Influence du taux de pigment sur la dégradation de revêtements polymères anticorrosion sous contraintes environnementales couplées

Coralie Vosgien Lacombre

▶ **To cite this version:**

Coralie Vosgien Lacombre. Influence du taux de pigment sur la dégradation de revêtements polymères anticorrosion sous contraintes environnementales couplées. Matériaux. Université de La Rochelle, 2017. Français. NNT : 2017LAROS002 . tel-01753796

HAL Id: tel-01753796
https://theses.hal.science/tel-01753796

Submitted on 29 Mar 2018

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.

ÉCOLE DOCTORALE
SI-MMEA

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

THÈSE

présentée par :

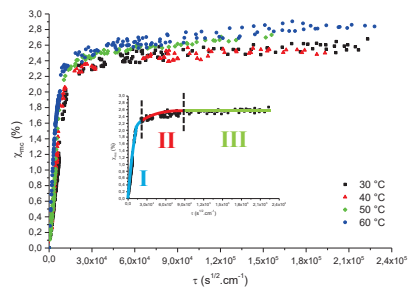
Coralie VOSGIEN LACOMBRE

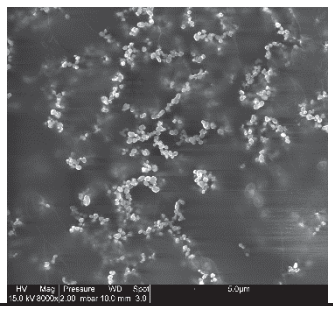
Soutenue le **15 février 2017**

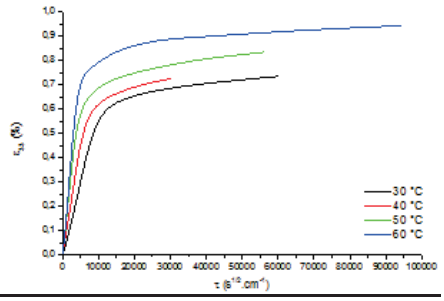
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : ***Chimie des Matériaux***

Influence du taux de pigment sur la dégradation de revêtements polymères anticorrosion sous contraintes environnementales couplées







Membres du Jury

Maria Fátima MONTEMOR	Professeur, IST, Université de Lisbonne, Portugal	Présidente de jury
Jocelyne GALY	Directrice de Recherche CNRS, IMP, INSA de Lyon	Rapporteur
Julien JUMEL	Maitre de conférences, I2M, Université de Bordeaux 1	Rapporteur
Antoine LE DUIGOU	Maitre de conférences, IRDL, Université de Bretagne Sud	Examinateur
Stéphanie MALLARINO	Maitre de conférences, LaSIE, Université de La Rochelle	Directrice de thèse
Dao TRINH	Maitre de conférences, LaSIE, Université de La Rochelle	Invité
Sébastien TOUZAIN	Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle	Directeur de thèse

A mon mari Alexandre,

A mes parents, mon frère, mes beaux-parents et mon beau-frère

Remerciements

Dans un premier temps, je remercie Karim AÏT-MOKHTAR, directeur du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire pour effectuer mes travaux.

Je remercie également Maria Fátima MONTEMOR, Jocelyne GALY, Julien JUMEL et Antoine LE DUIGOU de m'avoir fait l'honneur de composer ce jury de thèse. Un grand merci à Maria Fátima MONTEMOR de l'avoir présidé. Merci également à Jocelyne GALY et Julien JUMEL d'avoir accepté le rôle de rapporteurs. Enfin, merci à Antoine LE DUIGOU d'avoir examiné ce travail.

J'adresse toute ma reconnaissance à l'équipe ayant encadré cette thèse : Sébastien TOUZAIN et Stéphanie MALLARINO, mes deux directeurs de thèse, ainsi que Dao TRINH et Xavier FEAUGAS. Je les remercie vivement pour le partage de leur expérience, leur disponibilité et leurs conseils. Je leur adresse également mes remerciements pour tous ces échanges et moments passés à comprendre et assembler les résultats. Merci à Sébastien TOUZAIN de m'avoir apporté ses connaissances en électrochimie et en particulier sur la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, domaine qui m'était jusqu'alors inconnu. Merci à Stéphanie MALLARINO pour nos longues discussions (scientifiques ou non), son encadrement et son soutien, tant professionnel que personnel. Merci d'avoir toujours su voir le côté positif, même dans les moments de doutes. Merci à Dao TRINH pour sa contribution, notamment concernant la microscopie électrochimique à balayage. Merci à Xavier FEAUGAS pour son apport dans le domaine de la mécanique. Merci d'avoir introduit les contraintes internes dans mon univers scientifique. Enfin, un grand merci à tous d'avoir combiné vos connaissances pour que je puisse profiter de votre complémentarité et réaliser cette thèse multidisciplinaire.

Je remercie également la Région Poitou-Charentes d'avoir financé ces travaux de recherche et la société Dupont d'avoir fourni le dioxyde de titane.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont largement contribué à ces travaux par leur aide : Stéphane COHENDOZ pour la DSC et la DMA (merci d'avoir répondu à tous mes appels au secours sans te départir de ton humour), Abdelali OUDRISS pour les images MEB, Armelle NOUVIAIRE pour les isothermes au Belsorp, Céline REMAZEILLES pour l'IRTF et Bruno PERAUDEAU pour l'adaptation du mélangeur. Un grand merci aussi à Cyril BERZIOU et à Christelle REBERE pour leur soutien logistique au laboratoire.

Il n'est pas possible de citer tout le monde sans prendre le risque d'oublier quelqu'un. C'est pourquoi j'adresse à présent tous mes remerciements à l'ensemble des membres du LaSIE pour ces années passées à La Rochelle.

Il est temps de remercier les compagnons de galère qui m'ont accompagnée pendant ces trois années et qui ont partagé mes joies et mes doutes sans se départir ni de leur bonne humeur, ni de leur humour : Esaïe, Loïc, Manu, Maxime, Bachir, Yves et Charlotte, Alexandre et Daniella, Jiaqi, Claire, Rym, Germain, Matthieu, Guillaume, Simon, Pierre, Mathieu, Pierre, Julien, Alexandre, Elise, Victor et Malek. Une pensée pour Tom qui a permis avec son stage d'apporter nombre de résultats et interprétations. Un grand merci à Rémy et Benjamin, vous qui m'avez supportée au quotidien sans broncher.

Cette thèse est aussi le fruit de passages de témoin successifs qui ont permis d'enrichir notre vision des résultats. Merci à Dang-Dan d'avoir ouvert la voie. Je souhaite adresser un merci tout particulier à Geoffrey. Merci de m'avoir guidée. Tu ne t'es pas contenté de passer le flambeau et ton investissement tout au long de la thèse a permis d'en faire ce qu'elle est aujourd'hui. Merci aussi de m'avoir secouée et de m'avoir poussée, cela m'a permis d'évoluer.

Je souhaite à présent bon courage à Yossra. J'ai tenté de te transmettre l'héritage des garçons. A toi de t'approprier toutes ces petites astuces, tous ces résultats pour enrichir ta thèse. Bonne chance pour la suite. La route est longue mais le jeu en vaut la chandelle.

Jamais je n'aurais réalisé cette thèse sans le soutien des personnes qui me sont chères. Merci mille fois à mes parents et à mon frère d'avoir été toujours présents et de m'avoir soutenue dans mes choix. Merci aussi à toute ma famille, grands-parents, oncles, tantes, cousins et cousines. Merci également à mes beaux-parents et à mon petit beau-frère d'avoir suivi de loin géographiquement, mais tout en étant présents moralement. Je souhaite également remercier les amis de toujours, Mathilde et Florian, qui ont su me changer les idées et me faire décompresser lorsque cela était nécessaire. Merci aussi à Lucile, Jérémie, Aude et Jérémy qui savent ce qu'une thèse implique et avec qui j'ai pu échanger sur cette expérience.

Comment finir ces remerciements sans évoquer celui qui est aujourd'hui mon pilier ? Un grand merci à mon mari Alexandre. Merci d'avoir compris mes choix et de m'avoir soutenue dans cette voie. Merci d'avoir été présent à ta manière. Merci d'avoir été mon roc pendant ces années, de m'avoir portée et poussée à continuer lorsque le découragement a pointé le bout de son nez. Merci de ta présence à mes côtés.

Table des matières

Introduction 1

Chapitre 1 : Bibliographie 7

I. Corrosion 10

II. Peintures anticorrosion 11

1) Peinture : définition et composition 11

2) Intérêt des peintures pour la protection contre la corrosion 13

III. Peintures anticorrosion à liants époxy 13

1) Généralités 14

2) Etudes de peintures époxy 17

3) Propriétés physico-chimiques des peintures époxy et influence du taux de charges 23

IV. Vieillissement des peintures 40

1) Absorption d'eau 40

2) Modifications des peintures causées par le vieillissement 45

V. Suivi des peintures par méthode électrochimique 48

1) La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) 48

2) Détermination de la prise en eau à partir des données de SIE 49

3) Influence de la température de vieillissement et de la microstructure 51

VI. Synthèse et démarche scientifique 52

Références bibliographiques 54

Chapitre 2 : Influence du taux de pigment sur les propriétés initiales des composites 69

I. Mise en œuvre des composites DGEBA-DAMP-TiO_2 71

1) Réactifs utilisés pour la fabrication des composites 71

2) Préparation des composites sous forme de films libres 73

II. Propriétés initiales des composites et influence du taux de pigment 77

1) Répartition des particules dans les composites 78

2) Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) 80

3) Masse volumique 81

4) Température de transition vitreuse 83

5) Fraction de volumes libres 88

6) Propriétés mécaniques 89

III. Synthèse 96

Références bibliographiques 98

Chapitre 3 : Vieillissement des films libres de composites époxy-dioxyde de titane par gravimétrie 103

I. Détermination du mode de sorption 105
II. Protocole de vieillissement 107
III. Caractérisation de la diffusion : cycle sorption-désorption 108
1) Courbes de sorption et de désorption 109
2) Coefficients de diffusion 113
3) Solubilité apparente et eau résiduelle 116
IV. Influence du taux de pigment sur l'évolution des propriétés physico-chimiques au cours du cycle de vieillissement 118
1) Gonflement 119
2) Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) 123
3) Température de transition vitreuse 125
4) Relaxations structurales 130
5) Propriétés mécaniques 131
V. Processus de diffusion : analyse des paramètres thermodynamiques 136
1) Analyse thermodynamique des coefficients de diffusion 137
2) Analyse thermodynamique de la solubilité 143
VI. Synthèse 145
Références bibliographiques 148
Chapitre 4 : Etude des propriétés barrière des composites époxy-dioxyde de titane 155
I. Préparation de revêtements et caractérisation initiale 158
1) Protocole de préparation des revêtements 158
2) Caractérisation des propriétés initiales 158
II. Prise en eau des revêtements 163
1) Mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique 163
2) Prise en eau 166
3) Evolution des propriétés de revêtement composite au cours du vieillissement 171
4) Analyse des paramètres thermodynamiques 173
5) Prise en eau avec ajout d'une contrainte viscoélastique à 30 °C 176
6) Bilan de la prise en eau des revêtements 178
III. Prise en eau des films libres 181
1) Détermination de la prise en eau des films libres par SIE 181
2) Technique identique mais systèmes différents : effet de la mise en forme sur le vieillissement mesuré par SIE 182
3) Système identique mais techniques différentes : influence de la technique de suivi sur le vieillissement des films libres 184
IV. Prise en compte du gonflement dans les calculs de SIE 186

1) Gonflement par microscopie électrochimique à balayage (SECM) 186
2) Conséquences du gonflement sur les calculs de SIE 189
V. Synthèse 190
Références bibliographiques 192
Conclusions et perspectives 195
Annexes 201
Annexe 1 : Techniques de caractérisation 203
Annexe 2 : Détermination des tailles de particules à partir des images MEB 211
Annexe 3 : Spectres IRTF de la résine DGEBA-DAMP pure et du composite chargé à 20 % à l'état initial 212
Annexe 4 : Balayages en température de la résine DGEBA-DAMP pure et du composite chargé à 20 % à l'état initial 213
Annexe 5 : Isothermes de sorption 213
Annexe 6 : Courbes de sorption suivant le taux de dioxyde de titane 214
Annexe 7 : Courbes de désorption suivant le taux de dioxyde de titane 215
Annexe 8 : Détermination du coefficient de diffusion 216
Annexe 9 : Spectres IRTF du composite chargé à 10 % avant et après vieillissement 217
Annexe 10 : Evolution de la Tg au cours de la prise en eau 218

Introduction

Dans notre environnement quotidien, il existe différents facteurs environnementaux qui engendrent des milieux agressifs localisés dans des atmosphères aériennes, marines ou terrestres. Ces derniers sont alors à l'origine de phénomènes de corrosion qui ont pour conséquence l'endommagement voire la destruction des structures métalliques. Leurs retombées humaines et économiques peuvent être importantes ce qui fait de la corrosion un problème majeur dans le domaine de l'industrie. Il devient ainsi nécessaire de protéger les structures métalliques des environnements agressifs. Pour cela, différentes stratégies sont possibles mais l'application de peintures anticorrosion reste la méthode la plus économique et la plus aisée à mettre en œuvre.

Actuellement, de nouvelles réglementations environnementales telles que REACH régissent le développement des peintures anticorrosion. Pour conserver leur aspect protecteur, la durabilité de ces dernières est un paramètre largement étudié. En effet, les revêtements polymères se dégradent également sous l'effet d'agents environnementaux tels que l'eau, la température, les rayonnements, l'oxygène, les biofilms ou les contraintes mécaniques. La durée de vie des peintures est alors évaluée pour mieux connaître le mode d'action de ces différents facteurs. Pour cela, les fabricants ont recours à des tests de vieillissement normalisés accélérés ou naturels, monotones ou cycliques. Néanmoins, ces derniers ne regroupent que quelques paramètres et ne conduisent qu'à des résultats comparatifs. De plus, l'utilisation de tests accélérés passe par l'augmentation de la température ce qui peut conduire à l'apparition de phénomènes n'existant pas dans les conditions d'usage des peintures. Pour avoir accès au comportement global de ces dernières, il est donc nécessaire de réaliser des tests de vieillissement sous l'action d'un nombre réduit de facteurs bien maîtrisés qui correspondent aux conditions d'utilisation.

Le problème de la durabilité des peintures anticorrosion a déjà été étudié au laboratoire par Fredj, Nguyen et Bouvet. Les premiers travaux de thèse menés par Fredj[1] portaient sur le vieillissement hygrothermique de peintures commerciales sous irradiation UV et avec l'application d'une contrainte viscoélastique mécanique. Il a ainsi été démontré une synergie d'action entre les quatre facteurs environnementaux suivants : eau, température, rayonnement UV et contrainte mécanique. Néanmoins, il n'a pas été possible de décrire une loi de comportement de ces peintures à cause de la complexité de leurs formulations et des couplages existant entre les influences des différents composants.

Nguyen[2] a alors mené une seconde étude sur un système polymère époxy modèle non chargé. Le but de ses travaux était de simplifier au maximum la formulation par l'utilisation du liant seul. De plus, la caractérisation des propriétés physico-chimiques et mécaniques de la résine étudiée à chaque étape du vieillissement a mis en avant l'évolution des caractéristiques du liant.

[1] Fredj N. 2008. *Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques*. Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 210 pp.

[2] Nguyen Dang D. 2012. *Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées*. Thèse. Université de la Rochelle, La Rochelle. 172 pp

La troisième thèse réalisée par Bouvet[3] avait pour objectif de montrer l'influence de la structure du polymère sur ses propriétés et sur son comportement pendant le vieillissement. Pour cela, Bouvet a changé le durcisseur de la résine époxy étudiée par Nguyen ce qui a modifié la structure de la matrice. Une caractérisation initiale a mis en évidence les modifications de propriétés physico-chimiques et mécaniques ainsi engendrées. Un vieillissement hygrothermique a ensuite été mené pour étudier l'évolution de cette nouvelle résine époxy. Ces travaux ont démontré que les molécules d'eau se déplacent dans les matrices époxy concernées par bonds de site polaire en site polaire suivant un mécanisme pseudo-fickien avec un coefficient de diffusion qui dépend du temps.

L'objectif de la thèse actuelle est de se rapprocher d'une formulation de peinture commerciale et d'avoir accès au mode d'action d'un pigment. Pour cela, du dioxyde de titane est incorporé dans la résine étudiée auparavant par Bouvet créant ainsi des composites. La méthodologie de Bouvet est reproduite afin de réaliser une caractérisation et un vieillissement semblables pour la résine pure et pour les composites. Enfin, une comparaison des résultats obtenus avec ceux des travaux précédents devraient permettre de mettre en évidence d'une part l'impact du dioxyde de titane sur les propriétés d'un revêtement polymère et d'autre part son influence pendant un vieillissement hygrothermique sous l'action de trois facteurs : eau, température et application d'une contrainte mécanique.

Ce manuscrit comporte quatre Chapitres :

- Le premier Chapitre présente une introduction bibliographique à ce travail. Après une description rapide de la corrosion et des peintures anticorrosion, il se focalise sur les revêtements concernés dans cette étude : ceux à liant époxy. Leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques sont également indiquées. Ensuite, le vieillissement hygrothermique des peintures est présenté. Une dernière partie expose l'intérêt d'effectuer un suivi par méthode électrochimique. L'ensemble de ce Chapitre permet enfin de dégager les problématiques abordées au cours de cette étude.
- Le second Chapitre traite des propriétés des composites sous forme de films libres à l'état initial. Cette caractérisation comporte plusieurs intérêts. Elle permet tout d'abord de connaître les caractéristiques de nos systèmes avant de les soumettre à un vieillissement hygrothermique. De plus, les résultats sont comparés à ceux obtenus précédemment par Bouvet lors de ses travaux sur la résine pure. L'impact du dioxyde de titane sur les caractéristiques des films libres est alors mis en avant.

[3] Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles.* Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp.

- Le troisième Chapitre présente les résultats de vieillissement obtenus sur les films libres de composites. Le mode de sorption est déterminé avant d'effectuer un suivi de prise en eau par gravimétrie en deux temps : sorption et désorption. De plus, les propriétés des composites sont évaluées à la fin de chaque étape. L'influence du dioxyde de titane sur les phénomènes de diffusion de l'eau ainsi que sur l'évolution des propriétés de nos systèmes est obtenue en comparant nos résultats à ceux de Bouvet.
- Le quatrième Chapitre propose une caractérisation de la prise en eau des revêtements déposés sur substrat d'acier par méthode électrochimique. Des phénomènes de couplage entre les effets de la mise en forme des échantillons et de la technique de suivi du vieillissement sont alors mis en avant. Ces derniers compliquent l'explication des différences observées entre les résultats des films libres suivis par gravimétrie et ceux des revêtements suivis par méthode électrochimique. Afin de décorréler ces effets de couplage, un suivi de diffusion est effectué sur des films libres par méthode électrochimique. Enfin, l'impact de l'application d'une contrainte mécanique viscoélastique est également étudié dans ce Chapitre.

Une conclusion générale et des perspectives terminent ce travail.

Chapitre 1 :

Bibliographie

Table des matières

I. Corrosion 10

II. Peintures anticorrosion 11

1) Peinture : définition et composition 11

2) Intérêt des peintures pour la protection contre la corrosion 13

III. Peintures anticorrosion à liants époxy 13

1) Généralités 14

a. Mécanisme de réticulation 14

b. Gélification et vitrification 16

2) Etudes de peintures époxy 17

a. Etudes précédentes 18

b. Ajout d'un pigment : le dioxyde de titane 20

c. Incorporation de charges ou pigments et stabilité de la formulation 21

3) Propriétés physico-chimiques des peintures époxy et influence du taux de charges 23

a. Fraction de volumes libres 23

b. Température de transition vitreuse (Tg) 25

c. Relaxations structurales 27

d. Propriétés mécaniques : principes de base 29

e. Essai de traction 32

f. Domaines mécaniques 34

g. Contraintes internes 36

IV. Vieillissement des peintures 40

1) Absorption d'eau 40

a. Modèles de diffusion les plus courants 40

b. Modèle de Fick 42

c. Principe de l'eau libre et de l'eau liée 43

d. Modèle de Fick avec un coefficient de diffusion dépendant du temps 44

2) Modifications des peintures causées par le vieillissement 45

a. Plastification 45

b. Gonflement 46

c. Réticulation secondaire et hydrolyse 47

V. Suivi des peintures par méthode électrochimique 48

1) La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) 48

2) Détermination de la prise en eau à partir des données de SIE 49

3) Influence de la température de vieillissement et de la microstructure 51
VI. Synthèse et démarche scientifique 52
Références bibliographiques 54

I. Corrosion

Le processus de corrosion est défini dans la norme NF EN ISO8044 [1] comme suit : « la corrosion est l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entrainant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. Cette interaction est généralement de nature électrochimique ». Ainsi, la corrosion a lieu lorsqu'un métal est en présence de facteurs tels que l'humidité, un milieu aqueux, l'oxygène ou des ions comme les chlorures [2,3]. Il se produit alors deux phénomènes : le métal est dissous suivant la réaction anodique (01) et les agents de corrosion sont réduits suivant un processus cathodique comme dans l'exemple (02) [3-7].

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-} \quad (01)$$

$$\frac{n}{4}O_2 + \frac{n}{2}H_2O + ne^{-} \rightarrow nOH^{-} \quad (02)$$

Lorsque ces deux réactions entrent en jeu, une pile électrochimique est formée, permettant ainsi la dissolution du métal [8]. Deux types de piles peuvent être distingués [2] : la pile galvanique et la pile de concentration. La pile galvanique est créée par deux métaux en contact en présence d'une solution électrolytique. La circulation d'un courant électrique est alors rendue possible par la différence de potentiel existant entre les deux métaux. La pile de concentration, quant à elle, est créée par un air humide qui devient un électrolyte suivant sa concentration en sels et en gaz. Les phénomènes de corrosion se produisent dans des conditions bien déterminées qui définissent alors des milieux corrosifs tels que l'atmosphère, l'eau et les sols [9]. La corrosion atmosphérique dépend de plusieurs facteurs environnementaux comme la température, l'ensoleillement, les vents, les précipitations, l'humidité relative, la nature et la teneur en agents agressifs (SO_2, CO_2, chlorures…). En immersion, la corrosion par l'eau provient des sels qui créent des piles. Dans le cas des sols, la corrosion est influencée par des propriétés comme leur nature acide ou alcaline, l'humidité, la perméabilité ou la présence de bactéries.

D'après l'équation (01), la corrosion conduit à la destruction des structures métalliques. Il est donc nécessaire de les protéger. Pour cela, les solutions employées reposent sur les principes suivants [2] : suppression du milieu agressif si possible, modification de l'état de surface du métal, formation d'alliages insensibles à la corrosion ou isolation du métal par rapport à son milieu environnant. Suivant leur mode d'action, les moyens de protection sont classés en quatre classes [3] : protection cathodique, protection anodique, inhibiteur de corrosion ou revêtement organique. Au cours de cette étude, nous nous intéressons à la durabilité des revêtements organiques, et plus particulièrement à celle des revêtements à base de résine époxy.

II. Peintures anticorrosion

Parmi les milieux corrosifs décrits au paragraphe précédent, l'atmosphère marine est un environnement particulièrement agressif. En effet, les structures métalliques y sont soumises à l'ensoleillement, la présence d'organismes vivants, une température comprise entre -10 °C et 40 °C et une humidité relative de 40 % à 100 % [10]. Il est alors nécessaire de protéger ces ouvrages contre la corrosion, notamment par l'application de revêtements organiques.

Ce paragraphe décrit les peintures en présentant leur composition avant d'exposer leur intérêt dans la lutte contre la corrosion.

1) Peinture : définition et composition

Une peinture est définie par Laout [11] comme « un produit liquide ou en poudre, contenant des pigments, destiné à être appliqué sur une surface pour former un feuil opaque doué de qualités protectrices, décoratives ou techniques particulières ». Un film de peinture a donc deux fonctions principales : protéger et décorer [2,12]. Pour cela, sa formulation contient de multiples constituants comme l'indique la Figure 01, chacun d'entre eux ayant un rôle bien défini.

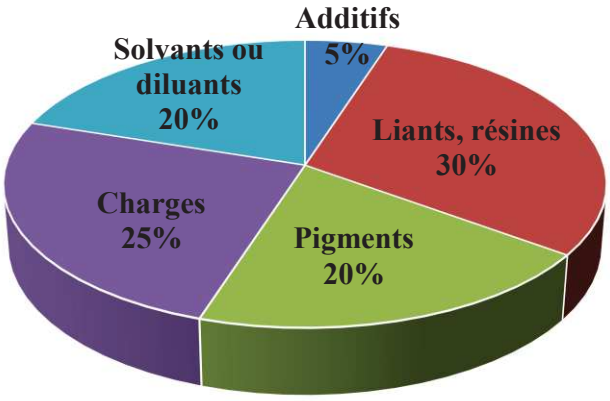


Figure 01 : Formulation type d'une peinture [8].

Le liant est le composé principal de la formulation. Il assure le lien entre tous les composés du revêtement ainsi que l'adhérence entre le substrat et la peinture [12]. Aussi appelé résine, le liant est constitué de macromolécules qui sont la partie non volatile du milieu de suspension et permettent la formation du film de peinture [2,11-14]. De plus, la résine est à l'origine des propriétés physico-chimiques et mécaniques de la peinture [12,13].

Les solvants sont des liquides volatils dans les conditions de séchage de la peinture [2,11,13,14]. De plus, ils sont utilisés pour diminuer la viscosité de la formulation afin de rendre l'application et la formation du film de peinture plus faciles [14]. C'est pourquoi les solvants solubilisent le liant [2,11,13,14].

Les pigments sont des poudres insolubles dans le milieu de dispersion [2,11-15]. Du fait de leur indice de réfraction élevé, ils sont responsables de la coloration et de l'opacité de la peinture [2,11-14,16]. Il est possible de répartir les pigments en cinq familles : pigments minéraux, pigments anticorrosion, pigments métalliques, pigments nacrés et pigments organiques [11,12,16].

Les charges sont définies comme des « substances inertes, minérales ou végétales, qui modifient les propriétés mécaniques, thermiques ou électriques, améliorent l'aspect de surface ou réduisent le prix de revient lorsqu'elles sont ajoutées à un polymère de base » [17]. Elles se présentent sous forme de poudres insolubles dans les milieux de dispersion [2,11-13]. Contrairement aux pigments, les charges n'ont ni pouvoir colorant, ni pouvoir opacifiant [2,12,14]. Enfin, ces composés sont sélectionnés pour leurs propriétés physiques ou chimiques qui permettent d'améliorer les caractéristiques de la peinture citées dans la définition ci-dessus [11-14].

Les additifs sont la dernière catégorie présentée dans la Figure 01. Ces composés sont ajoutés en faible quantité dans les formulations afin de faciliter la fabrication, la conservation et l'application de la peinture [11-14]. Les additifs les plus couramment utilisés ainsi que leur rôle sont présentés dans le Tableau 01 [2,11-13].

Tableau 01 : Additifs d'une formulation de peinture [2,11-13].

Type d'additif	Rôle
Colorant	Colore sans opacifier
Agent mouillant	Permet le mouillage des particules solides par la phase liquide de la peinture
Agent de tension du feuil	Permet d'obtenir une surface lisse du feuil de peinture, dépend du liant et du solvant
Agent anti-sédimentation	Evite la sédimentation des pigments
Agent dispersant	Stabilise les particules dans le milieu
Agent épaississant	Ajuste la rhéologie
Agent anti-mousse	Casse les mousses qui peuvent se former pendant la fabrication, le stockage et /ou l'application de la peinture
Agent d'étalement	Facilite le mouillage du substrat
Agent de coalescence	Abaisse la température de formation du film

2) Intérêt des peintures pour la protection contre la corrosion

A l'aide de tous les constituants de la formulation présentés au paragraphe précédent, il est possible d'ajuster les propriétés d'une peinture. Ainsi, ces dernières sont utilisées pour protéger les structures métalliques de la corrosion suivant trois mécanismes : l'effet barrière, la passivation ou inhibition électrochimique et la protection cathodique ou revêtement sacrificiel [4,13].

Un film de peinture constitue une barrière physique entre le métal et son environnement agressif. Ainsi, le revêtement limite la diffusion des agents corrosifs comme l'eau, l'oxygène ou les ions jusqu'au substrat métallique et réduit la corrosion [4,8,13,18]. Afin d'obtenir un bon effet barrière, il est nécessaire d'avoir une bonne adhésion du film de peinture sur le substrat [8,19]. De plus, cet effet est influencé par des caractéristiques telles que l'épaisseur du revêtement, la polarité du polymère, son degré de réticulation ou encore la forme des pigments [13]. Enfin, les revêtements barrière constituent un moyen de protection à faible coût, facile de fabrication et d'application [4].

Suivant les pigments utilisés, il est également possible de passiver le substrat. En effet, des pigments tels que les chromates ou les phosphates permettent de créer une couche d'oxyde à la surface du métal, diminuant ainsi sa réactivité et inhibant les réactions électrochimiques [3,8,13,19].

Enfin, l'utilisation de pigments métalliques permet d'obtenir une protection cathodique par effet sacrificiel [3,8,9,13,20,21]. Ce mécanisme de protection repose sur l'utilisation d'un métal possédant un potentiel redox plus négatif que celui du substrat à protéger. Dans le cas de l'acier, le zinc est couramment employé. En présence d'un électrolyte, un couplage galvanique se crée. Le zinc joue alors le rôle de l'anode et l'acier celui de cathode. Dans ce système électrochimique, il y a ainsi une consommation préférentielle du zinc tandis que le potentiel de l'acier diminue ce qui entraine une protection de ce dernier.

Dans cette étude, nous nous focalisons sur des revêtements à base de liants époxy employés dans les peintures marines [8].

III. Peintures anticorrosion à liants époxy

Ce paragraphe présente les peintures utilisées dans cette étude. Tout d'abord, il expose des généralités liées aux peintures à liants époxy. Ensuite, les études précédentes sur les résines pures sont détaillées. Une dernière partie explique les modifications apportées par l'ajout d'une phase dispersée dans la matrice polymère.

1) Généralités

Les peintures à base de matrice époxy trouvent de nombreux domaines d'applications du fait de leurs propriétés. En effet, outre le domaine de l'anticorrosion [19], les résines époxy sont utilisées dans les industries aéronautique et automobile, l'industrie électrique moyenne et haute tension, l'électronique, le sport, les outillages, les adhésifs haute performance, les composites et comme revêtements résistants aux agents chimiques [19,22-28].

Néanmoins, les résines époxy possèdent certaines limites à toutes ces utilisations. En effet, elles sont cassantes et possèdent une faible résistance à la propagation de fissures [23,25,27,28]. De plus, elles sont sensibles à l'humidité et peuvent absorber un taux massique d'eau pouvant aller jusqu'à 5 % [24].

Malgré ces faiblesses, les résines époxy possèdent de multiples avantages qui sont à l'origine de leurs nombreuses applications. En effet, elles possèdent de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, une grande résistance aux agents chimiques et à la corrosion, une bonne adhésion sur les supports, un faible retrait et une bonne mouillabilité des renforts incorporés [19,22,23,25,27,29-31]. De plus, ces résines sont basées sur une chimie simple qui consiste en l'ouverture d'un cycle époxyde. La réactivité de ces cycles permet une grande polyvalence des réactifs utilisés et des domaines d'application avec une température de transition vitreuse ajustable pouvant être comprise entre -20 °C et 220 °C [24]. Enfin, les résines époxy sont faciles à mettre en œuvre avec un faible coût [24].

a. Mécanisme de réticulation

Tout d'abord, les résines époxyde sont des matériaux fabriqués à base de composés comportant au moins deux fonctions époxy également nommée époxyde ou oxirane (cf. Figure 02) [10,28].

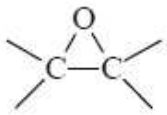


Figure 02 : Cycle époxyde [10].

Ces résines sont préparées en deux étapes [22] : synthèse du prépolymère et passage de ce dernier à un réseau tridimensionnel. Le prépolymère le plus couramment utilisé est le Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) [28]. Il est synthétisé à partir d'épichlorhydrine et de bisphénol A en présence de soude suivant la réaction présentée en Figure 03 [10,22,31,32].

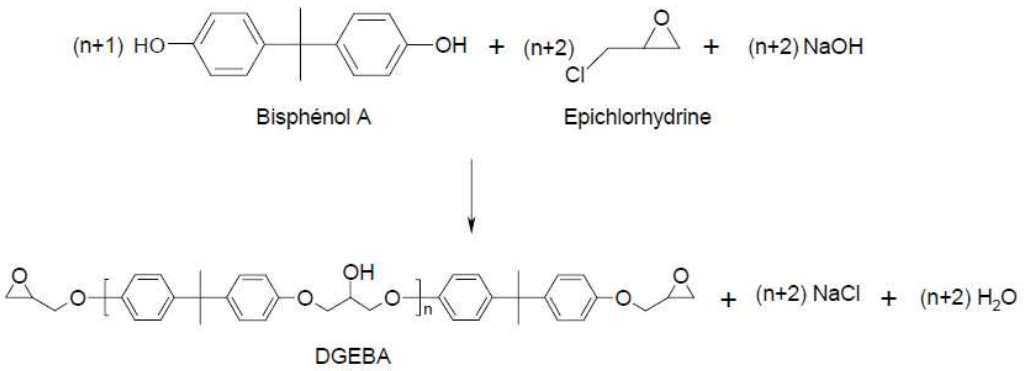


Figure 03 : Synthèse du prépolymère DGEBA [22].

Une fois le prépolymère DGEBA synthétisé, sa réaction avec une molécule nommée durcisseur permet la formation d'un réseau tridimensionnel [22,28]. Du fait de la forte réactivité du cycle époxyde, de nombreuses fonctions chimiques peuvent être utilisées : polyamines, polythiols, polyanhydrides, polyphénols, acides, polyesters ou isocyanates [19,22,32]. Parmi celles-ci, les amines sont les plus utilisées [28,32]. Le cycle époxyde réagit par polyaddition suivant les réactions de la Figure 04 [10,19,22,31-35] : un cycle époxyde s'ouvre par réaction avec une amine primaire pour former une amine secondaire qui réagit à son tour avec un cycle conduisant à une amine tertiaire [28]. Les amines primaires possèdent une réactivité plus forte que les amines secondaires, c'est pourquoi elles réagissent de façon prioritaire. De plus, pour des raisons d'encombrement stérique, l'amine réagit majoritairement sur le carbone le moins substitué du cycle époxyde [22].

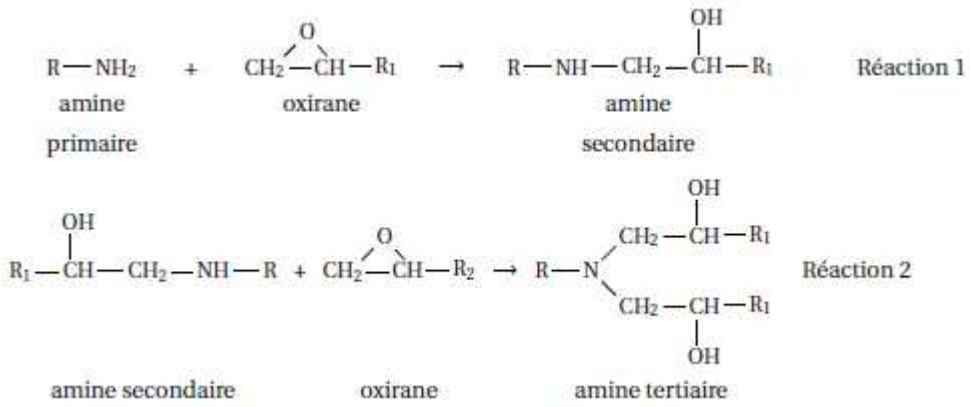


Figure 04 : Réactions entre un cycle époxyde et une amine [28].

Ces réactions entre les amines et le prépolymère époxyde constituent la réticulation de la résine. Elles sont exothermiques et irréversibles [19,22,32]. A l'issue de cette réticulation, la résine époxy se présente sous forme d'un réseau tridimensionnel infini, infusible et insoluble [32]. Le passage du prépolymère à ce réseau est illustré en Figure 05.

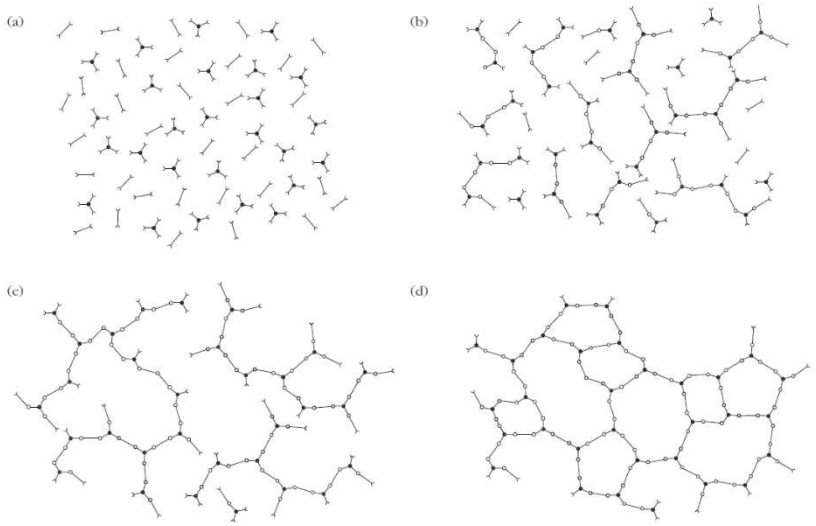


Figure 05 : Formation du réseau tridimensionnel [32] : (a) composés n'ayant pas réagi, (b) croissance linéaire et branchement des chaines, (c) formation d'un gel, (d) produit complètement réticulé.

Le scénario décrit en Figure 05 est idéal. Lorsque le mélange comporte un excès de fonctions époxyde ou une réactivité trop faible des amines, une réaction supplémentaire d'éthérification décrite en Figure 06 se produit [10,19,22,28,31-33]. Elle est nommée homopolymérisation des groupes époxy et a lieu entre un groupe alcool et un cycle oxirane. Néanmoins, cette réaction est négligeable pour un système stœchiométrique [28,31,32].

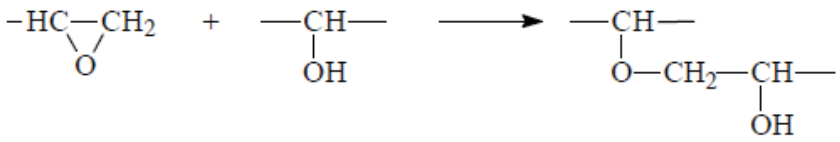


Figure 06 : Homopolymérisation des cycles époxy [10].

b. Gélification et vitrification

Au cours de la réticulation, les résines époxy subissent des transformations liées à la formation du réseau tridimensionnel : la gélification et la vitrification [10,28]. Ces modifications sont illustrées par les diagrammes TTT (Temps Température Transformation) développés par Gillham [32,36] et présentés en Figure 07. Ils sont construits grâce à des mesures effectuées à différentes températures de cuisson isothermes. Pour chacune d'entre elles, le temps d'apparition de chaque phénomène est enregistré et noté sur le diagramme [32].

La gélification correspond à la « transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique » [32]. Cette modification est la conséquence d'une augmentation brutale de la masse molaire moyenne du réseau en formation [10]. Ce dernier possède alors des ponts chimiques et coexiste avec des molécules de polymère et de monomère. Les deux phases ainsi en présence dans le matériau sont les suivantes : un gel infusible et insoluble et un sol soluble [10,32]. Le gel qui apparaît au cours

de cette transformation correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire infini [10,32,37]. La viscosité du système devient elle aussi infinie et le système ne peut alors plus être mis en forme [32,37]. Avec l'avancement de la réticulation, les molécules du sol se lient au gel. Le processus de gélification dépend donc de la fonctionnalité, de la réactivité et des proportions des réactifs. Indépendant de la température, il apparaît pour un taux de conversion de 0,66 dans un système époxy amine stœchiométrique [10]. Enfin, cette modification du système n'entraine pas de changement de la vitesse de réticulation, elle n'est donc pas un processus limitant [32].

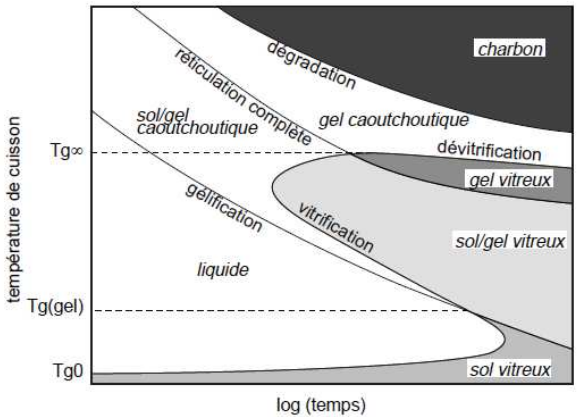


Figure 07 : Diagramme TTT [32].

La vitrification quant à elle correspond à la « transformation réversible d'un liquide visqueux ou d'un gel viscoélastique en un solide viscoélastique vitreux » [32]. Ce phénomène se produit quand la température de transition vitreuse (Tg) du gel en formation correspond à la température de cuisson [10,32]. En effet, lors de l'avancement de la réticulation, l'augmentation de la masse molaire du système crée une diminution de la mobilité des chaines macromoléculaires [32] et de leurs degrés de liberté [10] ce qui a pour conséquence une augmentation de la Tg du système [28,38,39] et l'apparition de la vitrification. La vitesse des réactions de réticulation devient alors très lente [28,32,40], ce qui conduit à une cinétique contrôlée par la diffusion des sites réactionnels [10,28,32,41]. Il est néanmoins possible de dévitrifier le système et de poursuivre la réticulation en augmentant la température de cuisson de sorte à ce qu'elle devienne supérieure à la Tg du matériau formé [32].

2) Etudes de peintures époxy

Cette étude s'inscrit dans un cycle de plusieurs travaux réalisés au laboratoire. Ce paragraphe explique les stratégies et les principaux résultats des études précédentes afin d'exposer l'évolution du projet et de présenter les objectifs des travaux actuels.

a. Etudes précédentes

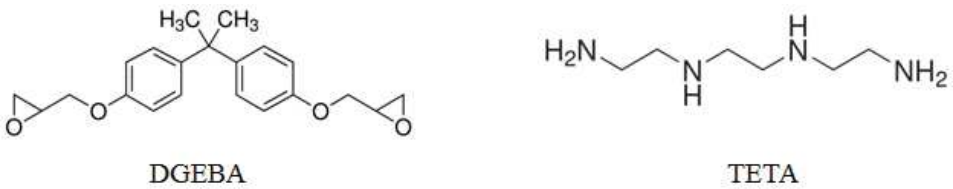
Une première étude menée par Fredj [8] porte sur le vieillissement de deux peintures commerciales à base de liants époxy DGEBA. Les caractéristiques de ces dernières sont résumées dans le Tableau 02.

Tableau 02 : Caractéristiques des peintures étudiées par Fredj [8].

Peinture	Liant	Pigments	Solvant
A	époxy / amino-amide	dioxyde de titane alumine	xylène
B	époxy / polyamine	dioxyde de titane silicates d'aluminium et de calcium	sans

Cette étude est basée sur deux systèmes : des films libres de peintures et des revêtements appliqués sur des plaques d'acier. Dans un premier temps, le suivi du vieillissement en laboratoire a permis de mettre en évidence une synergie des facteurs environnementaux suivants : contact avec une solution saline, température et application d'une contrainte mécanique viscoélastique externe [8,42-44]. De plus, la gravimétrie appliquée aux films libres a mis en avant l'apparition de deux phénomènes en concurrence lors de la diffusion : prise en eau des peintures et lixiviation de composés organiques et minéraux [8,45]. Enfin, l'augmentation de la température conduit à une accélération de la dégradation des systèmes [8,45]. Dans un second temps, des revêtements sont placés dans le Port des Minimes de La Rochelle pour suivre le vieillissement des revêtements en conditions naturelles [8,44] et cette partie a mis en évidence l'influence de divers paramètres sur le comportement des échantillons : ensoleillement, variations de températures dues aux saisons, présences d'ions, de molécules organiques et de polluants, formation de dépôt calcaire… Les résultats obtenus par Fredj ont pointé la difficulté à interpréter le comportement des peintures commerciales du fait de la multitude de constituants présents dans les formulations [8]. Il est alors nécessaire de simplifier la composition des systèmes pour mener une étude plus approfondie.

La suite de cette thématique est menée par Nguyen [46]. Elle concerne l'étude d'une résine époxy à durcisseur polyamine afin de mettre en avant le comportement du liant. Les composés choisis sont la DGEBA et la triéthylènetétramine (TETA). Leurs structures sont présentées en Figure 08.



DGEBA TETA

Figure 08 : Structure des composés de la résine DGEBA-TETA [46].

La résine époxy est réalisée en proportions stœchiométriques [46] et le cycle de cuisson est ajusté pour obtenir un réseau parfaitement réticulé [46,47] afin d'éviter les phénomènes d'hydrolyse. De plus,

l'utilisation d'une température de cuisson finale supérieure à la Tg de la matrice DGEBA-TETA permet l'obtention d'un réseau homogène. En effet, les chaines macromoléculaires sont mobiles au-dessus de la Tg et elles atteignent un état stable thermodynamiquement avant le refroidissement des échantillons [46,47]. Une fois les échantillons mis au point, leur vieillissement est suivi en eau ultrapure et dans une solution saline de chlorure de sodium NaCl à 3 % [46,47]. Les résultats montrent une diminution de la quantité d'eau à l'équilibre et du coefficient de diffusion dans la solution saline du fait de la diminution d'activité de l'eau en présence d'ions. L'eau ultrapure constitue ainsi un milieu plus agressif vis-à-vis des revêtements époxy. Dans ces deux environnements, la résine DGEBA-TETA présente un comportement qui s'éloigne de la loi de Fick présentée au paragraphe IV.1)b. de ce Chapitre. Bouvet qualifie ce type de vieillissement de pseudo-fickien dans ses travaux [3]. De plus, comme dans le cas de Fredj, l'augmentation de la température entraine une accélération de la diffusion et une diminution des propriétés barrière [46]. L'eau pénètre dans la résine par les volumes libres mais elle est également liée aux groupes polaires du réseau macromoléculaire par des liaisons hydrogène [46,47]. Enfin, Nguyen confirme des effets de synergie des facteurs environnementaux dans le vieillissement du liant DGEBA-TETA : nature chimique de la solution, température et application d'une contrainte externe [46,48]. Dans le cas de cette résine, la contrainte mécanique ralentit la diffusion et diminue la quantité d'eau absorbée à l'équilibre [46,48].

La dernière étude menée dans le cadre de cette thématique est réalisée par Bouvet [3]. L'objectif de ses travaux est de mettre en avant l'influence de la microstructure du réseau polymère sur le comportement du liant soumis à vieillissement. Pour cela, il change le durcisseur de la résine époxy et utilise la diaminométhylpentane (DAMP) dont la structure est présentée en Figure 09.

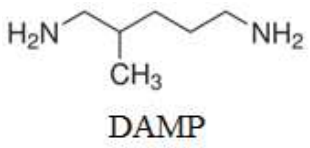


Figure 09 : Structure de la DAMP [3].

Les durcisseurs utilisés par Nguyen et Bouvet sont deux amines aliphatiques avec les mêmes groupes chimiques [3,49]. Du fait que Bouvet emploie lui aussi un cycle de cuisson adapté pour obtenir un réseau en proportions stœchiométriques et parfaitement réticulé [3,49], la seule différence entre les deux structures polymère concerne la densité de réticulation et le nombre de groupes polaires [3,49]. A partir des Figures 08 et 09, il est alors possible de représenter les motifs élémentaires idéaux de chaque résine comme sur la Figure 10 [3,49].

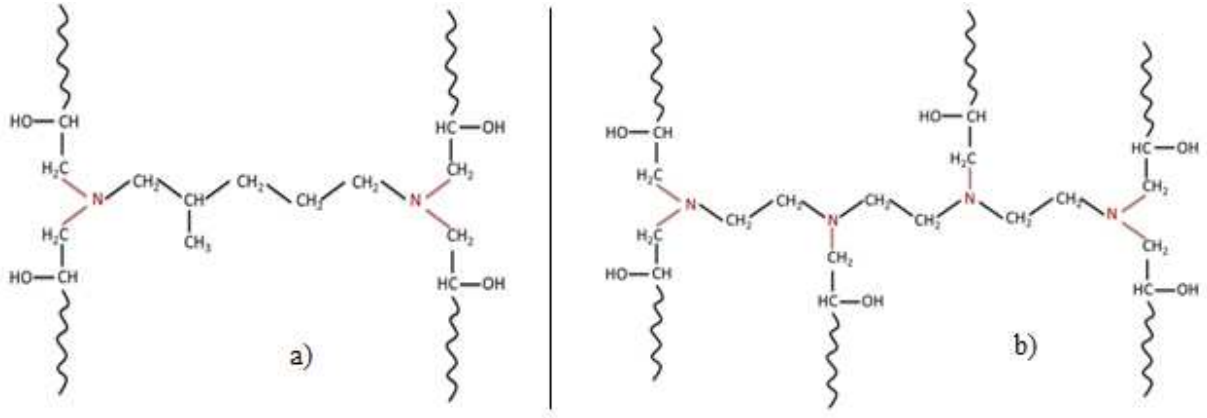


Figure 10 : Motif élémentaire idéal des systèmes DGEBA-DAMP (a) et DGEBA-TETA (b) [3].

Avant d'étudier le vieillissement des deux résines, Bouvet a mis en évidence l'influence de la différence des microstructures sur leurs propriétés initiales [3]. Le suivi de prise en eau et les mesures de gonflement ont ensuite montré que les liants DGEBA-TETA et DGEBA-DAMP ont un comportement pseudo-fickien avec la présence de clusters d'eau [3,49,50]. La diffusion est alors caractérisée par un coefficient de diffusion dépendant du temps et l'étude a montré que le nombre de groupes polaires est le paramètre prédominant sur la pénétration de l'eau dans les réseaux polymères [3,49]. Comme dans les travaux de Fredj et de Nguyen, l'augmentation de la température de vieillissement conduit à une accélération de la diffusion, traduisant son caractère thermoactivé [3]. De plus, la mise en place d'un cycle sorption-désorption met en évidence la réversibilité de la prise en eau [3]. Enfin, l'application d'une contrainte mécanique confirme les synergies des paramètres eau, température, contrainte mécanique. Cette partie de l'étude met en avant une compétition entre les contraintes internes présentes dans les revêtements et la contrainte appliquée [3].

b. Ajout d'un pigment : le dioxyde de titane

L'objectif de cette étude est de poursuivre les thèses de Nguyen et Bouvet en se rapprochant de la formulation d'une peinture commerciale comme celles des travaux de Fredj. Pour cela, un pigment couramment utilisé dans les peintures est incorporé à la résine DGEBA-DAMP : le dioxyde de titane (TiO_2). Les systèmes alors formés sont appelés composites c'est-à-dire qu'ils constituent une dispersion d'un solide dans un solide [51]. En effet, les composites polymères sont des matériaux avec 2 composés ou plus : une charge ou un agent de renforcement sont incorporés dans une matrice afin d'obtenir des propriétés ou des caractéristiques spécifiques [52].

Le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus répandu du fait de ses propriétés [16,17]. Découvert en 1891 par le Français A.-J. ROSSI, son exploitation commerciale débute en 1919 [15]. Il provient des minerais suivants : fer titanés ou ilménites ($FeTiO_3$) [17], rutiles (TiO_2), anatases (TiO_2), pérovskite ($CaTiO_3$) et sphène ($CaTiSiO_5$) [53]. Le dioxyde de titane est obtenu à partir de deux procédés de fabrication : soit au sulfate, soit au chlore [15,53] et se présente sous trois formes cristallines : le rutile,

l'anatase et la brookite [15]. A l'issue du procédé de fabrication, le dioxyde de titane subit un traitement de surface afin d'obtenir une meilleure stabilité à la lumière et aux intempéries [15]. Certains traitements améliorent également des propriétés comme la brillance [15,53]. La surface des particules de titane est aussi traitée dans le but de le rendre compatible avec le milieu de dispersion. Ainsi, un traitement à base de dérivés siliconés ou de phosphates organiques augmente l'hydrophobie des particules alors qu'un traitement à base de polyols les rend hydrophiles [11].

Le dioxyde de titane est utilisé en tant que pigment du fait de ses propriétés. En effet, il possède l'indice de réfraction le plus élevé des pigments blancs [15,16,53-55], 2,55 pour l'anatase et 2,70 pour le rutile [15,53,55]. Ainsi, il diffuse la lumière de façon importante et est le pigment apportant la plus grande opacité à une formulation [15,54-56]. Le dioxyde de titane se présente également sous forme de poudre avec une granulométrie comprise entre 150 et 300 nm [53]. Il est nécessaire de conserver cette finesse dans les formulations. En effet, la présence d'agrégats nuit à des propriétés comme la brillance, l'opacité, la stabilité durant le stockage ou encore la distribution de la couleur [55,57,58].

c. Incorporation de charges ou pigments et stabilité de la formulation

Lors de l'incorporation des pigments dans une matrice polymère, il est nécessaire d'obtenir une bonne dispersion des particules. En effet, la présence ou non d'agrégats dans la formulation finale influence ses propriétés optiques, physiques et rhéologiques [55,57,58]. La dispersion d'un pigment se décompose en trois étapes [14] : mouillage, séparation des agglomérats en particules individuelles et conservation de ces dernières. Le mouillage correspond à l'adsorption du liant sur la surface des particules et dans les agglomérats. Ces derniers sont séparés en particules grâce à un transfert d'énergie mécanique entre l'appareil de dispersion et le pigment. Enfin, les particules sont stabilisées suivant deux mécanismes : électrostatique ou stérique.

La principale difficulté des formulations comportant une phase dispersée tient à la stabilisation des particules. En effet, ces dernières ont tendance à s'agglomérer soit sous l'action de la gravité qui entraine la sédimentation, soit par agrégation qui permet de réduire l'énergie de surface entre les deux phases. [51]. Afin de stabiliser les dispersions, il est possible d'utiliser deux stratégies. La première consiste à ioniser la surface des particules [51,59]. Ces dernières sont alors entourées de contre-ions à leur surface. Lorsque deux particules s'approchent, les atmosphères ioniques se recouvrent puis se repoussent, stabilisant ainsi la dispersion. La stabilisation obtenue provient de la pression osmotique des ions et non pas de leurs charges. Néanmoins, ces répulsions sont appelées électrostatiques et sont représentées dans la Figure 11a). La seconde stratégie consiste à utiliser des macromolécules adsorbées à la surface des particules [51,59]. Ces macromolécules conduisent à la stabilisation de la dispersion en se gonflant de solvant. Les répulsions ainsi créées sont nommées répulsions stériques, même si en réalité, la stabilisation est due à la rétention de solvant par les macromolécules au voisinage des particules. La Figure 11b) explique l'effet obtenu par cette stabilisation.

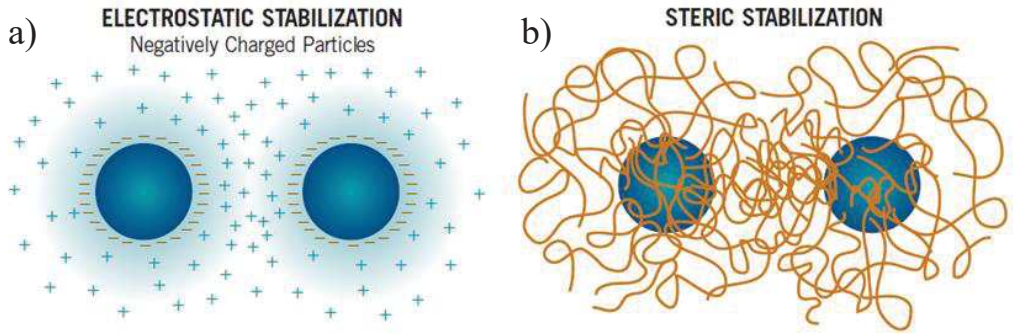


Figure 11 : Stabilisations électrostatique (a) et stérique (b) des particules [59].

Lors de la conception d'un composite, il est nécessaire de porter attention au choix des charges. Pour cela, plusieurs paramètres sont à prendre en compte [15,17,22]. Tout d'abord, ces dernières doivent être inertes chimiquement vis-à-vis de la matrice et des agents de réticulation [15,17,22]. Il faut également tenir compte de leur compatibilité avec la résine, de leur mouillabilité et de leur dispersabilité [17]. Enfin, une propriété clé des charges est la granulométrie qui correspond à la taille des particules et à l'uniformité de cette taille [17].

L'ajout de charges dans un composite vise à améliorer certaines propriétés de la matrice comme sa dureté, sa stabilité, sa durée de vie ou encore sa résistance aux radiations UV. Les caractéristiques du composite obtenu sont dictées par un certain nombre de paramètres inhérents aux charges choisies : nature chimique, géométrie, taille des particules, qualité de la dispersion, proportion et nature des interactions avec la matrice [16,22,29,52,60].

L'insertion d'une phase dispersée dans une matrice polymère conduit également à la formation d'une troisième phase nommée interphase à la surface des particules de charges ou de pigments [19]. Dans cette zone, les propriétés des chaines macromoléculaires sont modifiées par rapport à une résine pure [19,22]. L'interphase d'un composite est importante car elle est le siège des interactions entre matrice et phase dispersée [22]. Ainsi, ses caractéristiques contrôlent les propriétés finales d'un composite.

Enfin, l'évolution des propriétés observées dans les composites dépend fortement de la concentration volumique de charges utilisée [16]. Dans le cas d'un pigment, elle est nommée Concentration Pigmentaire Volumique (CPV) [16]. Jusqu'à une certaine proportion nommée Concentration Pigmentaire Volumique Critique (CPVC), les caractéristiques du composite sont améliorées par rapport à celles de la résine seule [16,52]. En effet, sous cette concentration, les charges sont parfaitement mouillées par la matrice polymère. En revanche, au-dessus de la CPVC, la quantité de pigment est trop importante et le liant ne peut plus réaliser le mouillage complet des particules [16]. De l'air est donc présent dans le composite ce qui conduit à une diminution de ses performances [16,52].

3) *Propriétés physico-chimiques des peintures époxy et influence du taux de charges*

Les performances des peintures sont déterminées à l'aide de nombreuses techniques. Ce paragraphe présente les principales propriétés de ces systèmes : fraction de volumes libres, température de transition vitreuse, relaxations structurales et propriétés mécaniques.

a. Fraction de volumes libres

Dans les matériaux polymères, la fraction de volumes libres correspond au rapport du volume libre sur le volume total. Le volume libre est représenté par la différence entre le volume total et le volume occupé par les molécules. Ce dernier volume est défini comme la somme du volume des molécules de polymère en tenant compte de leur rayon de Van der Waals et du volume associé à leurs mouvements de vibration [61,62]. Deux techniques sont principalement utilisées pour la détermination des volumes libres : la spectroscopie d'annihilation des positrons (PALS) et l'analyse dynamique mécanique (DMA) [61,63-67].

Lors des manipulations de DMA, la détermination de la fraction de volumes libres repose sur l'équivalence temps-température aux abords de la température de transition vitreuse [64]. Pour cela des essais nommés multifréquences sont réalisés : l'échantillon est soumis à un balayage en fréquence pour différentes températures [61,64,67]. La fraction de volumes libres est alors obtenue en se basant sur l'équivalence temps de relaxation-température exprimée par la loi de William-Landel-Ferry (WLF) (03) [61,62,64,67-71].

$$\log a_T = \frac{-C_1 \,.\, (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \qquad (03)$$

avec a_T : facteur de déplacement
T_0 : température de référence usuellement prise égale à la température de transition vitreuse Tg
T : température de la courbe multifréquence à translater
C_1 *et* C_2 : constantes évaluées à la température de référence T_0

Le facteur de déplacement de la loi WLF est également relié à la fraction de volumes libres par l'équation (04) [61,62].

$$\log a_T = \frac{B}{2{,}303}\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0}\right) \qquad (04)$$

avec f_0 : fraction de volumes libres à la température de référence T_0
f : fraction de volumes libres à la température T
B : constante empirique proche de 1

En considérant une évolution linéaire de la fraction de volumes libres avec la température (05), il est possible de réécrire l'expression (03) comme l'indique l'équation (06) [62].

$$f = f_0 + \alpha_f \, (T - T_0) \tag{05}$$

$$\log a_T = -\frac{\frac{B}{2{,}303 f_0} \, (T - T_0)}{\frac{f_0}{\alpha_f} + (T - T_0)} \tag{06}$$

avec α_f : coefficient d'expansion thermique

Par identification entre les équations (03) et (06), les coefficients C_1 et C_2 de la loi WLF sont alors reliés à la fraction de volumes libres par les relations (07) et (08) respectivement [61,62,64,67,70,71].

$$C_1 = \frac{B}{2{,}303 f_0} \tag{07}$$

$$C_2 = \frac{f_0}{\alpha_f} \tag{08}$$

Pour des polymères linéaires couramment employés, les valeurs de C_1 et C_2 varient peu. Ils prennent alors des valeurs dites pseudo-universelles : C_1 vaut 17 et C_2 54 K [64,67]. Dans le cas de polymères réticulés, ces valeurs sont modifiées en raison de la réticulation [64].

Dans une étude sur des composites à matrice époxy/amine contenant des nanotubes de carbone, Montazeri et al. [64] observent une diminution de la fraction de volumes libres avec l'augmentation de la proportion massique en nanotubes. Ce résultat est dû au fait que ces derniers s'insèrent dans les volumes libres présents initialement dans le réseau polymère.

Veena et al. [65] quant à eux n'observent pas d'évolution constante de la fraction de volumes libres avec la proportion des charges dans leurs travaux sur des composites époxy/amine chargés de nanoparticules de silice. En effet, la fraction de volumes libres de leurs composites augmente jusqu'à un taux massique de silice de 10 % alors qu'elle diminue pour des taux massiques compris entre 10 % et 20 %. Ces auteurs expliquent que les volumes libres sont localisés dans la matrice polymère et à l'interface entre cette dernière et les charges. Pour des proportions de silice inférieures à 10 %, les particules ne peuvent pas s'insérer dans les volumes libres de la matrice du fait de leur diamètre. Elles se positionnent alors entre les chaines macromoléculaires en les éloignant les unes des autres ce qui conduit à une augmentation de la fraction de volumes libres dans ces composites. Pour des taux massiques supérieurs à 10 %, des agglomérats de particules sont à l'origine de la diminution observée. Néanmoins, la fraction de volumes libres dans les systèmes chargés reste supérieure à celle de la résine polymère pure.

b. Température de transition vitreuse (Tg)

Avec l'augmentation de la température, les chaines macromoléculaires d'un réseau polymère acquièrent de l'énergie. Une fois que la température atteint une valeur bien définie nommée température de transition vitreuse (Tg), les chaines deviennent mobiles [26,62,69,72,73]. Lorsque cette Tg est franchie, le réseau polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique [22,72] avec la modification de propriétés comme la capacité calorifique [69]. La température de transition vitreuse est caractéristique d'un polymère et elle dépend de paramètres propres au réseau telles que la densité de réticulation et la rigidité des chaines [22].

Les techniques expérimentales utilisées pour déterminer la Tg sont l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) [22,63,65,72,73] et la DMA [35,72]. En effet, la transition vitreuse est reliée à la mobilité des chaines macromoléculaires au passage de Tg. Lorsqu'un échantillon est soumis à un balayage en température, cette transition est visible sur les courbes de module de conservation E', de module de perte E'' et de facteur d'amortissement tan δ [35,72]. Sur ces courbes, le pic principal correspond à une transition nommée relaxation α qui est reliée à la mobilité des chaines macromoléculaires. Cette relaxation est donc associée à la transition vitreuse du polymère testé [72].

Les valeurs de Tg déterminées par DSC et DMA sont différentes ce qui s'explique par les phénomènes mis en jeu. En effet, la DSC fait intervenir un échange de chaleur alors que la DMA met en avant les relaxations moléculaires [22,72].

Avec l'ajout de matière pulvérulente comme le dioxyde de titane, il est attendu que les mouvements des chaines macromoléculaires soient limités et gênés par la présence des particules, ce qui aurait pour conséquence une augmentation de la Tg par rapport au système non pigmenté [11,16,22,26]. La littérature concernant l'évolution de la Tg avec l'ajout de matière pulvérulente est plus nuancée [11,16,26,63,65,72,73] et explique cette évolution en terme d'interphase entre la matrice polymère et la matière pulvérulente employée. Lorsque les liaisons constituant l'interphase sont fortes, de type chimique par exemple, l'interphase est constituée de chaines macromoléculaires avec une mobilité réduite et la Tg augmente avec l'augmentation de la quantité de matière pulvérulente. A l'inverse, lorsque ces liaisons sont faibles, l'ajout de charges entraine une diminution de la Tg [16,26,63]. L'interphase permet aussi la création de volumes libres supplémentaires dans le réseau macromoléculaire. Ces volumes libres sont alors à l'origine d'une diminution de Tg [65,73]. Enfin, dans le cas des époxy, un facteur supplémentaire influence la Tg des composites : la stœchiométrie du système. En effet, lorsqu'un système époxy n'est pas stœchiométrique, sa Tg diminue car certaines fonctions du durcisseur ou du prépolymère époxy n'ont pas réagi [10,31,74-77]. Certains auteurs notent également l'absence d'influence des charges sur la température de transition vitreuse [65,72,73]. L'indépendance de la Tg vis-à-vis des charges s'explique par une faible épaisseur de l'interphase entre ces dernières et la matrice polymère et donc par une faible modification du réseau macromoléculaire

des systèmes chargés par rapport aux systèmes non chargés. La transition vitreuse étant une caractéristique propre au polymère, elle n'est alors pas influencée par la présence de charges dans le système [63,72].

Sun et al. [78] étudient l'influence de la taille des charges sur plusieurs composites à base de résine époxy : silice dans DGEBA-HMPA, argent dans DGEBF-HMPA et aluminium dans DGEBF-HMPA. La Figure 12 présente les thermogrammes obtenus sur les composites de silice pour un taux massique de 20 %.

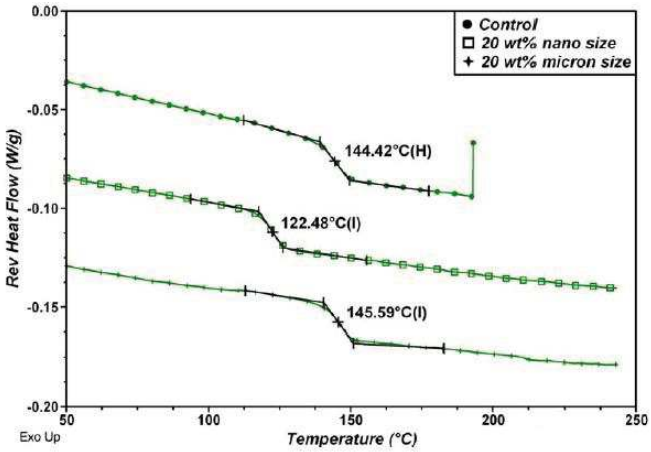


Figure 12 : Thermogrammes de composites composés de silice et de résine DGEBA-HMPA [78].

Comme l'indique la Figure 12, des particules micrométriques de diamètre 3 µm n'influencent pas la valeur de Tg tandis qu'une diminution d'environ 20 °C est observée pour des particules nanométriques de diamètre 100 nm. Dans cette étude, l'influence du taux de charges est également mise en évidence pour chaque diamètre comme sur la Figure 13 pour les composites de silice.

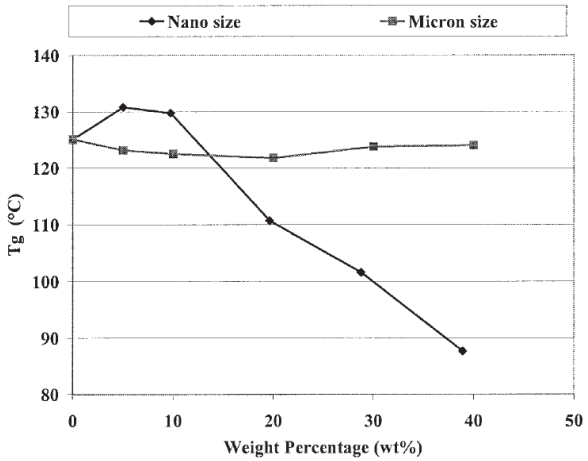


Figure 13 : Evolution de la Tg des composites en fonction de la proportion de silice [78].

Comme l'indique la Figure 13, la silice micrométrique n'influence pas la Tg des composites quel que soit le taux de charges. En revanche, l'augmentation de la proportion de silice nanométrique conduit à une légère hausse de Tg suivie d'une baisse importante. Des tendances similaires sont observées pour

les composites d'argent et d'aluminium. Ces évolutions s'expliquent notamment par l'interphase entre les charges et la résine polymère. En effet, dans le cas des nanocharges, elle représente une surface beaucoup plus importante dans le composite. De plus, les auteurs ont mis en évidence la présence d'eau et de composés organiques issus de la synthèse des nanoparticules à la surface de ces dernières. Ces molécules facilitent les mouvements et les processus de relaxation des chaines macromoléculaires. Sun et al. montrent ainsi que l'évolution de Tg des composites est due aux interactions se produisant à l'interphase entre les charges et la matrice ainsi qu'à la chimie de surface des charges.

c. Relaxations structurales

En apportant de l'énergie aux systèmes, la température modifie les matériaux. Il est ainsi possible d'étudier les relaxations structurales de ces derniers en les soumettant à un balayage en température suivi par DMA [22]. Cette technique permet de suivre l'évolution de deux paramètres : le module de conservation et le module de perte. Le module de conservation E' correspond à une mesure de l'énergie conservée et recouvrée par l'échantillon lorsqu'il est soumis à une sollicitation sinusoïdale [62]. Cette énergie est caractérisée par une contrainte en phase avec la déformation. Le module de perte E'' quant à lui est en rapport avec l'énergie perdue ou dissipée par le matériau [62]. Une troisième grandeur est calculée à partir de ces modules : le facteur d'amortissement tan δ qui correspond au rapport du module de perte sur le module de conservation [70,79].

Pour des systèmes à base de liants époxy, trois relaxations apparaissent sur la courbe du facteur d'amortissement : la relaxation α à la température la plus élevée [22,28,31,69,72,80,81], la relaxation β aux alentours de -60 °C [22,28,31,32,81,82] et la relaxation γ pour une température de -125 °C [28,32,81]. Ces deux dernières transitions ont été mises en évidence par Dammont et Kwei en 1967 [32].

La relaxation α est celle de plus forte intensité [22]. Elle est reliée aux mouvements des segments de chaines macromoléculaires et est assimilée à la transition vitreuse du matériau [22,28,69,72,80,81]. La transition α correspond alors au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique [31]. Comme décrit au paragraphe précédent, le passage de la transition vitreuse entraine des modifications de propriétés du matériau. En effet, la mobilité accrue des chaines macromoléculaires à l'état caoutchoutique a pour conséquence une chute importante du module de conservation E' [31,69].

Outre la transition α, les relaxations β et γ se positionnent dans l'état vitreux [80] et correspondent à des mouvements moléculaires locaux qui influencent non seulement la réponse viscoélastique mais aussi les propriétés mécaniques et la diffusion de solvant dans les matériaux [32].

La relaxation β est associée aux mouvements moléculaires locaux entre des nœuds de réticulation [22]. Dans le cas de réseaux époxy/amine, il s'agit d'un mouvement de vilebrequin des unités hydroxypropyléther formées lors de la réticulation [22,28,31,32,81,82]. Ce dernier est illustré par la

Figure 14a). La relaxation β est indépendante du durcisseur amine et de la nature chimique de l'époxyde utilisé [82].

La relaxation γ a lieu lorsqu'un durcisseur amine aliphatique est utilisé et correspond au mouvement de rotation des groupes CH_2 autour de l'axe de la chaine comme l'indique la Figure 14b) [28,32,81].

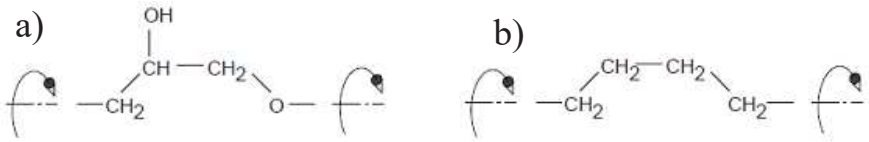


Figure 14 : Mouvement de vilebrequin des unités hydroxypropyléther (a) et de rotation des unités CH_2 (b) [32].

La courbe du facteur d'amortissement tan δ fournit également des informations liées au système étudié. En effet, la largeur à mi-hauteur des pics est reliée à l'homogénéité des matériaux [22,79,82,83] et leur hauteur à l'amplitude des mouvements de chaines macromoléculaires [82,83].

Au cours de ses travaux, Mallarino [84] étudie les relaxations structurales dans des composites cyanate chargés avec des fibres de verre D. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 15 sur laquelle M30 désigne la résine polymère pure et C.I., C.E. et C.T. les composites ensimés, partiellement ensimés et non ensimés respectivement.

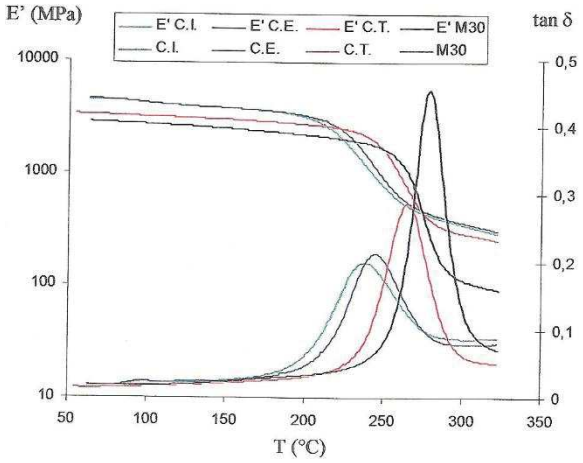


Figure 15 : Evolution de E' et tan δ pour des composites cyanate / fibres de verre D [84].

Comme l'indique la Figure 15, les modules de conservation des composites sont plus élevés que ceux de la résine pure. De plus, la chute de ce module lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est plus faible dans le cas des composites. Ces résultats traduisent le caractère renforçant des fibres. L'évolution du facteur d'amortissement tan δ montre que la relaxation principale α des composites s'effectue à une température plus faible que celle de la résine pure du fait d'une plastification locale de la matrice à l'interphase avec les fibres. La largeur à mi-hauteur de ces pics est également plus élevée dans les composites. Ce résultat est dû à des différences de structures polymère situées à l'interphase de la matrice et des fibres.

d. Propriétés mécaniques : principes de base

L'étude des propriétés mécaniques consiste à examiner l'évolution d'un matériau sous sollicitation extérieure. Dans le cas d'un test de traction, la réponse est enregistrée sous forme d'une courbe représentant la contrainte en fonction de la déformation comme sur la Figure 16.

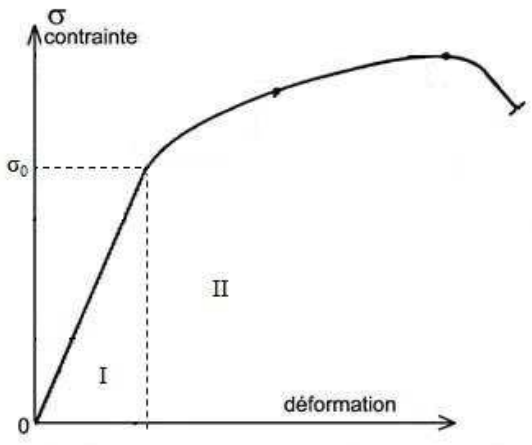


Figure 16 : Courbe de traction.

Sur cette courbe, plusieurs domaines peuvent être identifiés :

- I : cette partie de la courbe correspond au domaine d'élasticité du matériau. Dans ce domaine, le matériau a un comportement linéaire. La déformation dite élastique est réversible et correspond à un changement de volume du matériau. La contrainte maximale σ_0 de ce domaine est appelée limite d'élasticité du matériau. Après arrêt de la sollicitation, le matériau retrouve instantanément ses propriétés initiales.
- II : cette partie est appelée domaine de plasticité/viscoplasticité. La déformation est alors dite plastique. Dans ce cas, elle est irréversible et associée uniquement au cisaillement.

La limite d'élasticité correspond à la contrainte pour laquelle le matériau passe du domaine élastique au domaine plastique. La courbe de traction représentée sur la Figure 16 est réalisée suivant une direction donnée de l'espace. Néanmoins, lorsqu'une pièce est en service, elle est sollicitée dans les trois directions comme le montre la Figure 17a). Pour en tenir compte, la contrainte et la déformation sont alors représentées sous forme de tenseurs, c'est-à-dire sous forme de matrices dont les coefficients sont les $\sigma_{i,j}$ de la Figure 17a) dans le cas de la contrainte. Ces tenseurs possèdent donc 9 coefficients et sont d'ordre 2. Le tenseur des contraintes est noté $\bar{\bar{\sigma}}$ et celui des déformations $\bar{\bar{\varepsilon}}$. Pour des raisons de symétries géométriques, les tenseurs des contraintes et des déformations sont des matrices symétriques [70], c'est-à-dire que les coefficients $\sigma_{i,j}$ et $\sigma_{j,i}$ sont égaux, tout comme les coefficients $\varepsilon_{i,j}$ et $\varepsilon_{j,i}$. De ce fait, le tenseur des contraintes, tout comme celui des déformations, représente un espace à 6 dimensions.

Du fait de sa symétrie, il est possible de diagonaliser le tenseur des contraintes. La diagonalisation correspond alors à un changement de repère. Le nouveau repère, constitué de vecteurs appelés directions

principales V_I, V_{II} et V_{III}, permet de représenter les contraintes dans un espace à trois dimensions avec une matrice diagonale dont les coefficients σ_I, σ_{II} et σ_{III} sont les valeurs propres, ou contraintes principales, du tenseur des contraintes [70]. La Figure 17 montre les effets de la diagonalisation sur l'élément de volume représenté en Figure 17a).

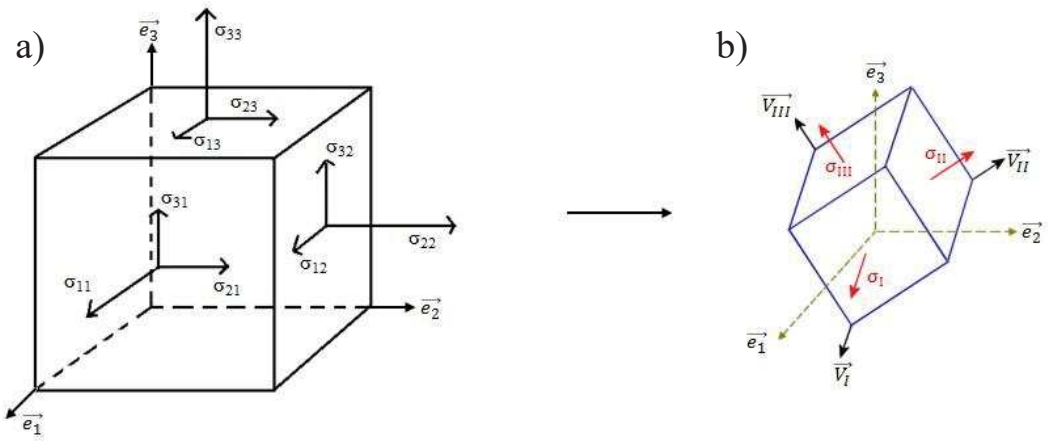


Figure 17 : Passage d'un repère quelconque au repère des contraintes principales.

Pour une sollicitation dans les 3 dimensions de l'espace, le domaine d'élasticité d'un matériau ne correspond plus uniquement à la contrainte σ_0. En effet, la limite de ce domaine est représentée par une surface qu'il est nécessaire de définir [85]. Dans le repère associé aux contraintes principales définies précédemment, la limité d'élasticité sur chacun des axes vaut σ_0, une sollicitation sur un axe correspondant à un essai de traction. En dehors de ces axes, il est nécessaire de définir un critère permettant de caractériser le passage de l'élasticité à la plasticité. Ce critère est défini comme une contrainte équivalente qui correspond à la condition donnée par l'équation (09). Lorsque cette condition est remplie, il y a plasticité.

$$\sigma_{eq} - \sigma_0 = 0 \qquad (09)$$

avec σ_{eq} : contrainte équivalente ou critère de plasticité
σ_0 : limite d'élasticité en traction

Dans le cas d'un comportement isotrope, cette contrainte est appelée critère de plasticité de von Mises ou contrainte équivalente de von Mises. Dans le repère des contraintes principales, il répond à l'équation (10) [85] et dans un repère quelconque, il est défini par la relation (11).

$$\sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_I)^2]} - \sigma_0 = 0 \quad (10)$$

$$\sigma_{eq_{VM}} = \sqrt{\frac{1}{2}\left[\left(\sigma_{ii} - \sigma_{jj}\right)^2 + 6\left(\tau_{ij}\right)^2\right]} \quad (11)$$

avec σ_I, σ_{II}, σ_{III} : contraintes principales
σ_{ii}, σ_{jj} : coefficients diagonaux du tenseur des contraintes dans un repère quelconque
τ_{ij} : coefficients non diagonaux du tenseur des contraintes dans un repère quelconque
$\sigma_{eq_{VM}}$: contrainte équivalente de von Mises

Le critère de von Mises a la forme d'un cylindre d'axe [111] dans le repère des contraintes principales [70] comme indiqué sur la Figure 18.

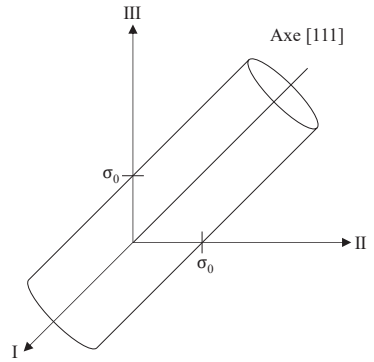


Figure 18 : Critère de von Mises dans le repère des contraintes principales.

A des fins d'illustration et pour des raisons de symétries simplificatrices, prenons l'exemple d'un cylindre soumis à une force de traction en tant que contrainte normale et à une force de torsion comme contrainte tangentielle. Dans ce cas, le tenseur des contraintes est donné par la matrice (12) et la contrainte équivalente de von Mises s'exprime selon l'équation (13).

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (12)$$

$$\sigma_{eq_{VM}} = \sqrt{\sigma^2 + 3\tau^2} \quad (13)$$

avec σ : la contrainte normale de traction
τ : la contrainte tangentielle de torsion

En se basant sur les équations (09) et (13), la relation (14) est obtenue.

$$\sigma_{eq_{VM}}^2 = \sigma^2 + \left(\sqrt{3}\tau\right)^2 = \sigma_0^2 \quad (14)$$

Cette équation est celle d'un cercle, appelé surface de charge. La contrainte équivalente de von Mises délimite donc un domaine d'élasticité circulaire, centré sur l'origine du repère avec σ_0 pour rayon comme illustré sur la Figure 19.

Tant que la réponse d'un échantillon est située dans ce cercle, il se trouve dans son domaine d'élasticité. Lorsqu'il est sollicité en dehors de la surface de charge, l'échantillon se déforme de façon plastique, entrainant des modifications irréversibles dans le matériau.

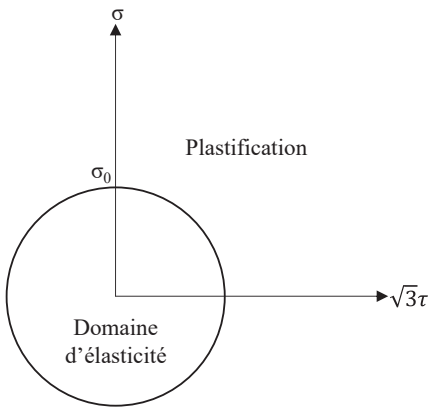


Figure 19 : Surface de charge définie par la contrainte équivalente de von Mises.

e. Essai de traction

Les caractéristiques les plus étudiées sont le module d'Young, la contrainte et la déformation à rupture [16]. Le module d'Young est déterminé à partir du domaine d'élasticité de la Figure 16. En effet, il correspond au coefficient directeur à l'origine de la courbe contrainte-déformation [86,87]. Ainsi, le module d'Young d'un matériau polymère caractérise la résistance des chaines macromoléculaires au mouvement qui leur est imposé lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée [65].

Dans le cas des composites contenant deux phases, les propriétés viscoélastiques du matériau final dépendent des propriétés de chacun des composés et de leurs fractions volumiques [62]. La nature chimique et la taille des charges incorporées ont également leur importance [14,22,23,26,29,52,65,87-90]. Lors d'un test mécanique, la contrainte et la déformation appliquées sont transférées de la résine polymère vers les charges via l'interphase [26]. Cette dernière a donc une grande influence sur les résultats obtenus. Ainsi, une interphase constituée de faibles interactions conduit à une incapacité des particules à prendre le relais sur la matrice. Au contraire, dans le cas de fortes interactions, les propriétés mécaniques sont améliorées pour les composites [26].

Le module d'Young est la propriété mécanique d'un composite la plus facile à mesurer car il s'agit d'une propriété dite de masse [52]. L'ajout de charges minérales conduit habituellement à l'augmentation de celui-ci et donc de la rigidité du composite [16,17,26,52] car une partie de la résine est remplacée par des particules rigides [14]. En effet, le module d'Young d'une charge minérale est

trente fois supérieur à celui de la matrice polymère [52]. Néanmoins, cette augmentation n'est valide que jusqu'à un certain taux de charges correspondant à la CPVC [16,52,90]. Au-delà de cette proportion, une diminution des propriétés mécaniques est observée du fait de la présence de fissures, fractures, vides ou agglomérats de particules [23,52]. Le transfert de contraintes entre la matrice et la charge incorporée est alors diminué ce qui conduit à une baisse de module d'Young. Cependant, dans les formulations de composites, le taux de charges est majoritairement inférieur à la CPVC. C'est pourquoi le module d'Young est plus important en présence d'une grande variété de charges comme la silice [14,22,29,65,89], le dioxyde de titane [14,26,88,89] ou encore l'aluminium, le quartz et le cuivre [87]. Dans le cas des argiles, la tendance dépend de la nature de ces dernières. Ainsi, une hausse du module d'Young est observée avec du kaolin [23] tandis qu'une diminution est obtenue avec l'incorporation de montmorillonite [14].

Il est également possible d'approximer le module d'Young des composites à partir des données de la matrice pure et de la charge à l'aide de différents modèles [88,90-93]. Parmi ceux-ci, la loi des mélanges linéaire correspondant à la relation (15) [90,93] constitue une première approche basée sur le fait que la déformation dans les particules est égale à la déformation dans la matrice polymère. Cette hypothèse conduit à une surestimation du module d'Young et la loi des mélanges linéaire est considérée comme fournissant la limite supérieure de ce dernier. La limite inférieure basée sur une contrainte dans la matrice égale à la contrainte dans les particules est donnée par l'équation (16) [90].

$$E_{composite} = \Phi_{pi}.E_{pi} + (1 - \Phi_{pi}).E_{po} \quad (15)$$

$$E_{composite} = \frac{1}{\frac{\Phi_{pi}}{E_{pi}} + \frac{(1 - \Phi_{pi})}{E_{po}}} \quad (16)$$

avec : $E_{composite}$: module d'Young du composite
Φ_{pi} : fraction volumique de pigment
E_{pi} : module d'Young du pigment
E_{po} : module d'Young du polymère pur

En 1906, Einstein a développé une théorie permettant de prédire la viscosité d'une émulsion contenant des particules sphériques colloïdales à partir de la viscosité du solvant [91,94]. Cette théorie est transposable à des systèmes contenant des particules dans un milieu solide et à des propriétés comme le module d'Young, la conductivité thermique ou la constante diélectrique. Le type de théorie développée par Einstein consiste à décrire une propriété d'une suspension colloïdale comme une somme de lois puissances de la concentration en particules présentée par l'équation (17) [91].

$$P_{composite} = P_{po}.(1 + \alpha_1.c + \alpha_2.c^2 + \alpha_3.c^3 + \cdots) \quad (17)$$

avec : $P_{composite}$: propriété du composite
P_{po} : propriété du « solvant » ou plus généralement du milieu de dispersion
α_i : facteurs numériques dépendant de la géométrie des charges
c : fraction volumique des particules

Le terme $\alpha_1.c$ traduit l'influence des particules qui n'interagissent pas entre elles, $\alpha_2.c^2$ les interactions entre les particules deux à deux, $\alpha_3.c^3$ les interactions des particules trois à trois… La relation (18) correspond à l'équation d'Einstein pour le module d'Young [16,91,92,94]. Ce modèle est basé sur une concentration en particules suffisamment faible pour qu'elles n'interagissent pas entre elles [91]. De plus, les particules sont plus rigides que la matrice [92]. La théorie suppose également une parfaite adhésion entre les deux phases [92]. Enfin, le module d'Young ainsi calculé est indépendant de la taille des particules [92].

$$E_{composite} = E_{po}.(1 + 2{,}5\Phi_{pi}) \quad (18)$$

La théorie d'Einstein a été étendue à des concentrations en particules plus importantes par Guth et Gold en introduisant des interactions entre particules via un terme supplémentaire à l'équation (18) [16,88,91,92]. L'équation de Guth et Gold correspond à la relation (19).

$$E_{composite} = E_{po}.(1 + 2{,}5\Phi_{pi} + 14{,}1\Phi_{pi}^2) \quad (19)$$

Il est en revanche beaucoup plus complexe de prédire des résultats de contrainte et de déformation à rupture dans les composites [16]. En effet, ces deux propriétés sont sensibles aux hétérogénéités présentes dans les matériaux comme des agrégats de charges ou pigments, la présence de poches d'air, de contraintes internes ou encore de microfissures [16]. Tous ces paramètres peuvent conduire à des tendances contraires de contrainte et de déformation à rupture dans les composites [16]. En général, la contrainte à rupture augmente en présence de charges [16]. La déformation à rupture quant à elle a tendance à diminuer [16,26,90] puisque cette caractéristique est localisée dans la matrice pour des composites contenant des particules rigides [26,94].

f. Domaines mécaniques

Dans le cas de matériaux composites à matrice époxy, les domaines mécaniques sont déterminés grâce à des essais de charge-décharge-recouvrance. Ces essais consistent à appliquer une contrainte donnée à un échantillon (charge) puis à relâcher cette contrainte (décharge) avant de suivre l'évolution de la déformation dans le temps (recouvrance). Il est également possible de réaliser ces essais en fixant la déformation et non la contrainte [95].

Au cours de ces manipulations, trois domaines mécaniques peuvent être distingués [3,43,47,96] :

- Le domaine d'élasticité (EL) : ce domaine correspond à l'application de faibles contraintes ou déformations. Dans celui-ci, la déformation du matériau devient nulle instantanément après l'arrêt de la sollicitation mécanique. Les modifications apportées au matériau sont des modifications instantanées des distances interatomiques et des distorsions des angles de valence entre liaisons chimiques fortes.
- Le domaine viscoélastique (VE) : ce domaine correspond à des sollicitations un peu plus importantes. Dans celui-ci, un laps de temps est nécessaire après l'arrêt de la sollicitation pour que le matériau retrouve ses propriétés mécaniques d'origine. Les modifications dans ce régime concernent des réarrangements moléculaires de type étirement des chaines macromoléculaires ou réorientation de ces chaines.
- Le domaine viscoplastique (VP) : ce domaine correspond à des sollicitations mécaniques qui entrainent des modifications irréversibles dans le matériau. Ce dernier ne retrouve pas ses propriétés après arrêt de la sollicitation. Lors de sollicitations dans le domaine viscoplastique, les chaines se déplacent les unes par rapport aux autres, créant des décalages de leurs centres de gravité. Le matériau est sollicité dans son domaine viscoplastique lorsque des ruptures de chaines se produisent.

Au cours des essais de charge-décharge-recouvrance, il est possible d'attribuer un domaine mécanique à une contrainte de consigne en suivant l'évolution de la déformation en fonction du temps [95]. Dans le domaine d'élasticité, la déformation devient nulle immédiatement après la fin de l'étape de décharge. Dans le domaine viscoélastique, il existe une déformation résiduelle, c'est-à-dire une déformation non nulle à la fin de l'étape de décharge, mais celle-ci tend à devenir nulle avec le temps. Dans le domaine viscoplastique, la déformation résiduelle ne devient pas nulle, même après un temps de recouvrance conséquent. La valeur finale de la déformation résiduelle est alors appelée déformation permanente. La Figure 20 [46] résume les trois cas possibles.

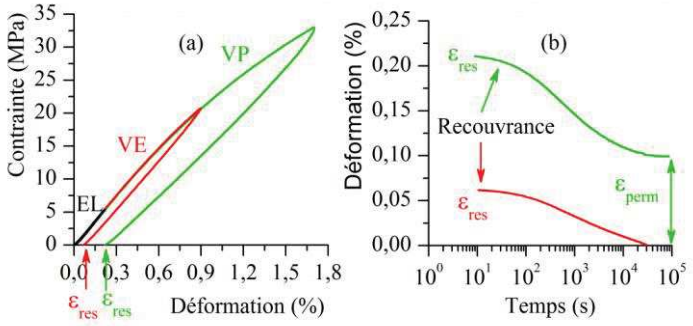


Figure 20 : Courbes obtenues pour des essais de charge-décharge-recouvrance [46].

avec EL : domaine d'élasticité
VE : domaine viscoélastique

VP : domaine viscoplastique
ε_{res} : déformation résiduelle
ε_{perm} : déformation permanente

g. Contraintes internes

Comme dans le cas de la charge, la décharge est composée d'un domaine d'élasticité suivi d'un domaine de plasticité/viscoplasticité. Lorsque la charge entraine une déformation plastique du matériau, le rayon du domaine d'élasticité de la décharge est modifié par rapport à celui de la charge et il n'est plus centré à l'origine du repère. La Figure 21 présente l'évolution des domaines élastiques en parallèle d'un essai charge-décharge.

Pour la décharge d'un matériau plastifié, le nouveau rayon du domaine d'élasticité correspond à la contrainte effective apparente σ_{eff} du matériau et la translation de son centre à la contrainte interne apparente X.

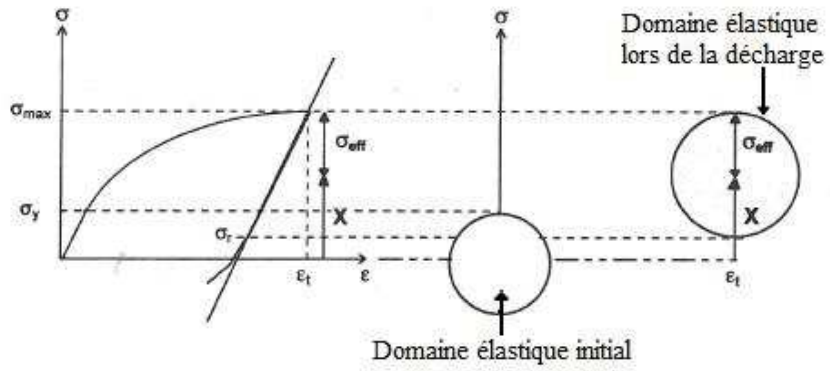


Figure 21 : Evolution des domaines élastiques lors d'un essai de charge-décharge [95].

avec σ_{max} : contrainte maximale appliquée lors de l'essai
$\sigma_y = \sigma_0$: limite d'élasticité du matériau en traction
ε_t : déformation totale du matériau lors de l'essai
σ_{eff} : contrainte effective apparente
X : contrainte interne apparente

Dans un premier temps et pour des raisons historiques, les concepts associés aux notions de contrainte effective et de contrainte interne sont développés dans le cadre de l'étude des métaux. Ils sont ensuite adaptés au domaine des polymères, en particulier les polymères semi-cristallins.

Les interactions causant la déformation sont régies par des phénomènes à l'origine de contraintes dans les matériaux. Il est donc possible de décomposer la contrainte macroscopique en la somme d'une contrainte effective σ_{eff} rassemblant les interactions à courte distance et d'une contrainte interne X liée aux interactions à longue distance [95,97,98]. Ces deux contraintes sont à différencier des contraintes thermiquement activées et athermiques qui correspondent à une autre décomposition possible de la contrainte macroscopique. En effet, la contrainte effective et la contrainte interne possèdent toutes les deux une partie thermiquement activée et une partie athermique [95,97].

La contrainte effective correspond à la contrainte mécanique nécessaire localement à un défaut pour pouvoir franchir une barrière d'énergie [95,97,98]. Cette contrainte étant associée à des interactions de courte distance, elle est non polarisée. Cette propriété, associée à l'aspect local de la contrainte effective, lui confère un caractère isotrope, c'est-à-dire que la contrainte effective est définie par un scalaire qui correspond au rayon du domaine d'élasticité défini au paragraphe III.3)d. de ce Chapitre. En effet, cette contrainte correspond à la contribution des interactions à courte distance à la résistance à l'écoulement plastique [97]. Quand la déformation plastique est nulle, la contrainte effective correspond à la limite d'élasticité initiale du matériau.

La contrainte interne correspond quant à elle à la partie de la contrainte macroscopique issue de phénomènes physiques conduisant aux interactions à longue distance. De ce fait, elle est polarisée ce qui conduit à la définir de façon tensorielle [95,97,98]. Elle traduit la translation du domaine d'élasticité décrite par la Figure 21.

Parmi les méthodes permettant de décomposer la contrainte macroscopique en contrainte effective et en contrainte interne, la méthode développée par Cottrell en 1953 et reprise par Kuhlmann-Wilsdorf et Laird en 1979 est détaillée ici. Elle est basée sur l'analyse des boucles d'hystérésis d'un écoulement plastique [95,97,98] et consiste à inverser la direction de l'écoulement plastique afin d'identifier la position et la dimension du domaine d'élasticité associé à une déformation plastique donnée. Ces essais sont basés sur l'effet Bauschinger, c'est-à-dire que la limite d'élasticité en décharge σ_{0d} est plus faible que la limite d'élasticité obtenue en traction. Lorsque la contrainte maximale σ_{max} est appliquée, la contrainte interne X s'oppose à cette contrainte appliquée. L'amplitude de la contrainte correspond alors à la somme de la contrainte interne X et de la contrainte effective σ_{eff}. La contrainte effective σ_{eff} est obtenue grâce à l'équation (20) et la contrainte interne X grâce à la relation (21).

$$\sigma_{eff} = \frac{1}{2}(\sigma_{max} - \sigma_{0d}) \tag{20}$$

$$X = \sigma_{max} - \sigma_{eff} \tag{21}$$

avec σ_{eff} : contrainte effective
σ_{max} : contrainte maximale appliquée
σ_{0d} : limite d'élasticité en décharge
X : contrainte interne

Ces formules font l'hypothèse que la contrainte interne est constante dans le domaine d'élasticité. Cette hypothèse peut être « mise à mal » par la température, la vitesse de déformation plastique mais aussi le type d'asservissement de la machine. L'avantage de cette méthode est la possibilité d'avoir une décharge rapide, ce qui diminue les éventualités de déstabilisation des phénomènes physiques à l'origine de la contrainte interne. La décomposition de la contrainte macroscopique en contrainte effective et

contrainte interne n'est toutefois suffisante que si le domaine d'élasticité reste sphérique, ce qui n'est pas forcément vérifié.

Hanfield et Dickson ont modifié la méthode de Cottrell pour l'adapter au caractère viscoplastique de leurs échantillons de titane et de zirconium. Leur raisonnement est expliqué en Figure 22.

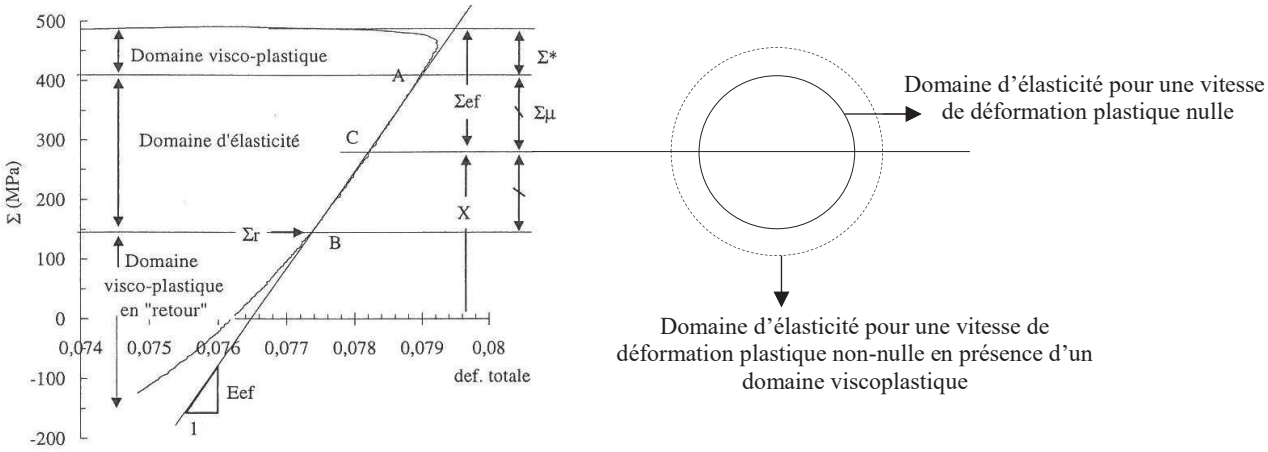


Figure 22 : Définition des contraintes effective et interne par Hanfield et Dickson lors d'une décharge [97].

Tout d'abord, la portion élastique de la boucle d'hystérésis est déterminée entre le point A et le point B. Ensuite, le milieu en contrainte correspondant au point C est obtenu. L'équation (22) permet alors d'obtenir la contrainte effective et la relation (23) la contrainte interne.

Comme pour la méthode de Cottrell, la rapidité de la décharge permet de supposer que la contrainte interne X reste constante.

$$\sigma_{eff} = \sigma_{max} - \sigma_C \tag{22}$$

$$X = \sigma_{max} - \sigma_{eff} \tag{23}$$

avec σ_{eff} : contrainte effective
σ_{max} : contrainte maximale appliquée
σ_C : contrainte au point C
X : contrainte interne

La décomposition de la contrainte macroscopique en contrainte effective et contrainte interne est peu répandue dans le domaine des polymères. Elle nécessite donc l'application d'analogies entre les phénomènes présents dans les métaux et ceux apparaissant dans les polymères. Lors de ses travaux, Dupend-Brusselle explique de quelle façon elle adapte la méthode de Cottrell modifiée par Hanfield et Dickson à ses échantillons polymères [95]. En effet, contrairement aux métaux, il n'est plus possible d'utiliser l'élasticité linéaire pour déterminer la position du domaine d'élasticité. D'autre part, la notion de contrainte effective et d'interaction à courte distance correspond à des dimensions rencontrées lors du déplacement d'une macro-chaine : interaction entre chaines ou nœud de réticulation par exemple. La

contrainte interne est quant à elle le résultat d'incompatibilités de déformation entre zones de densités différentes et/ou entre phases (polymère/charges). Cette méthode est détaillée dans l'Annexe 1.

La présence de plusieurs phases dans un système polymère modifie ses propriétés, notamment les propriétés mécaniques. En effet, les caractéristiques de déformation de ces différentes phases étant différentes, les matériaux polyphasés développent des contraintes internes qui ont pour origine le type, la forme, la proportion et la dispersion de la charge ou du pigment [61]. Les contraintes internes ou contraintes résiduelles restent dans le matériau en l'absence de contrainte extérieure suite à un procédé d'élaboration et/ou de déformation. Invariablement, c'est un état de déformation interne qui est mesuré et que l'on nomme couramment incompatibilités de déformation ; les contraintes sont alors déduites des propriétés d'élasticité de la matière. Il existe différentes échelles de contraintes qui dépendent des longueurs internes considérées comme cela peut être illustré sur la Figure 23.

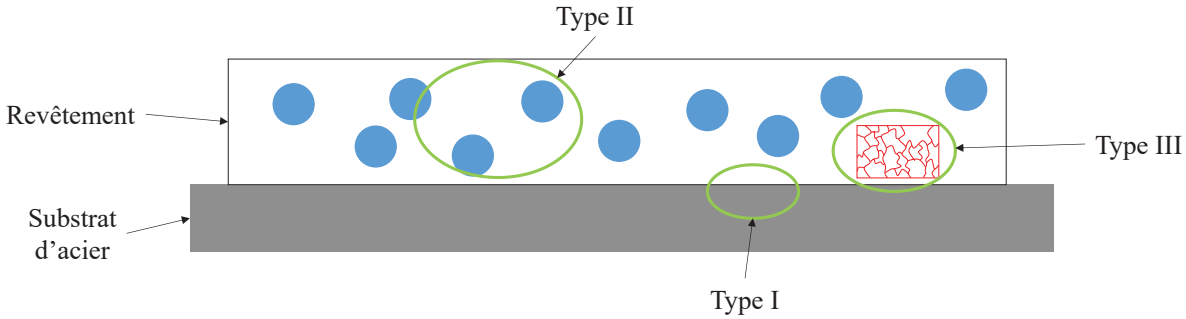


Figure 23 : Différentes échelles de contraintes internes.

Les contraintes internes macroscopiques ou de type I ont une longueur de portée bien supérieure à la microstructure du solide (cf. Figure 23). Elles résultent de conditions aux limites qui contraignent la matière sur une longue distance comme l'état de contrainte qu'impose un substrat sur un revêtement [19], le grenaillage de surface, le cordon de soudure qui est contrainte par son environnement, les divers gradients chimiques et/ou microstructuraux, … Notons que cet état de contrainte peut être homogène dans l'échantillon ou sous forme de gradient. Dans le cas de peintures époxy, le substrat conduit à une réticulation contrainte qui peut induire un gradient dans l'épaisseur du film de peinture.

Les micro-contraintes internes font référence à la microstructure du matériau. Deux échelles sont généralement considérées dans les métaux. Les contraintes de type II correspondent aux incompatibilités de déformation entre grains ou entre phases. Les contraintes de type III résultent quant à elles de différences de comportement à l'échelle du grain suite à une distribution hétérogène de dislocations par exemple. Dans le cas de peintures époxy, les contraintes de type II sont la conséquence d'une incompatibilité de déformation entre la phase « dure » constituée des pigments et des charges et la phase molle correspondant au liant polymère. En revanche, une matrice polymère réticulée est par nature hétérogène, présentant des volumes libres ou peu denses qui conduisent à une différence de

comportement à l'échelle microstructurale et donc à des contraintes que l'on définira comme de type III. Ces deux types de contraintes sont présentés dans la Figure 23.

IV. Vieillissement des peintures

Ce paragraphe s'attache à présenter les différents phénomènes qui se produisent lorsqu'une peinture époxy est en contact avec de l'eau. Les différents modèles d'absorption sont exposés avant une présentation des modifications des peintures causées par le vieillissement.

1) Absorption d'eau

Lorsqu'une peinture époxy est mise en contact avec de l'eau, cette dernière pénètre dans le revêtement par diffusion. Ce phénomène correspond à un processus de transport de petites molécules d'une partie à une autre d'un système grâce à des mouvements moléculaires aléatoires [99,100]. Afin d'obtenir des résultats représentatifs de phénomènes se produisant sur le long terme, des tests de vieillissement accélérés sont réalisés en augmentant la température de vieillissement [101]. Néanmoins, ces tests doivent être pratiqués en prenant des précautions. En effet, la hausse de la température conduit à une accélération de tous les processus. Elle facilite alors l'apparition de mécanismes de dégradation à des températures élevées ne se produisant pas nécessairement à des températures d'utilisation [101].

a. Modèles de diffusion les plus courants

L'absorption d'eau dans les polymères est caractérisée de deux façons : par isotherme de sorption [100] ou par courbe de prise en eau en fonction du temps [102]. L'allure de ces courbes permet de déterminer le modèle suivi par le système étudié.

Le mode de sorption est tout d'abord défini par isotherme de sorption : la concentration en eau absorbée est tracée en fonction de la pression de vapeur du fluide étudié. La Figure 24 présente les cas les plus couramment rencontrés [100].

Le mode de sorption le plus simple est caractérisé par la loi de Henry [100] : la concentration de fluide est proportionnelle à sa pression de vapeur. Le fluide est dispersé de façon aléatoire dans les revêtements suivant ce mode de sorption. Il est par ailleurs associé à la loi de Fick pour les courbes de prise en eau. Le mode de sorption de Langmuir [103] est quant à lui caractéristique d'une sorption suivant des sites spécifiques dans le revêtement [100,104]. Il est associé au modèle de Carter et Kibler sur les courbes de sorption [33,34,104]. Le troisième mode rencontré est appelé Dual mode [100]. Ce

mode de sorption est une combinaison de la loi de Henry et du mode de Langmuir. Il n'est pas valable en cas de plastification ou de gonflement du revêtement étudié. Le mode de sorption de Flory-Huggins se produit lorsque les interactions entre molécules de fluides sont plus importantes que celles entre le fluide et le polymère [100]. Il peut être causé par des phénomènes comme la plastification du polymère ou la formation de clusters. Enfin, le mode BET est une combinaison des modes de Langmuir et de Flory-Huggins [100] et est représentatif d'une sorption dans des polymères très hydrophiles.

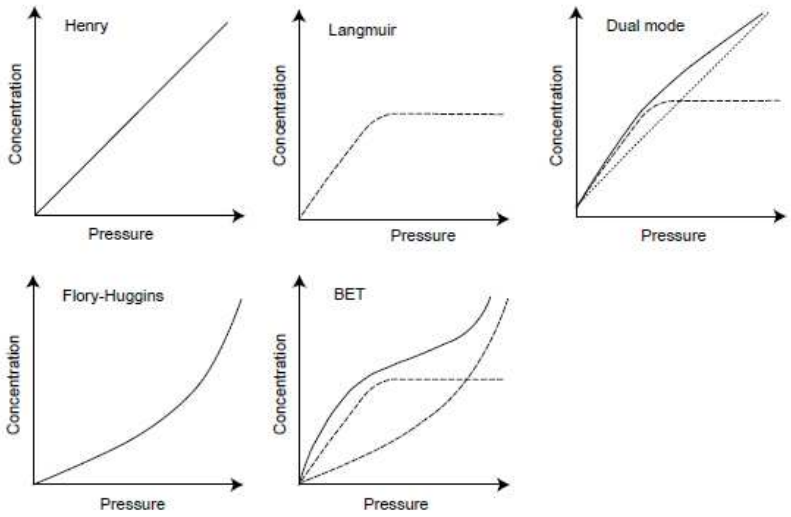


Figure 24 : Isothermes typiques [100].

La méthode la plus communément employée pour étudier les cinétiques de sorption dans les revêtements polymères est la mesure de courbes de sorption. Les cas les plus fréquents sont exposés en Figure 25.

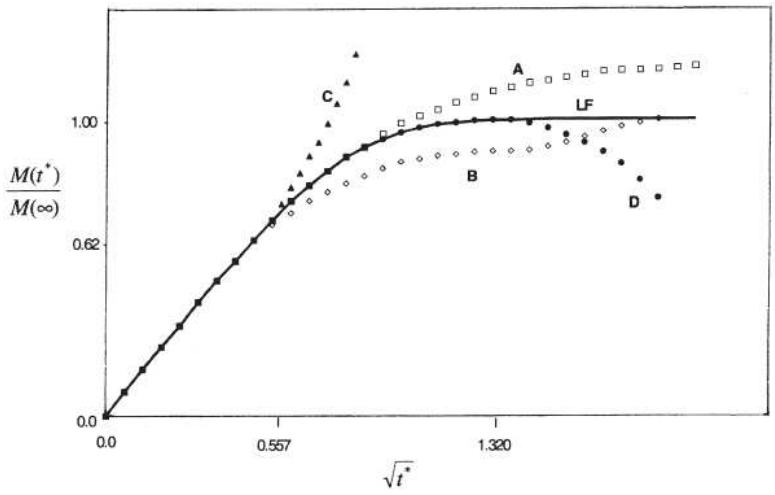


Figure 25 : Courbes de sorption les plus courantes [102].

La courbe LF sur la Figure 25 représente le cas le plus simple qui est celui prédit par le modèle de Fick [33,99,102,105-107]. Cette loi décrit bien un grand nombre de sorptions [34]. La courbe A correspond à un écart à la loi de Fick sans palier de saturation [102,105]. La diffusion de la courbe B

comporte 2 étapes de prise en eau séparées par une étape de stabilisation [99,102,105]. Une sorption suivant les courbes LF, A et B n'est pas associée à des dommages irréversibles du système polymère testé et ce dernier tend à retrouver ses propriétés initiales après séchage [102,105]. La courbe C représente une augmentation rapide de la proportion en fluide causée par la création de dommages irréversibles lors de la prise en eau [102,105]. Enfin, le cas D est caractéristique d'une lixiviation de matière dans le milieu de vieillissement [102,105,106] et conduit à une perte permanente des propriétés du matériau étudié [102,105].

Les écarts à la loi de Fick des courbes A à D sur la Figure 25 peuvent être causés par des modifications chimiques ou des endommagements physiques de la résine polymère [106] tels que des réarrangements conformationnels, des processus de relaxation du réseau polyépoxyde, la diffusion dans les microvides induits par le vieillissement ou des réaction de réticulation secondaire [33].

b. Modèle de Fick

En s'inspirant des équations de Fourier de 1822, Fick est le premier à établir un modèle quantitatif de la diffusion en 1855 [99]. Ce dernier est encore aujourd'hui le plus utilisé car ses lois décrivent un grand nombre de sorptions de façon simple [3,10,33,34,107-109]. La cinétique décrite par les lois de Fick est associée aux isothermes de Henry [3,33,99,102,105-107] présentées au paragraphe IV.1)a. Elle est basée sur une pénétration des molécules d'eau de façon libre et sans interaction avec le polymère [33,35]. Ces dernières se déplacent alors de façon entièrement aléatoire au cours de la diffusion [10,33]. Dans le cas d'un fluide isotrope, le flux de diffusion est considéré comme proportionnel au gradient de la concentration ce qui correspond à la première loi de Fick (24) [3,10,33-35,99,100,110,111]. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle dans un milieu isotrope, la progression du fluide répond alors à la seconde loi de Fick (25) [3,10,33-35,80,99,107,110-113].

$$\vec{j} = -D.\overrightarrow{grad}(c) \tag{24}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D.\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{25}$$

avec $\vec{j}$: flux de diffusion
c : concentration en fluide
D : coefficient de diffusion constant
t : temps
x : direction de la diffusion

La solution des lois de Fick dépend de la géométrie du système étudié. Dans le cas des peintures, elle correspond majoritairement à une plaque mince dont la longueur et la largeur sont grandes devant l'épaisseur. La proportion de fluide au temps t est alors donnée par la relation (26) [3,8,10,33,46-48,99,107,114-118].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{1}{(2n+1)^2}\,.exp\left[\frac{-(2n+1)^2.\pi^2.D.t}{e^2}\right]\right) \quad (26)$$

avec M_t : masse de fluide au temps t
M_∞ : masse de fluide à saturation
e : épaisseur de la plaque

c. Principe de l'eau libre et de l'eau liée

Les phénomènes de diffusion de l'eau dans les résines polymère peuvent être expliqués en combinant deux approches complémentaires [3,10,33,35,119,120] : la théorie des volumes libres et l'approche moléculaire. D'après la théorie des volumes libres [3,10,31,33,34,37,49,72,80,111,115,116,119,121-140], la diffusion est déterminée par le nombre et la taille des volumes libres disponibles dans la matrice. La migration des molécules d'eau s'effectue alors par capillarité dans les cavités présentes entre les macromolécules ou dans les interphases entre les charges et le polymère. Il n'y a donc pas d'interaction entre l'eau et la résine c'est pourquoi cette eau est dite libre. Enfin, la diffusion suivant la théorie des volumes libres ne cause aucun gonflement. Avec l'approche moléculaire en revanche [3,10,31,33,34,37,49,72,80,115,116,119,121-124,129-142], la diffusion est basée sur les interactions entre le polymère et les molécules d'eau. La progression des molécules d'eau a alors lieu le long des groupes polaires de la matrice. Dans le cas des résines époxy, il s'agit des groupements amines du durcisseur et hydroxyles issus de la réticulation. L'eau est ainsi liée au polymère par des liaisons hydrogène et est responsable du gonflement. La diffusion suivant l'approche moléculaire correspond donc à un processus de piégeage.

Le modèle cinétique de diffusion basée sur ces deux approches est proposé par Carter et Kibler en 1978 [10] et représente l'alternative la plus pertinente au modèle de Fick [10,143]. Ce type de cinétique est associé aux isothermes de Langmuir du paragraphe IV.1)a. [3,10,33-35,143]. Il est basé sur l'existence de deux types de molécules d'eau dans le système au cours de la diffusion [3,10,33-35] : une phase est mobile tandis que l'autre est piégée, les molécules passant d'une phase à l'autre grâce à des processus de piégeage-dépiégeage. L'eau libre diffuse au sein du matériau avec un coefficient de diffusion D indépendant du temps [3,33,35]. Ces molécules d'eau ont une probabilité γ par unité de temps de devenir liées [3,33,35]. Les molécules liées quant à elles ont une probabilité β par unité de temps de devenir libres [3,33,35]. Le système répond alors aux équations (27) et (28) [3,34,35,104] pour une diffusion à une dimension.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D.\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \quad (27)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma.n - \beta.N \quad (28)$$

avec n : nombre de molécules d'eau libres par unité de volume
N : nombre de molécules d'eau liées par unité de volume
D : coefficient de diffusion
γ : probabilité que les molécules d'eau libres deviennent liées par unité de temps
β : probabilité que les molécules d'eau liées deviennent libres par unité de temps

Lorsque la résine polymère étudiée atteint l'équilibre entre la population d'eau libre et celle d'eau liée, la relation (29) est vérifiée [35,104]. Les équations (30) à (32) indiquent quant à elle les teneurs en eau à l'équilibre pour chaque phase [34].

$$\gamma.n_\infty = \beta.N_\infty \quad (29)$$

$$n_\infty = \frac{c_1}{1+\xi} \quad (30)$$

$$N_\infty = \frac{c_1.\xi}{1+\xi} \quad (31)$$

$$\xi = \frac{\gamma}{\beta} \quad (32)$$

avec n_∞ : nombre de molécules d'eau libres par unité de volume à l'équilibre
N_∞ : nombre de molécules d'eau liées par unité de volume à l'équilibre
c_1 : concentration d'eau aux limites

d. Modèle de Fick avec un coefficient de diffusion dépendant du temps

Comme l'indique le paragraphe IV.1)c., l'eau est présente dans les résines époxy sous deux formes [31,116,123,124,144] : l'une est libre et l'autre est liée aux groupes polaires du réseau polymère par des liaisons hydrogène. Selon la littérature [3,31,49,107,116], la progression des molécules d'eau au sein de ces matrices s'effectue alors par bonds successifs de site polaire en site polaire.

Dans ses travaux [3,49], Bouvet a étudié le vieillissement d'une résine époxy particulière : la DGEBA-DAMP. Par mesure de courbes de sorption, il a mis en évidence par mesure de courbes de sorption un comportement du polymère en trois étapes déjà observé par ailleurs [123,124] : prise en eau rapide puis diffusion lente et enfin stabilisation. Dans le cas d'un comportement purement fickien, ces courbes ne sont constituées que de la première et de la dernière partie. Bouvet qualifie alors le comportement de la DGEBA-DAMP de pseudo-fickien. Afin de vérifier son hypothèse, des isothermes de sorption sont ensuite réalisées et révèlent un comportement qui suit une loi de Henry avec présence de clusters d'eau [3,49]. Les résultats de Bouvet démontrent alors que la résine DGEBA-DAMP répond

aux lois de Fick avec un coefficient de diffusion qui dépend du temps dans les relations (33) à (35) [3,49,99].

$$\vec{j} = -D(t).\overrightarrow{grad}(c) \quad (33)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(t).\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (34)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{1}{(2n+1)^2}.exp\left[\frac{-(2n+1)^2.\pi^2.D(t).t}{e^2}\right]\right) \quad (35)$$

avec $D(t)$: coefficient de diffusion dépendant du temps

2) Modifications des peintures causées par le vieillissement

Les modifications subies par les peintures lorsqu'elles sont exposées à l'eau sont liées aux possibilités de cette dernière à former des liaisons hydrogène avec la matrice polymère [10,111]. Les principales conséquences de la prise en eau sur les résines sont la plastification, le gonflement et l'hydrolyse de la résine [10,34]. Ces différents phénomènes modifient les propriétés physico-chimiques des peintures et sont détaillés dans ce paragraphe. Habituellement, les effets causés par la présence d'eau sont les suivants : diminution des propriétés mécaniques, lixiviation d'additifs, de solvant et/ou de molécules à faible poids moléculaire et perte d'adhésion entre le revêtement et le substrat [111]. Toutes ces modifications entrainent alors une baisse des propriétés protectrices des peintures [111].

a. Plastification

Le principal phénomène lié à l'absorption d'eau par les peintures est la plastification des revêtements [35,80,104]. Les molécules d'eau qui pénètrent dans la matrice polymère créent des liaisons hydrogène préférentielles avec les groupes polaires de la résine [3,10,19,35,46,72,109,141,142,145-147]. Les liaisons secondaires (interactions de Van der Waals et liaisons hydrogène) entre des chaines macromoléculaires voisines sont alors rompues comme l'indique la Figure 26, ce qui a pour conséquence une augmentation de la mobilité de ces chaines [3,10,19,33,46,72,109,145-147].

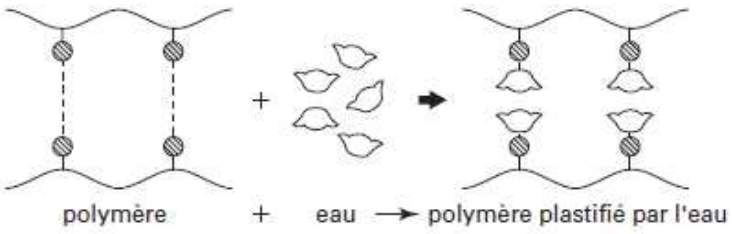


Figure 26 : Rupture des liaisons secondaires du réseau macromoléculaire par les molécules d'eau [145].

L'augmentation de la mobilité des chaines macromoléculaires par rupture des liaisons secondaires est alors à l'origine de modifications des propriétés de la résine, notamment d'une diminution de la Tg et du module d'Young [3,10,19,31,33,46,72,80,100,104,109,119,122,125,129,148-153]. Toutefois, les effets de la plastification sur un revêtement polymère sont réversibles [10,19,104,109,141,142] et peuvent être éliminés par séchage [104].

b. Gonflement

Le gonflement est un phénomène qui apparait lorsqu'un solvant pénètre dans un polymère [3,50]. Il est à distinguer de l'expansion thermique [72,148]. En effet, le gonflement et l'expansion thermique sont deux modifications dimensionnelles d'un système polymère en réponse aux variations de températures et d'humidité respectivement [10,50,72,119,148].

En pénétrant dans un polymère, les molécules d'eau se lient par liaisons hydrogène aux groupes polaires du réseau tridimensionnel [33,50,72,109,119]. Pour cela, elles rompent les interactions secondaires entre chaines voisines [33,46,50,72,119,141], ce qui a pour conséquence de les écarter et de créer le gonflement [10,33,72,119,141] comme l'indique la Figure 27. Les molécules concernées sont celles n'effectuant qu'une seule liaison hydrogène avec les groupes polaires du polymère [10,141,142].

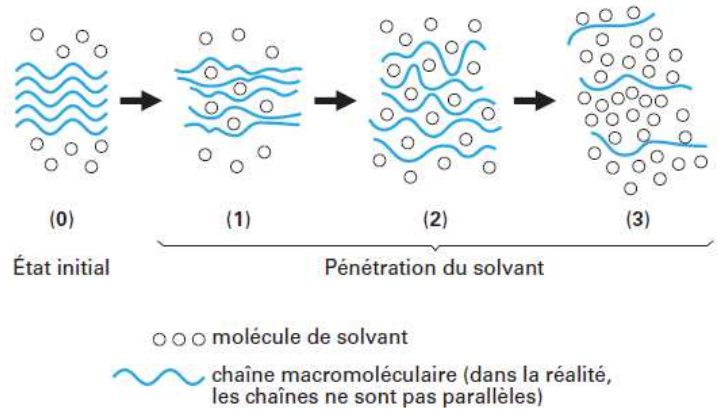


Figure 27 : Ecartement et gonflement d'un polymère créé par la pénétration de molécules d'eau [152].

De plus, lorsque l'eau pénètre dans un polymère, son volume tend à s'additionner à celui du système [3,10,46,50,152], causant une augmentation de son volume. Néanmoins, le gonflement mesuré sur un système correspond rarement au volume d'eau absorbé par ce dernier, il lui est inférieur [10]. La littérature rapporte que le gonflement est un phénomène en trois étapes [10,72,119]. Pour des temps courts, les molécules d'eau se situent dans les volumes libres de la résine polymère [10,119] : le gonflement est alors inférieur au volume d'eau absorbé [10,109,119]. Une partie des molécules se lie tout de même au réseau et le gonflement se produit à cause du désenchevêtrement des chaines macromoléculaires [10,119]. Dans une seconde étape, les volumes libres sont remplis et les molécules d'eau sont majoritairement liées aux groupes polaires [10,119]. Le gonflement correspond alors au volume d'eau absorbé par le système. Enfin, le polymère s'approche d'un état d'équilibre [10,119].

c. Réticulation secondaire et hydrolyse

La présence d'eau dans un système polymère peut également créer des dégradations chimiques irréversibles comme la réaction d'hydrolyse [10,19,33,109,154] présentée en Figure 28.

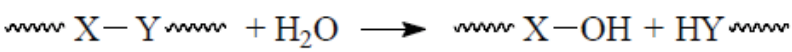


Figure 28 : Réaction d'hydrolyse sur une chaine polymère au niveau des groupes X et Y [10].

Comme l'indique la Figure 28, l'hydrolyse conduit à une coupure statistique des chaines macromoléculaires [10,33], créant ainsi deux chaines à partir d'une seule [10]. Le squelette est alors modifié ce qui entraine non seulement une diminution de la masse molaire du polymère [10] mais aussi une perte de ses propriétés mécaniques [10,33]. Si les réactions d'hydrolyse sont lentes à température ambiante, elles sont activées thermiquement et peuvent être catalysées par des agents chimiques [10]. C'est pourquoi leurs effets peuvent n'être visibles qu'à long terme, après plusieurs mois ou plusieurs années [10].

La présence d'eau dans un polymère et la plastification qu'elle entraine sont à l'origine d'une autre modification chimique des réseaux polymères thermodurcissables : la réticulation secondaire [8,10,19,33,109]. En effet, lorsque la plastification s'effectue à une température inférieure à 80 °C, elle augmente la mobilité des chaines macromoléculaires mais aussi des petites molécules ce qui permet aux dernières molécules de prépolymère de réagir avec les groupements encore disponibles [8,10,19,33,46,109,155]. Cette réticulation a alors pour conséquence une augmentation de la Tg du système [8,10,19,33,46,109,155] succédant à la baisse induite par la plastification. Le réseau macromoléculaire comprenant alors un réseau plus densément réticulé, sa masse molaire augmente [10].

Ces modifications chimiques créées par la présence d'eau dans le réseau polymère peuvent néanmoins être évitées dans le cas des résines époxy. En effet, une matrice parfaitement réticulée ne peut subir ni réticulation secondaire [34], ni hydrolyse [10,34,35].

Toutefois, un second type de réticulation secondaire est possible [8,10,19,33,109,141,142]. En effet, les molécules d'eau se lient par liaisons hydrogène aux groupes polaires du réseau macromoléculaire. Celles qui se lient une fois causent plastification et gonflement. De par leur structure, les molécules d'eau peuvent également se lier deux fois à la matrice. Ces dernières créent alors des ponts entre deux chaines macromoléculaires voisines par l'intermédiaire de leurs groupes hydrophiles [8,10,19,33,109,141,142] ce qui a pour conséquence une augmentation de la réticulation du réseau et une hausse de sa Tg [19,33,141,142].

V. Suivi des peintures par méthode électrochimique

Le rôle premier d'une peinture anticorrosion est la protection des substrats métalliques. Néanmoins, la capacité des revêtements à limiter la corrosion est affectée par des paramètres comme les propriétés diélectriques de la peinture, l'adhésion de cette dernière sur le substrat à protéger, la pénétration de substances agressives comme l'eau, l'oxygène ou certains ions [3,8,46,156]. C'est pourquoi des études sont menées sur le suivi d'absorption d'eau dans les revêtements. La méthode utilisée traditionnellement est la gravimétrie mais elle n'est pas applicable aux peintures déposées sur un substrat [3,8,46,156-158] du fait de la masse de ce dernier. De plus, la gravimétrie prend en compte des changements de masse qui englobent tous les phénomènes. Ainsi, la prise en eau mesurée peut être faussée par des phénomènes tels que la lixiviation de composés solubles [3,8,45,159-162] ou des diminutions de masse dues à l'apparition de défauts comme des fissures [160].

L'étude des phénomènes de diffusion dans les revêtements appliqués sur un substrat est alors effectuée avec une méthode électrochimique : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) [3,8,44-46,163,164]. Elle permet de mesurer précisément des prises en eau y compris en présence de phénomènes de lixiviation [3,8,44-46,163,164]. De plus, cette méthode est rapide et non destructive pour les échantillons [3,8,46,48,164-166]. Par SIE, il est alors possible d'étudier les phénomènes interfaciaux [3,8,46,48,166], d'obtenir une vue d'ensemble des mécanismes de dégradation du revêtement [164] ainsi que d'acquérir des données quantitatives sur le comportement de ce dernier [164]. Néanmoins, la SIE possède des limites comme toute méthode de mesure. En effet, pour des phénomènes avec des constantes de temps similaires, il est impossible de déduire des mécanismes de réactions complets [164]. De plus, les hétérogénéités des échantillons rendent difficile l'obtention de mesures reproductibles [164]. Enfin, la SIE ne permet pas de distinguer les différentes couches d'un système de peinture [164].

1) La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode d'analyse électrochimique qui consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale en tension décrite par l'équation (36) [164,167,168]. La réponse du système étudié est alors mesurée en courant et répond à la relation (37) [164,167,168]. Le comportement des échantillons est alors caractérisé au moyen de l'impédance Z qui est reliée aux amplitudes de la tension et de l'intensité grâce à la relation (38) [164,167]. Cette grandeur est complexe et peut s'écrire suivant l'équation (39) [167,168]. Il est ainsi possible de définir un module d'impédance [167-169] et une phase [167] par les relations (40) et (41) respectivement.

$$E = \Delta E.\cos(\omega.t) \quad (36)$$

$$I = \Delta I.\sin(\omega.t + \varphi) \quad (37)$$

$$\Delta E = Z.\Delta I \quad (38)$$

$$Z = Z_{Re} + j.Z_{Im} \quad (39)$$

$$|Z| = \sqrt{{Z_{Re}}^2 + {Z_{Im}}^2} \quad (40)$$

$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right) \quad (41)$$

avec ΔE : amplitude complexe de la perturbation appliquée
ω : pulsation de la perturbation ($\omega = 2.\pi.f$)
ΔI : amplitude complexe de la réponse en courant
φ : déphasage
Z : impédance
Z_{Re} : partie réelle de l'impédance
Z_{Im} : partie imaginaire de l'impédance
$|Z|$: module d'impédance

La réponse d'un système en SIE se représente alors en diagrammes de Nyquist (partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle) et de Bode (module d'impédance et déphasage en fonction de la fréquence) comme sur la Figure 29

[168].

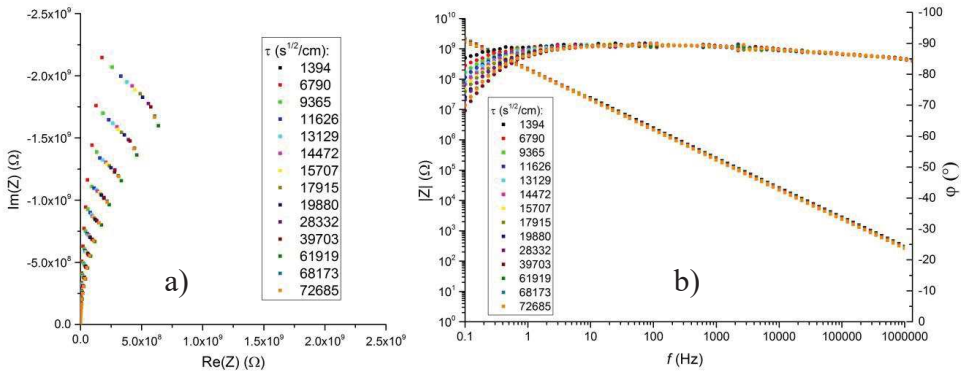


Figure 29 : Diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (b) obtenus pour un revêtement DGEBA-DAMP [3].

2) Détermination de la prise en eau à partir des données de SIE

Les données acquises par SIE permettent de déterminer la prise en eau des revêtements grâce à la différence de permittivités relatives entre l'eau (proche de 80) et les résines polymères (proche de 4) [3,5,8,46,159,170-173]. En effet, une faible quantité d'eau pénétrant dans les peintures entraine alors une augmentation de la permittivité de l'échantillon et de sa capacité (42) [3,5,8,42,45,46,159,164,170,171,174,175].

$$C = \varepsilon_0 . \varepsilon_r . \frac{S}{d} \quad (42)$$

avec C : capacité du système étudié
ε_0 : permittivité du vide
ε_r : permittivité relative du système
S : surface de l'échantillon exposée
d : épaisseur de l'échantillon

La capacité des revêtements est déterminée à partir des données de SIE. Plusieurs méthodes sont alors utilisées. Une première possibilité est la modélisation de la réponse d'un système au moyen d'un circuit électrique équivalent (CEE) comportant des éléments électriques simples [3,44,48,164,171,176]. Pour qu'un CEE soit valide, il doit remplir certaines conditions [3,176,177]. Chaque élément doit avoir une signification physique. De plus, il est nécessaire que le CEE soit le plus simple possible et génère des spectres fidèles aux spectres expérimentaux avec une erreur faible, non régulière et non périodique en fonction de la fréquence. Pour les systèmes réels et non-idéaux, les capacités sont généralement remplacées par des éléments à phase constante (CPE). La capacité du revêtement est alors obtenue avec la relation de Brug (43) [42,44,45,48].

$$C_{Brug} = {Y_0}^{1/n} . \left({R_e}^{-1} + {R_f}^{-1} \right)^{(n-1)/n} \quad (43)$$

avec C_{Brug} : capacité du revêtement à partir de l'équation de Brug
Y_0 et n : paramètres de l'élément à phase constante représentant la peinture
R_e : résistance de la solution
R_f : résistance du film de revêtement

Une autre méthode consiste à déterminer une capacité à fréquence fixe [3,5,171] puisque les réponses liées aux revêtements organiques s'effectuent à haute fréquence [3,5,160,174,178]. Dans ces gammes de fréquence, la peinture a un comportement capacitif avec une phase proche de -90 °. La capacité haute fréquence correspond à la relation (44) [159,171]. Dans le cas où la partie réelle de l'impédance peut être négligée devant sa partie imaginaire, la capacité haute fréquence est calculée avec l'équation (45) [48,49,171].

$$C_{HF} = \frac{-Z_{Im}}{2 . \pi . f . \left({Z_{Re}}^2 + {Z_{Im}}^2 \right)} \quad (44)$$

$$C_{HF} = \frac{-1}{2 . \pi . f . Z_{Im}} \quad (45)$$

avec C_{HF} : capacité à haute fréquence
f : fréquence choisie

Les études précédentes [3,46] ont montré que la capacité issue de la relation de Brug implique des barres d'erreur trop importantes pour les systèmes étudiés dans ce projet [48]. C'est pourquoi la capacité haute fréquence est utilisée depuis, malgré une surestimation des résultats [3,46].

Une fois que la capacité du film est déterminée, la prise en eau est calculée grâce à la relation de Brasher et Kingsbury [165] (46) qui est utilisée aussi bien pour les résines polymères pures [3,46,48,49,170,171,175,177] que pour les systèmes pigmentés [5,8,159,160,164,177-182], quel que soit le substrat métallique tant que la peinture n'est pas dégradée [165].

$$\chi_v = \frac{\log\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{\log(\varepsilon_w)} \quad (46)$$

avec χ_v : prise en eau volumique
C_t : capacité du revêtement au temps t
C_0 : capacité initiale du revêtement
ε_w : permittivité relative de l'eau

Cette relation repose sur plusieurs hypothèses [3,46,50,159,160,165,170,176] : le changement de capacité du système est dû uniquement à la pénétration d'eau dans le film, la prise en eau est faible et s'effectue sans gonflement, il n'y a pas d'interaction chimique entre l'eau et le polymère, l'eau est dispersée de façon homogène dans le revêtement.

L'utilisation de la relation de Brasher et Kingsbury conduit à des résultats en accord avec ceux de la gravimétrie même dans le cas où toutes les hypothèses ne sont pas respectées [42,46,175,183,184].

3) Influence de la température de vieillissement et de la microstructure

La température est un facteur expérimental ayant une grande influence sur les phénomènes de diffusion dans les revêtements [3,8,46]. En effet, une augmentation de celle-ci et du temps d'exposition à un environnement agressif conduisent à la hausse de la quantité d'eau ayant pénétré dans la peinture à l'équilibre [3,8,45,46,185]. Ce phénomène conduit à une diminution des propriétés barrière du revêtement plus importante à haute température [3,8,45].

De plus, la structure de la matrice polymère joue également un rôle dans la diffusion de l'eau [3,49]. En effet, les études précédentes [3,46,49] ont montré que la quantité d'eau absorbée dépend principalement de la concentration en groupes polaires dans le réseau macromoléculaire. Ainsi, la fraction de volumes libres n'est pas le facteur prépondérant dans les résultats de diffusion des matrices époxy/amine étudiées [3,49].

VI. Synthèse et démarche scientifique

Au cours de ce Chapitre, nous nous sommes attachés à présenter les peintures anticorrosion en nous focalisant sur celles à base de résine époxy/amine. Les mécanismes de réticulation ont également été expliqués afin de comprendre la composition de ces matrices polymère. De plus, l'importance de la microstructure du réseau tridimensionnel est introduite pour mettre en avant l'influence de cette dernière sur les propriétés et le comportement des résines époxy.

Nous avons ensuite décrit les problématiques propres aux composés multiphasés en exposant les enjeux liés à l'ajout d'un pigment dans une matrice polymère. L'influence de ce dernier sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des résines a ensuite été présentée.

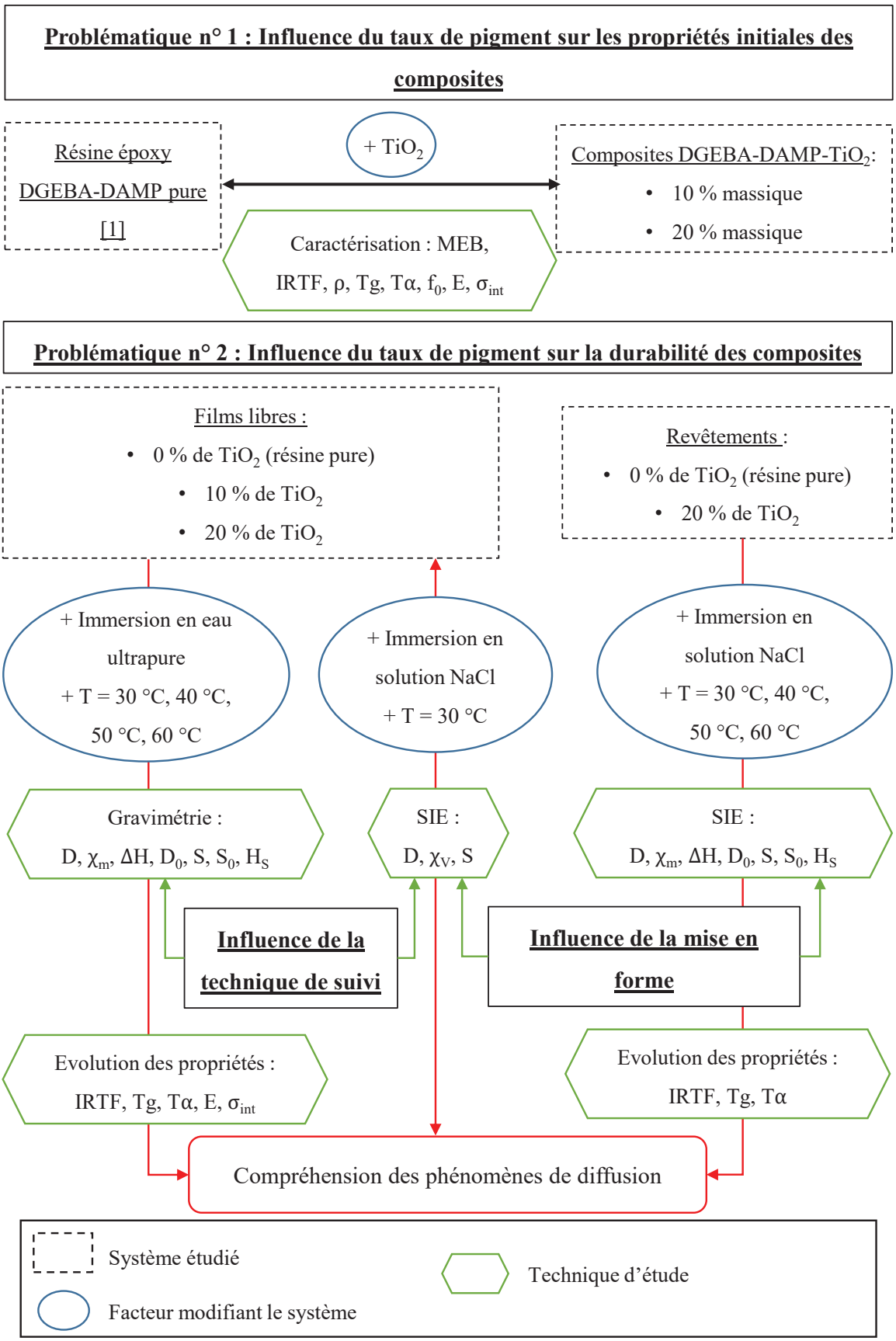
Enfin, ce Chapitre définit les différents phénomènes de vieillissement pouvant être subis par les revêtements ainsi que leur complexité. Les conséquences de l'absorption d'eau sur la structure et les propriétés des matrices polymère et plus particulièrement des résines époxy sont alors expliquées.

L'objectif de cette étude est d'incorporer un pigment couramment employé dans les peintures, le dioxyde de titane, dans une résine époxy modèle dont le comportement a été examiné précédemment, la DGEBA-DAMP. Le but est de conserver un réseau polymère stœchiométrique et parfaitement réticulé afin de mettre en évidence les modifications apportées uniquement par le pigment.

Une fois que nos composites sont élaborés, leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques sont caractérisées pour mettre en avant l'impact du dioxyde de titane sur la résine étudiée. Ensuite, des films libres ainsi que des revêtements sont soumis à un vieillissement hygrothermique. Par comparaison avec la résine pure, il est alors possible d'étudier l'influence du pigment minéral sur le comportement de la matrice DGEBA-DAMP.

Comme l'a démontré Bouvet lors de ses travaux [3], il est difficile de comparer les résultats obtenus sur les deux mises en forme puisque le comportement de chacune est caractérisé avec une méthode de suivi différente. Nous sommes alors en présence de deux couples [mise en forme/technique d'analyse] distincts et il est complexe d'attribuer les divergences à l'un ou l'autre de ces paramètres. C'est pourquoi nous avons décidé de mettre en place un vieillissement sur des films libres suivis par SIE afin d'obtenir un couple intermédiaire et de pouvoir décorréler les effets de la mise en œuvre de ceux de la technique utilisée.

Les différentes étapes du raisonnement utilisé dans cette étude et les problématiques qui y sont rattachées sont résumées sur la Figure 30.



1. Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles.* Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp.

Figure 30 : Stratégie d'étude.

Références bibliographiques

1. 2000. *Norme ISO 8044 "Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définitions"*. Genève, Suisse

2. 2008. Les peintures et produits connexes. *Techniques de l'ingénieur Techniques du bâtiment : Revêtir les murs et les sols* base documentaire : TIE812DUO

3. Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles.* Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp.

4. Sangaj NS, Malshe VC. 2004. Permeability of polymers in protective organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 50:28-39

5. Kartsonakis IA, Athanasopoulou E, Snihirova D, Martins B, Koklioti MA, et al. 2014. Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3. *Corrosion Science* 85:147-59

6. Córdoba LC, Montemor MF, Coradin T. 2016. Silane/TiO2 coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid. *Corrosion Science* 104:152-61

7. Nardeli JV, Snihirova DV, Fugivara CS, Montemor MF, Pinto ERP, et al. 2016. Localised corrosion assessement of crambe-oil-based polyurethane coatings applied on the ASTM 1200 aluminum alloy. *Corrosion Science* 111:422-35

8. Fredj N. 2008. *Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques*. Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 210 pp.

9. Bouillette J-P. 1983. Protection des constructions en acier contre la corrosion. *Techniques de l'ingénieur Structures métalliques pour la construction* base documentaire : 42549210

10. Malajati Y. 2009. *Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau*. Thèse. Université Blaise Pascal. 246 pp.

11. Laout J-c. 2005. Formulation des peintures - Physico-chimie et matières pulvérulentes. *Techniques de l'Ingénieur*:17

12. Charretton M, Falcy M, Triolet J. 2006. Peintures en phase aqueuse (ou peintures à l'eau) - Composition, risuqes toxicologiques, mesures de prévention, INRS

13. Laout J-c. 2009. Protection et décoration par peinture - Supports métalliques. *Techniques de l'Ingénieur*:12

14. Fatome-Jacquelot E. 2007. *Formulations de nanocomposites hautes performances pour revêtements coil-coating : optimisation des interactions nanocharges-matrice*. INSA Lyon. 269 pp.

15. Wyart D. 2010. Colorants et pigments. *Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques* base documentaire : TIB138DUO

16. Perera DY. 2004. Effect of pigmentation on organic coating characteristics. *Progress in Organic Coatings* 50:247-62

17. Clozza C, Naudin C-A. 1987. Charges. *Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques* base documentaire : TIB138DUO

18. Zhou Q, Wang Y, Bierwagen GP. 2011. Influence of the composition of working fluids on flow-accelerated organic coating degradation: Deionized water versus electrolyte solution. *Corrosion Science*

19. Quach THY. 2010. *Etude de la durabilité d'un primaire époxy anticorrosion : rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence*. Sud Toulon-Var. 214 pp.

20. Marchebois H, Touzain S, Joiret S, Bernard J, Savall C. 2002. Zinc-rich powder coatings corrosion in sea water: influence of conductive pigments. *Progress in Organic Coatings* 45:415-21

21. Marchebois H, Joiret S, Savall C, Bernard J, Touzain S. 2002. Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy. *Surface and Coatings Technology* 157:151-61

22. Benard F. 2004. *Etude de l'influence des charges de silice sur le vieillissement des résines époxyde sous irradiation*. Thèse. Université du Maine, Le Mans. 210 pp.

23. Fellahi S, Chikhi N, Bakar M. 2001. Modification of epoxy resin with kaolin as a toughening agent. *Journal of Applied Polymer Science* 82:861-78

24. Chateauminois A, Sauvant V, Halary JL. 2003. Structure–property relationships as a tool for the formulation of high-performance epoxy-amine networks. *Polymer International* 52:507-13

25. Kinloch AJ, Shaw SJ, Tod DA, Hunston DL. 1983. Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies. *Polymer* 24:1341-54

26. Chatterjee A, Islam MS. 2008. Fabrication and characterization of TiO2-epoxy nanocomposite. *Materials Science and Engineering: A* 487:574-85

27. Mirmohseni A, Zavareh S. 2010. Modeling and optimization of a new impact-toughened epoxy nanocomposite using response surface methodology. *Journal of Polymer Research*:1-9

28. Caussé N. 2012. *Analyse des relaxations enthalpiques, mécaniques et diélectriques pour l'étude du vieillissement d'assemblages collés structuraux*. Toulouse

29. Bondioli F, Cannillo V, Fabbri E, Messori M. 2005. Epoxy-silica nanocomposites: Preparation, experimental characterization, and modeling. *Journal of Applied Polymer Science* 97:2382-6

30. Ananda Kumar S, Sankara Narayanan TSN. 2002. Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings. *Progress in Organic Coatings* 45:323-30

31. Zinck PGJ-FIndsa. 1999. *De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde - fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel*. [s.n.], [S.l.]

32. Barrere C, Dal Maso F. 1997. Epoxy Resins Crosslinked with Polyamines: Structure and Properties. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 52:317-35

33. Piasecki F. 2013. *Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées*. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I

34. Durier A-L. 2008. *Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères*. Arts et Métiers ParisTech (ENSAM), Paris. 148 pp.

35. Bertho J. 2011. *Vieillissement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé / adhésif époxy : évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état physico-chimique de l'adhésif*. Arts et Métiers ParisTech

36. Gillham JK. 1986. Formation and properties of thermosetting and high Tg polymeric materials. *Polymer Engineering & Science* 26:1429-33

37. Nguyen TMH. 2007. *Système époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique*. Thèse. Université du Sud Toulon-Var, Toulon. 192 pp.

38. Simon SL, Gillham JK. 1994. Thermosetting cure diagrams: Calculation and application. *Journal of Applied Polymer Science* 53:709-27

39. Núñez L, Taboada J, Fraga F, Núñez MR. 1997. Kinetic study and time-temperature-transformation cure diagram for an epoxy-diamine system. *Journal of Applied Polymer Science* 66:1377-88

40. Peng X, Gillham JK. 1985. Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagrams: Relationship between Tg and the Temperature and Time of Cure for Epoxy Systems. *Journal of Applied Polymer Science* 30:4685-96

41. Thomas R, Durix S, Sinturel C, Omonov T, Goossens S, et al. 2007. Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin - Effects of a liquid rubber inclusion. *Polymer* 48:1695-710

42. Fredj N, Cohendoz S, Feaugas X, Touzain S. 2011. Effect of mechanical stresses on marine organic coating ageing approached by EIS measurements. *Progress in Organic Coatings* 72:260-8

43. Fredj N, Cohendoz S, Feaugas X, Touzain S. 2008. Effect of mechanical stress on kinetics of degradation of marine coatings. *Progress in Organic Coatings* 63:316-22

44. Fredj N, Cohendoz S, Feaugas X, Touzain S. 2011. Ageing of marine coating in natural and artificial seawater under mechanical stresses. In *Progress in Organic Coatings*

45. Fredj N, Cohendoz S, Mallarino S, Feaugas X, Touzain S. 2010. Evidencing antagonist effects of water uptake and leaching processes in marine organic coatings by gravimetry and EIS. *Progress in Organic Coatings* 67:287-95

46. Nguyen Dang D. 2012. *Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées*. Thèse. Université de la Rochelle, La Rochelle. 172 pp.

47. Nguyen Dang D, Cohendoz S, Mallarino S, Feaugas X, Touzain S. 2013. Effects of curing program on mechanical behavior and water absorption of DGEBA/TETa epoxy network. *Journal of Applied Polymer Science* 129:2451-63

48. Nguyen Dang D, Peraudeau B, Cohendoz S, Mallarino S, Feaugas X, Touzain S. 2014. Effect of mechanical stresses on epoxy coating ageing approached by Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements. *Electrochimica Acta* 124:80-9

49. Bouvet G, Dang N, Cohendoz S, Feaugas X, Mallarino S, Touzain S. 2015. Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings. *Progress in Organic Coatings* 96:32-41

50. Bouvet G, Trinh D, Mallarino S, Feaugas X, Touzain S. 2016. In situ monitoring of organic coating swelling by dynamic mechanical analysis and scanning electrochemical microscopy. *Progress in Organic Coatings* 96:13-8

51. Cabane B. 2003. Formulation des dispersions. *Techniques de l'ingénieur Mise en forme des médicaments* base documentaire : TIB611DUO

52. Thomas SP, Thomas S, Bandyopadhyay S. 2009. Mechanical, atomic force microscopy and focussed ion beam studies of isotactic polystyrene/titanium dioxide composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40:36-44

53. Fehr B. 1986. Oxyde de titane pigmentaire. *Techniques de l'ingénieur*

54. Könner W. 2002. Influence of raw materials on the formulation of interior emulsion paints from the point of view of EN 13300. *Macromolecular Symposia* 187:895-908

55. Farrokhpay S. 2009. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment. *Advances in Colloid and Interface Science* 151:24-32

56. Ahmed NM, Selim MM. 2011. Innovative titanium dioxide-kaolin mixed pigments performance in anticorrosive paints. *Pigment and Resin Technology* 40:4-16

57. Kostansek E. 2006. Associative polymer/particle dispersion phase diagrams III: Pigments. *Journal of Coatings Technology and Research* 3:165-71

58. Kostansek E. 2007. Controlling particle dispersion in latex paints containing associative thickeners. *Journal of Coatings Technology and Research* 4:375-88

59. Technical Brief 2009. Physical Stability of Disperse Systems, Particle Science - Drug Development Services

60. Wu D, Gao D, Mayo SC, Gotama J, Way C. 2008. X-ray ultramicroscopy: A new method for observation and measurement of filler dispersion in thermoplastic composites. *Composites Science and Technology* 68:178-85

61. Marzocca AJ, Somoza A, Goyanes SN, Salgueiro W, König P. 2002. Characterization of free volume in particulate-filled epoxy resin by means of dynamic mechanical analysis and positron annihilation lifetime spectroscopy. *Polymer International* 51:1277-84

62. Ferry JD. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley. 641 pp.

63. Tognana S, Salgueiro W, Somoza A. 2010. On the matrix-particle interphase in epoxy-based composites. *Journal of Alloys and Compounds* 495:588-91

64. Montazeri A, Pourshamsian K, Riazian M. 2012. Viscoelastic properties and determination of free volume fraction of multi-walled carbon nanotube/epoxy composite using dynamic mechanical thermal analysis. *Materials and Design* 36:408-14

65. Veena MG, Renukappa NM, Raj JM, Ranganathaiah C, Shivakumar KN. 2011. Characterization of nanosilica-filled epoxy composites for electrical and insulation applications. *Journal of Applied Polymer Science* 121:2752-60

66. Yang Y, Xian G, Li H, Sui L. 2015. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* 118:111-9

67. Pongsa U, Samthong C, Somwangthanaroj A. 2013. Direct functionalization with 3,5-substituted benzoic acids of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer Engineering & Science* 53:2194-204

68. Mallarino S, Chailan JF, Vernet JL. 2006. Sizing effects on main relaxation process of cyanate ester glass fiber composites using dynamic mechanical and microthermal analyses. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 44:205-14

69. Riedel C. 2010. *Dielectric and mechanical properties of polymers at macro and nanoscale*. Université Montpellier 2

70. Escaig B, C. GS. 1982. Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials. In *International Spring School Les Houches*

71. Gerard JF, Galy J, Pascault JP, Cukierman S, Halary JL. 1991. Viscoelastic response of model epoxy networks in the glass transition region. *Polymer Engineering & Science* 31:615-21

72. Brun E. 2009. *Vieillissement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique*. Université Joseph-Fourier - Grenoble I. 284 pp.

73. Sun Y, Zhang Z, Wong CP. 2005. Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites. *Polymer* 46:2297-305

74. Bignotti F, Pandini S, Baldi F, De Santis R. 2011. Effect of the resin/hardener ratio on curing, structure and glass transition temperature of nanofilled epoxies. *Polymer Composites* 32:1034-48

75. Garcia FG, Soares BG, Pita VJRR, Sánchez R, Rieumont J. 2007. Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Journal of Applied Polymer Science* 106:2047-55

76. Fernandez-Nograro F, Valea A, Llano-Ponte R, Mondragon I. 1996. Dynamic and mechanical properties of dgeba/poly(propylene oxide) amine based epoxy resins as a function of stoichiometry. *European Polymer Journal* 32:257-66

77. Calventus Y, Montserrat S, Hutchinson JM. 2001. Enthalpy relaxation of non-stoichiometric epoxy-amine resins. *Polymer* 42:7081-93

78. Sun Y, Zhang Z, Moon K-S, Wong CP. 2004. Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42:3849-58

79. Hameed A, Islam M, Ahmad I, Mahmood N, Saeed S, Javed H. 2015. Thermal and mechanical properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites reinforced with pristine and functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Polymer Composites* 36:1891-8

80. Becker O, Varley RJ, Simon GP. 2004. Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites. *European Polymer Journal* 40:187-95

81. Espuche E, Galy J, Gérard J-F, Pascault J-P, Sautereau H. 1995. Influence of crosslink density and chain flexibility on mechanical properties of model epoxy networks. *Macromolecular Symposia* 93:107-15

82. Cukierman S, Halary J-L, Monnerie L. 1991. Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems. *Journal of Non-Crystalline Solids* 131-133:898-905

83. Bugnicourt E, Galy J, Gérard J-F, Barthel H. 2007. Effect of sub-micron silica fillers on the mechanical performances of epoxy-based composites. *Polymer* 48:1596-605

84. Mallarino S. 2004. *Caractérisation physico-chimique des interfaces dans un composite cyanate/fibres de verre D*. 1 vol. (229 p.) pp.

85. Yakimets-Pilot I. 2004. *Elaboration d'un modèle viscoélastique et son application au comportement d'un polypropylène sous sollicitations mécaniques complexes et physico-chimiques*. Université de Technologie de Compiègne

86. Miyazaki K, Nakatani H. 2009. Additive effect of poly(ethylene oxide) on polypropylene/fibrous cellulose composite: Effects of additive amount of poly(ethylene oxide) on Young's modulus and morphology. *Journal of Applied Polymer Science* 114:1656-63

87. Tognana S, Salgueiro W, Somoza A, Marzocca A. 2010. Measurement of the Young's modulus in particulate epoxy composites using the impulse excitation technique. *Materials Science and Engineering: A* 527:4619-23

88. Hussain M, Nakahira A, Nishijima S, Niihara K. 1996. Effects of coupling agents on the mechanical properties improvement of the TiO2 reinforced epoxy system. *Materials Letters* 26:299-303

89. Stroganov VF, Stroganov IV. 2011. Filled epoxy polymer couplings with "shape memory" effect. *Polymer Science - Series D* 4:183-7

90. Haghighat M, Zadhoush A, Khorasani SN. 2005. Physicomechanical properties of α-cellulose–filled styrene–butadiene rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science* 96:2203-11

91. Guth E. 1945. Theory of Filler Reinforcement. *Journal of Applied Physics* 16:20-5

92. Kajohnchaiyagual J, Jubsilp C, Dueramae I, Rimdusit S. 2014. Thermal and mechanical properties enhancement obtained in highly filled alumina-polybenzoxazine composites. *Polymer Composites* 35:2269-79

93. Holliday L, Robinson J. Review: The thermal expansion of composites based on polymers. *Journal of Materials Science* 8:301-11

94. Le Diagon Y. 2005. *Déformations locales et structuration des charges dans les nanocomposites étirés.* Université Paris 6

95. Dupend-Brusselle N. 2000. *Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi-cristallin, le polypropylène, avant la striction: caractérisation expérimentale et modélisation phénoménologique*. Thèse. Université de Technologie de Compiegne. 205 pp.

96. Ehrenstein GW, Montagne F. 2000. *Matériaux polymères : structure, propriétés et applications*. Paris: Hermès Science Publications

97. Feaugas X. 1999. Contribution à la compréhension des mécanismes de déformation plastique et d'endommagement des matériaux : un point de vue expérimental. *Habilitation à diriger des recherches*

98. Feaugas X. 2003. Tensile and cyclic hardening: back and effective stresses concepts and their applications. *Recent Research Developments in Materials Science* 4:35-64

99. Crank J. 1975. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press

100. Klopffer M, H., Flaconneche B. 2001. Transport de molécules gazeuses dans les polymères : revue bibliographique. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 56:223-44

101. Bowditch MR. 1996. Special Issue: In honour of Dr K. W. Allen on the occasion of his 70th birthday. The durability of adhesive joints in the presence of water. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 16:73-9

102. Weitsman YJ, Elahi M. 2000. Effects of Fluids on the Deformation, Strength and Durability of Polymeric Composites – An Overview. *Mechanics of Time-Dependent Materials* 4:107-26

103. Langmuir I. 1916. The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption. *Physical Review* 8:149-76

104. Popineau S, Rondeau-Mouro C, Sulpice-Gaillet C, Shanahan MER. 2005. Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer* 46:10733-40

105. Weitsman YJ. 2006. Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37:617-23

106. Zhou J, Lucas JP. 1995. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 53:57-64

107. Marque G. 2009. *Absorption de l'eau par les polymères*. l'université de Savoie. 311 pp.

108. Crank J, Park GS. 1968. *Diffusion in polymers*. Academic Press

109. Popineau S. 2005. *Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite*. École Nationale Supérieure des Mines de Paris

110. Huldén M, Hansen CM. 1985. Water permeation in coatings. *Progress in Organic Coatings* 13:171-94

111. Perera DY, Selier P. 1973. Water transport in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 2:57-80

112. Tsotsis TK, Weitsman Y. 1994. A simple graphical method for determining diffusion parameters for two-stage sorption in composites. *J Mater Sci Lett* 13:1635-6

113. Chateauminois A, Vincent L, Chabert B, Soulier JP. 1994. Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer* 35:4766-74

114. Li Y, Xue B. 2016. Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites. *Polymer Degradation and Stability* 126:144-58

115. He Y. 2012. Moisture absorption and hygroscopic swelling behavior of an underfill material. *Thermochimica Acta* 546:143-52

116. Li L, Zhang S, Chen Y, Liu M, Ding Y, et al. 2005. Water Transportation in Epoxy Resin. *Chemistry of Materials* 17:839-45

117. Deroiné M, Le Duigou A, Corre Y-M, Le Gac P-Y, Davies P, et al. 2014. Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymer Degradation and Stability* 105:237-47

118. Deroiné M, Le Duigou A, Corre YM, Le Gac PY, Davies P, et al. 2014. Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) in distilled water. *Polymer Testing* 39:70-8

119. Adamson MJ. 1980. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science* 15:1736-45

120. Soles CL, Chang FT, Bolan BA, Hristov HA, Gidley DW, Yee AF. 1998. Contributions of the nanovoid structure to the moisture absorption properties of epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 36:3035-48

121. Abdelkader AF, White JR. 2005. Water absorption in epoxy resins: The effects of the crosslinking agent and curing temperature. *Journal of Applied Polymer Science* 98:2544-9

122. Luo S, Leisen J, Wong CP. 2002. Study on mobility of water and polymer chain in epoxy and its influence on adhesion. *Journal of Applied Polymer Science* 85:1-8

123. Chiang MYM, Fernandez-Garcia M. 2003. Relation of swelling and Tg depression to the apparent free volume of a particle-filled, epoxy-based adhesive. *Journal of Applied Polymer Science* 87:1436-44

124. Fernández-García M, Chiang MYM. 2002. Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive. *Journal of Applied Polymer Science* 84:1581-91

125. Apicella A, Tessieri R, de Cataldis C. 1984. Sorption modes of water in glassy epoxies. *Journal of Membrane Science* 18:211-25

126. Johncock P, Tudgey GF. 1986. Some Effects of Structure, Composition and Cure on the Water Absorption and Glass Transition Temperature of Amine-cured Epoxies. *British Polymer Journal* 18:292-302

127. Enns JB, Gillham JK. 1983. Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption, and density of an amine-cured epoxy. *Journal of Applied Polymer Science* 28:2831-46

128. Myung Cheon L, Peppas NA. 1993. Water transport in epoxy resins. *Progress in Polymer Science* 18:947-61

129. Bellenger V, Verdu J, Morel E. 1989. Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures. *Journal of Materials Science* 24:63-8

130. Diamant Y, Marom G, Broutman LJ. 1981. The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* 26:3015-25

131. Banks L, Ellis B. 1982. The glass transition temperatures of highly crosslinked networks: Cured epoxy resins. *Polymer* 23:1466-72

132. Thomson KW, Wong T, Broutman LJ. 1984. The plasticization of an epoxy resin by dibutylphthalate and water. *Polymer Engineering & Science* 24:1270-6

133. Sabra A. 1985. *Etude des caractéristiques des réseaux époxydes d'enrobage appliqués aux condensateurs pour télécommunications*. INSA Lyon. 226 pp.

134. Chateauminois A. 1991. *Comportement viscoélastique et tenue en fatigue statique de composite verre/epoxy. Influenc du vieillissement hygrothermique*. Université claude Bernard Lyon I. 209 pp.

135. Tcharkhtchi A, Bronnec PY, Verdu J. 2000. Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer* 41:5777-85

136. Berens AR, Hopfenberg HB. 1978. Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters. *Polymer* 19:489-96

137. Carter HG, Kibler KG. 1977. Entropy Model for Glass Transition in Wet Resins and Composites. *Journal of Composite Materials* 11:265-75

138. Banks L, Ellis B. 1979. The glass transition temperature of an epoxy resin and the effect of absorbed water. *Polymer Bulletin* 1:377-82

139. Moy P, Karasz FE. 1980. Epoxy-water interactions. *Polymer Engineering & Science* 20:315-9

140. Morel E, Bellenger V, Verdu J. 1985. Structure-water absorption relationships for amine-cured epoxy resins. *Polymer* 26:1719-24

141. Zhou J, Lucas JP. 1999. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer* 40:5505-12

142. Zhou J, Lucas JP. 1999. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. *Polymer* 40:5513-22

143. Carter HG, Kibler KG. 1978. LANGMUIR-TYPE MODEL FOR ANOMALOUS MOISTURE DIFFUSION IN COMPOSITE RESINS. *Journal of Composite Materials* 12:118-31

144. Li Y, Miranda J, Sue H-J. 2001. Hygrothermal diffusion behavior in bismaleimide resin. *Polymer* 42:7791-9

145. Verdu J. 2000. AM 3165: Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques de l'ingénieur*:8

146. Maggana C, Pissis P. 1999. Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 37:1165-82

147. Peyser P, Bascom W. 1981. The anomalous lowering of the glass transition of an epoxy resin by plasticization with water. *Journal of Materials Science* 16:75-83

148. Theocaris PS, Kontou EA, Papanicolaou GC. 1983. The effect of moisture absorption on the thermomechanical properties of particulates. *Colloid & Polymer Science* 261:394-403

149. De'Nève B, Shanahan MER. 1993. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. *Polymer* 34:5099-105

150. Morgan RJ, O'Neal JE, Fanter DL. 1980. The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies. *Journal of Materials Science* 15:751-64

151. Apicella A, Nicolais L, de Cataldis C. 1985. Characterization of the morphological fine structure of commercial thermosetting resins through hygrothermal experiments. In *Characterization of Polymers in the Solid State I: Part A: NMR and Other Spectroscopic Methods Part B: Mechanical Methods*, ed. H Kaush, H Zachman, 66:189-207: Springer Berlin / Heidelberg. Number of 189-207 pp.

152. Fayolle B, Verdu J. 2005. Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'ingénieur*:19

153. Browning CE. 1978. The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments. *Polymer Engineering & Science* 18:16-24

154. Le Duigou A, Davies P, Baley C. 2009. Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 94:1151-62

155. Chateauminois A, Chabert B, Soulier JP, Vincent L. 1995. Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: Artifact and reality. *Polymer Composites* 16:288-96

156. Mišković-Stanković VB, Dražić DM, Kačarević-Popović Z. 1996. The sorption characteristics of epoxy coatings electrodeposited on steel during exposure to different corrosive agents. *Corrosion Science* 38:1513-23

157. Walter GW. 1991. The application of impedance methods to study the effects of water uptake and chloride ion concentration on the degradation of paint films--I. Attached films. *Corrosion Science* 32:1059-84

158. Walter GW. 1991. The application of impedance methods to study the effects of water uptake and chloride ion concentration on the degradation of paint films--II. Free films and attached/free film comparisons. *Corrosion Science* 32:1085-103

159. Nguyen VN, Perrin FX, Vernet JL. 2005. Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models. *Corrosion Science* 47:397-412

160. Cao-Paz A, Covelo A, Fariña J, Nóvoa XR, Pérez C, Rodríguez-Pardo L. 2010. Ingress of water into organic coatings: Real-time monitoring of the capacitance and increase in mass. *Progress in Organic Coatings* 69:150-7

161. Del Grosso Destreri M, Vogelsang J, Fedrizzi L. 1999. Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings.: Part I: measurements by means of gravimetrical methods. *Progress in Organic Coatings* 37:57-67

162. Del Grosso Destreri M, Vogelsang J, Fedrizzi L, Deflorian F. 1999. Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. Part II: electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* 37:69-81

163. Fredj N, Cohendoz S, Feaugas X, Touzain S. 2010. Some consequences of saline solution immersion on mechanical behavior of two marine epoxy-based coatings. *Progress in Organic Coatings* 69:82-91

164. Amirudin A, Thieny D. 1995. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings* 26:1-28

165. Brasher DM, Kingsbury AH. 1954. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. *Journal of Applied Chemistry* 4:62-72

166. Touzain S. 2010. Some comments on the use of the EIS phase angle to evaluate organic coating degradation. *Electrochimica Acta* 55:6190-4

167. Orazem ME, Tribollet B. 2008. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc.

168. Liu C, Bi Q, Leyland A, Matthews A. 2003. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling. *Corrosion Science* 45:1243-56

169. Walter GW. 1986. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science* 26:681-703

170. Barranco V, Carpentier J, Grundmeier G. 2004. Correlation of morphology and barrier properties of thin microwave plasma polymer films on metal substrate. *Electrochimica Acta* 49:1999-2013

171. Castela AS, Simões AM. 2003. Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements. *Progress in Organic Coatings* 46:130-4

172. Wanner M, Krawczyk K, Schäfer D, Schauer T. 2010. Characterization of interphase adhesion in multi-layer coating systems. *Progress in Organic Coatings* 69:260-6

173. Downey SJ, Devereux OF. 1989. The Use of Impedance Spectroscopy in Evaluating Moisture-Caused Failure of Adhesives and Paints. *Corrosion* 45:675-84

174. Suay JJ, Rodríguez MT, Razzaq KA, Carpio JJ, Saura JJ. 2003. The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* 46:121-9

175. Chauffaille S, Devos O, Jumel J, Shanahan MER. 2010. Liquid diffusion in polymeric adhesives by electrochemical-impedance spectroscopy (EIS). *International Journal of Adhesion and Adhesives* 30:602-8

176. Bonora PL, Deflorian F, Fedrizzi L. 1996. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta* 41:1073-82

177. Corfias C, Pebere N, Lacabanne C. 1999. Characterization of a thin protective coating on galvanized steel by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method. *Corrosion Science* 41:1539-55

178. Deflorian F, Rossi S, Vadillo MdC, Fedel M. 2009. Electrochemical characterisation of protective organic coatings for food packaging. *Journal of Applied Electrochemistry* 39:2151-7

179. Beiro M, Collazo A, Izquierdo M, Nóvoa XR, Pérez C. 2003. Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness. *Progress in Organic Coatings* 46:97-106

180. Pérez C, Collazo A, Izquierdo M, Merino P, Nóvoa XR. 1999. Characterisation of the barrier properties of different paint systems: Part II. Non-ideal diffusion and water uptake kinetics. *Progress in Organic Coatings* 37:169-77

181. Oliveira CG, Ferreira MGS. 2003. Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: intact coatings. *Corrosion Science* 45:123-38

182. Deflorian F, Rossi S, Fedel M, Ecco LG, Paganica R, Bastarolo M. 2014. Study of the effect of corrosion inhibitors on powder coatings applied on steel. *Progress in Organic Coatings* 77:2133-9

183. van Westing EPM, Ferrari GM, de Wit JHW. 1994. The determination of coating performance with impedance measurements--II. Water uptake of coatings. *Corrosion Science* 36:957-77

184. Shreepathi S, Naik S, Vattipalli M. Water transportation through organic coatings: correlation between electrochemical impedance measurements, gravimetry, and water vapor permeability. *Journal of Coatings Technology and Research*:1-12

185. Li J, Jeffcoate CS, Bierwagen GP, Mills DJ, Tallman DE. 1998. Thermal Transition Effects and Electrochemical Properties in Organic Coatings: Part 1 — Initial Studies on Corrosion Protective Organic Coatings. *Corrosion* 54:763-71

Chapitre 2 :

Influence du taux de pigment sur les propriétés initiales des composites

Table des matières

I. Mise en œuvre des composites DGEBA-DAMP-TiO_2 71
1) Réactifs utilisés pour la fabrication des composites 71
a. Résine époxy DGEBA-DAMP 71
b. Dioxyde de titane 72
2) Préparation des composites sous forme de films libres 73
a. Protocole de préparation des films 73
b. Vérification de la stœchiométrie du mélange DGEBA-DAMP 75
c. Vérification de la proportion de dioxyde de titane 77
II. Propriétés initiales des composites et influence du taux de pigment 77
1) Répartition des particules dans les composites 78
2) Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) 80
3) Masse volumique 81
4) Température de transition vitreuse 83
a. Analyse calorimétrique différentielle 83
b. Analyse thermomécanique 86
5) Fraction de volumes libres 88
6) Propriétés mécaniques 89
a. Essais de charge-décharge-recouvrance 89
b. Module d'Young 90
c. Domaines mécaniques 91
d. Contraintes internes 92
III. Synthèse 96
Références bibliographiques 98

Le but de ce Chapitre est d'apporter des éléments de réponse à la problématique n° 1 exposée dans la stratégie d'étude du Chapitre 1, c'est-à-dire étudier l'impact de l'introduction de pigment sur les propriétés initiales des composites. En effet, la modification d'un système quel qu'il soit par l'ajout d'un composé entraine des modifications au niveau structural et donc une évolution des propriétés.

Ce Chapitre est divisé en deux parties. La première présente les composés utilisés pour réaliser les composites et la méthode de mise en œuvre pour obtenir des films libres. La seconde partie expose les propriétés des composites. Par comparaison avec les résultats de Bouvet [1], l'influence du dioxyde de titane sur l'évolution de ces propriétés est alors mise en avant.

I. Mise en œuvre des composites DGEBA-DAMP-TiO_2

1) Réactifs utilisés pour la fabrication des composites

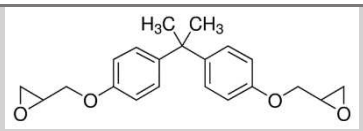
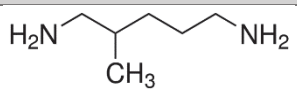
Les composites sont des systèmes composés d'au moins deux phases : une matrice et une phase dispersée. Dans cette étude, la matrice utilisée est une résine époxy présentée dans les travaux de Bouvet [1]. Afin de se rapprocher de la composition d'une peinture commerciale, le choix de la phase dispersée s'est porté sur un pigment couramment utilisé dans l'industrie : le dioxyde de titane. Ce paragraphe présente les différents constituants mis en jeu dans cette étude.

a. Résine époxy DGEBA-DAMP

La résine époxy utilisée est constituée d'un diépoxyde, le diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) réticulé grâce à un durcisseur amine aliphatique, le 1,5-diamino-2-méthylpentane (DAMP). Dans la suite de ce manuscrit, la résine sera désignée par l'appellation DGEBA-DAMP. Les caractéristiques des réactifs utilisés sont présentées dans le Tableau 01.

Les fonctions amine de la DAMP réagissent avec les fonctions époxyde de la DGEBA, ce qui permet de créer un réseau macromoléculaire réticulé. A partir des formules présentées dans le Tableau 01, il est alors possible de représenter un motif élémentaire du réseau DGEBA-DAMP idéal comme sur la Figure 01 [1].

Tableau 01 : Caractéristiques des constituants de la matrice époxy.

Composé	Formule	Fournisseur	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Fonctionnalité
DGEBA [1]		Sigma	340,41	2
DAMP [1]		Aldrich	116,20	4

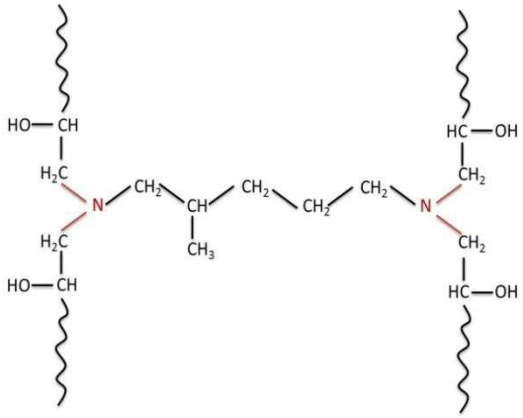


Figure 01 : Représentation d'un motif élémentaire du réseau DGEBA-DAMP idéal [1].

b. Dioxyde de titane

Les composites de notre étude représentant des peintures modèles simplifiées, aucun dispersant n'est utilisé afin d'avoir accès à l'influence du pigment sur les propriétés des peintures. Le dioxyde de titane choisi doit alors être facile à disperser et posséder une bonne compatibilité avec les résines époxy. Le pigment sélectionné est un dioxyde de titane TiO_2 de type rutile fourni par la société DuPont et désigné sous l'appellation TS-6200. Il est conçu pour des applications nécessitant une grande durabilité comme les revêtements automobiles ou les revêtements industriels. Le dioxyde de titane se présente sous forme de poudre fine revêtue d'un traitement de surface, composé d'alumine et de silice afin de faciliter sa dispersion et d'obtenir une meilleure adhésion avec la résine époxy [2]. La composition du dioxyde de titane TS-6200 et de son traitement de surface est donnée dans le Tableau 02, selon la fiche technique de DuPont. La nature et la quantité du traitement organique ne sont pas précisées. Le Tableau 03 indique quant à lui quelques propriétés du TS-6200.

Tableau 02 : Composition du dioxyde de titane TS-6200.

Constituant		Taux massique (%)
Dioxyde de titane		93
Traitement de surface	Alumine	3,6
	Silice	3,3
	Traitement organique	Oui

Tableau 03 : Propriétés du dioxyde de titane TS-6200.

Propriété	Valeur
Diamètre	0,39 µm
Module d'Young	243 GPa [3]
Masse volumique	4000 kg.m^{-3}

2) Préparation des composites sous forme de films libres

a. Protocole de préparation des films

Pour cette partie de l'étude, les composites constitués de résine DGEBA-DAMP et de dioxyde de titane TiO_2 sont mis en œuvre sous forme de films libres d'une épaisseur de 150 ± 10 µm. Pour cela, les différents constituants sont incorporés sous agitation mécanique dans l'ordre suivant [2,4-6] : résine DGEBA, dioxyde de titane TiO_2 et durcisseur DAMP. Les quantités à introduire pour obtenir un composite comprenant la quantité désirée de dioxyde de titane et une matrice époxy en proportions stœchiométriques sont données par les équations (01) et (02). Pour le dioxyde de titane, la proportion est calculée par rapport au mélange total. Dans le cas de la DAMP, la stœchiométrie est calculée par rapport à la quantité de DGEBA uniquement pour avoir accès aux proportions stœchiométriques de la résine.

$$m_{TiO_2} = \frac{\mu_{TiO_2}}{1-\mu_{TiO_2}} . \frac{m_{DGEBA}}{1-\mu_{DAMP}} \quad (01)$$

$$V_{DAMP} = \frac{\mu_{DAMP} . m_{DGEBA}}{1-\mu_{DAMP}} . \frac{1}{d_{DAMP}} \quad (02)$$

avec m_{DGEBA} : masse de DGEBA contenue dans le mélange
m_{TiO_2} : masse de TiO_2 à insérer
μ_{TiO_2} : taux massique de TiO_2 désiré
μ_{DAMP} : taux massique de DAMP par rapport à la DGEBA à stœchiométrie
V_{DAMP} : volume de DAMP à ajouter dans le mélange
d_{DAMP} : densité de la DAMP : 0,86 d'après la fiche technique d'Aldrich

Après chaque ajout de constituant, le mélange est agité pendant 3 minutes à 800 tours/min. A la fin de cette étape, il est dégazé sous vide à 30 °C pendant 8 minutes. Le mélange est ensuite étalé sur un moule en aluminium recouvert d'une feuille de Téflon. L'épaisseur des films est contrôlée par la mise en place de cales dans le moule. Le protocole de cuisson utilisé dans notre étude pour la réticulation du mélange DGEBA-DAMP-TiO_2 est le même que celui utilisé par Bouvet [1] lors de ses travaux. Il est réalisé dans une étuve programmable UF 55^{PLUS} de marque Memmert. Ce protocole est présenté dans la Figure 02 et est composé de 6 étapes. La première étape de 7 heures à 30 °C permet la stabilisation du matériau et l'évacuation des bulles éventuellement emprisonnées dans le mélange. Les étapes intermédiaires de 3 heures chacune permettent de réticuler graduellement le matériau en le chauffant progressivement. Enfin, une dernière étape d'une heure à 130 °C, température supérieure à la température de transition vitreuse, permet d'obtenir un réseau macromoléculaire homogène [7]. Entre chaque palier de température, la vitesse de chauffe est de 2 °C/min. Une fois le mélange réticulé, il est refroidi à une vitesse de 10 °C/min pendant 20 minutes pour éviter le vieillissement physique avant que les films libres ne soient démoulés.

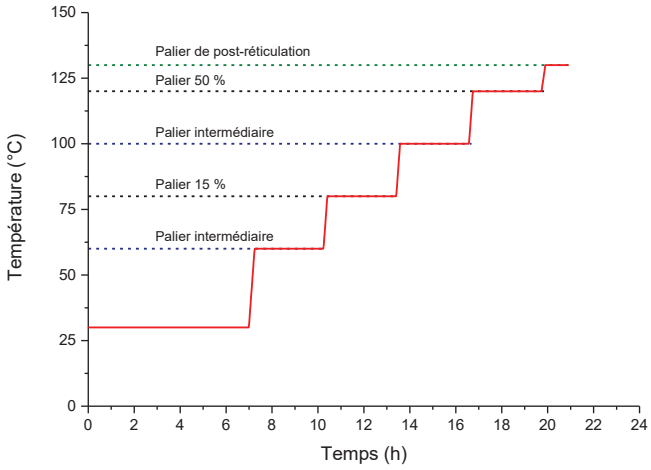


Figure 02 : Protocole de réticulation du système stœchiométrique DGEBA-DAMP [1].

Au cours de cette étude, deux taux massiques de dioxyde de titane sont étudiés : 10 % et 20 %. Dans la suite du manuscrit, les composites seront désignés par ces taux massiques. Lors de certaines mesures, il est nécessaire de convertir les taux massiques en taux volumiques. La conversion est obtenue grâce à l'équation (03) [8].

$$\frac{1}{\Phi_{pi}} = 1 + \frac{\rho_{pi}.(1-\mu_{pi})}{\rho_{po}.\mu_{pi}} \qquad (03)$$

avec Φ_{pi} : fraction volumique de pigment
ρ_{pi} : masse volumique du pigment
ρ_{po} : masse volumique de résine polymère pure
μ_{pi} : fraction massique de pigment

A l'aide de cette équation, les taux massiques de dioxyde de titane de 10 % et 20 % deviennent des taux volumiques de 3,2 % et 6,9 % respectivement.

b. Vérification de la stœchiométrie du mélange DGEBA-DAMP

Afin d'éviter les phénomènes de vieillissement chimique comme l'hydrolyse, les résines époxy sont formulées en mélanges stœchiométriques et parfaitement réticulées [9]. La présence de dioxyde de titane dans le mélange DGEBA-DAMP conduit à des modifications dans le réseau polymère par l'ajout d'une phase mais aussi par la présence du traitement de surface. En effet, le traitement de surface des particules de dioxyde de titane a pour but d'améliorer la compatibilité entre le pigment et les matrices polymères. Il peut alors réagir avec ces dernières, entrainant ainsi une modification de la stœchiométrie entre la résine époxy et le durcisseur. Il est alors nécessaire de vérifier cette stœchiométrie car elle a un impact sur les propriétés mécaniques et la durabilité des composites [10]. Pour cela, des mesures d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) sont réalisées, comme pour les travaux de Nguyen [7] et de Bouvet [1]. Lorsqu'un mélange entre une résine époxy et son durcisseur est stœchiométrique, toutes les fonctions ont réagi entre elles, ce qui conduit à une enthalpie de réaction et des températures de transition vitreuse (Tg) maximales, en refroidissement comme en seconde montée en température [10-15]. L'évolution de la Tg est mesurée sur des films libres déjà réticulés.

Les mesures sont réalisées sur un DSC (Differential Scanning Calorimeter) Q-100 de la marque TA Instrument. Environ 10 mg de films libres sont placés dans des capsules en aluminium sous azote et subissent un cycle composé d'une première montée en température à 10 °C/min de 20 °C à 180 °C, d'un refroidissement à 20 °C/min jusqu'à 20 °C puis d'une seconde montée en température à 10 °C/min jusqu'à 160 °C.

Les évolutions de Tg en seconde montée en température et en refroidissement suivant le taux de DAMP pour des échantillons chargés à 10 % et à 20 % sont présentées en Figures 03 et 04 respectivement. Le refroidissement et la seconde montée en température sont effectués à des vitesses de chauffe différentes, d'où l'écart de Tg obtenu.

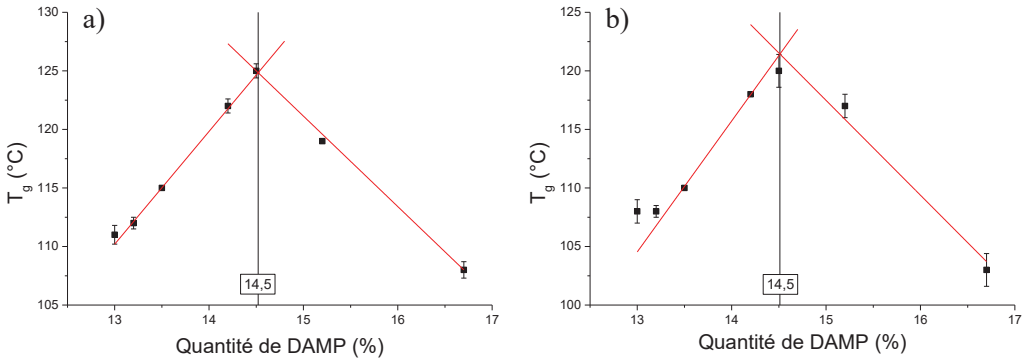


Figure 03 : Détermination de la stœchiométrie pour des mélanges chargés à 10 % en dioxyde de titane en seconde montée en température (a) et en refroidissement (b).

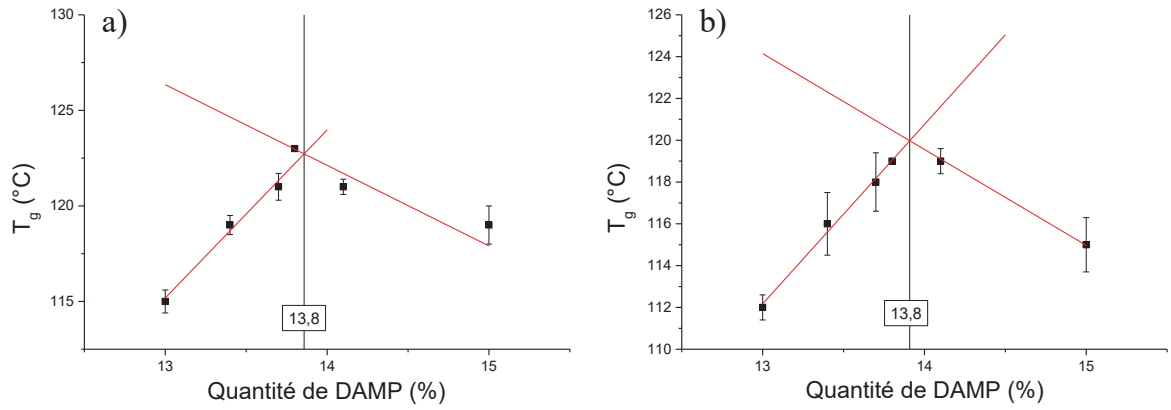


Figure 04 : Détermination de la stœchiométrie pour des mélanges chargés à 20 % en dioxyde de titane en seconde montée en température (a) et en refroidissement (b).

En montée en température comme en refroidissement, la Tg est maximale pour un taux de DAMP de 14,5 % pour les échantillons chargés à 10 % et de 13,8 % pour les échantillons chargés à 20 %.

Lors de ses travaux, Bouvet [1] a montré que dans le cas d'une résine DGEBA-DAMP seule, la stœchiométrie est atteinte pour un taux de DAMP de 15,1 %. L'ajout de dioxyde de titane modifie donc la stœchiométrie de la résine époxy. La Figure 05 présente l'évolution de la proportion de DAMP pour avoir un mélange stœchiométrique en fonction de la quantité de dioxyde de titane incorporée.

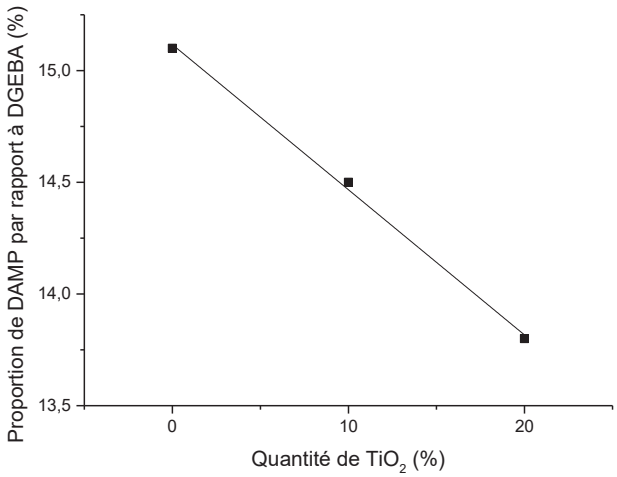


Figure 05 : Evolution de la stœchiométrie d'un mélange DGEBA-DAMP en fonction de la quantité massique de dioxyde de titane incorporée.

Comme le montre la Figure 05, l'évolution de la stœchiométrie de la résine DGEBA-DAMP dépend linéairement de la quantité de dioxyde de titane incorporée dans le composite.

La modification de stœchiométrie en présence de dioxyde de titane met en évidence l'existence d'une réaction entre le traitement de surface du pigment et la résine polymère. Au vu de l'ordre d'incorporation des composés et de l'évolution de la stœchiométrie de la matrice, le traitement de surface du dioxyde de titane réagit avec la DGEBA.

c. Vérification de la proportion de dioxyde de titane

Après avoir ajusté la quantité de DAMP à ajouter pour obtenir un mélange DGEBA-DAMP stœchiométrique, il est nécessaire de vérifier expérimentalement que la quantité de dioxyde de titane incorporée dans les mélanges conduit bien à la proportion désirée. Pour cela, les films libres de composites sont soumis au test de perte au feu suivant la norme ISO 3451. Le but de cette manipulation est d'obtenir la masse de pigment présente dans une quantité connue d'échantillon en dégradant la résine polymère. Le taux massique de dioxyde de titane présent dans le film de composite est obtenu grâce à l'équation (04).

$$\mu_{TiO_2} = 100 \,.\, \frac{m_{finale} - m_0}{m_{initiale} - m_0} \qquad (04)$$

avec μ_{TiO_2} : fraction massique de TiO_2
m_0 : masse du creuset vide
$m_{initiale}$: masse du creuset et de l'échantillon avant passage au four
m_{finale} : masse du creuset et de l'échantillon après passage au four

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 04.

Tableau 04 : Valeurs de taux massiques de dioxyde de titane obtenues par perte au feu.

Taux massique de TiO_2 visé (%)	Taux massique de TiO_2 obtenu par perte au feu (%)
10	9,9 ± 0,2
20	19,1 ± 0,1

Au vu des résultats présentés dans le Tableau 04, les masses de dioxyde de titane incorporées dans les composites et calculées grâce à la relation (04) conduisent bien aux proportions visées avec une bonne reproductibilité.

II. Propriétés initiales des composites et influence du taux de pigment

Afin d'avoir accès à la microstructure des composites, les propriétés des films libres sont analysées et présentées dans cette partie. En comparant les résultats à ceux obtenus par Bouvet dans ses travaux sur la résine DGEBA-DAMP pure [1], il est possible de mettre en avant l'impact du dioxyde de titane sur les propriétés d'un film libre.

Tout d'abord, les caractéristiques morphologiques et chimiques des composites sont présentées. Ensuite, les propriétés thermiques sont détaillées. Enfin, un dernier paragraphe expose les résultats obtenus pour les propriétés mécaniques.

1) Répartition des particules dans les composites

Un facteur clé influençant les propriétés des composites est la répartition de la phase dispersée, le pigment dans notre cas. La qualité de la dispersion est souvent étudiée par microscopie. Parmi les appareils existants, le Microscope Electronique à Balayage (MEB) s'avère être une technique couramment utilisée dans la littérature [6,16-23].

Afin de pouvoir vérifier la répartition des particules de dioxyde de titane dans la résine DGEBA-DAMP, les films libres sont observés avec un MEB Quanta 200F de la marque FEI. Pour observer les particules dans l'épaisseur du film, des tranches sont préparées en réalisant des cryofractures [24]. Les échantillons sont tout d'abord plongés dans de l'azote liquide pendant 15 minutes puis une fracture est initiée avec une lame de cutter. Enfin, les films libres sont déposés dans un ressort afin de maintenir la tranche et de l'étudier. La Figure 06 présente les images obtenues pour chaque taux de dioxyde de titane étudié.

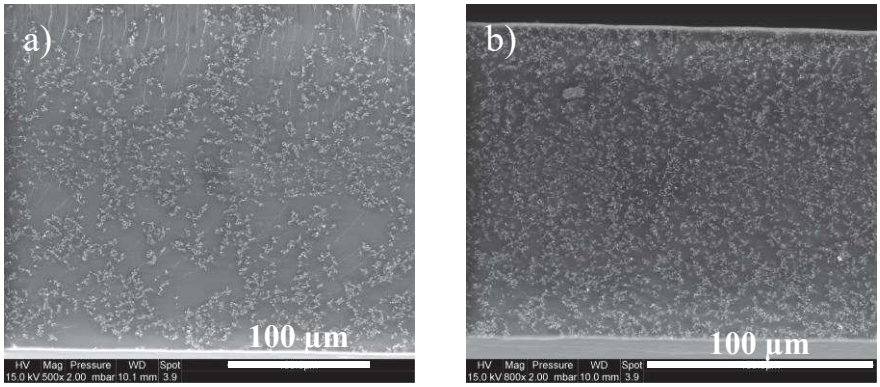


Figure 06 : Images MEB des échantillons de films libres de composites chargés à 10 % (a) et à 20 % (b).

Comme l'indique la Figure 06, la répartition des particules pour un composite chargé à 10 % est moins homogène que pour un échantillon chargé à 20 %. Cet effet est attribué à la proportion de pigment incorporée. En effet, pour un volume équivalent, plus les particules incorporées sont nombreuses, plus l'homogénéité apparente est grande. Néanmoins, l'image du composite chargé à 20 % montre la présence d'un agrégat de particules. Ce type d'agrégats est aussi observé pour les échantillons chargés à 10 % mais n'est pas visible sur l'image présentée. Malgré le traitement de surface du dioxyde de titane visant à faciliter sa dispersion dans les résines employées dans le domaine des peintures, l'utilisation de dispersant reste nécessaire pour obtenir une répartition optimale des poudres. L'absence de dispersant dans les composites étudiés ici explique donc la présence des agrégats. Cependant, pour chaque taux

étudié, l'observation de plusieurs tranches montre que ces agrégats sont suffisamment rares et petits pour que la répartition du dioxyde de titane soit considérée comme homogène à l'échelle de l'échantillon.

Il est de plus possible de traiter les images obtenues par MEB pour déterminer la taille des particules présentes dans les composites suivant le protocole de l'Annexe 2. La Figure 07 présente les répartitions obtenues.

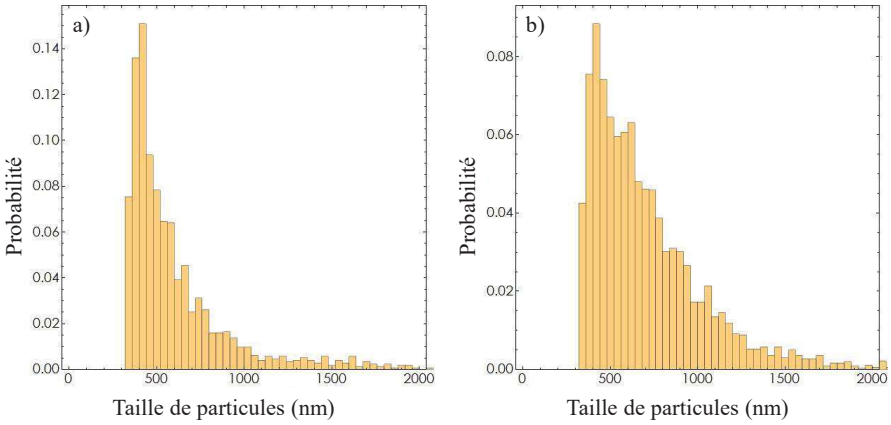


Figure 07 : Répartition de taille de particules pour les composites chargés à 10 % (a) et à 20 % (b).

La taille de particules majoritairement obtenue est de 0,40 ± 0,05 µm pour les composites chargés à 10 % et à 20 %. La fiche technique du dioxyde de titane TS-6200 indique un diamètre de 0,39 µm.

Les analyses d'images effectuées permettent également de déterminer la distance entre les particules. La Figure 08 présente les résultats obtenus. Comme elle l'indique, la distance majoritairement obtenue est équivalente au diamètre des particules : entre 400 et 500 nm. A l'échelle de quelques particules de dioxyde de titane, ces dernières sont donc proches les unes des autres dans les composites. Ce résultat est visible pour des grossissements plus importants comme l'illustre la Figure 09 et met en évidence la présence de zones autour des particules contenant une faible quantité de matrice polymère.

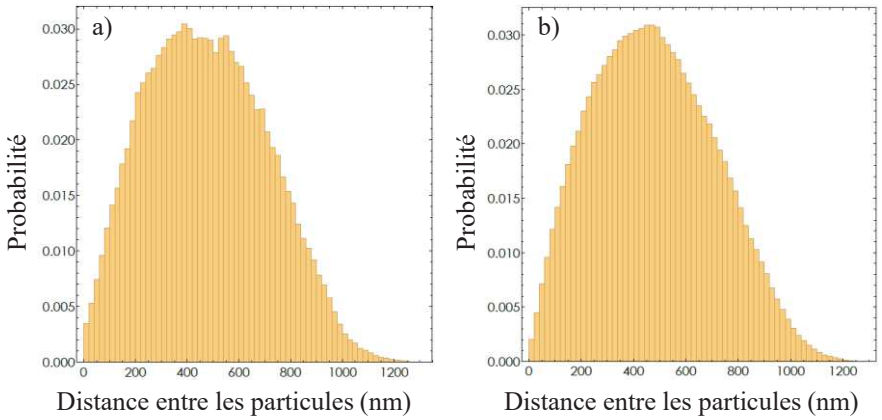


Figure 08 : Distance entre les particules pour les composites chargés à 10 % (a) et à 20 % (b).

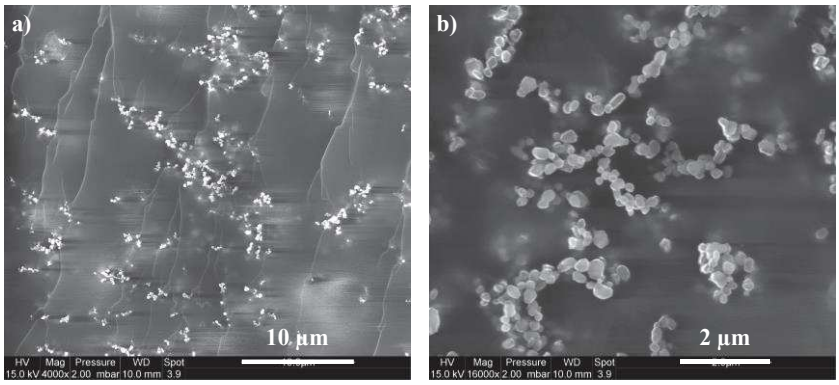


Figure 09 : Images MEB des échantillons de films libres de composites chargés à 10 % (a) et à 20 % (b).

2) *Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)*

La structure chimique des composites DGEBA-DAMP-TiO_2 est caractérisée par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR) sur un appareil de la marque Nicolet iS50. Cette mesure permet d'avoir accès à la nature des groupes chimiques présents dans le réseau macromoléculaire de la matrice époxy. Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure 10 pour un composite chargé à 10 % et en Annexe 3 pour une résine DGEBA-DAMP pure et pour un composite chargé à 20 %. L'attribution des bandes est détaillée dans le Tableau 05 [1,7,25,26].

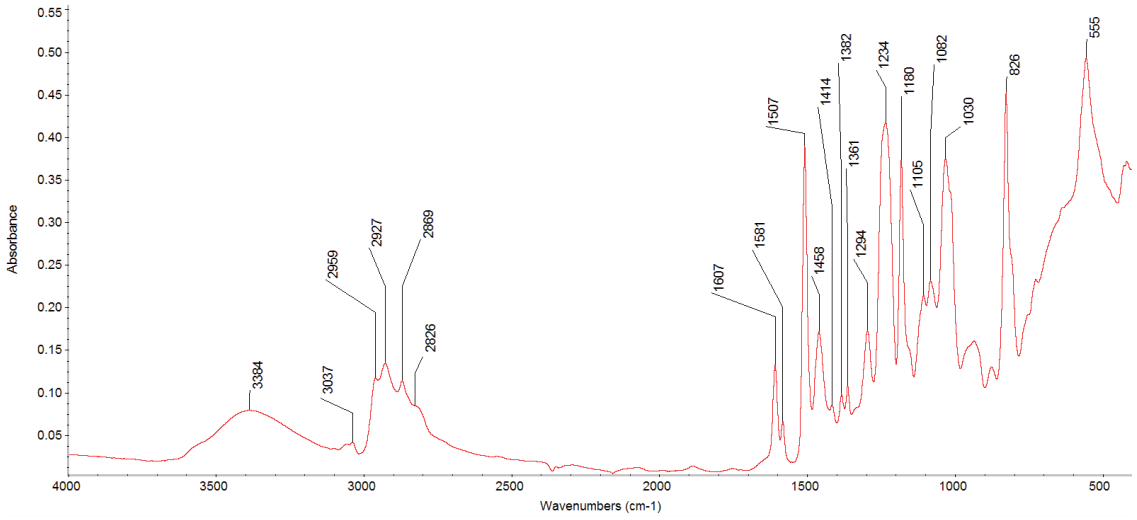


Figure 10 : Spectre IRTF du composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 10 %.

Comme l'indiquent la Figure 10 et l'Annexe 3, les bandes principales d'absorption ne présentent pas de différence significative en présence de dioxyde de titane. De même que pour les résines pures étudiées au laboratoire par Bouvet [1] et Nguyen [7], les spectres obtenus pour les composites sont en accord avec les résultats de la littérature concernant les systèmes époxy [12,27,28].

Tableau 05 : Bandes d'absorption en IRTF pour la résine DGEBA-DAMP pure [1] et pour les composites DGEBA-DAMP chargés à 10 % et 20 %.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3384	υ_{O-H}.... (alcool)
3037	υ_{C-H} aromatique
2959 / 2927 / 2869	υ_{C-H} aliphatique
2826	υ_{C-H} (CH_2 des amines aliphatiques)
1607 / 1581 / 1507	$\upsilon_{C=C}$ aromatique
1458	δ_{CH_2} cisaillement
1414	δ_{OH} (alcool)
1382 / 1361	δ_{CH_2} sym. (torsion)
1294	δ_{CH_2} asym. (wagg)
1234	$\upsilon_{C(\emptyset)-OC(alkyl)}$ éther
1180	$\delta_{CH(\emptyset-O)} + \upsilon_{C(\emptyset)-OC(alkyl)}$
1105	υ_{C-OH}.... (alcool)
1082	υ_{C-OH} (alcool)
1030	$\upsilon_{C(\emptyset)O-C(alkyl)}$ éther
826	γ_{OH} alcool (hors du plan) γ_{CH} aromatique $\delta_{C-O-\emptyset}$ éther
600	liaison Ti-O
555	liaisons C-H et N-H

L'absence de bande d'absorption à 915 cm^{-1} montre l'absence de cycle époxyde dans le réseau macromoléculaire et confirme que la réticulation de la résine polymère est complète dans les trois systèmes étudiés. De plus, les bandes d'absorption étant similaires pour les composites et pour la matrice DGEBA-DAMP pure, le réseau macromoléculaire n'est pas affecté au niveau de ses fonctions chimiques par la présence de dioxyde de titane TS-6200.

3) Masse volumique

Lors de cette étude, les mesures de masse volumique sont réalisées par pycnométrie Hélium dans l'équipe de N. Cohaut au laboratoire Interfaces Confinement Matériaux et Nanostructures (ICMN) de l'université d'Orléans. L'appareil utilisé est un pycnomètre AccuPyc 1330 de la marque Micromeritics. Le principe de cette technique est détaillé en Annexe 1.

Les mesures de masse volumique sont réalisées sur la résine DGEBA-DAMP pure et les composites chargés à 10 % et à 20 %. Pour chaque échantillon, dix mesures sont effectuées. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 06.

Tableau 06 : Masses volumiques de la résine DGEBA-DAMP pure et des composites chargés à 10 % et à 20 %.

Echantillon	Résine DGEBA-DAMP pure	Composite avec 10 % massique de TiO_2	Composite avec 20 % massique de TiO_2
Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	1182,9 ± 1,1	1283,4 ± 1,0	1396,1 ± 3,4

Comme indiqué dans le Tableau 06, la masse volumique augmente avec l'ajout de dioxyde de titane. La Figure 11 présente l'évolution de la masse volumique en fonction du taux de dioxyde de titane ainsi qu'une comparaison avec les valeurs prédites par la loi des mélanges linéaire (05).

$$\rho_{composite} = \phi_{TiO_2} \cdot \rho_{TiO_2} + \left(1 - \phi_{TiO_2}\right) \cdot \rho_{DGEBA-DAMP} \qquad (05)$$

avec ρ_{TiO_2} : masse volumique du dioxyde de titane
$\rho_{DGEBA-DAMP}$: masse volumique de la résine DGEBA-DAMP pure
$\rho_{composite}$: masse volumique du composite
ϕ_{TiO_2} : fraction volumique du dioxyde de titane

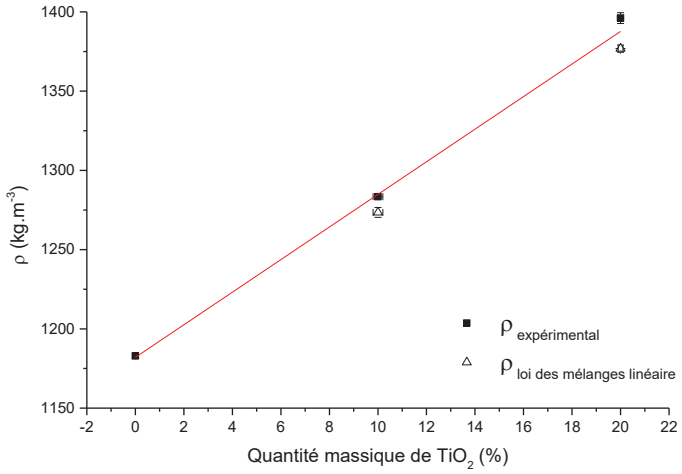


Figure 11 : Evolution de la masse volumique suivant le taux de dioxyde de titane et comparaison avec la loi des mélanges linéaire.

D'après la Figure 11, la masse volumique augmente linéairement avec la quantité de dioxyde de titane incorporée dans les composites. De plus, un bon accord est obtenu entre les valeurs expérimentales et les calculs. Dans la suite de l'étude, les masses volumiques utilisées sont celles présentées dans le Tableau 06.

4) Température de transition vitreuse

a. Analyse calorimétrique différentielle

Afin de déterminer la température de transition vitreuse Tg des composites, les échantillons sont analysés en DSC. Le protocole utilisé est identique à celui présenté au paragraphe I.2)b. de ce Chapitre. Les mesures de température de transition vitreuse sont réalisées sur 5 échantillons. La Figure 12 présente chacune des deux montées en température pour les composites chargés à 10 %. L'allure de ce thermogramme est représentative de celles obtenues pour les deux taux de dioxyde de titane étudiés.

L'absence de pic exothermique sur la première montée en température et l'obtention de Tg identiques entre les deux montées en température confirment que les films libres sont totalement réticulés. De plus, l'absence de pic endothermique sur la première montée en température montre qu'il n'y a pas de phénomène de relaxation structurale. Ces dernières sont évitées grâce à la dernière étape du cycle de cuisson supérieure à la Tg suivie du refroidissement rapide. Les valeurs de Tg des systèmes étudiés sont indiquées dans le Tableau 07.

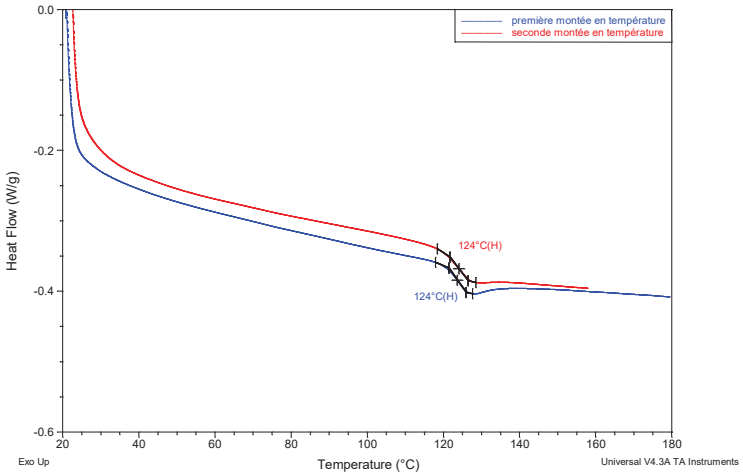


Figure 12 : Thermogramme obtenu pour un composite chargé à 10 %.

Tableau 07 : Tg suivant le taux de dioxyde de titane.

Echantillon	**Résine DGEBA-DAMP pure [1]**	**Composite avec 10 % massique de TiO_2**	**Composite avec 20 % massique de TiO_2**
Tg (°C)	122 ± 1	124 ± 1	121 ± 2

D'après le Tableau 07 et au vu de la précision des thermogrammes, la Tg est indépendante du taux de dioxyde de titane incorporé.

La température de transition vitreuse correspond à la température à partir de laquelle les segments de chaines macromoléculaires deviennent mobiles. Avec l'ajout de dioxyde de titane, il est attendu que les mouvements de ces chaines soient limités et gênés par la présence des particules, ce qui aurait pour conséquence une augmentation de la Tg par rapport au système non pigmenté [29-31]. La littérature concernant l'évolution de la Tg avec l'ajout de matière pulvérulente est plus nuancée [29-35] et explique cette évolution en terme d'interphase entre la matrice polymère et la matière pulvérulente employée. Lorsque les liaisons constituant l'interphase sont fortes, de type chimique par exemple, l'interphase est constituée de chaines macromoléculaires avec une mobilité réduite et la Tg augmente avec l'augmentation de la quantité de matière pulvérulente. A l'inverse, lorsque ces liaisons sont faibles, l'ajout de charges entraine une diminution de la Tg [30,31,34]. L'interphase permet aussi la création de volumes libres supplémentaires dans le réseau macromoléculaire. Ces volumes libres sont alors à l'origine d'une diminution de Tg [33,35]. Enfin, dans le cas des époxy, un facteur supplémentaire influence la Tg des composites : la stœchiométrie du système. En effet, l'ajout d'une phase modifie la stœchiométrie des résines époxy du fait de l'adsorption de ces dernières sur les particules [31]. Comme le montrent les Figures 03 et 04 du paragraphe I.2)b. de ce Chapitre, lorsqu'un système époxy n'est pas stœchiométrique, sa Tg diminue. Dans le cas de notre étude, la stœchiométrie de la résine est ajustée dans les composites. Ce paramètre n'est donc pas à prendre en compte dans les systèmes étudiés.

Certains auteurs notent également l'absence d'influence des charges sur la température de transition vitreuse [32,33,35]. L'indépendance de la Tg vis-à-vis des charges s'explique par une faible épaisseur de l'interphase entre ces dernières et la matrice polymère et donc par une faible modification du réseau macromoléculaire des systèmes chargés par rapport aux systèmes non chargés. La transition vitreuse étant une caractéristique propre au polymère, elle n'est alors pas influencée par la présence de charges dans le système [32,34].

L'évolution de la Tg est donc dictée par l'interphase présente entre les particules de dioxyde de titane et la matrice époxy DGEBA-DAMP. Dans le cas de systèmes composites, la transition vitreuse observée sur les thermogrammes de DSC ne donne pas uniquement accès à la Tg, mais aussi à l'épaisseur de l'interphase par le biais de la capacité calorifique. Les relations (06) à (09) expliquent l'obtention de l'épaisseur de l'interphase à partir des capacités calorifiques des composites et de la résine pure. L'équation (10) permet de calculer la fraction volumique représentée par l'interphase dans le cas de particules sphériques [34,36-38].

$$\Delta C_p^{résine} = C_p^{résine}(T > Tg) - C_p^{résine}(T < Tg) \quad (06)$$

$$\Delta C_p^{composite} = C_p^{composite}(T > Tg) - C_p^{composite}(T < Tg) \quad (07)$$

$$\lambda_i = 1 - \frac{\Delta C_p^{composite}}{\Delta C_p^{résine}} \quad (08)$$

$$\Delta r_i = r_{TiO_2} . \left(\frac{\lambda_i \, \Phi_{TiO_2}}{1 - \Phi_{TiO_2}} + 1 \right)^{1/3} - r_{TiO_2} \quad (09)$$

$$\Phi_i = \left(\left(\frac{\Delta r_i}{r_{TiO_2}} + 1 \right)^3 - 1 \right) . \Phi_{TiO_2} \quad (10)$$

avec : $C_p^{résine}(T > Tg)$: capacité calorifique de la résine polymère pure après la transition vitreuse

$C_p^{résine}(T < Tg)$: capacité calorifique de la résine polymère pure avant la transition vitreuse

$\Delta C_p^{résine}$: différence de capacité calorifique de la résine polymère pure avant et après la transition vitreuse

$C_p^{composite}(T > Tg)$: capacité calorifique des composites après la transition vitreuse

$C_p^{composite}(T < Tg)$: capacité calorifique des composites avant la transition vitreuse

$\Delta C_p^{composite}$: différence de capacité calorifique des composites avant et après la transition vitreuse

Δr_i : épaisseur de l'interphase entre les particules et la résine polymère

r_{TiO_2} : rayon des particules

Φ_{TiO_2} : fraction volumique de particules dans les composites

Φ_i : fraction volumique de l'interphase entre les particules et la résine polymère

Dans le cas de mesures DSC, le signal fourni est le flux de chaleur en fonction de la température. Ce dernier est relié à la capacité calorifique de l'échantillon par la relation (11).

$$\frac{dH}{dt} = C_p . \frac{dT}{dt} \quad (11)$$

avec : $\frac{dH}{dt}$: flux de chaleur

C_p : capacité calorifique de l'échantillon

$\frac{dT}{dt}$: vitesse de chauffe de la mesure DSC

Les mesures réalisées dans le cadre de cette étude sont à vitesse de chauffe constante. Le flux de chaleur peut alors être utilisé à la place de la capacité calorifique dans les relations (06) à (08). Le Tableau 08 expose les épaisseurs d'interphase et les fractions volumiques obtenues pour les composites.

Au vu des résultats du Tableau 08, l'épaisseur de l'interphase est de l'ordre du diamètre de quelques atomes pour les deux taux de dioxyde de titane étudiés. Elle est donc faible et nous envisageons qu'il s'agit plutôt d'une interface. De plus, nous pouvons considérer que les composites obtenus sont composés de deux phases : les particules de pigment et la résine époxy DGEBA-DAMP. Le réseau

macromoléculaire est donc peu affecté par la présence de l'interface d'où l'absence d'évolution de Tg avec l'ajout de dioxyde de titane pour les composites étudiés.

Tableau 08 : Interphase dans les composites.

Echantillon	Composite avec 10 % massique de TiO_2	Composite avec 20 % massique de TiO_2
Epaisseur de l'interphase (nm)	0,1	1,6
Fraction volumique de l'interphase (%)	0,003	0,08

b. Analyse thermomécanique

Il est également possible d'avoir accès à la température de transition vitreuse grâce à des essais thermomécaniques. En effet, des balayages en température sous sollicitation mécanique permettent de visualiser les relaxations structurales au sein des échantillons étudiés. Les mesures sont réalisées sur une DMA Q800 de la marque TA Instrument.

Pour caractériser les relaxations structurales, des échantillons de forme parallélépipédique (environ 15 mm x 5 mm x 0,15 mm) sont soumis à une déformation d'amplitude 15 µm à une fréquence de 1 Hz. Cette déformation est appliquée lors d'un balayage en température de -100 °C à 180 °C à une vitesse de 3 °C/min. Pour des questions de reproductibilité, les mesures sont effectuées sur 5 échantillons.

A l'issue de ces essais, les relaxations structurales apparaissent sur la courbe du facteur d'amortissement tan δ sous forme de pics. Les résultats obtenus pour le composite chargé à 10 % sont donnés par la Figure 13. Ceux de la résine DGEBA-DAMP pure et du composite chargé à 20 % sont en Annexe 4.

Les composites comme la résine DGEBA-DAMP pure présentent deux relaxations structurales. La première, à une température d'environ 130 °C, correspond à la relaxation principale α associée à la transition vitreuse des matériaux. La seconde se situe à une température plus basse, environ -40 °C, et est nommée transition β. Les données relatives aux relaxations structurales sont extraites de l'évolution du facteur d'amortissement tan δ et sont résumées dans le Tableau 09.

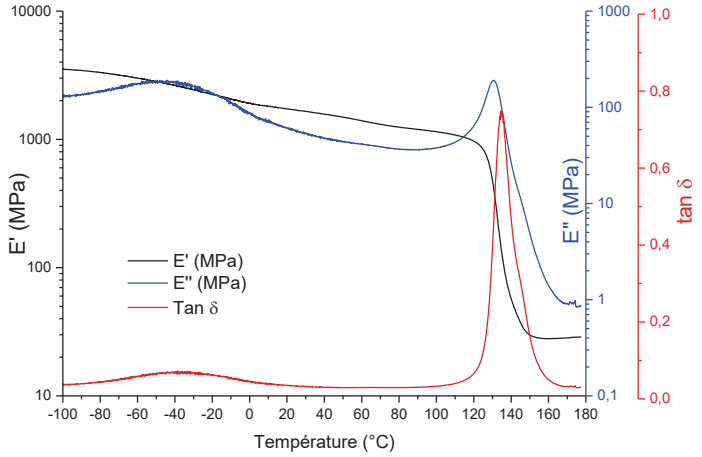


Figure 13 : Evolution du module de conservation E', du module de perte E'' et du facteur d'amortissement tan δ pour le composite chargé à 10 %.

Tableau 09 : Données issues des balayages DMA pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour les composites chargés à 10 % et 20 %.

Echantillon	Résine DGEBA-DAMP pure [1]	Composite avec 10 % massique de TiO_2	Composite avec 20 % massique de TiO_2
Relaxation α (°C)	130 ± 1	135 ± 1	130 ± 1
Largeur à mi-hauteur du pic de la transition α (°C)	11 ± 1	12 ± 1	14 ± 2
Amplitude du pic de la transition α	0,77 ± 0,01	0,73 ± 0,04	0,71 ± 0,04
Relaxation β (°C)	-35	-40 ± 3	-40 ± 1
Largeur à mi-hauteur du pic de la transition β (°C)	55 ± 1	52 ± 2	57 ± 1
Amplitude du pic de la transition β	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01

D'après le Tableau 09 et au vu de la précision des mesures, la relaxation principale α associée à la transition vitreuse se produit à une température de 130 ± 1 °C pour la résine époxy pure comme pour les systèmes pigmentés. Cette température est plus élevée que la température de transition vitreuse déterminée en DSC (122 ± 1 °C pour la résine pure, 124 ± 1 °C pour le composite chargé à 10 % et 121 ± 2 °C pour le composite chargé à 20 %). Ce résultat est également observé dans la littérature [5,39] et s'explique par la différence de sollicitation entre les deux techniques de mesure. En effet, la DSC réalise une sollicitation purement thermique des matériaux et la Tg associée est surtout influencée par la vitesse de chauffe. La relaxation α mesurée par DMA caractérise quant à elle le passage d'un réseau macromoléculaire figé mécaniquement (état vitreux) à un état dans lequel les molécules sont

mécaniquement mobiles (état caoutchoutique). Cette transition est dépendante de la fréquence de sollicitation mécanique. La température de la relaxation α est indépendante du taux de dioxyde de titane dans le système. Ce résultat rejoint celui obtenu en DSC et est observé dans la littérature pour des systèmes composites à matrice époxy [5,40,41] mais aussi polyester [42].

En DMA, la relaxation principale α est également définie par l'allure du pic correspondant. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic traduit l'homogénéité des échantillons et son amplitude renseigne sur la réponse de l'interphase dans le cas des composites. Pour les composites DGEBA-DAMP-TiO_2, la largeur à mi-hauteur du pic de relaxation α augmente avec l'augmentation de la proportion en dioxyde de titane. Ce résultat montre l'apparition d'hétérogénéités dans la réponse du réseau macromoléculaire avec l'ajout de pigment [30,40,43,44]. L'amplitude du pic diminue avec la présence de dioxyde de titane, ce qui provient de la diminution du volume de résine époxy dans les composites [42]. De plus, l'amplitude des pics est proportionnelle à la proportion volumique de matrice, ce qui traduit l'absence de pertes dans la réponse de l'interface des systèmes pigmentés. Cette dernière peut alors être considérée comme forte.

La relaxation β aussi observée par Bouvet sur la résine époxy pure [1] est présente dans les composites. Cette relaxation n'évolue pas en présence de dioxyde de titane comme l'indique le Tableau 09. Egalement observée dans la littérature [13,39], la relaxation β correspond aux vibrations des groupes hydroxypropyléther présents dans le réseau macromoléculaire [45-47].

5) Fraction de volumes libres

Dans les matériaux polymères, la fraction de volumes libres correspond au rapport du volume libre sur le volume total. Le volume libre est représenté par la différence entre le volume total et le volume occupé par les molécules. Ce dernier volume est défini comme la somme du volume occupé par les molécules de polymère en tenant compte de leur rayon de van der Waals et du volume associé à leurs mouvements de vibration [48,49].

Dans cette étude, la fraction de volumes libres des composites est mesurée par DMA. Les essais multifréquences sont réalisés en tension avec une déformation sinusoïdale d'amplitude 15 µm pour des fréquences de 0,1 Hz ; 0,2 Hz ; 0,3 Hz ; 0,5 Hz ; 1Hz ; 2 Hz ; 3Hz ; 5Hz ; 10 Hz ; 20 Hz ; 30 Hz et 50 Hz. Les mesures sont réalisées tous les 3 °C entre 110 °C et 155 °C.

A partir de ces mesures en multifréquences, la fraction de volumes libres est obtenue en se basant sur l'équivalence temps de relaxation – température exprimée par la loi de William-Landel-Ferry WLF [23,24,48-51] présentée au paragraphe III.3)a. du Chapitre 1.

Les équations (07) et (08) du Chapitre 1 permettent alors d'obtenir les coefficients C_1 et les fractions de volumes libres des systèmes étudiés qui sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Paramètre C_1 et fraction de volumes libres de la résine DGEBA-DAMP pure et des composites chargés à 10 % et 20 %.

Echantillon	C_1	f_0 (%)
Résine DGEBA-DAMP pure [1]	10 ± 1	4,3 ± 0,6
Composite avec 10 % massique de TiO_2	9,5 ± 0,5	4,6 ± 0,2
Composite avec 20 % massique de TiO_2	10,1 ± 0,7	4,3 ± 0,3

D'après le Tableau 10, le paramètre C_1 et la fraction de volumes libres ne sont pas affectés par l'ajout de dioxyde de titane. Ce type de résultat est observé par Marzocca et al. [48] dans le cas de composites époxy chargés en particules de quartz de diamètre compris entre 106 et 125 µm avec une fraction volumique de charges de 5 %.

Etant donné l'amplitude de la déformation imposée aux échantillons et la différence de propriétés mécaniques entre la matrice époxy DGEBA-DAMP et les particules de dioxyde de titane, nous pouvons considérer que la matrice seule répond à la sollicitation exercée. Les résultats du Tableau 10 indiquent alors que le réseau macromoléculaire est peu modifié par la présence de dioxyde de titane dans les composites au niveau des volumes libres.

6) Propriétés mécaniques

a. Essais de charge-décharge-recouvrance

Afin de déterminer les propriétés mécaniques des composites, des essais de charge-décharge-recouvrance sont effectués avec la DMA à une température de 30 °C. Ces essais consistent à appliquer une contrainte donnée σ_{max} à un échantillon à une vitesse de 10 MPa/min (charge) puis à relâcher cette contrainte (décharge) à la même vitesse avant de suivre l'évolution de la déformation dans le temps (recouvrance). Il est également possible de réaliser ces essais en fixant la déformation et non la contrainte [52].

Grâce aux essais de charge-décharge-recouvrance réalisés sur les composites, plusieurs propriétés mécaniques peuvent être déterminées : le module d'Young, les limites entre les domaines mécaniques et les contraintes internes.

b. Module d'Young

La première phase des essais de charge-décharge-recouvrance décrits au paragraphe précédent permet la détermination du module d'Young des composites. En effet, ce dernier correspond au coefficient directeur à l'origine de la courbe de contrainte en fonction de la déformation. Le Tableau 11 résume les résultats obtenus à l'issue de 10 mesures par taux de dioxyde de titane étudié.

Tableau 11 : Modules d'Young de la résine DGEBA-DAMP pure et des composites chargés à 10 % et 20 %.

Echantillon	Résine DGEBA-DAMP pure [1]	Composite avec 10 % massique de TiO_2	Composite avec 20 % massique de TiO_2
Module d'Young (MPa)	2145 ± 55	2066 ± 212	2525 ± 165

L'ajout d'un composé minéral tel que le dioxyde de titane conduit généralement à l'augmentation du module d'Young par rapport au polymère seul [6,31,35,53,54] comme dans le cas du composite chargé à 20 %. Cette évolution est notamment attribuée à la forte différence de module d'Young entre la résine et le dioxyde de titane conférant à ce dernier un rôle de renfort ainsi qu'à une bonne adhésion entre le pigment et la matrice époxy. Cette adhésion permet alors un bon transfert des contraintes lors de la sollicitation mécanique.

Des exemples de diminutions de modules d'Young en présence de charges minérales comme dans le cas du composite chargé à 10 % sont aussi présents dans la littérature [31,53,55,56]. Une telle évolution est expliquée par une mauvaise adhésion entre les particules de pigment et la matrice époxy, un mauvais transfert de contrainte mécanique entre les deux phases, une mauvaise dispersion du dioxyde de titane mais aussi par la présence d'agrégats au sein du composite. Au vu de l'étude réalisée au MEB et présentée au paragraphe II.1) de ce Chapitre, dans le cas du composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 10 %, la diminution de module d'Young est attribuée une moins bonne répartition du pigment au sein de la matrice polymère que dans le composite chargé à 20 %.

Dans le cas de composites, il est également possible d'approximer le module d'Young à partir des données de la matrice pure et de la charge à l'aide de différents modèles [6,57-60] décrits dans le paragraphe III.3)e. du Chapitre 1. La Figure 14 présente une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés. Les modules d'Young obtenus par la loi des mélanges linéaire étant trop élevés par rapport aux autres valeurs, ils ne sont pas indiqués sur ce graphe.

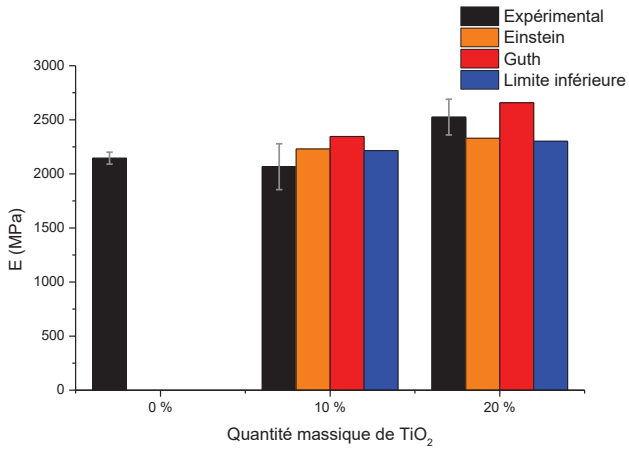


Figure 14 : Comparaison des modules d'Young expérimentaux avec différents modèles.

Les modèles prévoyant une augmentation du module d'Young avec l'ajout de dioxyde de titane, ils surestiment le résultat du composite chargé à 10 %. Néanmoins, la limite inférieure et le modèle d'Einstein prédisent une valeur comprise dans l'écart-type expérimental. Pour le composite chargé à 20 %, la limite inférieure comme le modèle d'Einstein sous-estiment le module d'Young alors que le modèle de Guth et Gold le surestime tout en étant compris dans l'écart-type. Suite à ces observations, le composite chargé à 10 % répond au modèle d'Einstein alors que celui à 20 % correspond au modèle de Guth et Gold. Comme le souligne Hussain et al. [6], ce résultat confirme la bonne adhésion entre la matrice DGEBA-DAMP et le dioxyde de titane utilisé comme l'a déjà montré l'amplitude du pic α sur la courbe du facteur d'amortissement tan δ. De plus, à 10 %, le taux de pigment est suffisamment faible pour que les particules n'interagissent pas entre elles alors qu'à 20 %, des interactions entre particules voisines apparaissent.

c. Domaines mécaniques

Les caractéristiques mécaniques des composites ne se résument pas au module d'Young décrit précédemment. En effet, lors de l'application d'une sollicitation mécanique, les échantillons répondent différemment selon le domaine mécanique dans lequel ils se trouvent (cf. paragraphe III.3)f. du Chapitre 1).

La Figure 15 présente les évolutions des déformations résiduelle et permanente pour le composite chargé à 20 %. Ces évolutions sont identiques dans le cas de la résine DGEBA-DAMP pure et du composite chargé à 10 %. Le Tableau 12 résume quant à lui les données aux limites des différents domaines mécaniques.

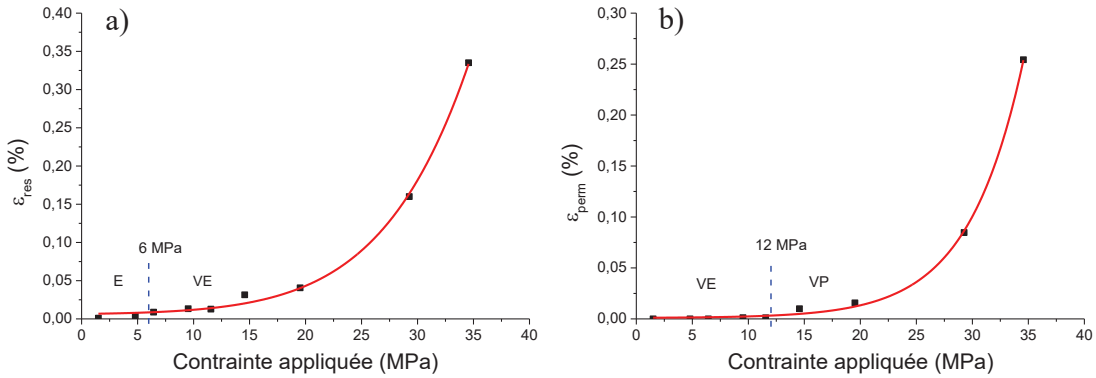


Figure 15 : Evolution des déformations résiduelle (a) et permanente (b) pour le composite chargé à 20 %.

Tableau 12 : Paramètres aux limites des différents domaines mécaniques pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour les composites chargés à 10 % et 20 %.

Echantillon	Résine DGEBA-DAMP pure [1]	Composite avec 10 % massique de TiO_2	Composite avec 20 % massique de TiO_2
$\sigma_{E/VE}$ (MPa)	3,5 ± 0,5	6 ± 1	6 ± 1
$\sigma_{VE/VP}$ (MPa)	7 ± 1	7 ± 1	12 ± 1
$\varepsilon_{E/VE}$ (%)	0,19 ± 0,05	0,28 ± 0,06	0,19 ± 0,03
$\varepsilon_{VE/VP}$ (%)	0,44 ± 0,05	0,35 ± 0,06	0,43 ± 0,10

Avec l'ajout de dioxyde de titane, les domaines mécaniques augmentent comme le montrent les valeurs de contraintes aux limites données par le Tableau 12. Au vu des sollicitations appliquées, le dioxyde de titane ne se déforme pas. La différence de déformation entre la résine époxy (phase molle) et le pigment (phase dure) entraine alors une augmentation de l'énergie à fournir pour provoquer des déplacements de chaines macromoléculaires dans les composites d'où une hausse des contraintes à imposer pour passer d'un domaine mécanique à un autre en présence de dioxyde de titane.

d. Contraintes internes

La détermination des domaines mécaniques au paragraphe précédent permet de caractériser les contraintes internes présentes au sein de nos échantillons. En effet, l'ajout de pigment rend le matériau biphasé, voire triphasé si l'interphase est prise en compte. Les caractéristiques de déformation de ces différentes phases étant différentes, les composites étudiés développent des contraintes appelées contraintes internes qui ont pour origine le type, la forme, la proportion et la dispersion de la charge ou du pigment [48]. Ces dernières sont présentées au paragraphe III.3)g. du Chapitre 1.

La méthode employée pour déterminer les contraintes internes présentes dans les composites DGEBA-DAMP-TiO_2 s'inspire de celle utilisée par Dupend-Brusselle [52] lors de ses travaux. Ce raisonnement est une adaptation de la méthode de Cottrell modifiée par Handfield et Dickson présentée au paragraphe III.3)g. du Chapitre 1 [61,62]. Le détail du protocole employé dans cette étude est présenté

en Annexe 1. La détermination des contraintes internes est basée sur la comparaison entre les courbes de charge-décharge-recouvrance du domaine viscoplastique et du domaine viscoélastique. Lorsque le matériau est plastifié, la dimension et la position du domaine d'élasticité sont modifiées, ce qui crée une différence entre les courbes de décharge obtenues dans le domaine viscoélastique et celles obtenues dans le domaine viscoplastique.

La comparaison des courbes de décharge permet de mettre en évidence un écart de déformation appelé offset à partir duquel la plastification est visible. La contrainte appliquée lorsque cet offset est atteint correspond au diamètre α du domaine d'élasticité du matériau comme le présente la Figure 16.

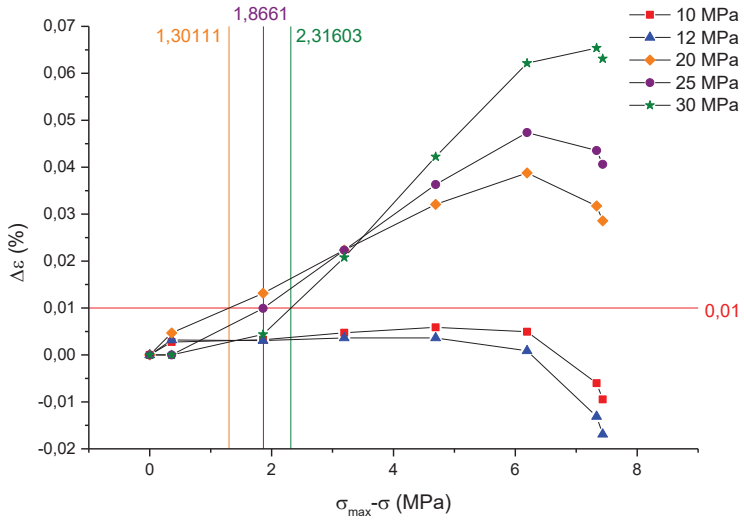


Figure 16 : Détermination du diamètre du domaine élastique α.

Cette valeur α permet de calculer la contrainte effective apparente σ_{eff} et la contrainte interne apparente X grâce aux équations (12) et (13) de la méthode de Cottrell modifiée par Handfield et Dickson [52,61,62].

$$\sigma_{eff} = \frac{\alpha}{2} \tag{12}$$

$$X = \sigma_{max} - \frac{\alpha}{2} \tag{13}$$

avec σ_{eff} : contrainte effective apparente
α : diamètre du domaine d'élasticité
X : contrainte interne apparente
σ_{max} : contrainte maximale appliquée lors de l'essai

La Figure 17 présente les résultats obtenus pour la résine pure et pour nos composites, la résine pure étant notée 0 %.

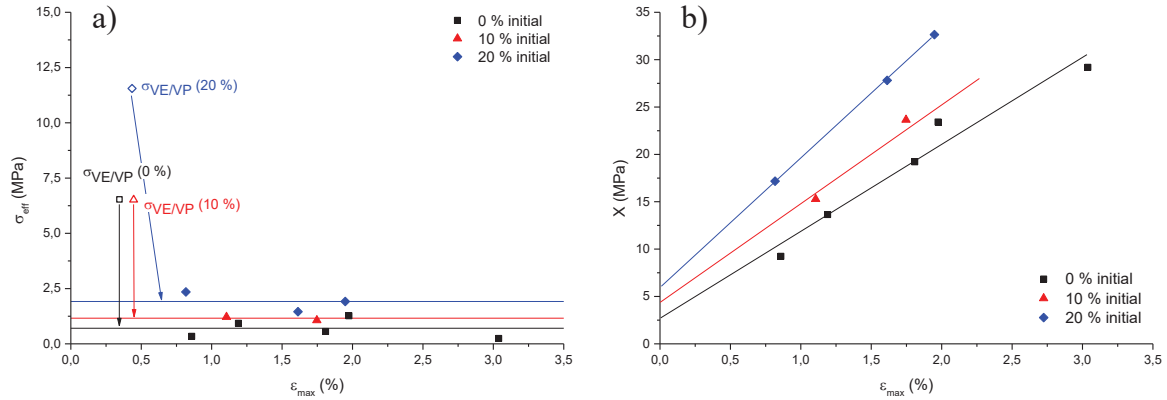


Figure 17 : Evolution de la contrainte effective σ_{eff} (a) et de la contrainte interne X (b).

La contrainte effective σ_{eff} est constante avec la déformation maximale appliquée pour les trois matériaux étudiés, ce qui montre que la taille du domaine d'élasticité n'est pas modifiée avec l'application d'une sollicitation mécanique. De plus, la Figure 17 montre que la contrainte effective augmente légèrement avec l'ajout de dioxyde de titane surtout pour un taux massique de 20 %. D'autre part, la contrainte effective, quel que soit le matériau, est inférieure à la limite initiale entre les domaines viscoélastique et viscoplastique. Ce résultat suggère la présence de contraintes internes issues du processus de réticulation avant toute sollicitation mécanique.

L'évolution de la contrainte interne apparente X sur la Figure 17 met en avant plusieurs tendances. Tout d'abord, la contrainte interne augmente de façon linéaire avec la déformation maximale du matériau, et ce pour les trois systèmes étudiés. De plus, plus le taux de dioxyde de titane est élevé, plus la contrainte interne est élevée à déformation maximale fixée.

L'évolution linéaire de la contrainte interne apparente en fonction de la déformation plastique a déjà été observée dans le cadre des métaux polyphasés pour de petites déformations [62]. La proportionnalité entre la contrainte interne et la déformation plastique montre que cette dernière n'est localisée que dans la phase molle, la matrice polymère dans notre cas, la phase dure ayant un comportement de nature élastique. Cette évolution permet de calculer la valeur de contrainte interne pour une déformation maximale nulle X_0, c'est-à-dire pour un matériau ne subissant aucune sollicitation mécanique extérieure. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Contrainte interne X_0 des matériaux non déformés.

Echantillon	Résine DGEBA-DAMP pure [1]	Composite avec 10 % massique de TiO_2	Composite avec 20 % massique de TiO_2
$\sigma_{VE/VP}$ (MPa)	7	7	12
X_0 (MPa)	3	4	6

Pour les trois cas étudiés, la contrainte obtenue est non nulle ce qui montre que le domaine élastique dans le domaine viscoélastique des matériaux n'est pas centrée à l'origine du repère contrainte-déformation en l'absence de sollicitation mécanique. Dans le matériau non chargé, les contraintes internes ont pour origine les hétérogénéités présentes au sein du polymère, notamment au niveau de la distribution des volumes libres ou de la réticulation. Elles correspondent donc à des contraintes de type III définies au paragraphe III.3)g. du Chapitre 1 et illustrées en Figure 18.

De plus, la contrainte interne X_0 augmente en présence de pigment. La présence de dioxyde de titane induit donc un état de contrainte supplémentaire dans le matériau. Il est alors possible de séparer la contribution des charges de celle de la matrice époxy selon l'équation (14).

$$X_0 = X_{0p} + A.f(c) \quad (14)$$

avec : X_0 : contrainte interne apparente dans le composite en absence de sollicitation mécanique
X_{0p} : contrainte interne apparente dans le polymère en absence de sollicitation mécanique
A : constante
$f(c)$: fonction du taux massique de dioxyde de titane

L'augmentation de la contrainte interne entre le système non pigmenté et les systèmes pigmentés s'explique par le caractère hétérogène des composites. En effet, l'ajout d'une seconde phase dans un matériau est à l'origine de contraintes internes supplémentaires dues aux différences de propriétés mécaniques entre la matrice et le dioxyde de titane [48,52,61,63], notamment au niveau de la capacité de déformation des deux phases. Ces contraintes internes supplémentaires affectent principalement les zones autour des particules comportant peu de polymère et correspondent aux contraintes de type II présentées au paragraphe III.3)g. du Chapitre 1 et illustrées en Figure 18.

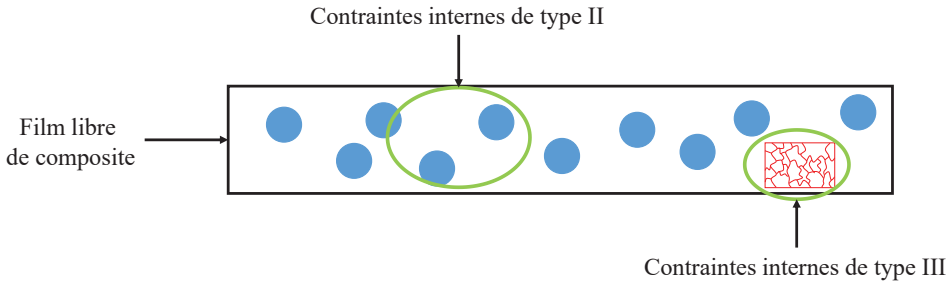


Figure 18 : Contraintes internes de type II et III.

III. Synthèse

Au cours de ce Chapitre, nous nous sommes attachés à étudier la mise en œuvre des composites et à caractériser leurs propriétés initiales avant de leur appliquer un vieillissement hygrothermique.

Dans un premier temps, un rappel des composés utilisés dans les composites précède l'explication du protocole mis en place pour la mise en œuvre des échantillons. Des analyses de DSC mettent en évidence une modification de la stœchiométrie entre la DGEBA et la DAMP en présence de dioxyde de titane. De plus, la technique de perte au feu permet de confirmer le taux de TiO_2 incorporé dans les composites. Les proportions de chaque composé sont alors ajustées de sorte à obtenir des échantillons avec une résine macromoléculaire en proportions stœchiométriques et la quantité désirée de pigment. Suite à la mise en œuvre, une étude par microscopie électronique à balayage montre une bonne dispersion du dioxyde de titane à l'échelle des échantillons de composites. A une échelle plus locale, une étude de la distance entre particules met en avant la présence de zones comportant peu de matrice polymère au voisinage du dioxyde de titane.

Dans un second temps, la caractérisation des propriétés initiales réalisée sur les composites met en avant les tendances liées à l'ajout d'une phase dans le système étudié par Bouvet [1]. Des propriétés impliquant une réponse du réseau polymérique renseignent sur la matrice. Ainsi, la spectroscopie IRTF et la DSC montrent que le protocole de cuisson appliqué aux composites conduit à une réticulation complète de la matrice époxy. L'IRTF met également en évidence des réseaux macromoléculaires identiques au niveau des fonctions chimiques avec et sans dioxyde de titane. De plus, la température de transition vitreuse déterminée par DSC ou par DMA est indépendante de la présence du pigment. Enfin, la fraction de volumes libres étudiée par DMA est identique pour les trois systèmes : résine DGEBA-DAMP pure, composites DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 10 % massique et DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 % massique. Les propriétés propres au réseau polymérique sont donc indépendantes de l'ajout de pigment et mettent en évidence le fait que la matrice DGEBA-DAMP n'est pas modifiée par l'ajout de dioxyde de titane dans les composites. Ce résultat est attribué à l'ajustement de stœchiométrie de la résine époxy réalisé lors de la mise en œuvre qui a permis d'éliminer l'excédent de DAMP qui aurait été présent avec les proportions déterminées pour la résine pure. De plus, les analyses DSC ont permis de mettre en évidence une interface de faible épaisseur. Nous pouvons alors considérer que les composites sont constitués de deux phases.

L'influence du dioxyde de titane sur les propriétés initiales des composites est visible notamment pour la masse volumique ou les propriétés mécaniques. Ainsi, la pycnométrie à Hélium montre une augmentation linéaire de la masse volumique des composites avec la proportion massique de dioxyde de titane. L'étude réalisée par DMA permet quant à elle de mettre en avant l'évolution du module

d'Young, des domaines mécaniques et des contraintes internes. Le module d'Young ne suit pas de tendance constante avec l'ajout de dioxyde de titane mais l'application de modèles comme celui d'Einstein ou son extension réalisée par Guth et Gold indique une bonne adhésion entre les particules de pigment et la matrice époxy qui a été confirmé par les balayages en température. Les domaines mécaniques sont plus étendus en présence de TiO_2 ce qui provient de la présence de particules rigides. La caractérisation des domaines mécaniques permet aussi de calculer les contraintes internes présentes dans les matériaux du fait d'hétérogénéités. Ces contraintes internes ont mis en évidence la présence de contraintes de type III dans la résine DGEBA-DAMP pure du fait d'hétérogénéités dans la dispersion des nœuds de réticulation et des volumes libres dans la résine DGEBA-DAMP pure comme dans les composites. A ces contraintes s'ajoutent des contraintes de type II dans les échantillons pigmentés induites par l'ajout de dioxyde de titane.

L'ensemble de la caractérisation à l'état initial indique que les composites sont constitués d'un système biphasé avec une matrice DGEBA-DAMP de structure identique à celle étudiée par Bouvet [1] qui gouverne la réponse globale des systèmes schématisés en Figure 19. L'étude des propriétés initiales avant l'application du vieillissement hygrothermique permet de mettre en évidence la structure des composites ainsi que l'influence du dioxyde de titane. Les caractéristiques ainsi déterminées facilitent la compréhension de l'impact du pigment sur le comportement des composites pendant le vieillissement.

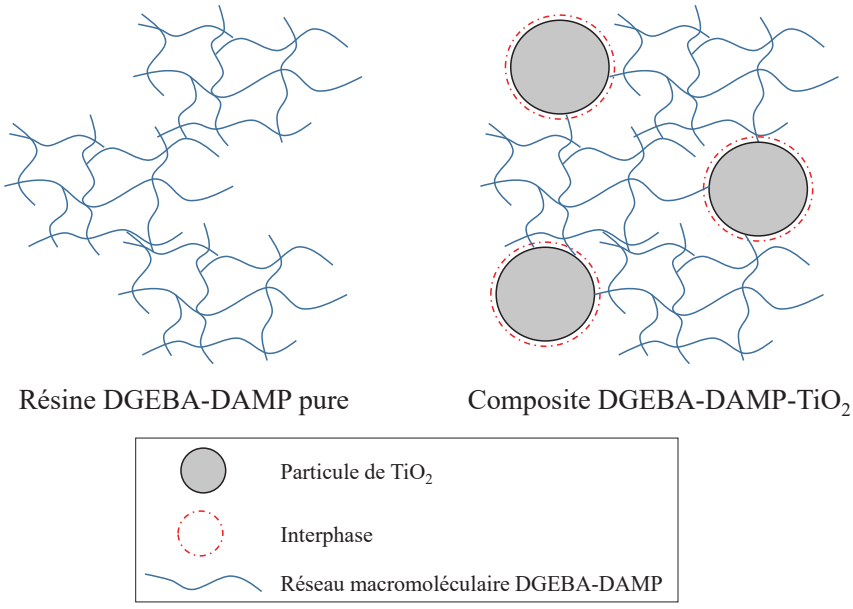


Figure 19 : Structure des systèmes étudiés.

Références bibliographiques

1. Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles.* Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp.

2. Al-Turaif H. 2011. Effect of TiO2 surface treatment on the mechanical properties of cured epoxy resin. *Journal of Coatings Technology and Research* 8:727-33

3. Pardis S. 2011. *Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique*. Université de Paris Sud - Paris XI

4. Fellahi S, Chikhi N, Bakar M. 2001. Modification of epoxy resin with kaolin as a toughening agent. *Journal of Applied Polymer Science* 82:861-78

5. Benard F. 2004. *Etude de l'influence des charges de silice sur le vieillissement des résines époxyde sous irradiation*. Thèse. Université du Maine, Le Mans. 210 pp.

6. Hussain M, Nakahira A, Nishijima S, Niihara K. 1996. Effects of coupling agents on the mechanical properties improvement of the TiO2 reinforced epoxy system. *Materials Letters* 26:299-303

7. Nguyen Dang D. 2012. *Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées*. Thèse. Université de la Rochelle, La Rochelle. 172 pp.

8. Alexandre B, Langevin D, Médéric P, Aubry T, Couderc H, et al. 2009. Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects. *Journal of Membrane Science* 328:186-204

9. Durier A-L. 2008. *Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères*. Arts et Métiers ParisTech (ENSAM), Paris. 148 pp.

10. Bignotti F, Pandini S, Baldi F, De Santis R. 2011. Effect of the resin/hardener ratio on curing, structure and glass transition temperature of nanofilled epoxies. *Polymer Composites* 32:1034-48

11. Garcia FG, Soares BG, Pita VJRR, Sánchez R, Rieumont J. 2007. Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Journal of Applied Polymer Science* 106:2047-55

12. Malajati Y. 2009. *Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau*. Thèse. Université Blaise Pascal. 246 pp.

13. Zinck PGJ-FIndsa. 1999. *De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde - fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel*. [s.n.], [S.l.]

14. Fernandez-Nograro F, Valea A, Llano-Ponte R, Mondragon I. 1996. Dynamic and mechanical properties of dgeba/poly(propylene oxide) amine based epoxy resins as a function of stoichiometry. *European Polymer Journal* 32:257-66

15. Calventus Y, Montserrat S, Hutchinson JM. 2001. Enthalpy relaxation of non-stoichiometric epoxy-amine resins. *Polymer* 42:7081-93

16. Kalenda P, Kalendová A, Štengl V, Antoš P, Šubrt J, et al. 2004. Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings* 49:137-45

17. Bacchin P, Bonino JP, Martin F, Combacau M, Barthes P, et al. 2006. Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 272:211-9

18. Legodi MA, de Waal D. 2007. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments* 74:161-8

19. Hornsby PR, Mthupha A. 1994. Rheological characterization of polypropylene filled with magnesium hydroxide. *Journal of Materials Science* 29:5293-301

20. Weitsman YJ. 2006. Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37:617-23

21. Siwińska-Stefańska Katarzyna CF, Nowacka Magdalena, Jesionowski Teofil. 2012. Influence of Selected Alkoxysilanes on Dispersive Properties and Surface Chemistry of Titanium Dioxide and TiO2–SiO2 Composite Material. *Journal of Nanomaterials* 2012

22. Ananda Kumar S, Sankara Narayanan TSN. 2002. Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings. *Progress in Organic Coatings* 45:323-30

23. Montazeri A, Pourshamsian K, Riazian M. 2012. Viscoelastic properties and determination of free volume fraction of multi-walled carbon nanotube/epoxy composite using dynamic mechanical thermal analysis. *Materials and Design* 36:408-14

24. Pongsa U, Samthong C, Somwangthanaroj A. 2013. Direct functionalization with 3,5-substituted benzoic acids of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer Engineering & Science* 53:2194-204

25. Nikolic G, Zlatkovic S, Cakic M, Cakic S, Lacnjevac C, Rajic Z. 2010. Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. *Sensors* 10:684

26. Rubab Z, Afzal A, Siddiqi HM, Saeed S. 2014. Augmenting thermal and mechanical properties of epoxy thermosets: The role of thermally-treated versus surface-modified TiO2 nanoparticles. *Materials Express* 4:54-64

27. Ngono Y, Marechal Y, Mermilliod N. 1999. Epoxy−Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H2O Molecules. *The Journal of Physical Chemistry B* 103:4979-85

28. Ngono Y, Maréchal Y. 2001. Epoxy-amine reticulates observed by infrared spectrometry. III. Modifications of the structure and hydration abilities after irradiation in a humid atmosphere. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39:1129-36

29. Laout J-c. 2005. Formulation des peintures - Physico-chimie et matières pulvérulentes. *Techniques de l'Ingénieur*:17

30. Perera DY. 2004. Effect of pigmentation on organic coating characteristics. *Progress in Organic Coatings* 50:247-62

31. Chatterjee A, Islam MS. 2008. Fabrication and characterization of TiO2-epoxy nanocomposite. *Materials Science and Engineering: A* 487:574-85

32. Brun E. 2009. *Vieillissement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique*. Université Joseph-Fourier - Grenoble I. 284 pp.

33. Sun Y, Zhang Z, Wong CP. 2005. Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites. *Polymer* 46:2297-305

34. Tognana S, Salgueiro W, Somoza A. 2010. On the matrix-particle interphase in epoxy-based composites. *Journal of Alloys and Compounds* 495:588-91

35. Veena MG, Renukappa NM, Raj JM, Ranganathaiah C, Shivakumar KN. 2011. Characterization of nanosilica-filled epoxy composites for electrical and insulation applications. *Journal of Applied Polymer Science* 121:2752-60

36. Theocaris PS. 1985. The unfolding model for the representation of the mesophase layer in composites. *Journal of Applied Polymer Science* 30:621-45

37. Lombardo N. 2005. Effect of an inhomogeneous interphase on the thermal expansion coefficient of a particulate composite. *Composites Science and Technology* 65:2118-28

38. Sideridis E, Papanicolaou GC. A theoretical model for the prediction of thermal expansion behaviour of particulate composites. *Rheologica Acta* 27:608-16

39. Bertho J. 2011. *Vieillissement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé / adhésif époxy : évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état physico-chimique de l'adhésif*. Arts et Métiers ParisTech

40. Hameed A, Islam M, Ahmad I, Mahmood N, Saeed S, Javed H. 2015. Thermal and mechanical properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites reinforced with pristine and functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Polymer Composites* 36:1891-8

41. Kurzeja L, Szeluga U, Galy J, Sautereau H, Issartel N. 2003. Effect of coal on the rheological and mechanical properties of epoxy matrix. *Macromolecular Symposia* 194:169-74

42. Fatome-Jacquelot E. 2007. *Formulations de nanocomposites hautes performances pour revêtements coil-coating : optimisation des interactions nanocharges-matrice*. INSA Lyon. 269 pp.

43. Becker O, Varley RJ, Simon GP. 2004. Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites. *European Polymer Journal* 40:187-95

44. Bugnicourt E, Galy J, Gérard J-F, Barthel H. 2007. Effect of sub-micron silica fillers on the mechanical performances of epoxy-based composites. *Polymer* 48:1596-605

45. Barrere C, Dal Maso F. 1997. Epoxy Resins Crosslinked with Polyamines: Structure and Properties. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 52:317-35

46. Cukierman S, Halary J-L, Monnerie L. 1991. Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems. *Journal of Non-Crystalline Solids* 131-133:898-905

47. Caussé N. 2012. *Analyse des relaxations enthalpiques, mécaniques et diélectriques pour l'étude du vieillissement d'assemblages collés structuraux*. Toulouse

48. Marzocca AJ, Somoza A, Goyanes SN, Salgueiro W, König P. 2002. Characterization of free volume in particulate-filled epoxy resin by means of dynamic mechanical analysis and positron annihilation lifetime spectroscopy. *Polymer International* 51:1277-84

49. Ferry JD. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley. 641 pp.

50. Mallarino S, Chailan JF, Vernet JL. 2006. Sizing effects on main relaxation process of cyanate ester glass fiber composites using dynamic mechanical and microthermal analyses. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 44:205-14

51. Gerard JF, Galy J, Pascault JP, Cukierman S, Halary JL. 1991. Viscoelastic response of model epoxy networks in the glass transition region. *Polymer Engineering & Science* 31:615-21

52. Dupend-Brusselle N. 2000. *Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi-cristallin, le polypropylène, avant la striction: caractérisation expérimentale et modélisation phénoménologique*. Thèse. Université de Technologie de Compiegne. 205 pp.

53. Wacharawichanant S, Thongyai S, Siripattanasak T, Tipsri T. 2009. Effect of mixing conditions and particle sizes of titanium dioxide on mechanical and morphological properties of polypropylene/titanium dioxide composites. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* 18:607-16

54. Stroganov VF, Stroganov IV. 2011. Filled epoxy polymer couplings with "shape memory" effect. *Polymer Science - Series D* 4:183-7

55. Miyazaki K, Nakatani H. 2009. Additive effect of poly(ethylene oxide) on polypropylene/fibrous cellulose composite: Effects of additive amount of poly(ethylene oxide) on Young's modulus and morphology. *Journal of Applied Polymer Science* 114:1656-63

56. Thomas SP, Thomas S, Bandyopadhyay S. 2009. Mechanical, atomic force microscopy and focussed ion beam studies of isotactic polystyrene/titanium dioxide composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40:36-44

57. Guth E. 1945. Theory of Filler Reinforcement. *Journal of Applied Physics* 16:20-5

58. Kajohnchaiyagual J, Jubsilp C, Dueramae I, Rimdusit S. 2014. Thermal and mechanical properties enhancement obtained in highly filled alumina-polybenzoxazine composites. *Polymer Composites* 35:2269-79

59. Holliday L, Robinson J. Review: The thermal expansion of composites based on polymers. *Journal of Materials Science* 8:301-11

60. Haghighat M, Zadhoush A, Khorasani SN. 2005. Physicomechanical properties of α-cellulose–filled styrene–butadiene rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science* 96:2203-11

61. Feaugas X. 1999. Contribution à la compréhension des mécanismes de déformation plastique et d'endommagement des matériaux : un point de vue expérimental. *Habilitation à diriger des recherches*

62. Feaugas X. 2003. Tensile and cyclic hardening: back and effective stresses concepts and their applications. *Recent Research Developments in Materials Science* 4:35-64

63. Eom Y, Boogh L, Michaud V, Månson J-A. 2002. Internal stress control in epoxy resins and their composites by material and process tailoring. *Polymer Composites* 23:1044-56

Chapitre 3 :

Vieillissement des films libres de composites époxy-dioxyde de titane par gravimétrie

Table des matières

I. Détermination du mode de sorption.....105

II. Protocole de vieillissement.....107

III. Caractérisation de la diffusion : cycle sorption-désorption.....108

1) Courbes de sorption et de désorption 109

2) Coefficients de diffusion 113

3) Solubilité apparente et eau résiduelle 116

IV. Influence du taux de pigment sur l'évolution des propriétés physico-chimiques au cours du cycle de vieillissement.....118

1) Gonflement 119

2) Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) 123

3) Température de transition vitreuse 125

4) Relaxations structurales 130

5) Propriétés mécaniques 131

a. Domaines mécaniques 131

b. Contraintes internes 132

c. Module d'Young 135

V. Processus de diffusion : analyse des paramètres thermodynamiques.....136

1) Analyse thermodynamique des coefficients de diffusion 137

2) Analyse thermodynamique de la solubilité 143

VI. Synthèse.....145

Références bibliographiques.....148

Ce Chapitre propose d'apporter des réponses à la problématique n° 2 de la stratégie d'étude exposée au Chapitre 1, c'est-à-dire d'expliquer l'impact du taux de pigment sur la durabilité des composites. En effet, les changements de propriétés mis en avant au Chapitre 2 modifient le comportement des composites vis-à-vis d'un environnement agressif.

Une première partie de ce Chapitre explique la détermination du mode de sorption suivi par nos systèmes. Dans un second temps, le protocole utilisé pour réaliser le cycle de vieillissement des films libres de composites est décrit. Ensuite les résultats de prise en eau en sorption et en désorption sont présentés. Afin de mettre en avant l'influence du dioxyde de titane sur la durabilité des revêtements polymères, l'évolution des propriétés des composites au cours du cycle de vieillissement est comparée à l'évolution de la résine époxy déterminée par Bouvet lors de ses travaux [1]. Une dernière partie exploite tous ces résultats pour expliquer les phénomènes se produisant au cours du cycle de vieillissement à partir des paramètres thermodynamiques.

I. Détermination du mode de sorption

Afin de déterminer le mode de sorption suivi par les composites, des isothermes de sorption sont réalisés au laboratoire sur un appareil de mesure manométrique d'adsorption de vapeur de la marque Belsorp Aqua-3. Cette technique de mesure est présentée dans l'Annexe 1. Les isothermes permettent d'établir la loi de diffusion suivie par nos composites comme indiqué dans le paragraphe IV.1)a. du Chapitre 1. Les mesures sont effectuées à 30 °C et à 50 °C, limite haute de l'appareil. La Figure 01 présente l'isotherme obtenue à 30 °C pour le composite chargé à 10 %. Les isothermes des autres taux en dioxyde de titane et des autres températures sont indiquées dans l'Annexe 5.

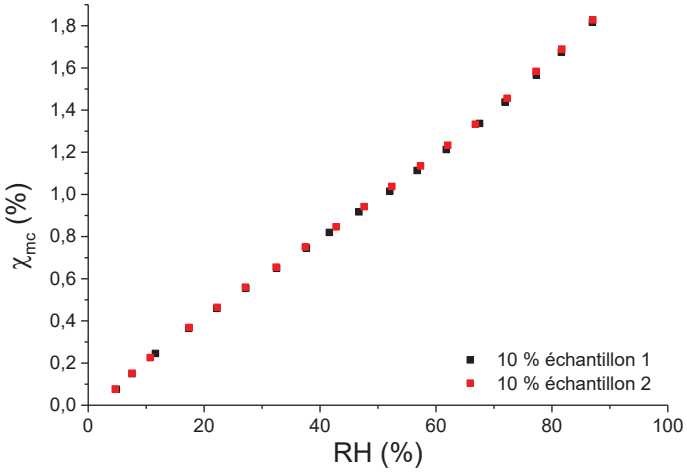


Figure 01 : Isothermes de sorption de deux composites chargés à 10 % à 30 °C.

Comme l'indiquent la Figure 01 et l'Annexe 5, l'allure des courbes est semblable et reproductible pour tous les systèmes étudiés. Afin de mettre en évidence le mode de sorption correspondant à ces courbes, la teneur massique en eau à l'équilibre est convertie en concentration d'eau dans le polymère et l'humidité relative en pression en eau à l'équilibre par le biais des relations (01) à (03).

Tout d'abord, le taux massique d'eau w_∞ à l'équilibre est défini comme suit :

$$w_\infty = \frac{\chi_{mc}^\infty}{100} = \frac{m_\infty - m_0}{m_0} . \frac{1}{100} \quad (01)$$

avec w_∞ : taux massique d'eau à l'équilibre
χ_{mc}^∞ : teneur massique à l'équilibre
m_∞ : masse de l'échantillon à l'équilibre
m_0 : masse initiale de l'échantillon

Du fait que la quantité d'eau pénétrant dans nos systèmes est faible devant la masse d'échantillon sec, 2,4 % maximum dans le cas de la résine DGEBA-DAMP pure, il est considéré que la masse totale du système n'est pas modifiée par la prise en eau. La concentration d'eau à l'équilibre est alors donnée par l'équation (02) [2]:

$$C_\infty = \frac{\rho_w}{0{,}018} . \left(\frac{w_\infty}{1 + w_\infty} \right) \quad (02)$$

avec C_∞ : concentration en eau à l'équilibre en mol.m^{-3}
ρ_w : masse volumique du système à l'état humide en kg.m^{-3}

Tcharkhtchi montre dans ses travaux [3] que la variation de la masse volumique d'un polymère époxy varie peu lors du vieillissement (1162 à 1168 kg.m^{-3} pour un système stœchiométrique DGEBD/ETHA). De plus, le dioxyde de titane est un pigment minéral considéré comme imperméable à l'eau. C'est pourquoi nous faisons l'hypothèse que la masse volumique de nos systèmes est constante au cours de l'immersion et les valeurs utilisées sont celles du paragraphe II.3) du Chapitre 2.

La pression à l'équilibre p_e est définie par la relation (03) :

$$p_e = \frac{RH}{100} . p_{sat} \quad (03)$$

avec RH : humidité relative
p_{sat} : pression de vapeur saturante : p_{sat}= 4245 Pa à 30 °C et p_{sat}= 12344 Pa à 50 °C [4]

La Figure 02 présente l'évolution de la concentration en eau à l'équilibre à 30 °C pour le composite chargé à 10 %, les autres résultats étant en Annexe 5.

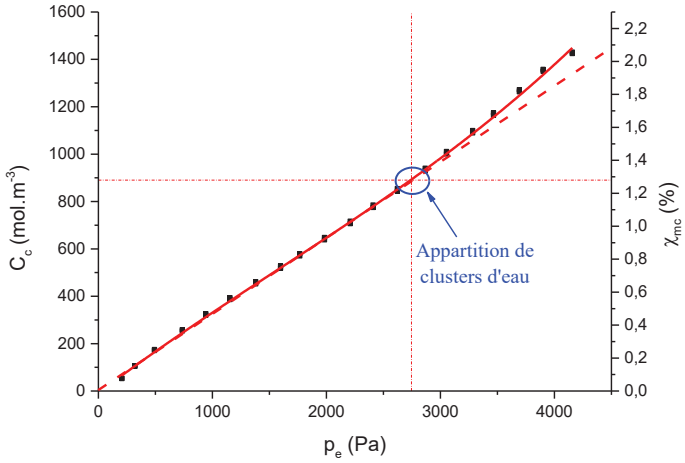


Figure 02 : Evolution de la concentration et de la teneur en eau à l'équilibre pour un composite chargé à 10 % à 30 °C.

D'après la Figure 02 et l'Annexe 5, les courbes ont toutes une allure identique. Les composites DGEBA-DAMP-TiO_2 suivent donc le même mode de sorption que la résine pure, c'est-à-dire un comportement en deux régimes. Le premier est composé d'une évolution linéaire de la concentration en eau avec la pression d'eau à l'équilibre et le second correspond à une déviation positive du premier régime. Ce comportement met en évidence une loi de Henry avec la présence de clusters d'eau pour des fortes activités de l'eau [5-9]. Il est alors considéré que nos systèmes suivent une sorption pseudo-fickienne [1,10].

II. Protocole de vieillissement

Cette partie du travail consiste à étudier par gravimétrie le comportement de nos composites lorsque ceux-ci sont soumis à un environnement agressif. Pour cela, des films libres d'une épaisseur de 150 ± 10 µm sont immergés dans de l'eau ultra-pure Milli-Q® à différentes températures : 30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C. Suite aux travaux précédents [11], cette partie n'est pas menée en solution saline du fait du caractère plus agressif de l'eau ultra-pure vis-à-vis du matériau [12,13]. En effet, les ions ne pénètrent pas dans la résine et diminuent le potentiel chimique de l'eau, réduisant ainsi la cinétique de diffusion et la teneur à l'équilibre lorsque le vieillissement est réalisé en milieu salin. Avant d'être immergés, les échantillons sont placés sous vide dans un dessiccateur à température d'étude pendant 24 heures afin de s'assurer que les films libres sont totalement secs avant le début du vieillissement. Une fois plongés dans l'eau, les échantillons sont pesés régulièrement jusqu'à ce que la saturation en eau soit atteinte. Une étape de désorption est ensuite réalisée. Pour cela, les films de composites sont placés dans un

dessiccateur sous vide à la température de prise en eau jusqu'à l'obtention de l'équilibre sur la teneur en eau finale.

Au cours de chaque étape, prise en eau et désorption, l'évolution des systèmes est suivie par gravimétrie. Pour chaque température étudiée et chaque pourcentage en dioxyde de titane, trois échantillons sont soumis au vieillissement pour vérifier la reproductibilité des mesures. Les échantillons sont placés dans des étuves pour le contrôle de la température et pesés à l'aide d'une balance PRECISIA de précision 10^{-5} grammes.

La teneur en eau au temps t dans les films est déterminée suivant deux raisonnements. Dans un premier temps, la prise en eau χ_{m_c}(t) présentée par l'équation (04) prend en compte la masse totale des composites. Dans un second temps, le calcul de la proportion d'eau dans les échantillons s'inspire des travaux de Brun [14] et de Sun et al. [15]. Ces travaux supposent que les charges minérales comme le dioxyde de titane n'absorbent pas d'eau. Afin de pouvoir comparer la diffusion dans des systèmes chargés et des systèmes non chargés, le calcul de prise en eau χ_{m_p}(t) doit alors ne considérer que la partie résine des échantillons et est donné par l'équation (05). De plus, en absence de délamination, Chateauminois et al. [16] utilisent une loi des mélanges pour estimer la prise en eau des composites à partir de la prise en eau de la résine seule et de la prise en eau des charges. La partie prise en eau des charges étant négligée dans le cas du dioxyde de titane, cette loi des mélanges permet de retrouver l'équation (05).

$$\chi_{m_c}(t)(\%) = 100 . \frac{masse\ d'eau\ au\ temps\ t}{masse\ initiale\ de\ composite} = 100 . \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (04)$$

$$\chi_{m_p}(t)(\%) = 100 . \frac{masse\ d'eau\ au\ temps\ t}{masse\ initiale\ de\ résine\ époxy} = 100 . \frac{m_t - m_0}{(1 - \mu_{TiO_2}) . m_0} \quad (05)$$

avec $\chi_{m_c}(t)(\%)$: teneur en eau par rapport au composite au temps t (%)
$\chi_{m_p}(t)(\%)$: teneur en eau par rapport à la résine époxy au temps t (%)
m_t : masse des échantillons composites au temps t
m_0 : masse initiale des échantillons composites
μ_{TiO_2} : taux massique de dioxyde de titane dans les échantillons composites

III. Caractérisation de la diffusion : cycle sorption-désorption

Cette partie de l'étude présente les résultats obtenus lors du cycle de vieillissement ainsi que la caractérisation de la diffusion. Tout d'abord, les courbes obtenues pour chaque étape du cycle sont exposées. Les résultats sont ensuite caractérisés par deux paramètres [5,17-20]: le coefficient de

diffusion relatif à la mobilité des molécules d'eau et la solubilité qui représente la quantité d'eau à saturation.

1) *Courbes de sorption et de désorption*

Les mesures de gravimétrie permettent de tracer l'évolution de la prise en eau en fonction du temps réduit τ qui correspond à la racine carrée du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon. La Figure 03 présente les résultats obtenus par Bouvet pour la résine DGEBA-DAMP pure et les courbes de sorption des composites sont indiquées en Figure 04. La prise en eau sur cette dernière est calculée à partir de la relation (04).

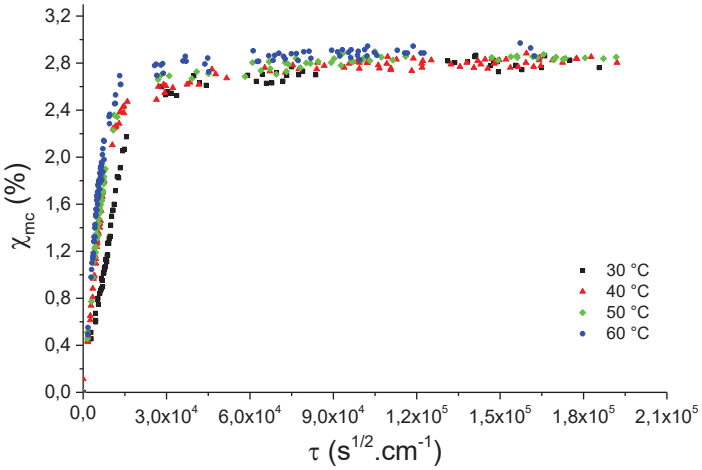


Figure 03 : Courbes de sorption de la résine DGEBA-DAMP pure [1,10].

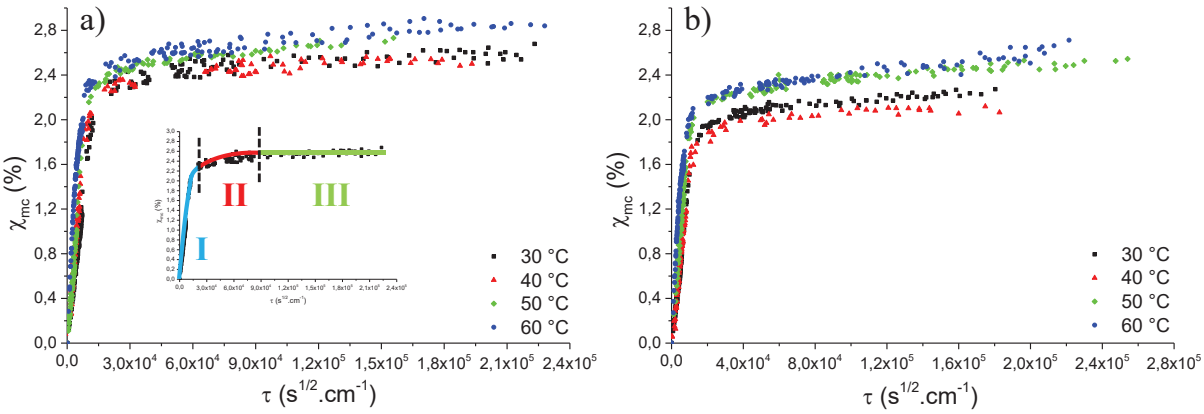


Figure 04 : Courbes de sorption des composites à 10 % (a) et à 20 % (b).

Quel que soit le taux de dioxyde de titane incorporé dans le composite, les courbes de sorption présentent un comportement identique à celui de la résine DGEBA-DAMP pure [1,10] composé de trois étapes :

- Une première étape I correspondant à une augmentation rapide de la prise en eau ;
- Une seconde étape II au cours de laquelle la quantité d'eau pénétrant dans les systèmes augmente plus lentement ;
- Une troisième étape III de stabilisation caractérisée par une proportion d'eau constante.

Afin de mettre en avant l'influence du dioxyde de titane, la Figure 05 montre la comparaison des courbes de sorption suivant le taux de pigment à 30 °C à partir de chaque méthode de calcul expliquée au paragraphe II. de ce Chapitre. Les données aux autres températures d'étude sont en Annexe 6. Pour chacune de ces Figures, les résultats liés à la résine DGEBA-DAMP pure sont notés 0 %.

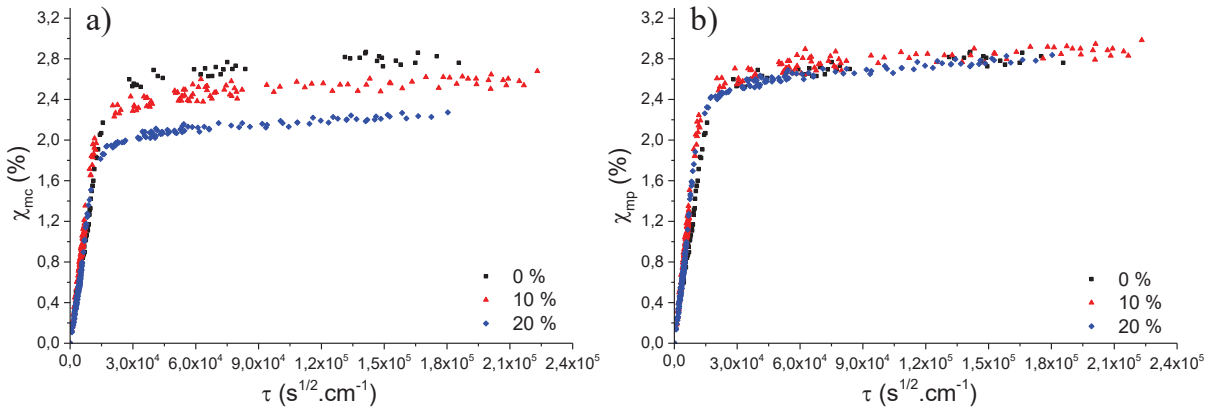


Figure 05 : Comparaison des prises en eau en fonction du taux de dioxyde de titane suivant les équations (04) (a) et (05) (b) à 30 °C.

Comme l'indiquent la Figure 05b) et la Figure 16 de l'Annexe 6, les courbes de sorption des composites DGEBA-DAMP-TiO_2 à 30 °C et à 40 °C sont similaires à celles de la résine DGEBA-DAMP pure lorsque la comparaison tient compte uniquement de la matrice polymère. Ce résultat confirme que le dioxyde de titane utilisé dans cette étude est imperméable à l'eau et que la diffusion ne se déroule que dans le réseau polymère. De plus, Sun et al. [15] observent le même résultat pour des composites époxy chargés de particules de silice de taille micrométrique. Ils attribuent l'absence d'influence des charges sur le comportement global de leur composite à la faible surface développée par l'interface du fait du faible taux volumique de charges.

La Figure 16 de l'Annexe 6 met en avant une augmentation de la quantité d'eau pour des τ importants à 50 °C et 60 °C dans les composites par rapport à la résine pure lorsque le calcul ne tient compte que de cette dernière. Néanmoins, les isothermes de sorption réalisés à 50 °C pour les deux taux de dioxyde de titane étudiés montrent que le mode de sorption à cette température est identique à celui

suivi par ces systèmes à 30 °C. C'est pourquoi les courbes de sorption sont traitées de façon identique pour toutes les températures étudiées.

Enfin, la Figure 05a) et la Figure 16 de l'Annexe 6 indiquent une diminution de la proportion en eau à saturation avec l'augmentation de la quantité de dioxyde de titane. Le Tableau 01 récapitule les valeurs obtenues pour les différents systèmes étudiés.

Tableau 01 : Proportions d'eau à l'équilibre.

Température	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
χ_{m_c} (%) **Résine DGEBA-DAMP pure [1]**	2,80 ± 0,04	2,81 ± 0,03	2,85 ± 0,01	2,91 ± 0,04
χ_{m_c} (%) **Composite chargé à 10 %**	2,58 ± 0,08	2,52 ± 0,05	2,70 ± 0,04	2,80 ± 0,06
χ_{m_c} (%) **Composite chargé à 20 %**	2,24 ± 0,01	2,10 ± 0,03	2,47 ± 0,05	2,49 ± 0,06

D'après le Tableau 01, la proportion massique d'eau à saturation diminue avec l'augmentation de la quantité de dioxyde de titane pour toutes les températures de vieillissement. Ces résultats sont conformes à la littérature [21,22] et s'expliquent par le caractère imperméable à l'eau du dioxyde de titane et par la diminution de la proportion de matrice polymère dans les composites.

La proportion d'eau à saturation dans la résine pure est indépendante des températures d'étude. Pour les composites, une augmentation de cette proportion est à noter entre 40 °C et 50 °C. Ce résultat peut être attribué à la présence d'une rupture localisée de l'interface entre la matrice et les particules de dioxyde de titane due à l'augmentation de la température qui explique également l'augmentation de la quantité d'eau sur la Figure 16 de l'Annexe 6. Néanmoins, les analyses MEB sur les échantillons désorbés n'ont pas permis de vérifier cette hypothèse. Toutefois, la rupture localisée d'interfaces dans des adhésifs époxy chargés à cause de la présence d'eau a été mise en évidence dans la littérature [23,24], en particulier en présence d'alumine et de silice comme dans le traitement de surface de notre dioxyde de titane.

Après la prise en eau, les échantillons sont soumis à une étape de désorption. L'évolution de la teneur en eau en fonction du temps réduit est également établie par gravimétrie pour cette partie du cycle de vieillissement. Les Figures 06 et 07 présentent les courbes obtenues en fonction de la température pour chaque système étudié. L'influence du taux de dioxyde de titane sur les courbes pour chaque température de vieillissement est en Annexe 7.

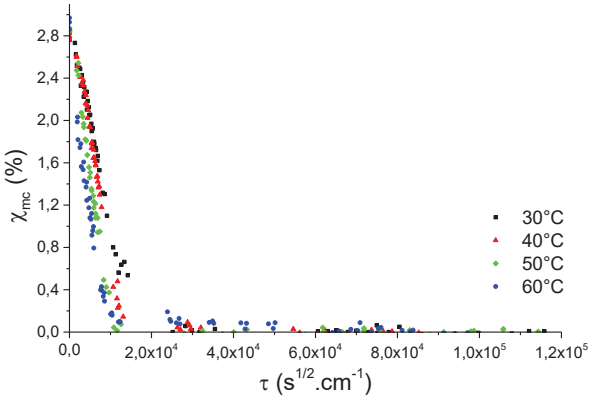


Figure 06 : Courbes de désorption de la résine DGEBA-DAMP pure [1].

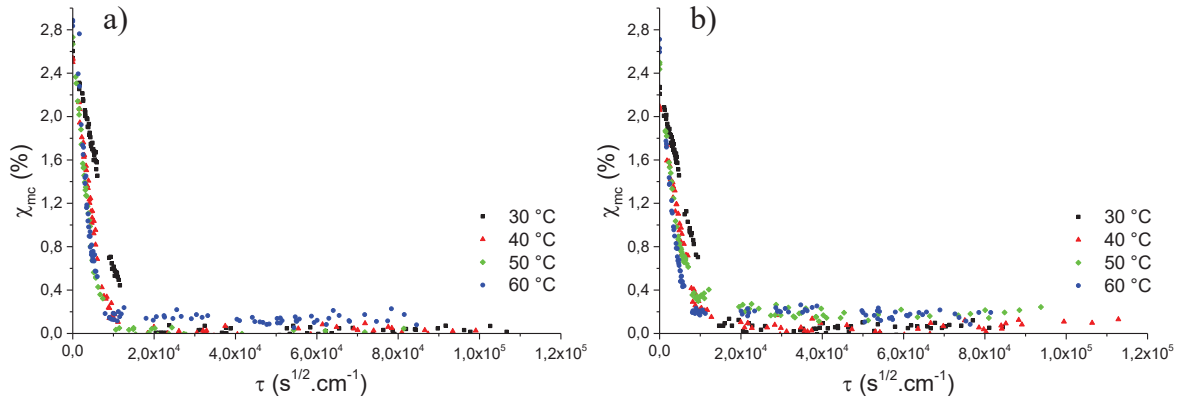


Figure 07 : Courbes de désorption des composites à 10 % (a) et à 20 % (b).

Comme l'indiquent les Figures 06 et 07, la désorption d'eau est fickienne pour tous les systèmes étudiés aux quatre températures de vieillissement considérées, c'est-à-dire que la proportion d'eau diminue rapidement avant de se stabiliser. De plus, ces Figures montrent que la baisse de la proportion d'eau est plus rapide lorsque la température augmente. Une évolution du cycle de vieillissement avec une sorption pseudo-fickienne et une désorption fickienne est également observée dans la littérature pour des adhésifs époxy chargés [23,24] mais n'est pas discutée.

A l'issue de l'étape de désorption, nous nous intéressons à la quantité d'eau à l'équilibre aussi appelée eau résiduelle. Les résultats obtenus en fin de vieillissement sont présentés dans le Tableau 02.

Tableau 02 : Proportions d'eau en fin de désorption.

Température	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
χ_{m_c} (%) de la résine DGEBA-DAMP pure [1]	0,01 ± 0,03	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02	0,01 ± 0,04
χ_{m_c} (%) du composite chargé à 10 %	0,00 ± 0,05	0,00 ± 0,05	0,00 ± 0,04	0,14 ± 0,06
χ_{m_c} (%) du composite chargé à 20 %	0,05 ± 0,06	0,05 ± 0,07	0,20 ± 0,06	0,19 ± 0,05

Dans le cas de la résine DGEBA-DAMP pure, la quantité d'eau est nulle en fin de désorption pour toutes les températures considérées ce qui signifie que l'eau n'est ni fortement liée, ni piégée de façon irréversible. Le Tableau 02 indique que le même résultat est obtenu pour les composites vieillis à 30 °C et à 40 °C. Dans le cas du cycle de vieillissement réalisé à 50 °C, le système chargé à 10 % a lui aussi une quantité d'eau finale nulle contrairement à celui chargé à 20 %. Enfin, les composites possèdent une quantité d'eau résiduelle non nulle en fin de désorption à 60 °C.

Dans le cas d'adhésifs époxy chargés, la présence d'eau résiduelle a déjà été observée après un cycle de sorption-désorption [23,24]. Afin de mieux comprendre ces résultats, la littérature [12,14,25-28] explique que l'eau diffuse dans les polymères sous trois formes différentes comme l'indique la Figure 08.

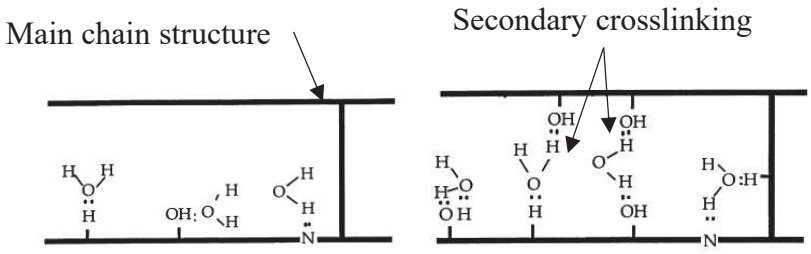


Figure 08 : Différents types d'eau liée pénétrant dans les réseaux macromoléculaires [26].

Un premier type d'eau pénètre sous forme de molécules libres se situant dans les volumes libres de la matrice polymère. Les molécules d'eau peuvent également progresser dans les réseaux macromoléculaires par bonds de site polaire en site polaire. Pour cela, elles créent des liaisons hydrogène avec les groupes hydrophiles. Du fait de sa structure, une molécule d'eau peut se lier une fois (elle est alors appelée eau liée de type I) ou deux fois (eau liée de type II). Lors d'une étape de désorption sous vide, l'énergie fournie ne permet d'évacuer que l'eau libre et l'eau liée de type I [26]. L'eau résiduelle mesurée dans les composites à 50 °C et 60 °C ne peut alors correspondre qu'à des molécules d'eau liées de type II. De plus, Zhou et al. [26] expliquent que ce type d'eau ne peut être obtenu qu'après des temps de vieillissement longs ou des températures élevées du fait de son énergie d'activation et des forces de liaison avec le réseau polymère. C'est pourquoi seuls les cycles à 50 °C et 60 °C conduisent à l'obtention d'eau résiduelle qui est stockée dans les sites de rupture localisés à l'interface entre la matrice DGEBA-DAMP et les particules de dioxyde de titane.

2) Coefficients de diffusion

Les isothermes de sorption du paragraphe I. de ce Chapitre et les courbes de sorption du paragraphe précédent mettent en évidence le fait que le dioxyde de titane ne modifie pas le comportement global

des systèmes étudiés. Le coefficient de diffusion des composites est alors déterminé suivant le raisonnement de Bouvet [1,10] : la prise en eau est pseudo-fickienne avec un coefficient de diffusion dépendant du temps dans la solution de la seconde loi de Fick. La teneur en eau au temps t s'exprime alors suivant l'équation (06).

$$\chi_{m_c}\big(D(t)\big) = \chi_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\,.\,exp\left[\frac{-(2n+1)^2.\pi^2.D(t)}{e^2}t\right]\right) \qquad (06)$$

avec χ_{m_c} : teneur en eau au temps t
χ_∞ : teneur en eau à saturation
$D(t)$: coefficient de diffusion dépendant du temps
e : épaisseur de l'échantillon

Pour pouvoir comparer des échantillons d'épaisseurs différentes, le temps réduit $\tau = {\sqrt{t}}/{e}$ est plutôt utilisé. La relation (06) devient alors (07).

$$\chi_{m_c}\big(D(\tau)\big) = \chi_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\,.\,exp[-(2n+1)^2.\pi^2.D(\tau).\tau^2]\right) \qquad (07)$$

L'algorithme permettant d'obtenir le coefficient de diffusion à partir de la relation (07) est expliqué dans les travaux de Bouvet [1,10] et est présenté en Annexe 8. La Figure 09 présente les résultats obtenus pour chaque taux de dioxyde de titane.

La Figure 09 montre une évolution du coefficient de diffusion identique à celle de la résine DGEBA-DAMP pure [1,10] constitué de trois étapes :

- Régime I : stationnaire en début de diffusion avec une valeur maximale du coefficient de diffusion ;
- Régime II : étape transitoire avec une forte décroissance du coefficient de diffusion ;
- Régime III : stationnaire en fin de diffusion avec une valeur minimale du coefficient de diffusion.

Pour la suite de l'étude, nous nous concentrons sur les régimes stationnaires I et III qui caractérisent respectivement le début de la diffusion avec un coefficient D_1 et la fin de la diffusion avec un coefficient D_2. La Figure 10 présente les résultats obtenus.

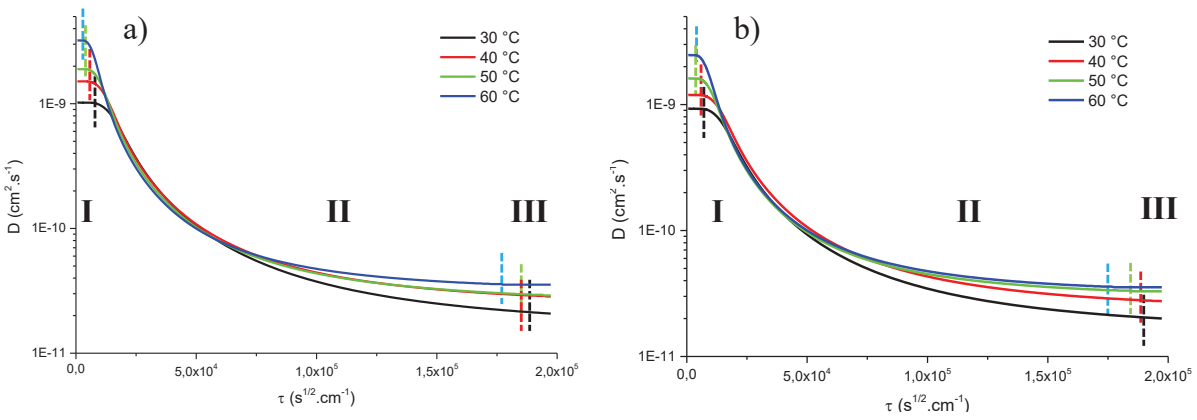


Figure 09 : Evolution du coefficient de diffusion pour les composites chargés à 10 % (a) et à 20 % (b).

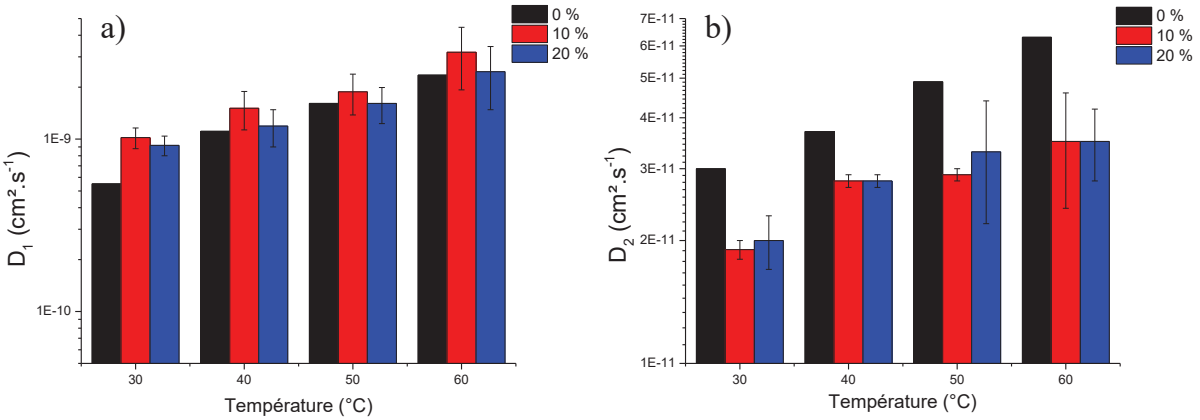


Figure 10 : Coefficients de diffusion D_1 (a) et D_2 (b) de la résine DGEBA-DAMP pure [1] et des composites DGEBA-DAMP-TiO_2.

Pour chaque système étudié, les deux coefficients de diffusion augmentent avec la température, ce qui met en avant le caractère thermoactivé de la diffusion. Les valeurs de coefficients de diffusion présentées dans la Figure 10a) sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature pour des composites à base de matrice époxy [29-31]. A 30 °C, les valeurs de D_1 doublent en présence de dioxyde de titane. Pour les autres températures de vieillissement, D_1 est équivalent pour tous les systèmes étudiés. La Figure 10b) met en avant une augmentation de D_2 avec la température plus modérée dans les composites par rapport à la résine pure. De plus, l'introduction de dioxyde de titane diminue le coefficient D_2, les deux composites ayant des valeurs similaires.

La méthode employée pour déterminer le coefficient de diffusion de l'étape de désorption est identique à celle utilisée lors de la prise en eau. La Figure 11 présente l'évolution de ce coefficient de diffusion au cours du temps.

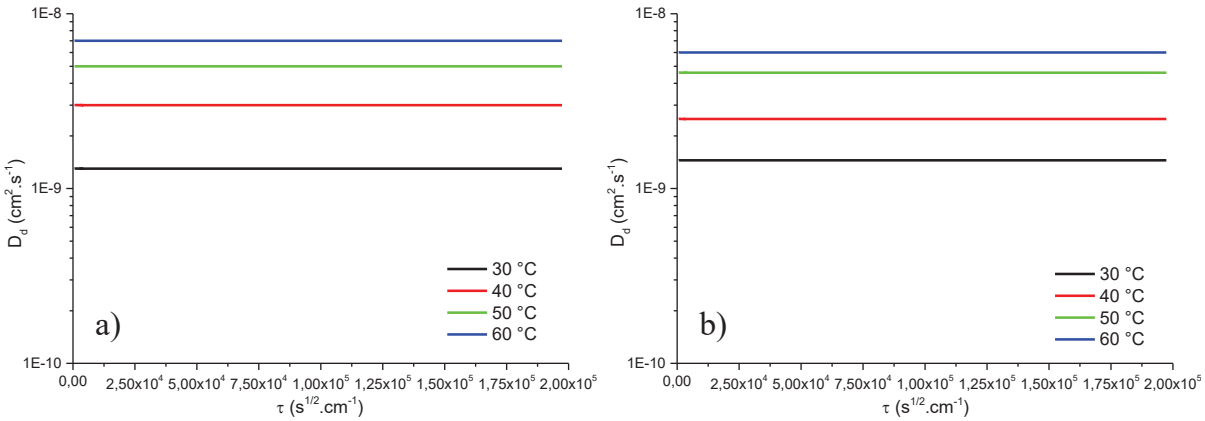


Figure 11 : Evolution du coefficient de diffusion en désorption D_d pour les composites chargés à 10 % (a) et à 20 % (b).

D'après la Figure 11, les coefficients de diffusion D_d sont constants au cours du temps pour les composites ce qui confirme le caractère fickien de la désorption déjà observé par Bouvet sur la résine DGEBA-DAMP pure [1]. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans la Figure 12.

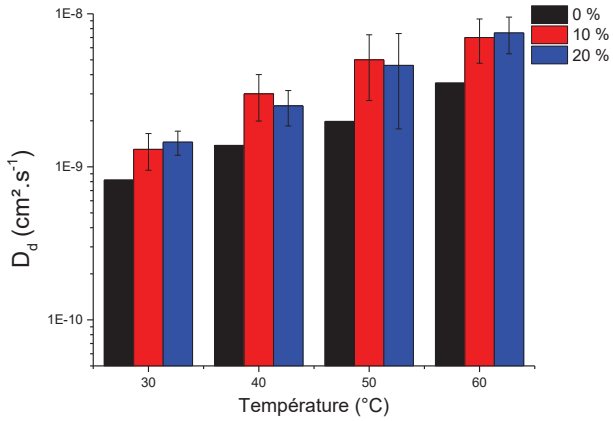


Figure 12 : Coefficients de diffusion D_d de la résine DGEBA-DAMP pure [1] et des composites DGEBA-DAMP-TiO_2.

Comme l'indique la Figure 12, les deux composites ont des valeurs similaires de coefficient D_d et ce dernier augmente en présence de dioxyde de titane. De plus, plus la température de vieillissement est élevée, plus D_d est important ce qui met en avant le caractère thermoactivé de la désorption.

3) Solubilité apparente et eau résiduelle

D'après les isothermes du paragraphe I. de ce Chapitre et de l'Annexe 5, les systèmes étudiés suivent une loi de Henry avec une déviation positive. La solubilité apparente des systèmes s'exprime alors suivant la relation (08) [5,9,17,19,32,33].

$$C_\infty = S.p \quad (08)$$

avec C_∞ : concentration en eau à l'équilibre en mol.m^{-3}
S : solubilité apparente de l'eau dans le matériau
p : pression de vapeur saturante

La concentration en eau à l'équilibre peut être transformée suivant l'expression (02). De plus, la pression de vapeur saturante dépend de la température et peut s'exprimer suivant l'équation (09) [2,9]. Elle est ainsi multipliée par 4,5 entre 30 °C et 60 °C. La solubilité apparente est enfin calculée grâce à la relation (10).

$$p = p_0.exp\left(\frac{-H_w}{RT}\right) \quad (09)$$

$$S = \frac{C_\infty}{p} = \frac{\rho_w}{0{,}018.p_0}.\left(\frac{w_\infty}{1+w_\infty}\right).exp\left(\frac{H_w}{RT}\right) \quad (10)$$

avec $p_0 = \exp(25{,}33)$ Pa
H_w : chaleur de vaporisation de l'eau : 42,8 kJ.mol^{-1}

Le Tableau 03 rassemble les valeurs de solubilité apparente obtenues à partir des masses à saturation exposées au paragraphe III.1) de ce Chapitre.

Tableau 03 : Solubilité apparente de la résine DGEBA-DAMP pure et des composites DGEBA-DAMP-TiO_2.

Température	**Solubilité (mol.m^{-3}.Pa^{-1})**		
	Résine DGEBA-DAMP pure [1]	Composite chargé à 10 % en TiO_2	Composite chargé à 20 % en TiO_2
30 °C	0,434	0,428 ± 0,121	0,406 ± 0,182
40 °C	0,253	0,243 ± 0,042	0,221 ± 0,031
50 °C	0,154	0,156 ± 0,020	0,156 ± 0,031
60 °C	0,097	0,100 ± 0,020	0,097 ± 0,023

D'après le Tableau 03, la solubilité apparente diminue avec l'augmentation de la température pour tous les systèmes étudiés. De plus, à température constante, les valeurs de solubilité apparente entre les composites et la résine DGEBA-DAMP pure sont similaires ce qui s'explique par les faibles fractions volumiques de pigment incorporées. Lors de ses travaux, Perera [18] suggère que la solubilité apparente suit une loi des mélanges linéaire (11) dans le cas de systèmes composés de matrice polymère et de pigment imperméable à l'eau parfaitement dispersé pour lesquels il est possible de ne considérer que ces deux phases et de négliger l'interphase.

$$S_{composite} = \left(1 - \Phi_{TiO_2}\right).S_{DGEBA-DAMP} \quad (11)$$

avec $S_{composite}$: solubilité apparente de l'eau dans le composite

Φ_{TiO_2} : fraction volumique de TiO_2 : 3,2 % pour les composites chargés à 10 % massique et 6,9 % pour les composites chargés à 20 % massique

$S_{DGEBA-DAMP}$: solubilité apparente de l'eau dans la résine DGEBA-DAMP pure

La Figure 13 présente une comparaison entre les solubilités apparentes expérimentales et les solubilités apparentes calculées par la loi des mélanges linéaire aux quatre températures de vieillissement étudiées. Les symboles pleins correspondent aux valeurs expérimentales et les symboles vides aux valeurs calculées.

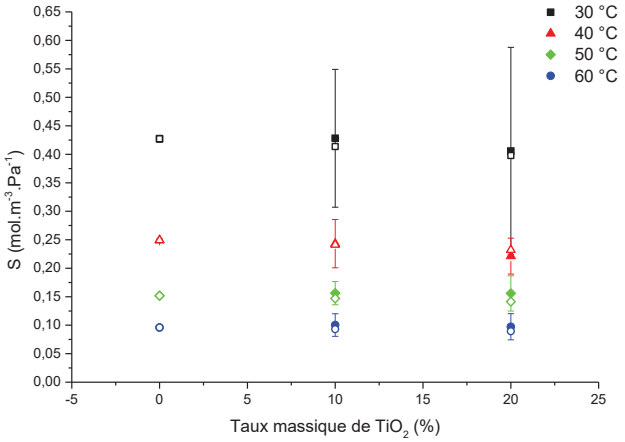


Figure 13 : Comparaison entre les solubilités apparentes expérimentales et les solubilités apparentes calculées par la loi des mélanges linéaire.

Comme l'indique la Figure 13, les composites étudiés suivent la loi des mélanges linéaire comme présenté dans les travaux de Perera [18]. Ce résultat confirme plusieurs considérations : l'interphase entre le dioxyde de titane et la résine DGEBA-DAMP pure peut être négligée, les particules de pigment sont bien dispersées et le dioxyde de titane est imperméable à l'eau.

IV. Influence du taux de pigment sur l'évolution des propriétés physico-chimiques au cours du cycle de vieillissement

Afin de mieux comprendre l'influence du dioxyde de titane sur le comportement des composites au cours du vieillissement, leurs propriétés sont évaluées en fin de prise en eau à l'état humide ainsi qu'en fin de désorption. Ce paragraphe présente les résultats obtenus : gonflement, spectroscopie Infra-Rouge

à Transformée de Fourier (IRTF), température de transition vitreuse, relaxations structurales et propriétés mécaniques.

1) Gonflement

Afin de suivre le gonflement des films libres au cours de la prise en eau, un montage est adapté sur la DMA pour effectuer des mesures en immersion. Ce dernier est illustré par la Figure 14.

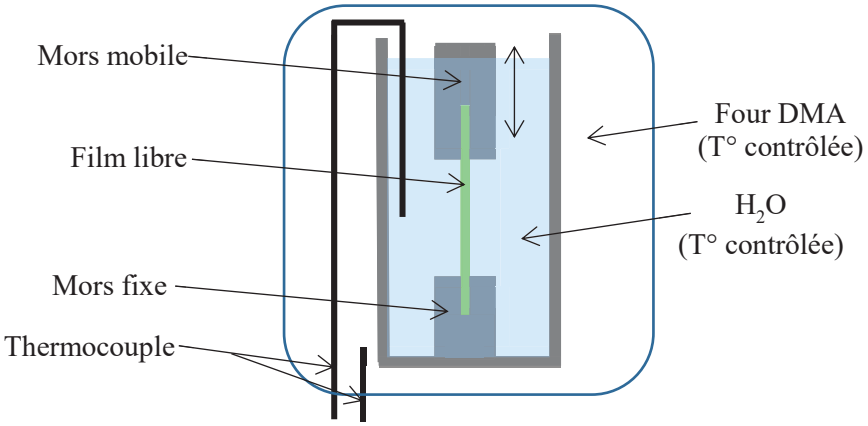


Figure 14 : Montage DMA en immersion [1].

Une cuve en acier inoxydable est installée dans la DMA. L'échantillon est placé entre deux mors, l'un fixe et l'autre mobile. Initialement, la cuve est vide et le film subit une étape de stabilisation à la température désirée au cours d'une isotherme (des mesures sont réalisées à chaque température de vieillissement étudiée). La contrainte lors de cette étape est fixée à 0 MPa pour ne pas contraindre le film libre testé. Le mors mobile se déplace alors pour maintenir cette contrainte de consigne. Une fois la stabilisation terminée, de l'eau préalablement conditionnée à la température de test est ajoutée dans la cuve de sorte à immerger complètement l'échantillon. Ce dernier absorbant de l'eau est alors soumis au phénomène de gonflement ce qui entraine une augmentation de ses dimensions dans les trois directions de l'espace. Cette augmentation se traduit par la présence de déformations indiquées par la Figure 15.

Afin de maintenir une contrainte nulle, le mors mobile se déplace alors pour s'adapter à la longueur de l'échantillon gonflé d'eau. Le suivi du déplacement de ce dernier dans le temps permet ainsi de déterminer l'allongement du film libre via la déformation ε_{33}. Dans le cas de nos matériaux, nous pouvons faire l'hypothèse d'un gonflement isotrope. En effet, dans le cas de la résine DGEBA-DAMP pure, le film libre ne subit aucune contrainte, est homogène et sans renfort ce qui correspond aux considérations de la littérature [17,34]. L'ajout de particules sphériques de pigment permet de conserver

cette hypothèse dans le cas des composites. Le changement de volume relatif correspondant au gonflement est alors défini suivant la relation (12).

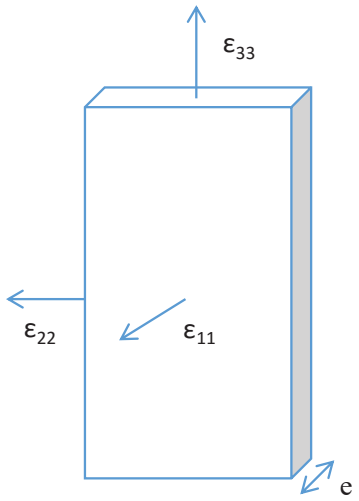


Figure 15 : Différentes déformations du film libre au cours du gonflement [1].

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = 3.\varepsilon_{33} \qquad (12)$$

avec $\frac{\Delta V}{V_0}$: variation de volume relative correspondant au gonflement

ε_{ii} : déformation suivant la direction i

Du fait de la durée des mesures, le gonflement n'est pas mesuré sur le composite chargé à 10 %. Nous supposons que les mesures sur des échantillons de résine DGEBA-DAMP pure et de composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 % fournissent les résultats extrêmes. La variation de volume étant proportionnelle à celle de l'allongement, la Figure 16 présente l'évolution de la déformation ε_{33} obtenue pour les deux systèmes testés à chaque température de vieillissement.

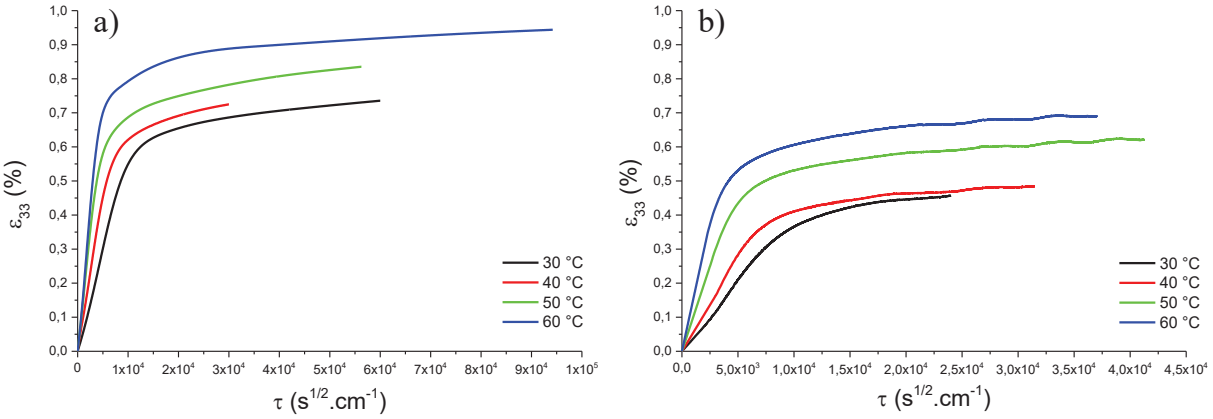


Figure 16 : Evolution de la déformation ε_{33} pour la résine DGEBA-DAMP pure (a) et pour le composite chargé à 20 % (b).

Comme l'indique la Figure 16, les évolutions dimensionnelles de la résine DGEBA-DAMP pure et du composite chargé à 20 % sont similaires. Elles se composent de trois étapes semblables à la prise en eau : augmentation rapide de la déformation suivie d'une augmentation plus lente avant stabilisation. Dans le cas du composite, la déformation à l'équilibre est plus faible que celle de la résine pure. Ce résultat s'explique par la présence de dioxyde de titane qui est imperméable à l'eau. Cette phase du composite ne subit alors aucune évolution dimensionnelle et la mesure correspond aux modifications subies par la matrice polymère seule. De plus, les analyses de domaines mécaniques et de contraintes internes au paragraphe II.6)c. du Chapitre 2 mettent en évidence la présence de contraintes internes plus importantes dans les composites. Ainsi, la présence de particules de dioxyde de titane limite le déplacement des chaines macromoléculaires à leur voisinage, diminuant d'autant plus la déformation enregistrée dans les échantillons chargés par rapport à ceux de résine pure.

De plus, la littérature insiste sur le fait que le gonflement est la somme de deux contributions qu'il ne faut pas confondre [14,35]. La première est due à la température, il s'agit d'une dilatation purement thermique du matériau. La seconde est causée par la présence des molécules d'eau. Afin de différencier chacune des contributions dans nos échantillons, des mesures de coefficients d'expansion thermique linéiques α sont réalisées suivant la norme ISO 11359-2 [36] et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 04.

Tableau 04 : Coefficients d'expansion thermique linéiques α de la résine DGEBA-DAMP pure et du composite chargé à 20 %.

Echantillon	Résine DGEBA-DAMP pure	Composite chargé à 20 % massique
α (K^{-1})	$5{,}8.10^{-5} \pm 0{,}7.10^{-5}$	$4{,}7.10^{-5} \pm 0{,}4.10^{-5}$

Les valeurs du Tableau 04 sont du même ordre de grandeur que celles indiquées dans la littérature [28,37-39]. Il est aussi possible d'estimer ce coefficient pour le composite à l'aide de la loi des mélanges (13).

$$\alpha_{composite} = \left(1 - \Phi_{TiO_2}\right).\alpha_{DGEBA-DAMP} + \Phi_{TiO_2}.\alpha_{TiO_2} \qquad (13)$$

avec $\alpha_{composite}$: coefficient d'expansion thermique linéique du composite
Φ_{TiO_2} : fraction volumique de dioxyde de titane
$\alpha_{DGEBA-DAMP}$: coefficient d'expansion thermique linéique de la résine DGEBA-DAMP pure
α_{TiO_2} : coefficient d'expansion thermique linéique du dioxyde de titane : $7{,}14.10^{-6}$ K^{-1} [40]

En considérant la valeur du Tableau 04 pour la résine DGEBA-DAMP pure, la loi des mélanges conduit à un coefficient d'expansion thermique linéique de $5{,}41.10^{-5}$ K^{-1} pour le composite, ce qui est supérieur au résultat expérimental du Tableau 04. Ces valeurs suggèrent que les contraintes internes de

type II créées par les particules de dioxyde de titane limitent le déplacement des chaines macromoléculaires sous l'effet de la température.

A partir des coefficients d'expansion thermique linéiques, il est possible de déterminer chaque contribution au gonflement final grâce aux relations (14) et (15). La Figure 17 indique les résultats obtenus.

$$\varepsilon_{th} = \alpha . \Delta T \quad (14)$$

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{th} + \varepsilon_{eau} \quad (15)$$

Avec α : coefficient d'expansion thermique linéique

ΔT : différence de température subie par l'échantillon

ε_{th} : déformation due à la température

ε_{eau} : déformation due à la présence d'eau

ε_{tot} : déformation totale mesurée (dans notre cas, il s'agit de ε_{33})

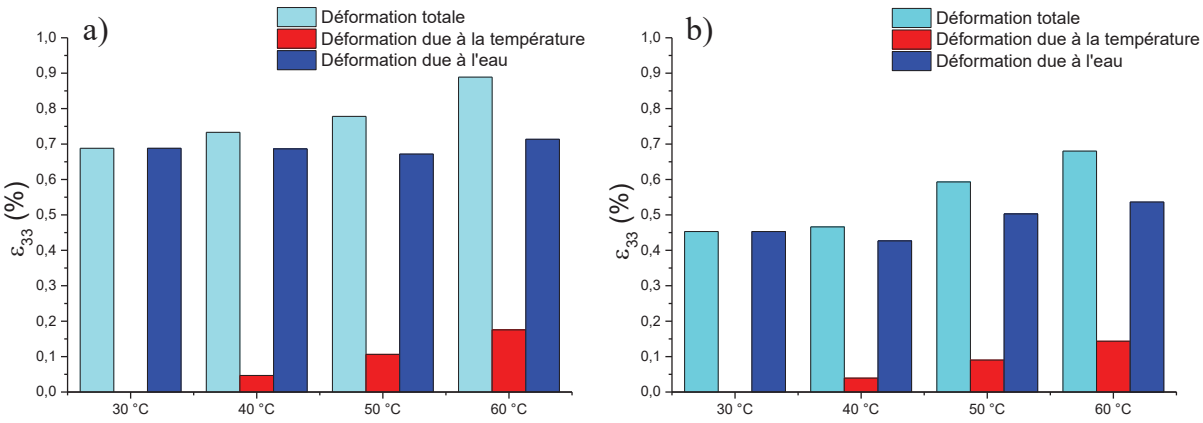


Figure 17 : Séparations des contributions thermique et due à l'eau du gonflement pour la résine DGEBA-DAMP pure (a) et pour le composite chargé à 20 % (b).

Comme l'indique la Figure 17, la contribution thermique du gonflement augmente avec la température étudiée. Concernant la contribution due à la présence d'eau, cette dernière suit les tendances observées au paragraphe III.1) de ce Chapitre sur la proportion d'eau à saturation. En effet, elle est indépendante de la température pour la résine DGEBA-DAMP pure. Pour le composite en revanche, elle est identique à 30 °C et 40 °C puis elle augmente à 50 °C et 60 °C.

De même que pour le coefficient d'expansion thermique linéique, la déformation ε_{33} finale du composite peut être estimée grâce à la loi des mélanges (16). Etant donné que le dioxyde de titane est imperméable à l'eau, il ne gonfle pas et sa déformation ε_{33} finale est nulle. La loi des mélanges (16) conduit alors aux résultats présentés dans le Tableau 05.

$$\varepsilon_{33_{(composite)}} = \left(1 - \Phi_{TiO_2}\right).\varepsilon_{33_{(DGEBA-DAMP)}} + \Phi_{TiO_2}.\varepsilon_{33_{(TiO_2)}} \quad (16)$$

avec $\varepsilon_{33_{(composite)}}$: déformation finale du composite

$\varepsilon_{33_{(DGEBA-DAMP)}}$: déformation finale de la résine DGEBA-DAMP pure

$\varepsilon_{33_{(TiO_2)}}$: déformation finale du dioxyde de titane

Tableau 05 : Déformations ε_{33} finales du composite chargé à 20 %.

Température (°C)	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
ε_{33} (%) expérimentale	0,45	0,47	0,59	0,68
ε_{33} (%) par la loi des mélanges	0,55	0,59	0,62	0,71

Comme l'indique le Tableau 05, les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs expérimentales. Comme pour le coefficient d'expansion thermique linéique, ce résultat suggère que les contraintes internes de type II limitent l'écartement des chaines en présence d'eau ce qui conduit à une diminution de la déformation mesurée par rapport aux calculs.

2) Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Dans le but de vérifier l'évolution de la structure chimique des composites pendant le cycle de vieillissement, des analyses IRTF sont réalisées sur des films libres après désorption à 30 °C et à 60 °C. Les Figures 18, 19 et 20 présentent les spectres obtenus pour le composite chargé à 20 % à l'état initial, après le cycle sorption-désorption à 30 °C et à 60 °C respectivement. Les résultats obtenus pour le composite chargé à 10 % sont en Annexe 9.

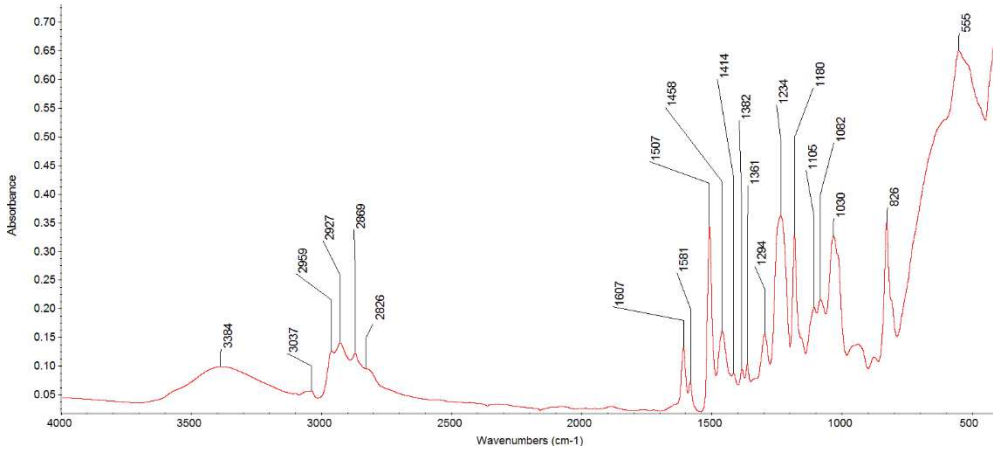


Figure 18 : Spectre IRTF du composite chargé à 20 % à l'état initial.

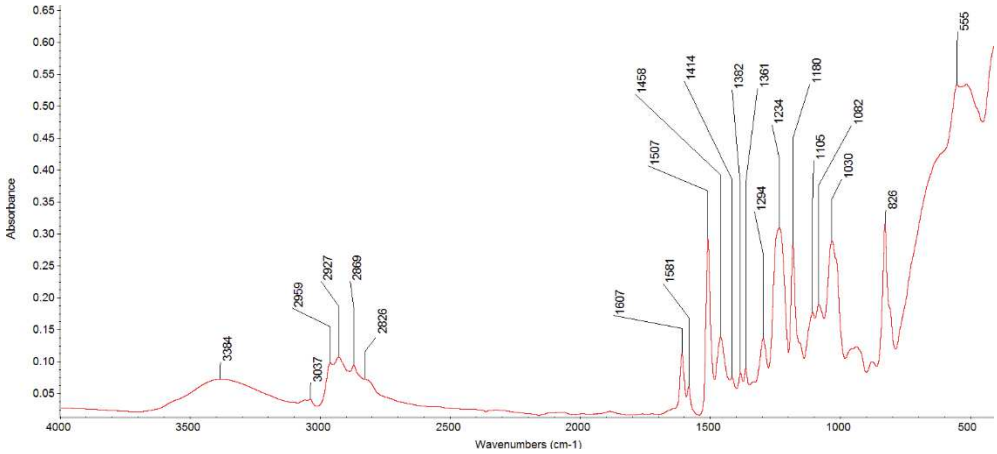


Figure 19 : Spectre IRTF du composite chargé à 20 % à l'état désorbé après un cycle sorption-désorption à 30 °C.

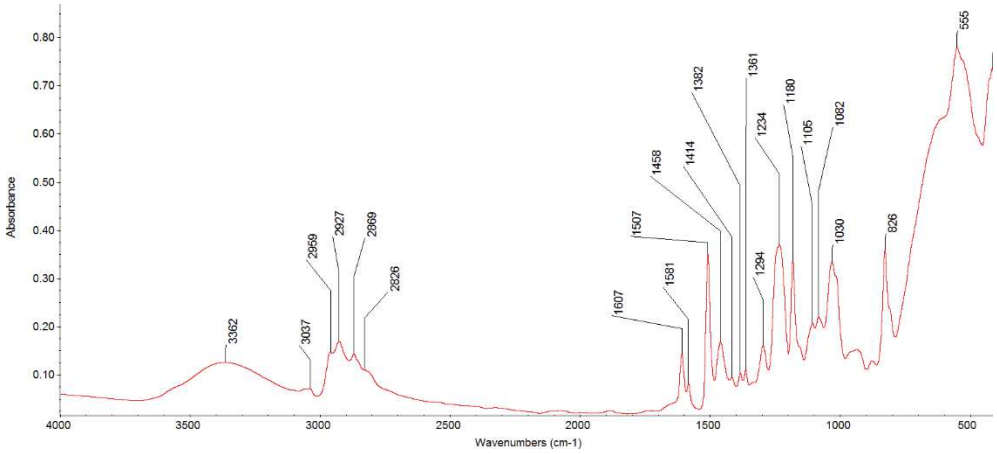


Figure 20 : Spectre IRTF du composite chargé à 20 % à l'état désorbé après un cycle sorption-désorption à 60 °C.

Comme dans le cas des travaux de Bouvet [1], les spectres des composites après vieillissement ne présentent ni apparition, ni disparition de pic ce qui met en évidence l'absence de dégradation chimique de la matrice époxy.

Au cours de ses travaux sur la résine DGEBA-DAMP pure, Bouvet [1] a mis en avant un décalage des pics à 1030, 1180, 1234 et 3384 cm^{-1} traduisant une relaxation des groupements hydroxypropyléther pendant le cycle sorption-désorption.

Pour les composites en revanche, les Figures 18 à 20 ainsi que l'Annexe 9 ne montrent aucune évolution de pic après les cycles de vieillissement, les différences de nombres d'onde du pic à 3384 cm^{-1} étant dues à la largeur de ce dernier. Les groupements hydroxypropyléther dans les systèmes pigmentés ne sont donc pas relaxés. La présence de particules de dioxyde de titane induisent des contraintes internes supplémentaires comme le mettent en évidence les résultats de contraintes internes présentés aux paragraphes II.6)d. du Chapitre 2 et IV.5)b. de ce Chapitre. Ces contraintes internes

limitent les mouvements de vibration dans la matrice polymère d'où l'absence de relaxation des groupes hydroxypropyléther dans les composites.

3) *Température de transition vitreuse*

Les études précédentes [1,11] mettent en avant une diminution de la température de transition vitreuse (Tg) au cours de la prise en eau pour deux résines époxy pures. Ce résultat est caractéristique de la plastification par l'eau [5,12,14,23-25,41-43]. De plus, ces travaux ont mis en évidence le caractère réversible de ce phénomène dans les résines étudiées. Nguyen [11] a également montré que la température de vieillissement influence uniquement la cinétique de changement de Tg. Il a également mis en évidence la nécessité d'utiliser des capsules hermétiques pour l'analyse DSC afin d'éviter les phénomènes d'évaporation de l'eau. Ainsi, l'évolution de la Tg dans les composites est suivie par DSC dans des capsules hermétiques selon le programme défini au paragraphe I.2)b. du Chapitre 2 à l'issue de chaque étape du cycle de vieillissement. Comme pour Bouvet [1], les mesures ne sont réalisées que pour les températures extrêmes, 30 °C et 60 °C, afin de borner la cinétique de changement de Tg. La Figure 21 présente les évolutions de Tg pour la résine DGEBA-DAMP pure notée 0 % et pour les composites à chaque température au cours de l'étape de prise en eau. Les évolutions pour chaque taux de dioxyde de titane étudié sont en Annexe 10. Le Tableau 06 indique les valeurs obtenues à l'état initial et en fin de sorption.

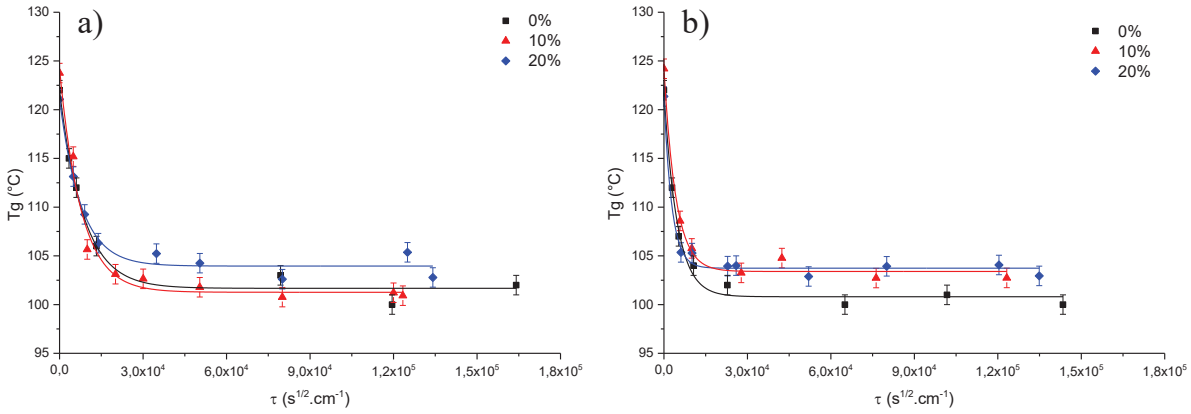


Figure 21 : Evolution de la Tg au cours de la prise en eau à 30 °C (a) et à 60 °C (b).

D'après la Figure 21, les composites ont le même comportement que la résine DGEBA-DAMP pure. Pour les deux températures de vieillissement étudiées, la Tg chute brusquement en début d'immersion pour se stabiliser à une température minimale, ce qui met en avant la plastification des systèmes étudiés. De plus, l'Annexe 10 confirme que la chute initiale de Tg est plus rapide lorsque la température de vieillissement augmente.

Tableau 06 : Valeurs de Tg à l'état initial et à l'état humide pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour les composites DGEBA-DAMP-TiO_2 chargés à 10 % et 20 %.

Système	Résine DGEBA-DAMP pure [1]	Composite chargé à 10 % en TiO_2	Composite chargé à 20 % en TiO_2
Tg (°C) à l'état initial	122 ± 1	124 ± 1	121 ± 2
Tg (°C) à l'état humide vieilli à 30 °C	102 ± 1	102 ± 1	104 ± 1
Tg (°C) à l'état humide vieilli à 60 °C	101 ± 1	104 ± 1	104 ± 1

Le Tableau 06 met en avant le fait que les valeurs minimales de Tg sont équivalentes pour tous les systèmes et pour les deux températures de vieillissement considérées. L'évolution de la température de transition vitreuse est alors uniquement dépendante de la quantité d'eau présente dans les échantillons. Les Figures 22 et 23 présentent la relation entre ces deux paramètres pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour les composites respectivement.

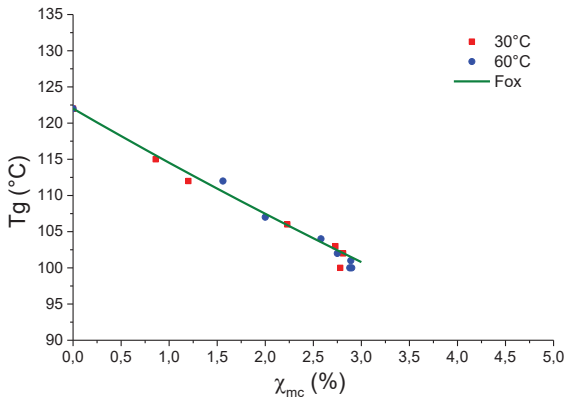


Figure 22 : Evolution de la Tg avec la teneur massique en eau pour la résine DGEBA-DAMP pure [1] pendant la prise en eau.

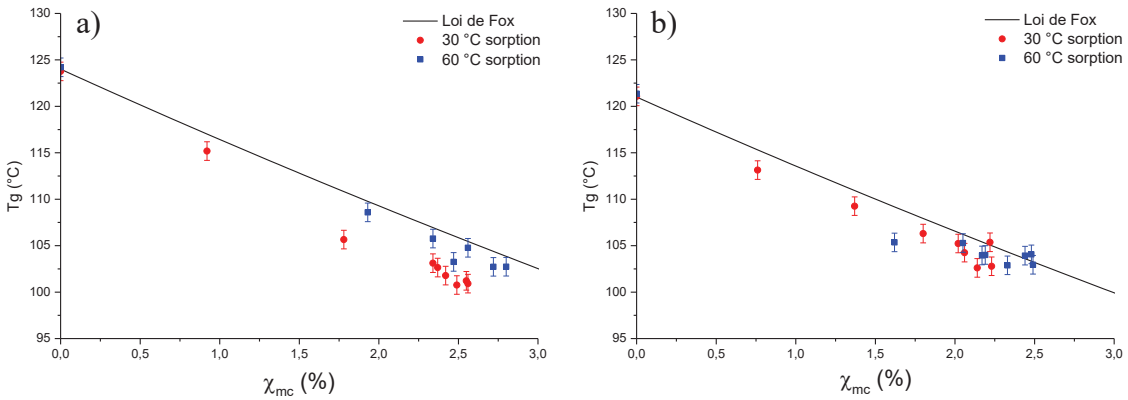


Figure 23 : Evolution de la Tg avec la teneur massique en eau pour les composites chargés à 10 % (a) et à 20 % (b) pendant la prise en eau.

Comme l'indiquent les Figures 22 et 23, la Tg de chacun des systèmes étudiés dépend linéairement de la proportion d'eau pour chaque température de vieillissement considérée. Cette évolution correspond à la loi de Fox (17) [25,41,44-52].

$$\frac{1}{Tg_{composite,humide}} = \frac{\mu_{eau}}{Tg_{eau}} + \frac{\mu_{composite}}{Tg_{composite,sec}} \qquad (17)$$

Avec μ_{eau} : fraction massique d'eau
$\mu_{composite}$: fraction massique de composite
$Tg_{composite,sec}$: Tg du composite à l'état initial
Tg_{eau} : Tg de l'eau
$Tg_{composite,humide}$: Tg du composite avec la fraction massique d'eau μ_{eau}

La Tg de l'eau est proposée par plusieurs auteurs [52-54] et fait l'objet d'un consensus à une valeur de 134 K.

Lorsque l'eau pénètre dans la matrice polymère, elle brise les liaisons secondaires entre les groupes polaires du réseau pour former des liaisons hydrogène avec ces derniers [1,5,12,14,25,41]. L'énergie à fournir pour entrainer la mobilité des chaines du réseau macromoléculaire est alors plus faible ce qui cause la diminution de Tg observée.

De plus, la loi de Fox permet de calculer la proportion d'eau présente dans nos systèmes à un instant t en fonction de la Tg mesurée. Il est alors possible de comparer ces valeurs à celles mesurées par gravimétrie. Les Figures 24 et 25 présentent les résultats obtenus pour les composites chargés à 10 % et à 20 % respectivement.

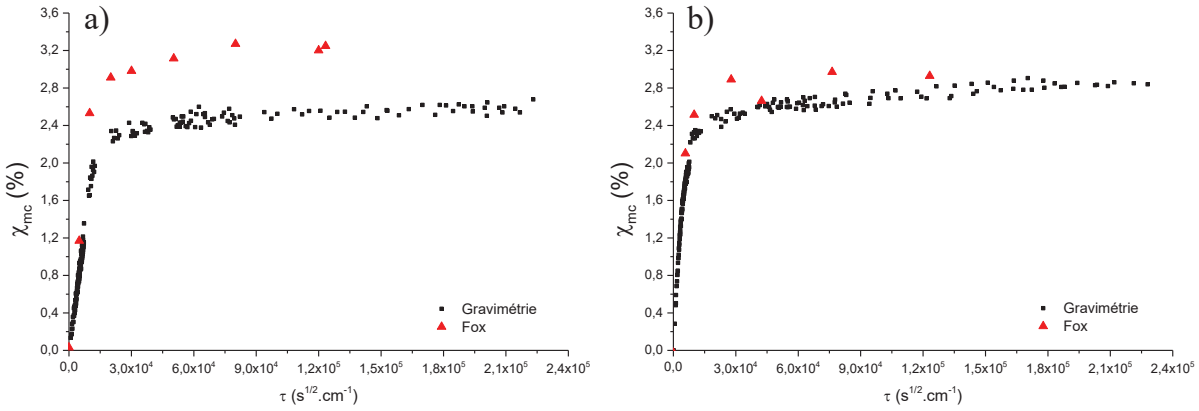


Figure 24 : Comparaison entre la prise en eau calculée par la loi de Fox et les mesures de gravimétrie pour le composite chargé à 10 % à 30 °C (a) et à 60 °C (b).

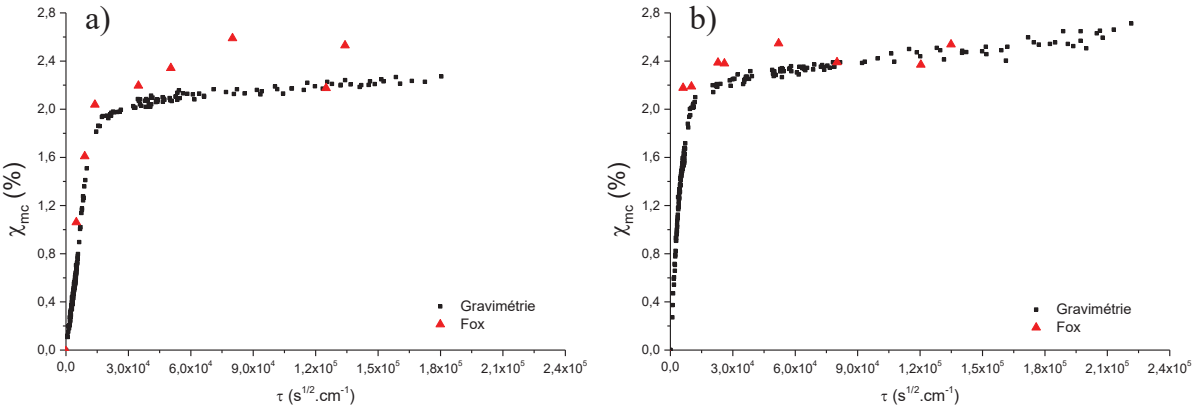


Figure 25 : Comparaison entre la prise en eau calculée par la loi de Fox et les mesures de gravimétrie pour le composite chargé à 20 % à 30 °C (a) et à 60 °C (b).

Comme l'indiquent les Figures 24 et 25, un écart existe entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées pour un vieillissement à 30 °C. Ce dernier provient de l'erreur expérimentale créée lors de la mesure de Tg par rapport à la loi de Fox. Pour les échantillons vieillis à 60 °C, le calcul rejoint les mesures de gravimétrie.

Lors de l'étape de désorption, l'évolution de la Tg est également suivie. Les Figures 26 et 27 présentent l'évolution de la Tg au cours du cycle de vieillissement en fonction de la proportion d'eau dans la résine DGEBA-DAMP pure et dans les composites respectivement.

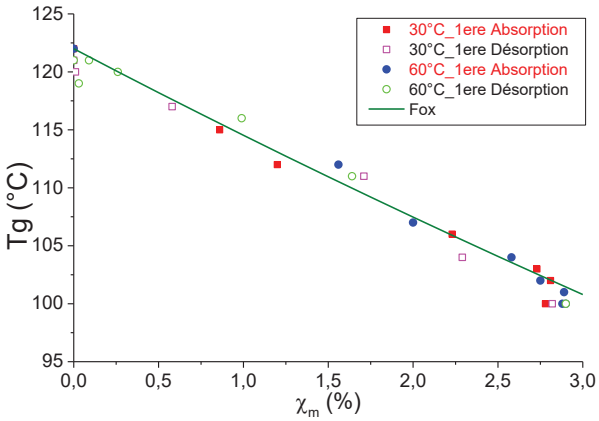


Figure 26 : Evolution de la Tg avec la teneur massique en eau pour la résine DGEBA-DAMP pure [1].

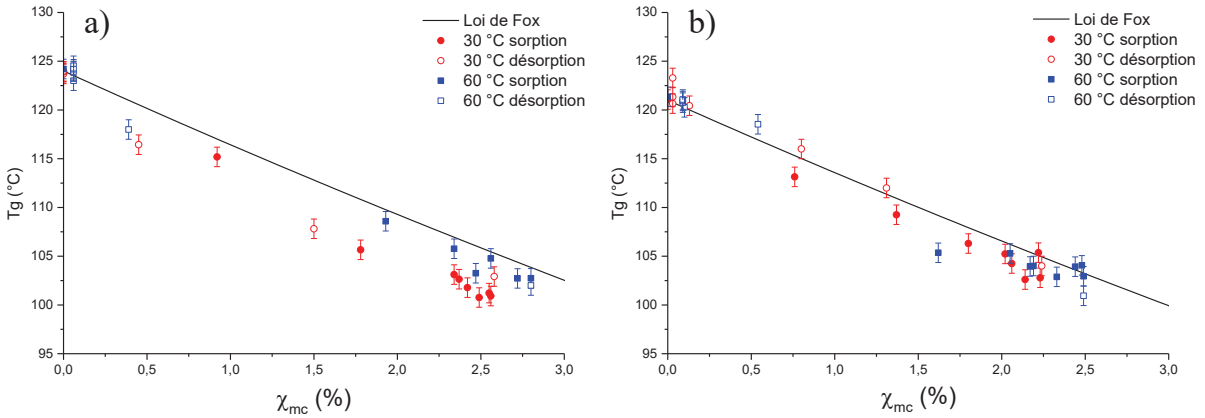


Figure 27 : Evolution de la Tg avec la teneur massique en eau pour les composites chargés à 10 % (a) et à 20 % (b).

Comme l'indiquent les Figures 26 et 27, la Tg des systèmes étudiés retrouve sa valeur initiale à l'issue du cycle de sorption-désorption à 30 °C et à 60 °C. Ce résultat indique que la plastification par l'eau subie par la résine DGEBA-DAMP pure et par les composites est réversible ce qui correspond à ce qui est observé dans la littérature pour des adhésifs époxy chargés [23,24].

Dans le cas de la résine DGEBA-DAMP pure, Bouvet [1] explique qu'après l'étape de désorption, les molécules d'eau ayant brisé les liaisons secondaires du réseau macromoléculaire sont sorties. Ces liaisons sont alors libres de se reformer d'où le retour à la Tg initiale et la réversibilité de la plastification par l'eau.

Pour les composites vieillis à 30 °C, les courbes de sorption et de désorption sont similaires à celles de la résine pure et il ne subsiste pas d'eau résiduelle en fin de désorption. Le dioxyde de titane n'influence donc pas le comportement global des échantillons lors du cycle de vieillissement à cette température. Pour les systèmes pigmentés, le retour à la valeur de Tg initiale et la réversibilité de la plastification par l'eau lors du cycle à 30 °C peuvent donc s'expliquer grâce aux mêmes phénomènes que ceux se produisant dans la résine DGEBA-DAMP pure.

Dans le cas du cycle de vieillissement à 60 °C, les courbes de sorption des composites sont similaires à celles de la résine DGEBA-DAMP pure. En revanche, l'étape de désorption met en avant la présence d'eau résiduelle dans les systèmes pigmentés. Les mécanismes de prise en eau sont alors légèrement différents pour le cycle à 60 °C. Au cours de l'étape de désorption, l'eau libre et l'eau liée de type I sortent des composites et, comme pour la résine pure et les composites vieillis à 30 °C, les liaisons qu'elles avaient brisées sont libres de se reformer. En revanche, l'eau liée de type II reste dans les échantillons. Les interactions entre les groupes polaires concernés ne peuvent donc pas être rétablies. Néanmoins, ces molécules d'eau sont à l'origine d'une réticulation secondaire [26,55] qui compense ces

liaisons. L'eau liée de type II ne participe donc pas à la plastification et n'a pas d'influence sur la Tg des composites d'où un retour à la valeur initiale après le cycle de vieillissement à 60 °C.

4) Relaxations structurales

Comme dans le paragraphe II.4)b. du Chapitre 2, des balayages en température sont réalisés sur les composites en fin de désorption à 30 °C et à 60 °C afin de déterminer l'influence du cycle de vieillissement sur les relaxations structurales. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la résine DGEBA-DAMP pure. La Figure 28 présente l'évolution du facteur d'amortissement pour le composite chargé à 20 %. Ces courbes sont représentatives des deux taux de dioxyde de titane étudiés.

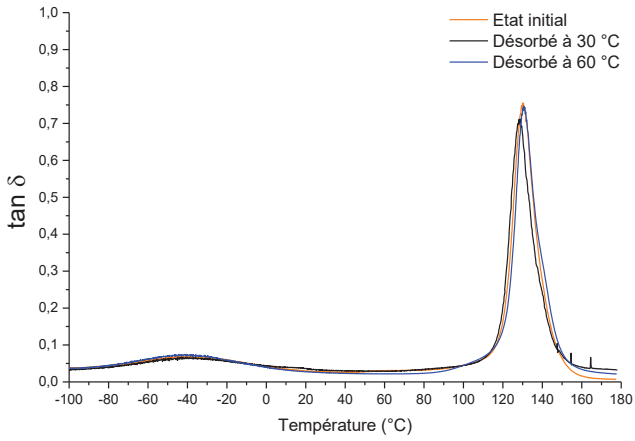


Figure 28 : Evolution du facteur d'amortissement tan δ pour le composite chargé à 20 % à l'état initial, après un cycle de vieillissement à 30 °C et après un cycle à 60 °C.

Dans le cas de la résine DGEBA-DAMP pure, Bouvet [1] met en évidence une absence d'évolution du pic de la transition α et une diminution de la largeur du pic de transition β. La transition β est associée aux vibrations des groupes hydroxypropyléther de la résine [56-59]. Ainsi, un rétrécissement de ce pic traduit une plus grande facilité et une plus grande homogénéité de mouvements de ces groupes. Le résultat obtenu par Bouvet met alors en avant une relaxation de portions de réseau contraintes au cours du cycle de vieillissement [1].

D'après la Figure 28, les composites ne présentent aucun changement significatif des transitions α et β après les cycles de vieillissement à 30 °C et à 60 °C. L'absence d'évolution du pic de transition α indique que la transition vitreuse n'est pas modifiée. Ce résultat confirme la réversibilité de la plastification par l'eau mise en évidence par les analyses de DSC présentées au paragraphe précédent. Dans le cas de la transition β, l'absence d'évolution de ce pic est également observée dans le cas de composites polyépoxydes – fibre de verre [57]. Elle confirme les résultats obtenus en IRTF du

paragraphe IV.2) de ce Chapitre : le dioxyde de titane induit des contraintes internes dans les composites qui empêchent les groupes hydroxypropyléther de se relaxer.

5) Propriétés mécaniques

Grâce au montage présenté au paragraphe IV.1) de ce Chapitre, les propriétés mécaniques des échantillons sont mesurées à l'état saturé après une prise en eau à 30 °C. De plus, des essais sont menés en fin de désorption pour mettre en avant l'évolution des composites au cours du cycle de vieillissement. Ce paragraphe présente les résultats obtenus.

a. Domaines mécaniques

Comme Bouvet [1] l'a montré dans ses travaux, la plastification mise en évidence par l'évolution de Tg est susceptible de modifier les domaines mécaniques caractérisés au paragraphe II.6)c. du Chapitre 2. C'est pourquoi des essais de charge-décharge-recouvrance sont menés après chaque étape du cycle de vieillissement à 30 °C sur des échantillons saturés en eau et désorbés. Les limites des domaines viscoélastique/viscoplastique obtenues sont présentées dans le Tableau 07. Dans le cas de la résine DGEBA-DAMP pure, les essais de charge-décharge-recouvrance n'ont pas été réalisés à l'état désorbé, d'où une comparaison uniquement entre état initial et état humide.

Tableau 07 : Evolution des limites des domaines viscoélastique/viscoplastique après l'étape de sorption à 30 °C.

Echantillon	**Résine DGEBA-DAMP pure [1]**	**Composite avec 10 % massique de TiO_2**	**Composite avec 20 % massique de TiO_2**
$\sigma_{VE/VP}$ (MPa) à l'état initial	7 ± 1	7 ± 1	12 ± 1
$\sigma_{VE/VP}$ (MPa) à l'état humide	4,5 ± 0,5	8 ± 1	12 ± 1
$\sigma_{VE/VP}$ (MPa) à l'état désorbé	/	10 ± 1	10 ± 1
$\varepsilon_{VE/VP}$ (%) à l'état initial	0,44 ± 0,05	0,35 ± 0,06	0,43 ± 0,10
$\varepsilon_{VE/VP}$ (%) à l'état humide	0,23 ± 0,05	0,33 ± 0,06	0,44 ± 0,10
$\varepsilon_{VE/VP}$ (%) à l'état désorbé	/	0,41 ± 0,06	0,35 ± 0,10

Comme l'indique le Tableau 07, la limite des domaines viscoélastique/viscoplastique n'est pas significativement modifiée dans le cas des composites au cours du cycle de vieillissement. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de contraintes internes de type II mise en évidence au paragraphe II.6)d. du Chapitre 2.

b. Contraintes internes

La mesure des domaines mécaniques à l'état humide et à l'état désorbé ainsi que les essais de charge-décharge-recouvrance permettent de déterminer les contraintes internes présentes dans les échantillons à chaque étape du cycle de vieillissement réalisé à 30 °C.

La Figure 29 présente l'influence du vieillissement sur la contrainte effective et sur la contrainte interne pour la résine époxy pure.

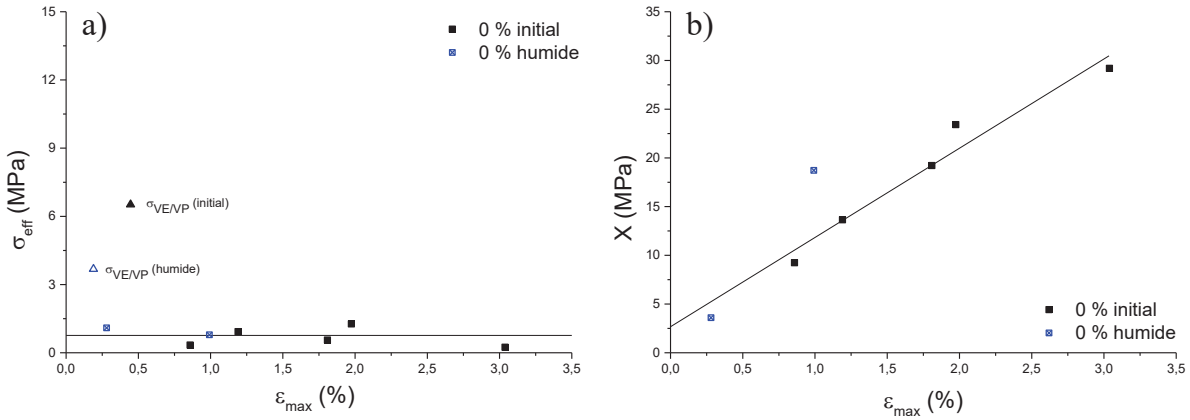


Figure 29 : Evolution de la contrainte effective σ_{eff} (a) et de la contrainte interne X (b) au cours du vieillissement pour la résine DGEBA-DAMP pure.

A l'état humide, le traitement de données décrit dans l'Annexe 1 ne permet l'obtention que de deux points. Pour la contrainte effective σ_{eff}, ces deux points sont compris dans l'évolution de l'état initial, ce qui montre que la dimension du domaine élastique de la résine époxy n'est pas modifiée par la présence d'eau. Le nombre de points obtenus à l'état humide pour la contrainte interne apparente X ne permet pas d'effectuer une régression linéaire et ne donne donc pas accès à la contrainte interne en absence de sollicitation mécanique X_0. Néanmoins, les points obtenus à l'état humide sont supérieurs à ceux donnés par l'état initial. La présence d'eau induit donc un durcissement du matériau avec un écart ΔX entre l'état humide et l'état initial.

Pour les systèmes pigmentés, la Figure 30 présente l'influence du vieillissement sur la contrainte effective et sur la contrainte interne dans le cas des composites chargés à 10 %.

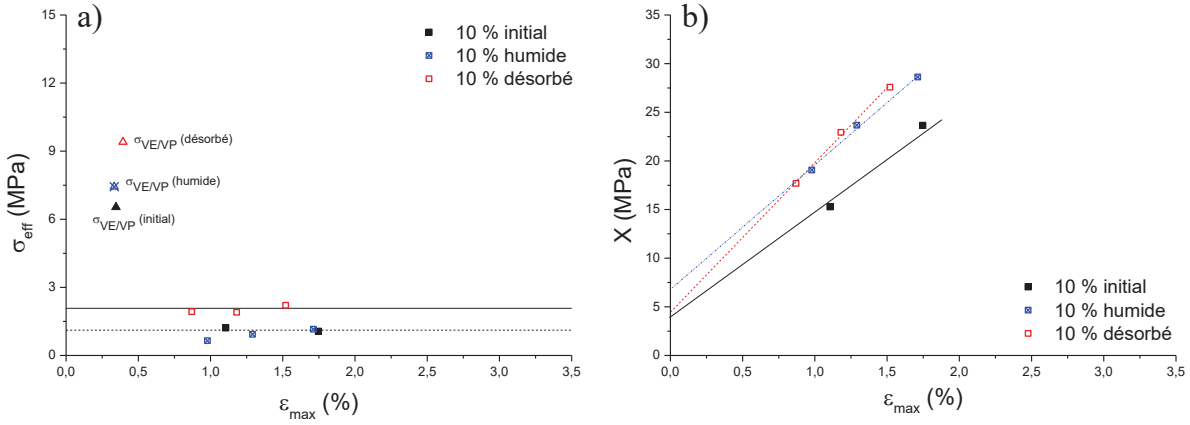


Figure 30 : Evolution de la contrainte effective σ_{eff} (a) et de la contrainte interne X (b) au cours du vieillissement pour le composite chargé à 10 %.

La contrainte effective est constante avec l'application d'une déformation plastique quelle que soit l'étape de vieillissement. Comme dans le cas de la résine pure, l'évolution de la contrainte effective à l'état humide et celle à l'état initial sont confondues. En revanche, à déformation maximale fixée, la contrainte effective est plus importante à l'état désorbé. L'étape sous vide modifie donc le domaine élastique des composites chargés à 10 % en masse de dioxyde de titane. Comme pour la résine pure, la contrainte interne des composites chargés à 10 % en masse augmente à l'état humide. Elle reste en revanche constante après l'étape de désorption. L'incorporation d'eau dans le composite induit donc un durcissement qui persiste après l'étape de désorption. De plus, comme à l'état initial, l'évolution de la contrainte interne après chaque étape de vieillissement est linéaire. La déformation plastique reste donc localisée dans la matrice lors du vieillissement [60].

Les résultats des systèmes chargés à 20 % sont présentés sur la Figure 31.

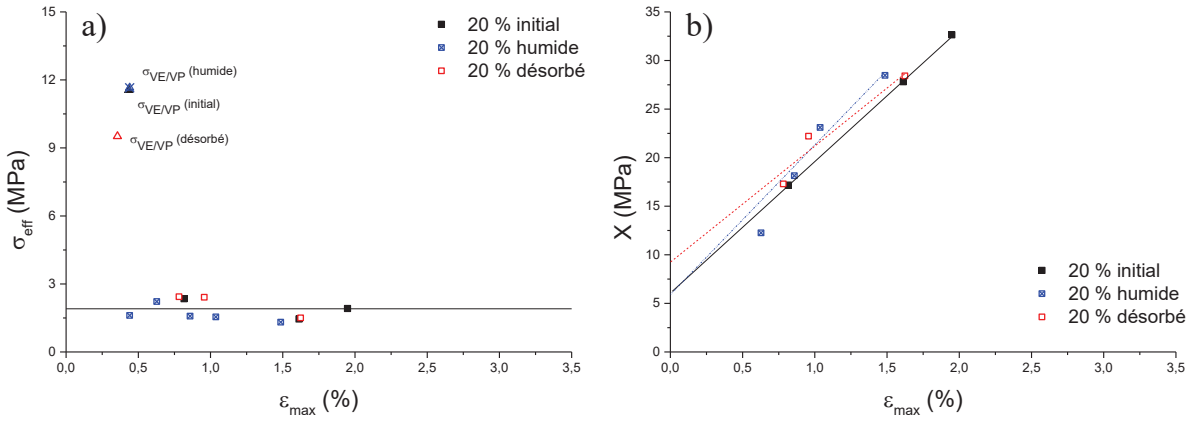


Figure 31 : Evolution de la contrainte effective σ_{eff} (a) et de la contrainte interne X (b) au cours du vieillissement pour le composite chargé à 20 %.

Pour les composites chargés à 20 % en masse de dioxyde de titane, l'évolution de la contrainte effective avec l'application d'une déformation plastique suit celle obtenue dans le cas de la résine pure. En effet, la contrainte effective est constante en fonction de la déformation maximale appliquée quelle que soit l'étape de vieillissement. De plus, les points correspondant aux échantillons vieillis sont confondus avec ceux de l'état initial. Le cycle de vieillissement n'a donc aucune influence sur la dimension du domaine élastique de ces composites. Concernant l'évolution de la contrainte interne, elle est aussi linéaire pour les composites chargés à 20 %. Les essais réalisés dans cette étude conduisent donc à des déformations plastiques localisées uniquement dans la matrice époxy [60]. De plus, la présence d'eau conduit également à une augmentation des contraintes internes et donc à un durcissement du matériau pour les échantillons chargés à 20 %.

Néanmoins, en comparant les Figures 29b), 30b) et 31b), il est visible que l'écart de contrainte interne ΔX entre les échantillons à l'état initial et les échantillons vieillis diminue avec l'augmentation de la quantité de dioxyde de titane. L'effet de l'eau sur le durcissement du matériau est donc réduit par l'ajout de pigment.

Le Tableau 08 résume les valeurs de contrainte interne X_0 pour un matériau ne subissant aucune sollicitation mécanique suivant le taux de dioxyde de titane et l'étape de vieillissement.

Tableau 08 : Contrainte apparente X_0 des systèmes non déformés selon l'étape de vieillissement.

Taux massique de dioxyde de titane	**0 %**	**10 %**	**20 %**
X_0 (MPa) à l'état initial	3	4	6
X_0 (MPa) à l'état humide	/	8	6
X_0 (MPa) à l'état désorbé	/	5	9

La matrice époxy pure comporte des contraintes internes à l'état initial de type III dues à des hétérogénéités de réticulation et de distribution de volumes libres causées par la mise en œuvre du matériau [61,62]. En plus de ces contraintes de type III, les systèmes pigmentés possèdent des contraintes de types II dues à la présence de plusieurs phases dans les composites [61,63] ce qui explique l'augmentation de la contrainte interne avec l'ajout de dioxyde de titane.

Bouvet [1] a montré grâce à la mise en place d'un second cycle de vieillissement lors de ses travaux qu'une relaxation de l'état de contrainte de la résine seule se produit en présence d'eau. Par comparaison, la partie prédominante des contraintes internes dans les composites provient donc des contraintes de type II dues à la présence de plusieurs phases. Les évolutions du Tableau 08 montrent également que les mesures réalisées ne sont pas assez fines pour déterminer des modifications éventuelles à l'interface

entre la matrice et les particules de dioxyde de titane. Seules les contraintes provenant d'incompatibilités entre les deux phases des composites sont détectées ici.

Ces analyses de contraintes effectives et de contraintes internes permettent de dégager plusieurs tendances sur l'état mécanique des systèmes étudiés.

Dans un premier temps, la différence entre la valeur de la limite d'élasticité et les valeurs de contraintes effectives témoigne de la présence de contraintes internes dans tous les systèmes étudiés. De plus, le fait que la contrainte effective soit indépendante de la déformation maximale appliquée et du vieillissement montre que la dimension du domaine élastique des systèmes étudiés n'est modifiée ni par la présence de pigment, ni par la déformation ou la présence d'eau.

Ensuite, l'évolution linéaire de la contrainte interne pour tous les systèmes étudiés à tous les stades de vieillissement met en avant le fait que la déformation plastique se produit dans la matrice époxy qui constitue la phase molle des composites [60].

Pour finir, l'étude au cours du vieillissement permet de montrer qu'un durcissement des matériaux se produit en présence d'eau. La comparaison des résultats pour différents taux massiques de dioxyde de titane (0 %, 10 %, 20%) met en évidence une diminution de ce durcissement avec l'augmentation du taux de pigment.

c. Module d'Young

Le module d'Young est déterminé avec le protocole présenté au paragraphe II.6)b. du Chapitre 2 sur des échantillons saturés en eau et désorbés lors d'un cycle de vieillissement à 30 °C. Les résultats sont présentés dans le Tableau 09.

Comme l'indique ce dernier, le module d'Young de la résine DGEBA-DAMP pure diminue avec la présence d'eau. Ce résultat traduit lui aussi la plastification par l'eau [1,12,14,25,41-43] et a la même origine que la chute de la Tg présentée au paragraphe IV.3). En rompant les liaisons secondaires entre les sites polaires du réseau macromoléculaire, les molécules d'eau réduisent la cohésion mécanique de la matrice polymère et augmentent la mobilité des chaines ce qui conduit à une diminution du module d'Young. A l'issue du cycle de vieillissement, le module d'Young de la résine DGEBA-DAMP pure retrouve sa valeur initiale. Comme l'explique Bouvet [1] lors de ses travaux, ce résultat confirme que la plastification subie par le réseau macromoléculaire est réversible. Les phénomènes microstructuraux à l'origine de cette réversibilité sont identiques à ceux obtenus pour la Tg et exposés au paragraphe IV.3).

Tableau 09 : Evolution du module d'Young de la résine DGEBA-DAMP pure et des composites chargés à 10 % et 20 % pendant le cycle sorption-désorption à 30 °C.

Système	Résine DGEBA-DAMP pure [1]	Composite chargé à 10 % en TiO_2	Composite chargé à 20 % en TiO_2
Module d'Young (MPa) à l'état initial	2145 ± 55	2066 ± 212	2525 ± 165
Module d'Young à (MPa) l'état humide	1940 ± 60	2253 ± 85	2582 ± 99
Module d'Young à (MPa) l'état désorbé	2110 ± 58	2478 ± 29	2818 ± 146

Pour les composites, le module d'Young ne varie pas avec la présence de molécules d'eau comme l'indique le Tableau 09. Pourtant, l'évolution de la température de transition vitreuse décrite au paragraphe IV.3) a mis en évidence la plastification des composites par l'eau. Ces derniers sont donc soumis à un phénomène mécanique supplémentaire par rapport à la résine DGEBA-DAMP pure. Comme décrit au paragraphe II.6)d. du Chapitre 2, l'ajout de dioxyde de titane induit des contraintes internes de type II dans les films libres qui n'existent pas dans la résine pure, or ces contraintes internes ont un effet durcissant comme l'indique le paragraphe IV.5)b. de ce Chapitre. Les composites sont donc soumis à deux phénomènes antagonistes et les résultats de module d'Young montrent une prédominance des contraintes internes sur la plastification par l'eau en ce qui concerne les propriétés mécaniques. A l'issue du cycle de vieillissement, le Tableau 09 indique une augmentation du module d'Young des composites. Après l'étape de désorption à 30 °C, la totalité des molécules d'eau sont éliminées des échantillons. De façon analogue à la résine DGEBA-DAMP pure, les liaisons secondaires qu'elles ont brisées sont alors libres de se reformer, entrainant une augmentation du module d'Young. De plus, le paragraphe IV.5)b. de ce Chapitre montre que les contraintes internes sont constantes entre l'état humide et l'état désorbé. Les contraintes internes additionnées à la réversibilité de la plastification conduisent donc à une hausse du module d'Young des composites à l'issue du cycle sorption-désorption.

V. Processus de diffusion : analyse des paramètres thermodynamiques

L'étude du vieillissement des systèmes au paragraphe III. de ce Chapitre permet d'obtenir l'évolution des coefficients de diffusion et de la solubilité avec la température. Cette dernière donne

accès aux paramètres thermodynamiques liés à la diffusion de l'eau dans nos systèmes. Une analyse de ceux-ci aide à la compréhension des phénomènes liés à la prise en eau et à la désorption. Les résultats obtenus sont présentés dans ce paragraphe en deux parties. La première est liée aux coefficients de diffusion et la seconde à la solubilité apparente.

1) Analyse thermodynamique des coefficients de diffusion

La diffusion de l'eau étant un phénomène thermoactivé, les paramètres thermodynamiques comme l'enthalpie de diffusion ΔH_i et l'index de perméabilité $D_{0,i}$ sont déterminés pour chacun des coefficients de diffusion à partir de la loi d'Arrhenius (18) [5,14,19,20,28,32,64-70].

$$D_i = D_{0,i}.exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \quad (18)$$

avec D_i : coefficent de diffusion i (i = 1, 2, d)
$D_{0,i}$: index de perméabilité correspondant au coefficient de diffusion i
ΔH_i : enthalpie de diffusion reliée au coefficient de diffusion i
R : constante des gaz parfaits
T : température

Afin d'avoir accès à ces paramètres, le logarithme de chaque coefficient de diffusion est tracé en fonction de l'inverse de la température. Les Figures 32 et 33 présentent les résultats obtenus pour les coefficients D_1, D_2 et D_d, la résine DGEBA-DAMP pure étant notée 0 %. Le Tableau 10 indique quant à lui les valeurs d'enthalpie de diffusion et d'index de perméabilité de chaque système.

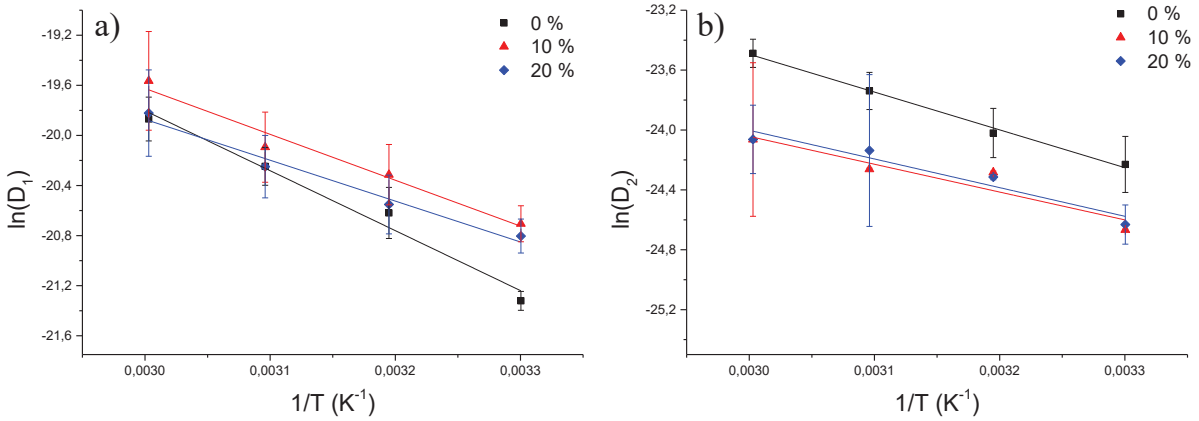


Figure 32 : Evolution des coefficients D_1 (a) et D_2 (b) en fonction de l'inverse de la température.

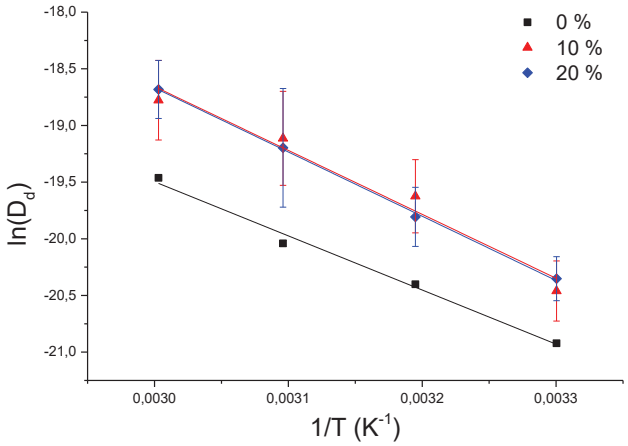


Figure 33 : Evolution du coefficient D_d en fonction de l'inverse de la température.

Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques de la résine DGEBA-DAMP pure et des composites DGEBA-DAMP-TiO_2 pendant le cycle de vieillissement.

Système	Prise en eau				Désorption	
	D_1		D_2		D_d	
	$D_{0,1}$ ($cm^2.s^{-1}$)	ΔH_1 ($kJ.mol^{-1}$)	$D_{0,2}$ ($cm^2.s^{-1}$)	ΔH_2 ($kJ.mol^{-1}$)	$D_{0,d}$ ($cm^2.s^{-1}$)	ΔH_d ($kJ.mol^{-1}$)
Résine DGEBA-DAMP pure [1]	$46,0.10^{-4}$	40	$46,0.10^{-8}$	24	$5,7.10^{-3}$	40
Composite chargé à 10 % en TiO_2	$1,8.10^{-4}$	30	$1,0.10^{-8}$	15	$1,8.10^{-1}$	47
Composite chargé à 20 % en TiO_2	$0,4.10^{-4}$	27	$1,2.10^{-8}$	16	$1,9.10^{-1}$	47

Plusieurs comparaisons peuvent être effectuées à partir des valeurs du Tableau 10. Tout d'abord, l'évolution des paramètres thermodynamiques entre les coefficients D_1, D_2 et D_d pour chaque système donne accès à ses modifications au cours de la prise en eau. Ensuite, les valeurs d'un même paramètre thermodynamique pour les différents systèmes étudiés mettent en avant l'influence de l'incorporation du dioxyde de titane. Il est à noter que dans la littérature, les valeurs des paramètres thermodynamiques de composites à matrice époxy sont fortement dépendantes du type et de la nature des charges incorporées [24,65-67].

Afin de mieux comprendre ces différentes évolutions, il est nécessaire de détailler les facteurs ayant une influence sur les paramètres thermodynamiques de diffusion. Au cours de ses travaux, Bouvet [1] a montré que les molécules d'eau se déplacent par bonds de site polaire en site polaire au sein du réseau macromoléculaire étudié. L'enthalpie de diffusion ΔH correspond à l'énergie nécessaire aux molécules d'eau pour effectuer ces bonds diffusifs. D'après Jelinski et al. [71,72], les molécules d'eau se déplacent

par bonds avec un temps moyen de résidence de l'ordre de 10^{-9} secondes par site. Tcharkhtchi et al. [3] présentent quant à eux un mécanisme de transport des molécules d'eau en trois étapes sous forme d'association polymère-eau et de migration des molécules d'eau :

$$[P_1 \cdots H_2O] \rightarrow P_1 + H_2O \quad \text{(I)}$$

$$P_1 + H_2O \rightarrow P_2 + H_2O \quad \text{(II)}$$

$$P_2 + H_2O \rightarrow [P_2 \cdots H_2O] \quad \text{(III)}$$

avec P_1 et P_2 deux sites polaires effectuant une liaison hydrogène avec la molécule d'eau.

La matrice polymère étant identique pour tous les systèmes étudiés d'après les résultats du Chapitre 2, les étapes I et III du mécanisme précédent sont semblables entre la résine pure et les composites. L'énergie nécessaire à la migration des molécules d'eau dans le réseau macromoléculaire est alors majoritairement dépendante de l'étape II influencée par le nombre de sites polaires et leur proximité. En effet, plus les sites polaires sont proches les uns des autres, plus l'influence qu'ils exercent sur la molécule d'eau pendant ses bonds est forte. L'énergie à fournir et donc l'enthalpie de diffusion sont alors plus importantes.

Afin de mieux comprendre les facteurs influençant l'index de perméabilité D_0, il est nécessaire de considérer l'expression (19) de ce dernier.

$$D_0 = \nu . \Gamma . exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (19)$$

avec ν : fréquence des bonds des molécules d'eau
Γ : nombre de sauts
R : constante des gaz parfaits
ΔS : entropie globale de diffusion

La résine époxy DGEBA-DAMP est identique dans les systèmes étudiés et le dioxyde de titane est imperméable à l'eau. De plus, les fractions volumiques de pigment utilisées sont faibles. Nous pouvons donc considérer que la fréquence de sauts ν et le nombre de sauts des molécules d'eau Γ sont constants. L'index de perméabilité D_0 est alors influencé par l'entropie de diffusion ΔS qui est elle-même dépendante du nombre de chemins de diffusion possibles. Ainsi, plus une molécule a de possibilités différentes pour effectuer son trajet, plus l'entropie ΔS est importante.

Dans un premier temps, nous étudions l'étape de prise en eau par le biais des valeurs issues des coefficients de diffusion D_1 et D_2. Tout d'abord, les paramètres thermodynamiques de diffusion varient de façon identique pour chaque système étudié entre le début (résultats issus de D_1) et la fin (résultats issus de D_2) de la sorption. Pour la résine DGEBA-DAMP pure comme pour les composites, l'enthalpie de diffusion ΔH et l'index de perméabilité D_0 diminuent. Ce résultat s'explique par la présence de

molécules d'eau dans les systèmes en fin de diffusion. En effet, les molécules d'eau se lient aux groupes polaires du réseau macromoléculaire entre deux bonds diffusifs [1,9,10,27,73]. A la fin de la prise en eau, les groupes polaires liés aux molécules d'eau déjà présentes sont alors masqués pour les dernières molécules d'eau diffusantes. Ils n'ont ainsi aucune influence sur les bonds de ces molécules. Les molécules d'eau subissent alors une influence globale des groupes polaires voisins plus faible en fin de diffusion ce qui conduit à la diminution d'enthalpie de diffusion ΔH observée. De plus, les sites polaires déjà liés ne peuvent plus s'associer aux dernières molécules d'eau diffusantes ce qui a pour conséquence une diminution du nombre de chemins de diffusion différenciés possibles. Ainsi, l'entropie du système ΔS chute ce qui entraine une baisse de l'index de perméabilité D_0. La Figure 34 illustre l'état des sites polaires en début et en fin de diffusion.

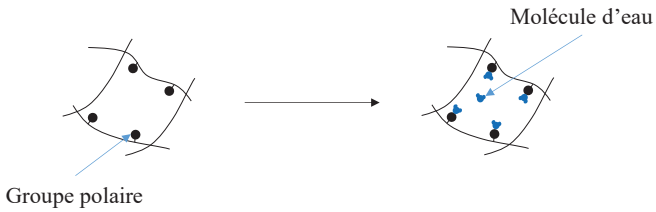
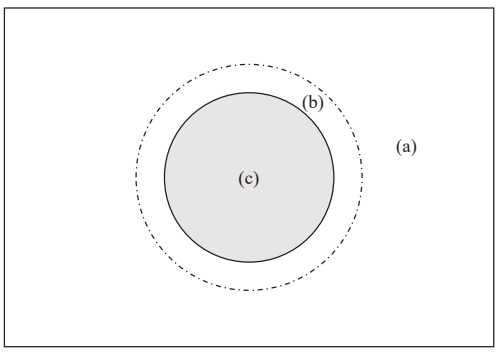


Figure 34 : Evolution des sites polaires du réseau macromoléculaire au cours de la diffusion.

Nous examinons à présent l'influence du dioxyde de titane sur les paramètres thermodynamiques de l'étape de sorption. Tout d'abord, dans le cas des composites, les résultats sont égaux pour les deux taux de pigment étudiés. Ce résultat s'explique par les faibles proportions volumiques représentées qui conduisent à des processus de diffusion identiques dans les composites à 10 % et à 20 %. De plus, la présence de dioxyde de titane conduit à une diminution de l'enthalpie de diffusion ΔH et de l'index de perméabilité D_0 en début comme en fin de sorption. Afin de mieux comprendre cette évolution, la Figure 35 présente la structure classique d'un composite à matrice polymère.



(a) : résine DGEBA-DAMP identique à celle caractérisée par Bouvet
(b) : interphase entre la matrice et le dioxyde de titane
(c) : particules de dioxyde de titane TiO_2

Figure 35 : Structure classique d'un composite à matrice polymère autour d'une particule.

D'après les résultats du Chapitre 2, l'interphase (phase b) de nos composites représente une très faible proportion volumique de nos échantillons. C'est pourquoi nous considérons que sa réponse est

négligeable devant celle de la matrice DGEBA-DAMP identique à celle de Bouvet (phase a) et celle des particules de TiO_2 (phase c).

Afin d'expliquer l'influence du dioxyde de titane sur les enthalpies de diffusion ΔH_1 et ΔH_2, rappelons que les paragraphes III.1) et III.3) ont montré que le dioxyde de titane est imperméable à l'eau. De plus, la taille des particules de pigment est importante devant la distance séparant deux groupes polaires du réseau macromoléculaire. Ainsi, à proximité de ces particules, le nombre de groupes polaires voisins d'une molécule d'eau diminue par rapport au nombre dans le polymère massif comme l'indique la Figure 36. Cette diminution induit alors une influence plus faible des groupes polaires sur les molécules d'eau à proximité des particules de dioxyde de titane et donc une baisse de l'énergie globale à fournir pour réaliser les bonds diffusifs dans les composites. C'est pourquoi la présence de dioxyde de titane conduit à une diminution de l'enthalpie de diffusion.

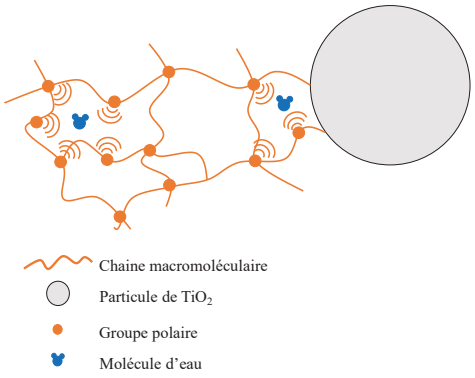


Figure 36 : Influence des groupes polaires voisins sur les bonds des molécules d'eau dans les composites.

Néanmoins, cette interprétation de l'influence du dioxyde de titane sur l'enthalpie de diffusion représente une faible proportion volumique des échantillons puisqu'elle est localisée dans les interphases (b) de la Figure 35. Nous pouvons alors nous questionner : la mesure de prise en eau sur la globalité de l'échantillon est-elle assez précise pour révéler des phénomènes se produisant à cette échelle volumique ? De plus, il faut considérer que l'ajout de dioxyde de titane induit des contraintes internes dans les composites comme l'indiquent les paragraphes II.6)d. du Chapitre 2 et IV.5)b. de ce Chapitre. Ces dernières ont une action à longue distance qui génère la présence d'une pression hydrostatique lors de la prise en eau. Cet apport d'énergie mécanique facilite les mouvements des molécules d'eau et diminue l'énergie à fournir pour leur progression, conduisant ainsi à une diminution de l'enthalpie de diffusion dans les composites.

De même que l'enthalpie de diffusion de l'étape de sorption, les index de perméabilité en début (évolution de $D_{0,1}$) et en fin de diffusion (évolution de $D_{0,2}$) sont beaucoup plus faibles en présence de dioxyde de titane. Les index de perméabilité étant dépendants de l'entropie de diffusion ΔS, le pigment influence donc uniquement cette dernière dans nos composites. Pour la résine DGEBA-DAMP pure,

Bouvet [1] a montré que le réseau polymère est homogène. Dans les composites, le paragraphe II.1) du Chapitre 2 a mis en évidence des zones dans lesquelles les particules de dioxyde de titane sont proches les unes des autres et entourées d'une faible quantité de polymère. Dans ces dernières, la matrice est particulièrement contrainte comme l'a démontré le paragraphe II.6)d. du Chapitre 2. D'après les conclusions sur l'enthalpie de diffusion, la résine autour des charges est donc propice à une progression des molécules d'eau avec un minimum d'énergie. Les particules de dioxyde de titane proches les unes des autres constituent ainsi des chemins de diffusion privilégiés comme l'illustre la Figure 37.

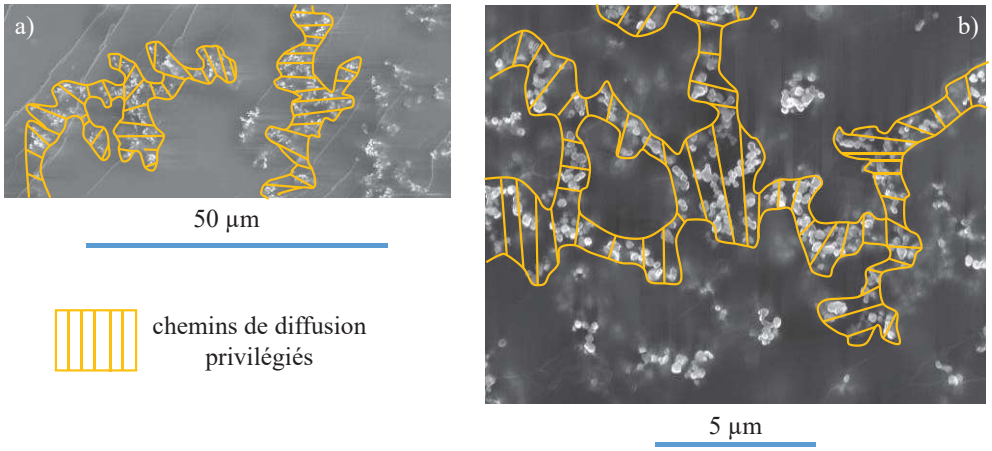


Figure 37 : Chemins privilégiés dans les composites chargés à 10 % (a) et à 20 % (b).

La création de chemins de diffusion privilégiés aux abords des particules de dioxyde de titane dans les composites diminue le nombre de possibilités de progression des molécules d'eau et par conséquent l'entropie globale de ces systèmes. Ainsi, l'index de perméabilité des systèmes pigmentés est plus faible que celui de la résine DGEBA-DAMP pure.

Nous examinons à présent les paramètres thermodynamiques de diffusion en désorption afin de mieux comprendre les phénomènes se produisant lors de cette étape du cycle de vieillissement. Tout d'abord, si nous considérons l'enthalpie de désorption ΔH_d, le Tableau 10 indique qu'elle est du même ordre de grandeur pour les composites et la résine DGEBA-DAMP pure. De plus, cette valeur correspond à l'énergie mesurée par Zhou et al. [26] lors de la désorption d'eau liée par une liaison hydrogène dans des réseaux époxy (42 $kJ.mol^{-1}$). Ainsi, ce résultat confirme la progression des molécules d'eau par bonds de site polaire en site polaire au sein des systèmes étudiés. Le Tableau 10 indique également que l'évolution des paramètres thermodynamiques entre la sorption et la désorption est différente pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour les composites DGEBA-DAMP-TiO_2.

Comme le souligne Bouvet [1] lors de ses travaux, la résine DGEBA-DAMP pure a les mêmes valeurs d'enthalpie de diffusion et d'index de perméabilité au début de la prise en eau (valeurs issues de D_1) et en désorption (valeurs issues de D_d). Ces résultats indiquent que les processus de diffusion sont identiques pour les deux étapes du cycle de vieillissement. De plus, pendant ce cycle, Bouvet a mis en

évidence une relaxation du réseau macromoléculaire qui a libéré des sites polaires d'où le passage d'une sorption pseudo-fickienne à une désorption fickienne [1].

Comme pour l'étape de prise en eau, les valeurs de paramètres thermodynamiques en désorption sont identiques pour les deux taux étudiés. De plus, les tendances au cours du cycle de vieillissement sont identiques quelle que soit la proportion de dioxyde de titane considérée : les paramètres thermodynamiques augmentent entre le début de la prise en eau (valeurs issues de D_1) et la désorption (valeurs issues de D_d). Comme l'indique la littérature [6,23,24,74,75], une rupture localisée de l'interface entre la matrice polymère et les particules de dioxyde de titane dans les composites est possible au cours du vieillissement sous l'action conjointe de la présence d'eau pendant la sorption, de la mise sous vide pendant la désorption et de la température, notamment à 50 °C et 60 °C. Cette rupture étant localisée dans l'interface des composites, elle n'est pas visible sur l'évolution des propriétés mesurées au paragraphe IV. de ce Chapitre. De plus, le paragraphe I.2)b. du Chapitre 2 a mis en évidence la présence d'interactions entre la DGEBA et le dioxyde de titane. La rupture localisée de l'interface conduit donc à la libération de fonctions réactives de la DGEBA qui sont constituées d'atomes d'oxygène issus des groupements époxyde. Ces sites étant polaires, le nombre de groupes hydrophiles dans les composites augmente lors de la désorption, amplifiant ainsi leur influence sur les molécules d'eau. De plus, l'énergie apportée par les contraintes internes est utilisée pendant l'étape de prise en eau. Elle n'est alors plus disponible lors de la désorption pour faciliter le départ des molécules d'eau. Ces deux phénomènes conduisent ainsi à une augmentation de l'énergie à fournir pour évacuer les molécules d'eau des composites. L'enthalpie de diffusion ΔH est donc plus importante lors de la désorption que lors du début de la prise en eau. De plus, la libération de groupements polaires par la rupture localisée de l'interface crée une hausse du nombre de chemins diffusifs possibles dans les zones privilégiées lors de la désorption, conduisant à une augmentation de l'entropie de diffusion et par conséquent de l'index de perméabilité $D_{0,d}$.

2) Analyse thermodynamique de la solubilité

Comme pour les coefficients de diffusion, les paramètres thermodynamiques liés à la solubilité apparente peuvent être obtenus suivant la loi d'Arrhenius (20) [5,20].

$$S = S_0 . \exp\left(\frac{-H_S}{RT}\right) \quad (20)$$

avec S : solubilité apparente
S_0 : facteur pré-exponentiel
H_S : enthalpie de solubilité

Le logarithme de la solubilité apparente est alors tracé en fonction de l'inverse de la température comme l'indique la Figure 38 afin d'avoir accès à l'enthalpie de solubilité et au facteur pré-exponentiel. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 11.

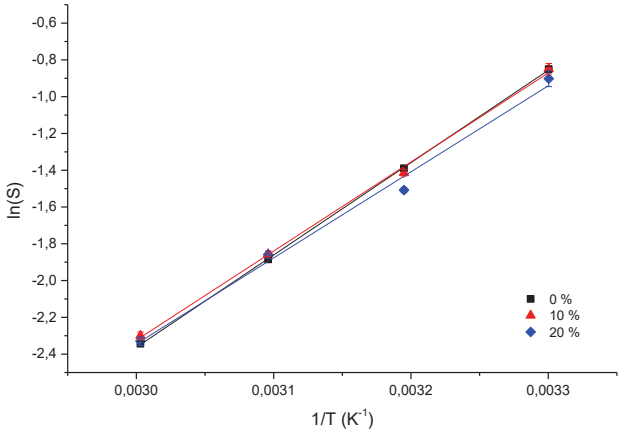


Figure 38 : Evolution de la solubilité apparente en fonction de la température.

Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques de diffusion de la résine DGEBA-DAMP pure et des composites DGEBA-DAMP-TiO_2.

Système	S_0 (mol.m^{-3}.Pa^{-1})	H_S (kJ.mol^{-1})
Résine DGEBA-DAMP pure [1]	$2{,}7.10^{-8}$	-42
Composite chargé à 10 % en TiO_2	$4{,}6.10^{-8}$	-40
Composite chargé à 20 % en TiO_2	$8{,}0.10^{-8}$	-39

L'enthalpie de solubilité est reliée à l'énergie libérée lors du processus de dissolution de l'eau au cours de la diffusion. Le Tableau 11 indique que cette enthalpie est identique pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour les composites. La dissolution de l'eau dans les polymères correspond au fait que les molécules d'eau se lient par liaison hydrogène avec les groupes polaires du réseau macromoléculaire lors de leurs bonds diffusifs [3]. Dans les systèmes étudiés, la matrice polymère est identique. La nature des groupes polaires est donc la même entre la résine DGEBA-DAMP pure et les composites ce qui implique que le processus de diffusion de l'eau et l'énergie libérée sont inchangés. Ceci explique les valeurs d'enthalpie de solubilité obtenues. De plus, Pascault et al. [2] exposent que les valeurs de H_S sont comprises entre -25 kJ.mol^{-1} pour les polymères de faible affinité polaire et -50 kJ.mol^{-1} pour les polymères de forte affinité polaire. Les valeurs présentées dans le Tableau 11 sont proches de -50 kJ.mol^{-1} ce qui met en avant une affinité entre l'eau et la résine DGEBA-DAMP relativement forte [1].

Les valeurs du facteur pré-exponentiel S_0 exposées dans le Tableau 11 sont doublées à chaque ajout de 10 % massique de dioxyde de titane. Néanmoins, d'après la Figure 38, les points issus des différents

systèmes sont semblables. Les différences observées sur le facteur pré-exponentiel S_0 ne sont alors pas significatives et révèlent une entropie de solubilité similaire pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour les composites DGEBA-DAMP-TiO_2.

VI. Synthèse

Au cours de ce Chapitre, le cycle de vieillissement sorption-désorption a permis de mettre en évidence le comportement des composites DGEBA-DAMP-TiO_2 en présence d'eau à différentes températures. La comparaison des résultats obtenus avec ceux de la résine DGEBA-DAMP pure indique l'influence de l'ajout de pigment.

Tout d'abord, les isothermes de sorption ainsi que les courbes de sorption et de désorption montrent que le dioxyde de titane ne modifie pas le comportement global des systèmes étudiés. La sorption est pseudo-fickienne et la désorption purement fickienne. De plus, l'augmentation des coefficients de diffusion avec la hausse de température de vieillissement met en avant le caractère thermoactivé de la diffusion, pour la résine pure comme pour les composites. La loi d'Arrhenius a ainsi permis l'accès aux paramètres thermodynamiques qui évoluent de façon identique pour les trois systèmes au cours du cycle sorption-désorption. Le dioxyde de titane ne modifie donc pas les processus de progression de l'eau qui s'effectue par bonds de site polaire en site polaire au sein de la matrice polymère.

La solubilité suivant une loi des mélanges, l'interface des composites peut être négligée dans l'interprétation des phénomènes de vieillissement, le dioxyde de titane est bien dispersé dans les composites et imperméable à l'eau. En revanche, bien que la solubilité des systèmes étudiés soit constante, la proportion d'eau diminue avec l'augmentation de la quantité de dioxyde de titane, ce qui confirme l'imperméabilité de ce pigment à l'eau.

L'ajout de dioxyde de titane induit la présence de contraintes internes supplémentaires dans les composites. Ces dernières sont prédominantes sur la plastification par l'eau dans les propriétés mécaniques, la plastification ne se manifestant que dans l'évolution de Tg des composites. De plus, les contraintes internes bloquent la relaxation des groupes hydroxypropyléthers pendant le cycle de vieillissement, modifiant ainsi les paramètres thermodynamiques et les phénomènes de diffusion à l'échelle microscopique.

Enfin, l'augmentation de température de vieillissement est à l'origine de la présence d'eau piégée irréversiblement dans les composites. Additionnée à la mise sous vide pendant la désorption, elle crée

une rupture localisée de l'interface entre la matrice et les particules de dioxyde de titane pour les cycles à 50 °C et 60 °C.

Les phénomènes mis en avant lors du cycle de vieillissement peuvent être résumés dans la Figure 39 et de la façon suivante :

- *Etat initial* : les composites sont constitués de deux phases avec un réseau polymérique identique à la résine DGEBA-DAMP pure. Ce réseau comporte des sites polaires et certains d'entre eux sont présents dans des portions contraintes ce qui les rend inaccessibles. De plus, l'ajout de dioxyde de titane conduit à l'augmentation des contraintes internes avec l'ajout de contraintes de type II.
- *Etape de sorption* : les molécules d'eau pénètrent dans les systèmes et progressent par bonds de site polaire en site polaire en formant des liaisons hydrogène avec ces derniers. A 30 °C et 40 °C, l'eau est soit libre soit liée de type I. A 50 °C et 60 °C, l'apport d'énergie dû à l'augmentation de la température conduit à une rupture localisée de l'interface des composites qui libèrent de nouveaux sites polaires et permettent la pénétration de molécules d'eau supplémentaires. De plus, l'eau est soit libre, soit liée de type I, soit liée de type II.
- *Etape de désorption* : sous l'action du vide et de la température, la rupture localisée de l'interface des composites se confirme. La libération des sites polaires qui en résulte augmente fortement le nombre de chemins diffusifs. La désorption est alors plus rapide et homogène. De plus, l'eau liée de type II après l'étape de sorption à 50 °C et 60 °C est toujours présente dans les composites à la fin du cycle de vieillissement. Enfin, les contraintes internes bloquent la relaxation des groupes hydroxypropyléther qui restent masqués à la diffusion.

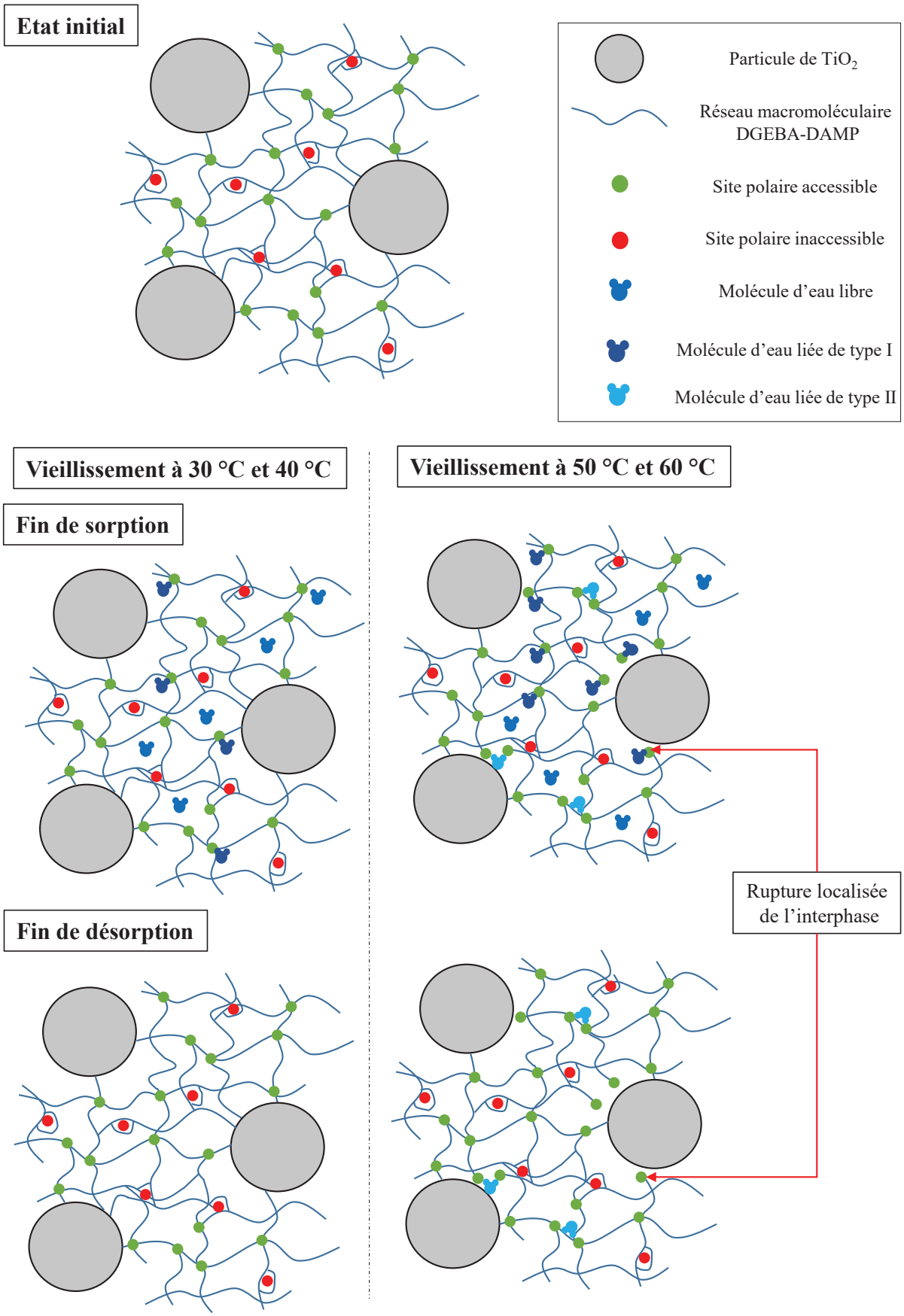


Figure 39 : Scénario de vieillissement des composites.

Références bibliographiques

1. Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles.* Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp.

2. Pascault JP, Sautereau H, Williams RJJ, Verdu J. 2002. *Thermosetting Polymers*. New York: Marcel Dekker, INC

3. Tcharkhtchi A, Bronnec PY, Verdu J. 2000. Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer* 41:5777-85

4. Lide DR. 1994. *Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed.*

5. Klopffer M, H., Flaconneche B. 2001. Transport de molécules gazeuses dans les polymères : revue bibliographique. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 56:223-44

6. Apicella A, Tessieri R, de Cataldis C. 1984. Sorption modes of water in glassy epoxies. *Journal of Membrane Science* 18:211-25

7. Zimm BH, Lundberg JL. 1956. Sorption of Vapors by High Polymers. *The Journal of Physical Chemistry* 60:425-8

8. Le Gac PY, Roux G, Davies P, Fayolle B, Verdu J. 2014. Water clustering in polychloroprene. *Polymer* 55:2861-6

9. Marque G. 2009. *Absorption de l'eau par les polymères*. l'université de Savoie. 311 pp.

10. Bouvet G, Dang N, Cohendoz S, Feaugas X, Mallarino S, Touzain S. 2015. Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings. *Progress in Organic Coatings* 96:32-41

11. Nguyen Dang D. 2012. *Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées*. Thèse. Université de la Rochelle, La Rochelle. 172 pp.

12. Malajati Y. 2009. *Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau*. Thèse. Université Blaise Pascal. 246 pp.

13. Tai RCL, Szklarska-Smialowska Z. 1993. Effect of fillers on the degradation of automotive epoxy adhesives in aqueous solutions. *Journal of Materials Science* 28:6199-204

14. Brun E. 2009. *Vieillissement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique*. Université Joseph-Fourier - Grenoble I. 284 pp.

15. Sun Y, Zhang Z, Wong CP. 2005. Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites. *Polymer* 46:2297-305

16. Chateauminois A, Vincent L, Chabert B, Soulier JP. 1994. Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer* 35:4766-74

17. Durier A-L. 2008. *Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères*. Arts et Métiers ParisTech (ENSAM), Paris. 148 pp.

18. Perera DY. 2004. Effect of pigmentation on organic coating characteristics. *Progress in Organic Coatings* 50:247-62

19. Huldén M, Hansen CM. 1985. Water permeation in coatings. *Progress in Organic Coatings* 13:171-94

20. Perera DY, Selier P. 1973. Water transport in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 2:57-80

21. Becker O, Varley RJ, Simon GP. 2004. Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites. *European Polymer Journal* 40:187-95

22. Theocaris PS, Kontou EA, Papanicolaou GC. 1983. The effect of moisture absorption on the thermomechanical properties of particulates. *Colloid & Polymer Science* 261:394-403

23. Fernández-García M, Chiang MYM. 2002. Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive. *Journal of Applied Polymer Science* 84:1581-91

24. Chiang MYM, Fernandez-Garcia M. 2003. Relation of swelling and Tg depression to the apparent free volume of a particle-filled, epoxy-based adhesive. *Journal of Applied Polymer Science* 87:1436-44

25. Piasecki F. 2013. *Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées*. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I

26. Zhou J, Lucas JP. 1999. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer* 40:5505-12

27. Li L, Zhang S, Chen Y, Liu M, Ding Y, et al. 2005. Water Transportation in Epoxy Resin. *Chemistry of Materials* 17:839-45

28. He Y. 2012. Moisture absorption and hygroscopic swelling behavior of an underfill material. *Thermochimica Acta* 546:143-52

29. Zhou J, Lucas JP. 1995. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 53:57-64

30. Zou C. 2007. *The effect of humidity and surface functionalisation on the dielectric properties of nanocomposites*. University of Leicester. 162 pp.

31. Broughton WR, Lodeiro MJ. 2000. Techniques for monitoring water absorption in fibre reinforced pokymer composites

32. Nguyen Dang D, Cohendoz S, Mallarino S, Feaugas X, Touzain S. 2013. Effects of curing program on mechanical behavior and water absorption of DGEBA/TETa epoxy network. *Journal of Applied Polymer Science* 129:2451-63

33. Crank J. 1975. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press

34. Derrien K, Gilormini P. 2009. The effect of moisture-induced swelling on the absorption capacity of transversely isotropic elastic polymer–matrix composites. *International Journal of Solids and Structures* 46:1547-53

35. Adamson MJ. 1980. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science* 15:1736-45

36. 1999. *Norme internationale ISO 11359-2 "Plastiques - Analyse thermomécanique (TMA) - Partie 2 : Détermination du coefficient de dilatation thermique linéique et de la température de transition vitreuse"*.

37. He Y, Moreira BE, Overson A, Nakamura SH, Bider C, Briscoe JF. 2000. Thermal characterization of an epoxy-based underfill material for flip chip packaging. *Thermochimica Acta* 357-358:1-8

38. He Y. 2005. Thermomechanical and viscoelastic behavior of a no-flow underfill material for flip-chip applications. *Thermochimica Acta* 439:127-34

39. Caussé N. 2012. *Analyse des relaxations enthalpiques, mécaniques et diélectriques pour l'étude du vieillissement d'assemblages collés structuraux*. Toulouse

40. 2005. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer Berlin Heidelberg

41. Bertho J. 2011. *Vieillissement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé / adhésif époxy : évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état physico-chimique de l'adhésif*. Arts et Métiers ParisTech

42. Quach THY. 2010. *Etude de la durabilité d'un primaire époxy anticorrosion : rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence*. Sud Toulon-Var. 214 pp.

43. Luo S, Leisen J, Wong CP. 2002. Study on mobility of water and polymer chain in epoxy and its influence on adhesion. *Journal of Applied Polymer Science* 85:1-8

44. Gómez-Carracedo A, Alvarez-Lorenzo C, Gómez-Amoza JL, Concheiro A. 2004. Glass transitions and viscoelastic properties of Carbopol® and Noveon® compacts. *International Journal of Pharmaceutics* 274:233-43

45. Courgneau C, Domenek S, Guinault A, Avérous L, Ducruet V. 2011. Analysis of the Structure-Properties Relationships of Different Multiphase Systems Based on Plasticized Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment* 19:362-71

46. Sagle AC, Ju H, Freeman BD, Sharma MM. 2009. PEG-based hydrogel membrane coatings. *Polymer* 50:756-66

47. Abd Alla SG, Said HM, El-Naggar AWM. 2004. Structural properties of γ-irradiated poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science* 94:167-76

48. Feldstein MM, Shandryuk GA, Platé NA. 2001. Relation of glass transition temperature to the hydrogen-bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers. Part 1. Effects of hydroxyl group number in plasticizer molecule. *Polymer* 42:971-9

49. Smith LSA, Schmitz V. 1988. The effect of water on the glass transition temperature of poly(methyl methacrylate). *Polymer* 29:1871-8

50. Barmpalexis P, Koutsidis I, Karavas E, Louka D, Papadimitriou SA, Bikiaris DN. 2013. Development of PVP/PEG mixtures as appropriate carriers for the preparation of drug solid dispersions by melt mixing technique and optimization of dissolution using artificial neural networks. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 85:1219-31

51. Ratna D, Karger Kocsis J. 2013. Thermomechanical properties and morphology of polyethylene oxide and phenolic resole blends. *Journal of Applied Polymer Science* 127:4039-43

52. Georjon O, Galy J. 1998. Effects of crosslink density on the volumetric properties of high Tg polycyanurate networks. Consequences on moisture absorption. *Polymer* 39:339-45

53. Jenniskens P, Blake DF. 1996. Crystallization of Amorphous Water Ice in the Solar System. *The Astrophysical Journal* 473:1104

54. Sugisaki M, Suga H, Seki S. 1968. *Calorimetric Study of the Glassy State. IV. Heat Capacities of Glassy Water and Cubic Ice*. pp 2591-2599. Bulletin of the Chemical Society of Japan

55. Zhou J, Lucas JP. 1999. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. *Polymer* 40:5513-22

56. Benard F. 2004. *Etude de l'influence des charges de silice sur le vieillissement des résines époxyde sous irradiation*. Thèse. Université du Maine, Le Mans. 210 pp.

57. Zinck PGJ-FIndsa. 1999. *De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde - fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel*. [s.n.], [S.l.]

58. Barrere C, Dal Maso F. 1997. Epoxy Resins Crosslinked with Polyamines: Structure and Properties. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 52:317-35

59. Cukierman S, Halary J-L, Monnerie L. 1991. Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems. *Journal of Non-Crystalline Solids* 131-133:898-905

60. Feaugas X. 2003. Tensile and cyclic hardening: back and effective stresses concepts and their applications. *Recent Research Developments in Materials Science* 4:35-64

61. Eom Y, Boogh L, Michaud V, Månson J-A. 2002. Internal stress control in epoxy resins and their composites by material and process tailoring. *Polymer Composites* 23:1044-56

62. Matsuzaki R, Hatori S. 2016. Numerical simulations of residual stress and inhomogeneous conductivity effects in CNT-filled resins cured by electric field. *Express Polymer Letters* 10:15-24

63. Marzocca AJ, Somoza A, Goyanes SN, Salgueiro W, König P. 2002. Characterization of free volume in particulate-filled epoxy resin by means of dynamic mechanical analysis and positron annihilation lifetime spectroscopy. *Polymer International* 51:1277-84

64. Fredj N, Cohendoz S, Mallarino S, Feaugas X, Touzain S. 2010. Evidencing antagonist effects of water uptake and leaching processes in marine organic coatings by gravimetry and EIS. *Progress in Organic Coatings* 67:287-95

65. Li Y, Xue B. 2016. Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites. *Polymer Degradation and Stability* 126:144-58

66. Aminabhavi TM. 1988. Liquid diffusion into epoxy resin composites. *Journal of Applied Polymer Science* 35:1251-6

67. Rao RMVGK, Chanda M, Balasubramanian N. 1984. Factors Affecting Moisture Absorption in Polymer Composites. Part II: Influence of External Factors. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 3:246-53

68. Chauffaille S, Devos O, Jumel J, Shanahan MER. 2010. Liquid diffusion in polymeric adhesives by electrochemical-impedance spectroscopy (EIS). *International Journal of Adhesion and Adhesives* 30:602-8

69. Deroiné M, Le Duigou A, Corre Y-M, Le Gac P-Y, Davies P, et al. 2014. Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymer Degradation and Stability* 105:237-47

70. Deroiné M, Le Duigou A, Corre YM, Le Gac PY, Davies P, et al. 2014. Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) in distilled water. *Polymer Testing* 39:70-8

71. Jelinski LW, Dumais JJ, Stark RE, Ellis TS, Karasz FE. 1983. Interaction of epoxy resins with water. A quadrupole echo deuterium NMR study. *Macromolecules* 16:1019-21

72. Jelinski LW, Dumais JJ, Cholli AL, Ellis TS, Karasz FE. 1985. Nature of the water-epoxy interaction. *Macromolecules* 18:1091-5

73. Li Y, Miranda J, Sue H-J. 2001. Hygrothermal diffusion behavior in bismaleimide resin. *Polymer* 42:7791-9

74. Apicella A, Nicolais L, de Cataldis C. 1985. Characterization of the morphological fine structure of commercial thermosetting resins through hygrothermal experiments. In *Characterization of Polymers in the Solid State I: Part A: NMR and Other Spectroscopic Methods Part B: Mechanical Methods*, ed. H Kaush, H Zachman, 66:189-207: Springer Berlin / Heidelberg. Number of 189-207 pp.

75. Apicella A, Nicolais L. 1985. Effect of water on the properties of epoxy matrix and composite. In *Epoxy Resins and Composites I*, 72:69-77: Springer Berlin / Heidelberg. Number of 69-77 pp.

Chapitre 4 :

Etude des propriétés barrière des composites époxy-dioxyde de titane

Table des matières

I. Préparation de revêtements et caractérisation initiale 158
1) Protocole de préparation des revêtements 158
2) Caractérisation des propriétés initiales 158
a. Adhérence 159
b. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) 160
c. Température de transition vitreuse 161
d. Relaxations structurales 161
e. Conclusions 162
II. Prise en eau des revêtements 163
1) Mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique 163
a. Protocole de mesure de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique 163
b. Détermination de la prise en eau 165
2) Prise en eau 166
a. Impact de la fréquence utilisée 166
b. Evolution de la prise en eau 167
c. Cinétique de diffusion 168
d. Solubilité apparente 169
3) Evolution des propriétés de revêtement composite au cours du vieillissement 171
a. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) 171
b. Température de transition vitreuse 172
c. Relaxations structurales 172
4) Analyse des paramètres thermodynamiques 173
a. Analyse thermodynamique des coefficients de diffusion 173
b. Analyse thermodynamique de la solubilité 175
5) Prise en eau avec ajout d'une contrainte viscoélastique à 30 °C 176
6) Bilan de la prise en eau des revêtements 178
III. Prise en eau des films libres 181
1) Détermination de la prise en eau des films libres par SIE 181
2) Technique identique mais systèmes différents : effet de la mise en forme sur le vieillissement mesuré par SIE 182
3) Système identique mais techniques différentes : influence de la technique de suivi sur le vieillissement des films libres 184
IV. Prise en compte du gonflement dans les calculs de SIE 186

1) Gonflement par microscopie électrochimique à balayage (SECM) 186
2) Conséquences du gonflement sur les calculs de SIE 189
V. Synthèse 190
Références bibliographiques 192

Ce Chapitre s'attache à compléter les réponses du Chapitre 3 concernant la problématique n° 2 de la stratégie d'étude exposée au Chapitre 1 sur l'impact du taux de pigment sur la durabilité des composites. Dans un premier temps, la mise en forme des échantillons est modifiée. Cette partie de l'étude est alors axée sur la durabilité des composites sous forme de revêtements. La comparaison avec les travaux de Bouvet [1] permet de mettre en avant l'impact du pigment sur leur vieillissement. Le travail de ce Chapitre n'est réalisé que pour des composites avec un taux massique de dioxyde de titane de 20 %. Dans un second temps, une étude sur la durabilité de films libres évaluée par méthode électrochimique permet de mettre en avant l'impact de la mise en forme sur la durabilité des systèmes étudiés par comparaison avec les résultats obtenus sur les revêtements. De plus, une comparaison avec les résultats obtenus au Chapitre 3 donne des indications sur l'influence de la technique de suivi utilisée.

Ce Chapitre est divisé en trois parties. La première expose le protocole de préparation des revêtements composites ainsi que leurs propriétés initiales. Ensuite, la prise en eau des revêtements est détaillée après une présentation de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. Une troisième partie est axée sur les résultats obtenus par électrochimie sur les films libres. Elle met également en avant l'influence de la mise en forme sur la durabilité d'un film de peinture ainsi que l'impact de la technique utilisée sur les résultats présentés. Enfin, elle présente des mesures de gonflement réalisées par Microscopie Electrochimique à Balayage.

I. Préparation de revêtements et caractérisation initiale

1) Protocole de préparation des revêtements

Pour cette partie de l'étude, les composites sont mis en œuvre sous forme de revêtements. Pour cela, ils sont appliqués sur des plaques d'acier Q-Panel de type R. Le protocole de préparation des films composites est identique à celui décrit dans le paragraphe I.2)a. du Chapitre 2. Le seul changement apporté est l'ajout dans les moules de plaques d'acier préalablement rincées à l'acétone sur lesquelles le mélange est appliqué. L'épaisseur obtenue pour les revêtements est de 120 ± 10 µm.

2) Caractérisation des propriétés initiales

De même que pour les revêtements de résine DGEBA-DAMP pure [1], il est possible de décoller les revêtements composites des plaques d'acier. Comme pour les films libres au Chapitre 2, les propriétés à l'état initial sont évaluées sur des revêtements décollés. Ce paragraphe présente les résultats

obtenus : adhérence, spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier, température de transition vitreuse et relaxations structurales.

a. Adhérence

L'adhérence des revêtements sur les plaques d'acier est mesurée grâce à un test d'arrachement suivant la norme ISO 4624 [2] réalisé sur six échantillons. Des plots normalisés sont collés sur des plaques d'acier revêtues comme l'indique la Figure 01. Après séchage de la colle pendant une semaine à 30 °C, une force normale au revêtement est appliquée sur le plot avec l'appareil présenté en Figure 02 jusqu'au décollement. La contrainte appliquée est alors lue sur le dispositif.

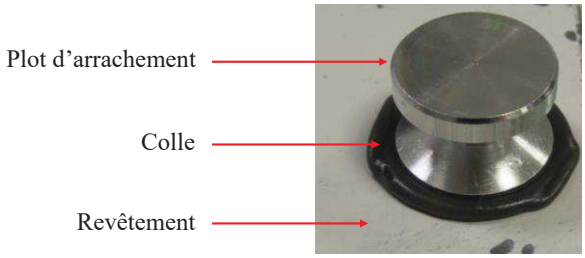


Figure 01 : Plot collé sur un revêtement pour le test d'arrachement.

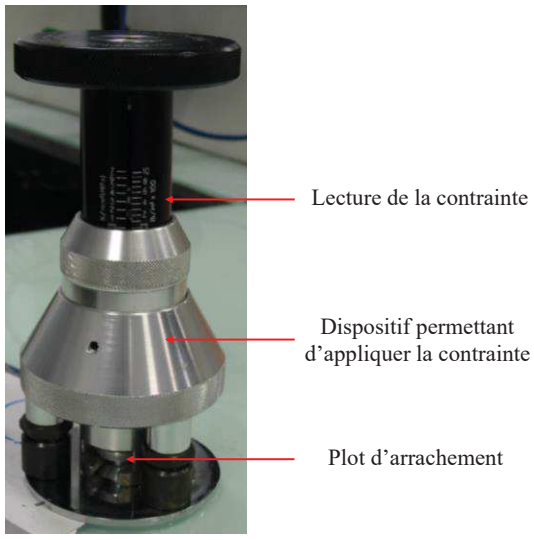


Figure 02 : Dispositif utilisé pour les tests d'arrachement.

Pour les revêtements de résine DGEBA-DAMP pure comme pour les revêtements de composite, la contrainte d'arrachement est estimée à 1 ± 0,5 MPa après six essais. De plus, ces tests permettent de caractériser le type de rupture. Pour la résine DGEBA-DAMP pure, la rupture est purement adhésive [1]. Dans le cas du composite DGEBA-DAMP-TiO_2, la Figure 03 indique une rupture adhésive avec 72 ± 6 % de revêtement arraché.

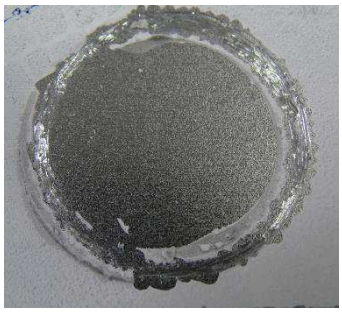


Figure 03 : Revêtement de composite décollé après le test d'arrachement.

b. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Comme pour les films libres, les spectres IRTF des revêtements décollés sont réalisés en mode ATR. Ce mode analysant la surface des échantillons, des mesures sont effectuées à l'interface entre le substrat d'acier et le revêtement ainsi que sur la surface extérieure du revêtement. Les Figures 04 et 05 présentent les résultats obtenus pour le composite chargé à 20 %.

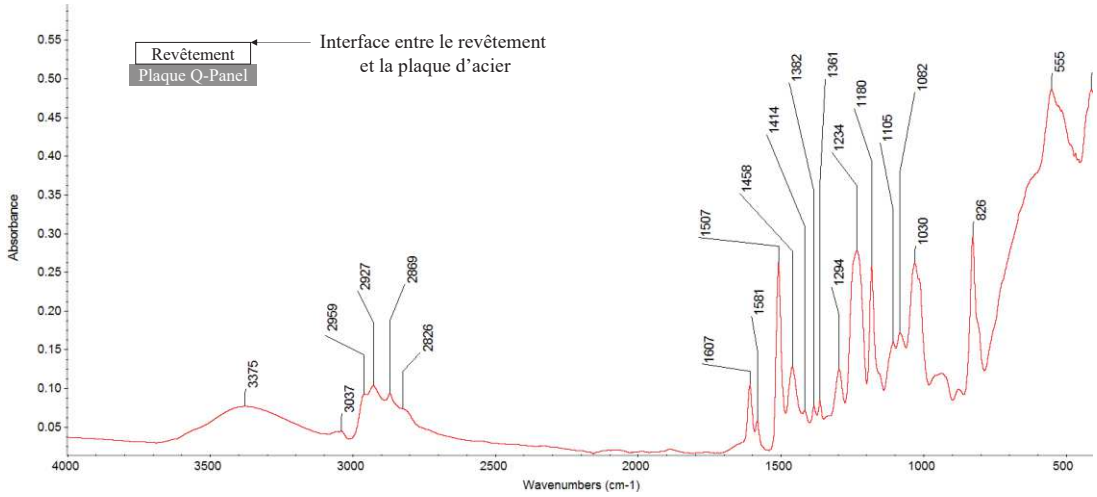


Figure 04 : Spectre IRTF de l'interface entre le substrat d'acier et le revêtement composite chargé à 20 % à l'état initial.

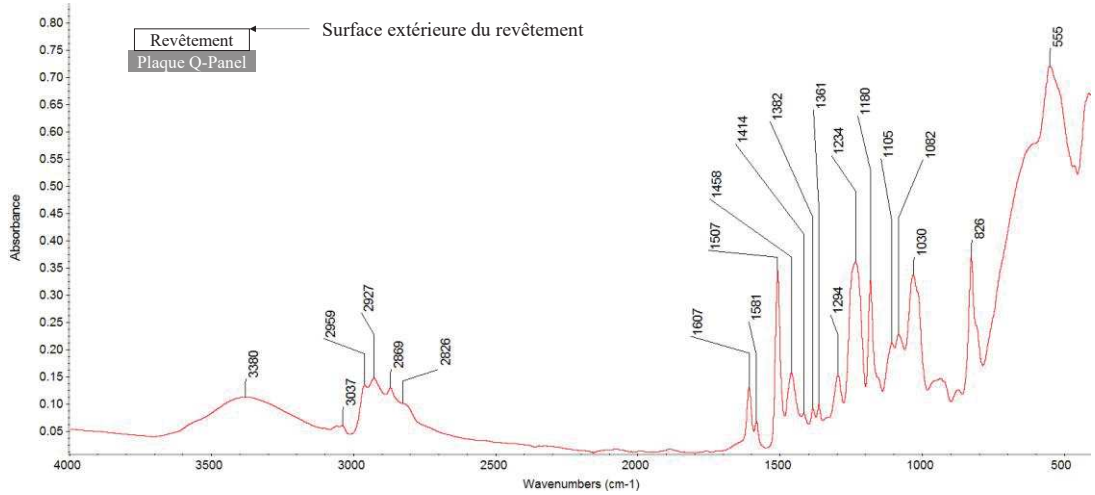


Figure 05 : Spectre IRTF de la surface extérieure du revêtement composite chargé à 20 % à l'état initial.

Par comparaison des Figures 04 et 05 et de la Figure 12 de l'Annexe 3, les spectres de film libre et de revêtement composite sont semblables. Les fonctions chimiques de la matrice époxy ne sont donc pas modifiées par la présence du substrat. Des résultats identiques sont obtenus pour le revêtement de résine DGEBA-DAMP pure.

c. Température de transition vitreuse

Afin de caractériser la température de transition vitreuse des revêtements décollés, des analyses de DSC sont réalisées suivant le cycle présenté au paragraphe I.2)b. du Chapitre 2. De même que pour les films libres, les thermogrammes obtenus indiquent une réticulation complète et l'absence de vieillissement physique. Le Tableau 01 présente les résultats de Tg obtenus.

Tableau 01 : Comparaison des Tg des films libres et des revêtements à l'état initial.

Système	Résine DGEBA-DAMP pure [1]		Composite chargé à 20 % en TiO_2	
	Film libre	Revêtement	Film libre	Revêtement
Tg (°C)	122 ± 1	122 ± 1	121 ± 2	119 ± 1

Comme l'indique le Tableau 01, les films libres et les revêtements ont la même Tg, qu'il s'agisse de la résine DGEBA-DAMP pure ou des composites. Globalement, la mise en forme n'a donc pas d'influence sur la mobilité des chaines macromoléculaires du réseau polymérique.

d. Relaxations structurales

Des balayages en température suivant le protocole exposé au paragraphe II.4)b. du Chapitre 2 sont réalisés sur les revêtements décollés afin de mettre en évidence les relaxations structurales. La Figure 06 présente une comparaison des résultats obtenus sur les films libres et sur les revêtements pour chaque système étudié.

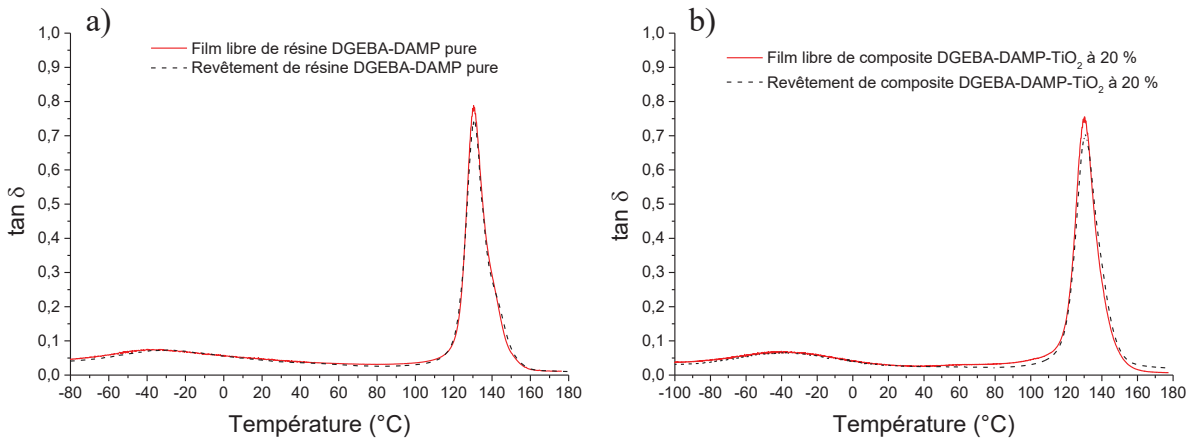


Figure 06 : Comparaison des balayages en température des films libres et des revêtements de résine DGEBA-DAMP pure [1] (a) et de composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 % (b).

Pour la résine pure comme pour le composite, la Figure 06 indique que le facteur d'amortissement tan δ est identique pour le film libre et le revêtement. Les relaxations α et β sont donc indépendantes de la mise en forme.

e. Conclusions

Les caractérisations réalisées sur les revêtements décollés mettent en évidence une structure identique des films libres et des revêtements au niveau macroscopique, pour la résine DGEBA-DAMP pure comme pour le composite. Ces résultats s'expliquent par l'ajustement de la stœchiométrie de la matrice polymère dans tous les systèmes. L'influence du dioxyde de titane mise en avant au Chapitre 2 est donc valable pour les deux mises en forme.

Comme l'explique Bouvet dans ses travaux [1], les revêtements se distinguent des films libres par leur exposition à l'environnement et leur ancrage sur le substrat qui limite leurs possibilités de déformation. La Figure 07 illustre ces différences.

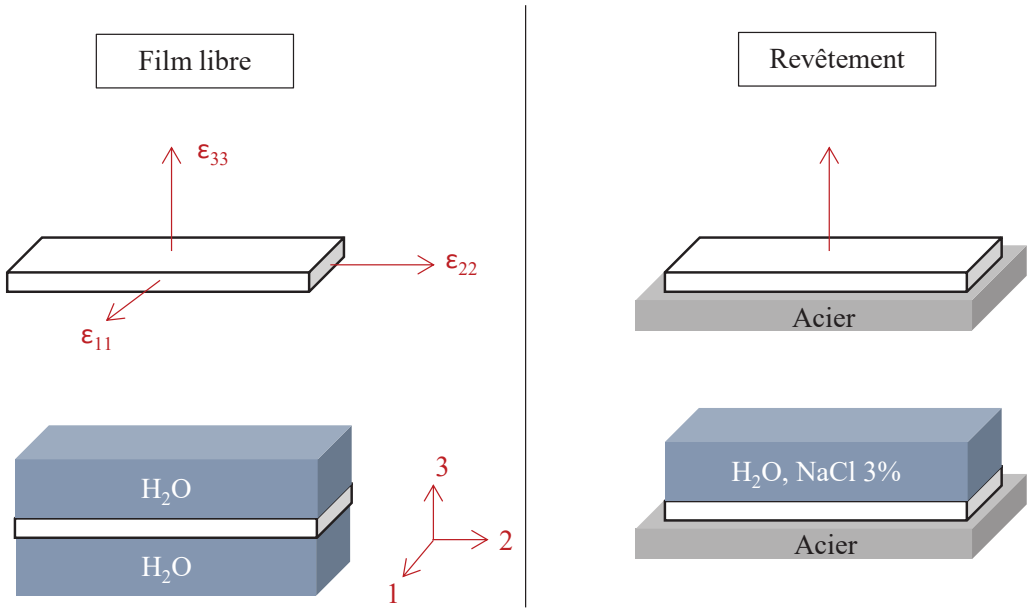


Figure 07 : Schéma illustrant les conditions aux limites des films libres et des revêtements [1].

Les revêtements étant liés au substrat, ils n'ont la possibilité de se déformer que dans la direction 3 alors que les films libres le peuvent dans les trois directions de l'espace. De plus, les revêtements sont soumis à un environnement agressif sur une seule des faces normales à la direction 3 alors que les films libres le sont sur ces deux faces. Néanmoins, du fait de leurs faibles épaisseurs, la diffusion suivant les faces normales aux directions 1 et 2 est négligée.

II. Prise en eau des revêtements

Comme pour les films libres, la diffusion de l'eau dans les revêtements est étudiée à différentes températures. Dans un premier temps, la technique de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ainsi que le protocole de détermination de la prise en eau sont présentés. Un second paragraphe expose les résultats de diffusion obtenus lors d'une étape de sorption. Ensuite, l'évolution des propriétés des revêtements au cours du vieillissement est détaillée. Comme pour les films libres au Chapitre 3, tous ces résultats sont utilisés pour expliquer les paramètres thermodynamiques et les phénomènes se produisant lors de la prise en eau des revêtements. Un dernier paragraphe indique l'influence d'un paramètre environnemental supplémentaire : l'application d'une contrainte mécanique dans le domaine viscoélastique.

1) Mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

a. Protocole de mesure de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Etant donné que la masse des revêtements est négligeable devant celle des plaques d'acier utilisées comme substrats, le suivi de prise en eau des revêtements ne peut pas être effectué par gravimétrie. En effet, la variation de masse due à la présence d'eau ne serait pas détectée avec ce type de mesure. C'est pourquoi la technique employée pour caractériser le vieillissement dans ce Chapitre est la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

Afin d'assurer la conduction, la prise en eau des revêtements est réalisée dans une solution saline NaCl à 3 % massique. Le montage utilisé est présenté en Figure 08. L'étanchéité de la cellule d'impédance en verre est garantie par un joint torique en caoutchouc et la surface de contact de la solution est de 16 cm². Pour effectuer les mesures, un montage deux électrodes est réalisé : l'électrode de travail est constituée de la plaque d'acier et une électrode en graphite constitue à la fois la contre-électrode et la pseudo-référence.

Comme pour les films libres dans le Chapitre 3, l'étude du vieillissement des revêtements est effectuée à différentes températures : 30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C. Afin de contrôler la température, les échantillons sont placés dans des étuves MEMMERT® qui font également office de cage de Faraday pour limiter les perturbations extérieures. Les mesures à 30 °C et 40 °C sont réalisées sur un appareil GAMRY Reference-600 et celles à 50 °C et 60 °C sur un appareil GAMRY Femtostat FAS-1. Le

Tableau 02 présente les paramètres utilisés pour chaque appareil, les mesures étant effectuées au potentiel d'abandon.

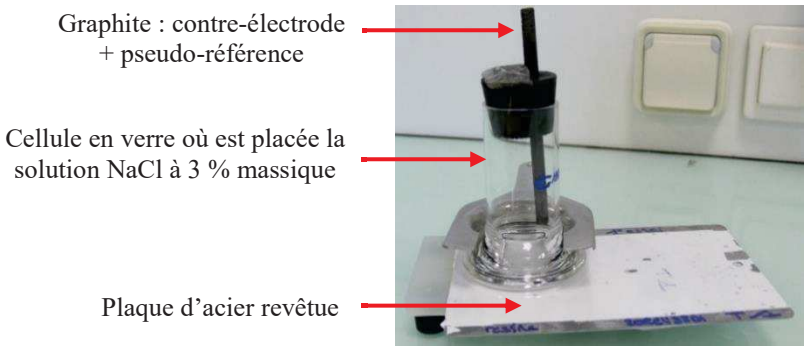


Figure 08 : Montage utilisé pour réaliser les mesures de SIE.

Tableau 02 : Paramètres de mesure utilisés.

Appareil	Perturbation	Nombre de points	Domaine spectral
Femtostat FAS-1	30 mV r.m.s.	11 points/décade	100 mHz – 100 kHz
Reference-600	30 mV r.m.s.	11 points/décade	100 mHz – 1 MHz

Ces conditions de mesure sont identiques à celles utilisées par Bouvet pour l'étude de revêtements DGEBA-DAMP pure [1], ce qui permet de comparer les résultats. De plus, plusieurs échantillons sont soumis au vieillissement pour chaque température afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

Un exemple de résultats obtenus sur les composites par SIE est présenté en Figures 09 et 10 sous forme de diagramme de Nyquist et de diagramme de Bode respectivement. Les chiffres indiqués en légende des graphes correspondent aux temps réduits (en $s^{1/2}.cm^{-1}$), c'est-à-dire aux temps d'immersion rationnalisés par l'épaisseur de l'échantillon.

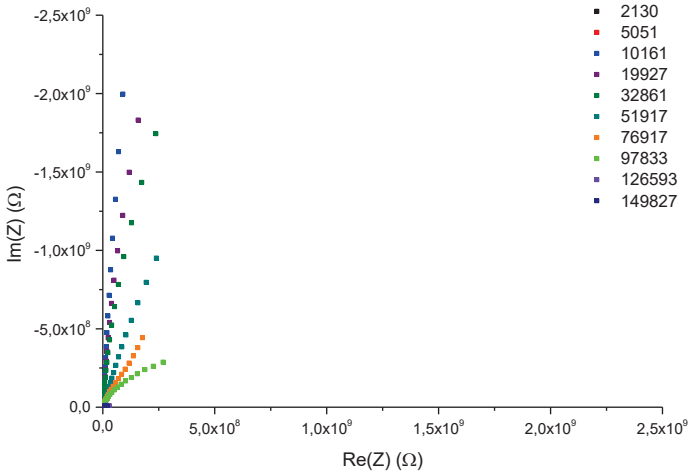


Figure 09 : Diagramme de Nyquist.

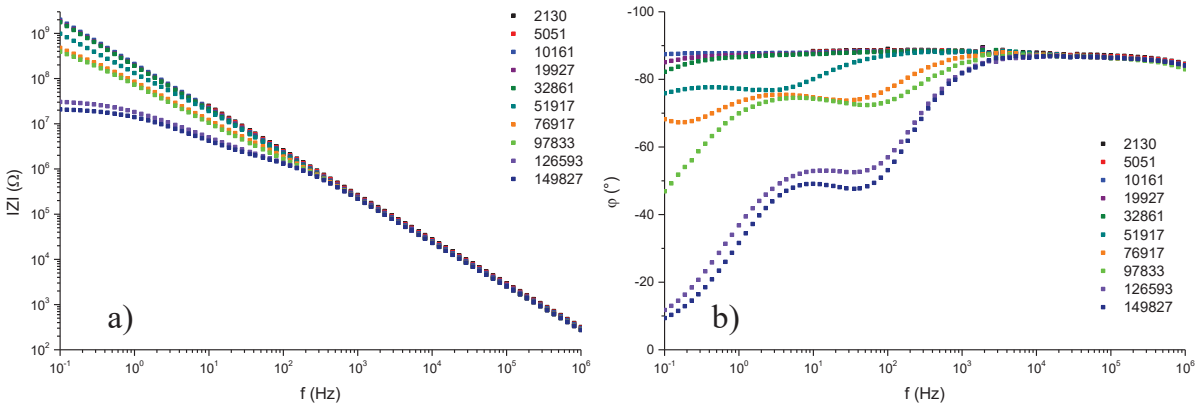


Figure 10 : Diagramme de Bode : module d'impédance (a) et phase (b).

Une peinture intacte a un comportement purement capacitif qui se traduit par une boucle de rayon infini sur le diagramme de Nyquist, une évolution linéaire de pente -1 du module d'impédance et une phase proche de -90 ° sur le diagramme de Bode [3,4]. Ce type de comportement est observé sur les Figures 09 et 10 pour les temps les plus courts. Lorsque le temps d'immersion augmente, la peinture se dégrade ce qui se traduit par plusieurs phénomènes observables sur les diagrammes de Nyquist et de Bode [3-5]. Pour le diagramme de Nyquist, le rayon de la boucle diminue. Sur le diagramme de Bode, le module d'impédance diminue et une rupture de pente apparaît pour les basses fréquences. De plus, l'apparition d'une composante résistive conduit à une phase qui s'éloigne de -90 ° et ce, pour des gammes de fréquences de plus en plus importantes avec le temps d'immersion. Ce type de comportement est généralement observé dans la littérature pour des revêtements protecteurs [6-10].

Dans le cadre de cette étude, les phénomènes caractérisés sont ceux liés au revêtement polymère qui se produisent pour des hautes fréquences [3]. Dans les Figures 09 et 10, les phénomènes liés à l'apparition de défauts n'ont pas atteint les fréquences utilisées pour la caractérisation de la prise en eau ($f > 10$ kHz). La dégradation des propriétés barrière n'altère donc pas les calculs de diffusion.

b. Détermination de la prise en eau

Avec la SIE, la prise en eau calculée correspond à une prise en eau volumique. Elle est obtenue à partir des parties réelle et imaginaire du module d'impédance ainsi que de l'équation de Brasher et Kingsbury.

Le module d'impédance permet tout d'abord de calculer une capacité du revêtement prise pour les hautes fréquences, dite capacité haute fréquence C_{HF}. Cette capacité est obtenue à l'aide de la formule (01) [6,11].

$$C_{HF} = \frac{-Im(Z)}{2.\pi.f.(Re(Z)^2 + Im(Z)^2)} \quad (01)$$

avec C_{HF} : capacité haute fréquence du revêtement
f : fréquence considérée
$Im(Z)$: partie imaginaire du module d'impédance à la fréquence considérée
$Re(Z)$: partie réelle du module d'impédance à la fréquence considérée

Ensuite, la capacité haute fréquence initiale C_{HF}^0, la capacité haute fréquence au temps t C_{HF}^t ainsi que la constante diélectrique de l'eau permettent de calculer la prise en eau au temps t grâce à la relation de Brasher et Kingsbury (02) [7,8,10-20].

$$\chi_v(t) = 100 . \frac{\log\left(\frac{C_{HF}^t}{C_{HF}^0}\right)}{\log(\varepsilon_w(T))} \quad (02)$$

avec $\chi_v(t)$: prise en eau volumique au temps t
C_{HF}^0 : capacité haute fréquence initiale du revêtement sec
C_{HF}^t : capacité haute fréquence du revêtement humide au temps t
$\varepsilon_w(T)$: constante diélectrique de l'eau à la température de vieillissement

De plus, la constante diélectrique de l'eau varie avec la température. Il est donc nécessaire de prendre en compte cette variation en utilisant les valeurs présentées dans le Tableau 03 [21].

Tableau 03 : Valeurs de constante diélectrique de l'eau aux températures étudiées [21].

Température	**30 °C**	**40 °C**	**50 °C**	**60 °C**
ε_w	76,60	73,17	69,88	66,73

2) Prise en eau

Grâce à la relation de Brasher et Kingsbury, il est possible de suivre la prise en eau des revêtements de composite. Ce paragraphe présente les résultats obtenus et est divisé en quatre parties. Tout d'abord, les courbes de sorption suivant les fréquences de travail utilisées montrent l'influence de ce paramètre sur la détermination de la quantité d'eau. Ensuite, les courbes de prise en eau des composites sont comparées à celles des revêtements de résine DGEBA-DAMP pure obtenues par Bouvet [1]. Enfin, la diffusion est caractérisée grâce au coefficient de diffusion et à la solubilité.

a. Impact de la fréquence utilisée

Le paragraphe II.1)b. de ce Chapitre explique les calculs permettant de déterminer la prise en eau des composites à partir des résultats de SIE via la capacité haute fréquence du revêtement. Ce paramètre est déterminé à une fréquence donnée. Au cours de cette étude, les données sont extraites à deux

fréquences différentes pour chaque température étudiée : 10 kHz et 100 kHz à 30 °C et 40 °C, 10 kHz et 20 kHz à 50 °C et 60 °C. A 10 kHz, fréquence commune à toutes les températures, le bruit présent sur les spectres SIE peut perturber les mesures. La Figure 11 présente les évolutions de prise en eau en fonction de la fréquence utilisée pour les revêtements composites chargés à 20 %.

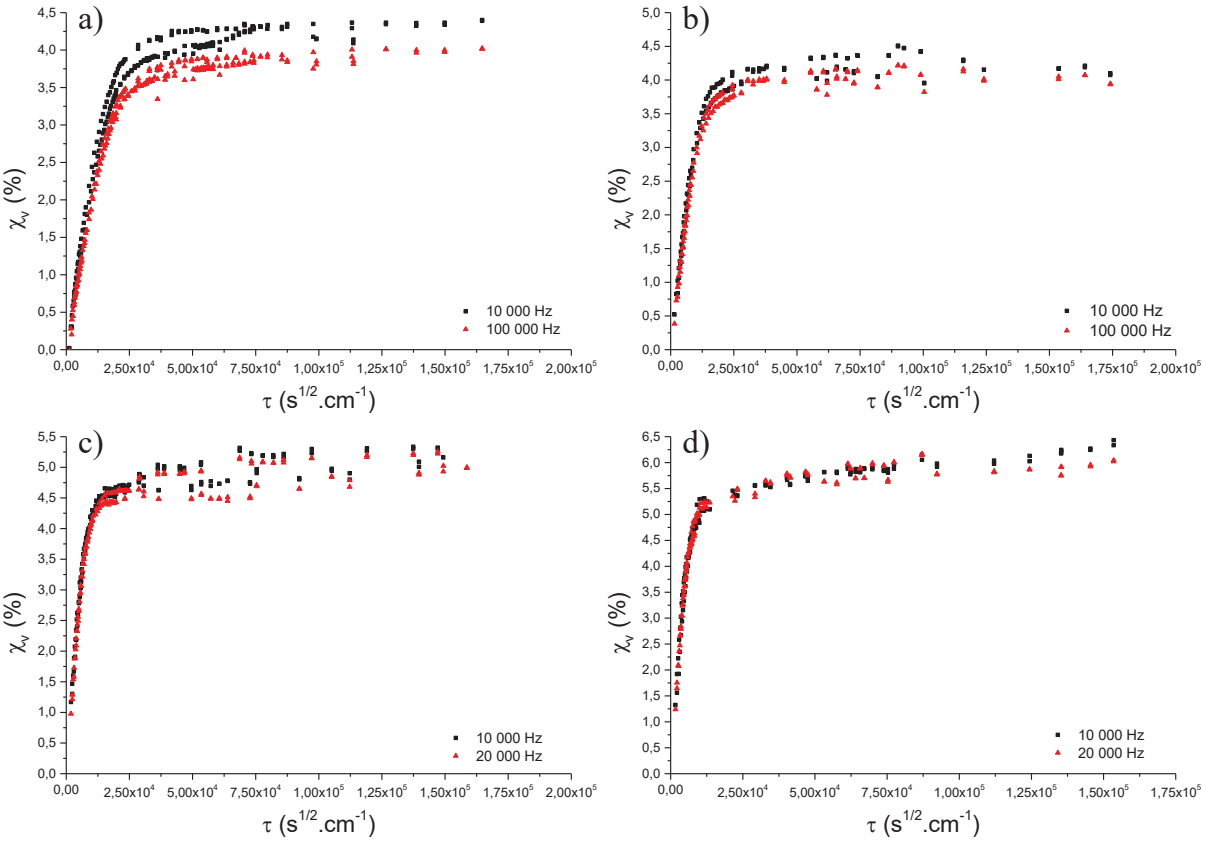


Figure 11 : Impact de la fréquence utilisée sur la prise en eau des revêtements composites à 30 °C (a), 40 °C (b), 50 °C (c) et 60 °C (d).

Comme l'indique la Figure 11, les courbes de sorption sont indépendantes de la fréquence pour chaque température étudiée. Il est alors possible d'utiliser des fréquences différentes suivant l'appareil pour extraire les données et comparer les prises en eau. Il existe une zone bruitée sur les spectres de SIE aux alentours de 10 kHz du fait de l'alimentation réseau électrique et des perturbations électromagnétiques environnantes. C'est pourquoi les fréquences utilisées dans la relation (01) pour la suite de l'étude sont les suivantes : 100 kHz à 30 °C et 40 °C et 20 kHz à 50 °C et 60 °C.

b. Evolution de la prise en eau

Comme pour les films libres, les caractéristiques de la diffusion dans les revêtements sont déterminées à partir des courbes de sorption. La Figure 12 présente l'évolution de la prise en eau volumique pour chaque système étudié en fonction du temps réduit τ.

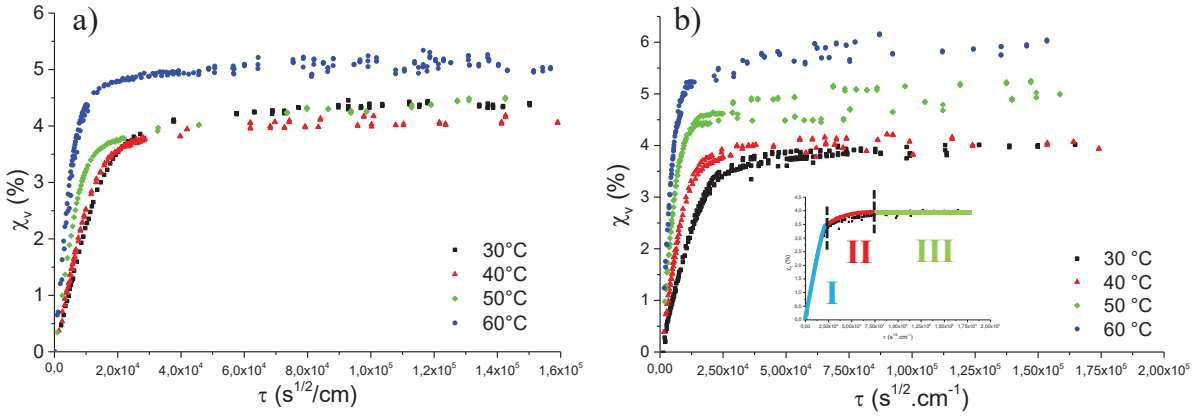


Figure 12 : Courbes de prise en eau des revêtements de résine DGEBA-DAMP pure [1] (a) et de composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 % (b).

Comme l'indique la Figure 12, la prise en eau est similaire pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour le composite, comme la sorption dans les films libres exposée au Chapitre 3. La diffusion dans les revêtements est donc pseudo-fickienne avec un coefficient de diffusion dépendant du temps. Elle peut alors être caractérisée par un coefficient de diffusion et une solubilité déterminés de façon identique à celle employée pour les films libres aux paragraphes III.2) et III.3) du Chapitre 3 respectivement.

c. Cinétique de diffusion

Ce paragraphe présente les résultats obtenus pour la détermination des coefficients de diffusion dans les revêtements. La prise en eau étant similaire à celle des films libres, l'algorithme utilisé est identique à celui de l'Annexe 8 développé dans les travaux de Bouvet [1]. Afin de prendre en compte les changements induits par la présence du substrat, la relation (07) du Chapitre 3 est modifiée et devient l'équation (03) [1]:

$$\chi_v\big(D(\tau)\big) = \chi_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\,exp\left[\frac{-(2n+1)^2.\pi^2.D(\tau).\tau^2}{4}\right]\right) \qquad (03)$$

avec χ_v : fraction volumique d'eau au temps t
χ_∞ : fraction volumique d'eau à saturation
$D(\tau)$: coefficient de diffusion dépendant du temps

La Figure 13 présente l'évolution du coefficient de diffusion pour chaque système étudié. Comme pour les films libres au Chapitre 3, l'évolution du coefficient de diffusion des revêtements comporte trois étapes. La cinétique de prise en eau est alors caractérisée par les coefficients D_1 et D_2 représentatifs du début et de la fin de la diffusion respectivement. La Figure 14 indique les valeurs obtenues pour chaque revêtement.

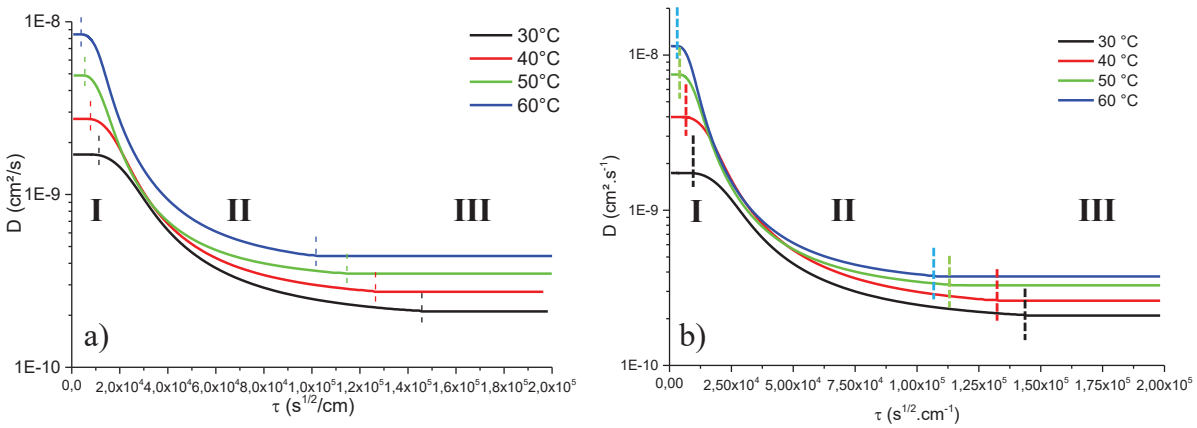


Figure 13 : Evolution du coefficient de diffusion pour la résine DGEBA-DAMP pure [1] (a) et pour le composite chargé à 20 % (b).

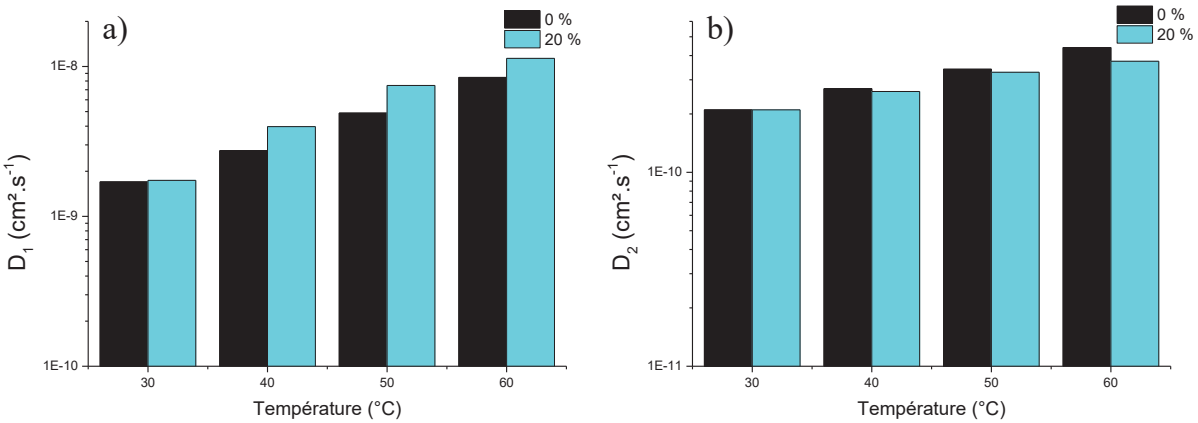


Figure 14 : Coefficients de diffusion D_1 (a) et D_2 (b) pour les revêtements de résine DGEBA-DAMP pure et de composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 %.

D'après la Figure 14, les coefficients D_1 et D_2 des revêtements suivent des tendances identiques qui correspondent à celles observées sur les films libres au Chapitre 3. Tout d'abord, chacun de ces coefficients est du même ordre de grandeur pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour le composite. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec la littérature [11,15]. De plus, pour chaque système étudié, les deux coefficients de diffusion augmentent avec la température de vieillissement, traduisant ainsi le caractère thermoactivé de la diffusion dans le cas des revêtements. Les mesures de SIE sont donc cohérentes avec celles de gravimétrie.

d. Solubilité apparente

A partir des courbes de sorption présentées au paragraphe II.2)b. de ce Chapitre, il est également possible de déterminer les teneurs en eau à saturation et la solubilité apparente. Les revêtements ayant un comportement identique à celui des films libres, les valeurs de solubilité apparente sont obtenues grâce à la loi de Henry et aux expressions (08) à (10) présentées au paragraphe III.3) du Chapitre 3.

Tout d'abord, la SIE donne accès à des proportions d'eau volumiques. La solubilité étant obtenue à partir des proportions massiques, il est nécessaire de transformer les valeurs à saturation obtenues par SIE grâce à la relation (04). La masse volumique de l'eau variant peu avec la température (995,6 kg.m^{-3} à 30 °C et 983,64 kg.m^{-3} à 60 °C), elle est considérée comme constante.

$$\chi_{m_c} = 100 \,.\, \frac{masse\ d'eau}{masse\ de\ revêtement} = 100 \,.\, \frac{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{V_{revêtement} \cdot \rho_{revêtement}} = \chi_v \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{revêtement}} \qquad (04)$$

avec χ_{m_c} : proportion massique d'eau

χ_v : proportion volumique d'eau

ρ_{H_2O} : masse volumique de l'eau, 995,6 kg.m^{-3}

$\rho_{revêtement}$: masse volumique du revêtement (cf. Tableau 06 du Chapitre 2)

V_{H_2O} : volume d'eau

$V_{revêtement}$: volume du revêtement

Le Tableau 04 indique les proportions d'eau à l'équilibre pour les revêtements et les valeurs de solubilité apparente de chaque système étudié.

Tableau 04 : Teneurs en eau à saturation dans les revêtements de résine DGEBA-DAMP pure et de composite chargé à 20 %.

Température de vieillissement		**30 °C**	**40 °C**	**50 °C**	**60 °C**
Résine DGEBA-DAMP pure	χ_v (%) [1]	4,37 ± 0,04	4,07 ± 0,07	4,37 ± 0,09	5,11 ± 0,10
	χ_{m_c} (%) [1]	3,63 ± 0,04	3,38 ± 0,07	3,63 ± 0,09	4,24 ± 0,10
	S (mol.m^{-3}.Pa^{-1})	0,550 ± 0,005	0,298 ± 0,005	0,192 ± 0,004	0,138 ± 0,003
Composite chargé à 20 % en TiO_2	χ_v (%)	3,98 ± 0,03	4,10 ± 0,12	5,07 ± 0,15	5,90 ± 0,14
	χ_{m_c} (%)	3,30 ± 0,03	3,40 ± 0,10	4,21 ± 0,12	4,90 ± 0,12
	S (mol.m^{-3}.Pa^{-1})	0,502 ± 0,004	0,300 ± 0,008	0,221 ± 0,006	0,159 ± 0,004

D'après le Tableau 04, la teneur en eau à l'équilibre augmente entre 40 °C et 50 °C pour le revêtement composite. Ce résultat rejoint celui observé au paragraphe III.1) du Chapitre 3 et suggère l'apparition d'une rupture localisée de l'interface entre la matrice polymère et le dioxyde de titane dans le revêtement au cours du vieillissement à 50 °C et 60 °C. Néanmoins, contrairement aux films libres, la proportion d'eau à saturation dans les revêtements ne suit pas de tendance constante entre la résine pure et le composite suivant la température. En effet, le caractère imperméable du dioxyde de titane limite la prise en eau des systèmes pigmentés sous forme de films libres qui absorbent moins que ceux de résine pure. Dans le cas des revêtements, la teneur en eau à l'équilibre est plus faible en présence de pigment à 30 °C, équivalente pour les deux systèmes à 40 °C et plus importante dans les composites à 50 °C et 60 °C.

Les valeurs de solubilité quant à elles sont du même ordre de grandeur pour la résine pure et pour le composite. De plus, la solubilité diminue avec l'augmentation de la température de vieillissement pour tous les systèmes étudiés.

3) Evolution des propriétés de revêtement composite au cours du vieillissement

Afin de mieux comprendre l'évolution des revêtements de composite DGEBA-DAMP-TiO_2 pendant la prise en eau, leurs propriétés après vieillissement sont évaluées. Pour cette partie de l'étude, **les échantillons vieillis à 30 °C** sont placés dans un dessiccateur sous vide pour désorber l'eau. Ensuite, le revêtement est délicatement décollé du substrat et une caractérisation est réalisée. Ce paragraphe présente les résultats obtenus : spectres IRTF, valeurs de Tg et relaxations structurales.

a. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Des spectres sont réalisés sur des revêtements de composite après désorption et sont présentés par les Figures 15 pour l'interface avec le substrat métallique et 16 pour la surface extérieure.

Les Figures 15 et 16 mettent en évidence des pics identiques pour tous les spectres. Comme pour les films libres, ce résultat indique que la matrice polymère des revêtements ne semble pas dégradée chimiquement par l'étape de vieillissement. De plus, l'absence de déplacement en nombre d'onde des pics montre également que les groupes hydroxypropyléther ne sont pas relaxés après la prise en eau du fait des contraintes internes de type II. Dans le cas du composite DGEBA-DAMP-TiO_2, les revêtements et les films libres ne subissent donc pas d'évolution chimique.

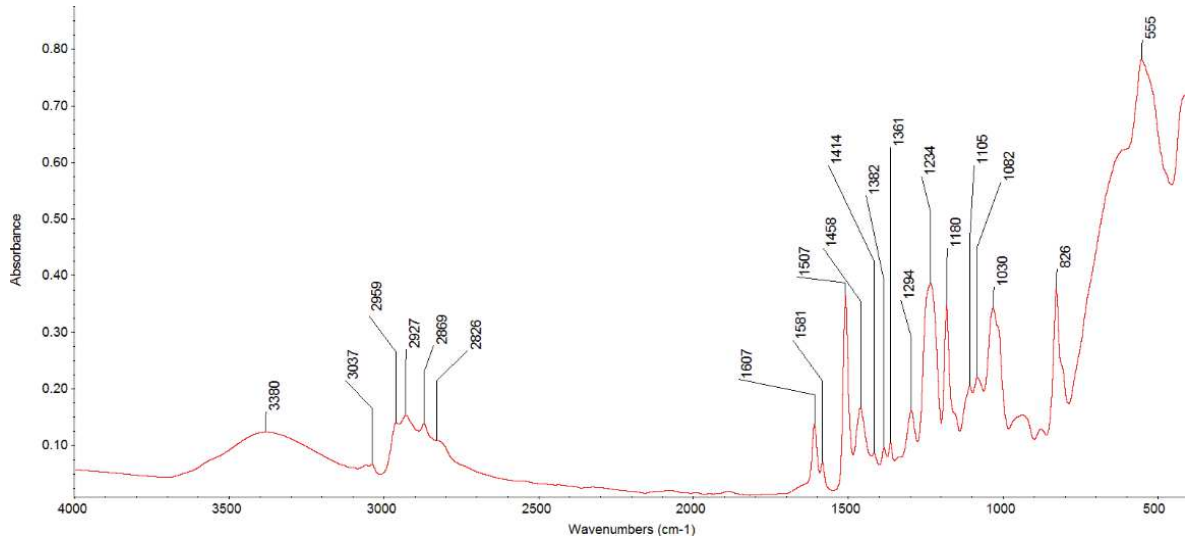


Figure 15 : Spectre IRTF de l'interface entre le substrat d'acier et le revêtement composite chargé à 20 % après prise en eau à 30 °C et désorption.

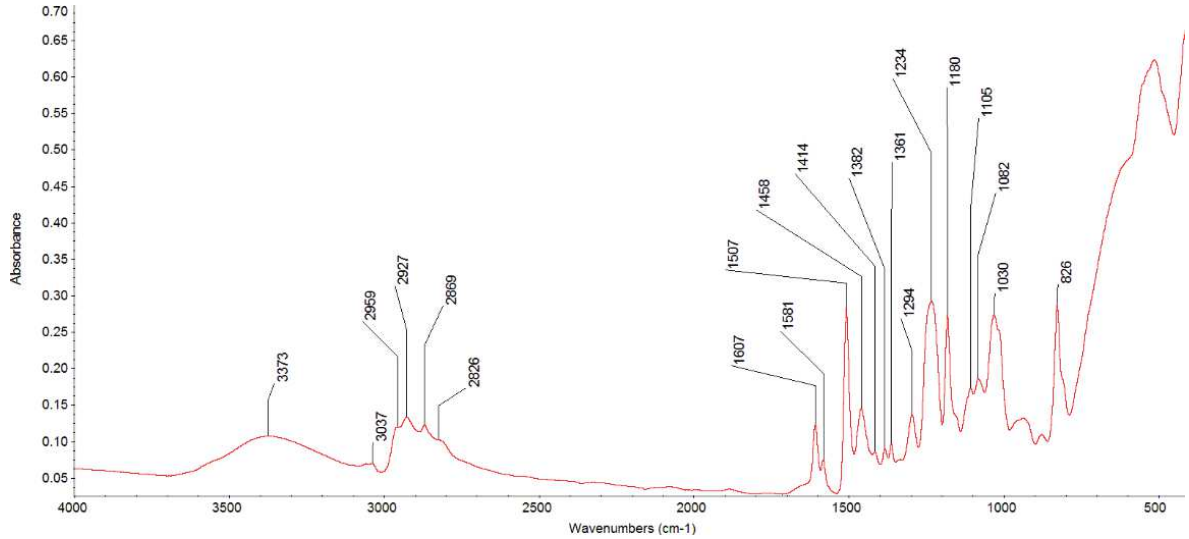


Figure 16 : Spectre IRTF de la surface extérieure du revêtement composite chargé à 20 % après prise en eau à 30 °C et désorption.

b. Température de transition vitreuse

Dans le cas des revêtements, la Tg n'est mesurée qu'à l'issue de l'étape de désorption. Le Tableau 05 présente les résultats obtenus sur les composites pour les deux mises en forme.

Tableau 05 : Tg des films libres et des revêtements de composite avant et après vieillissement à 30 °C.

Système	Film libre à l'état initial	Film libre après vieillissement à 30 °C	Revêtement à l'état initial	Revêtement après vieillissement à 30 °C
Tg (°C)	121 ± 2	121 ± 1	119 ± 1	121 ± 1

Comme l'indique le Tableau 05, les revêtements comme les films libres ont une valeur de Tg identique à celle de l'état initial après désorption. Aucune mesure n'ayant été effectuée à l'état humide sur le revêtement, nous n'avons pas d'indication sur une éventuelle plastification par l'eau. Néanmoins, les analyses de DSC sur les films libres ont révélé une plastification réversible par l'eau. Les résultats des revêtements mettent alors en évidence une réversibilité des phénomènes potentiels au cours du vieillissement des composites.

c. Relaxations structurales

Après désorption, les revêtements de composite sont soumis à des balayages en température afin de mettre en évidence l'évolution des relaxations structurales. La Figure 17 présente les résultats obtenus.

La Figure 17 met en évidence un léger décalage de la transition α vers les plus faibles températures après vieillissement. Néanmoins la transition vitreuse traduite par cette relaxation est équivalente à celle de l'état initial. En revanche, la transition β n'est pas modifiée. Les balayages en température confirment les analyses IRTF qui indiquent l'absence de relaxation des groupes hydroxypropyléther. Dans les films

libres comme dans les revêtements, les contraintes internes induites par la présence de dioxyde de titane bloquent les relaxations dans le composite.

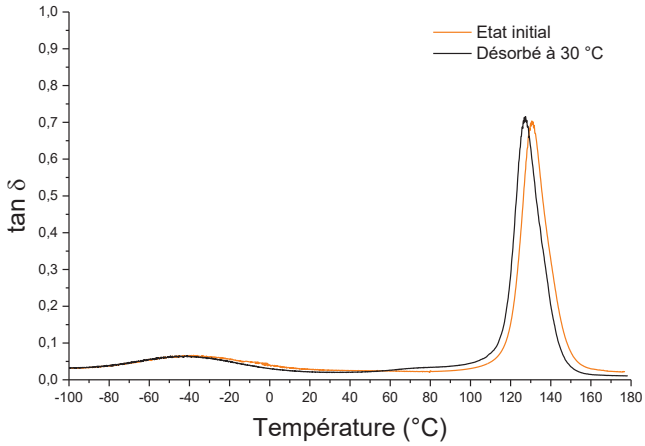


Figure 17 : Evolution du facteur d'amortissement tan δ pour le revêtement de composite chargé à 20 % à l'état initial et après un cycle à 30 °C constitué d'une prise en eau et d'une désorption.

4) Analyse des paramètres thermodynamiques

Comme pour les films libres au Chapitre 3, la diffusion dans les revêtements est thermoactivée. Une analyse des paramètres thermodynamiques est alors effectuée sur les coefficients de diffusion et sur la solubilité apparente. Les résultats obtenus sont présentés dans ce paragraphe.

a. Analyse thermodynamique des coefficients de diffusion

Les paramètres thermodynamiques de diffusion sont déterminés grâce à la loi d'Arrhenius. La Figure 18 et le Tableau 06 présentent les résultats obtenus.

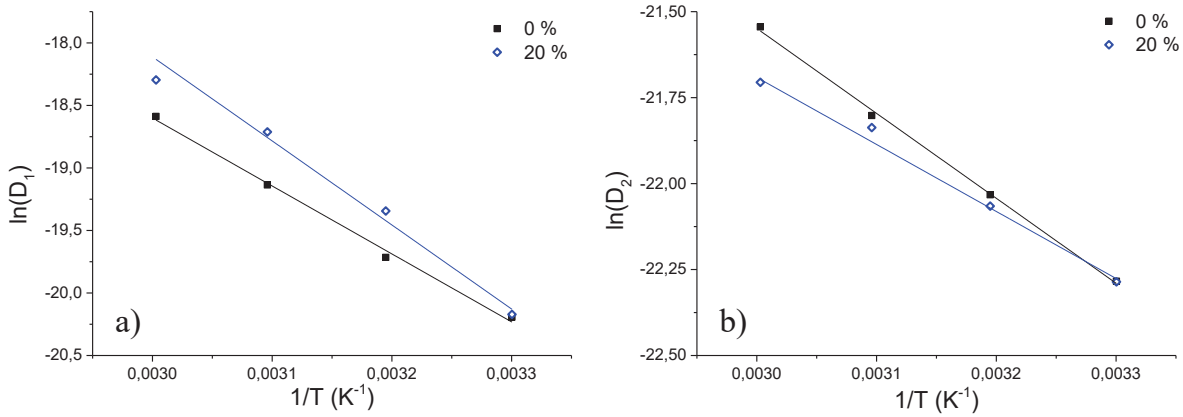


Figure 18 : Evolution des coefficients D_1 (a) et D_2 (b) en fonction de l'inverse de la température.

Tout d'abord, le Tableau 06 indique que les films libres et les revêtements ont des tendances similaires pour le passage des valeurs issues de D_1 à celles issues de D_2, pour les échantillons de résine

DGEBA-DAMP pure comme pour le composite. Les interprétations exposées au paragraphe V.1) du Chapitre 3 sont donc valides dans le cas des revêtements.

Tableau 06 : Paramètres thermodynamiques de diffusion.

Système	D_1		D_2	
	$D_{0,1}$ ($cm^2.s^{-1}$)	ΔH_1 ($kJ.mol^{-1}$)	$D_{0,2}$ ($cm^2.s^{-1}$)	ΔH_2 ($kJ.mol^{-1}$)
Film libre de résine DGEBA-DAMP pure [1]	$46,0.10^{-4}$	40	$46,0.10^{-8}$	24
Revêtement de résine DGEBA-DAMP pure [1]	$9,8.10^{-2}$	45	$76,0.10^{-8}$	21
Film libre de composite chargé à 20 % en TiO_2	$0,4.10^{-4}$	27	$1,2.10^{-8}$	16
Revêtement de composite chargé à 20 % en TiO_2	7,81	56	$13,2.10^{-8}$	16

Nous examinons à présent les résultats de paramètres thermodynamiques en début de sorption. Dans le cas de la résine DGEBA-DAMP pure, les enthalpies de diffusion ΔH_1 du revêtement et du film libre sont du même ordre de grandeur avec une légère augmentation pour le revêtement. Dans le cas du composite, l'enthalpie de diffusion ΔH_1 du revêtement est plus importante que celle du film libre. Ces résultats proviennent de la présence du substrat pendant la réticulation. En effet, ce dernier contraint le revêtement qui ne peut pas se rétracter à sa guise pendant la formation du réseau tridimensionnel. Des contraintes internes dites de type I se développent alors dans l'épaisseur de l'échantillon (cf. paragraphe III.3)g. du Chapitre 1). Ces dernières sont liées aux propriétés d'élasticité du matériau étudié. Le module d'Young du composite étant supérieur à celui de la résine DGEBA-DAMP pure, les contraintes internes de type I sont plus importantes dans le revêtement de composite. Il faut donc apporter plus d'énergie dans ce dernier échantillon pour permettre la progression des molécules d'eau, d'où l'augmentation de l'enthalpie de diffusion ΔH_1 observée. Dans le cas de l'index de perméabilité, les revêtements possèdent des valeurs de $D_{0,1}$ supérieures à celles des films libres, pour la résine DGEBA-DAMP pure comme pour le composite. Ce résultat s'explique par la présence des contraintes internes de type I causées par le substrat. En effet, ces dernières conduisent à une réticulation moins homogène. Les revêtements sont alors dans un état thermodynamique plus instable que les films libres, ce qui implique une augmentation de l'entropie globale et donc de l'index de perméabilité en début de diffusion $D_{0,1}$. De plus, les Chapitres 2 et 3 montrent que les contraintes internes globales sont plus importantes en présence de particules de dioxyde de titane. Cette augmentation crée une hétérogénéité plus forte dans le revêtement de composite, d'où une plus grande variabilité des chemins de diffusion possibles dans ces échantillons et une hausse d'entropie ΔS. L'index de perméabilité $D_{0,1}$ augmente ainsi de façon beaucoup plus importante dans le cas du composite que dans celui de la résine DGEBA-DAMP pure.

A la fin de l'étape de sorption, les valeurs de paramètres thermodynamiques ΔH_2 et $D_{0,2}$ des revêtements et des films libres sont similaires, pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour le composite. Cette évolution provient de la relaxation des contraintes internes de type I dues au substrat d'acier. Au Chapitre 3, il a été montré que les contraintes internes de type III ne se relaxent que dans les films libres de résine DGEBA-DAMP pure. En effet, les contraintes internes de type II causées par le dioxyde de titane bloquent ce phénomène dans les composites. Les résultats de paramètres thermodynamiques de diffusion des revêtements permettent ainsi de mettre en évidence une hiérarchie dans les contraintes internes : le type I est prédominant sur le type II qui est lui-même prépondérant sur le type III.

b. Analyse thermodynamique de la solubilité

Les paramètres thermodynamiques de solubilité apparente sont déterminés quant à eux grâce à la loi d'Arrhenius. La Figure 19 présente l'évolution de la solubilité des systèmes étudiés en fonction de l'inverse de la température et le Tableau 07 indique les valeurs obtenues ainsi qu'une comparaison avec les films libres.

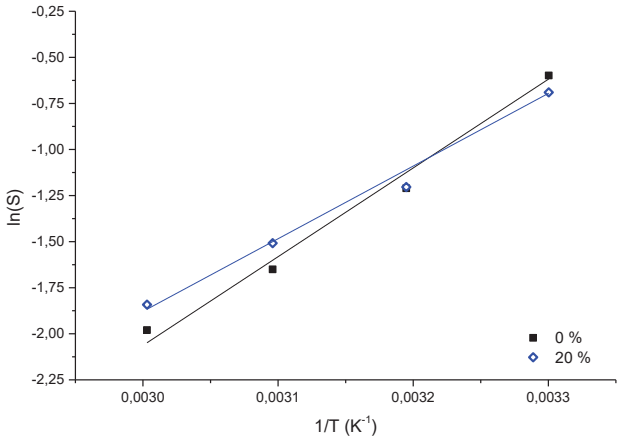


Figure 19 : Evolution de la solubilité en fonction de l'inverse de la température.

Tableau 07 : Paramètres thermodynamiques de solubilité.

Système	S_0 (mol.m^{-3}.Pa^{-1})	H_S (kJ.mol^{-1})
Film libre de résine DGEBA-DAMP pure [1]	$2{,}7.10^{-8}$	-42
Revêtement de résine DGEBA-DAMP pure [1]	$6{,}78.10^{-8}$	-40
Film libre de composite chargé à 20 % en TiO_2	$8{,}0.10^{-8}$	-39
Revêtement de composite chargé à 20 % en TiO_2	111.10^{-8}	-33

D'après le Tableau 07, l'enthalpie de solubilité est du même ordre de grandeur pour tous les systèmes. Les processus de dissolution de l'eau sont donc identiques pour les films libres et les revêtements, pour la résine DGEBA-DAMP pure comme pour les composites. L'eau diffuse en se liant avec les groupes polaires du réseau macromoléculaire.

Dans le cas du facteur pré-exponentiel S_0, ce dernier est du même ordre de grandeur pour le revêtement et le film libre de résine DGEBA-DAMP pure. Dans le cas du composite, ce facteur augmente fortement pour le revêtement. Néanmoins, en examinant la courbe de la Figure 19 de plus près, il apparaît que les points issus des données à 50 °C et 60 °C sont légèrement décalés par rapport aux points correspondant aux vieillissements à 30 °C et 40 °C. L'étude sur le film libre indique qu'à 50 °C et 60 °C, des molécules d'eau sont piégées dans les composites. Il est impossible d'effectuer une mesure en désorption sur les revêtements mais la forte augmentation de la proportion en eau à l'équilibre à ces températures dans le revêtement de composite suggère la présence d'eau liée de type II dans cet échantillon. Ces molécules d'eau liées de façon irréversible expliquent le décalage observé sur la Figure 19 qui est à l'origine de l'augmentation du facteur S_0 dans le cas du composite. Pour le film libre, elle est négligeable comme l'indique le Tableau 07 mais la présence de substrat dans le cas du revêtement exacerbe l'influence de l'eau liée de type II, conduisant aux résultats observés.

5) Prise en eau avec ajout d'une contrainte viscoélastique à 30 °C

L'objectif de cette partie de l'étude est de mettre en évidence l'influence de l'application d'une contrainte mécanique sur le vieillissement des revêtements de composite DGEBA-DAMP-TiO_2. Afin de ne pas introduire de dommages irréversibles dans le système, la valeur de contrainte sélectionnée est choisie dans le domaine viscoélastique déterminé au paragraphe IV.5)a. du Chapitre 3. En effet, dans ses travaux, Bouvet [1] a mis en évidence une évolution des domaines mécaniques à l'état humide. Afin d'éviter le passage du domaine viscoélastique au domaine viscoplastique pendant l'immersion des échantillons, le choix de la contrainte est basé sur les domaines à l'état initial mais aussi à l'état humide. Dans le cas des composites, il s'agit d'une contrainte de 5 MPa appliquée en compression et en tension comme l'indique la Figure 20. Pour la résine DGEBA-DAMP pure, une contrainte de 4 MPa est utilisée [1]. Le calcul de la flèche à imposer aux plaques revêtues est détaillé dans les travaux de Bouvet [1].

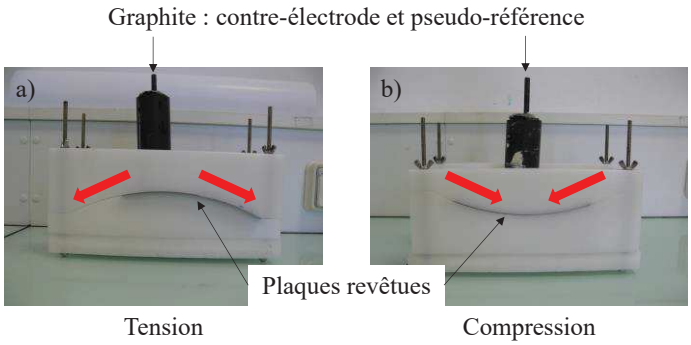


Figure 20 : Montages permettant d'appliquer une contrainte en tension (a) et en compression (b) aux plaques.

Cette partie de l'étude est menée uniquement à 30 °C. La prise en eau des revêtements contraints est déterminée par SIE de façon analogue aux revêtements non contraints. La Figure 21 présente les courbes de sorption obtenues.

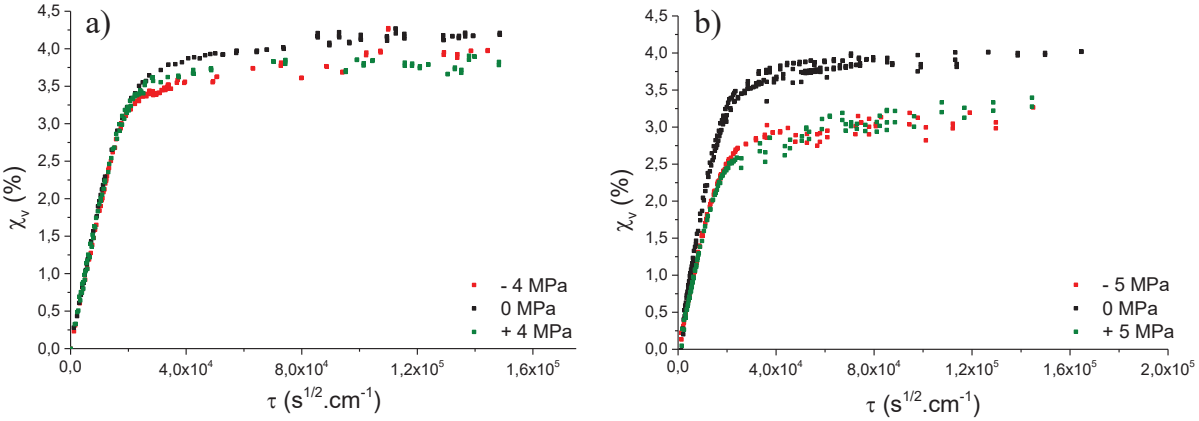


Figure 21 : Courbes de sorption des revêtements contraints et non contraints de résine DGEBA-DAMP pure [1] (a) et de composite chargé à 20 % (b).

Comme l'indique la Figure 21, les revêtements sous contrainte ont un comportement global en trois étapes similaire à celui des revêtements non-contraints. Les caractéristiques de la diffusion, coefficients de diffusion et solubilité, sont donc déterminées de façon analogue aux paragraphes II.2)c. et II.2)d. de ce Chapitre. Néanmoins, les revêtements de composite sous contrainte se comportent différemment de ceux de résine pure. En effet, les courbes de sorption montrent une diminution de la teneur en eau à l'équilibre des revêtements de composite contraints. Le Tableau 08 présente les proportions en eau à saturation et les solubilités apparentes obtenues.

Tableau 08 : Proportions en eau à l'équilibre et solubilité apparente des revêtements suivant la contrainte mécanique appliquée.

Système	χ_v (%)	S (mol.m^{-3}.Pa^{-1})
Résine DGEBA-DAMP pure sans contrainte [1]	4,37 ± 0,04	0,550 ± 0,005
Résine DGEBA-DAMP pure sous compression (- 4 MPa) [1]	3,95 ± 0,04	0,505 ± 0,005
Résine DGEBA-DAMP pure sous tension (+ 4 MPa) [1]	3,82 ± 0,09	0,489 ± 0,011
Composite chargé à 20 % sans contrainte	3,98 ± 0,03	0,502 ± 0,004
Composite chargé à 20 % sous compression (- 5 MPa)	3,05 ± 0,12	0,387 ± 0,015
Composite chargé à 20 % sous tension (+ 5 MPa)	3,25 ± 0,35	0,412 ± 0,043

D'après le Tableau 08, l'application d'une contrainte mécanique conduit à des tendances similaires sur la résine DGEBA-DAMP pure et sur les composites. En effet, une diminution de la proportion d'eau à saturation et de la solubilité apparente sous l'application d'une contrainte mécanique sont observées. De plus, les valeurs sont semblables en tension et en compression. La quantité d'eau pénétrant dans les

revêtements est donc influencée par la valeur de la contrainte mécanique appliquée et non par son signe. Les résultats indiquent également que la présence de dioxyde de titane exacerbe ces tendances.

La diffusion de l'eau dans les revêtements est aussi caractérisée par les coefficients de diffusion. La Figure 22 présente l'évolution de ces coefficients en fonction de la contrainte appliquée.

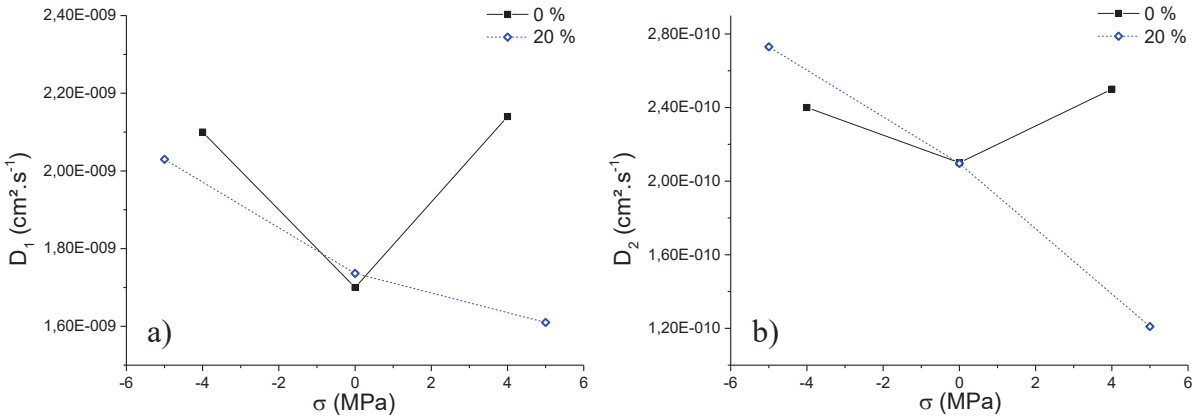


Figure 22 : Evolution des coefficients de diffusion D_1 (a) et D_2 (b) de la résine DGEBA-DAMP pure [1] et du composite DGEBA-DAMP-TiO_2 en fonction de la contrainte mécanique appliquée.

La Figure 22 indique une évolution similaire des coefficients D_1 et D_2. Dans le cas de la résine DGEBA-DAMP pure, les valeurs de D_1 et D_2 sont indépendantes du signe de la contrainte appliquée et augmentent légèrement par rapport au revêtement non-contraint. Dans le cas des revêtements composites, les coefficients de diffusion diminuent légèrement avec l'augmentation de la valeur de contrainte mécanique appliquée. Le dioxyde de titane modifie donc le comportement diffusif des revêtements contraints.

6) Bilan de la prise en eau des revêtements

Certaines tendances dégagées sur les revêtements sont semblables à celles observées sur les films libres. En effet, les courbes de sorption des deux mises en forme sont similaires et traduisent un comportement pseudo-fickien avec un coefficient de diffusion dépendant du temps. De plus, le suivi de la prise en eau sur des revêtements sous contrainte a montré que la quantité d'eau absorbée par la résine et par le composite ne dépendent pas du signe de cette dernière mais de sa valeur. En revanche, les coefficients de diffusion du composite sont influencés par le sens de la contrainte appliquée au revêtement.

Le comportement des revêtements et des films libres sont identiques au cours du vieillissement, pour la résine DGEBA-DAMP pure comme pour le composite DGEBA-DAMP-TiO_2. Cependant, la caractérisation de la diffusion met en évidence des différences de valeurs entre les deux mises en forme.

Afin de faciliter la comparaison des films libres et des revêtements, les Figures 23 et 24 présentent les coefficients de diffusion et les Figures 25 et 26 indiquent les résultats de teneur en eau massique à l'équilibre et de solubilité apparente.

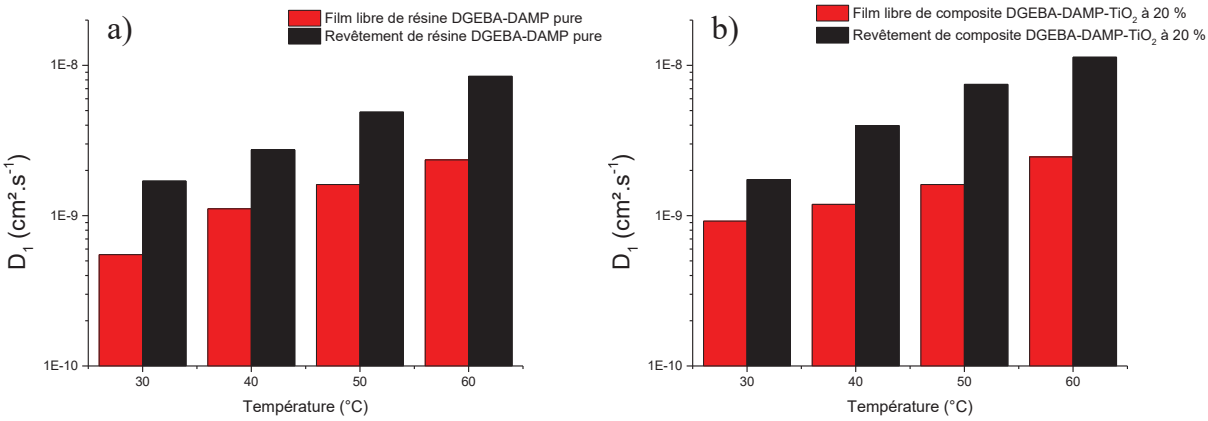


Figure 23 : Coefficients de diffusion D_1 des films libres suivis par gravimétrie et des revêtements suivis par SIE pour la résine DGEBA-DAMP pure [1] (a) et pour le composite chargé à 20 % (b).

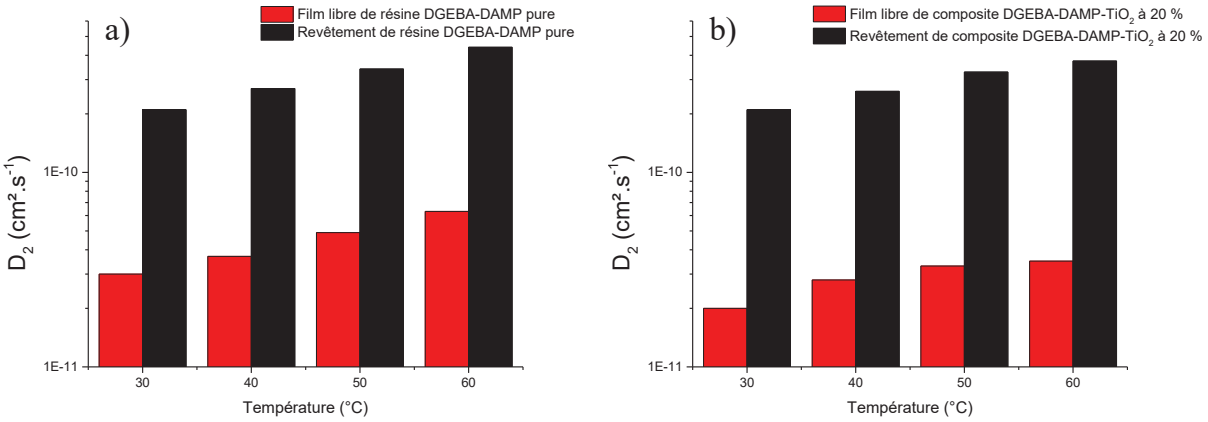


Figure 24 : Coefficients de diffusion D_2 des films libres suivis par gravimétrie et des revêtements suivis par SIE pour la résine DGEBA-DAMP pure [1] (a) et pour le composite chargé à 20 % (b).

D'après les Figures 23 et 24, les coefficients de diffusion D_1 et D_2 sont plus élevés pour les revêtements que pour les films libres, qu'il s'agisse de la résine DGEBA-DAMP pure ou du composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 %.

Comme pour les coefficients de diffusion, les Figures 25 à 26 indiquent que les proportions en eau à l'équilibre et les valeurs de solubilité sont plus importantes pour les revêtements que pour les films libres, pour la résine pure et pour les composites. Néanmoins, cette comparaison est réalisée entre deux couples [mise en forme/technique d'analyse] différents : [film libre/gravimétrie] et [revêtement/SIE]. Ce résultat est observé dans la littérature [11,13,19] qui explique la difficulté de comparer les résultats obtenus.

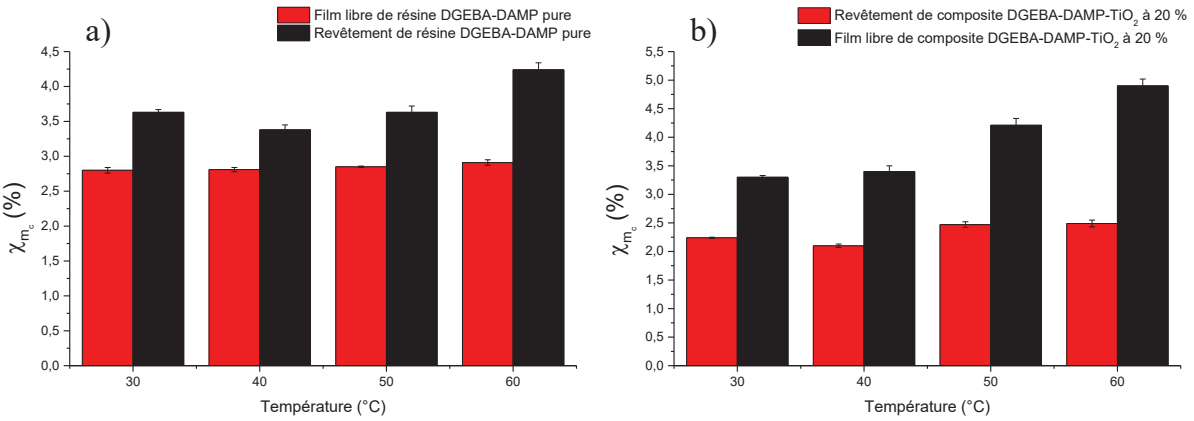


Figure 25 : Teneurs en eau à l'équilibre des films libres suivis par gravimétrie et des revêtements suivis par SIE pour la résine DGEBA-DAMP pure [1] (a) et pour le composite chargé à 20 % (b).

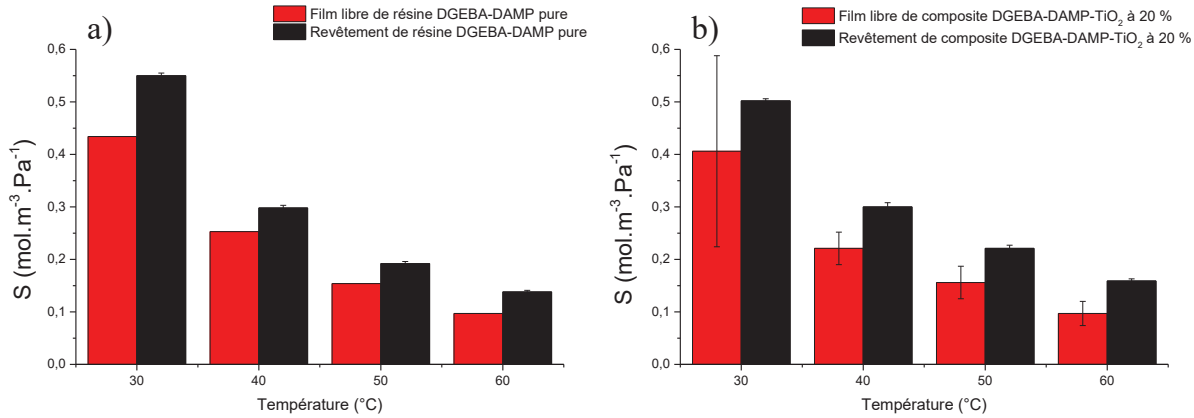


Figure 26 : Solubilités des films libres suivis par gravimétrie et des revêtements suivis par SIE pour la résine DGEBA-DAMP pure [1] (a) et pour le composite chargé à 20 % (b).

Dans le cas de la gravimétrie, la prise en eau mesurée peut être sous-estimée par des phénomènes tels que la lixiviation de composés solubles dans le solvant ou créés par hydrolyse [3,11,19,22,23] ainsi que par la présence de fissures ou de défauts [19]. La méthode électrochimique quant à elle est basée sur l'équation de Brasher et Kingsbury. Les hypothèses liées à cette relation ne sont pas toujours vérifiées, en particulier la répartition uniforme de l'eau et l'absence de gonflement du revêtement. La prise en eau ainsi déterminée est alors surestimée [3,8,11,13,14,19,20,23,24].

Afin de mieux comprendre l'origine des différences observées entre cette partie et les résultats de diffusion du Chapitre 3, une étude de suivi de la prise en eau de films libres par SIE est effectuée à 30 °C et est présentée dans le prochain paragraphe.

III. Prise en eau des films libres

Le paragraphe II.2) de ce Chapitre met en évidence l'impact de la mise en forme sur les différences entre les résultats de diffusion obtenus sur les films libres et sur les revêtements. La prise en eau des deux mises en forme étant suivie par des méthodes différentes, nous sommes en présence de deux couples [mise en forme/technique d'analyse] : [film libre/gravimétrie] et [revêtement/SIE]. L'attribution des écarts observés est donc complexe. L'objectif de ce paragraphe est de réaliser un troisième couple : [film libre/SIE]. Il est alors possible de comparer deux mises en forme différentes suivies par une même technique et deux méthodes de suivi appliquées à un même système comme l'indique la Figure 27.

Ce paragraphe présente les résultats de prise en eau obtenus par SIE sur des films libres avant de comparer les mises en forme et les techniques de suivi de diffusion.

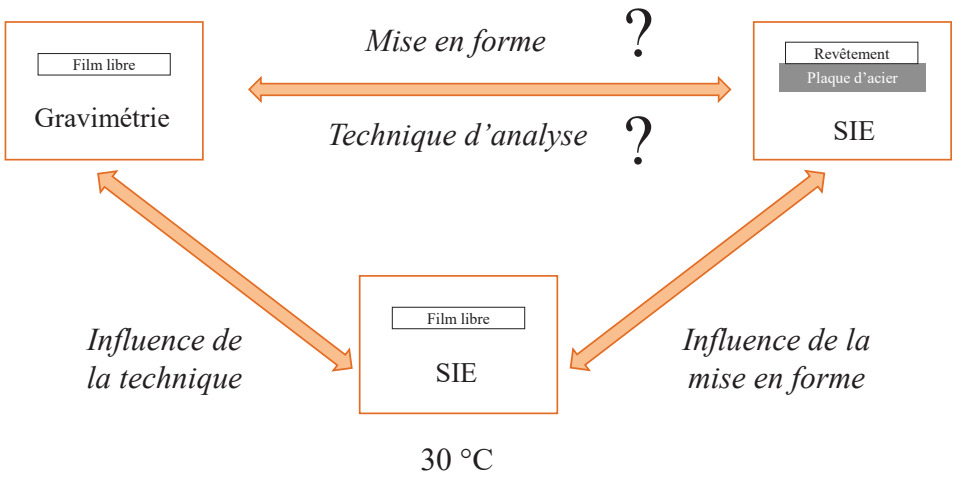


Figure 27 : Utilisation des mesures de SIE sur les films libres.

1) Détermination de la prise en eau des films libres par SIE

Afin de pouvoir effectuer le suivi de diffusion par SIE sur des films libres, le montage de la Figure 28 est utilisé. Les paramètres de mesure et la méthode de calcul de la prise en eau sont identiques à ceux présentés pour les revêtements dans le paragraphe II.1) de ce Chapitre.

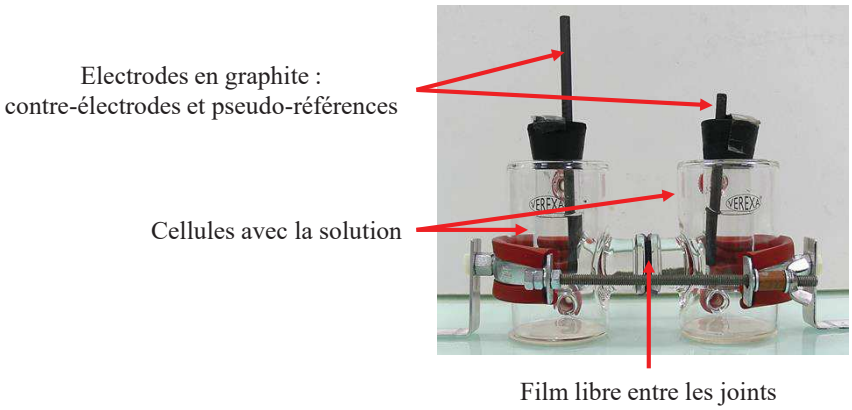


Figure 28 : Montage de SIE pour les films libres.

Cette partie de l'étude est réalisée sur des films libres de résine DGEBA-DAMP pure et de composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 %. La température de vieillissement utilisée est de 30 °C. La prise en eau des films libres suivie par SIE est pseudo-fickienne et composée de trois étapes identiques à celles observées en gravimétrie et pour les revêtements. Kitell et al. observent eux aussi un comportement similaire entre des films libres et des revêtements suivis par SIE [25,26]. La diffusion dans les films libres est alors caractérisée à partir de la solution de la seconde loi de Fick (07) du Chapitre 3 et avec le raisonnement exposé aux paragraphes III.2) et III.3) du Chapitre 3. Les résultats obtenus sont utilisés dans les paragraphes suivants afin de mieux comprendre l'origine des écarts entre les résultats de revêtements suivis par SIE et ceux de films libres suivis par gravimétrie.

2) Technique identique mais systèmes différents : effet de la mise en forme sur le vieillissement mesuré par SIE

Dans ce paragraphe, les résultats des revêtements vieillis à 30 °C sans contrainte sont comparés à ceux des films libres suivis par SIE. Ainsi, la prise en eau est étudiée grâce à la même technique, ce qui permet de mettre en avant l'influence de la mise en forme sur la diffusion des systèmes. La Figure 29 présente les courbes de sorption obtenues à 30 °C pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour le composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 %.

La Figure 29 indique des comportements différents suivant le système considéré. En effet, dans le cas de la résine pure, la pente initiale et la valeur de prise en eau à saturation sont plus élevées pour le film libre. Dans le cas du composite, seule la pente initiale augmente. Un comportement similaire est observé dans les travaux de Kittel et al. [26]. Les valeurs de coefficients de diffusion, de proportions en eau à l'équilibre et de solubilité sont rassemblées dans le Tableau 09.

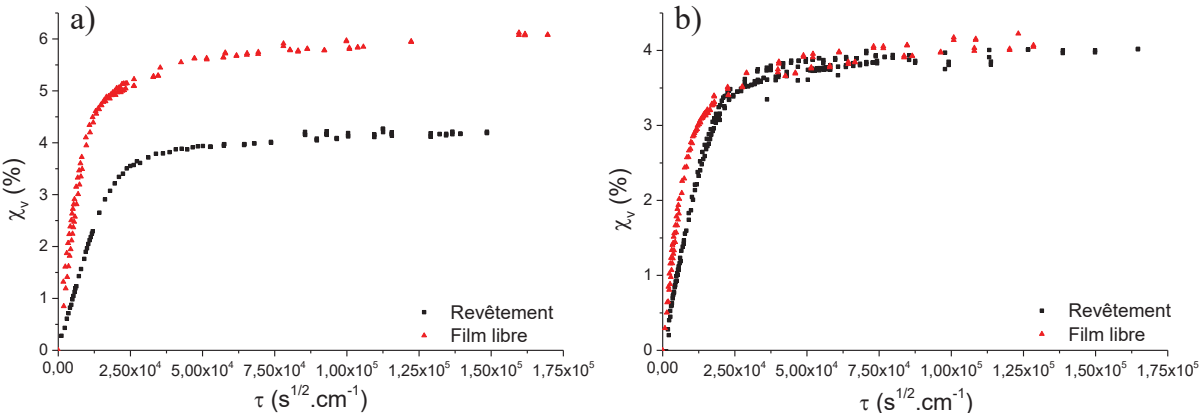


Figure 29 : Courbes de prise en eau à 30 °C obtenues par SIE des revêtements et des films libres de résine DGEBA-DAMP pure (a) et de composite DGEBA-DAMP-TiO_2 (b).

Tableau 09 : Résultats de diffusion à 30 °C des revêtements et des films libres suivis par SIE.

Système	D_1 (cm².s^{-1})	D_2 (cm².s^{-1})	χ_v (%)	S (mol.m^{-3}.Pa^{-1})
Revêtement de résine pure [1]	1,70.10^{-9}	21,0.10^{-11}	4,37 ± 0,04	0,550 ± 0,005
Film libre de résine pure	1,25.10^{-9}	5,7.10^{-11}	6,00 ± 0,08	0,754 ± 0,009
Revêtement de composite	1,74.10^{-9}	21,0.10^{-11}	3,98 ± 0,03	0,502 ± 0,004
Film libre de composite	1,09.10^{-9}	6,2.10^{-11}	4,10 ± 0,09	0,526 ± 0,011

Le Tableau 09 permet de mettre en avant l'influence de la mise en forme sur la prise en eau au travers des coefficients de diffusion, de la proportion d'eau à saturation et de la solubilité.

En ce qui concerne l'aspect cinétique, les tendances sont identiques pour la résine pure et pour le composite. Les coefficients D_1 et D_2 sont plus faibles pour les films libres. La seule différence entre les deux mises en forme est l'apparition de contraintes internes de type I dans le revêtement induites par la présence du substrat. Ces dernières conduisent donc à une accélération de la diffusion d'eau. De plus, le rapport des valeurs du film libre sur celles du revêtement est similaire pour les deux systèmes considérés. Dans le cas du coefficient D_1, il est de 0,74 pour la résine DGEBA-DAMP pure et de 0,62 pour le composite. Dans le cas de D_2, il est de 0,27 pour la résine et de 0,30 pour le composite. L'influence de la mise en forme sur la cinétique de diffusion est donc indépendante de la présence de dioxyde de titane.

La différence observée sur les courbes de sorption (cf. Figure 29) entre la résine DGEBA-DAMP pure et le composite concerne principalement la quantité d'eau à l'équilibre et la solubilité. Elle est traduite par le rapport des valeurs du film libre sur celles du revêtement. Dans le cas de la proportion

d'eau à l'équilibre comme pour la solubilité, il est de 1,37 pour la résine pure et de 1,04 pour le composite. L'influence de la mise en forme sur la quantité d'eau est donc masquée en présence de dioxyde de titane.

La mise en forme des échantillons impacte donc la cinétique de diffusion avec une augmentation des coefficients D_1 et D_2 pour les revêtements. En revanche, la quantité d'eau et la solubilité sont aussi influencées par la présence de dioxyde de titane. Les tendances sont alors dépendantes du système considéré.

3) Système identique mais techniques différentes : influence de la technique de suivi sur le vieillissement des films libres

L'objectif de ce paragraphe est de mettre en avant l'influence de la technique de suivi sur les résultats de prise en eau. Les résultats de films libres en SIE sont alors comparés à ceux obtenus en gravimétrie au Chapitre 3. Pour cela, la prise en eau volumique mesurée en SIE est transformée en prise en eau massique grâce à l'équation (04). De plus, les échantillons de films libres mesurés en SIE sont pesés en fin de vieillissement de façon identique à la gravimétrie. La Figure 30 présente les courbes de sorption obtenues à 30 °C pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour le composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 %.

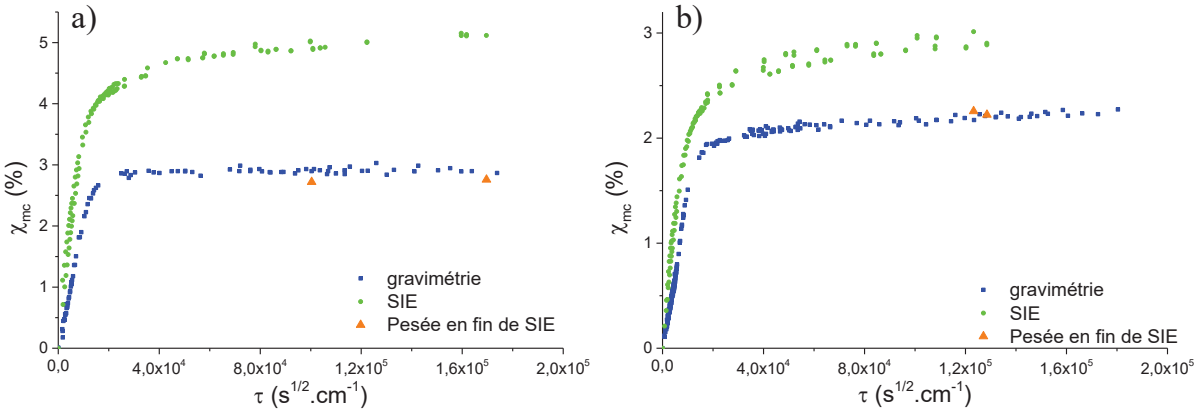


Figure 30 : Courbes de sorption à 30 °C obtenues en gravimétrie et en SIE sur des films libres de résine DGEBA-DAMP pure (a) et de composite DGEBA-DAMP-TiO_2 (b).

La Figure 30 met en avant des tendances identiques pour la résine pure et pour le composite. En effet, pour les deux types de films libres, le suivi par SIE conduit à une pente initiale et à une proportion d'eau à saturation plus élevées qu'en gravimétrie. En revanche, les pesées des échantillons après vieillissement en SIE donnent des résultats identiques à la gravimétrie. Ces courbes mettent donc en évidence l'influence de la technique de suivi sur les résultats obtenus. Le Tableau 10 rassemble les valeurs de coefficients de diffusion, de quantité d'eau à l'équilibre et de solubilité.

Tableau 10 : Résultats de diffusion à 30 °C des films libres suivis par gravimétrie et par SIE.

Système	D_1 ($cm^2.s^{-1}$)	D_2 ($cm^2.s^{-1}$)	χ_{m_c} (%)	S ($mol.m^{-3}.Pa^{-1}$)
Résine pure suivie par gravimétrie [1]	$5,5.10^{-10}$	$3,0.10^{-11}$	2,80 ± 0,04	0,434
Résine pure suivie par SIE	$12,5.10^{-10}$	$5,7.10^{-11}$	5,05 ± 0,06	0,754 ± 0,009
Composite suivi par gravimétrie	$9,2.10^{-10}$	$2,0.10^{-11}$	2,24 ± 0,01	0,406 ± 0,182
Composite suivi par SIE	$10,9.10^{-10}$	$6,2.10^{-11}$	2,92 ± 0,06	0,526 ± 0,011

Comme la Figure 30, le Tableau 10 met en évidence une influence de la technique de suivi de prise en eau. En effet, les films suivis par SIE ont des coefficients de diffusion, une proportion d'eau à saturation et une solubilité plus élevés que ceux suivis par gravimétrie.

Au niveau des coefficients de diffusion, le rapport des valeurs obtenues par gravimétrie sur celles obtenues par SIE permet de mieux visualiser l'impact de la technique de suivi. Pour le coefficient D_1, il est de 0,44 pour la résine pure et de 0,84 pour le composite. Pour le coefficient D_2, il est de 0,53 pour la résine pure et de 0,32 pour le composite. La cinétique est donc fortement influencée par la technique de mesure. En début de diffusion, la différence est plus marquée pour la résine DGEBA-DAMP pure. En fin de diffusion au contraire, elle est plus importante pour le composite. Le dioxyde de titane nuance donc les tendances établies sur la cinétique de diffusion.

Le même rapport est calculé pour la proportion d'eau à l'équilibre et pour la solubilité. Les calculs conduisent à des valeurs identiques pour les deux paramètres : 0,56 pour la résine pure et 0,77 pour le composite. Ces résultats indiquent des valeurs plus proches de 1 pour le système pigmenté. La présence de dioxyde de titane estompe donc les différences dues à la technique de mesure.

Cette partie permet de mettre en évidence la prédominance de la technique de mesure sur les différences observées au paragraphe II.5) de ce Chapitre. Plusieurs aspects expliquent ce résultat. Tout d'abord, les masses mesurées en gravimétrie sont employées telles quelles pour le calcul de prise en eau. En SIE au contraire, les données brutes obtenues sont extraites pour calculer la capacité haute fréquence. Ensuite, cette capacité est estimée pour les systèmes secs. Enfin, la relation de Brasher et Kingsbury permet de calculer la prise en eau mais comporte plusieurs hypothèses qui ne sont pas toujours vérifiées : changement de capacité dans le système uniquement dû à la prise en eau, permittivité de l'eau constante, absence de gonflement du système étudié, répartition homogène et aléatoire des molécules d'eau, absence de solvant polaire au début de l'immersion [8,11,13,14,16,17,19].

Par ailleurs, des vieillissements sont réalisés sur des revêtements de résine DGEBA-DAMP pure dans différentes solutions aqueuses : NaCl à 0,3 % massique, NaCl saturée, K_2SO_4 à 8,7 % massique, Na_2SO_4 à 7,1 % massique et KCl à 3,7 % massique. Les résultats sont identiques à ceux obtenus dans la solution NaCl à 3 % massique. La capacité des revêtements mesurée par SIE est donc indépendante de la solution utilisée et son évolution au cours de l'immersion est dû uniquement à la prise en eau. De plus, les mesures de désorption en gravimétrie à 30 °C et 40 °C montrent qu'il n'existe pas d'eau résiduelle dans nos systèmes. La permittivité de l'eau correspond donc aux valeurs du Tableau 03 du fait de l'absence d'eau liée. Enfin, les revêtements étudiés sont constitués de matrices modèles comportant ou non du dioxyde de titane. De plus, ils sont placés sous vide pendant 24 heures avant le début du vieillissement pour s'affranchir de la présence de molécules d'eau liées à l'humidité de l'air ambiant. Les revêtements ne contiennent donc pas de solvant polaire en début d'immersion. Il est difficile de vérifier la répartition des molécules d'eau dans les échantillons. La dernière hypothèse concerne l'absence de gonflement. Afin d'examiner sa validité, des mesures de SECM sont réalisées et présentées dans le paragraphe suivant.

IV. Prise en compte du gonflement dans les calculs de SIE

1) Gonflement par microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Afin de mieux comprendre les observations des paragraphes précédents, des mesures de gonflement sont réalisées. Comme l'indique la Figure 07, les revêtements ne peuvent se déformer que dans le sens de leur épaisseur. En effet, les déformations ε_{11} et ε_{22} de ces systèmes sont nulles à cause de l'ancrage sur le substrat métallique. Le gonflement, défini comme un changement de volume au cours du vieillissement, correspond alors à l'équation (05) pour les revêtements [1,27].

$$\left.\frac{\Delta V}{V_0}\right|_{revêtement} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \varepsilon_{33} \qquad (05)$$

avec $\left.\frac{\Delta V}{V_0}\right|_{revêtement}$: prise de volume relative du revêtement ou gonflement

ε_{ii} : déformation suivant la direction i

Contrairement aux films libres, la présence de la plaque d'acier empêche l'analyse du gonflement des revêtements par DMA. L'évolution de leur épaisseur est alors mesurée par microscopie électrochimique à balayage (SECM) avec un appareil M470 de la marque Biologic® dans le mode « negative feedback ». Pour ce mode de fonctionnement, une microélectrode (sonde UME) génère une

espèce redox à partir d'un médiateur initialement présent dans le milieu [1,27,28]. A l'approche de l'échantillon isolant, la diffusion des espèces redox du médiateur est limitée par le revêtement ce qui conduit à une diminution du courant de la sonde simultanée avec la baisse de la distance sonde-substrat. La Figure 31 présente ce mode de fonctionnement du SECM.

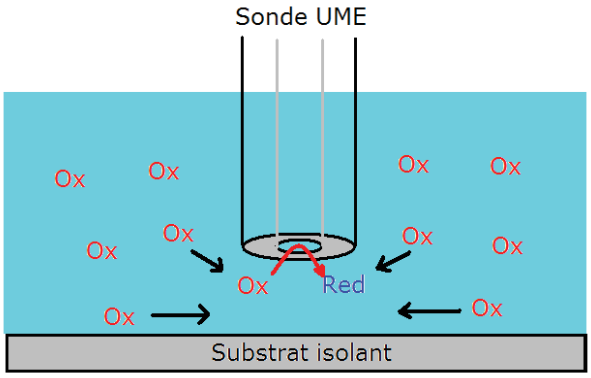


Figure 31 : Fonctionnement du SECM en mode « negative feedback » [28].

Dans le cadre de cette étude, la sonde utilisée a un rayon de 25 µm. Les revêtements sont immergés dans une solution de $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ à 5 mmol.L^{-1} et de KCl à 0,5 mol.L^{-1}, le couple $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ ayant le rôle de médiateur [1].

Lors des mesures, la sonde est initialement positionnée en un point de hauteur fixe. Elle se rapproche de l'échantillon à une vitesse de 1 µm.s^{-1} en mesurant le courant. Les résultats obtenus sont alors nommés courbes d'approche et présentent le courant normalisé I_{norm} en fonction de la longueur normalisée L définis par les relations (06) et (07) respectivement [28]. Les essais de SECM sont réalisés à 30 °C, 40 °C et 50 °C sur des revêtements de résine pure et de composite, la température étant contrôlée par un thermostat. La Figure 32 expose un exemple de courbe d'approche obtenu.

$$I_{norm} = \frac{i}{i_{ss}} \quad (06)$$

$$L = \frac{d}{a} \quad (07)$$

avec I_{norm} : courant normalisé
i : courant de la sonde
i_{ss} : courant de la sonde lorsqu'elle est éloignée de l'échantillon
L : longueur normalisée
d : distance entre la sonde et l'échantillon
a : rayon de la sonde

Au cours de l'immersion, l'épaisseur des revêtements augmente, modifiant ainsi la distance parcourue par la sonde. La modélisation des courbes d'approche par la relation (08) [28,29] permet alors d'obtenir l'épaisseur des revêtements à un instant donné.

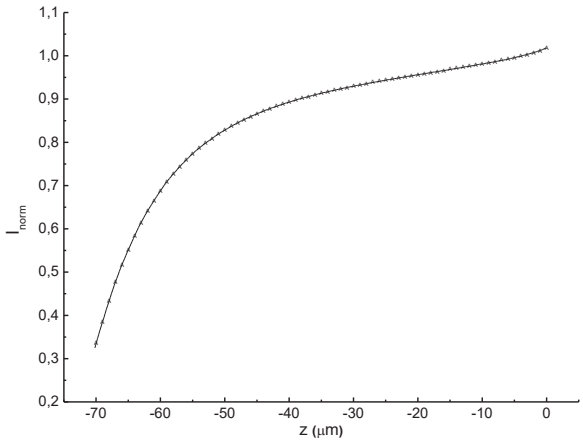


Figure 32 : Courbe d'approche obtenue sur un revêtement de résine pure dans une solution à 30 °C.

$$I_{norm} = \frac{\frac{2,08}{RG^{0,358}} \cdot \left(L - \frac{0,145}{RG}\right) + 1,585}{\frac{2,08}{RG^{0,358}} \cdot (L + 0,0023.RG) + 1,57 + \frac{\ln(RG)}{L} + \frac{2}{\pi.RG} \cdot \ln\left(1 + \frac{\pi.RG}{2.L}\right)} \quad (08)$$

avec I_{norm} : courant normalisé
RG : facteur géométrique dépendant de la sonde
L : longueur normalisée

Dans cette partie de l'étude, des courbes d'approche sont réalisées tout au long de l'immersion, donnant ainsi accès à l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon. Le gonflement des revêtements est alors déduit à partir de la relation (05) et la Figure 33 présente les résultats obtenus.

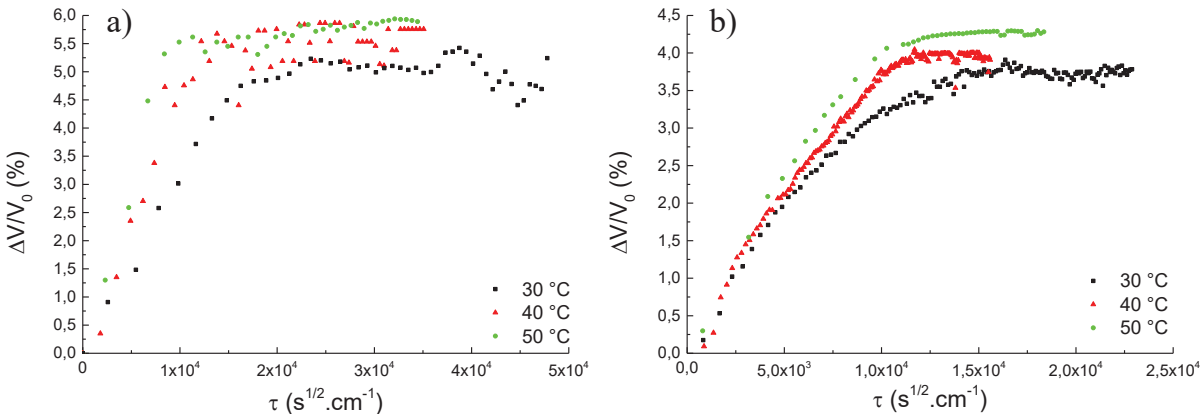


Figure 33 : Evolution du gonflement des revêtements de résine DGEBA-DAMP pure [1] (a) et de composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 % (b) par SECM.

Comme l'indique la Figure 33, le gonflement du revêtement composite est inférieur à celui du revêtement de résine DGEBA-DAMP pure. Ce résultat rejoint celui obtenu par DMA sur les films libres au paragraphe IV.1) du Chapitre 3. Il s'explique par la présence de dioxyde de titane. En effet, ce dernier est imperméable à l'eau et est à l'origine de contraintes internes supplémentaires dans le composite ce qui a pour conséquence de limiter l'évolution dimensionnelle du composite.

2) *Conséquences du gonflement sur les calculs de SIE*

Les résultats de SECM démontrent que les échantillons étudiés subissent un gonflement au contact de la solution saline. L'hypothèse d'une épaisseur constante dans l'équation de Brasher et Kingsbury n'est donc pas vérifiée. Le calcul d'une prise en eau en tenant compte de cette évolution d'épaisseur constitue alors une piste à explorer pour expliquer les différences observées entre les films libres et les revêtements. Comme l'indique l'équation (09) [1,3,4,6,7,11,17,20,23,30-32], la capacité d'un revêtement varie avec sa permittivité relative mais aussi avec son épaisseur.

$$C = \varepsilon_0 . \varepsilon_r . \frac{S}{d} \qquad (09)$$

avec C : capacité du revêtement
ε_0 : permittivité du vide, 8,854.10^{-14} F.cm^{-1}
ε_r : permittivité relative du revêtement
S : surface testée
d : épaisseur du revêtement

Les mesures de SIE permettent de calculer la capacité du revêtement à chaque instant t suivant l'équation (01). En utilisant ces nouvelles données, la relation (09) donne accès à la permittivité relative au temps t. De plus, l'épaisseur des revêtements est calculée à chaque instant t du vieillissement à l'aide des résultats de SECM. La capacité « corrigée » du revêtement est alors calculée à nouveau en utilisant les variations d'épaisseur et de permittivité relative dans l'équation (09). La proportion d'eau au temps t est enfin obtenue avec l'équation de Brasher et Kingsbury (02). La Figure 34 indique ainsi les courbes obtenues sur les revêtements pour le vieillissement réalisé à 30 °C.

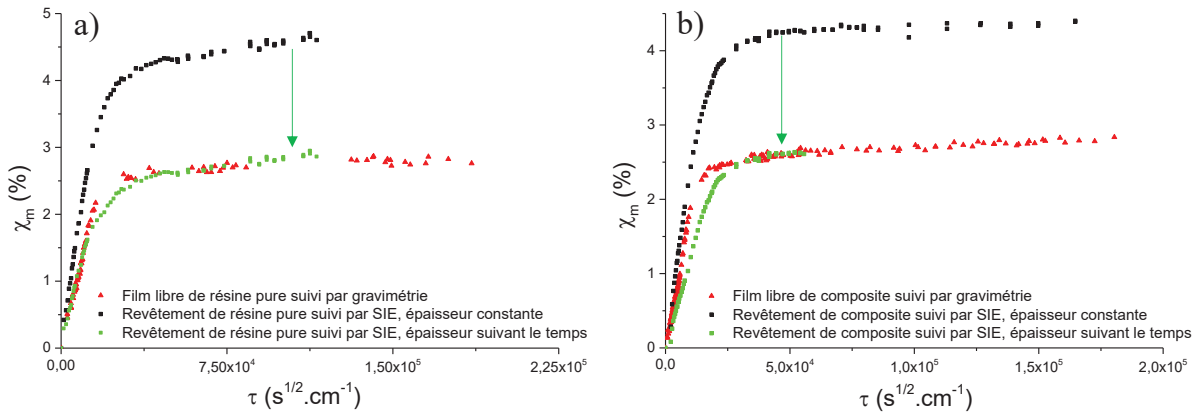


Figure 34 : Courbes de sorption en tenant compte du gonflement des revêtements pour la résine DGEBA-DAMP pure (a) et pour le composite chargé à 20 % (b).

Comme l'indique la Figure 34, les courbes des revêtements suivis par SIE se superposent à celles des films libres suivis par gravimétrie lorsque la modification d'épaisseur est prise en compte, pour la résine DGEBA-DAMP pure comme pour le composite. Il est à noter que les systèmes étudiés gonflent

de façon importante. Ces résultats indiquent qu'il est donc nécessaire de considérer l'évolution de l'épaisseur des revêtements dans les calculs de SIE.

Des calculs similaires sont menés sur les films libres suivis par SIE et les résultats sont présentés dans la Figure 35.

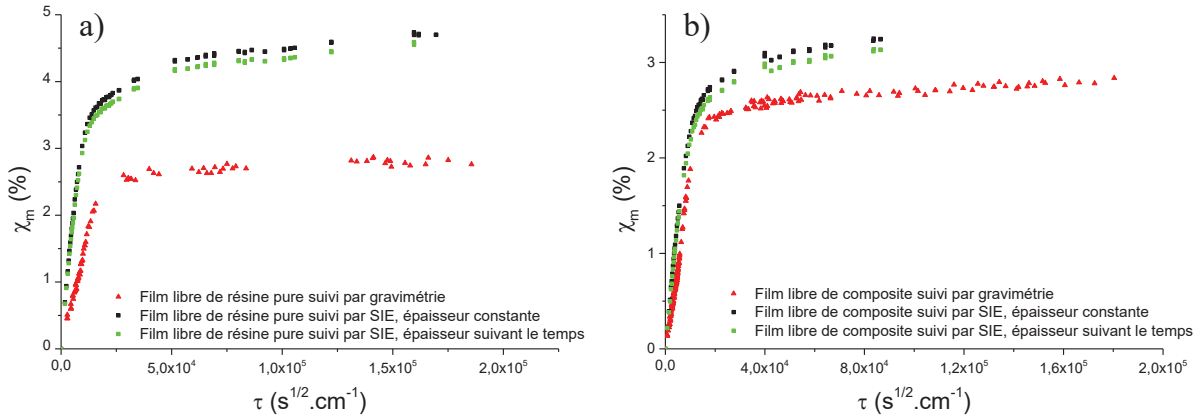


Figure 35 : Courbes de sorption en tenant compte du gonflement des films libres pour la résine DGEBA-DAMP pure (a) et pour le composite chargé à 20 % (b).

Comme l'indique la Figure 35, le fait de tenir compte du gonflement ne permet pas de faire coïncider les courbes de sorption pour la résine pure comme pour le composite. Ce résultat peut s'expliquer en considérant les montages expérimentaux. En effet, les échantillons sont libres de se déformer dans les trois dimensions de l'espace pour les mesures de gonflement par DMA. Au contraire, dans le montage de SIE sur les films libres, ces derniers sont maintenus par un anneau de caoutchouc ce qui contraint leur déformation. De plus, ils sont gondolés en fin de suivi de vieillissement. Les mesures de gonflement par DMA ne sont donc pas représentatives de l'évolution dimensionnelle des films libres dans le montage de suivi par SIE.

V. Synthèse

Au cours de ce Chapitre, les échantillons de résine DGEBA-DAMP pure et de composite DGEBA-DAMP-TiO_2 sont élaborés sous forme de revêtements sur des plaques d'acier. La mesure de leurs propriétés à l'état initial met en évidence une structure identique à celle des films libres, ce qui est attribué à l'utilisation de proportions stœchiométriques dans l'élaboration de la matrice époxy. Les seules différences entre les films libres étudiés au Chapitre 3 et les revêtements sont liées à la plaque d'acier. En effet, le substrat limite la capacité de déformation des revêtements et leur exposition à un environnement agressif.

Du fait de la masse des plaques d'acier, la prise en eau des revêtements ne peut pas être suivie par gravimétrie. L'étude de la diffusion est alors effectuée par méthode électrochimique en utilisant la SIE. La comparaison des résultats obtenus avec ceux du Chapitre 3 permet de mettre en évidence certaines similitudes. Tout d'abord, la mise en forme ne modifie pas le comportement global des échantillons : la prise en eau est constituée de trois étapes et est considérée pseudo-fickienne avec un coefficient de diffusion dépendant du temps. Ce dernier évolue de manière identique entre les deux mises en forme ce qui permet de définir également des coefficients D_1 et D_2 pour les revêtements. Enfin, la détermination de la solubilité des revêtements indique des valeurs similaires pour la résine DGEBA-DAMP pure et pour les composites DGEBA-DAMP-TiO_2. Tous ces résultats mettent en évidence l'apparition de phénomènes de diffusion identiques entre les deux mises en forme. De plus, les propriétés des revêtements vieillis à 30 °C sont évaluées après une étape de désorption. Les résultats mettent en évidence la réversibilité des phénomènes induits par la présence d'eau. De plus, l'étude des paramètres thermodynamiques de diffusion met en avant une hiérarchisation des types de contraintes internes : le type I prévaut sur le type II qui est lui-même prédominant sur le type III.

Malgré la mise en évidence d'un comportement global identique, la caractérisation de la prise en eau dans les revêtements indique une différence dans les valeurs de coefficients de diffusion, de proportion en eau à l'équilibre et de solubilité entre les couples [film libre/gravimétrie] et [revêtement/SIE]. Afin de décorréler l'impact de la mise en forme de celui de la technique de suivi, la diffusion est alors étudiée par SIE sur des films libres. La comparaison avec les résultats précédents met en évidence une prédominance de la technique choisie sur les différences observées. La mise en forme a quant à elle un léger impact sur la cinétique mesurée. Ces résultats remettent en cause les hypothèses de la relation de Brasher et Kingsbury. De plus, des mesures de SECM mettent en avant un gonflement des revêtements. L'épaisseur des échantillons variant avec le temps, son évolution est alors prise en compte dans le calcul des courbes de sorption. Ces dernières correspondent à celles obtenues par gravimétrie. Il est donc nécessaire de tenir compte du gonflement dans les calculs de SIE.

Références bibliographiques

1. Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles.* Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp.

2. 2002. *Norme ISO 4624 "Peintures et vernis - Essais de traction"*. Genève, Suisse
3. Fredj N. 2008. *Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques*. Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 210 pp.

4. Nguyen Dang D. 2012. *Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées*. Thèse. Université de la Rochelle, La Rochelle. 172 pp.

5. Montemor MF. 2014. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology* 258:17-37

6. Castela AS, Simões AM. 2003. Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements. *Progress in Organic Coatings* 46:130-4

7. Amirudin A, Thieny D. 1995. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings* 26:1-28

8. Beiro M, Collazo A, Izquierdo M, Nóvoa XR, Pérez C. 2003. Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness. *Progress in Organic Coatings* 46:97-106

9. González-García Y, González S, Souto RM. 2007. Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection. *Corrosion Science* 49:3514-26

10. Oliveira CG, Ferreira MGS. 2003. Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: intact coatings. *Corrosion Science* 45:123-38

11. Nguyen VN, Perrin FX, Vernet JL. 2005. Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models. *Corrosion Science* 47:397-412

12. Wanner M, Krawczyk K, Schäfer D, Schauer T. 2010. Characterization of interphase adhesion in multi-layer coating systems. *Progress in Organic Coatings* 69:260-6

13. Brasher DM, Kingsbury AH. 1954. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. *Journal of Applied Chemistry* 4:62-72

14. Bonora PL, Deflorian F, Fedrizzi L. 1996. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta* 41:1073-82

15. Pérez C, Collazo A, Izquierdo M, Merino P, Nóvoa XR. 1999. Characterisation of the barrier properties of different paint systems: Part II. Non-ideal diffusion and water uptake kinetics. *Progress in Organic Coatings* 37:169-77

16. Corfias C, Pebere N, Lacabanne C. 1999. Characterization of a thin protective coating on galvanized steel by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method. *Corrosion Science* 41:1539-55

17. Barranco V, Carpentier J, Grundmeier G. 2004. Correlation of morphology and barrier properties of thin microwave plasma polymer films on metal substrate. *Electrochimica Acta* 49:1999-2013

18. Deflorian F, Rossi S, Vadillo MdC, Fedel M. 2009. Electrochemical characterisation of protective organic coatings for food packaging. *Journal of Applied Electrochemistry* 39:2151-7

19. Cao-Paz A, Covelo A, Fariña J, Nóvoa XR, Pérez C, Rodríguez-Pardo L. 2010. Ingress of water into organic coatings: Real-time monitoring of the capacitance and increase in mass. *Progress in Organic Coatings* 69:150-7

20. Chauffaille S, Devos O, Jumel J, Shanahan MER. 2010. Liquid diffusion in polymeric adhesives by electrochemical-impedance spectroscopy (EIS). *International Journal of Adhesion and Adhesives* 30:602-8

21. Lide DR. 1994. *Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed.*

22. Del Grosso Destreri M, Vogelsang J, Fedrizzi L. 1999. Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings.: Part I: measurements by means of gravimetrical methods. *Progress in Organic Coatings* 37:57-67

23. Fredj N, Cohendoz S, Mallarino S, Feaugas X, Touzain S. 2010. Evidencing antagonist effects of water uptake and leaching processes in marine organic coatings by gravimetry and EIS. *Progress in Organic Coatings* 67:287-95

24. Castela AS, Simões AM. 2003. An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part II: A complex equation of mixture. *Corrosion Science* 45:1647-60

25. Kittel J, Celati N, Keddam M, Takenouti H. 2001. New methods for the study of organic coatings by EIS: New insights into attached and free films. *Progress in Organic Coatings* 41:93-8

26. Kittel J, Celati N, Keddam M, Takenouti H. 2003. Influence of the coating–substrate interactions on the corrosion protection: characterisation by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating. *Progress in Organic Coatings* 46:135-47

27. Bouvet G, Trinh D, Mallarino S, Feaugas X, Touzain S. 2016. In situ monitoring of organic coating swelling by dynamic mechanical analysis and scanning electrochemical microscopy. *Progress in Organic Coatings* 96:13-8

28. Trinh D. 2011. *Développement de la technique de microscopie électrochimique à balayage en mode courant alternatif: mécanismes et cinétiques réactionnels*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. 156 pp.

29. Cornut R, Lefrou C. 2007. A unified new analytical approximation for negative feedback currents with a microdisk SECM tip. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 608:59-66

30. Suay JJ, Rodríguez MT, Razzaq KA, Carpio JJ, Saura JJ. 2003. The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* 46:121-9

31. Fredj N, Cohendoz S, Feaugas X, Touzain S. 2011. Effect of mechanical stresses on marine organic coating ageing approached by EIS measurements. *Progress in Organic Coatings* 72:260-8

32. Kartsonakis IA, Athanasopoulou E, Snihirova D, Martins B, Koklioti MA, et al. 2014. Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3. *Corrosion Science* 85:147-59

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence l'influence d'un pigment, le dioxyde de titane, sur la dégradation de revêtements polymères modèles.

La première étape de ce travail consiste à élaborer des composites DGEBA-DAMP-TiO_2. Les analyses mettent alors en avant une modification de la stœchiométrie entre le prépolymère époxy et le durcisseur amine avec la présence de dioxyde de titane. Les proportions de chaque composé sont alors ajustées suivant le taux de dioxyde de titane incorporé, afin d'obtenir des systèmes stœchiométriques parfaitement réticulés.

Une fois la mise en œuvre optimisée, les propriétés des composites sont caractérisées à l'état initial. Dans un premier temps, les mesures sont réalisées sur des films libres. A l'échelle globale des échantillons, les analyses montrent qu'il existe des zones contenant une quantité importante de particules de dioxyde de titane entourées de peu de résine. Une bonne adhésion entre le pigment et la matrice polymère est également mise en évidence. L'interphase créée dans les composites est aussi étudiée. Les mesures montrent que son épaisseur est très faible. Nous pouvons alors considérer que nos composites sont constitués de deux phases uniquement. De plus, les propriétés propres au réseau polymérique sont indépendantes du taux de dioxyde de titane utilisé (0 %, 10 % ou 20 % massique). Les réseaux macromoléculaires de la résine pure et des composites sont ainsi considérés comme identiques ce qui est dû à l'ajustement de stœchiométrie de la matrice. L'influence du dioxyde de titane ne concerne alors que les propriétés mécaniques des composites.

Dans un second temps, la caractérisation est menée sur des revêtements appliqués sur substrat d'acier. Elle indique que ces derniers ont une structure identique à celle des films libres. De plus, l'ancrage sur le substrat est de nature mécanique. Ces résultats sont eux aussi la conséquence de l'ajustement de la stœchiométrie en présence de dioxyde de titane.

Enfin, des mesures de contraintes internes mettent en évidence l'existence de contraintes de type III dans les films libres de résine pure et de contraintes de type II et III dans ceux de composites. Dans les revêtements appliqués sur substrat, des contraintes internes supplémentaires de type I sont présentes du fait de la présence du substrat.

Une fois les propriétés initiales des composites établies, ces derniers sont soumis à un vieillissement hygrothermique. Dans le cas des films libres, ce vieillissement est composé d'un cycle sorption-désorption suivi par gravimétrie. La réalisation de courbes d'isothermes et de suivi de prise en eau indique que la présence de dioxyde de titane ne modifie pas le mode de sorption de nos systèmes. L'absorption d'eau est pseudo-fickienne avec un coefficient de diffusion dépendant du temps et la désorption est fickienne. De plus, le dioxyde de titane est imperméable à l'eau. Cette dernière pénètre donc uniquement dans la matrice polymère. Dans le cas des revêtements appliqués sur substrat, seule une étape de sorption est effectuée et suivie par SIE. L'évolution de la prise en eau révèle que leur comportement global est identique à celui des films libres, avec et sans dioxyde de titane.

Pour tous les systèmes étudiés, le coefficient de diffusion augmente avec la température. La diffusion de l'eau est alors dite thermoactivée et l'application d'une loi d'Arrhenius permet de déterminer les paramètres thermodynamiques régissant ce phénomène. Quelle que soit la mise en forme des échantillons, ces paramètres indiquent que l'eau progresse dans la résine DGEBA-DAMP par bonds de site polaire en site polaire, pour tous les taux de dioxyde de titane étudiés. De plus, l'augmentation de la température de vieillissement conduit à une rupture localisée de l'interface ainsi qu'à la présence d'eau piégée irréversiblement dans les composites.

Afin de mieux comprendre l'évolution des composites au cours du vieillissement, leurs propriétés sont évaluées à la fin de chaque étape du cycle. Les mesures indiquent alors l'apparition d'un phénomène de plastification induite par l'eau dans les films libres. Néanmoins, les contraintes internes de type II dans les composites ont un effet prédominant sur la plastification dans l'évolution des propriétés mécaniques. De plus, ces contraintes internes de type II bloquent la relaxation des groupes hydroxypropyléther observée pour la résine pure. L'évolution des paramètres thermodynamiques et des propriétés des revêtements met quant à elles en avant une hiérarchie dans les effets des contraintes internes : les contraintes de type I sont prédominantes sur celles de type II qui sont elles-mêmes prépondérantes sur les contraintes de type III.

Enfin, une étape de prise en eau sur des films libres est suivie par SIE. Cette partie de l'étude indique que les principales différences observées entre les résultats obtenus par gravimétrie sur films libres et par SIE sur revêtements sont dues essentiellement à la technique de mesure utilisée et non à la mise en forme des échantillons. De plus, ce suivi de prise en eau conduit à une remise en cause de la validité des hypothèses de l'équation de Brasher et Kingsbury dans nos systèmes, notamment celle supposant une épaisseur constante des échantillons. Pour vérifier l'influence de ce paramètre, le gonflement mesuré par SECM est pris en compte dans les calculs de courbes de sorption des revêtements. Les courbes obtenues correspondent alors à celles de gravimétrie, ce qui met en évidence la nécessité de tenir compte de l'évolution de l'épaisseur des échantillons dans la relation de Brasher et Kingsbury.

Les résultats obtenus lors de cette thèse apportent certes des réponses aux problématiques mises en avant lors de la stratégie d'étude mais amènent également de nouvelles perspectives d'étude.

Tout d'abord, les systèmes considérés comportent des résines époxy en proportions stœchiométriques. Néanmoins, l'ajustement de stœchiométrie réalisé dans ce travail ne l'est pas forcément dans l'industrie des peintures. Il serait alors intéressant de tester différents taux de durcisseur pour évaluer l'impact de ce facteur sur le comportement des liants.

Lors de la mise en œuvre des composites, il est observé qu'un taux massique de 20 % en dioxyde de titane constitue la limite supérieure permettant d'éviter les agrégats sans ajout d'additif. Une possibilité est l'ajout d'un dispersant. Pour un taux de 20 %, cet additif conduirait à une meilleure répartition globale du pigment. De plus, il permettrait d'envisager une étude pour des taux plus importants.

Au cours de ce travail, le pigment utilisé est minéral. Dans l'industrie des peintures, d'autres types de pigments sont employés : anticorrosion, métalliques ou encore organiques. Afin de mettre en avant l'influence de la nature du pigment, il serait intéressant de mener des études sur un exemple issu de chaque classe. De plus, elles indiqueraient des similitudes ou des différences entre les différents types de pigment.

La caractérisation des propriétés mécaniques des films libres met en avant l'existence de contraintes internes dans les composites. Il serait intéressant d'évaluer ces contraintes dans les revêtements également, notamment par la mesure de flexion d'un substrat mince revêtu.

La partie concernant le vieillissement suivi par SIE peut également être complétée. En effet, les mesures sur films libres sont réalisées uniquement à 30 °C. Une prise en eau aux autres températures étudiées peut être effectuée pour déterminer les paramètres thermodynamiques et obtenir ainsi des indications supplémentaires sur les processus de diffusion.

Enfin, chaque échantillon de cette étude est soumis à une seule température de vieillissement. Dans l'environnement, ce facteur varie avec l'alternance des saisons. Il serait intéressant d'effectuer une immersion avec un cycle thermique pour simuler les écarts de températures auxquels peut être soumise une peinture anticorrosion marine en service.

Annexes

Table des matières

Annexe 1 : Techniques de caractérisation 203

1) Microscope Electronique à Balayage……....203

2) Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier…….....203

3) Pycnomètre à Hélium ……..203

4) Contraintes internes……..204

5) Méthode manométrique de sorption……209

6) Spectroscopie d'Impédance Electrochimique…….....210

Annexe 2 : Détermination des tailles de particules à partir des images MEB 211

Annexe 3 : Spectres IRTF de la résine DGEBA-DAMP pure et du composite chargé à 20 % à l'état initial 212

Annexe 4 : Balayages en température de la résine DGEBA-DAMP pure et du composite chargé à 20 % à l'état initial 213

Annexe 5 : Isothermes de sorption 213

Annexe 6 : Courbes de sorption suivant le taux de dioxyde de titane 214

Annexe 7 : Courbes de désorption suivant le taux de dioxyde de titane 215

Annexe 8 : Détermination du coefficient de diffusion 216

Annexe 9 : Spectres IRTF du composite chargé à 10 % avant et après vieillissement..... 217

Annexe 10 : Evolution de la Tg au cours de la prise en eau..... 218

Annexe 1 : Techniques de caractérisation

1) Microscope Electronique à Balayage

Les images permettant de visualiser la répartition des particules à l'intérieur des composites sont obtenues avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB) Quanta 200F de la marque FEI en mode environnemental. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : pression de 2 mbar, tension de 15 kV, taille de spot de 3,9 et distance entre l'échantillon et le détecteur de 10 mm.

2) Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouges des échantillons de composites et de résine DGEBA-DAMP pure sont acquis avec un appareil de la marque Nicolet iS50 en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR). Ils couvrent un domaine de nombres d'ondes allant de 4000 à 540 cm^{-1}. Pour chaque spectre, 128 balayages sont réalisés avec une résolution de 8 cm^{-1} et le spectre correspondant à l'enceinte seule (le background) est automatiquement soustrait à celui de l'échantillon.

3) Pycnomètre à Hélium

Le principe de ce pycnomètre est basé sur une mesure de variation de la pression d'Hélium dans un volume connu qui permet ainsi d'obtenir la masse volumique de solides ou de poudres. La Figure 01 présente l'appareil : l'échantillon est placé dans une chambre échantillon et une valve relie cette cellule à une chambre d'expansion.

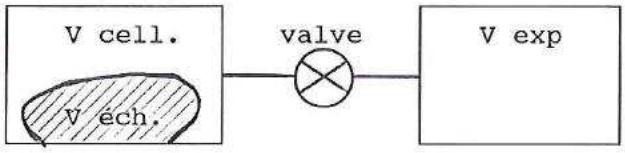


Figure 01 : Composition d'un pycnomètre à Hélium.

avec V cell. : volume de la chambre échantillon
V éch. : volume de l'échantillon
V exp : volume de la chambre d'expansion

Avant de commencer la manipulation, une purge automatique permet de débarrasser les échantillons de l'eau absorbée et des éventuels composés volatils. De plus, une calibration préalable permet de déterminer les volumes de la chambre échantillon et de la chambre d'expansion.

Les mesures sont réalisées à température ambiante T_a et les chambres sont initialement à pression ambiante P_a. Tout d'abord, la valve est fermée et la chambre échantillon est chargée en Hélium à une pression P_1 supérieure à la pression ambiante. L'équation des gaz parfaits donne accès aux équations (01) dans la chambre échantillon et (02) dans la chambre d'expansion.

$$P_1\ (V\ cell. - V\ éch.) = n_c\ R\ T_a \quad (01)$$

$$P_a\ V\ exp = n_e\ R\ T_a \quad (02)$$

avec P_1 : pression dans la chambre échantillon
P_a : pression ambiante
n_c : nombre de moles de gaz dans la cellule échantillon
n_e : nombre de moles de gaz dans la cellule d'expansion
R : constante des gaz parfaits
T_a : température ambiante

Ensuite, la valve est ouverte. La pression dans les deux chambres s'équilibre alors à une pression P_2 et l'équation des gaz parfaits dans le pycnomètre est (03).

$$P_2\ (V\ cell. - V\ éch. + V\ exp) = n_c\ R\ T_a + n_e\ R\ T_a \quad (03)$$

avec P_2 : pression d'équilibre

En substituant les équations (01) et (02) dans l'équation (03), la relation (04) est établie.

$$(P_2 - P_1)(V\ cell. - V\ éch.) = (P_a - P_2)\ V\ exp \quad (04)$$

En remplaçant $[P2 - P1]$ par $[(P2 - Pa) - (P1 - Pa)]$, le volume d'échantillon est alors obtenu grâce à la Formule (05).

$$V\ éch. = V\ cell. - \frac{V\ exp}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (05)$$

4) Contraintes internes

Les essais sont effectués avec une machine DMA Q-800 de la marque TA Instrument sur des échantillons de forme rectangulaire. Les notions de contrainte interne et effective sont définies au paragraphe III.3)g. du Chapitre 1.

La décomposition de la contrainte macroscopique en contrainte effective et contrainte interne est peu répandue dans le domaine des polymères. Elle nécessite donc l'application d'analogies entre les phénomènes présents dans les métaux et ceux apparaissant dans les polymères. Lors de ses travaux, Dupend-Brusselle explique de quelle façon elle adapte la méthode de Cottrell modifiée par Hanfield et

Dickson à ses échantillons polymères [1]. En effet contrairement aux métaux, il n'est plus possible d'utiliser l'élasticité linéaire pour déterminer la position du domaine d'élasticité. D'autre part, la notion de contrainte effective et d'interaction à courte distance correspond à des dimensions rencontrées lors du déplacement d'une macro-chaine : interaction entre chaines, nœud de réticulation, …. La contrainte interne est quant à elle le résultat d'incompatibilités de déformation entre zones de densités différentes et/ou entre phases (polymère/charges).

La méthode employée pour déterminer les contraintes internes présentes dans les composites DGEBA-DAMP-TiO_2 s'inspire de celle utilisée par Dupend-Brusselle [1] lors de ses travaux. Pour illustrer les différentes étapes de la méthode employée, les courbes issues des essais d'un échantillon chargé à 10 % massique de TiO_2 à l'état humide sont utilisées.

Pour l'étude des contraintes internes présentes dans un matériau, les courbes des manipulations déterminant les domaines mécaniques de nos systèmes sont utilisées. Les courbes du domaine viscoplastique sont comparées à celle du domaine viscoélastique. En effet, lorsque le matériau est plastifié, la dimension du domaine d'élasticité est modifiée, ce qui crée une différence entre les courbes de décharge obtenues dans le domaine viscoélastique et celles obtenues dans le domaine viscoplastique.

- Obtention de Δε

Tout d'abord, la limite entre les domaines viscoélastique et viscoplastique est déterminée. Dans le cas présent, elle est obtenue pour une contrainte de consigne de 8 MPa. Ensuite, des cycles charge-décharge-recouvrance sont réalisés dans le domaine viscoplastique. Les Figures présentées ici sont issues des essais pour une contrainte de consigne de 30 MPa. La Figure 02 montre la superposition des cycles charge-décharge obtenus.

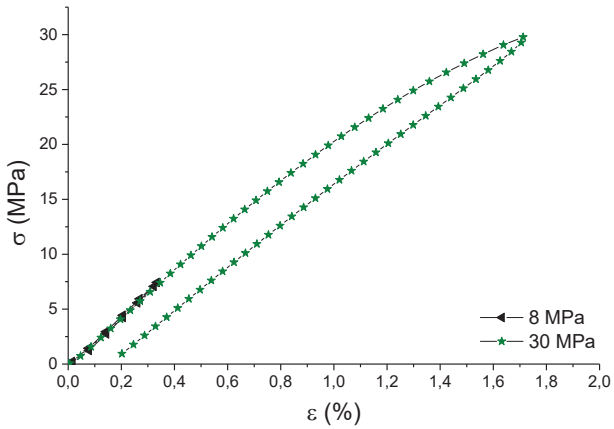


Figure 02 : Cycle charge-décharge pour une contrainte viscoplastique et pour la contrainte à la limite des domaines viscoélastique et viscoplastique.

1. Dupend-Brusselle N. 2000. *Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi-cristallin, le polypropylène, avant la striction: caractérisation expérimentale et modélisation phénoménologique*. Thèse. Université de Technologie de Compiegne. 205 pp.

Afin d'avoir accès aux contraintes internes, seule la partie décharge du cycle est conservée pour la suite. Dans un premier temps, la courbe de décharge à la limite entre les domaines viscoélastique et viscoplastique est translatée de sorte à ce que les points initiaux des deux décharges soient superposés. Cette translation est représentée sur la Figure 03a). Les deux courbes de décharge sont alors inversées de sorte à ce que les points initiaux se trouvent à l'origine du repère comme l'indique la Figure 03b) montrant l'évolution de σ_{max}-σ en fonction de ε_{max}-ε.

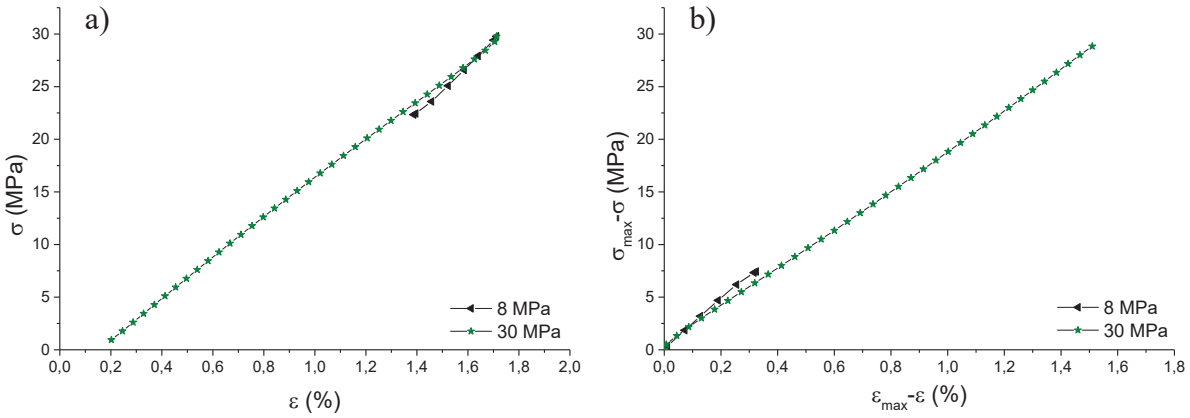


Figure 03 : Translation de la courbe de décharge de la limite des domaines viscoélastique et viscoplastique (a) et retournement des décharges (b).

Pour pouvoir déterminer le point correspondant au début de la plastification, il est nécessaire d'établir un seuil au-delà duquel les courbes sont considérées comme différentes. Ce seuil, appelé offset, correspond à une différence de déformation $\Delta\varepsilon$ significative entre les deux courbes de décharge pour une contrainte donnée. Il permet de tenir compte à la fois de la forme de la boucle d'hystérésis entre charge et décharge due au comportement viscoélastique du matériau, des différences de courbure des décharges et de la précision des moyens de mesure [1]. Afin d'obtenir $\Delta\varepsilon$ et l'offset, il faut donc soustraire les deux courbes de décharge. Pour pouvoir effectuer cette différence avec le logiciel Origin, les axes de la Figure 03b) sont inversés comme l'indique la Figure 04a) et la Figure 04b) présente le résultat de la soustraction. Pour que seuls les points expérimentaux soient représentés sur la courbe de soustraction, la courbe de décharge dans le domaine viscoplastique est soustraite à la courbe de la limite des domaines viscoélastique et viscoplastique. La soustraction obtenue donne alors $-\Delta\varepsilon$.

Après avoir réalisé ces opérations pour chacune des contraintes viscoplastiques testées, les courbes de $\Delta\varepsilon$ sont superposées pour chaque type d'échantillon (un type d'échantillon correspondant au couple taux massique de dioxyde de titane / étape de vieillissement considérée). Dans le cas des échantillons de composites humides chargés à 10 %, la Figure 05 présente toutes les courbes de $\Delta\varepsilon$ obtenues, les contraintes dans la légende du graphe correspondant aux contraintes de consigne appliquées dans le

1. Dupend-Brusselle N. 2000. *Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi-cristallin, le polypropylène, avant la striction: caractérisation expérimentale et modélisation phénoménologique*. Thèse. Université de Technologie de Compiegne. 205 pp.

domaine viscoplastique.

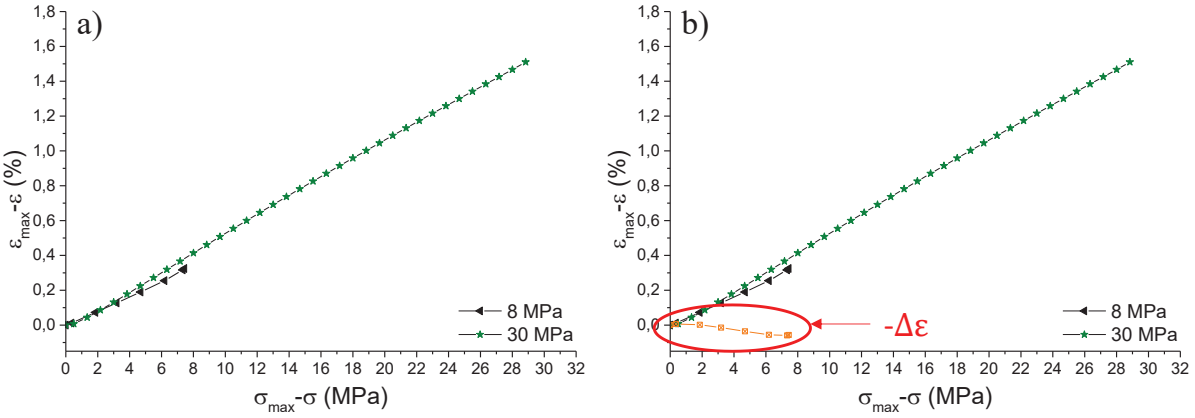


Figure 04 : Inversion des axes pour pouvoir effectuer la soustraction des courbes de décharge (a) et détermination de -Δε (b).

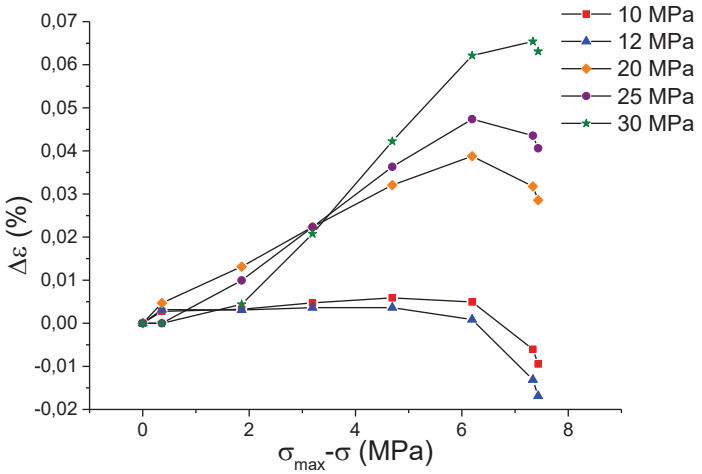


Figure 05 : Superposition des évolutions de Δε.

Dans le cas présent, les contraintes de 10 MPa et de 12 MPa sont trop proches du domaine viscoélastique. Le matériau n'est alors pas suffisamment plastifié par rapport à la limite des domaines viscoélastique et viscoplastique, d'où l'obtention de courbes de Δε négatives.

- Obtention de l'offset

Pour chaque type d'échantillon, l'offset est obtenu en considérant le premier point expérimental pour lequel la valeur de Δε est significativement différente de zéro. Dans l'exemple présent, ce point est le second pour des contraintes de consigne de 20 MPa et de 25 MPa et le troisième pour la contrainte de consigne de 30 MPa. Les traitements ci-dessus conduisent à des valeurs d'offset différentes suivant le type d'échantillon. Afin de considérer les incertitudes de mesure, la valeur d'offset sélectionnée est la plus élevée tous types d'échantillons confondus, c'est-à-dire un Δε de 0,01 $\pm$ 0,005 % comme indiqué sur la Figure 06.

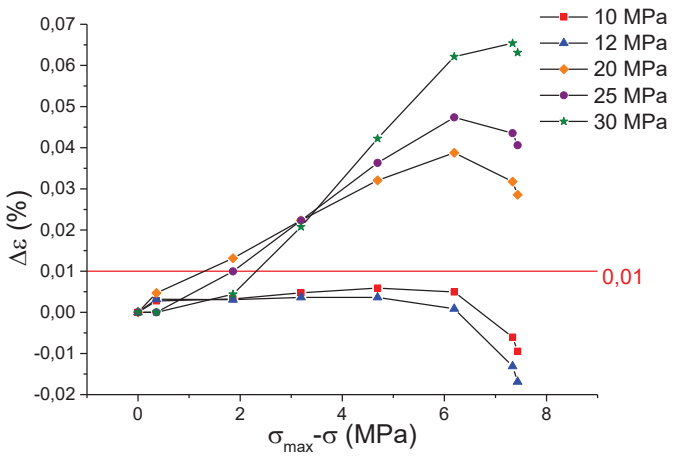


Figure 06 : Détermination de l'offset.

- Détermination de la contrainte effective apparente σ_{eff} et de la contrainte interne apparente X

Une fois l'offset obtenu, le point d'intersection entre les courbes de Δε et l'offset permet d'obtenir le diamètre du domaine d'élasticité α [1] pour toutes les valeurs de consigne comme l'indique la Figure 07.

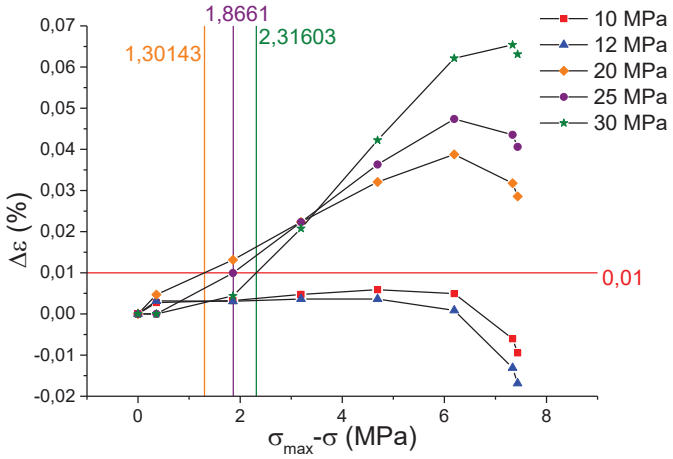


Figure 07 : Détermination de α.

Cette valeur α permet de calculer la contrainte effective apparente σ_{eff} et la contrainte interne apparente X grâce aux Formules (06) et (07) de la méthode de Cottrell modifiée par Handfield et Dickson [1-3].

1. Dupend-Brusselle N. 2000. *Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi-cristallin, le polypropylène, avant la striction: caractérisation expérimentale et modélisation phénoménologique*. Thèse. Université de Technologie de Compiegne. 205 pp.
2. Feaugas X. 1999. Contribution à la compréhension des mécanismes de déformation plastique et d'endommagement des matériaux : un point de vue expérimental. *Habilitation à diriger des recherches*
3. Feaugas X. 2003. Tensile and cyclic hardening: back and effective stresses concepts and their applications. *Recent Research Developments in Materials Science* 4:35-64

Les Figures 08a) et 08b) montrent l'évolution de la contrainte effective apparente et de la contrainte interne apparente dans le cas des composites humides chargés à 10 %. L'ordonnée à l'origine de la Figure 08b) nous donne alors la valeur des contraintes internes en absence de déformation X_0. Cette contrainte correspond aux contraintes résiduelles issues de l'élaboration et de l'hétérogénéité structurale. De plus, la limite d'élasticité est indiquée par le point σ_0, ce qui permet une comparaison avec les valeurs de contraintes effectives apparentes.

$$\sigma_{eff} = \frac{\alpha}{2} \quad (06)$$

$$X = \sigma_{max} - \frac{\alpha}{2} \quad (07)$$

avec σ_{eff} : contrainte effective apparente
α : diamètre du domaine d'élasticité
X : contrainte interne apparente
σ_{max} : contrainte maximale appliquée lors de l'essai.

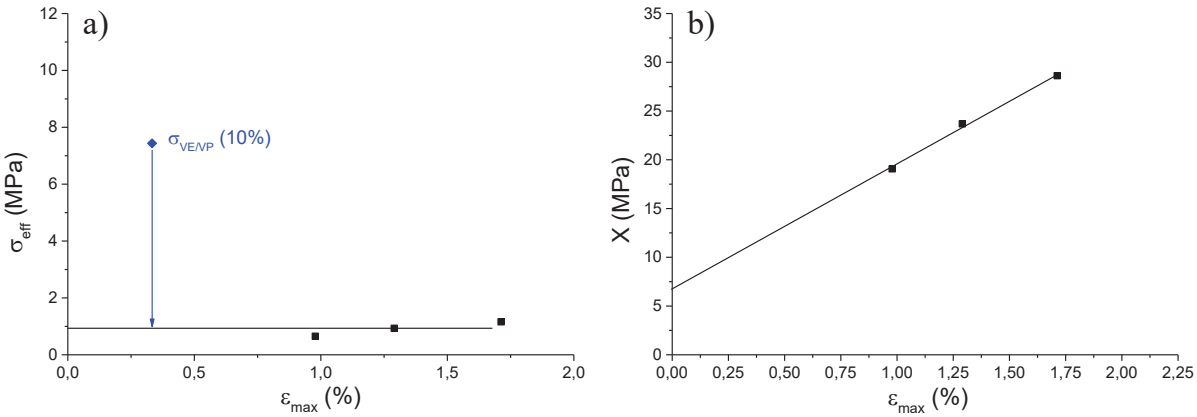


Figure 08 : Evolution de la contrainte effective σ_{eff} (a) et de la contrainte interne X (b) pour un composite humide chargé à 10 %.

La présence de contraintes internes dans le matériau apparaît alors du fait du décalage important entre la limite d'élasticité et les points de contrainte effective apparente sur la Figure 08a) d'une part et du fait de l'ordonnée à l'origine non nulle sur la Figure 08b) d'autre part.

5) Méthode manométrique de sorption

Les isothermes de sorption sont réalisées au laboratoire avec un appareil de mesure d'adsorption de vapeur de la marque Belsorp Aqua-3. Cette méthode est basée sur des mesures de pression à des humidités relatives variables dans un volume constant.

Dans un premier temps, les échantillons secs sont placés dans des tubes de volume connu. L'injection de gaz inerte (azote ou hélium) jusqu'à stabilisation permet de déterminer le volume dit

« mort » du tube qui correspond à la différence entre le volume total et le volume occupé par l'échantillon. La seconde étape de la mesure consiste à injecter de la vapeur d'eau pour obtenir une humidité relative contrôlée dans le tube. L'absorption de cette vapeur par le polymère conduit à une diminution de la pression dans le tube, ce qui a pour conséquence une nouvelle injection pour maintenir l'humidité relative constante et ce jusqu'à stabilisation. Pour la suite de l'isotherme, une nouvelle injection de vapeur d'eau permet d'obtenir une nouvelle valeur d'humidité relative et la seconde étape est répétée. Les pressions à l'équilibre pour chaque humidité relative donnent accès à la teneur massique en eau dans le matériau pour tracer les isothermes de sorption.

6) Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Les phénomènes se produisant dans une électrode revêtue sont complexes du fait du couplage des différents processus. Les méthodes électrochimiques stationnaires sont alors insuffisantes pour différencier ces derniers c'est pourquoi les électrochimistes utilisent la SIE pour étudier de tels systèmes. En effet, cette technique permet de modéliser leur comportement global au moyen de mécanismes physico-chimiques élémentaires tels que le transfert de charge ou le transport de matière. La SIE fait partie des techniques de relaxation et repose sur le fait que l'état stationnaire dépend de différentes grandeurs (potentiel, pression, température…). Une perturbation de ces grandeurs altère le système qui tend alors vers un nouvel état stationnaire avec une vitesse dépendant de paramètres comme les coefficients de diffusion ou les constantes de vitesse des réactions.

La SIE consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale en tension de faible amplitude autour d'un point de polarisation du système électrochimique. La réponse est alors enregistrée en courant dans un mode nommé potentiostatique. Cette dernière est mesurée à différentes fréquences ce qui permet de déterminer les impédances du système étudié et de présenter les résultats sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode.

Au cours de cette étude, un montage à deux électrodes est utilisé : l'électrode de travail correspond à la plaque d'acier revêtue tandis qu'une électrode en graphite constitue à la fois la contre-électrode et la pseudo-référence. Les manipulations sont effectuées au potentiel d'abandon dans une cellule de surface de 16 cm^2 avec une solution saline de NaCl à 3 % massique. La température est contrôlée par des étuves qui jouent également le rôle de cages de Faraday pour limiter les perturbations extérieures. Les mesures à 30 °C et 40 °C sont réalisées sur un appareil GAMRY Reference-600 et celles à 50 °C et 60 °C sur un appareil GAMRY Femtostat FAS-1. Le Tableau 01 présente les paramètres utilisés pour chaque appareil.

Tableau 01 : Paramètres de mesure utilisés.

Appareil	Perturbation	Nombre de points	Domaine spectral
Femtostat FAS-1	30 mV r.m.s.	11 points/décade	100 mHz – 100 kHz
Reference-600	30 mV r.m.s.	11 points/décade	100 mHz – 1 MHz

Annexe 2 : Détermination des tailles de particules à partir des images MEB

Le logiciel de traitement d'images utilisé ici est ImageJ. Dans un premier temps, une zone de l'image à étudier est sélectionnée. Afin de pouvoir séparer les particules de la matrice polymère, cette zone est ensuite binarisée comme sur la Figure 09. Le diamètre des particules est alors obtenu en lançant l'application Analyse/Analyse Particles.

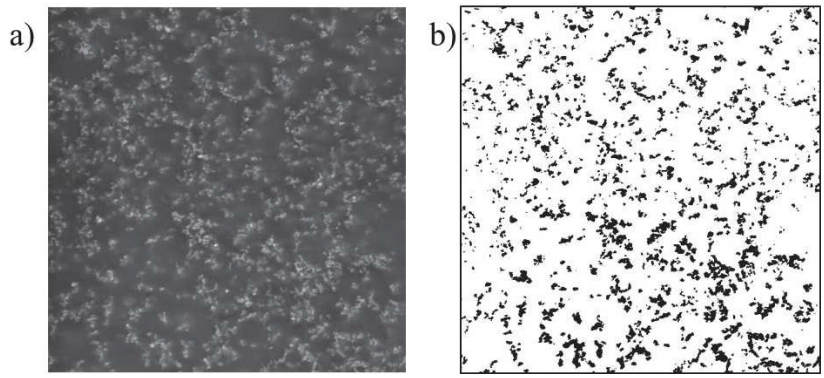


Figure 09 : Image MEB avant (a) et après (b) binarisation pour un échantillon chargé à 20 %.

Afin de déterminer la taille optimale de la zone d'image à analyser, différents essais sont réalisés sur plusieurs tailles d'images et localisations au sein des clichés obtenus par MEB. L'évolution de la taille des particules mesurée est alors étudiée et présentée en Figure 10. Pour des zones trop petites ou trop grandes, la taille des particules n'est pas reproductible. Dans le cas des zones trop petites, le nombre de particules concernées n'est pas assez élevé pour réaliser une mesure représentative de l'ensemble de l'échantillon. Lorsque la taille de la zone est trop grande, le manque de reproductibilité vient d'un problème de contraste qui empêche de sélectionner uniquement les particules lors de l'étape de binarisation.

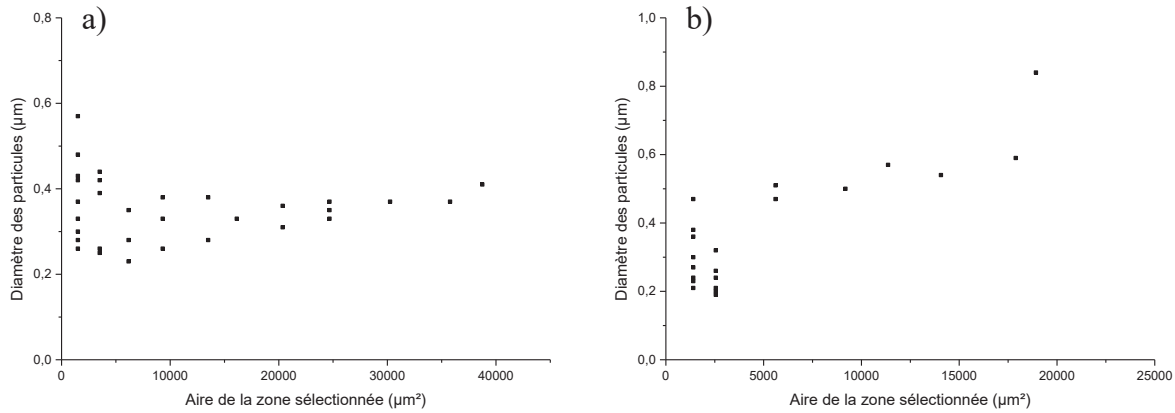


Figure 10 : Evolution de la taille des particules en fonction de la taille de la zone étudiée pour des échantillons chargés à 10 % (a) et à 20 % (b).

Annexe 3 : Spectres IRTF de la résine DGEBA-DAMP pure et du composite chargé à 20 % à l'état initial

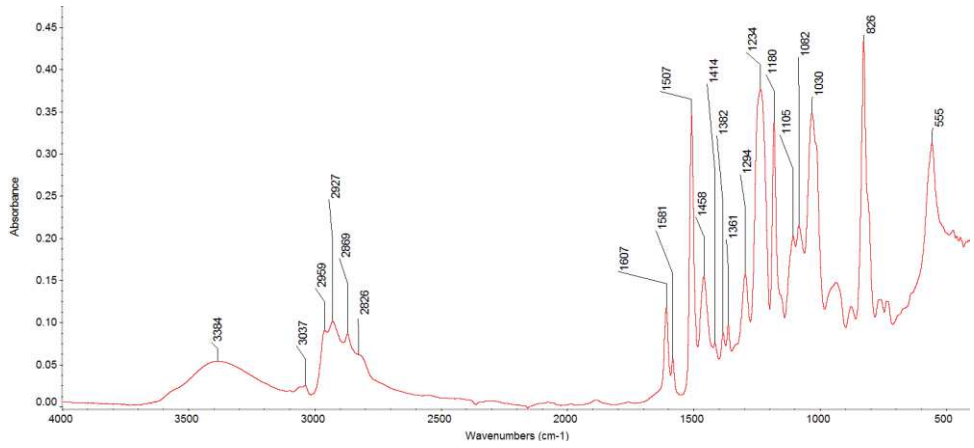


Figure 11 : Spectre IRTF de la résine DGEBA-DAMP pure.

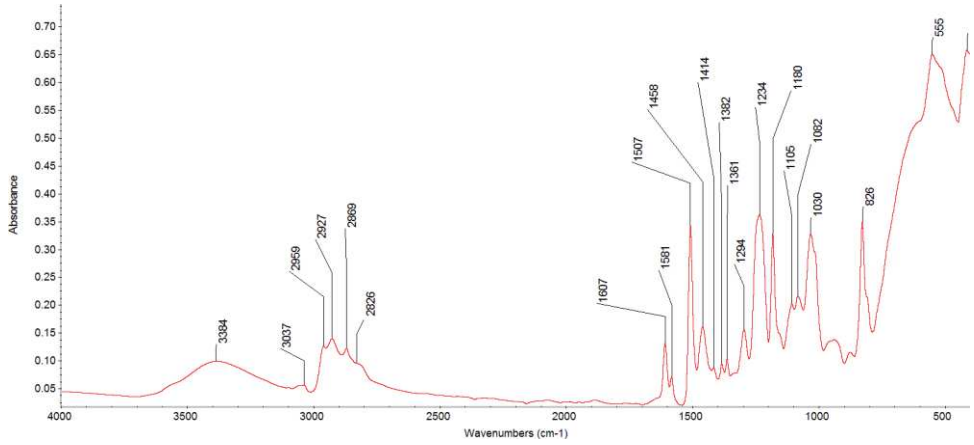


Figure 12 : Spectre IRTF du composite DGEBA-DAMP-TiO_2 chargé à 20 %.

Annexe 4 : Balayages en température de la résine DGEBA-DAMP pure et du composite chargé à 20 % à l'état initial

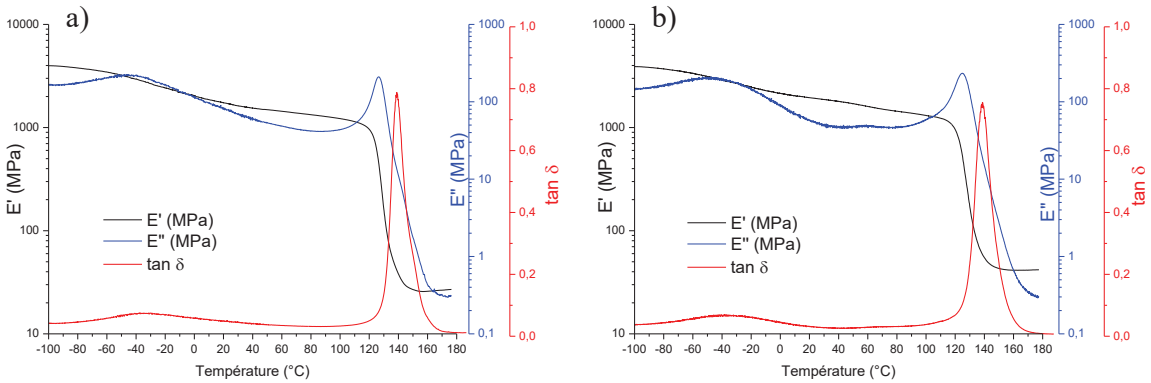


Figure 13 : Evolution du module de conservation E', du module de perte E'' et du facteur d'amortissement tan δ pour la résine DGEBA-DAMP pure [1] (a) et pour le composite chargé à 20 % (b).

Annexe 5 : Isothermes de sorption

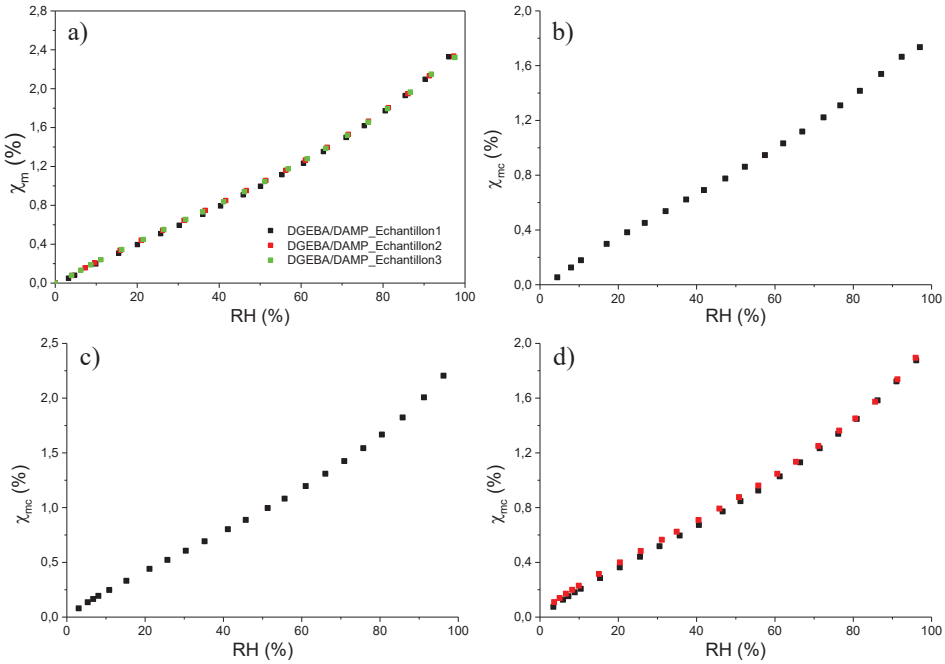


Figure 14 : Isotherme de sorption de la résine DGEBA-DAMP pure à 40 °C [1] (a), du composite chargé à 20 % à 30 °C (b), des composites chargés à 10 % (c) et à 20 % (d) à 50 °C.

1. Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles.* Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp.

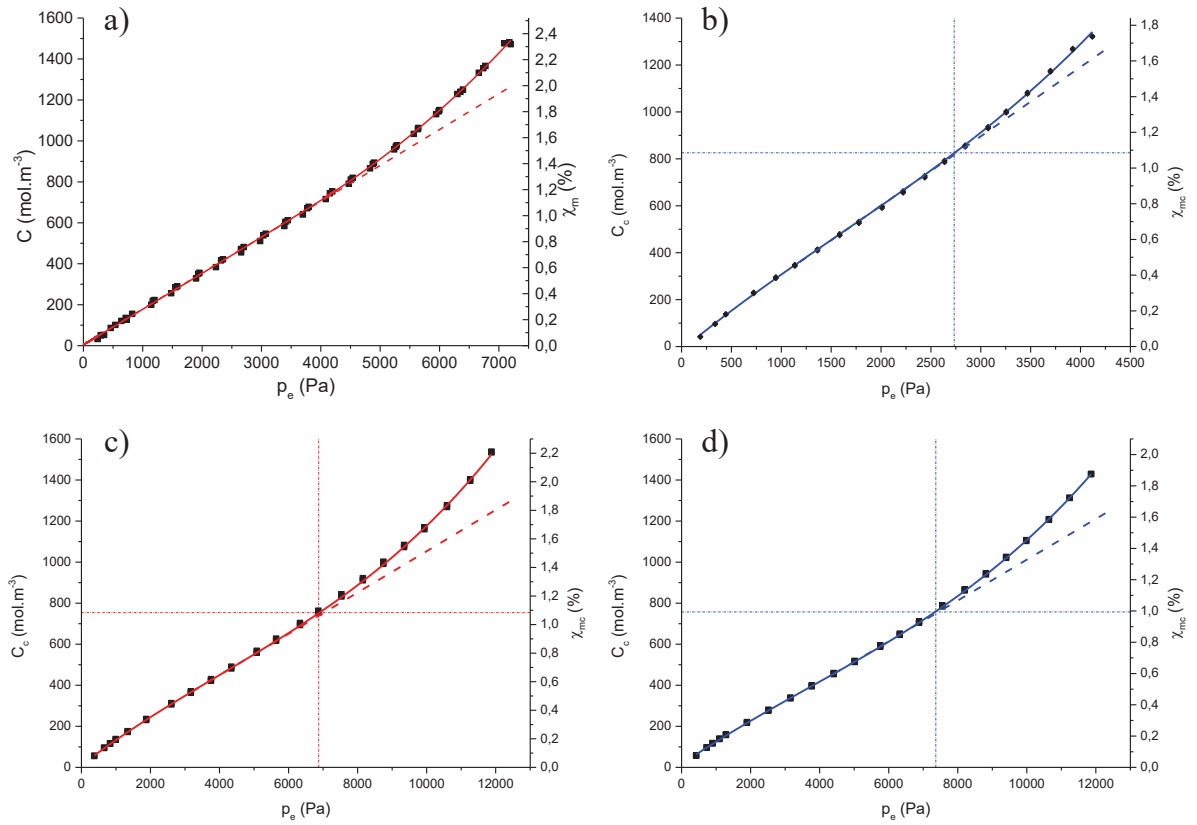


Figure 15 : Evolution des concentrations et des teneurs en eau à l'équilibre pour la résine DGEBA-DAMP pure à 40 °C [1] (a), du composite chargé à 20 % à 30 °C (b), des composites chargés à 10 % (c) et à 20 % (d) à 50 °C.

Annexe 6 : Courbes de sorption suivant le taux de dioxyde de titane

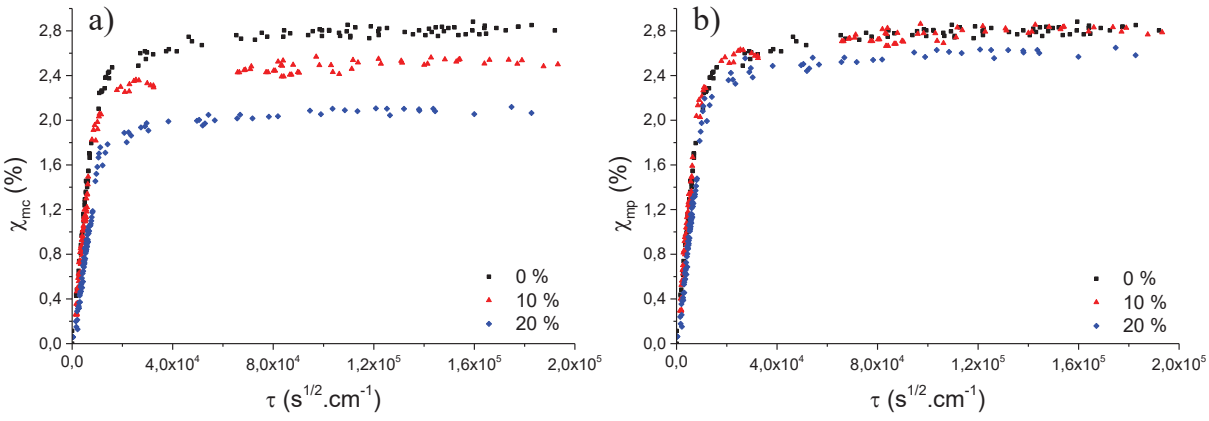


Figure 16 : Comparaison des prises en eau suivant le taux de dioxyde de titane à 40 °C (a) et (b).

1. Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles.* Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp.

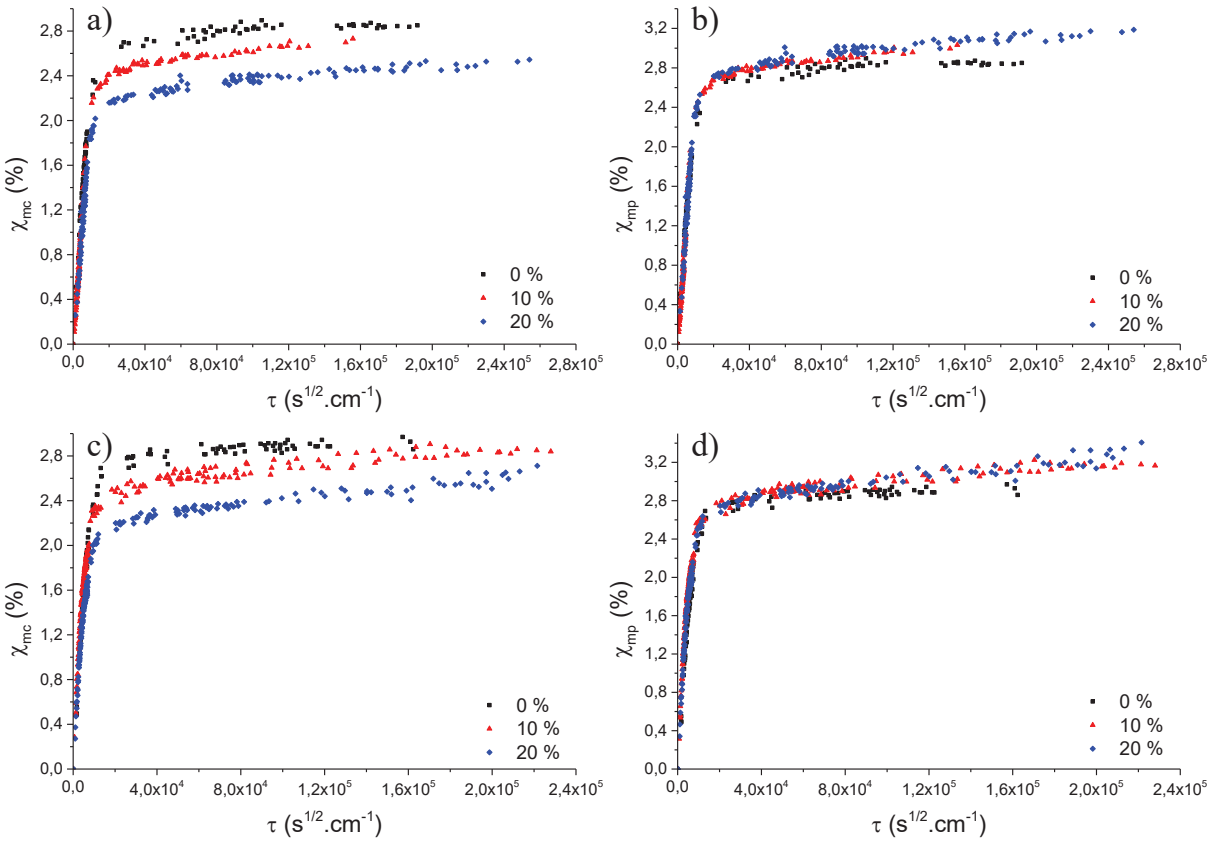


Figure 17 : Comparaison des prises en eau suivant le taux de dioxyde de titane à 50 °C (a) et (b) et à 60 °C (c) et (d).

Annexe 7 : Courbes de désorption suivant le taux de dioxyde de titane

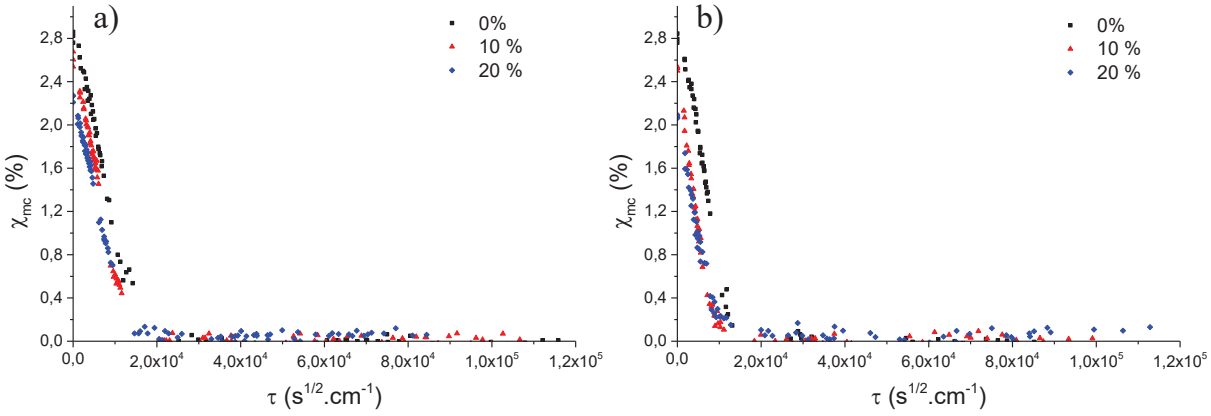


Figure 18 : Comparaison des évolutions de proportion d'eau en suivant le taux de dioxyde de titane à 30 °C (a) et 40 °C (b).

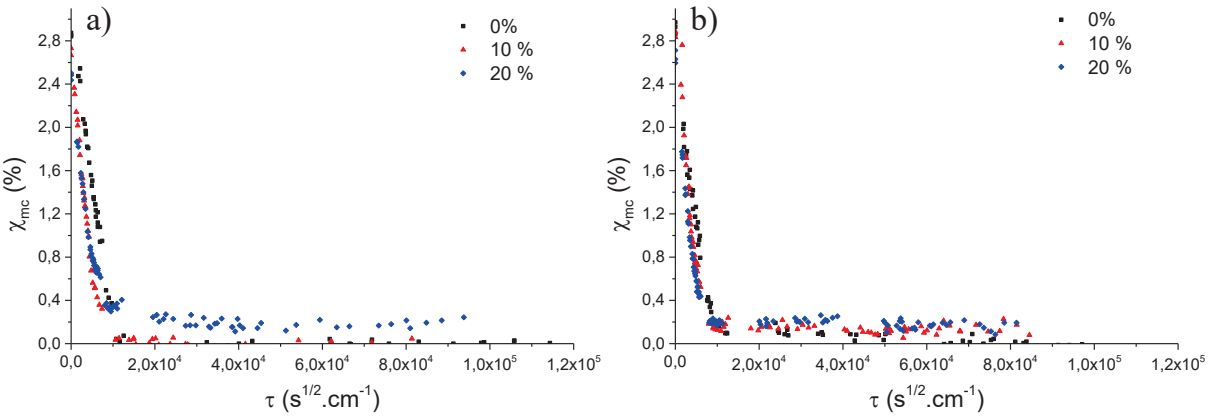


Figure 19 : Comparaison des évolutions de proportion d'eau en suivant le taux de dioxyde de titane à 30 °C (a), 40 °C (b), 50 °C (c) et 60 °C (d).

Annexe 8 : Détermination du coefficient de diffusion

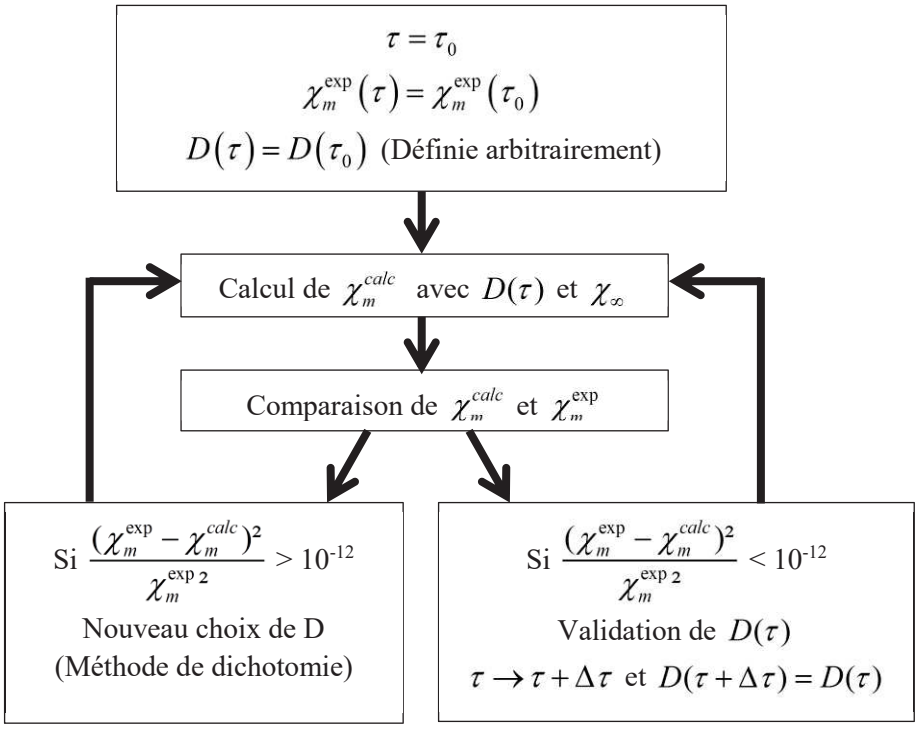


Figure 20 : Algorithme de calcul de D(τ) au cours du vieillissement [1].

1. Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles.* Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp.

Annexe 9 : Spectres IRTF du composite chargé à 10 % avant et après vieillissement

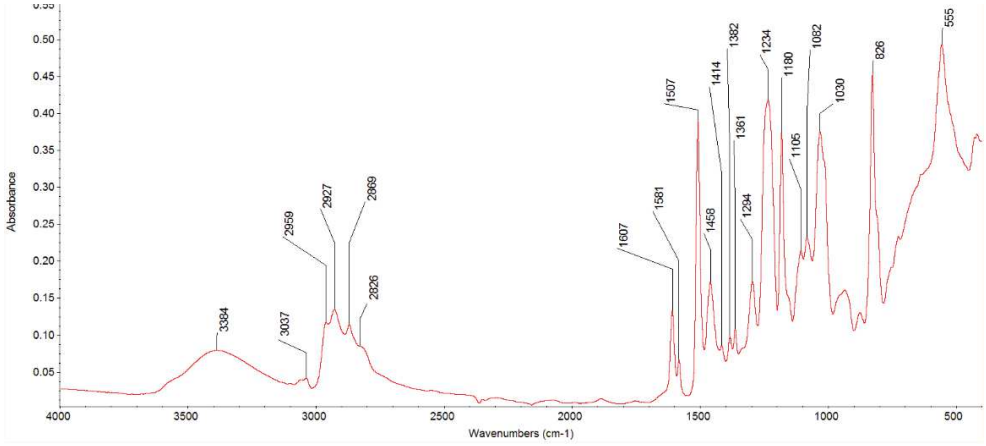


Figure 21 : Spectre IRTF du composite chargé à 10 % à l'état initial.

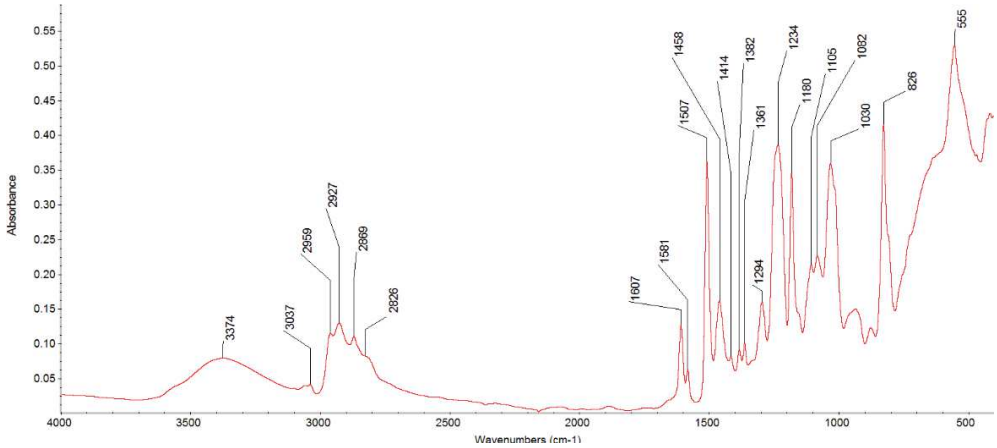


Figure 22 : Spectre IRTF du composite chargé à 10 % à l'état désorbé après un cycle sorption-désorption à 30 °C.

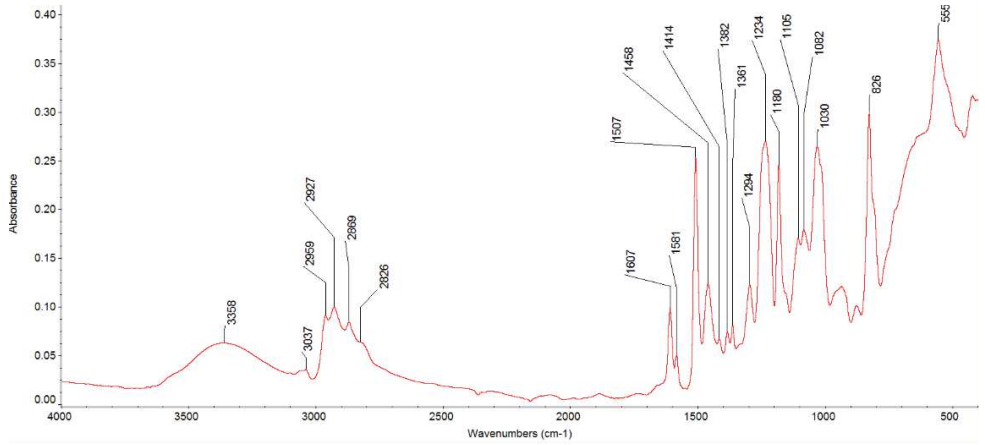


Figure 23 : Spectre IRTF du composite chargé à 10 % à l'état désorbé après un cycle sorption-désorption à 60 °C.

Annexe 10 : Evolution de la Tg au cours de la prise en eau

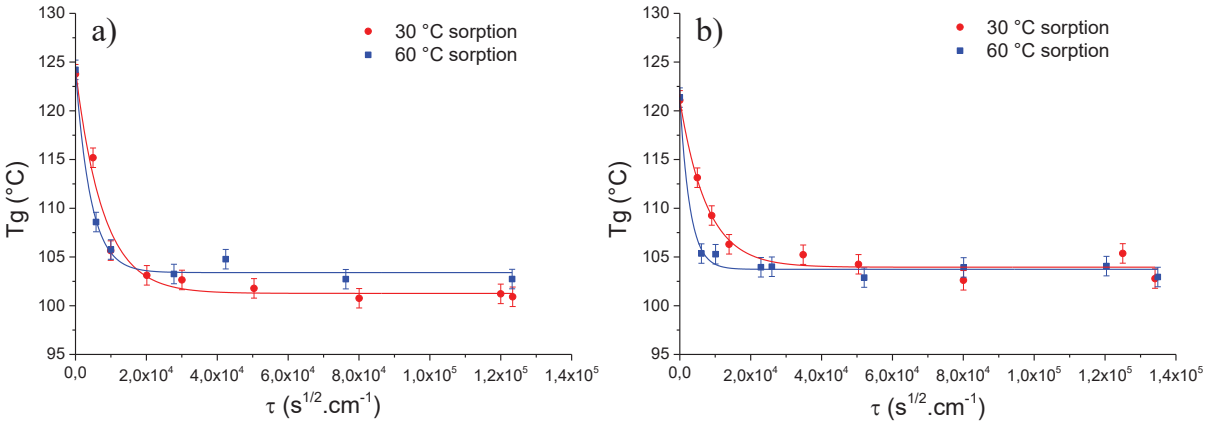


Figure 24 : Evolution de la Tg pendant la prise de en eau pour le composite chargé à 10 % (a) et à 20 % (b).

Influence du taux de pigment sur la dégradation de revêtements polymères anticorrosion sous contraintes environnementales couplées

Résumé :
Cette étude se focalise sur l'influence du dioxyde de titane sur le comportement d'une résine polymère époxy modèle. Les systèmes considérés sont des composites constitués d'un pigment, le dioxyde de titane TiO_2 à des taux massiques de 10 % et 20 %, et de résine DGEBA-DAMP. Tout d'abord, les propriétés mécaniques et thermiques de films libres complètement réticulés sont mesurées par DSC et DMA. Les résultats des composites sont comparés à ceux de la résine pure pour mieux comprendre l'impact du TiO_2. Les films libres de composites sont ensuite immergés dans de l'eau pure à différentes températures (30, 40, 50 et 60 °C) pour étudier la prise en eau et les coefficients de diffusion par gravimétrie. L'évolution des propriétés de nos systèmes est aussi étudiée pour avoir accès à l'influence de l'eau sur leur comportement.
Dans un second temps, les composites sont réticulés sur des plaques d'acier et certaines sont soumises à des contraintes mécaniques externes. Ces revêtements sont alors plongés dans une solution saline et l'absorption d'eau est suivie par SIE. Une dernière étape de ce travail consiste à suivre le gonflement des revêtements composites par SECM.
Finalement, la comparaison des résultats de la résine pure et des composites obtenus pour les films libres et les revêtements permet de mettre en avant l'impact du TiO_2 sur la durabilité de ces systèmes, essentiellement dû au développement de contraintes internes.

Mots clés : pigment, époxy, vieillissement, gonflement, contraintes internes.

Influence of pigment rate on degradation of anticorrosion polymer coatings under ageing factors

Abstract:
This study focuses on the influence of titanium dioxide on the behavior of a model epoxy polymer resin. The considered systems are composites which contain titanium dioxide TiO_2 as pigment and DGEBA-DAMP as epoxy resin. The studied amounts of titanium dioxide are 10 wt.% and 20 wt.%. Firstly, mechanical and thermal properties of totally cured free films are studied by DSC and DMA. The results of the composites are compared to those of the resin alone to better understand the impact of the titanium dioxide. Then, composite free films are immersed in pure water at different temperatures (30, 40, 50 and 60 °C) to investigate water uptake and diffusion coefficients by gravimetry. At each step of ageing, measurements of the properties are carried out to show the influence of water on our systems behaviors. Then, composites of epoxy resin and pigment are applied on steel panels and some samples are submitted to external mechanical stresses. These coatings are submitted to an environment of NaCl 3 wt.% saline solution and water uptake is followed by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Swelling of composites coatings is followed by SECM in a last step of this work.
Finally, a comparison of the results of pure resin and of composite gives access to the impact of titanium dioxide on the durability of these systems. It is mainly due to the presence of internal stresses.

Keywords : pigment, epoxy, ageing, swelling, internal stresses.

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement
UMR-CNRS 7356
Bat. Marie-Curie, av. Michel Crépeau
17042 LA ROCHELLE CEDEX