis, A. Apicella, L. Nicolais, *Polym. Compos.* **3**, 118 (1982)
- [Mil05] A. Milne. Paints and coatings, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI :10.1002/14356007.a18_359 (2005)
- [Mon79] W.B. Moniz, C.F. Poranski Jr, Epoxy equivalent weigh determination by carbon-13 nuclear magnetic resonance, in: R.S. Bauer (Ed.), *Epoxy Resins Chemistry*,

- ACS Symposium Series, 114, American Chemical Society, Washington, D.C, p. 83 (1979)
- [Mon93] L. Monney, C. Dubois, A. Chambaudet and F. Jaffiol, *Surfaces*, **237**, 31 (1993)
- [Mon97] L. Monney, C. Dubois and A. Chambaudet, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 357-366 (1997)
- [Mon98a] L. Monney, N. Rouge, C. Dubois and A. Chambaudet, *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 367-371 (1998)
- [Mon98b] L. Monney, R. Belali, J. Vebrel, C. Dubois and A. Chambaudet, *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 353-359 (1998)
- [Mon99a] L. Monney, C. Dubois and A. Chambaudet, *Die Angewandte Makromolekular Chemie*, **273**, 6-11 (1999)
- [Mon99b] L. Monney L., J. Bole, C. Dubois and A. Chambaudet, *Polym. Degrad. Stab.*, **66**, 17-22 (1999)
- [Mor07] S. Morlat-Thérias, F. Hassouna, G. Mailhot and J-L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 2042-2050 (2007)
- [Mor37] E. Morel, V. Bellenger, and J. Verdu, in *Relations Structure-Hydrophilie des Réticulats Epoxyde-Amine*, edited by Pluralis, Paris, 598-614 (1984)
- [Mor66] R. J. Morgan and J. E. O'Neal, *J. Mater. Sci.*, **12**, 1966 (1977)
- [Mor80] R. J. Morgan, J. E. O'Neal, and D. L. Fanter, *J. Mater. Sci.*, **15**, 751-764 (1980)
- [Mor87] R. J. Morgan, E. T. Mones, *J. App. Polym. Sci.*, **33**, 999 (1987)
- [Mou08] E. Mounif; Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif : Etude de la rhéocinétique et Simulation numérique de l'écoulement; Thèse d'université; L'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers - Paris (2008)
- [Moy80] P. Moy and E. Karasz, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 315 (1980)
- [Mus00] G. Musto and L. Ragosta, *Chem. Mater*, **12**, 1331 (2000)
- [Ngo00] Y. Ngonon and Y. Marechal, *J. Polym. Sc.: Part B: Polym. Phys.*, **38**, 329-340 (2000)
- [Ngo01] Y. Ngonon and Y. Marechal, *J. Polym. Sc.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1129-1136 (2001)
- [Ngo99] Y. Ngonon and Y. Marechal, and N. Mermilliod, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4979-4985 (1999)

- [Ngu06] F.X. Perrin, T. M. H. Nguyen, T. M. L. Tran and J.L. Vernet, *Polymer Testing*, **25**, 7, 912-922 (2006)
- [Ngu07a] T. M. H. Nguyen, Système époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique, thèse doctorat, Université du Sud Toulon (2007)
- [Ngu07b] F.X. Perrin, T. M. H. Nguyen and J.L. Vernet, *Macromol Chem Phys*, **208**, 1, 55-67 (2007)
- [Ngu07c] F.X. Perrin, T. M. H. Nguyen and J.L. Vernet, *Macromol Chem Phys*, **208**, 7, 718-729 (2007)
- [Nis90] T. Nishiura, K. Katagiri, S. Nishijima, T. Okada, S. Nakahara, *J. Nucl. Mater.* **174**, 110 (1990)
- [Nog01] P. Nogueira, C. Ramirez, A. Torres, M. J. Abad, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, and L. Barral, *Journal of Applied Polymer Science*, **80**, 71-80 (2001).
- [Oll98] V. Ollier-Dureault and B. Gosse, *J. Appl. Polym. Sc.*, **70**, 1221-1237 (1998)
- [Oza70] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, **2**, 301 (1970)
- [Pas01] J.P. Pascault, Cours du Master Recherche Matériaux Polymères, INSA de Lyon (2001-2002).
- [Pas02] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu et R.J.J. Williams, *Thermosetting Polymers*, New York, Marcel Dekker Ed. (2002).
- [Pas83] D. Gulino, J. Galy, J.P. Pascault, *Makromol. Chem.*, **184**, 411 (1983)
- [Pay81] P. Peyser and W. D. Bascom, *J. Mater. Sci.*, **16**, 75-83 (1981).
- [Per88] P. Perret, Thèse, Université Claude Bernard (Lyon) (1988)
- [Pet04] K. Peter, C. Vollhardt, Neil E. Schore, Traduit par Paul Depovere, *Traité de chimie organique*, Edition: 4 - De Boeck Université, ISBN 2804145360, 9782804145361 (2004)
- [Pet96] R. A. Pethrick, E. A. Hollins, I. Mc Ewan, E. A. Pollock, D. Hayward, *Polym. Int.*, **39**, 275 (1996)
- [Pha05] Ha Q. Pham, Maurice J. Marks. *Epoxy Resins*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI:10.1002/14356007.a09_547 (2005)
- [Phi97] S.C. Philippart, J.L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 261-268 (1997)
- [Pit96] M. Piton and A. Rivaton, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 343 (1996)
- [Pos95] F. Posada, J. L. Phillipart, P. Kappler, and J. L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, **50**, 141 (1995)

- [Pou94] L. Pourcelot, C. Dubois, A. Chambaudet and F. Jaffiol, *Surfaces*, **248**, 26 (1994)
- [Qui87] J-F. Quinson, M. Astier, M. Brun, *Applied Catalysis*, **30**, 123 (1987)
- [Ric86] C.C. Riccardi, R.J.J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3445-3456 (1986).
- [Riv00] A. Rivaton, Habilitation à diriger des travaux de recherche, HDR – Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand (2000)
- [Riv05] A. Rivaton, J. L. Gardette, B Mailhot. and S. Morlat-Therias, *Macromol. Symp.* **225**, 129-146 (2005)
- [Riv97a] A. Rvaton, L. Moreau and J. L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 321-332 (1997)
- [Riv97b] A. Rvaton, L. Moreau and J. L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 333-339 (1997)
- [Riv98] A. Rivaton and J. L. Gardette, *Die Angewandte Makromolekular Chemie*, **261/262**, 173-188, Nr. 4627 (1998)
- [Riv99] A Rivaton A., J. L. Gardette and B. Mailhot, *Recent research developments in polymer science*, **3**, 93-103 (1999)
- [Sad95] R. J. Sadt and D. L. Van der Hart, *Macromolecules*, **28**, 3416-3424 (1995)
- [Sal05] J. M. Salla, J. M. Morancho, X. Ramis and A. Cadenato, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **80**, 163–169 (2005)
- [Sal96] M. J. Salla and X. Ramis, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 835 (1996)
- [Sbi97] N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, and L. Elégant, *Thermochim. Acta*, **293**, 25 (1997)
- [Sco78] G. Scott, H. Tohen, *Eur. Polym. J.*, **14**, 995 (1978)
- [Sha89] G. Sharon, H. Dodiuk, and S. Kenig, *Journal of Adhesion*, **30**, 87-104 (1989)
- [She76] C. H. Shen, G. S. Springer, *J. Compos. Master*, **10**, 2. (1976)
- [Sim62] R. Simha, R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1003 (1962)
- [Soa03] F.G. Garcia, B.G. Soares, *Polymer Testing*, **22**, 51–56 (2003)
- [Sol00a] C. L. Soles and A. F. Yee, *J. Polym. Sc.: Part B: Polym. Phys.*, **38**, 792–802 (2000)
- [Sol00b] C. L. Soles, F. T. Chang, D. W. Gidley and A. F. Yee, *J. Polym. Sc.: Part B: Polym. Phys.*, **38**, 776–791 (2000)

- [Sol67] D. H. Solomon: The Chemistry of Organic Film Formers, J. Wiley and Sons, New York (1967)
- [Sol98] C. L. Soles, F. T. Chang, B. A. Bolan, H. A. Hristov, D. W. Gidley and A. F. Yee, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **36**, 3035–3048 (1998)
- [Sou76] S. Sourour and M. R. Kamal, *thermochim. Acta*, **14**, 41-59 (1976)
- [Tai93] R. C. L. Tai and Z. Szklarska-Smialowska, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6199-6204 (1993)
- [Tan81] L. Tang, D. Sallet and J. Lemaire, *Macromolecules*, **15**, 1437 (1981)
- [Tch00] A. Tcharkhtchi P. Y. Bronnec and J. Verdu, *Polymer*, **41**, 5777 (2000)
- [Tho71] S.W. Thomson, *Phil Mag*, **42**, 448 (1871)
- [Thu97] Thunderdome™ User's manual, Spectra Tech, USA (1997)
- [Van99a] M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, J. W. Gillespie, *J. Apply. Polym. Sci.*, **71**, 699 (1999)
- [Van99b] M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, J. W. Gillespie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 787 (1999)
- [Ver00] J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, *techniques de l'ingénieur* [AM3165] (2000)
- [Ver02a] J. Verdu, Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux, *techniques de l'ingénieur* [AM3151] (2002)
- [Ver02b] J. Verdu, Différents types de vieillissement chimique des plastiques, *techniques de l'ingénieur* [AM3152] (2002)
- [Ver02c] J. Verdu, Vieillissement chimique : modélisation cinétique, *techniques de l'ingénieur* [AM3153] (2002)
- [Ver05] J. Verdu, Vieillissement physique des plastiques, *techniques de l'ingénieur* [A3150] (2005)
- [Ver84] J. Verdu, *Vieillissement des plastiques*, Afnor technique ISSN 0297-6714, AFNOR, (1984)
- [Ver90] J. Verdu, Vieillissement chimique, *techniques de l'ingénieur* [A3151] (1990)
- [Vir03] J. Viret, Caractérisation de matériaux avancés à faible permittivité par Spectroscopie Temporelle d'Annihilation de Positons (PALS), Journées Jeunes Chercheurs, La-Roche-en-Ardenne – France, HAL : in2p3-00025213 (2003)
- [Vre92] J. S. Vrentas,; C. M. Vrentas, *J. Polym. Sci. : Part B: Polym. Phys.*, **30**, 1005 (1992)

- [Vya00] S. Vyazovkin; N. Sbirrazzuoli, *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 85 (2000)
- [Vya96a] S. Vyazovkin; N. Sbirrazzuoli, *Macromolecules*, **29**, 1867 (1996)
- [Vya96b] S. Vyazovkin, *International Journal of Chemical Kinetics*, **28**, 95 (1996)
- [Vya97a] S. Vyazovkin, *J. Therm. Anal.*, **49**, 1493 (1997)
- [Vya97b] S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.*, **18**, 393 (1997)
- [Wil70] J. G. Williams and O. Delatycki, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **8**, 295 (1970)
- [Wil94] C. Wilhelm and J. L. Gardette, *J. Appl. Polym. Sc.*, **51**, 1411-1420 (1994)
- [Won85] T. C. Wong, L. J. Broutman, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 529 (1985)
- [Won85a] T. C. Wong, L. J. Broutman, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 529 (1985)
- [Won85b] T. C. Wong, L. J. Broutman, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 521 (1985)
- [Wri81] W. W. Wright, *Composites*, 201-205 (1981)
- [Xia97] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **35**, 2659-2670 (1997)
- [Xia98] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, *Polymer*, **39** (14), 3253-3260 (1998)
- [Zho99a] J. Zhou and J. P. Lucas, *Polymer*, **40**, 5505-5512 (1999)
- [Zho99b] J. Zhou and J. P. Lucas, *Polymer*, **40**, 5513-5522 (1999)

Résumé :

La préservation des structures métalliques en milieu marin conduit au développement de revêtements organiques anticorrosion de type époxy, époxy-polyamine ou polyester, voire de nouvelles formulations respectueuses de l'environnement. Les peintures marines se trouvent exposées à la lumière solaire lors de leur utilisation en zone de marnage et elles doivent conserver leurs propriétés fonctionnelles pour assurer leur rôle de protection contre la corrosion.

Afin d'évaluer le comportement à long terme de ces formulations, des vieillissements artificiels accélérés impliquant la lumière et l'eau (alternativement ou simultanément) ont été mis au point. Trois types de vieillissement ont été alors utilisés : photovieillissement à sec, cycles alternés irradiation / immersion et irradiations dans l'eau.

Deux peintures marines industrielles à base de résine époxy (avec ou sans solvant) ont été étudiées, ainsi que des polymères modèles : soit bidimensionnel (résine phénoxy PKHJ®) ou tridimensionnel (DGEBA/TETA). En présence d'eau, l'étude des mécanismes de vieillissement a permis de mettre en évidence l'hydrolyse de photoproduits et leur migration dans la solution d'immersion. De plus, dans le cas de la PKHJ®, cette hydrolyse conduit à la production de phénols qui ont un effet photoinducteur, et d'acides qui sont extraits par l'eau. Les évolutions moléculaires des matériaux ont pu être corrélées aux évolutions macroscopiques des propriétés physico-chimiques au cours du vieillissement.

Les mécanismes, les cinétiques, l'influence du milieu dépendent de la nature, de la structure chimique, de la structure morphologique et de l'état du polymère étudié (vieilli ou non).

***Mots clés :** photodégradation, eau, résine époxy, anticorrosion, milieu marin.*

Abstract:

Preservation of metal structures against aggressions in marine environment leads to development of anticorrosion organic coatings, which are mainly based on epoxy resins, polyurethanes or polyesters, and new environmental friendly formulations that are arising. These coatings are exposed to solar light and to sea water, and in these particularly aggressive media they must keep their functional properties to ensure their role of protection against corrosion.

In order to evaluate the long-term behaviour of these formulations in their use conditions, accelerated artificial ageing tests involving light and water (alternated or simultaneously) were adjusted. Three different conditions of ageing were used: photodegradation in dry conditions, alternated irradiation/immersion cycles and photodegradation in water.

Two industrial marine paints based on epoxy resins (with or without solvent) were studied, as well as model systems: either 2D (a phenoxy resin PKHJ®) or a cross linked system (DGEBA/TETA). In presence of water, one observed the hydrolysis of the photoproducts and their release in the water solution. Moreover, in the case of PKHJ®, this hydrolysis led to the formation of phenol groups, which have an inductive effect, and to acids extracted by water. The modifications of the chemical structure of the coatings have been correlated to the evolution of macroscopic properties during weathering.

It has been shown that as well the mechanisms and the rates of degradation of the organic coatings, as the influence of the medium depend on the chemical structure, the macromolecular architecture and the physical state of the polymer (aged or not).

***Keywords:** photodegradation, water, epoxy resin, anticorrosion, marine environment*