



HAL
open science

Durabilité d'assemblages métal/élastomère en milieu marin

Tatiana Siwavi Tchalla

► **To cite this version:**

Tatiana Siwavi Tchalla. Durabilité d'assemblages métal/élastomère en milieu marin. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2017. Français. NNT : 2017BRES0121 . tel-01766445

HAL Id: tel-01766445

<https://theses.hal.science/tel-01766445v1>

Submitted on 13 Apr 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.

Thèse préparée à l'Université de Bretagne Occidentale
pour obtenir le diplôme de DOCTEUR délivré de façon partagée par
L'Université de Bretagne Occidentale et l'Université de Bretagne Loire

Spécialité : Génie Mécanique, Mécanique des fluides et Energétique

École Doctorale Sciences de la Mer et du Littoral

présentée par :

Tatiana Siwavi TCHALLA

Préparée à l'IFREMER, laboratoire Comportement
des Structures en Mer, en collaboration avec
l'IRDL FRE CNRS 3744 (site de l'ENSTA-
Bretagne)

Durabilité d'assemblages métal/élastomère en milieu marin

Thèse soutenue le 11 Décembre 2017

devant le jury composé de :

Eric Papon

Professeur des Universités, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques
UMR CNRS 5629, ENSCPB / président

Valérie Nassiet

Professeur des Universités, Laboratoire Génie de Production EA190, ENIT /
rapporteuse

Emmanuel Richaud

Professeur des Universités, Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique
des Matériaux UMR CNRS 8006, Arts & Métiers / rapporteur

Mireille Batton-Hubert

Professeur des Universités, Laboratoire d'Informatique, de Modélisation et
d'Optimisation des Systèmes UMR CNRS 6158, EMSE / examinatrice

Julien Ville

Maitre de Conférences, IRDL FRE CNRS 3744, UBO / examinateur

Romain Maurin

Docteur Ingénieur, EDF R&D / examinateur

Pierre-Yves Le Gac

Docteur Ingénieur, Ifremer / co-encadrant

Romain Créac'hcadec

Maitre de Conférences HDR, IRDL FRE CNRS 3744, ENSTA Bretagne /
directeur de thèse

Remerciements

« Aucun de nous ne s'est élevé à la seule force de son poignet. Nous sommes arrivés parce que quelqu'un s'est baissé pour nous aider ». C'est en écrivant ces remerciements et donc en regardant défiler tout mon cursus académique que j'ai compris à quel point cette citation de Thurgood Marshall était vraie... Je suis alors reconnaissante pour toutes ces personnes qui m'ont accompagnée pendant tout ce parcours notamment durant ces trois dernières années de thèse.

J'exprime premièrement toute ma gratitude à EDF Lab d'avoir été porteur de ce projet, de l'avoir financé ; au laboratoire « Matériaux » d'IFREMER-Brest et à l'IRDL de l'ENSTA-Bretagne de m'avoir accueillie dans leurs locaux et au sein de leurs équipes. J'exprime plus particulièrement toute ma reconnaissance à mes encadrants Pierre-Yves Le Gac et Romain Créac'hcadec pour leur disponibilité et leurs conseils tout le long de ce projet. Merci pour votre confiance, vos idées, votre bienveillance et ... les encouragements par paquets de M&M's. Je n'oublie certainement pas Romain Maurin ni Patrice Pettre et Jacques Economou qui ont su être de bons relais avec EDF en nous fournissant les informations nécessaires et des données pertinentes à la compréhension du sujet.

Je souhaite sincèrement remercier les membres du jury, M. Eric Papon d'avoir présidé ce jury ; Valérie Nassiet et Emmanuel Richaud pour avoir accepté la fastidieuse tâche de rapporteur mais également les examinateurs Mireille Batton-Hubert et Julien Ville pour leurs remarques et questions pertinentes qui témoignaient de leur intérêt pour ce travail.

Ce travail n'aurait pu être bien mené sans l'aide précieuse des techniciens d'IFREMER : Nico, Mick, Luc et Josselin notamment pour la mise en place des moyens de vieillissement et des manip. Je remercie également Eric Lolive de l'IUT pour les découpes des assemblages, les techniciens de l'ENSTA pour les découpes des substrats et Marc Prevosto pour les échanges sur la partie statistique.

Une thèse c'est également des personnes qu'on côtoie pendant trois années et des moments uniques partagés. Je n'oublierai jamais l'ambiance dans les deux laboratoires et principalement à IFREMER. Merci Maelenn, Peter, Daniel pour les conseils et votre aide pour la préparation de la soutenance. Merci à mes collègues de bureau : Antoine LGG pour les essais Arcan et pour avoir fait de moi une vraie thugg avec Jôooosselin. Merci également à Coco le yovo togolais, Mael mon uber toujours à la bourre, Antoine B mon uber à l'heure, Alban, Quentin, Julien, Nicolas D., Ana-Julia, Sichao, loïc d'avoir récupéré mes poissons, mes collègues de l'ENSTA, Morgane, Alin, Jean, Jérémy (...) la liste est longue. Je ne saurai oublier Benoît dont ma seule présence illuminait la journée (ce fut un plaisir d'être ton impératrice ha !), Christophe, tout le labo d'à côté notamment Maria pour, entre autres, sa danse de la motivation pendant la rédaction. Il est vrai que je ne pourrai personnellement remercier chacun d'entre vous ni évoquer toutes les raisons pour lesquelles je vous suis reconnaissante mais je retiendrai combien ce fut agréable de

partager ces trois années avec vous...

J'aimerais également honorer mes parents pour leur soutien tout le long de ce parcours. Merci de ne m'avoir jamais donné une seule raison de douter de votre amour. Je ne pourrai pas oublier ma famille au sens africain du terme : les Boumekpo à Paris, les Maugeais à Marseille, mais également ceux qui sont à quelques milliers de kilomètres de Brest et pour qui la seule évocation du climat breton provoquerait des malaises. Merci de m'avoir toujours soutenue (mention spéciale à Atavi Martin). Un grand merci également à la première compagnie notamment Espéran le 551 pour son aide précieuse en R et ses anecdotes rocambolesques qui font de lui notre antidépresseur pragmatique, Barriath notre baronne, Brian, Cyr etc. Je n'oublie pas Zinsou pour son soutien en béton pendant la rédaction, Merveille, Oumou, Amadou, Claudia...

Mes remerciements vont naturellement à ces philanthropes dont j'ai croisé le chemin avec certains de mes camarades et qui ont su plus croire en nous que nous-mêmes en pariant sur une jeunesse africaine qui gagne. Merci donc à Amadou Diaw et à Odon Vallet de m'avoir octroyé ces bourses d'études sans lesquelles toute cette aventure n'aurait été possible.

Un proverbe dit qu'un voisin proche vaut mieux que de la famille éloignée... J'aimerais donc vraiment remercier ceux que j'ai le plus côtoyés pendant ces trois années à Brest : mes amis de la « mafia » togolaise pour citer Maël : Didier pour entre autres ses relectures, Séna le doyen, Landy, Anani, Thierry, MA Tatiana de toujours mais également ma merveilleuse famille de la rue de Quimper et ces superbes amis qu'elle m'a donnés : Alice, Angelina, Cloclo, Dominique, Marianne, Monique, Prisca (la teigne ; la précision s'impose), Priscilla, Romain... Merci pour ces moments de bavardages inutiles...ou pas et tous ces rires en mode SPJ ou « teigne-attitude ». Sans vous, ces années à Brest n'auraient pas été les mêmes.

Pour finir, une pensée pour mon roc, celui-là qui a toujours tenu ses promesses. Tu ne m'as refusé aucune de tes compassions. Merci pour ta fidélité et ta bonté qui m'ont toujours gardée.

A mes parents.
A Akuwavi, Merveille et Priscilla
Pour les femmes fortes et inspirantes que vous êtes...

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	x
Table des figures	xix
Liste des tableaux	xxii
Introduction	1
I Etat de l'art	3
1 Les assemblages	4
1.1 Les éléments de l'assemblage	4
1.1.1 Généralités sur les élastomères	4
1.1.2 Cas du polychloroprène	8
1.1.3 Cas particulier des colles néoprènes	11
1.1.4 Le substrat métallique	14
1.2 La formation des assemblages collés	15
1.2.1 Généralités sur le collage : les théories de l'adhésion	15
1.2.2 Les préparations de surface	20
1.2.3 Notion d'interphase et de gradients de propriétés	20
1.3 Caractérisations mécaniques des assemblages	24
1.3.1 Caractérisation des matériaux massiques	24
1.3.2 Caractérisation mécanique de la colle en assemblage	24
2 Durabilité en milieu marin	33
2.1 Les élastomères en milieu marin	33
2.1.1 Absorption d'eau dans les élastomères	33
2.1.2 Conséquences de l'absorption d'eau sur les élastomères	36
2.1.3 Cinétiques d'absorption d'eau	40
2.1.4 Cinétiques de perte d'additifs	45

2.2	Les assemblages collés en milieu marin	48
2.2.1	L'interface Polymère/Métal	49
2.2.2	Interface Polymère/Polymère	53
2.3	Suivi et caractérisation des vieillissements	53
3	Démarche	55
II Matériaux et méthodes		59
1	Techniques de caractérisation	60
1.1	Caractérisations physico-chimiques	60
1.1.1	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	60
1.1.2	L'analyse thermo-gravimétrique (ATG)	60
1.1.3	Extracteur Soxhlet	61
1.1.4	Analyse chromatographique en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse GC/MS	61
1.1.5	La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourier (IRTF)	62
1.1.6	La résonance magnétique nucléaire RMN	62
1.1.7	Microscope électronique à balayage MEB et microanalyse EDX	62
1.2	Caractérisations mécaniques	63
1.2.1	Traction	63
1.2.2	Simple recouvrement	63
1.2.3	Arcan	64
1.2.4	Pelage	66
1.3	Outil numérique : logiciel R	67
2	Matériaux d'étude	67
2.1	Les matériaux de l'étude sur le vieillissement naturel	67
2.2	Les matériaux modèles	67
2.3	Les matériaux actuels utilisés : caractérisation initiale	68
2.3.1	Le revêtement polychloroprène	69
2.3.2	La colle néoprène	75
2.3.3	Le primaire d'adhésion	76
2.3.4	L'acier	77
2.4	Préparation des éprouvettes et assemblages	78
2.4.1	Vulcanisation des matériaux modèles	78
2.4.2	Fabrication des films de colle	78
2.4.3	Fabrication des assemblages	79

3	Conditions de vieillissement	81
3.1	En immersion	81
3.2	En étuve	82
3.3	En vieillissement monoface	82
III Mécanismes du vieillissement naturel des assemblages		85
1	Introduction : Etat des lieux des vieillissements et conclusions des essais de caractérisation	86
1.1	Préparation des échantillons	86
1.1.1	Protocole d'envoi et choix des essais	86
1.1.2	Préparation des échantillons pour le Karl Fischer et l'IRTF-ATR	87
1.2	Conclusions des essais de caractérisation	87
1.2.1	Teneurs en eau dans les matériaux vieillis sur site	87
1.2.2	Résultats IRTF-ATR des matériaux vieillis sur site	89
2	Approche statistique et choix des matériaux modèles	91
2.1	Démarche de l'approche statistique	91
2.2	Représentation des données	92
2.2.1	Représentation graphique de toutes les données	93
2.2.2	Représentation des spectres dans un espace réduit	97
2.3	Partitionnement ou Clustering	100
2.3.1	Partitionnement des données par la méthode des k-means	100
2.3.2	Partitionnement des données avec un mélange de lois gaussiennes	101
2.4	Compréhension des groupes en lien avec les variables explicatives	103
2.4.1	Pertinence du partitionnement	104
2.4.2	Importance des variables explicatives	105
2.4.3	Représentation graphique des différents groupes	106
2.5	Bilan de l'approche statistique et choix des matériaux modèles	110
3	Rôle de la silice dans le vieillissement du polychloroprène en milieu marin : mécanismes de vieillissement	111
3.1	Introduction	111
3.2	Résultats	111
3.2.1	Variation de masse en immersion	111
3.2.2	Evolution des propriétés mécaniques à l'état mouillé	113
3.2.3	Evolution des propriétés mécaniques à l'état sec	116
3.2.4	Evolution des propriétés physico-chimiques	117

3.2.5	Observations au MEB	118
3.3	Discussion	119
3.3.1	Origine de la chute de raideur en présence d'eau	120
3.3.2	Origine de l'augmentation de raideur	122
4	Bilan	122
IV Vieillissement du revêtement		125
1	Prise en eau et évolution des propriétés mécaniques	126
1.1	Variation de masse au cours du vieillissement	126
1.2	Evolution des propriétés mécaniques	128
1.2.1	Evolution des propriétés mécaniques à l'état mouillé	128
1.2.2	Evolution des propriétés mécaniques à l'état sec	130
2	Mécanismes de vieillissement	132
2.1	Mise en évidence des phénomènes présents lors des vieillissements à 25, 40, et 60 °C	132
2.2	Origine de la perte de masse observée à 25, 40, et 60 °C	134
2.3	Etude des mécanismes de vieillissement à 25, 40 et 60 °C	136
2.4	Lien avec les propriétés mécaniques	142
2.4.1	Conséquence des pertes de masse observées sur le comportement en traction du revêtement	142
2.4.2	Autres hypothèses possibles	144
2.5	Mécanismes de vieillissement à 80 °C	145
3	Conditions d'un vieillissement accéléré pertinent	148
3.1	Influence de la chimie de l'eau sur la prise en eau et les propriétés mécaniques du revêtement polychloropène	149
3.2	Etude des mécanismes de vieillissement du revêtement en eau dé-ionisée	150
3.3	Conclusion	151
4	Cinétiques d'absorption d'eau	152
5	Comparaison avec les matériaux modèles	154
6	Bilan	155
V Vieillissement de la colle		157
1	Evolution de la microstructure et lien avec les propriétés mécaniques à l'état initial avant vieillissement	158
1.1	Facteurs gouvernant la microstructure de la colle néoprène	158
1.1.1	La colle seule sans durcisseur	158
1.1.2	Effet du durcisseur triisocyanate	162

1.1.3	Effet de la température	164
1.2	Conséquences sur les propriétés mécaniques	165
1.2.1	Influence de la cristallinité	165
1.2.2	Influence du réseau	166
1.3	Bilan	170
2	Prise en eau et évolution des propriétés mécaniques en vieillissement . . .	170
2.1	Prise en eau	171
2.1.1	Variation de masse en immersion en eau de mer	171
2.1.2	Influence de la chimie d'eau sur la variation de masse . .	171
2.2	Evolution des propriétés mécaniques à l'état mouillé	172
3	Compréhension des mécanismes de vieillissement	174
3.1	Mécanismes de vieillissement possibles au sein de la colle néoprène immergée en eau de mer	175
3.2	Mécanismes de vieillissement en milieu marin de la colle néoprène en absence de cristallinité	175
3.2.1	Hydrolyse des charges de silice	177
3.2.2	Mécanismes à l'origine de l'évolution des grandeurs à rup- ture	177
3.3	Influence de la cristallinité sur les mécanismes de vieillissement de la colle néoprène en milieu marin	179
3.4	Bilan	181
4	Cinétiques d'absorption d'eau	182
5	Bilan	185
VI Vieillessement de l'assemblage		187
1	Caractérisation initiale de l'assemblage complet	188
1.1	Energie d'adhésion de l'assemblage global à l'état initial	188
1.2	Tenue mécanique de l'interface métal/colle : caractérisation initiale de la colle en Arcan	190
1.2.1	Nature du substrat pour la caractérisation initiale de la colle en Arcan	190
1.2.2	Caractérisation de la colle en Arcan sous différentes solli- citations	191
1.3	Conclusion	193
2	Influence des paramètres de procédé sur la tenue de la colle et de l'interface métal/colle en assemblage	194
2.1	Matrice d'essais	194
2.2	Résultats	195

2.3	Discussion	197
2.4	Conclusion	198
3	Vieillissement de l'assemblage global	199
3.1	Evolution des propriétés de pelage au cours du vieillissement monoface des assemblages	199
3.2	Evolution des énergies de déformation du revêtement et de la colle au cours du vieillissement monoface des assemblages	202
3.3	Effet de la cristallinité sur les propriétés de l'assemblage global à l'état non vieilli	205
3.4	Compréhension des mécanismes de vieillissement de l'assemblage global en absence de cristallinité	206
3.4.1	Effet de la température d'accélération des vieillissements	207
3.4.2	Quantité d'eau aux interfaces	208
3.4.3	Conséquence de la présence de l'eau à l'interface métallique : mécanismes de dégradation	209
3.4.4	Evolution de l'interface revêtement/colle au cours du vieillissement monoface de l'assemblage en absence de cristallinité	212
3.4.5	Conclusion	214
3.5	Effet de la cristallinité sur les mécanismes de vieillissement de l'assemblage global	215
4	Bilan	218

Conclusion générale et perspectives **223**

Annexes **229**

Bibliographie **235**

Table des figures

I.1	Evolution des propriétés mécaniques des élastomères en fonction de la densité de réticulation [1]	5
I.2	Différentes contributions au module au cours de la déformation d'un élastomère [5]	5
I.3	Courbe typique Contrainte-déformation d'un élastomère [1]	7
I.4	Microstructures possibles du polychloroprène [23]	8
I.5	Obtention du polychloroprène et quelques utilisations [22]	9
I.6	Exemple d'un agent de recouvrement avec $n=0...15$ [31]	10
I.7	Effets de la structure du CR sur les propriétés de l'adhésif [25] : (a) Effet de la cristallinité et (b) Effet du taux d'embranchement	13
I.8	Elimination de Cl et transposition en milieu alcalin du CR [34]	13
I.9	Surface métallique [35, 40] : (a) Microstructure d'une surface métallique et (b) Couches superficielles d'une surface métallique	14
I.10	Notion de mouillabilité : (a) : Absence de mouillabilité, (b) : mouillage partiel, (c) : bonne mouillabilité [42]	15
I.11	Adhésion mécanique : ancrage et mouillage [42]	16
I.12	Goutte en contact d'une surface plane [48]	16
I.13	Théorie de la couche de faible cohésion [61]	19
I.14	Défauts possibles dans un assemblage collé [62]	19
I.15	Adhésion entre un métal et un élastomère [66]	21
I.16	Formation de sels carboxylates par réaction entre un isocyanate et un oxyde métallique hydraté [67]	22
I.17	Formation d'un oxyde métallique-carbamate ester par réaction entre un métal-hydroxyle et un isocyanate [67]	22
I.18	Echelle de distance dans les études des phénomènes d'adhésion [72]	23
I.19	Collage : science plurielle [73]	23
I.20	Types de rupture : (a) Dans le substrat, (b) Rupture cohésive, (c) Rupture adhésive, (d) rupture mixte [76]	24
I.21	Principaux modes de sollicitation [77]	25
I.22	Principaux modes de sollicitations considérés dans le cadre d'une approche de mécanique de la rupture [78]	25

I.23	Essais de type cisaillement : (a) Simple recouvrement, (b) Double recouvrement, (c) Essai TAST [48]	26
I.24	Etat de contraintes normales et de cisaillement pour 2 types d'adhésifs de module différents (7MPa et 700MPa) [86]	26
I.25	Montages Arcan [87]	27
I.26	Eprouvettes Arcan [88]	28
I.27	Influence des géométries des becs et des modules d'Young (E) des substrats et des adhésifs sur λ [92]	29
I.28	Différents tests de pelage [35]	30
I.29	Essai de pelage [96]	30
I.30	Distribution des contraintes en pelage le long du recouvrement [97]	32
I.31	Absorption d'eau par osmose [114]	35
I.32	Effets de la plastification [117]	36
I.33	Mécanisme chimique de l'hydrolyse [123]	37
I.34	Evolution du produit déformation à la rupture et module et du gonflement d'un CR vieilli en eau à 70 °C [120]	38
I.35	Influence du vieillissement marin sur les propriétés mécaniques du polychloroprène [124, 125]	38
I.36	Liaison entre SiOH et Cl du Néoprène [126]	39
I.37	Courbe théorique d'absorption d'eau selon le modèle de Fick [134]	41
I.38	Influence de l'épaisseur dans le modèle de Langmuir [48]	42
I.39	Fissuration d'un polychloroprène vieilli en eau de mer [127]	45
I.40	Différents types de migration d'adjuvants [147]	46
I.41	Profils et cinétiques de perte d'additif : (a) Diffusion limitante, (b) Evaporation ou Extraction limitante [122]	47
I.42	Dégradation osmotique du joint collé : Formation d'une cloque (1) Diffusion d'eau dans le polymère, (2) Condensation dans l'interphase et aux interfaces, (3) Formation des cloques, (4) Délamination quand les cloques se rejoignent [35]	50
I.43	Absorption et transport de l'eau dans un assemblage métal/poymère [61]	51
I.44	Affaiblissement par l'eau des liaisons primaire/métal [167]	52
I.45	Démarche générale	56
II.1	Extracteur Soxhlet	61
II.2	Eprouvettes de simple recouvrement selon la norme NF EN 1465	64
II.3	Essais de simple recouvrement : décollement des substrats métalliques collés pour rigidifier l'élastomère	64
II.4	Arcan Evolué et modifications	65
II.5	Protocole de montage des éprouvettes dans le système Arcan Evolué	66

II.6	Essais de pelage	66
II.7	Revêtement d'étude	69
II.8	Courbe ATG du revêtement actuel	69
II.9	Spectre IRTF du résidu d'extraction au soxhlet à l'éthanol	72
II.10	Spectre RMN du résidu d'extraction au toluène du revêtement polychloroprène	73
II.11	Spectre HMBC du résidu d'extraction au toluène du revêtement polychloroprène	73
II.12	Spectre IRTF du revêtement actuel	74
II.13	Colle bi-composant de l'étude	75
II.14	Etat de surface de l'acier avant préparation de surface	77
II.15	Fabrication des films de colle	78
II.16	Fabrication des films de colle épais	79
II.17	Assemblages métal/colle/revêtement	80
II.18	Collage des éprouvettes Arcan	81
II.19	Bacs de vieillissement en immersion	81
II.20	Schémas des bacs de vieillissement monoface	83
II.21	Bac de vieillissement monoface	83
III.1	Plan de découpe des échantillons dans un prélèvement	87
III.2	Evolution de la teneur en eau mesurée par Karl Fischer des prélèvements de revêtements du site C	88
III.3	Evolution de la teneur en eau mesurée par Karl Fischer des prélèvements de revêtements de différents sites	88
III.4	Spectre IRTF-ATR d'un échantillon de C	89
III.5	Démarche de l'approche statistique	92
III.6	Représentation visuelle de toutes les données en fonction des différentes variables	93
III.7	Représentation visuelle de toutes les données en fonction des différentes variables : Axes normés entre 0 et 1	94
III.8	Représentation visuelle de toutes les données en fonction de l'intensité des pics de silanol	95
III.9	Représentation visuelle de toutes les données en fonction de la teneur en eau	96
III.10	Variance des composantes principales de l'ACP	98
III.11	Représentation des données dans l'espace des 2 premières composantes principales de l'ACP	98
III.12	Variance des composantes principales de l'ACP robuste	99

III.13	Représentation des données dans l'espace des 2 premières composantes principales de l'ACP robuste	100
III.14	Partionnement des données dans l'espace des ACP par la méthode des k-means	101
III.15	Critère de vraisemblance pénalisée du modèle de partionnement gaussien en fonction du nombre de groupes	102
III.16	Partionnement des données dans l'espace des ACP par un mélange de gaussiennes	103
III.17	Lien entre les groupes et les valeurs explicatives	103
III.18	Evaluation de l'influence des autres paramètres sur les différentes classes	106
III.19	Représentation visuelle des données du cluster 1 en fonction des différents paramètres	107
III.20	Représentation visuelle des données du cluster 2 en fonction des différents paramètres	107
III.21	Représentation visuelle des données du cluster 3 en fonction des différents paramètres	108
III.22	Représentation visuelle des données du cluster 4 en fonction des différents paramètres	108
III.23	Influence de la présence de silice sur les propriétés mécaniques du CR : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations	111
III.24	Variation de masse du CR+30phr Silice immergé dans de l'eau de mer naturelle à différentes températures : (a) En fonction du temps et (b) En fonction de la racine carrée du temps normalisée	112
III.25	Effet de la teneur en silice sur la variation de masse de polychloroprènes immergés en eau de mer à 40 °C	112
III.26	Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR+30phr Silice vieilli en eau de mer à 25 °C en fonction du temps d'immersion : (a) Courbes Contrainte-Déformation et (b) Zoom aux faibles déformations	113
III.27	Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR+30phr Silice vieilli en eau de mer à 40 °C en fonction du temps d'immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations	113
III.28	Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR+30phr Silice vieilli en eau de mer à 60 °C en fonction du temps d'immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations	114
III.29	Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR+15phr Silice vieilli en eau de mer à 40 °C en fonction du temps d'immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations	114
III.30	Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR+45phr Silice vieilli en eau de mer à 40 °C en fonction du temps d'immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations	115

III.31	Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR sans Silice vieilli en eau de mer à 40 °C en fonction du temps d'immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations	115
III.32	Evolution des propriétés mécaniques en traction du NR+45phr Silice vieilli en eau de mer à 40 °C en fonction du temps d'immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations	116
III.33	Effet du séchage sur le vieillissement d'un CR+30phr Silice vieilli pendant 6 mois en eau de mer à 40 °C	116
III.34	Evolution de la contrainte à 100% de déformation après vieillissement en eau de mer à 40 °C et séchage	117
III.35	Spectre IRTF du CR+30phr à l'état non vieilli	117
III.36	Spectre IR du CR+30phr de silice vieilli en eau de mer à 60 °C : Formation du silanol	118
III.37	Observations MEB : (a) CR+30phr de silice non vieilli (b) Zoom sur certains agglomérats (carrés jaunes)	119
III.38	Images MEB du CR+30phr de silice vieilli pendant 30 jours à 40 °C en eau de mer : Zoom sur certains agglomérats (Carrés jaunes)	119
III.39	Réaction d'hydrolyse de la silice en silanol	122
IV.1	Evolution de la masse du revêtement polychloroprène lors de l'immersion en eau de mer : (a) En fonction du temps et (b) En fonction de la racine carrée du temps normalisée	126
IV.2	Influence de l'épaisseur sur les variations de masse du revêtement en immersion en eau de mer	127
IV.3	Evolution des propriétés mécaniques en traction du revêtement polychloroprène au cours du vieillissement en eau de mer : Eprouvettes testées à l'état mouillé	129
IV.4	Evolution de quelques grandeurs caractéristiques en traction du revêtement vieilli en immersion en eau de mer : Eprouvettes testées à l'état mouillé	129
IV.5	Effet du séchage sur les propriétés mécaniques du revêtement vieilli à 40 °C pendant 12 mois en eau de mer	130
IV.6	Evolution de quelques grandeurs caractéristiques en traction du revêtement vieilli en immersion en eau de mer : Eprouvettes testées à l'état sec	131
IV.7	Mesure de la teneur en eau du revêtement vieilli à 40 °C en eau de mer par gravimétrie et par désorption	133
IV.8	Spectre IRTF du revêtement avant et après extraction au toluène	134
IV.9	Variations de masse du revêtement polychloroprène sans extractibles vieilli en eau de mer à différentes températures	135
IV.10	Influence de l'épaisseur sur les variations de masse de revêtements sans extractibles vieillis par immersion en eau de mer à 60 °C	135

IV.11	Effet de la présence des molécules extractibles sur la variation de masse du revêtement polychloroprène d'épaisseur 1 mm immergé en eau de mer	136
IV.12	Evolution de la masse extraite au cours du vieillissement du revêtement de 1mm d'épaisseur à 40°C : (a) En fonction du temps et (b) En fonction de la racine carrée du temps	138
IV.13	Influence de l'épaisseur sur les évolutions de masse extraite au cours du vieillissement du revêtement polychloroprène à 40°C : (a) En fonction du temps et (b) En fonction de la racine carrée du temps	138
IV.14	Evolution des esters restants dans le revêtement polychloroprène (1mm d'épaisseur) au cours du vieillissement en eau de mer à 40 °C en fonction des pertes de masse	140
IV.15	Effet de la présence de molécules extractibles sur les propriétés mécaniques du revêtement en traction	142
IV.16	Evolution de la contrainte à 100% de déformation en fonction de la quantité de masse extraite du revêtement vieilli en eau de mer à 40 °C	143
IV.17	Spectre IRTF du revêtement avant et après vieillissement pendant 24 mois à 40 °C	144
IV.18	Effet de la présence des molécules extractibles sur la variation de masse du revêtement polychloroprène d'épaisseur 1 mm immergé en eau de mer à 80 °C	145
IV.19	DSC du revêtement de 4mm d'épaisseur vieilli à 80 °C pendant 20 mois en eau de mer : présence de clusters d'eau	146
IV.20	Evolution de l'énergie de fissuration d'un polychloroprène en fonction de la température [127]	147
IV.21	Influence de la chimie de l'eau sur la variation de masse en immersion du revêtement à 60 °C	149
IV.22	Evolution des propriétés mécaniques en traction du revêtement vieilli en eau déionisée à 60 °C (a) A l'état mouillé et (b) Effet du séchage	149
IV.23	Teneur volumique en eau d'un polychloroprène en fonction de l'activité de l'eau à 40 °C [127]	150
IV.24	Prise en eau du revêtement de 1mm d'épaisseur vieilli en eau de mer à 40 °C : Modèle de Fick	152
IV.25	Coefficients de diffusion en fonction de la température : Modèle d'Arrhénius	153
V.1	IRTF-ATR de la colle avant et après évaporation du solvant	158
V.2	Spectre RMN de la colle néoprène	159
V.3	DSC de la colle seule dans un état liquide et d'un film de colle de 200µm d'épaisseur après évaporation à température ambiante	160
V.4	Evolution de la phase cristalline de la colle seule au cours du temps à température ambiante : (a) Enthalpie de fusion des cristallites et (b) Taux de cristallinité	161

V.5	Evolution de la Température de transition vitreuse (a) et de fusion des cristallites (b) de la colle seule au cours du temps à température ambiante	161
V.6	Evolution du spectre IRTF de la colle après ajout du durcisseur à température ambiante	162
V.7	Evolution du taux de cristallinité selon les différents process	164
V.8	Influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques d'un film de colle	165
V.9	Influence de la quantité de durcisseur triisocyanate sur le comportement de la colle	167
V.10	Influence de la température de cuisson sur le comportement de la colle .	168
V.11	Influence du temps de cuisson sur le comportement de la colle	169
V.12	Variation de masse d'un film de colle immergé en eau de mer en fonction de la température (a) De 25 à 80 °C (b) Zoom entre 25 et 60 °C	171
V.13	Influence de la chimie d'eau sur la variation de masse d'un film de colle de 1 mm d'épaisseur vieilli à 60 °C	172
V.14	Evolution des propriétés mécaniques d'un film de colle vieilli en eau de mer à 25 °C	173
V.15	Evolution des propriétés mécaniques d'un film de colle vieilli en eau de mer à 40 °C	173
V.16	Evolution des propriétés mécaniques d'un film de colle vieilli en eau de mer à 60 °C	174
V.17	Evolution des propriétés mécaniques d'un film de colle vieilli en eau de mer à 80 °C	174
V.18	Effet du séchage sur le comportement de la colle vieillie pendant 9 mois en eau de mer à 60 °C : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations	176
V.19	Comportement de la colle vieillie en eau de mer à 60 °C : (a) Formation de clusters d'eau après 9 mois d'immersion et (b) Hydrolyse de la silice	176
V.20	Evolution de la déformation à rupture de la colle vieillie en eau de mer à 60 °C	178
V.21	Hydrolyse des charges de silice au cours du vieillissement d'un film de colle néoprène en eau de mer à 40 °C	179
V.22	Comportement de la colle vieilli en eau de mer endant 9 mois à 25 et 40 °C : Présence de clusters d'eau et de cristallites de colle	180
V.23	Prise en eau de la colle en immersion en eau de mer : Valeurs expérimentales et Modèles empiriques	184
VI.1	Courbe typique d'un essai de pelage de l'assemblage global et faciès de rupture associée	188
VI.2	Influence de la nature du substrat sur la réponse en cisaillement des assemblages métal/colle néoprène/métal et faciès de rupture typiques associés	191

VI.3	Caractérisation initiale de la colle en Arcan sous différentes sollicitations mécaniques	192
VI.4	Comparaison du comportement en traction de la colle en Arcan et d'un film de colle	193
VI.5	Influence de la quantité de durcisseur triisocyanate sur la tenue mécanique de la colle en cisaillement et faciès de rupture associés	195
VI.6	Influence de la température de cuisson sur la tenue mécanique de la colle en cisaillement et faciès de rupture associés	195
VI.7	Influence du temps de cuisson sur la tenue mécanique de la colle en cisaillement et faciès de rupture associés	196
VI.8	Influence de la pression de collage sur la tenue mécanique de la colle en cisaillement et faciès de rupture associés	196
VI.9	Evolution de l'énergie de pelage en fonction du temps de vieillissement monoface en eau de mer à 25, 40, 60 et 80 °C	200
VI.10	Evolution au cours du temps des faciès de rupture après vieillissement monoface des assemblages acier/colle/revêtement à 25 °C	200
VI.11	Evolution au cours du temps des faciès de rupture après vieillissement monoface des assemblages acier/colle/revêtement à 40 °C	200
VI.12	Evolution au cours du temps des faciès de rupture après vieillissement monoface des assemblages acier/colle/revêtement à 60 °C	201
VI.13	Evolution au cours du temps des faciès de rupture après vieillissement monoface des assemblages acier/colle/revêtement à 80 °C	201
VI.14	Evolution au cours du temps de l'énergie volumique de déformation du revêtement polychloroprène immergé en eau de mer	203
VI.15	Evolution au cours du temps de l'énergie volumique de déformation de la colle néoprène immergée en eau de mer	204
VI.16	Influence de la cristallinité sur le comportement de l'assemblage global non vieilli à température ambiante. (a) Présence d'une phase cristalline dans la colle au sein de l'assemblage global et (b) Energie de pelage de l'assemblage non vieilli au cours du temps et faciès de rupture associés .	206
VI.17	Evolution de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle au cours du vieillissement thermique et monoface en eau de mer de l'assemblage global à 60 °C	207
VI.18	Evolution de l'interface primaire/colle au cours du vieillissement monoface de l'assemblage en eau de mer à 60 °C (a) Teneur en eau dans la colle au voisinage de l'interface métallique (b) Energie d'adhésion de l'interface primaire/colle en fonction de la teneur en eau	208
VI.19	Conséquences possibles de la présence de l'eau à l'interface primaire/colle au cours du vieillissement marin de l'assemblage global en absence de cristallinité	210

VI.20	Hydrolyse de la silice dans la colle au voisinage de l'interface métallique au cours du vieillissement monoface en eau de mer de l'assemblage global à 60 °C	210
VI.21	Présence de produits de corrosion après 300 jours de vieillissement par immersion à 60 °C en eau déionisée des assemblages Arcan Aluminium /Colle/Aluminium (présence de primaire sur les substrats)	211
VI.22	Evolution de l'énergie d'adhésion de l'interface revêtement/colle au cours du vieillissement monoface en eau de mer de l'assemblage complet à 60 °C	212
VI.23	Evolution des propriétés mécaniques des assemblages revêtement/colle /revêtement testés en simple recouvrement au cours du vieillissement par immersion en eau de mer à 60 et 80 °C	212
VI.24	Faciès de rupture des assemblages revêtement/colle/revêtement après 12 mois d'immersion en eau de mer à 60 et 80 °C. Carré bleu : joint collé .	213
VI.25	Essais Arcan acier/assemblage global/acier (a) : Epreuve (b) : Montage Arcan et (c) : Rupture dans le revêtement polychloropène	213
VI.26	Proposition d'essai de caractérisation de l'interface revêtement/colle néoprène au cours du vieillissement monoface de l'assemblage global	214
VI.27	Evolution de l'interface primaire/colle au cours du vieillissement monoface de l'assemblage en eau de mer à 25 et 40 °C (a) Teneur en eau dans la colle au voisinage de l'interface métallique et (b) Energie d'adhésion de l'interface primaire/colle en fonction de la teneur en eau	216
VI.28	Influence de la cristallinité sur l'évolution de l'énergie d'adhésion primaire/colle en fonction de la teneur en eau à l'interface métallique	216
VI.29	Evolution de l'énergie de pelage au cours du vieillissement monoface en eau de mer de l'assemblage global en présence de cristallinité	217
VI.30	Evolution de l'énergie d'adhésion de l'interface revêtement/colle au cours du vieillissement monoface en eau de mer de l'assemblage global en présence de cristallinité	218
VI.31	Evolution schématique des énergies d'adhésion interfaciales et des faciès de rupture au cours du vieillissement monoface en milieu marin de l'assemblage global (a) Absence de cristallinité dans la colle au sein de l'assemblage global (b) Présence de cristallinité dans la colle au sein de l'assemblage global	220

Liste des tableaux

I.1	Composés courants dans la formulation des polychloroprènes	10
I.2	Classification des colles [34, 35]	11
II.1	Formulation des matériaux modèles	67
II.2	Autres additifs des polychloroprènes des matériaux modèles	68
II.3	Autres additifs du caoutchouc naturel des matériaux modèles	68
II.4	Analyse EDX des éléments présents dans le CR actuel	70
II.5	Éléments de formulation du revêtement	71
II.6	Attribution des bandes IRTF du résidu d'extraction au soxhlet à l'éthanol [180, 181]	72
II.7	Attribution des bandes IRTF du CR actuel [180, 181]	75
II.8	Données des proportions du mélange de colle	75
II.9	Analyse EDX des éléments présents dans le résidu de colle	76
II.10	Éléments de formulation de la colle	76
II.11	Analyse EDX des éléments présents dans le résidu de primaire d'adhésion	77
II.12	Caractéristiques de l'acier de l'assemblage	77
II.13	Cinétiques de vulcanisation des matériaux modèles	78
III.1	Attribution des bandes IRTF d'un revêtement vieilli sur site	90
III.2	Matrice de confusion de la classification	105
III.3	Attribution des bandes IRTF du CR+30phr de silice [180]	118
III.4	Comparaison entre les modules expérimentaux et théoriques avant vieillissement	120
III.5	Comparaison entre les modules théoriques et expérimentaux lors de la chute de raideur en vieillissement	121
IV.1	Coefficients de diffusion du revêtement vieilli en eau de mer	152
IV.2	Comparaison entre un CR industriel et un CR modèle	154
V.1	Attribution des bandes IRTF du film de colle	159

V.2	Effet de l'ajout du durcisseur triisocyanate sur la densité de réticulation des films de colle	163
V.3	Matrice d'essai sur l'influence des paramètres de process sur les propriétés mécaniques de la colle : conditions de référence (collage à chaud) en rouge	166
V.4	Coefficient de diffusion d'eau dans la colle en supposant un modèle de Fick aux premiers instants	183
V.5	Grandeurs cinétiques du vieillissement de la colle en eau de mer à long terme	184
VI.1	Valeurs de l'énergie d'adhésion interfaciale primaire/colle dans l'assemblage global	189
VI.2	Matrice d'essais sur l'influence des paramètres de process sur la tenue mécanique de la colle en Arcan. En rouge : conditions de collage à chaud	194
VI.3	Récapitulatif des mécanismes présents au cours du vieillissement par immersion en eau de mer du revêtement polychloroprène et de la colle néoprène de l'assemblage	205

Introduction

EDF utilise pour ses sites de production d'énergie des circuits de canalisations en acier qui servent à puiser de l'eau de mer pour refroidir des installations. Ces réseaux de canalisation sont disposés dans des galeries souterraines et de ce fait, leur face externe n'est pas en contact avec le milieu marin. Afin de protéger l'intérieur des tuyauteries de la corrosion, un revêtement épais en polychloroprène est collé à l'acier à l'aide d'une colle de contact néoprène.

L'intégrité et la longévité de ces ouvrages représentent des enjeux industriels importants pour notre partenaire. L'eau de mer est puisée à température ambiante à une vitesse de 2 m/s. La variation maximale de température entre le pompage et le rejet est de 10 °C. La pression hydrostatique est inférieure à 5 bars. De ce fait, les effets environnementaux liés aux contraintes mécaniques sont négligés. La durabilité de ces assemblages collés acier/colle/revêtement dépendra donc de l'aptitude du revêtement à remplir son rôle de protection passive en offrant tout au long de la durée de vie des canalisations une barrière efficace à la pénétration de l'eau de mer vers l'interface métallique. Pour s'en assurer, les canalisations actuellement en service font l'objet de contrôles périodiques lors des opérations de maintenance.

Ces contrôles ont révélé après plus de trente années de service, suivant les sites, l'existence de dégradations liées au vieillissement des revêtements ou à des pertes d'adhésion entre le revêtement et l'acier. En réalité, lors de la maintenance, des essais sont réalisés selon des procédures internes à EDF et les tuyauteries sont réparées en partie ou entièrement changées selon la sévérité des dégradations observées. Ces opérations de maintenance présentent toutefois des contraintes de temps (dates et délais courts pour les enjeux de disponibilité des installations) et de coûts (coûts liés à l'arrêt des installations, des opérations de rénovation etc.). Il y a donc une nécessité supplémentaire d'étudier la durabilité à long terme de ces ouvrages d'autant plus que la politique actuelle va dans le sens d'une prolongation des durées de vie des installations.

Dans cette thèse, nous étudions donc la durabilité à long terme en milieu marin des assemblages acier/colle néoprène/revêtement polychloroprène utilisés par notre partenaire industriel. L'objectif est double. Le premier consiste à s'intéresser aux tuyauteries vieilles naturellement sur site depuis plus d'une trentaine d'années. Le but est de comprendre les mécanismes majeurs qui gouvernent les dégradations observées et d'identifier les différents scénarios de vieillissement. Cela permettrait d'anticiper les opérations de maintenance en ciblant les sites prioritaires de maintenance.

Le second objectif est l'étude de la durabilité des assemblages actuellement utilisés pour les opérations de rénovation. Cela passe par la mise en place en laboratoire d'une méthode de vieillissement contrôlé et accéléré sur ces assemblages. Il s'agit ici de caractériser puis de quantifier les dégradations, de comprendre les mécanismes qui les pilotent

afin d'aller vers des estimations en durée de vie des nouvelles tuyauteries.

Pour mener à bien cette étude, une synthèse bibliographique sur les assemblages et leur comportement en milieu marin est premièrement réalisée au Chapitre I. Elle permet de passer en revue les connaissances actuelles et les enjeux liés aux assemblages collés (les matériaux et les interfaces), leur caractérisation et leur tenue en milieu marin. A la suite de cette analyse bibliographique, une démarche de résolution de notre problématique est adoptée. Elle propose d'articuler en cinq autres parties la compréhension de la durabilité à long terme de l'assemblage d'étude en milieu marin.

Ainsi, dans le Chapitre II, l'assemblage d'étude est caractérisé dans son état initial avant vieillissement (matériaux et interfaces). Les essais de caractérisation et outil numérique sont décrits. Les moyens et conditions de vieillissement utilisés tout le long de cette thèse sont également présentés.

Le Chapitre III traite du premier volet de cette étude. Les dégradations observées sur les matériaux déjà vieillis sur site sont caractérisées et étudiées. Une approche basée sur des outils statistiques est adoptée. Elle permet d'identifier les groupes de dégradations et de mettre en place une étude à partir de matériaux modèles. Cette étude permet de comprendre les mécanismes majeurs qui pilotent le vieillissement naturel des tuyauteries en milieu marin.

Les Chapitres IV, V et VI traitent du second volet de cette thèse c'est-à-dire l'étude du vieillissement à long terme en milieu marin des assemblages actuellement utilisés pour les rénovations. Le Chapitre IV présente les résultats du vieillissement du revêtement polychloroprène d'étude, le Chapitre V celui de la colle et le Chapitre VI, celui de l'assemblage. Il s'agit ainsi de découpler les contributions de chaque élément (revêtement et colle) à la durabilité de l'assemblage complet. Les dégradations du revêtement et de la colle sont ainsi caractérisées, les mécanismes identifiés et des modèles cinétiques proposés. Les connaissances acquises sur l'étude de la durabilité du revêtement et de la colle permettent de discuter l'évolution du comportement à long terme de l'assemblage complet en milieu marin. Le contenu de chaque chapitre est mieux détaillé dans la démarche générale.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principales réalisations de ces travaux et en présente les perspectives.

Chapitre I

Etat de l'art

Ce premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique. Il présente quelques fondamentaux sur les assemblages collés d'une part et sur la durabilité en milieu marin d'autre part. Dans la première partie, les généralités sur les élastomères, les colles de contact à base d'élastomère, les mécanismes à l'origine de la formation des assemblages collés et les essais mécaniques couramment utilisés pour les caractériser sont présentés. Le chapitre traite ensuite du comportement des élastomères et interfaces en milieu marin dans la seconde partie. Ainsi, les mécanismes d'absorption d'eau dans un élastomère, les conséquences réversibles et irréversibles sur les propriétés et certains modèles cinétiques des phénomènes impliqués sont détaillés dans un premier temps. Puis, les mécanismes d'absorption d'eau au niveau des interfaces métal/polymère et polymère/polymère en milieu marin et les conséquences sur la tenue des interfaces sont présentés. Enfin, une démarche a été adoptée suite à cette analyse bibliographique pour participer à la compréhension et à la résolution de la problématique.

1 Les assemblages

L'assemblage d'étude est un assemblage métal/colle néoprène/élastomère polychloroprène. Par abus de langage, le terme de revêtement sera réservé tout au long de ce manuscrit au substrat élastomère collé à l'acier avec la colle néoprène. Aussi même si les termes néoprène et polychloroprène désignent tous deux l'élastomère polychloroprène de formule chimique $-(CH_2 - CCl = CH - CH_2)_n-$, nous appellerons, comme cela se fait usuellement, colle néoprène les colles à base de polychloroprène dans cette thèse.

1.1 Les éléments de l'assemblage

1.1.1 Généralités sur les élastomères

Les élastomères sont des polymères (naturels ou synthétiques) de faible raideur qui ont de longues chaînes macromoléculaires flexibles pouvant supporter de grandes déformations (jusqu'à 800% ou plus). Ils sont généralement constitués d'une matrice élastomère et d'inclusions. En effet, les matrices élastomères seules (élastomères crus) sont rarement exploitables à l'échelle industrielle du fait de leurs propriétés médiocres (en fluage par exemple). Les propriétés finales de l'élastomère dépendent de la nature et de la quantité des constituants (la formulation) ainsi que des interactions entre eux.

La formulation des élastomères industriels est donc complexe. Le choix des éléments de la formulation répond à des contraintes liées à l'application, au process mais aussi au coût de production. De manière générale, on retiendra qu'un élastomère industriel comprend dans sa formulation :

- la matrice élastomère ;
- le système de vulcanisation (agents vulcanisants, activateurs, accélérateurs...);
- les charges (charges renforçantes, semi-renforçantes, minérales...);
- les agents de mise en oeuvre (plastifiants, huiles de process...);
- les agents de protection (anti-oxydants, anti-ozonants, etc.).

A température ambiante, les élastomères sont généralement dans un état caoutchoutique avec un comportement viscoélastique. Certains élastomères peuvent être semi-cristallins. D'autres encore peuvent cristalliser sous certaines conditions d'utilisation (cristallisation sous contrainte, cristallisation thermique). De manière générale, c'est la stéréorégularité (chaînes macromoléculaires décrites par un seul type de monomère de configuration déterminée) et l'absence de groupements latéraux qui sont à l'origine de la tendance à cristalliser de certains élastomères (polychloroprène, caoutchouc butyle, caoutchouc naturel, polyéthylène chloré...). Ainsi, tout facteur favorisant la stéréorégularité augmentera la vitesse et/ou le taux de cristallisation : formulation, taux de réticulation, température de polymérisation, maintien sous contrainte, etc.

Les agents de vulcanisation

Les agents de vulcanisation (soufre, peroxyde, etc.) permettent aux élastomères d'acquies un comportement élastique durable en favorisant la création de ponts (réticulation) ou les réactions entre des sites actifs du polymère. Les macromolécules sont ainsi reliées entre elles par des liaisons chimiques covalentes, ce qui donne naissance à un réseau tridimensionnel. La cohésion du matériau final est assurée par ces liaisons chimiques et

les interactions physiques entre les macromolécules (enchevêtrements). La réticulation modifie nettement les propriétés mécaniques de l'élastomère comme le montre la Figure I.1.

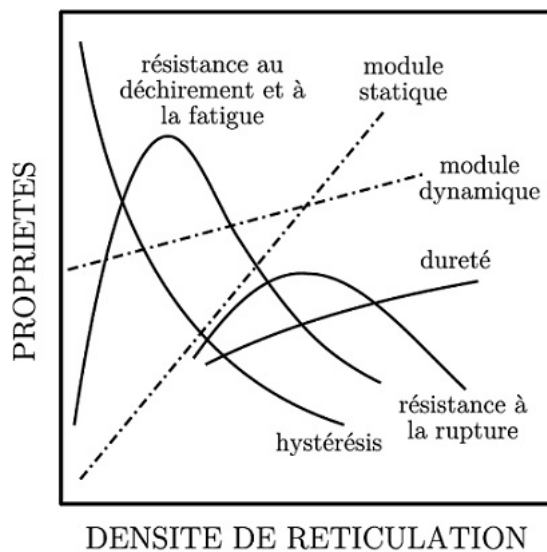


FIGURE I.1 – Evolution des propriétés mécaniques des élastomères en fonction de la densité de réticulation [1]

Les charges

Des charges sont souvent ajoutées pour renforcer certaines propriétés mécaniques (exemple de charges renforçantes : la silice, le noir de carbone, charges semi-renforçantes : kaolin, carbonates de calcium, etc.) ou pour conférer à l'élastomère de nouvelles fonctionnalités (électriques, résistance à l'usure, couleur, etc.). L'un des principaux avantages de leur utilisation est aussi de réduire les coûts de fabrication. Qu'elles soient renforçantes ou non, la présence des charges a une influence sur les propriétés mécaniques d'un polymère [2, 3, 4]. En effet, le module global d'un élastomère est la somme de plusieurs contributions comme le montre la Figure I.2 :

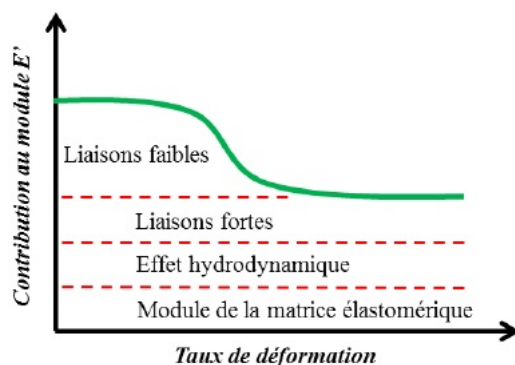


FIGURE I.2 – Différentes contributions au module au cours de la déformation d'un élastomère [5]

- le module de l'élastomère vulcanisé mais non chargé ;
- l'effet hydrodynamique dû à la présence des charges rigides qui réduisent la mobilité des chaînes macromoléculaires ;

- les liaisons chimiques covalentes (de fortes énergies) entre les charges et la matrice ;
- les liaisons de faibles énergies de type Van der Waals, liaisons hydrogènes, etc. Ces liaisons existent entre les charges et la matrice, les charges elles-mêmes et entre les agglomérats. Leur contribution à la raideur est principalement notable aux faibles déformations.

Plusieurs théories existent pour expliquer l'effet renforçant des charges sur les élastomères. Elles s'appuient sur le modèle de Einstein [6] développé pour calculer la viscosité η d'un mélange obtenu quand une fraction volumique ϕ de charges rigides et sphériques est dispersée dans un fluide de viscosité constante η_0 .

$$\eta = \eta_0 \times (1 + 2.5\phi) \quad (\text{Eq I.1})$$

Smallwood a ensuite assimilé la viscosité au module [7]. L'équation d'Einstein devient :

$$E = E_0 \times (1 + 2.5\phi) \quad (\text{Eq I.2})$$

Avec E , le module de l'élastomère chargé et E_0 , celui de l'élastomère non chargé.

La validité de l'équation (Eq I.2) est restreinte au cas des mélanges très dilués. Guth et Gold [8, 9] ont modifié cette équation afin de prendre en compte les interactions entre les particules de charges pour des fractions volumiques de charges plus élevées. Un second terme est donc ajouté et l'équation devient :

$$E = E_0 \times (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (\text{Eq I.3})$$

Cette dernière équation ne prend toutefois pas en compte les interactions entre les charges et la matrice ni les facteurs de dispersion des charges. Plusieurs auteurs ont modifié l'équation (Eq I.3) afin d'intégrer les facteurs de dispersion tels que la formation d'agrégats de charges, l'anisotropie des charges et agrégats en introduisant le module de la charge ou le facteur de forme (rapport des axes d'un ellipsoïde enveloppe d'un agrégat moyen) [10, 11, 12]. Même si ces équations ne rendent compte que partiellement du comportement complexe des élastomères chargés, elles ont souvent été utilisées avec succès dans la littérature pour décrire leur comportement aux faibles déformations [13, 14, 15].

Les agents de mise en oeuvre

Ils sont rajoutés lors du mélangeage afin de faciliter la mise en oeuvre de l'élastomère. Ce sont généralement des plastifiants, des agents de démoulage, etc. Les plastifiants permettent par exemple de maîtriser la viscosité du mélange et de favoriser un bon mélangeage ou une bonne dispersion des autres constituants. Ils peuvent cependant avoir une influence sur les propriétés mécaniques du matériau final [16, 17]. Il s'agit des huiles aromatiques, des huiles naphthaliques, des huiles paraffiniques, des esters, des huiles de colophane, etc. Leur choix est fonction du coût de production mais aussi de leur compatibilité chimique avec la matrice. Ainsi, on retrouve souvent les plastifiants aromatiques dans la chimie des SBR (polystyrène-butadiène), les huiles de colophane et naphthaliques dans la chimie des caoutchoucs naturels et des néoprènes, les huiles paraffiniques dans la chimie des élastomères à chaîne aliphatique et peu polaire comme l'EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) et les esters dans la chimie d'élastomères polaires

ou comportant des charges polaires. Leur quantité varie entre 2 et 10 phr (parts per hundred of rubber) ou pce (la quantité pour cent grammes d'élastomère) [18].

Les agents de protection

Ils rendent les élastomères plus résistants aux effets de l'environnement (oxygène, ozone, UV, etc.). On distingue d'une part les agents de protection chimiques qui sont incorporés lors du mélangeage et interagissent avec les autres éléments de la formulation et les agents de protection physiques rajoutés à la surface de l'élastomère après la mise en oeuvre. Ce sont les antioxydants, les anti ozonants, les ignifugeants, etc. Ils sont introduits en très faible quantité (moins de 2 phr en général [18]) en raison de leur faible solubilité dans la matrice polymère mais leur évolution en service peut entraîner des modifications notables des propriétés mécaniques de l'élastomère.

Nous pouvons donc dire que le comportement mécanique d'un élastomère industriel dépend de sa morphologie et des éléments de la formulation. Ces derniers ont des effets plus ou moins notables sous sollicitations mécaniques selon le taux de déformation. La Figure I.3 montre une courbe typique de traction d'un élastomère totalement formulé (formulations industrielles) où la contrainte est tracée en fonction de l'allongement. On note en général la présence de 3 phases :

- aux faibles déformations (inférieures à 10-15%), la contrainte est quasi-proportionnelle à la déformation. Cette zone traduit la rupture des liaisons faibles dans l'élastomère ;
- une zone variable entre 20 à 100 et 200 à 400% selon la formulation où on observe un plateau traduisant le désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires ;
- une dernière zone après le plateau qui correspond aux grandes déformations. Les chaînes ont atteint leur limite d'extension et peuvent cristalliser sous contrainte jusqu'à la rupture (cas du polychloroprène, du caoutchouc naturel...).

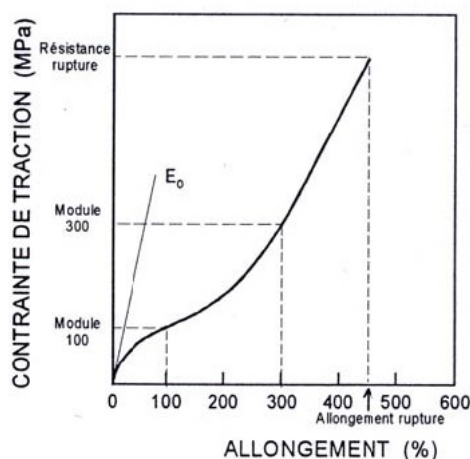


FIGURE I.3 – Courbe typique Contrainte-déformation d'un élastomère [1]

Cette courbe donne accès à plusieurs grandeurs intéressantes dans l'étude du comportement mécanique d'un élastomère. On peut ainsi quantifier la raideur ou le module par le ratio σ/ϵ aux faibles déformations (inférieures à 10-15%); σ étant la contrainte et ϵ la déformation. Dans certains cas, les contraintes à 100% et à 300% de déformation qu'on appellera respectivement modules sécants à 100 et à 300 sont plutôt utilisées pour rendre compte de la raideur d'un élastomère. Les grandeurs ultimes (contrainte à rup-

ture et déformation à rupture) peuvent aussi être pertinentes pour suivre l'évolution du comportement mécanique au cours du vieillissement.

Aussi, pour certaines applications, le comportement de l'élastomère sous chargement cyclique sera plus pertinent que le comportement en traction uniaxiale jusqu'à rupture. Les élastomères révèlent deux phénomènes majeurs sous chargement cyclique. Il s'agit d'une perte de raideur caractéristique de l'effet Mullins (irréversible à court terme et quasi-réversible à long terme pour la plupart des élastomères) et la présence d'une hystérésis. Ce phénomène est découvert par Bouasse et Carrière [19] puis développé par Mullins [20, 21]. Il montre d'une part qu'à déformation imposée, la contrainte nécessaire pour atteindre une déformation donnée est maximale au premier cycle puis diminue aux cycles suivants jusqu'à stabilisation (accommodation du matériau) et d'autre part que le comportement du matériau aux grandes déformations est indépendant de l'histoire de chargement aux faibles déformations.

1.1.2 Cas du polychloroprène

Découvert accidentellement en 1930 par des chercheurs de la société Du Pont de Nemours, le polychloroprène (ou encore Néoprène noté CR) est un élastomère synthétique dont le motif monomère est le chloroprène. Ce dernier est obtenu industriellement par la chloration du butadiène. On attribue au polychloroprène certaines propriétés particulières dues à la localisation de l'atome de chlore dans la macromolécule à l'instar de sa bonne résistance au vieillissement en milieu agressif (oxygène, ozone, solvants organiques, etc.). Le polychloroprène est souvent obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion du chloroprène en présence d'eau et de tensioactifs [22]. On peut aboutir à quatre configurations différentes de la microstructure qui déterminent les propriétés finales du polymère (Figure I.4). Ses applications sont variées (Figure I.5).

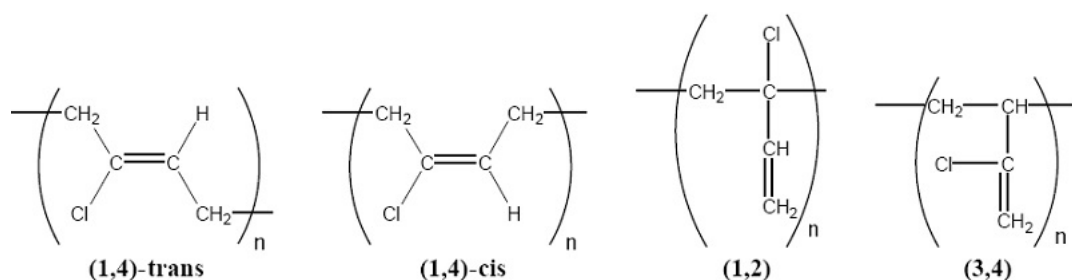


FIGURE I.4 – Microstructures possibles du polychloroprène [23]

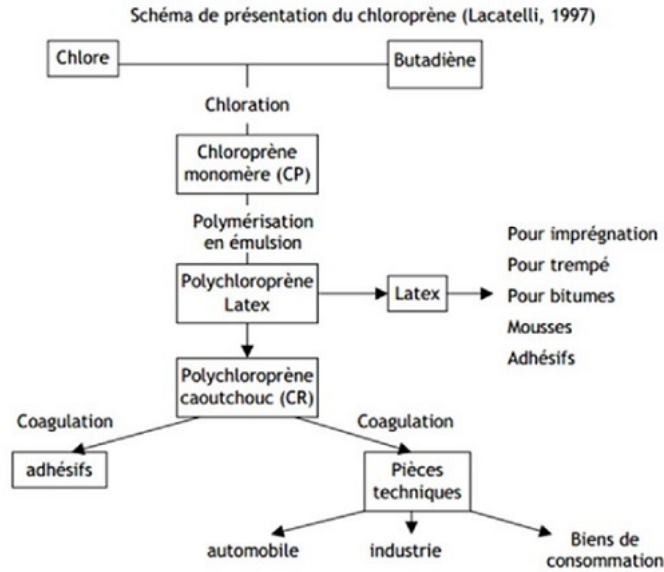


FIGURE I.5 – Obtention du polychloroprène et quelques utilisations [22]

La configuration (1,4)-trans est la plus courante (entre 80 à 92%). La configuration (1,4)-cis représente généralement 7 à 12% du polymère et la (1,2) autour de 1,5%. La proportion de chaque configuration détermine la capacité à cristalliser et la réactivité du polymère. Cette dernière est favorisée par la présence de l'atome de chlore allylique de la configuration (1,2) [24, 25]. La capacité du polychloroprène à cristalliser dans des conditions d'utilisation standard (sans contraintes) ou sous contraintes vient de la présence de la configuration (1,4)-trans [25]. Les conditions de polymérisation sont donc souvent choisies pour maximiser cette configuration surtout dans la chimie des colles néoprènes. Dans les conditions d'utilisation standard, les grades de polychloroprène qui cristallisent contiennent plus de 90% de (1,4)-trans et ceux qui ne cristallisent pas contiennent 80 à 85% de (1,4)-trans [26]. Cette cristallisation disparaît dès que le polymère est soumis à une température supérieure à la température de fusion des cristallites qui se situe généralement autour de 50 °C [25, 26, 27].

Tout comme pour les élastomères à chaînes linéaires, les chaînes du polychloroprène s'orientent sous contrainte et s'organisent en phases cristallines. Cette cristallisation sous contrainte est absente à haute température car la capacité à s'orienter est réduite par le mouvement plus important des macromolécules. De même, à basse température (vers la température de transition vitreuse), l'élastomère se rapproche de son état vitreux, ce qui réduit la mobilité des macromolécules et donc la capacité à cristalliser sous contraintes. La cristallisation sous contraintes est réversible, c'est à dire que les cristallites disparaissent quand la contrainte est supprimée.

Les autres additifs dans la chimie du polychloroprène

Le Tableau I.1 résume les composés courants dans la chimie des polychloroprènes industriels [18, 25, 28, 29]. Selon l'application, les charges couramment utilisées dans la formulation des polychloroprènes sont le noir de carbone, la silice, le kaolin, le talc, le carbonate de calcium, etc. dans des proportions plus ou moins variées.

Nature des composés	Composés courants	Quantités (phr)
Charges	Noir de carbone, silice, kaolin, talc, silicates d'aluminium, etc.	Variable entre 10 et 70
Accepteurs d'acide	Oxyde de magnésium MgO, Oxyde de plomb Pb_3O_4	Entre 2 et 8
Agent de vulcanisation	Soufre, Oxyde de zinc ZnO	Entre 2 et 5
Accélérateurs de vulcanisation	Composés à base de soufre (TMTD, MBTS, CBS, ETU)	Jusqu'à 2
Plastifiants et agents de process	Huiles naphthaliques, aromatiques, paraffiniques, de colophane, acides gras et esters	jusqu'à 10
Anti-oxydants	8DPA (octyl-N-(octylphényl)-benzèneamine), TMQ (2,2,4-Triméthyl-1,2-Dihydroquinoline)	jusqu'à 3
Anti-ozonants	dérivés phénylène diamines	jusqu'à 3

Tableau I.1 – Composés courants dans la formulation des polychloroprènes

La silice par exemple permet une combinaison unique de bonnes propriétés d'adhérence et de résistance à la déchirure ou à l'abrasion [18, 27, 30]. La réactivité de la silice est due à la présence des silanols à sa surface qui permettent de créer des interactions avec les matrices d'élastomères. Pour augmenter cette réactivité, on procède à des traitements de surface avec des agents de couplage de type silane qui permettent de former des liaisons covalentes entre la surface de la silice et la matrice élastomère. D'autre part, la présence de silanol rend la surface de la silice hydrophile. Certaines applications du polychloroprène peuvent nécessiter de réduire cette hydrophilie et la réactivité de la silice. Les agents de recouvrement sont utilisés à cet effet. Les plus courants sont ceux qui possèdent un pied réactif (triethoxy) et une tête alkyle non réactive (Figure I.6). Le kaolin, le talc peuvent aussi subir ces traitements de surface.

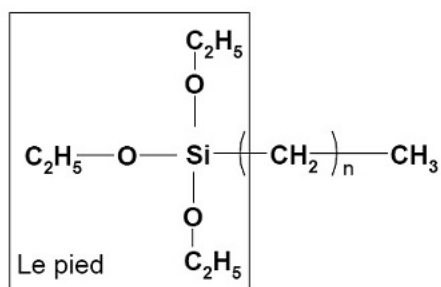


FIGURE I.6 – Exemple d'un agent de recouvrement avec $n=0\dots15$ [31]

Les oxydes métalliques ont un rôle essentiel dans la vulcanisation du polychloroprène. Ils permettent de réguler le taux de réticulation et le grillage (réaction de cuisson prématurée) lors de la vulcanisation. Le mélange MgO/ZnO est habituellement utilisé comme système de vulcanisation sans soufre. Le ZnO agit comme l'activateur et l'agent de vulcanisation. Le MgO quant à lui, permet d'augmenter de temps de grillage (scorch safety time) en améliorant la résistance au grillage prématuré. Il joue également le rôle d'accep-

teur d'acide chlorhydrique libéré lors du mélangeage, la polymérisation et la vulcanisation du polychloroprène. En réagissant avec l'acide chlorhydrique HCl libéré, MgO empêche les dégradations auto catalytiques du néoprène et favorise ainsi une meilleure stabilité en vieillissement. Le mélange de 5phr de ZnO et de 4phr de MgO est le plus courant [24, 32].

Il arrive que l'oxyde de plomb (Pb_3O_4) soit utilisé en remplacement du ZnO pour améliorer la résistance au gonflement et la tenue en milieu humide [27]. Il conduit cependant à des grandeurs ultimes plus faibles en traction/compression et à une moindre tenue à la température. Enfin, l'utilisation des accélérateurs est nécessaire en plus des oxydes métalliques pour réduire les temps de vulcanisation. Généralement, les amines, les phénols, et plus couramment l'éthylène thiourée (ETU) sont utilisés.

1.1.3 Cas particulier des colles néoprènes

Généralités sur les colles de contact à base d'élastomères

Il existe une diversité de colles selon les applications. Elles peuvent être classifiées suivant leurs propriétés chimiques, leur mise en œuvre, leur mode de durcissement, la forme dans laquelle elles se présentent ou encore leur résistance [33]. Le Tableau I.2 résume les catégories de colles suivant les critères de classification.

Critère de classification	Catégories de colles
Forme	Colles liquides, colles en films, adhésifs monocomposants, bicomposants...
Mode de durcissement	Colles à solvant, adhésifs thermodurcissables, thermoplastiques, adhésifs de réaction...
Fonction chimique	Les adhésifs type epoxy, les polyuréthanes, les colles néoprènes...
Résistance	Colles structurales, colles semi structurales, colles classiques (par opposition aux structurales)
Mise en oeuvre	AMOC (Adhésifs à Mise en œuvre Chimique où la prise se fait par des réactions chimiques : phénoliques, polyépoxydes...), AMOP (Adhésifs à Mise en œuvre Physique : Colles sensibles à la pression, thermofusibles, colles de contact...)

Tableau I.2 – Classification des colles [34, 35]

Les colles à base d'élastomère représentent près d'un tiers de la consommation mondiale des colles pour des applications industrielles et de la vie courante [26]. Pourtant, elles restent peu étudiées dans la littérature du collage en comparaison des epoxy par exemple. Elles ne nécessitent pas une vulcanisation et le choix d'une formulation adéquate suffit normalement pour obtenir le joint collé [36]. La vulcanisation dans certains cas d'utilisation permet toutefois d'obtenir de meilleures propriétés des joints collés. La

formulation comprend généralement la base élastomère, des résines ajoutées, des solvants, des plastifiants ou adoucissants, des charges, des pigments, des anti oxydants, des agents de réticulation et d'autres additifs.

La majorité des colles à base d'élastomère sont des colles de contact. Elles nécessitent un double encollage (les deux surfaces à coller) et le joint collé est formé dès la mise en commun des deux surfaces. La prise est alors immédiate (on ne peut plus réajuster les matériaux une fois le contact établi) mais la force ultime de collage n'est obtenue qu'au bout d'un certain temps. Le pouvoir d'adhérence immédiat de la colle est appelé le tack (green strength).

La formation du joint collé est expliquée dans la littérature par un mécanisme de diffusion des chaînes de polymères entre elles et avec les surfaces des substrats [37]. Ce mécanisme sera expliqué en détail par la suite dans les théories de l'adhésion.

Les colles de contact sont souvent utilisées sous forme liquide (élastomère dissout dans des solvants), ce qui permet une bonne mouillabilité sur les substrats à coller et une maîtrise de la viscosité nécessaire à la mise en œuvre. Une fois la solution de colle appliquée sur le substrat, le solvant s'évapore pendant un certain temps (drying time ou temps de gommage) avant collage. L'évaporation du solvant ne doit pas être totale si on veut permettre l'adhésion entre les deux films. En effet, il est nécessaire d'avoir une quantité résiduelle de solvants qui jouera le rôle de plastifiants en augmentant la mobilité moléculaire nécessaire à la diffusion des chaînes de polymères entre elles lors de l'adhésion. Ce temps d'évaporation doit donc être inférieur au temps de travail (open time), au-delà duquel l'auto-adhésion et la diffusion entre les polymères des deux films de colle ne sont plus possibles. D'autre part, l'évaporation du solvant doit se faire dans un environnement contrôlé. La présence d'humidité par exemple, une fois le point de rosée atteint, entraîne la condensation d'eau dans l'adhésif et inhibe l'auto adhésion des élastomères. De manière générale, les facteurs qui augmentent la diffusion et l'auto-adhésion des chaînes moléculaires augmentent la force d'adhésion cohésive.

Les colles néoprènes

Les colles de type néoprène sont des colles de contact à base de polychloroprène caractérisées par leur faible raideur et leur grande déformabilité. Elles possèdent un ensemble de propriétés qui découlent entre autres des propriétés de l'élastomère : résistance à l'humidité et au vieillissement en général, capacité à coller des substrats de nature très différentes, utilisation dans une large gamme de température quand elles sont bien formulées (de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $175\text{ }^{\circ}\text{C}$), une forte adhésion surtout quand elle est combinée à des résines phénoliques par exemple [25, 26]. Cela leur vaut d'être utilisées dans des applications très différentes : industrie des chaussures, collage de revêtements sur des métaux, automobile, génie civil, etc. Le peu de littérature existant sur les colles de type néoprène fait état de certains facteurs intrinsèques qui influent sur leurs propriétés :

La microstructure du polymère polychloroprène. Elle dépend des conditions de polymérisation comme évoqué précédemment. Ainsi, la masse moléculaire, le taux de cristallinité et le degré d'embranchement ou la proportion de sol/gel dans le polymère sont quelques facteurs d'influence. Une grande proportion de la configuration (1,4)-trans favorise en plus de la cristallinité, le tack et par conséquent augmente la force cohésive du film d'adhésif. Aussi, plus le degré d'embranchement est élevé (fraction gel plus importante comme c'est

le cas des colles Néoprène latex), plus la force cohésive est grande. La Figure I.7 résume ces effets de la structure du polychloroprène sur ses propriétés.

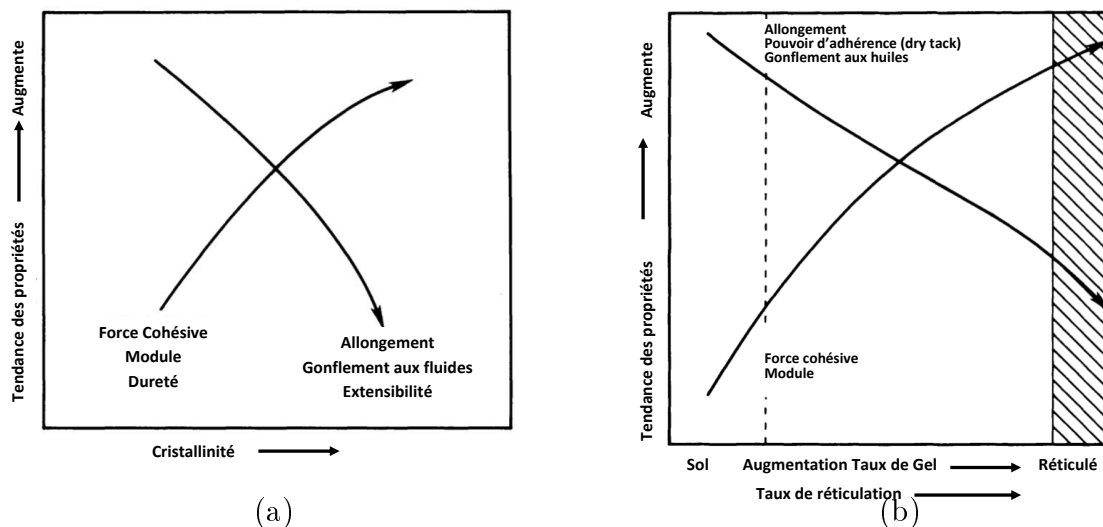


FIGURE I.7 – Effets de la structure du CR sur les propriétés de l'adhésif [25] : (a) Effet de la cristallinité et (b) Effet du taux d'embranchement

Le choix des solvants. Il doit faciliter la mise en œuvre de la colle en modifiant ses propriétés viscoélastiques mais aussi permettre de gonfler la couche superficielle des substrats à coller pour permettre une bonne adhésion aux interfaces. Ils ont une influence sur certaines propriétés telles que le tack et le temps de gommage. Les solvants communément utilisés sont à base d'esters, de cétones, de dérivés aromatiques, etc.

Les agents de réticulation. Ils sont incorporés soit directement aux colles Néoprène, soit au moment de l'application comme durcisseur afin d'augmenter la force d'adhésion et/ou la résistance aux hautes températures. Les durcisseurs souvent utilisés sont les thiocarbanilides, du triethyl trimethylene triamine et les polyisocyanates [26]. Même s'il a été montré qu'il y a une réaction de réticulation du polychloroprène en présence de l'isocyanate, les mécanismes réactionnels n'ont pas formellement été établis. En effet, la chimie du néoprène ne présente aucun site sur lequel la fonction isocyanate pourrait réagir. Il a été supposé que la configuration (1,2) obtenue lors de la polymérisation du polychloroprène subit une réaction d'élimination de l'atome de chlore et une transposition en milieu alcalin pour donner une fonction alcool sur laquelle peut réagir la fonction isocyanate [38, 39].

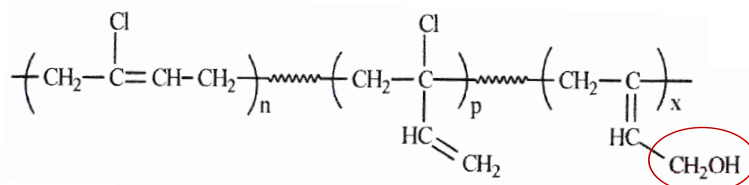


FIGURE I.8 – Elimination de Cl et transposition en milieu alcalin du CR [34]

1.1.4 Le substrat métallique

La surface métallique diffère du cœur du fait de l'exposition à l'environnement extérieur (parfois agressif), du procédé de fabrication et de la mise en forme. On note la présence d'une zone modifiée qui peut s'étendre sur 25 μm d'épaisseur. Elle comprend une zone altérée physiquement par déformation de type écrouissage/laminage avec migration d'espèces chimiques du cœur vers la surface et une couche superficielle de nature physico-chimique différente comme le montre la Figure I.9 : présence d'oxydes métalliques, de molécules organiques, de polluants extérieurs, de sels par début de corrosion [35]. En effet, la surface d'un métal pur s'oxyde en présence d'eau et d'oxygène sur une épaisseur de 4 à 100 nm selon la nature du métal. Ces oxydes peuvent donner lieu à des groupements hydroxyles en présence d'eau auxquels s'ajoute une couche superficielle d'eau adsorbée (chimiquement et physiquement) sur quelques nanomètres.

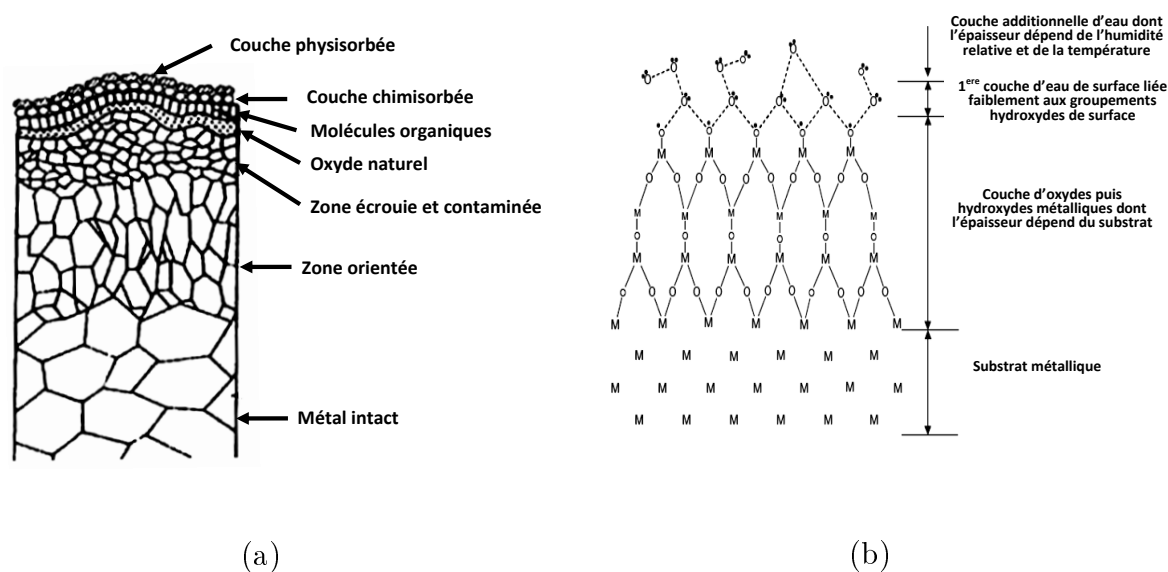


FIGURE I.9 – Surface métallique [35, 40] : (a) Microstructure d'une surface métallique et (b) Couches superficielles d'une surface métallique

Nous nous sommes intéressés dans cette première partie aux éléments de l'assemblage d'étude. En effet, l'étude des assemblages collés et de leur durabilité en milieu marin nécessite de connaître les matériaux de l'assemblage dans leur état initial avant vieillissement. Ainsi, la synthèse bibliographique a permis de mettre en exergue les éléments intervenant dans la formulation ainsi que dans la tenue mécanique des élastomères en général et en particulier celles des polychloroprènes ; qu'ils soient utilisés comme revêtement ou comme adhésifs. Dans le cas de revêtements ou colles polychloroprènes industriels, les formulations sont complexes et parfois inconnues du fait du secret industriel. C'est pour cela que des essais de caractérisation initiale ont été réalisés au Chapitre II afin de mieux connaître les matériaux avant vieillissement. Toutefois, la formation de l'assemblage collé fait également intervenir la création d'interfaces qui auront une influence sur la tenue de celui-ci à l'état initial et en milieu marin. Nous nous intéressons donc dans la suite aux mécanismes qui régissent la formation de ces interfaces et par conséquent des assemblages collés.

1.2 La formation des assemblages collés

1.2.1 Généralités sur le collage : les théories de l'adhésion

Définition du collage

Coller, c'est maintenir solidement en contact et de manière durable deux matériaux (semblables ou non) au moyen d'une colle. Le collage est dit structural quand la résistance de l'assemblage collé est prise en compte dans la tenue mécanique d'une structure donnée. De manière générale, la bonne tenue de l'assemblage collé (adhérence) nécessite une bonne adhésion (formation de l'interface entre le substrat et l'adhésif). Nous exposons ici quelques unes des théories évoquées dans la littérature pour expliquer les mécanismes d'adhésion. Elles peuvent être classées en trois principales catégories : une approche mécanique, physique et chimique.

Théorie mécanique

Cette théorie est proposée en 1925 par Hopkins et Mc Bain [41]. L'interconnexion entre le substrat et l'adhésif est ici assurée par le mouillage (Figure I.10) et l'ancrage mécanique. On entend par mouillage la capacité de la colle à s'étaler sur la surface du substrat. Cette notion de mouillage sera mieux explicitée dans la suite.

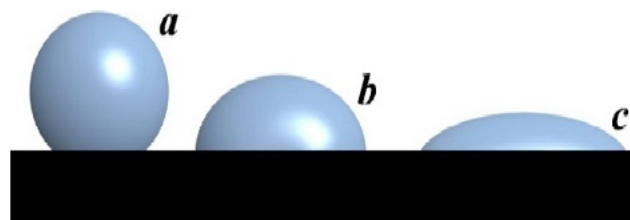


FIGURE I.10 – Notion de mouillabilité : (a) : Absence de mouillabilité, (b) : mouillage partiel, (c) : bonne mouillabilité [42]

L'ancrage mécanique se traduit par une bonne pénétration par capillarité de la colle dans les microcavités, les porosités et autres irrégularités présentes à la surface du substrat. Une surface rugueuse favorisera une bonne adhésion en présence d'un bon mouillage. Une trop grande rugosité peut cependant entraîner un mauvais mouillage de par la formation de bulles d'air entre l'adhésif et le substrat (Figure I.11). Elle peut également créer des zones d'amorçages de fissure de par la présence de fortes contraintes interfaciales au niveau des bosses et creux. C'est en partie pour remédier à cela que les traitements de surface sont réalisés avant l'application de l'adhésif afin d'augmenter la surface de contact. Cette théorie permet d'expliquer le collage des matériaux poreux et de certains métaux mais n'explique pas le collage de pièces de surface lisse (verres, céramiques) [43, 44, 45].

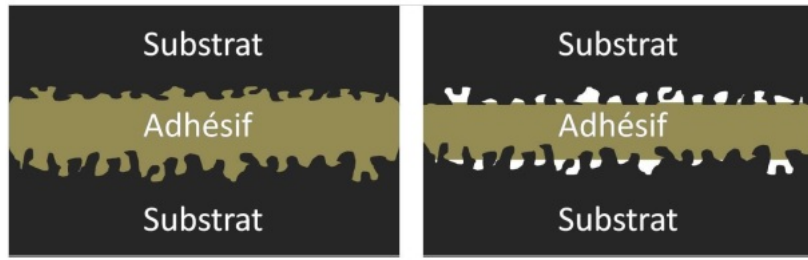


FIGURE I.11 – Adhésion mécanique : ancrage et mouillage [42]

Théorie physique

L'approche physique passe par l'explication de l'adhésion via plusieurs modèles : thermodynamique, électrostatique, de diffusion/interdiffusion, du facteur de dissipation, etc. Nous nous attarderons uniquement sur les trois premiers qui s'appliquent aux assemblages métal/métal, métal/polymère et polymère/polymère [35, 44, 46, 47].

Modèle thermodynamique

L'adhésion se fait au travers des liaisons interatomiques et intermoléculaires créées entre le substrat solide et la colle souvent liquide (mouillage). Ces liaisons sont des liaisons de faible énergie et de courte portée de type Van der Waals, acide-base de Lewis (liaisons hydrogène), Keesom, Debye, etc. Une goutte en contact avec une surface plane et lisse adopte la conformation qui minimise l'énergie du système et qui fait intervenir les forces précitées (Figure I.12) [46, 47] :

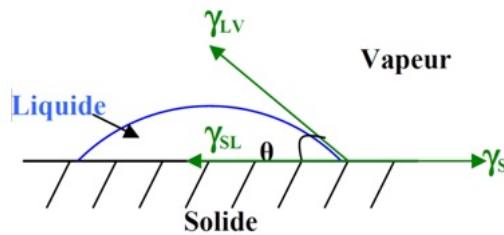


FIGURE I.12 – Goutte en contact d'une surface plane [48]

θ représente l'angle de contact, γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} représentent respectivement l'énergie libre de l'interface solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur. L'équation de Young (Eq I.4) traduit l'équilibre thermodynamique du système :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos(\theta) \quad (\text{Eq I.4})$$

La mouillabilité est d'autant plus grande que l'angle de contact est faible. On définit aussi à partir des énergies libres d'interfaces, le travail thermodynamique réversible d'adhésion entre le substrat et l'adhésif W_a . Il est encore appelé travail de Dupré et s'écrit :

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (\text{Eq I.5})$$

W_a représente le travail nécessaire pour séparer d'une unité de surface les deux phases en contact. Si on néglige la pression d'étalement due à la présence de vapeur π_e qui est aussi définie comme la réduction de l'énergie de surface du solide dans le milieu environnant due à l'adsorption de vapeur ($\gamma_{SV} = \gamma_S - \pi_e$, γ_S étant la référence c'est-à-dire l'énergie libre de surface du solide dans le vide) et qu'on approxime γ_{LV} à sa référence γ_L , on aboutit à l'équation de Young-Dupré :

$$W_a = \gamma_{LV} \times (1 + \cos(\theta)) \quad (\text{Eq I.6})$$

Le mouillage est donc d'autant plus grand que l'énergie d'adhésion est élevée. Cette théorie permet d'expliquer les comportements d'assemblages collés en milieu humide par exemple [47].

Modèle électrostatique

Souvent utilisé pour expliquer les adhésions entre deux substrats de nature électrique différente, il a été énoncé par Deryaguin et Krotova en 1948. La mise en contact de deux matériaux ayant des propriétés électriques différentes entraîne un transfert de charges électriques et un réajustement des niveaux de Fermi qui conduisent à l'apparition d'une double couche électrique à l'interface qu'on peut assimiler à un condensateur plan. La principale critique de ce modèle vient du fait que les effets électrostatiques observés pourraient être des conséquences de l'adhésion et non l'origine [49, 50].

Modèle de la diffusion et de l'interdiffusion

Cette théorie a été évoquée en premier par Voyutskii [51] en notant l'adhésion entre deux polymères entre eux (auto-adhésion). Il explique cette auto-adhésion par la diffusion à l'interface des molécules de polymères entre elles (inter-diffusion) après avoir noté la dépendance sur ce phénomène du temps de contact, de la température, de la masse moléculaire et la viscosité des polymères. De Gennes montrera plus tard que l'interpénétration des macromolécules pendant l'inter-diffusion se fait par reptation [52]. Plusieurs auteurs [53, 54, 55, 56] ont évalué les interfaces créées par des caractérisations physico-chimiques et des observations microscopiques. Les résultats ont montré que dans certains cas, l'interface est une zone dans laquelle la densité varie graduellement d'un polymère à l'autre et peut s'étendre sur une épaisseur d'un à une centaine de nanomètres. C'est cette zone d'interdiffusion encore appelée interphase qui assure la cohésion de l'assemblage.

Aussi, Campion ajoutera en étudiant l'auto-adhésion entre différents types d'élastomères que la force d'adhésion dépend de la distance sur laquelle a lieu l'auto-adhésion. Cette distance dépend de la microstructure des polymères qui gouverne le degré de mobilité des chaînes et le volume libre du polymère [37]. Il s'agit donc d'une approche volumique de la diffusion à l'instar de la diffusion de solvant dans un polymère. Ainsi, tout facteur favorisant cette mobilité et augmentant le volume libre contribue à l'interdiffusion et par conséquent à la force d'adhésion.

Toutefois, expliquer l'adhésion entre un substrat et un adhésif par l'interdiffusion suppose que les deux ont des molécules mobiles et compatibles entre elles chimiquement et physiquement (en termes de diffusion et de miscibilité). C'est pour cela que ce modèle est souvent utilisé pour expliquer l'adhésion entre deux élastomères de natures chimiques voisines qui satisfont à ces exigences comme l'adhésion des colles néoprène et plus géné-

ralement des colles à solvant de contact à base d'élastomère. Aussi, pour ces derniers, la présence de solvants capables de gonfler et de plastifier la surface des substrats à coller et la présence de solvants résiduels dans l'adhésif après évaporation et avant encollage sont nécessaires pour une meilleure adhésion.

Enfin, l'adhésion par interdiffusion justifie aussi le choix d'adhésifs à base d'élastomères pour coller certains substrats élastomères. L'interdiffusion devient cependant moins probable en présence de polymères présentant un certain taux de cristallinité ou fortement réticulés et dans le cas de matériaux de paramètres de solubilité différents ou dans leur état vitreux.

Approche chimique

L'approche chimique a été proposée par Buchan et Rae [57] et explique l'adhésion par la présence et la nature des liaisons mises en jeu aux interfaces. Ce sont souvent des liaisons covalentes, liaisons hydrogène, ioniques ou acide/base de Lewis créées via des réactions chimiques ayant lieu à l'interface [35, 47, 58, 59]. Ces liaisons sont créées soit par réaction directe entre l'adhésif et le substrat soit au travers d'un agent de couplage qui est souvent une molécule compatible entre le substrat et la colle. On peut citer les réactions entre les résines époxydes avec les oxydes de la surface métallique ou des amines primaires, les réactions entre des isocyanates présents dans une colle (exemple des colles néoprène avec des durcisseurs polyisocyanates) et les groupements hydroxyles aux surfaces, etc.

Les liaisons covalentes s'observent plus dans le cadre des interfaces métal/polymère ; les liaisons ioniques quant à elles, peuvent quand elles sont présentes, accélérer la dégradation en milieu humide du joint collé [48]. Enfin, les liaisons acide/base de Lewis se rencontrent plus souvent en présence d'oxydes métalliques sur les surfaces des substrats métalliques [35]. La tenue mécanique et la durabilité du joint collé dépendent de la nature et de la force de ces liaisons. Les liaisons covalentes et ioniques sont plus fortes que les liaisons secondaires de Van der Waals et les liaisons hydrogènes.

Couche de faible cohésion

Cette théorie premièrement évoquée par Bikerman [60] explique l'adhésion par la formation de différentes couches entre le substrat et la colle. Elle rend cependant plus compte des mécanismes de rupture d'un joint collé plutôt que des mécanismes d'adhésion. Les conclusions concernent principalement les adhésions métal/polymère. La théorie stipule qu'une rupture interfaciale pure a rarement lieu dans un joint collé mais elle se fait dans une couche généralement proche de l'interface car les forces interfaciales sont toujours plus fortes que les forces de cohésion des différentes couches d'un assemblage collé. La rupture a donc lieu dans la couche présentant l'énergie de cohésion la plus faible qu'on appelle couche de faible cohésion. Cette couche peut apparaître lors des différentes étapes de la vie d'un joint collé :

- à l'application de la colle des substrats où on peut assister à la présence d'impuretés à la surface des substrats et des adhésifs, des bulles d'air piégées du fait d'un mauvais mouillage de l'adhésif sur le substrat ;
- pendant la cuisson de l'adhésif où de nouvelles interfaces sont formées grâce des

- réactions chimiques ;
- en service, lors du vieillissement dans l'environnement d'utilisation.

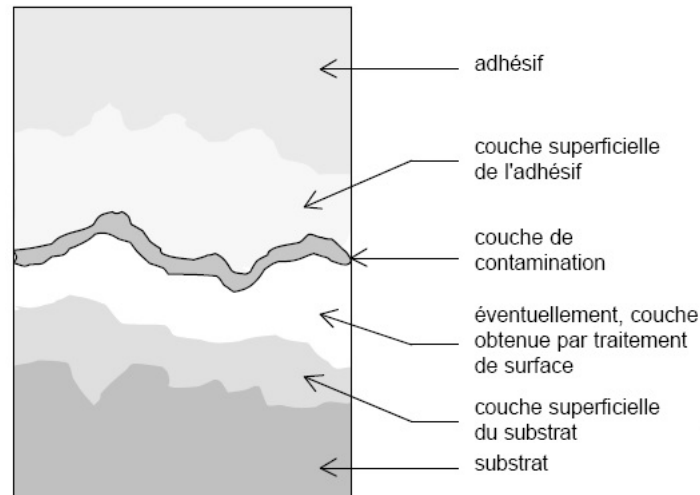


FIGURE I.13 – Théorie de la couche de faible cohésion [61]

Cette théorie permet de mettre en évidence les défauts d'adhérence (Figure I.14) et de postuler l'existence d'une zone d'épaisseur finie et de nature physico-chimique et mécanique différente et intermédiaire entre les substrats.

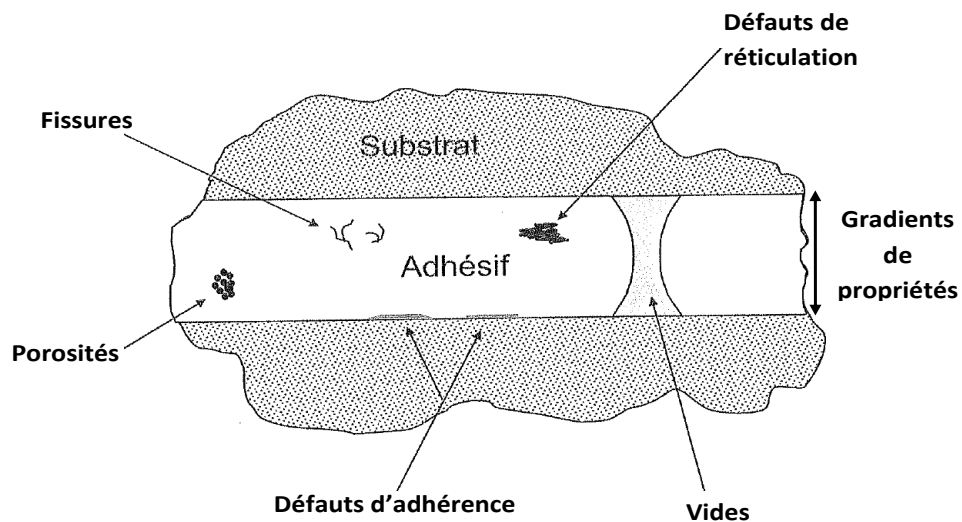


FIGURE I.14 – Défauts possibles dans un assemblage collé [62]

Nous avons présenté certaines des théories expliquant la formation des interfaces dans les assemblages collés. Toutes les théories impliquent les propriétés de surface des substrats à coller. Nous présentons dans la partie suivante, les préparations de surface qui sont réalisées sur les substrats afin d'améliorer la tenue des interfaces après collage.

1.2.2 Les préparations de surface

Quelque soit le collage, la colle est choisie en fonction des matériaux à coller mais aussi du procédé de collage qui doit rendre optimales les propriétés finales du joint collé [63]. Ce procédé doit définir les traitements à réaliser sur les substrats avant collage, les proportions de colle, les temps et les températures de cuisson pour favoriser les mécanismes intervenant dans l'adhésion.

La présence aux surfaces des substrats de zones modifiées pour diverses raisons (contaminants, couches d'oxydes, etc.) justifie les préparations de surface effectuées avant le collage afin d'optimiser les facteurs favorisant une bonne adhésion. De manière générale, les préparations de surface faites sur les substrats avant collage peuvent être physiques, mécaniques, chimiques, électrochimiques... Comme traitements mécaniques, on peut citer le grenailage et le sablage qui consistent en une projection de particules métalliques ou minérales de dureté variable pour éliminer les impuretés, les oxydes et assurer une rugosité contrôlée. Ils sont souvent accompagnés d'une étape de dégraissage au solvant et favorisent l'ancrage mécanique. Comme traitements chimiques, on peut citer l'application de promoteurs d'adhérence sous forme d'additif à incorporer à la colle ou sous forme de primaire d'adhésion à appliquer avant l'adhésif. Ces promoteurs d'adhérence permettent d'améliorer le mouillage ou la formation des liaisons chimiques surfaciques.

1.2.3 Notion d'interphase et de gradients de propriétés

Les théories précédentes ont montré que les liaisons interfaciales et les réactions au niveau des interfaces entre deux matériaux lors de l'adhésion entraînent une modification des propriétés au voisinage de l'interface qui définit une zone appelée interphase. Cette dernière peut s'étendre sur plusieurs couches moléculaires dans le polymère et sa nature dépend de la nature de l'adhésif, des substrats, de leur état de surface avant collage et du procédé de collage. Schultz établit une classification des interphases selon leur origine [58].

- L'interphase d'origine chimique : quand un substrat a la capacité de modifier intégralement les réactions de polymérisation près de l'interface. C'est l'exemple des sur-réticulations dans le collage de certains élastomères sur du métal qui aboutissent à des résistances cohésives plus fortes dans les interphases [64].
- L'interphase d'origine physique : gouvernée par une modification des interactions interfaciales ;
- L'interphase d'origine physico-chimique. Elle résulte d'une migration d'espèces de faibles masses moléculaires vers l'interphase. Cela influe sur la mobilité et la structure locales des polymères et induit de nouvelles réactions chimiques qui peuvent être catalysées par les substrats.

Il s'en suit que l'interphase n'a pas les mêmes comportements que les matériaux seuls. Cependant, sa caractérisation et la compréhension de ses mécanismes de formation paraissent importantes à la caractérisation de la tenue de l'assemblage et à la compréhension de son vieillissement [65].

Contrairement aux adhésifs epoxy, peu de littératures existent sur la caractérisation et la nature des interfaces et interphases avec les colles de type néoprène. De plus, les réactions et phénomènes ayant lieu à ces interfaces dépendent de la formulation des

adhésifs et des préparations de surfaces. Aussi, la présence de primaire d'adhésion rajoute une interface et une interphase supplémentaires dans les assemblages métal/colle néoprène/élastomère. De manière générale, le collage d'élastomères sur un métal par un adhésif fait intervenir plusieurs réactions et phénomènes aussi bien dans les matériaux de l'assemblage qu'au niveau des interfaces. La Figure I.15 résume les interactions possibles :

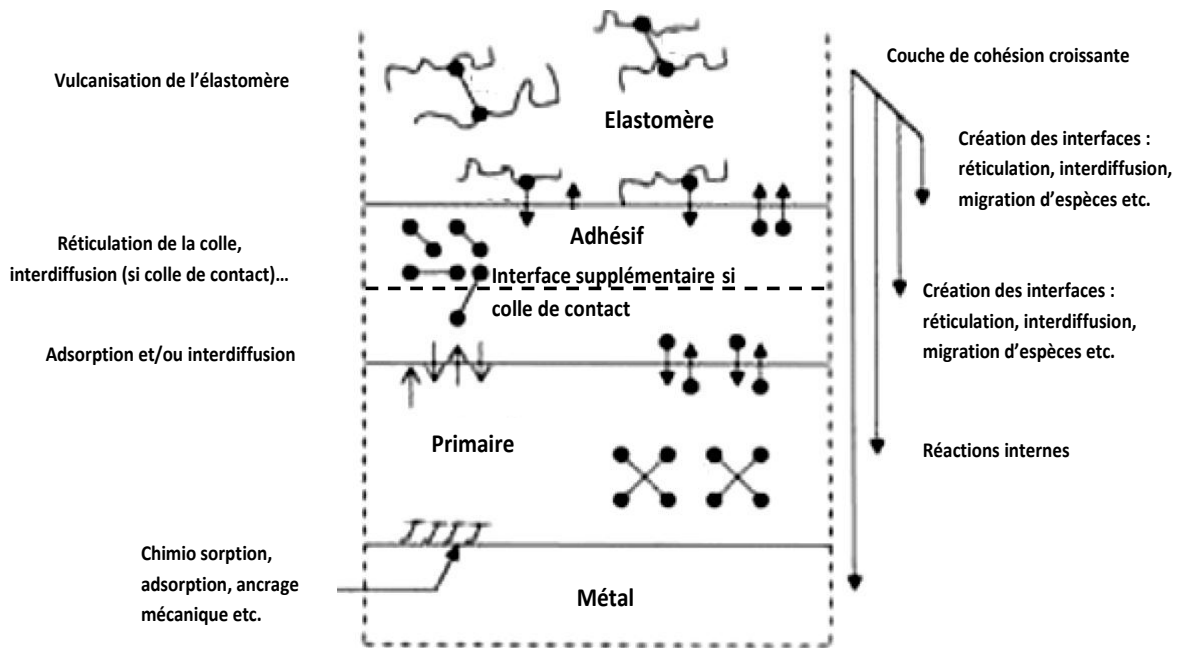


FIGURE I.15 – Adhésion entre un métal et un élastomère [66]

Il est communément admis que c'est l'interdiffusion qui gouverne principalement l'adhésion entre deux élastomères au travers de la formation d'une interphase. Cette interphase revêtement élastomère/colle néoprène dépend de la nature et de la morphologie de l'élastomère, de la colle et des conditions de collage qui influent sur l'interpénétration des macromolécules. Des réactions chimiques peuvent aussi avoir lieu parallèlement à l'interdiffusion à l'interface du fait de la migration d'espèces (agents de réticulation par exemple). Elles influent sur la nature et la force cohésive de l'interphase. Dans le collage des revêtements, il est souhaité par les utilisateurs que cette interphase tienne mieux à une sollicitation mécanique que le revêtement.

D'un point de vue spécifique, l'interface métal/néoprène où la colle néoprène a été formulée avec de l'isocyanate, il a été montré que certaines réactions chimiques peuvent avoir lieu entre des groupements isocyanates et des fonctions chimiques de la surface métallique ou du primaire d'adhésion. Les interactions ou réactions possibles entre les isocyanates et les oxydes métalliques peuvent expliquer la forte adhésion observée entre des colles contenant des isocyanates et des métaux comme l'acier [67, 68]. Il s'agit :

- de fortes interactions dipôle-dipôle entre les isocyanates et les oxydes ;
- de réactions de dégradations des polyisocyanates, puis de la chimisorption et la physisorption des produits de dégradation sur la surface métallique ;
- de la condensation des groupements isocyanates avec les hydroxydes du substrat métallique.

Certains primaires d'adhésion peuvent améliorer la réactivité de la surface métallique en rajoutant des liaisons chimiques supplémentaires qui sont réactives avec ces isocyanates.

La réaction de condensation des groupements isocyanates avec les hydroxyles du substrat métallique, bien que non formellement démontrée dans la littérature est celle qui est souvent évoquée pour expliquer la forte adhésion entre les substrats métalliques et les colles contenant de l'isocyanate [50, 68, 69, 70, 71]. De manière générale, les isocyanates réagissent fortement avec les molécules présentant des hydrogènes actifs : fonctions alcool, amines primaire et secondaire, carbamate, carbamide, carboxyle, etc. Ils peuvent donc réagir avec la couche d'oxyde hydratée généralement présente à la surface des métaux. Cette réaction conduit à la formation des complexes oxyde métallique-cyanate ester de manière analogue aux urethanes (carbamates). En effet, l'exposition à l'isocyanate des surfaces d'acier conduit à la formation de sels de carboxylates entre les isocyanates et les oxydes hydratés (Figure I.16). Cette réaction aboutit à la consommation des molécules d'eau adsorbées et favorise ensuite la formation de liaisons covalentes fortes oxyde métallique- ester carbamate (Figure I.17) [67].

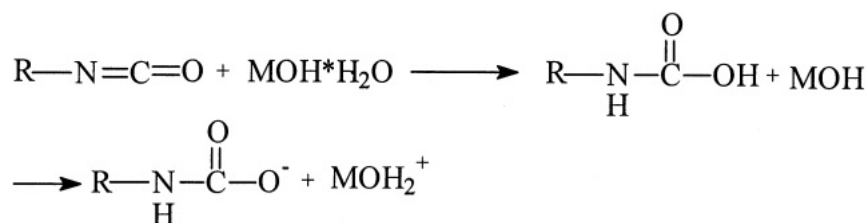


FIGURE I.16 – Formation de sels carboxylates par réaction entre un isocyanate et un oxyde métallique hydraté [67]

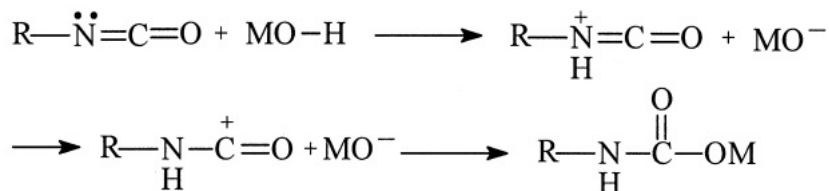


FIGURE I.17 – Formation d'un oxyde métallique-carbamate ester par réaction entre un métal-hydroxyle et un isocyanate [67]

Dans tous les cas, quelque soit la précaution prise lors de la mise en oeuvre, il existe dans un assemblage collé des hétérogénéités et des défauts qui se traduisent par des gradients de propriétés mécaniques et/ou physico-chimiques. Ces gradients de propriétés déjà présents dans les matériaux au voisinage des interfaces avant collage (Figure I.9), peuvent aussi exister dans les joints de colle, aux interfaces et dans les interphases du fait de l'hétérogénéité des réactions chimiques pendant le durcissement de colle, des effets de l'environnement, du procédé de collage, etc. Plusieurs études ont montré par exemple que l'interphase polymère/métal est une région complexe avec des gradients de contraintes résiduelles et de module résultant de réarrangements structuraux, de phénomènes de diffusion et d'interactions intermoléculaires et interatomiques. Il convient alors de tenter de ne pas ignorer ces gradients de propriétés dans l'étude du vieillissement d'un assemblage collé et dans le choix des échelles de caractérisation des phénomènes (Figure I.18).

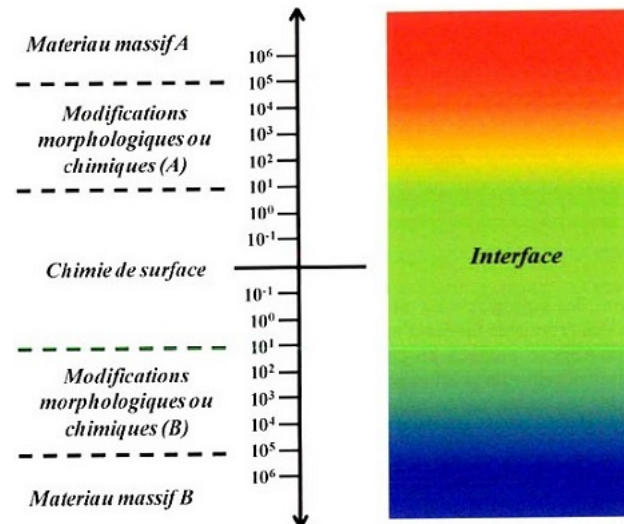


FIGURE I.18 – Echelle de distance dans les études des phénomènes d'adhésion [72]

En résumé, les théories précédentes permettent de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'adhésion. Ils sont multi-disciplinaires (chimie, physique, mécanique) et multi-échelles (matériaux massifs, interfaces, interphases). De plus, comme en témoignent les procédés de collage dans la réalité, chaque approche prise seule ne pourrait expliquer l'adhésion de manière complète puisque celle-ci semble résulter d'une combinaison de ces phénomènes physico-chimiques et mécaniques élémentaires (Figure I.19). Enfin, les procédés de collage et la création de nouvelles interfaces lors de la formation du joint collé, conduisent à la présence de gradients de propriétés dans l'assemblage. Tout ceci fait de l'étude de l'adhésion un champ complexe qui ne facilite pas non plus la caractérisation de l'adhérence des assemblages collés.

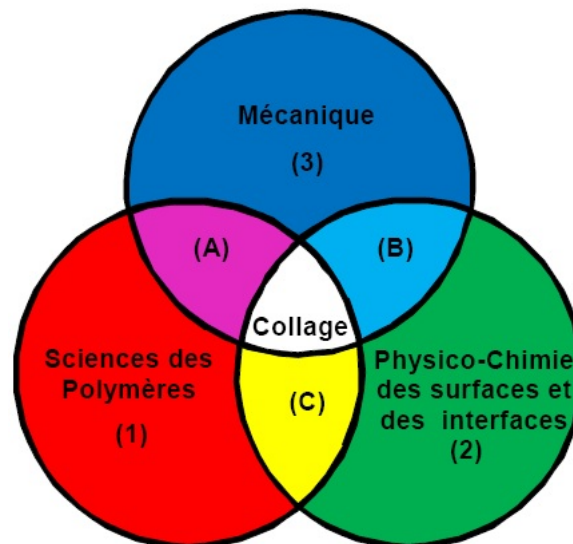


FIGURE I.19 – Collage : science plurielle [73]

1.3 Caractérisations mécaniques des assemblages

Il s'agit de «mesurer» l'adhérence d'un collage c'est-à-dire sa capacité à tenir sous une sollicitation mécanique ; ce qui reviendrait à caractériser l'adhésif en assemblage. La première approche pour caractériser mécaniquement un adhésif dans un assemblage collé a été de s'intéresser aux matériaux de l'assemblage individuellement. Ainsi, cette approche se divise en deux pour l'étude du joint de colle : une, purement matériau où on considère qu'un adhésif est avant tout un polymère donc la compréhension de son comportement mécanique passe par une étude de sa microstructure ; et une deuxième approche qui passe par des essais mécaniques sur des éprouvettes d'adhésif massique. Toutefois, cette approche reste limitée en ce sens qu'elle ne prend pas en compte l'influence des substrats ni le rôle mécanique des interfaces. Une bonne caractérisation passe alors par la combinaison du rôle mécanique de l'adhésif massique et de celui des interfaces avec les substrats [74].

1.3.1 Caractérisation des matériaux massiques

Concernant la colle, les essais les plus utilisés sont les essais de traction (monotone et cyclé) à vitesse imposée et de fluage. Les éprouvettes de traction sont souvent selon la norme ISO 37 2011 [75] pour les adhésifs à base d'élastomères. Cependant, les problèmes les plus souvent rencontrés tiennent à la fabrication propre de ces éprouvettes et leur manipulation (présence de bulles, difficultés à maîtriser l'épaisseur pour des adhésifs à solvant, etc.).

1.3.2 Caractérisation mécanique de la colle en assemblage

Il existe deux approches pour mesurer mécaniquement l'adhérence : une approche en contrainte où on accède à la relation contrainte-déformation et aux valeurs ultimes et une approche axée mécanique de la rupture où on suit la propagation d'une fissure dans le joint collé. Quelque soit la sollicitation, on note 4 types de rupture pour les assemblages collés (Figure I.20).

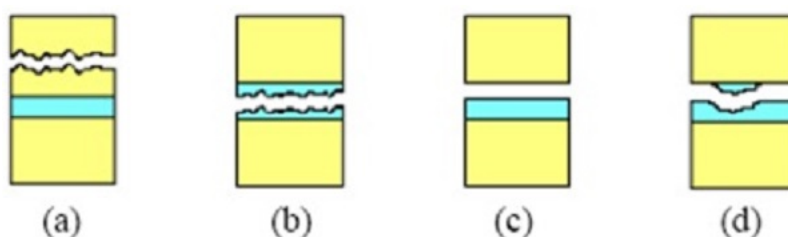


FIGURE I.20 – Types de rupture : (a) Dans le substrat, (b) Rupture cohésive, (c) Rupture adhésive, (d) rupture mixte [76]

Toutes les déformations induites par les tests mécaniques peuvent se décomposer en une combinaison de 4 modes de sollicitations principales : traction/compression, le cisaillement, le clivage, le pelage (Figure I.21) et toute propagation d'une fissure peut se décomposer en 3 modes de propagation élémentaires (Figure I.22).

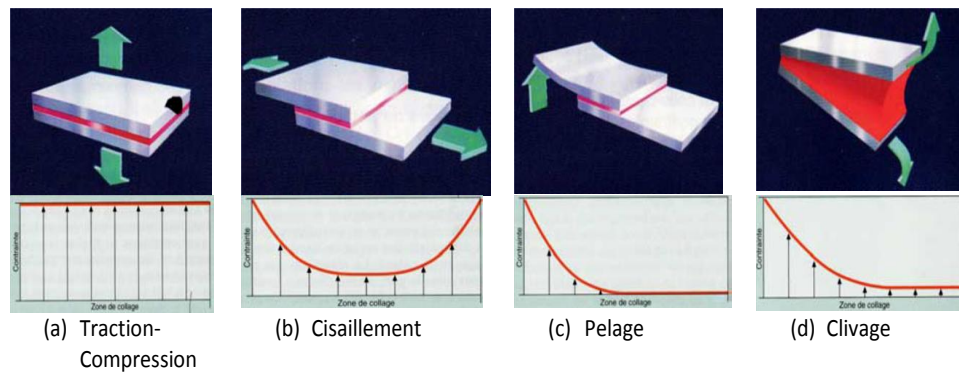


FIGURE I.21 – Principaux modes de sollicitation [77]

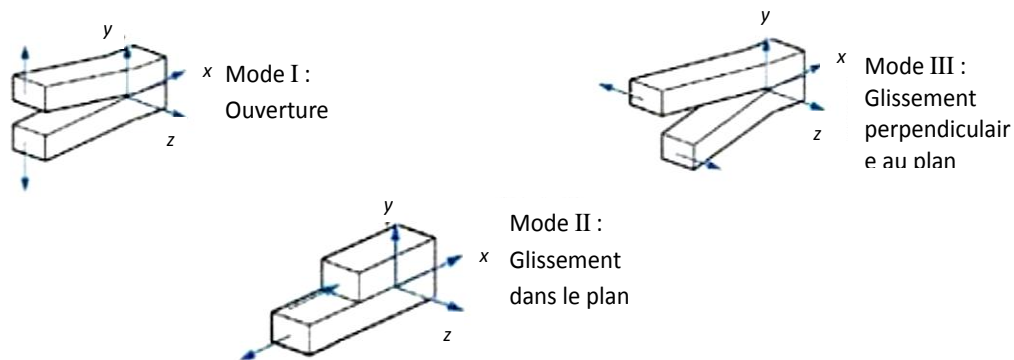


FIGURE I.22 – Principaux modes de sollicitations considérés dans le cadre d'une approche de mécanique de la rupture [78]

Les résultats des différents tests de caractérisation des assemblages collés dépendent cependant le plus souvent de l'essai utilisé que de l'assemblage, ce qui rend difficile la caractérisation propre d'un adhésif en assemblage. Le choix du test est alors primordial et doit passer par certains questionnements notamment sur les grandeurs recherchées et leurs significations réelles [35]. Pour une caractérisation propre, les substrats doivent être capables de transmettre complètement les charges à l'adhésif mais cela dépend notamment de la nature de l'interphase, de la nature et la géométrie des éprouvettes, du mode de sollicitation, la vitesse et de l'environnement [79, 80].

Essais de type cisaillement

L'essai le plus utilisé est le simple recouvrement (Single Lap Shear) suivant la norme NF EN 1465, Avril 2009 [81] (Figure I.23(a)). Il permet d'accéder d'après la norme à la contrainte et à la déformation à la rupture ainsi qu'au module de cisaillement. Le principal reproche fait à cet essai vient du fait que les résultats obtenus ne traduisent pas un essai de cisaillement pur et dépendent fortement de la nature des substrats, des longueurs de recouvrement et des épaisseurs. En effet, on assiste à un fléchissement du substrat à l'origine d'un moment de flexion aux extrémités du joint de colle. Les formules analytiques et les modèles numériques de Adams [82] ont montré la non uniformité de l'état de

contraintes, l'influence néfaste du fléchissement des substrats sur les caractéristiques à la rupture et l'existence de concentrations de contraintes aux extrémités du joint de colle.

Pour remédier à cela, les substrats sont rigidifiés. C'est l'essai double recouvrement (Double Lap Shear de la norme ASTM D3528 [83]) sur la Figure I.23(b). Il conduit à une réduction du moment de flexion et des contraintes normales dans l'adhésif sans pour autant les annuler. Les concentrations de contraintes aux bords du joint de colle sont aussi toujours présentes.

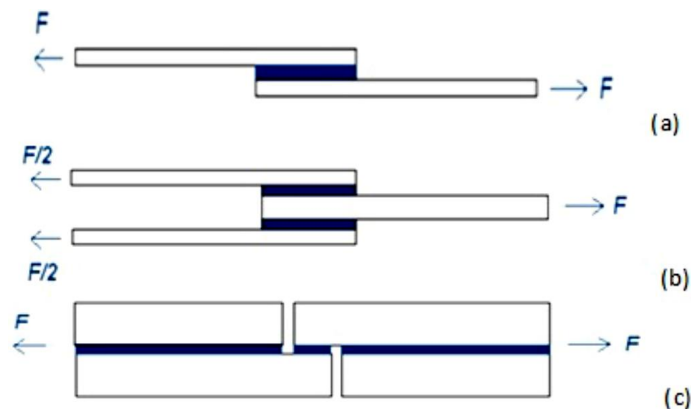


FIGURE I.23 – Essais de type cisaillement : (a) Simple recouvrement, (b) Double recouvrement, (c) Essai TAST [48]

L'essai TAST (Thick Adherend Shear Test) selon la norme ISO 13445 [84] (Figure I.23(c)) en assurant une épaisseur et une rigidité des substrats suffisantes est censé garantir un état de « cisaillement pur » et des contraintes de cisaillement uniformes au sein de l'adhésif [85]. Néanmoins, même s'il se rapproche plus d'un essai de cisaillement pur, les contraintes normales et les effets de bord sont présents pour certains adhésifs (Figure I.24) :

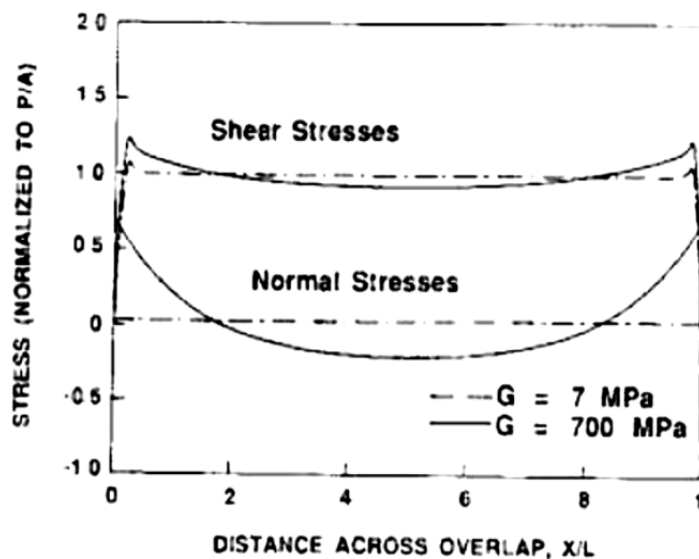


FIGURE I.24 – Etat de contraintes normales et de cisaillement pour 2 types d'adhésifs de module différents (7MPa et 700MPa) [86]

Malgré leurs limites, ces essais de type cisaillement (surtout le simple recouvrement) sont faciles à mettre en place et permettent de faire une première caractérisation mécanique d'un adhésif en assemblage. Aussi, elles peuvent être adaptées quand il s'agit de faire des études comparatives de colles. D'autres essais de type traction et torsion existent mais nous ne les développerons pas dans ce rapport car ils sont moins utilisés du fait de leur mise en œuvre complexe et de leurs limites [86].

Essai Arcan modifié

Cet essai qui est plus récent que les essais de type cisaillement a pour avantage de combiner plusieurs modes de sollicitation : traction, cisaillement et compression. Aussi, il est possible d'avoir un état de cisaillement pur sans la présence de contraintes normales. Des simulations par éléments finis ont prouvé qu'il était possible d'amoindrir les effets de bords en optimisant les géométries des éprouvettes et aux bords du joint de colle (présence de becs), la nature et la taille des substrats, les systèmes de fixation [74].

En effet, la préparation d'un essai Arcan nécessite la maîtrise de deux points :

- le choix d'un montage Arcan où le système d'accroche de l'éprouvette sur le montage est tel que les sollicitations sont bien transmises à l'éprouvette sans perturber les champs de contraintes dans la colle ;
- la préparation des éprouvettes (choix des substrats, de la géométrie, de l'épaisseur, etc.) qui doit permettre de limiter les concentrations de contraintes aux extrémités du joint de colle et ceci dans l'épaisseur du joint de colle. Il en résulte une distribution de contrainte maximale au centre du joint de colle.

Le montage *Arcan modifié* (Figure I.25 (b)) qui est une évolution du montage Arcan initial (Figure I.25 (a)), présente un système d'accroche qui est une rainure en T dans laquelle s'insère l'éprouvette Arcan (Figure I.26 (b)). Cela permet de bien transmettre les sollicitations à l'éprouvette.

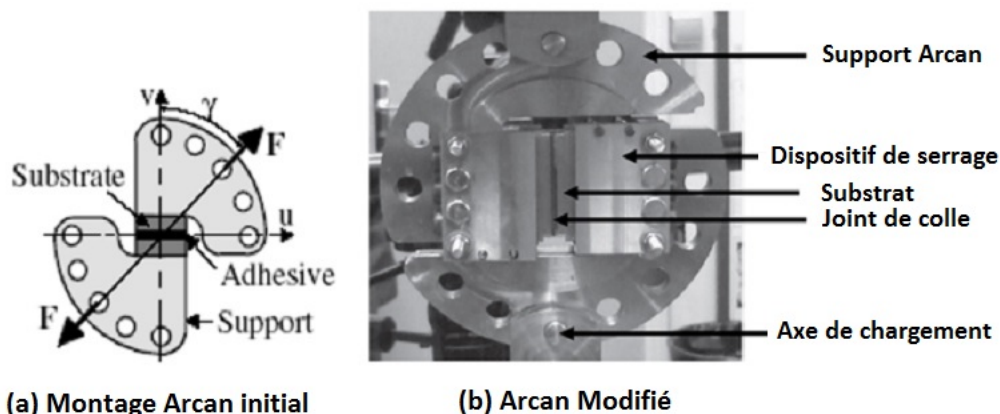


FIGURE I.25 – Montages Arcan [87]

Les vis de serrage des éprouvettes (Figure I.26 (a)) assurent une épaisseur de joint de colle constante tout en ajustant le positionnement des deux substrats. On note également la présence de becs aux extrémités des substrats (Figure I.26 (c)) qui permettent de réduire les effets de bords. En effet, les assemblages collés présentent des concentrations de

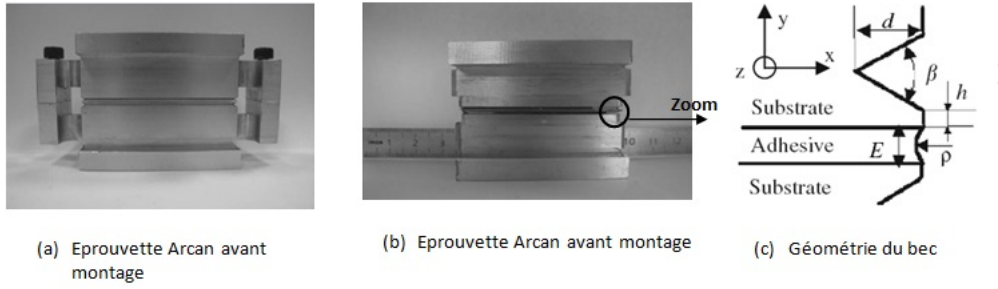


FIGURE I.26 – Eprouvettes Arcan [88]

contraintes aux bords des joints de colle qui sont propices à l'initiation des fissures [89]. Ces concentrations de contrainte sont aussi fonction des propriétés mécaniques (principalement le module d'Young) des substrats et des adhésifs. Le choix des géométries des becs et de la nature des substrats doit donc être optimale pour réduire les singularités. Pour cela, on se sert de l'approche asymptotique en 2D [90] qui donne les formes analytiques du champ de contrainte σ et du champ de déplacement u en coordonnées polaires sous hypothèse d'élasticité au voisinage d'un point singulier libre de contraintes (ici les becs).

$$u(r, \theta) \approx h \times r^\lambda \times \underline{u}(\theta) \quad (\text{Eq I.7})$$

$$\sigma(r, \theta) \approx h \times r^{\lambda-1} \times \underline{\sigma}(\theta) \quad (\text{Eq I.8})$$

$\lambda - 1$ est l'ordre de singularité et dépend de la géométrie aux bords du point singulier et des propriétés élastiques des matériaux ; h est le facteur d'intensité de la singularité et dépend de la géométrie complète de la structure et des chargements extérieurs ; r , la distance radiale au coin ; θ l'angle polaire ; $\underline{u}(\theta)$, $\underline{\sigma}(\theta)$ les termes issus de la décomposition polaire des expressions analytiques [91].

Pour respecter les conditions aux limites (contrainte et déplacement bornés pour r proche de 0), il faut $\lambda \geq 1$. Ainsi, les solutions régulières sont obtenues pour des valeurs de λ tendant vers 1.

Creac'hcadec et al. ont travaillé sur l'influence de la géométrie des angles des becs et du module d'Young des adhésifs de faibles modules (en comparaison aux adhésifs structuraux) sur la valeur de λ pour différents types de substrats en effectuant des simulations numériques en 2D sous hypothèse de contraintes planes [92]. La Figure I.27 résume les résultats.

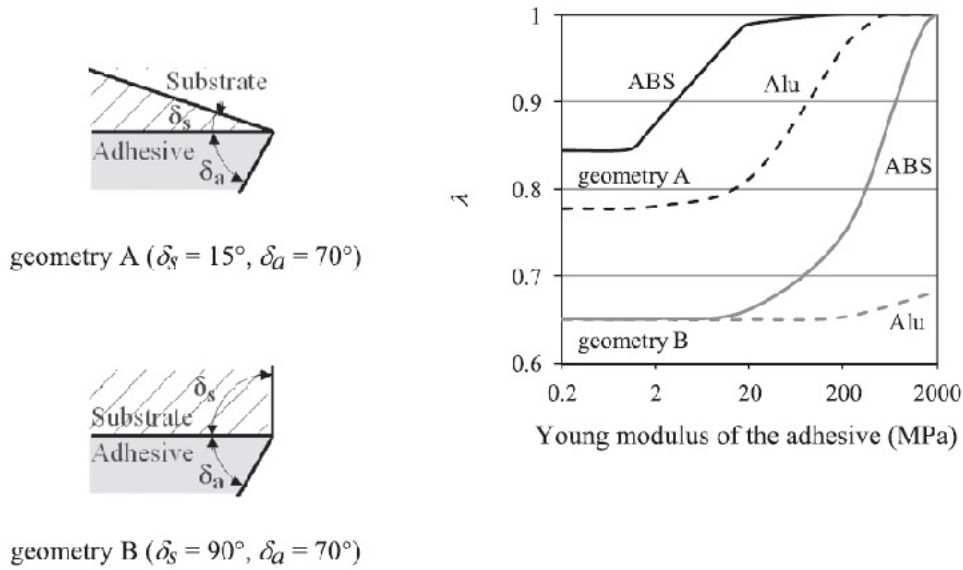


FIGURE I.27 – Influence des géométries des becs et des modules d’Young (E) des substrats et des adhésifs sur λ [92]

Le graphe présente pour les deux géométries de becs (A et B) et deux substrats (Aluminium $E = 75GPa$; ABS $E = 2GPa$) les valeurs de λ pour des adhésifs dont on fait varier le module d’Young. Il apparaît que pour les adhésifs de faibles modules d’Young, combiner les angles de becs plus aigus (géométrie A) aux substrats de faibles modules d’Young, est la solution optimale qui limite les concentrations de contraintes aux bords des joints de colle et améliore les résultats des essais Arcan. Toutefois, toutes ces précautions rendent difficile la mise en oeuvre de cet essai.

Essais de pelage

Quand il s’agit de la caractérisation mécanique d’assemblages métal/élastomère, l’approche utilisée est celle de la mécanique de rupture où les énergies de rupture (ou de propagation de fissure) sont mesurées [35, 93]. L’un des essais les plus courants est l’essai de pelage qui est utilisé dès qu’un substrat au moins est suffisamment flexible. C’est un essai relativement facile à mettre en oeuvre. Il faut cependant bien contrôler la direction de chargement. Cet essai permet de mesurer la force nécessaire pour décoller un revêtement mince d’un substrat rigide ou non à vitesse de traverse constante ou une énergie d’adhésion. Le pelage peut se faire sous différentes configurations (Figure I.28) mais celle généralement adoptée est le cas où l’angle de pelage reste constant pendant tout l’essai.

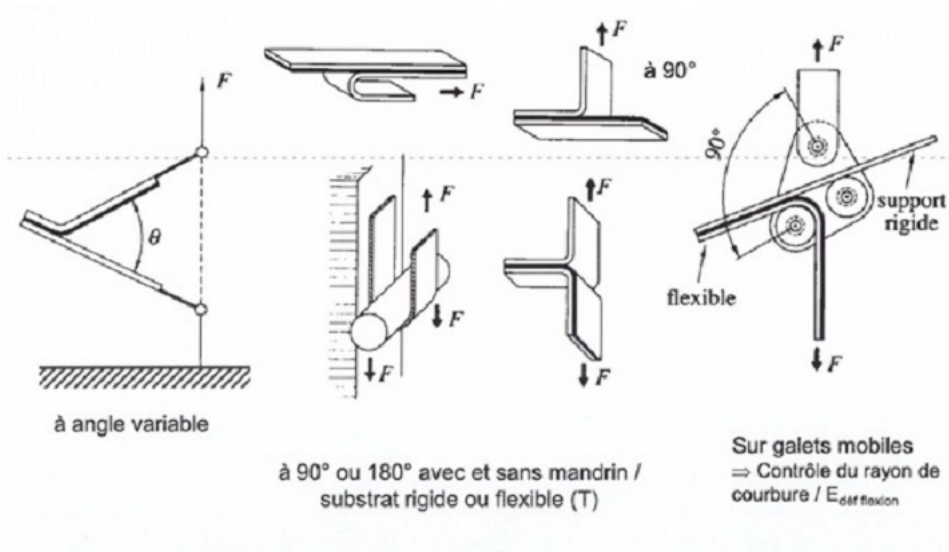


FIGURE I.28 – Différents tests de pelage [35]

Il existe deux approches d'analyse des tests de pelage : une énergétique et une en contraintes. L'approche énergétique mesure l'énergie de séparation du polymère du substrat rigide. L'énergie extérieure fournie par la machine lors du pelage comprend l'énergie d'adhésion effective (énergie nécessaire pour créer de nouvelles surfaces dans le joint de colle pendant le pelage), l'énergie cinétique, les énergies de dissipation locale (dans la colle et en front de fissure) et de dissipations massiques des substrats (déformation du substrat flexible et dissipations viscoélastiques). Un bilan d'énergie permet de définir un taux de restitution d'énergie G qui traduit l'énergie effective d'adhésion [94, 95]. Cette énergie est en réalité selon le mode de rupture, l'énergie interfaciale d'adhésion, l'énergie de cohésion ou une combinaison des deux. On a selon les notations de la Figure I.29 :

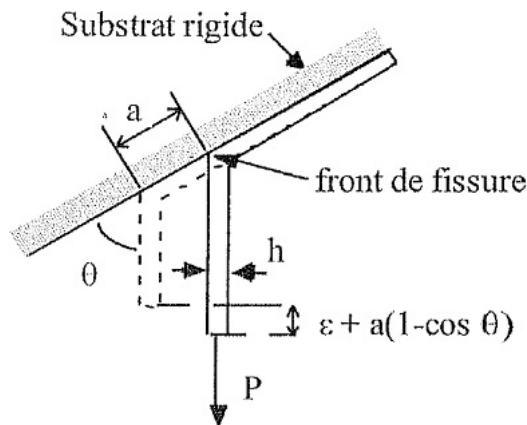


FIGURE I.29 – Essai de pelage [96]

$$dU_{ext} = G_a \times b \times da + dU_{el} + dU_d + dU_k \quad (\text{Eq I.9})$$

Où

– dU_{ext} est le travail extérieur fourni par la machine au système pour un déplacement élémentaire de fissure da

- dU_{el} est l'énergie élastique du système
- dU_d est l'énergie dissipée
- dU_k est l'énergie cinétique
- G_a est l'énergie d'adhésion ou l'énergie nécessaire pour créer une surface élémentaire $b \times da$, b étant la largeur de la bande pelée.

Pour un déplacement de fissure de da , le point d'application de la force P s'est déplacé de $d\epsilon \times da + da \times (1 - \cos \theta)$ où $d\epsilon$ est la déformation supplémentaire de la bande pelée du fait de l'application de la force P . Le travail de la force extérieure devient $P \times da(1 + d\epsilon - \cos \theta)$. Pour un déplacement a de longueur de fissure correspondant à une déformation supplémentaire ϵ de la bande pelée, l'énergie de déformation par unité de surface emmagasinée par la bande pelée est $h \times \int_0^\epsilon \sigma \times d\epsilon$ (h étant l'épaisseur de la bande pelée) et l'énergie effective de pelage G devient :

$$G = \frac{P}{b} \times (1 + \epsilon - \cos \theta) - (h \times \int_0^\epsilon \sigma \times d\epsilon) - G_d - G_k \quad (\text{Eq I.10})$$

G_d et G_k sont respectivement les énergies dissipée et cinétique par unité de surface. G_k est souvent négligée mais G_d est difficilement calculable du fait de la complexité des phénomènes de dissipation. Aussi, cette formule nous montre les paramètres qui influent sur les résultats du test de pelage à savoir l'angle de pelage, la vitesse et la température de pelage, la géométrie des éprouvettes de pelage (épaisseur de l'adhésif, des substrats), les comportements mécaniques des matériaux, l'environnement, etc. Ce sont autant de facteurs qui vont influencer sur les comportements viscoélastiques, plastiques et mécaniques de l'assemblage ainsi que les mécanismes de dissipation, ce qui montre la complexité de l'analyse des résultats de pelage par une approche énergétique.

Dans le cas des élastomères, en introduisant la déformation vraie $\lambda = 1 + \epsilon$, l'équation (Eq I.10) devient :

$$G = \frac{P}{b} \times (\lambda - \cos \theta) - h \times W_\lambda - G_d - G_k \quad (\text{Eq I.11})$$

Où W_λ est l'énergie de déformation par unité de volume correspondant à une déformation λ du substrat pelé.

En pratique, dans le cas où le substrat pelé se déforme peu ($\lambda \rightarrow 1$), l'énergie de pelage est simplement calculée par l'équation (Eq I.12). G prend alors en compte toutes les énergies de dissipation et de déformation (souvent considérées négligeables).

$$G = \frac{P}{b} \times (1 - \cos \theta) \quad (\text{Eq I.12})$$

Pour les assemblages dont la déformation du substrat est non négligeable, la forme la plus simple de l'énergie de pelage est celle de l'équation (Eq I.13). Elle prend cependant en compte les énergies de dissipation même si elles peuvent être négligées.

$$G = \frac{P}{b} \times (\lambda - \cos \theta) - h \times W_\lambda \quad (\text{Eq I.13})$$

Contrairement à l'approche énergétique, l'approche en contraintes est plutôt locale et étudie une zone proche du point de décollement. Elle n'est pas pour autant plus simple

du fait de la distribution complexe des contraintes surtout en front de fissure et pour des matériaux aux grandes déformations. En effet, on assiste à un effet de compression à l'arrière du front de fissure comme le montre la Figure I.30. L'approche énergétique est alors la plus utilisée en pratique.

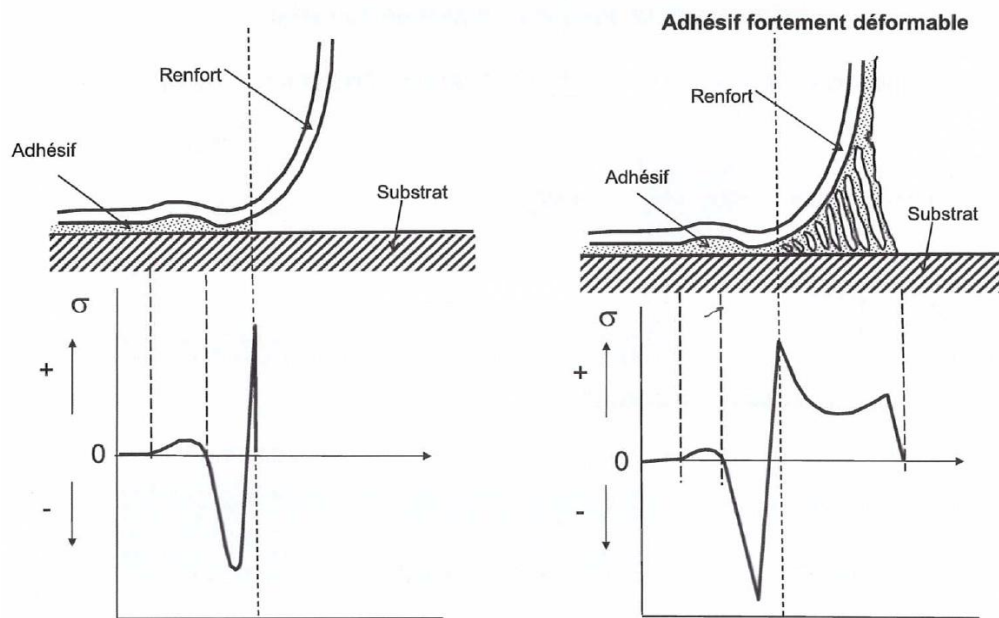


FIGURE I.30 – Distribution des contraintes en pelage le long du recouvrement [97]

Dans cette section, nous avons mis en évidence la complexité des phénomènes d'adhésion et présenté des essais de caractérisation des assemblages collés. Ces essais sont multiples et plus ou moins complexes à mettre en oeuvre. Aussi, l'interprétation des résultats peut s'avérer délicate dans certains cas. Cela tient du fait que la science du collage est une science jeune comparativement à celle d'autres matériaux et procédés (métaux et verres par exemple). Toutefois, malgré sa complexité et les nombreuses questions ouvertes qu'il soulève, le collage apparaît dans certaines applications industrielles comme la seule technique d'assemblage multimatériaux pertinente pour répondre à certaines problématiques. De ce fait, la question de leur durabilité dans les conditions normales de service se pose également. Dans la partie suivante, nous nous intéressons à la durabilité des assemblages collés métal/colle/élastomère en milieu marin.

2 Durabilité en milieu marin

La durabilité d'un assemblage se définit comme sa capacité à accomplir la fonction exigée ou attendue dans des conditions d'emploi et de maintenance données jusqu'à ce qu'un état limite soit atteint. Pour notre assemblage d'étude métal/colle néoprène/revêtement épais néoprène, les matériaux et les procédés ont été définis pour remplir deux fonctions principales :

- le revêtement doit avoir un rôle de barrière contre l'eau de mer afin de protéger le métal de la corrosion ;
- l'assemblage doit avoir une certaine tenue mécanique. La colle et les procédés de collage ont donc été choisis pour assurer une «bonne» adhésion entre le métal et le revêtement.

L'étude de la durabilité doit notamment s'assurer que ces fonctions sont maintenues en service à long terme.

Il existe deux approches quant à l'étude de la durabilité : une approche phénoménologique où l'on identifie les paramètres de process et de service qui pourraient limiter la durée de vie tout en essayant de caractériser et de comprendre le rôle de chaque paramètre et une approche prédictive où il s'agit d'évaluer la durée de vie [98].

Durant son service, le revêtement élastomère des assemblages métal/colle/élastomère étant en contact avec l'eau de mer, pourrait au cours du temps, subir une évolution de ses propriétés qui découle d'une évolution de sa microstructure, de sa formulation, du fait de son instabilité propre et/ou de l'interaction avec l'environnement. Le but de cette section est de présenter quelques généralités sur le comportement des élastomères et interfaces en milieu marin et les conséquences possibles sur la tenue générale de l'assemblage métal/colle/élastomère.

2.1 Les élastomères en milieu marin

Les colles et les élastomères sont avant tout des matériaux polymères. De manière générale, lorsqu'un polymère est en contact d'un solvant, il absorbe celui-ci. Ainsi, selon l'application, étudier la durabilité d'un élastomère en milieu humide nécessite de connaître la quantité d'eau absorbée, la cinétique de cette absorption et les conséquences sur les propriétés requises de l'élastomère. Cela passe par une compréhension des mécanismes de vieillissement impliqués.

2.1.1 Absorption d'eau dans les élastomères

En milieu humide, un élastomère absorbe de l'eau par la surface en contact avec l'eau. Cette eau va ensuite diffuser au cours du temps vers le coeur du matériau du fait d'un déséquilibre entre les potentiels chimiques jusqu'à un état d'équilibre qui se traduit par une uniformité de la concentration en eau dans tout le matériau. L'absorption et le transport d'eau dans un élastomère dépendent de facteurs externes comme la température et l'activité de l'eau (humidité relative) et peuvent être caractérisés par deux grandeurs : une première qui quantifie la diffusivité de l'eau c'est à dire sa cinétique par un coefficient de diffusion et une grandeur thermodynamique du transport global qui caractérise

l'équilibre appelée solubilité.

De manière générale, l'hydrophilie qui traduit la capacité d'absorption d'eau d'un polymère peut s'expliquer par deux approches complémentaires : une approche volumique (l'eau occupe les espaces libres entre les macromolécules, possible car les élastomères présentent une faible énergie de cohésion) et une approche chimique (formation de liaisons Hydrogène entre le polymère et le solvant) [99, 100, 101]. Ainsi, plus un polymère contient des groupements chimiques polaires capables d'établir des liaisons Hydrogène (liaisons H) avec l'eau, plus il absorbe de l'eau. Cela explique la faible absorption d'eau généralement observée chez les élastomères du fait de leur faible polarité (exemple du polyurethane avec 2% d'eau absorbée [23, 102, 103], du caoutchouc naturel avec 1% d'absorption d'eau [104, 105]).

Cependant, il existe des exemples dans la littérature où l'absorption d'eau dans les élastomères est assez conséquente même en absence de porosité. Stevenson a étudié un polychloroprène vulcanisé avec du soufre, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de zinc qui a absorbé 35% d'eau environ sans se stabiliser après 2 ans et demi d'immersion en eau de mer à 23 °C [93]. Hinkley trouve des résultats semblables pour un polychloroprène en milieu salin à 38 °C après 120 jours d'immersion [106]. Cette absorption d'eau anormale est souvent expliquée par la présence de mécanismes d'absorption d'eau autres que les liaisons H formées avec les sites polaires du polymère. Ces mécanismes ont tous en commun la formation de gouttelettes d'eau (clusters) lors du vieillissement. On peut citer deux origines possibles à la formation de clusters.

- Les molécules d'eau ont plus d'affinité avec elles-mêmes qu'avec les sites polaires du polymère. Dans ce cas, des réseaux ou des chaînes d'eau sont formés plutôt que des gouttelettes quasi-sphériques [107, 108, 109]. Ce phénomène est généralement observé pour de fortes activités de l'eau [110, 111] mais certains auteurs ont montré qu'il peut aussi être présent pour de faibles activités d'eau [112, 113]. Il peut aussi être observé dans des polymères de faible polarité ou en cours de vieillissement en présence de dégradations du polymère qui entraînent par exemple le lessivage des molécules polaires.
- La formation de gouttelettes d'eau par solubilisation de composés hydrophiles présents dans le polymère. Cela conduit à une absorption d'eau par fissuration osmotique.

La fissuration osmotique est due à la présence de composés hydrophiles dans la formulation de l'élastomère [101, 114, 115]. En effet, les molécules d'eau diffusent dans la partie amorphe de l'élastomère dans laquelle elles se dissolvent légèrement. Elles vont ensuite former autour des composés hydrophiles (charges, inclusions, agents de vulcanisation solubles, etc.) présents, une fine couche d'eau dans laquelle se dissout le composé. Cela donne naissance à un gradient de pression osmotique entre le liquide d'immersion de l'élastomère et la solution de composé dissous qui va accentuer la diffusion d'eau dans cette dernière. L'équilibre est atteint quand la différence entre la pression osmotique de la gouttelette d'eau π_i et la pression osmotique du liquide d'immersion π_0 est compensée par la contrainte exercée par l'élastomère sur la gouttelette d'eau contenant le soluté P (Figure I.31). On néglige les effets de l'énergie de surface compte tenue de la faible taille de la gouttelette d'eau. L'équilibre s'écrit :

$$P = \pi_i - \pi_0 \quad (\text{Eq I.14})$$

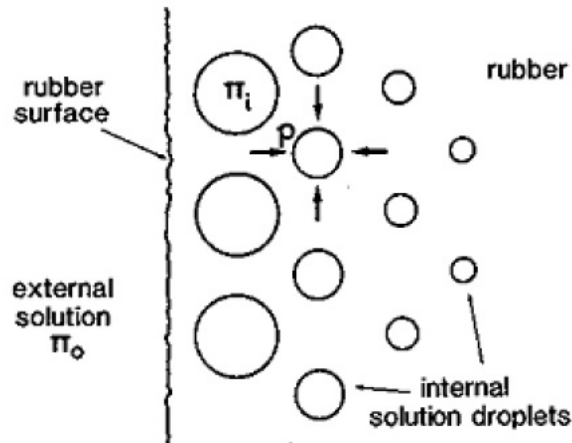


FIGURE I.31 – Absorption d’eau par osmose [114]

Une fois la gouttelette formée, sa pression interne entraînera une augmentation de son volume dès lors qu’elle atteint une valeur critique (analogie avec la propagation de fissure) et ce, jusqu’à l’état d’équilibre. Cette valeur critique dépend notamment des propriétés de l’élastomère (module de cisailent, l’allongement à l’échelle locale) [116]. Ainsi, puisque la taille des gouttelettes de solutés dissous augmente au cours du temps avant l’état d’équilibre avec la diffusion d’eau, les gouttelettes près de la surface de l’élastomère seront plus grosses et moins concentrées en soluté que celles du coeur. En supposant qu’on a donc un équilibre local entre ces gouttelettes et l’eau dissoute dans la phase amorphe de l’élastomère à leur voisinage, il existe alors un gradient de pression osmotique dans la phase amorphe de l’élastomère qui favorise aussi la diffusion de l’eau vers le coeur de l’élastomère.

En résumé, la diffusion et le transport d’eau dans les élastomères dépendent de la formulation de l’élastomère (présence et quantité de composés solubles, nature de la matrice), des propriétés mécaniques locales (module de cisaillement, allongement qui influent sur la diffusion par osmose), du milieu extérieur (température, activité de l’eau). Aussi, plusieurs mécanismes de diffusion peuvent avoir lieu en parallèle : diffusion dans le volume libre, formation de liaisons H entre l’eau et les sites polaires du polymère ou entre les molécules d’eau elles-mêmes, diffusion par fissuration osmotique après solubilisation de composés hydrophiles présents. La complexité des phénomènes ne facilite pas en outre, l’établissement des modèles cinétiques de diffusion. Toutefois, la quantité d’eau absorbée par les élastomères reste généralement faible du moment où ils sont bien formulés et ne contiennent pas de porosités. Dans tous les cas, l’absorption d’eau et les réactions physico-chimiques qui s’en suivent lors du vieillissement, ont des conséquences réversibles (vieillissement physique) ou irréversibles (vieillissement chimique) sur les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques du polymère.

2.1.2 Conséquences de l'absorption d'eau sur les élastomères

Conséquences physiques en milieu marin

La plastification

L'insertion des molécules d'eau dans le réseau des macromolécules plastifie le polymère ; ce qui détruit la cohésion mécanique jadis assurée par les liaisons secondaires et augmente la mobilité moléculaire (Figure I.32). La plastification est donc souvent évoquée pour expliquer la diminution de module et l'augmentation de l'allongement à la rupture observée en milieu humide de certains polymères [117, 118, 119, 120].

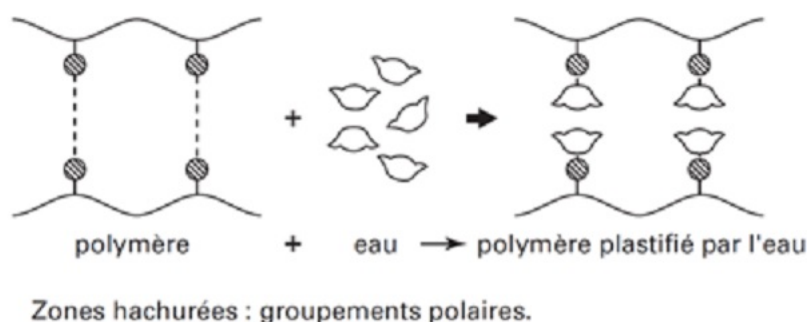


FIGURE I.32 – Effets de la plastification [117]

Une conséquence physico chimique courante de la plastification dans la littérature est la réduction de la température de transition vitreuse. Ce phénomène est largement observé chez les epoxy en milieu marin [23, 48]. Les effets mécaniques et physico-chimiques de la plastification sont peu visibles chez les élastomères compte tenu de leur grande mobilité et de la faible quantité d'eau généralement absorbée [105, 120].

Enfin, la plastification est réversible mais cette réversibilité peut être altérée par des phénomènes de rupture par gonflements différentiels, d'hydrolyse, de relaxation de contraintes résiduelles ou de réarrangements morphologiques.

Les gonflements

L'introduction des molécules d'eau dans le polymère fait augmenter son volume. En effet, en formant préférentiellement des liaisons H avec le polymère, l'eau favorise un gonflement par désenchevêtrement de chaînes macromoléculaires. Levêque [120] a relevé un gonflement en volume de 22% d'un polychloroprène immergé en eau de mer pendant 90 jours à 70 °C. Le gonflement dépend aussi de la formulation de l'élastomère. Wang [121] a étudié l'effet des charges sur le gonflement et les propriétés mécaniques d'un polychloroprène immergé à température ambiante en eau permutée jusqu'à saturation et a montré que plus il contient de silice dans sa formulation, moins il gonfle et moins ses propriétés mécaniques après gonflement sont altérées.

D'autre part, on peut assister à un gonflement différentiel induit par la présence d'un gradient d'absorption d'eau au sein du polymère. Cela conduit à des contraintes mécaniques pouvant être à l'origine de phénomènes d'endommagement ou de rupture.

Enfin, l'endommagement physique des polymères en milieu humide peut aussi se tra-

duire par une altération des propriétés diélectriques, des pertes d'adjuvants ou un endommagement par démixtion (expulsion des molécules d'eau induite par des chocs thermiques ou dégradation hydrolytique) souvent à l'origine de formations de cavités et de cloques. Les pertes d'adjuvants peuvent se traduire par une perte de masse en vieillissement. En général, ce sont les molécules de faible masse molaires qui sont extraites : agents d'additions de la formulation (plastifiants, anti-oxydants, etc.), produits de dégradations (groupements hydrolisables, produits d'oxydation, etc.). La perte des plastifiants chez les PVC (polychlorure de vinyle) par exemple altère les propriétés mécaniques en les faisant passer d'un état caoutchoutique souple et ductile à un état vitreux fragile et rigide [122]. Dans ces cas, les phénomènes physiques ont des conséquences irréversibles sur les propriétés en vieillissement.

Dégradations chimiques en milieu marin

Le vieillissement chimique fait référence aux phénomènes de dégradation des polymères ou inclusions conduisant à des dégradations irréversibles incluant une réaction chimique. Il peut s'agir de coupures de chaînes entraînant une diminution de la masse moléculaire, des réactions de réticulation impliquant les doubles liaisons ou les groupements réactifs libres, des réactions d'addition, de substitution, d'oxydation, d'hydrolyse, etc. [123]. Ces dégradations sont irréversibles et peuvent se superposer aux effets physiques de l'absorption d'eau.

L'hydrolyse

L'hydrolyse (Figure I.33) est activée thermiquement (apparition à long terme pour des températures moins élevées) et sa cinétique dépend du milieu réactionnel (catalysée par des agents chimiques). Elle est irréversible puisqu'elle entraîne une coupure de la chaîne macromoléculaire, donc une diminution de la masse moléculaire, et par conséquent du taux de réticulation. Cela explique son influence sur les propriétés mécaniques (réduction des propriétés ultimes) et la durée de vie. L'exemple le plus courant est l'hydrolyse des polyuréthanes esters qui génère des acides carboxyliques qui accélèrent les réactions d'hydrolyse.

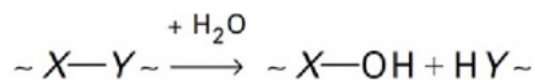


FIGURE I.33 – Mécanisme chimique de l'hydrolyse [123]

En réalité, peu d'élastomères usuels non chargés s'hydrolysent. Concernant le polychloroprène par exemple, on n'assiste pas à l'hydrolyse du motif monomère au cours du vieillissement en milieu marin mais on observe un changement des propriétés mécaniques (le produit déformation à la rupture \times module d'un essai de traction uniaxiale décroît) qui indique la présence de phénomènes de dégradation irréversibles (Figure I.34) [120].

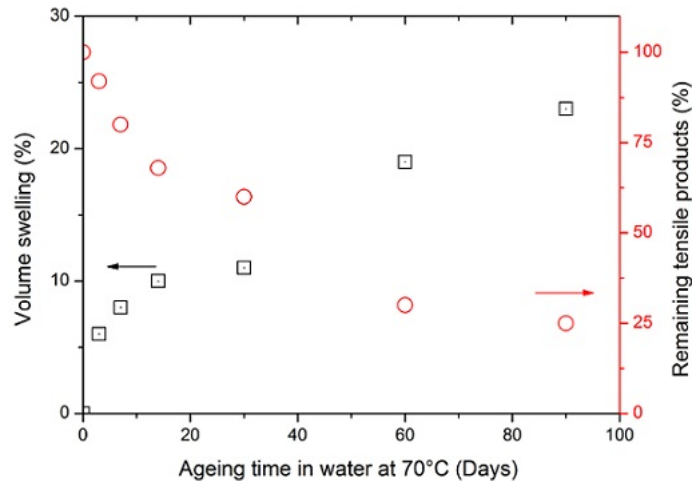


FIGURE I.34 – Evolution du produit déformation à la rupture et module et du gonflement d’un CR vieilli en eau à 70 °C [120]

On peut en revanche assister à l’hydrolyse de composés hydrophiles présents dans la formulation de l’élastomère qui conduit à des dégradations irréversibles des propriétés mécaniques. Le Gac et Le Saux ont montré que les charges de silice présentes dans la formulation de certains polychloroprènes s’hydrolysent en milieu marin aussi bien en vieillissement naturel qu’ en vieillissement accéléré [124, 125]. Une augmentation du module d’Young, une diminution de la contrainte à la rupture et une diminution de la déformation à la rupture (Figure I.35) ont été observées. Les variations sont d’autant plus notables que les conditions de vieillissement sont sévères (hautes températures, temps d’immersion élevés).

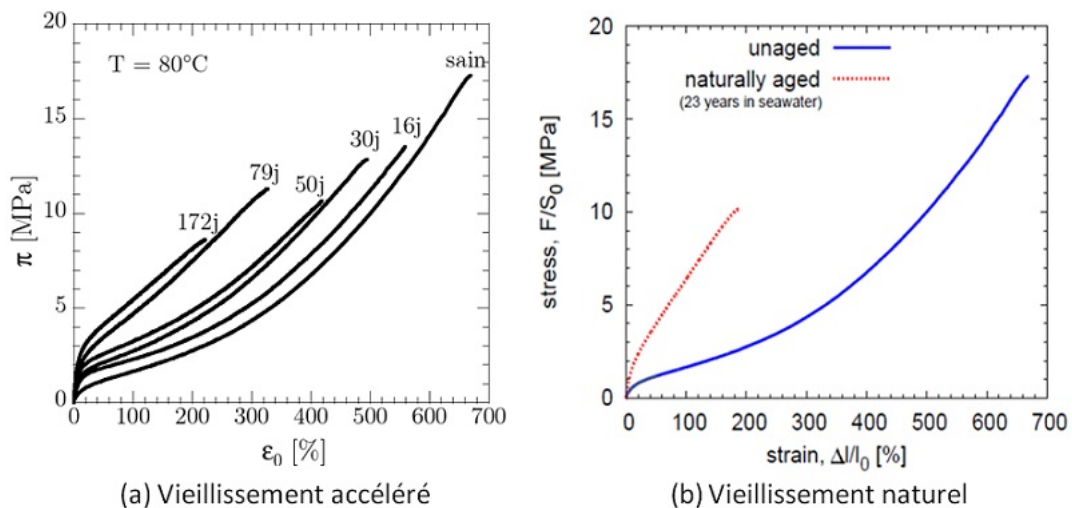


FIGURE I.35 – Influence du vieillissement marin sur les propriétés mécaniques du polychloroprène [124, 125]

Ils ont expliqué l’augmentation de la raideur par de possibles phénomènes de post-réticulation qui seraient favorisés par l’hydrolyse de la silice (SiO_2) en silanol ($SiOH$) [124]. Cependant, même s’il a été montré une forte corrélation entre la présence et la quantité de silanol et les changements des propriétés mécaniques, le lien entre la réticulation et la présence de silanol n’est pas évident. Certains auteurs [126] évoquent plutôt

une interaction entre l'atome de chlore du CR et l'hydrogène du silanol (Figure I.36) mais à cela pourraient s'ajouter l'effet de la bonne répartition des charges ou la condensation du silanol pour expliquer l'augmentation du module.

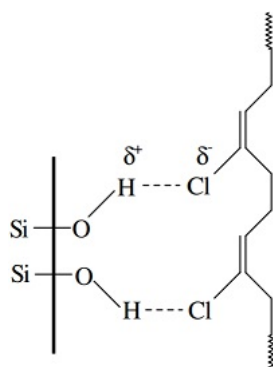


FIGURE I.36 – Liaison entre SiOH et Cl du Néoprène [126]

Aussi, à l'opposé de Le Gac et al., certains auteurs ont plutôt assisté à une diminution de la raideur des polychloroprènes chargés avec la silice en milieu marin [121]. Le rôle de la silice dans les mécanismes de vieillissement des polychloroprènes en milieu marin n'est donc pas clairement établi dans la littérature. Mais toujours est il que la présence de silanol pourrait modifier les cinétiques et mécanismes de diffusion ; le silanol étant plus hydrophile que la silice. Le silanol peut donc être choisi comme un indicateur pertinent de la dégradation en milieu marin des polychloroprènes chargés à la silice.

D'autres composés peuvent aussi être hydrolysés en milieu marin. Il s'agit des esters présents dans certains plastifiants, des anti-oxydants tels que les phosphites organiques, etc. [122].

L'oxydation

L'oxydation est une dégradation chimique de l'élastomère ayant lieu en présence d'oxygène selon une réaction radicalaire en chaîne en 3 étapes. La première est l'étape d'initiation ou d'amorçage qui crée les premiers radicaux. Ceux ci vont ensuite réagir avec les sites favorables du polymère pour créer d'autres radicaux : c'est la propagation. La réaction se termine quand des radicaux se recombinent pour former des produits finaux inactifs. L'oxydation est une réaction thermiquement activée. Les mouvements de coupure et de recombinaisons des chaînes se traduisent par un changement de la masse moléculaire de l'élastomère, la création de nouveaux produits dits produits d'oxydation avec des conséquences sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques de l'élastomère [127, 128, 129, 130, 131].

L'oxydation dépend de la concentration d'oxygène au sein de l'élastomère et dans son environnement de service. Dans l'eau de mer, les réactions d'oxydation sont donc possibles même si la quantité d'oxygène dissous est faible. Mott et al. ont observé l'oxydation d'un caoutchouc naturel vieilli de manière accélérée en eau de mer [132] mais Stevenson n'observe pas de produits d'oxydation pour un caoutchouc naturel vieilli naturellement en eau de mer après 42 ans d'immersion [104] ; ce qui suppose une influence des conditions de vieillissement et/ou de la formulation. Le Gac et al. montrent l'oxydation sur une surface externe de 200µm pour un polychloroprène vieilli naturellement en eau de mer pendant 23 ans [124]. Il a aussi été montré que la présence de la double liaison, favorable

aux réactions radicalaires, joue un rôle important dans les mécanismes d'oxydation du polychloroprène [127].

Il peut exister un couplage entre la diffusion de l'eau et l'oxydation du matériau. En effet, l'absorption d'eau peut entraîner le lessivage ou l'hydrolyse d'antioxydants et favoriser l'oxydation en milieu marin. Aussi, les produits d'oxydation formés lors de l'oxydation (carboxyles, esters, hydroxyles, etc.) présentent souvent des groupements polaires qui peuvent augmenter l'hydrophilie de l'élastomère et par conséquent les quantités et cinétiques d'absorption d'eau.

Nous avons présenté les mécanismes d'absorption d'eau ainsi que leurs conséquences réversibles et irréversibles sur la tenue des élastomères en milieu marin. Nous présentons dans la partie suivante les modèles cinétiques présents dans la littérature pour rendre compte des mécanismes d'absorption d'eau.

2.1.3 Cinétiques d'absorption d'eau

Il existe plusieurs modèles pour décrire les cinétiques de diffusion dans les élastomères. Le plus simple et le plus utilisé est le modèle de Fick.

Modèle fickien

La loi de Fick suppose une pénétration libre de l'espèce diffusante sans interaction particulière avec le polymère. Les molécules d'eau se déplacent de manière aléatoire en occupant le volume libre entre les macromolécules du polymère. Lorsque le matériau est isotrope, le gradient de concentration de l'espèce diffusante est proportionnel au flux induit selon l'équation :

$$\mathcal{J} = -D \times \vec{grad}(C) \quad (\text{Eq I.15})$$

Où \mathcal{J} est le flux diffusif, C le gradient de concentration de l'espèce diffusante et D le coefficient de diffusion. C'est la première loi de Fick.

La deuxième loi de Fick traduit la conservation de la matière :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(\mathcal{J}) \quad (\text{Eq I.16})$$

Dans le cas de diffusion unidirectionnelle au cours du temps, ces deux lois deviennent avec les mêmes notations :

$$J = -D \times \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{Eq I.17})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq I.18})$$

Avec x la direction de diffusion.

Pour une plaque de longueur et de largeur infinies et d'épaisseur h exposée aux mêmes concentrations d'espèces diffusantes des deux côtés, la solution de la loi de diffusion donnée par Crank [133] pour un coefficient de diffusion constant est :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times \exp\left(\frac{-D \times (2n+1)^2 \times \pi^2 \times t}{h^2}\right) \quad (\text{Eq I.19})$$

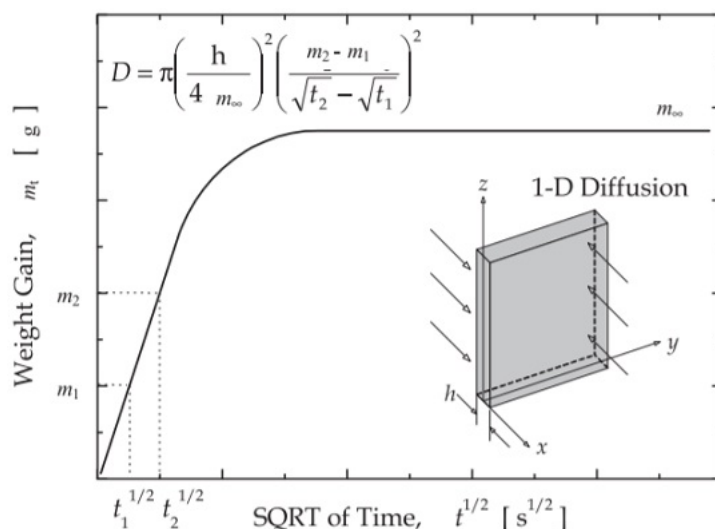


FIGURE I.37 – Courbe théorique d'absorption d'eau selon le modèle de Fick [134]

m_t représente la masse de l'échantillon après un instant t d'exposition et m_∞ la masse à saturation.

Pour une plaque mince, l'équation (Eq I.19) devient aux temps courts :

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)^2 = D \times \frac{16}{\pi} \times \frac{t}{h^2} \quad (\text{Eq I.20})$$

$$\text{Avec } M_t = \left(\frac{m_t - m_0}{m_0}\right) \text{ et } M_\infty = \left(\frac{m_\infty - m_0}{m_0}\right) \quad (\text{Eq I.21})$$

La prise en eau est linéaire en fonction de la racine carrée du temps avant d'atteindre le palier de saturation. Cette équation permet d'accéder au coefficient de diffusion expérimentalement. Ainsi connaissant la pente P de la partie linéaire de la courbe $m_t = f(\sqrt{t}/h)$ (Figure I.37), nous accédons au coefficient de diffusion :

$$D = (P^2 \times \pi)/(16 \times m_\infty^2) \quad (\text{Eq I.22})$$

Pour une température donnée, la cinétique de diffusion fickienne est indépendante de l'épaisseur. Elle dépend uniquement du coefficient de diffusion et de la valeur de la prise en eau à saturation. Puisque cette dernière est plutôt faible pour les élastomères, on suppose que l'eau ne modifie pas ou du moins très peu les propriétés relatives à la mobilité des macromolécules et leur volume libre, ce qui favoriserait une cinétique fickienne dans les élastomères [101, 102].

Cas des cinétiques non fickiennes

Il existe des cas où l'absorption d'eau dans le polymère ne suit pas une cinétique fickienne. Certains modèles plus ou moins complexes existent alors dans la littérature pour palier les insuffisances du modèle de Fick : absence de stabilisation aux temps longs, coefficient de diffusion D qui dépend de la concentration ou du temps, cas d'une température de transition vitreuse qui varie, etc. [135, 136, 137].

Modèle de Langmuir

Le modèle non fickien le plus connu est le modèle de Langmuir. Ce modèle suppose deux stades d'eau absorbée : un stade où les molécules d'eau sont liées et ne diffusent pas dans le polymère et un stade où elles diffusent librement [133]. On considère donc un système de n molécules d'eau libres dont γn sont piégées à un instant t et N molécules d'eau piégées dont βN sont libres à l'instant t . Les équations de Fick combinées à un bilan des molécules donnent :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \quad (\text{Eq I.23})$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \quad (\text{Eq I.24})$$

A l'équilibre, le nombre d'espèces piégées parmi les espèces libres est égal au nombre d'espèces libres parmi celles piégées ($\gamma n = \beta N$). L'équation de Fick devient avec cela :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi_{3/2}} \times \frac{\beta}{\beta + \gamma} \times \sqrt{kt} \text{ pour } kt \leq (0.7)^{0.5} \quad (\text{Eq I.25})$$

$$M_t = M_\infty \times \left(1 - \frac{\gamma}{\beta + \gamma} \times \exp -\beta t\right) \text{ pour } 1 \leq kt \quad (\text{Eq I.26})$$

Avec $k = \frac{\pi^2 D}{L^2}$ où L est la demi-longueur de la plaque.

La loi de Langmuir suppose cependant une dépendance avec l'épaisseur contrairement à la loi de Fick pour une représentation de la prise en eau par rapport à \sqrt{t}/e , e étant l'épaisseur (Figure I.38).

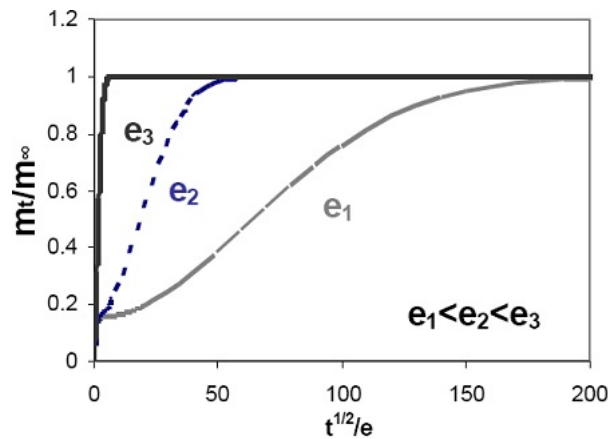


FIGURE I.38 – Influence de l'épaisseur dans le modèle de Langmuir [48]

Modèles d'agrégats ou clusters

La formation des agrégats d'eau ou clusters traduit une concentration en eau dans le polymère plus élevée que le seuil de solubilité. Cet excès d'eau est donné par la fonction de Zimm-Lundberg [138]. Elle découle de l'analyse des fonctions de distribution des paires moléculaires ; le but étant de prédire à partir de leurs isothermes, la tendance des solutions binaires à donner des agrégats. La fonction de Zimm-Lundberg f_{ZL} s'écrit :

$$f_{ZL} = -1 - (1 - v) \times \left(\frac{\partial(a/v)}{\partial a} \right) \quad (\text{Eq I.27})$$

Avec v la fraction volumique des espèces absorbées et a leur activité. Toute valeur de $f_{ZL} > -1$ implique la formation de clusters de taille moyenne l donnée par $l = v f_{ZL} + 1$.

Deux approches sont généralement utilisées pour rendre compte de l'aspect cinétique de l'absorption d'eau avec formation de clusters. La première s'appuie sur les interactions eau-eau dans le polymère. Elle part du principe que la formation de clusters est une polymérisation des monomères d'eau au travers des liaisons hydrogènes (4 liaisons possibles pour chaque molécule d'eau libre). Des modèles cinétiques proposent des formules analytiques plus ou moins complexes. L'un d'entre eux est élaboré par Barrie et Platt en 1963 [139]. Il suppose que les liaisons H se forment de manière aléatoire et le point de gel correspond à la saturation. La fraction massique des composés du polymère ayant n molécules d'eau est alors donnée par :

$$w_n = \frac{f \cdot q^{(n-1)} \times (1 - q)^{(fn-2n+2)} \times (fn - n)!}{(n - 1)! \times (fn - 2n + 2)!} \quad (\text{Eq I.28})$$

$f = 4$ correspond au nombre de liaisons que peuvent former les molécules d'eau, et q la fraction des liaisons H effectivement formées. La saturation correspond à $q_c = 1/(f - 1)$. En supposant qu'il n'y a aucune interférence entre le flux de diffusion de chaque espèce, le coefficient de diffusion s'écrit :

$$D = \sum_1^n D_n \times \frac{dC_n}{dC} \quad (\text{Eq I.29})$$

Avec C la concentration totale de l'eau dans le polymère, C_n la concentration des monomères, dimères,.. n-mères d'eau et D_n leurs coefficients de diffusion. Ces derniers peuvent être estimés à partir des résultats expérimentaux. C_n peut être calculée avec la théorie de la polymérisation :

$$C_n = \frac{3n!}{(n - 1)!(2n + 2)!} \times \frac{(2C + K - k)^{n-1} \cdot (k - K)^{2n+2}}{2^{3n-1} \cdot C^{3n}} \quad (\text{Eq I.30})$$

Avec $k = (K^2 + 4KC)^{1/2}$. K est égal à $C(1 - q)^2/q$ et traduit la rupture d'une liaison H.

Le Gac et al. proposent un modèle simplifié à partir de la théorie de Flory sur la formation de réseaux [99] et des constantes de réaction de l'eau non liée sur un site polaire de polymère. Ce modèle donne accès à l'activité de l'eau critique à partir de laquelle les clusters se forment [110].

La deuxième approche s'applique en présence de solutés ou impuretés du polymère qui peuvent être dissous dans l'eau. Elle part de l'équilibre de l'équation (Eq I.14) entre la pression osmotique du soluté dissous, la pression du liquide d'immersion environnant et la pression exercée par l'élastomère sur le cluster (Figure I.31). Sous l'hypothèse de l'élasticité, la pression P que doit exercer un élastomère de module de cisaillement G pour élargir une cavité sphérique d'un rayon initial r_0 à r est donnée par :

$$P = \frac{G}{2} \times \left(5 - \frac{4}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^4} \right) \quad (\text{Eq I.31})$$

Avec $\lambda = r/r_0$. Cette relation n'est valable que pour une cavité présente dans un bloc infini d'élastomère et en pratique pour une fraction volumique maximale de 1% de l'inclusion. En exprimant les différentes pressions en fonction des paramètres caractéristiques du soluté et du solvant, il est possible de déduire sous certaines conditions de l'équation (Eq I.31) les concentrations à l'équilibre et des coefficients de diffusion apparents. Ainsi, pour Fedors [114], pour une solution de cluster en équilibre avec un solvant pur, la fraction volumique ϕ_2 du soluté (considéré totalement miscible) dans la cavité est la solution de cette équation :

$$\frac{nRT\Phi}{\nu_2 G} = \frac{1}{2} \times \left(5 - 4\phi_2^{1/3} - \phi_2^{4/3} \right) \times \left(\frac{1 - \phi_2}{\phi_2} \right); \quad \phi_2 \leq S_2^* \quad (\text{Eq I.32})$$

Avec n le nombre de moles de particules dans une solution d'une mole de soluté ($n=1$ pour un soluté non dissous); Φ est un coefficient osmotique qui représente un terme de correction dans le cas non idéal ($\Phi = 1$ pour une solution infiniment diluée); ν_2 est le volume molaire du soluté; S_2^* est la fraction volumique du soluté dans une solution saturée, G le module de cisaillement de l'élastomère, R la constante des gaz parfaits et T la température.

On en déduit la masse d'eau dans le cluster à l'équilibre w_1 :

$$w_1 = \rho_1 \frac{w_2}{\rho_2} \times \left(\frac{1}{\phi_2} - 1 \right) \quad \text{pour} \quad \phi_2 \leq S_2^* \quad \text{et} \quad w_1 = \rho_1 \frac{w_2 n R T \Phi}{2 M_2 G} \quad \text{pour} \quad \phi_2 \leq S_2^* < 0.1 \quad (\text{Eq I.33})$$

Avec w_2 la masse du soluté dans le cluster à l'équilibre, ρ_1 et ρ_2 respectivement les densités de l'eau et du soluté, et M_2 la masse moléculaire du soluté.

Cette équation permet d'accéder à la concentration en eau dans l'élastomère à l'équilibre lors d'un processus osmotique. Thomas et Muniandy [101] vont plus loin et définissent avec la même approche, un coefficient de diffusion apparent tel que le flux dans un processus osmotique suive la première loi de Fick. La forme la plus simple de ce coefficient de diffusion apparent D_a est :

$$D_a = \frac{cK_1}{s_0} \times \left(\frac{1}{\lambda^4} + \frac{1}{\lambda^7} \right) \quad (\text{Eq I.34})$$

Avec $K_1 = 2D_T G s_0 V \rho_2 / (3\rho_1 R T c_2)$. ρ_1 , ρ_2 , G , R , T et λ ont la même définition que précédemment. c représente la quantité d'eau réellement dissoute dans l'élastomère à la saturation, c_2 la concentration du soluté dans l'élastomère, V le volume molaire de l'eau,

s_0 la masse de l'eau par unité de volume qu'absorberait l'élastomère pur (sans soluté ou impureté soluble) en immersion dans l'eau pure et D_T un coefficient de diffusion thermodynamique qui peut être assimilé au coefficient de diffusion dans l'élastomère pur.

Ces équations bien que complexes ne sont applicables qu'à des cas de figure simples où les caractéristiques des solutés et impuretés sont connues et peuvent être suivies en vieillissement. Elles sont donc difficilement applicables à des élastomères de formulation industrielle. Elles supposent aussi l'équilibre entre les clusters et l'eau environnant.

Il existe pourtant des cas où l'équilibre n'est jamais atteint. L'évolution des clusters est plutôt assimilable à une propagation de fissures dans l'élastomère qui peut conduire à la ruine totale du matériau. C'est ce qu'a observé Le Gac [127] pour un polychloroprène vieilli pendant 6 mois à 80 °C (Figure I.39).



FIGURE I.39 – Fissuration d'un polychloroprène vieilli en eau de mer [127]

Dans ces cas où l'équilibre n'est jamais atteint, les cinétiques sont traduites par des relations empiriques. Ces dernières s'écrivent généralement sous la forme $x = kt^n$ comme suggéré par Boggs et Blake en 1926 [140] où x représente l'absorption en eau et t le temps. Cette relation vient du constat que la forme logarithmique des absorptions d'eau est généralement quasi-linéaire par rapport au temps. Il est cependant difficile d'attribuer une quelconque explication physique aux constantes obtenues.

Les modèles cinétiques évoqués dans cette partie confirment la complexité des mécanismes d'absorption d'eau dans les polymères. De plus, l'absorption d'eau peut s'accompagner d'autres mécanismes physiques et/ou chimiques qui influencent la tenue des polymères en milieu marin à l'instar des pertes d'additifs. Nous montrons dans la partie suivante certains modèles qui traduisent les cinétiques de perte d'additifs présents dans le polymère au cours du vieillissement.

2.1.4 Cinétiques de perte d'additifs

En milieu marin, d'autres mécanismes peuvent se dérouler en parallèle de l'absorption d'eau avec des conséquences sur les propriétés finales du matériau. Il convient donc de connaître les cinétiques de ces réactions. La perte physique des additifs (plastifiants, pigments, anti-oxydants, etc.) en fait partie. Elle peut se décomposer en deux mécanismes élémentaires ayant lieu simultanément : la diffusion des additifs du cœur du polymère

vers l'interface polymère/environnement ainsi que sa traversée [141]. L'étape la plus lente contrôle la cinétique globale de la perte.

Diffusion des additifs

Tout comme pour la diffusion de l'eau, la diffusion des additifs trouve son origine dans l'existence d'un gradient de concentration. Le transport de l'adjuvant se fait des zones de plus fortes concentrations aux zones de plus faibles concentrations et tend à homogénéiser sa concentration dans le polymère. Pour un matériau non poreux, il se fait entre les chaînes macromoléculaires dont la mobilité favorise la création de volumes libres accessibles à l'additif. Les facteurs favorisant cette mobilité et celle des additifs favorisent donc la diffusion des additifs (température, matériau caoutchoutique, additifs de faibles tailles, de faibles masses molaires et moins encombrés, etc.). La cinétique la plus simple quand la perte des additifs est contrôlée par la diffusion est celle d'une diffusion fickienne. L'équation et les profils de concentration de l'additif sont analogues à celles de l'eau :

$$\frac{d[A]}{dt} = D \cdot \frac{d^2[A]}{dx^2} \quad (\text{Eq I.35})$$

$[A]$ est la concentration en additif, D le coefficient de diffusion et x la profondeur dans l'épaisseur. Cette cinétique est souvent appliquée dans le cas de la diffusion de molécules de petite taille c'est-à-dire de longueur L inférieure à une longueur h caractéristique de l'élastomère [142, 143]. h est la distance moyenne entre deux points fixes liés aux enchevêtrements dans le polymère. Dans le cas des molécules de grande taille ($L > h$), la diffusion des additifs est décrite par le modèle de reptation proposé par Klein qui tient compte de la déformation de l'espèce diffusante [144, 145, 146].

Traversée de l'interface

La Figure I.40 présente les différentes sortes de perte d'additifs possibles.

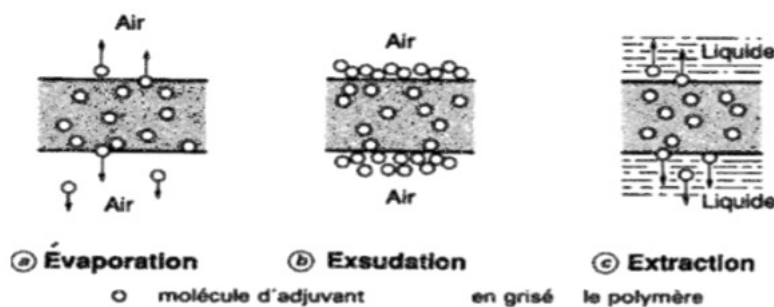


FIGURE I.40 – Différents types de migration d'adjuvants [147]

L'évaporation et l'exsudation se font quand le polymère est en contact avec l'air et que les additifs sont volatiles. On parlera d'évaporation quand la concentration de l'additif est inférieure à celle du seuil de solubilité. Dans ce cas les cinétiques dépendent de la pression de vapeur saturante à l'interface. A contrario, on parlera d'exsudation quand la concentration de l'additif est supérieure au seuil de solubilité. On observe alors une démixion du mélange polymère-additif. L'origine peut venir de la formulation initiale (additif en excès) ou de facteurs extérieurs (chocs thermiques, application d'une contrainte, etc.).

L'extraction ou lessivage a lieu quand la concentration est inférieure au seuil de solubilité et que le polymère est en contact avec un liquide. L'extraction se fait selon deux cas.

- Le polymère est très peu polaire. Dans ce cas, la vitesse d'extraction est contrôlée par la capacité du solvant à dissoudre l'additif. La perte d'additif dans le liquide est donc déterminée par sa vitesse de diffusion dans le liquide.
- Le polymère est hydrophile. Le liquide plastifie le polymère et accélère alors la diffusion de l'additif.

L'extraction d'un additif dépend donc de sa polarité, de sa solubilité dans le liquide, dans le polymère et de l'affinité entre le polymère et le liquide.

Dans tous les cas, quand la perte est contrôlée par la traversée de l'interface, il n'existe pas de profil de concentration de l'adjuvant car la diffusion est assez rapide pour homogénéiser à tout instant la répartition. Dans ce cas, l'équation la plus simple est celle de Calvert et Billingham [148] qui s'écrit :

$$\frac{d[A]}{dt} = -\beta \cdot [A] \quad (\text{Eq I.36})$$

[A] est la concentration en additif, β le coefficient d'évaporation ou de traversée de l'interface.

La Figure I.41 résume les profils et cinétiques quand la perte d'additif est dirigée par la diffusion ou la traversée de l'interface.

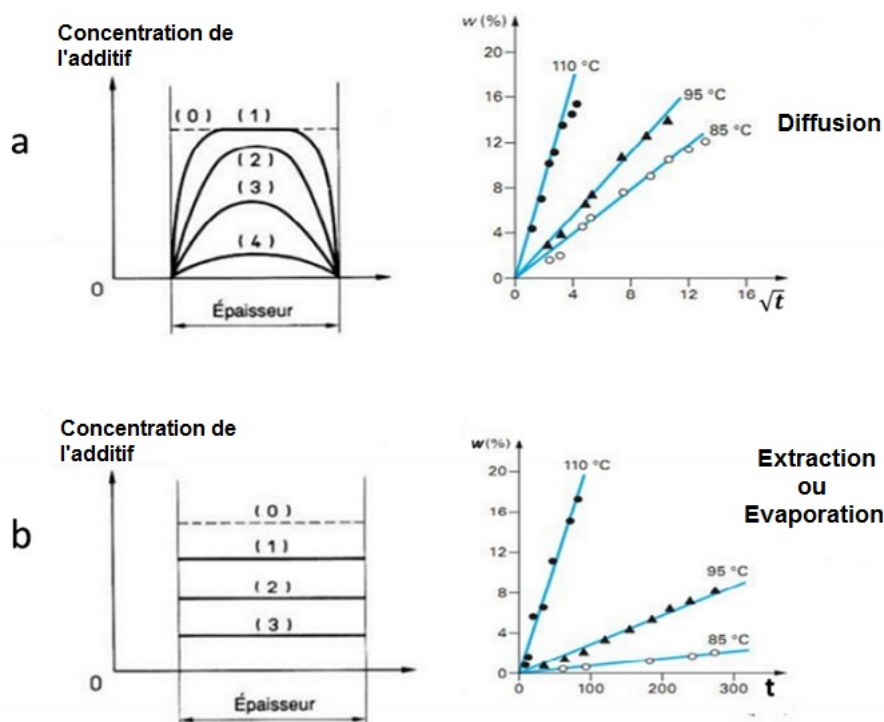


FIGURE I.41 – Profils et cinétiques de perte d'additif : (a) Diffusion limitante, (b) Evaporation ou Extraction limitante [122]

Aussi, la température et l'épaisseur de l'échantillon sont des paramètres qui jouent un rôle majeur dans la cinétique de perte physique. Quand aucun des deux processus ne

contrôle la diffusion globale, la cinétique de perte physique et les profils sont obtenus par la résolution de cette équation [149] :

$$\left[\frac{d[A]}{dt}\right]_{\forall x} = D \cdot \left[\frac{d^2[A]}{dx^2}\right]_{\forall x} - \beta \cdot [A]_{x=0} \quad (\text{Eq I.37})$$

Dans la réalité, des réactions chimiques peuvent avoir lieu en parallèle. Le couplage entre les phénomènes physiques et chimiques se fait en introduisant dans les équations les constantes de réactions chimiques impliquées. Ainsi, les équations (Eq I.35) et (Eq I.36) deviennent respectivement [150] :

$$\frac{d[A]}{dt} = D \cdot \frac{d^2[A]}{dx^2} - r[A] \quad (\text{Eq I.38})$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\beta \cdot [A] - r[A] \quad (\text{Eq I.39})$$

Où r représente la vitesse de consommation de l'additif dans les réactions chimiques.

En résumé, nous avons évoqué dans cette partie les mécanismes d'absorption d'eau dans les élastomères en milieu marin. Il a été montré que ces mécanismes sont complexes et dépendent de la formulation des matériaux. Aussi, les conséquences de la présence de l'eau sur les propriétés de l'élastomère peuvent être multiples. Certaines sont réversibles et d'autres irréversibles. De plus, il existe des modèles cinétiques plus ou moins complexes qui traduisent l'absorption d'eau dans les polymères. Ces modèles dépendent des mécanismes d'absorption et de la formulation des matériaux. Ils peuvent ainsi être difficilement applicable au vieillissement en milieu marin d'élastomères industriels totalement formulés. Enfin, dans certains cas, il convient de coupler à ces cinétiques d'absorption d'eau, des cinétiques de mécanismes physiques et/ou chimiques qui ont lieu au sein du polymère en vieillissement. Il existe des pistes possibles de modélisation de ces couplages mais elles nécessitent également de bien connaître les formulations des matériaux et les réactions impliquées.

Toute cette complexité justifie donc la nécessité d'étudier le comportement du revêtement polychloroprène et de la colle néoprène industriels seuls en milieu marin avant de passer à l'étude du vieillissement de l'assemblage total. Par ailleurs, cette dernière passe par une compréhension de l'effet de l'eau sur les différentes interfaces présentes en milieu marin. C'est ce que nous présentons dans la partie suivante.

2.2 Les assemblages collés en milieu marin

Selon Cognard [35], la présence de l'eau ou plus généralement des solvants diminue l'énergie d'adhésion des joints collés (ou cause des délaminations interfaciales à plus long terme) mais leur action ne saurait être expliquée par les seules variations des propriétés que subit l'adhésif en leur présence [98]. Aussi les substrats, s'ils sont des polymères, absorbent et se dégradent comme expliqué auparavant et s'ils sont en métal, leurs surfaces peuvent être le siège des réactions de dégradations chimiques comme c'est le cas de la corrosion pour les substrats en acier en milieu marin. Dans tous les cas, tout comme pour la caractérisation mécanique, l'étude des mécanismes de dégradation en milieu marin des éléments d'un assemblage pris séparément ne saurait expliquer la dégradation de

l'assemblage collé. En effet, la présence des interphases et des interfaces qui ont des propriétés physico-chimiques différentes des substrats (même si elles s'y rapprochent) rend la cinétique complexe en modifiant les mécanismes de diffusion et donc de dégradation.

Cette complexité justifie aussi le fait qu'il existe très peu de littérature sur la durabilité d'assemblages collés en milieu marin. Et les résultats des travaux réalisés sont difficilement transposables à d'autres assemblages puisque la nature des interphases et des interfaces dépend principalement des substrats, des traitements de surface, des adhésifs, des moyens de collage, des cycles de cuisson, etc.

Pour les assemblages métal/colle/élastomère, il existe deux interfaces de natures différentes : l'interface métal/polymère (qui peut être modifiée par les traitements de surface) et l'interface polymère/polymère. Il convient alors d'étudier leurs mécanismes de dégradation séparément.

2.2.1 L'interface Polymère/Métal

Mécanismes de perte d'adhésion à l'interface métallique

La durabilité d'une interface polymère/métal en milieu humide est souvent associée à la présence d'eau au niveau de celle-ci [151, 152]. Plusieurs théories existent pour expliquer l'évolution d'une interface métal/polymère en milieu humide.

La première évoquée par Kinloch [49] explique la dégradation interfaciale au cours du vieillissement par la modification du travail d'adhésion en présence de l'eau. Cette théorie part d'une approche thermodynamique où l'adhésion s'effectue principalement au travers des liaisons physiques à l'interface. Il existerait donc à cet endroit un certain taux d'eau critique qui ferait passer le travail d'adhésion (positif dans un état stable) à une valeur négative qui traduit un état instable. Cette instabilité crée une force qui permet à l'eau de se déplacer en provoquant la rupture des liaisons secondaires liant le substrat à l'adhésif.

Plusieurs études ont en effet relié l'existence d'une valeur critique en eau dans le joint collé à une dégradation de l'interface [153, 154]. Popineau par exemple observe une évolution des faciès de rupture dans les assemblages aluminium/epoxy passant d'un faciès cohésif (état initial) à un faciès mixte correspondant à une concentration de 1,1% en eau dans la colle. Ce taux critique d'absorption d'eau relevé par Brewis est de 1.45% d'eau dans la colle pour des assemblages aluminium/epoxy. Cependant, l'existence d'un taux critique n'est pas systématique. Adams par exemple n'observe pas de taux critique d'eau dans le joint collé qui expliquerait la réduction progressive dans le temps de la contrainte en cisaillement d'assemblages simple recouvrement métal/époxy en milieu humide [155, 156] et montre ainsi la limite de cette théorie.

De plus, plusieurs études suggèrent que la dégradation de l'interface polymère/métal est plus rapide qu'au sein de l'adhésif massique [153, 154, 157, 158, 159].

Pour l'expliquer, Zanni-Deffarges [160] suppose l'existence d'un phénomène de diffusion capillaire qui s'ajoute à la diffusion particulière dans l'interphase ou au voisinage de l'interface. Cela déplace l'équilibre du point triple à l'interface métal/polymère mouillé/polymère sec et se traduit par un front de pénétration de l'eau analogue à une goutte qui s'étale sur une surface rigide. Cette présence d'eau à l'interface augmenterait

ensuite la diffusion de l'eau dans l'interphase et par conséquent la dégradation du joint collé. Cette théorie de la diffusion capillaire, très tentante puisqu'elle est souvent évoquée pour expliquer les décohésions fibre/matrice lors des vieillissements des composites, n'a cependant pas été formellement quantifiée dans le cas des assemblages métal/polymère.

Cognard quant à lui suggère que la dégradation interfaciale est liée à une diffusion et un transport d'eau selon un processus osmotique au voisinage de l'interface et dans l'interphase [35]. L'eau diffuse dans l'adhésif en se liant aux sites polaires. Elle se condense ensuite dans les porosités présentes dans l'interphase du moment où la pression partielle présente est inférieure à la pression de vapeur saturée. On note également des phénomènes de cavitation aux interfaces car l'eau se condense dans les vides présents (du fait des irrégularités des états de surface) du moment où la pression interne de l'adhésif atteint la pression critique ($P_c = 5E/6$, E étant le module pour les adhésifs en élastomères [161]). S'il existe des composés solubles à l'interface (impuretés, sels, etc.), ils sont dissous par l'eau et l'on assiste à un gradient de pression osmotique à l'origine de la formation de clusters ou cloques. Tout comme pour la diffusion osmotique dans les polymères, la taille des cloques évolue tant que l'équilibre n'est pas atteint. Les cloques peuvent se rejoindre ensuite pour entraîner une délamination irréversible de l'interface (Figure I.42).

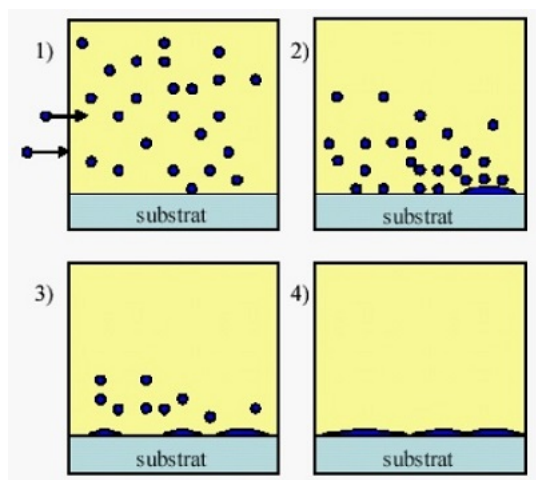


FIGURE I.42 – Dégradation osmotique du joint collé : Formation d'une cloque (1) Diffusion d'eau dans le polymère, (2) Condensation dans l'interphase et aux interfaces, (3) Formation des cloques, (4) Délamination quand les cloques se rejoignent [35]

La Figure I.43 proposée par Bruneaux [61] résume les mécanismes d'absorption de l'eau dans le joint de colle notamment à l'interface métal/polymère en se basant sur les différentes théories : diffusion particulière dans la colle à laquelle s'ajoutent la diffusion capillaire et osmotique à l'interface ainsi que dans l'interphase.

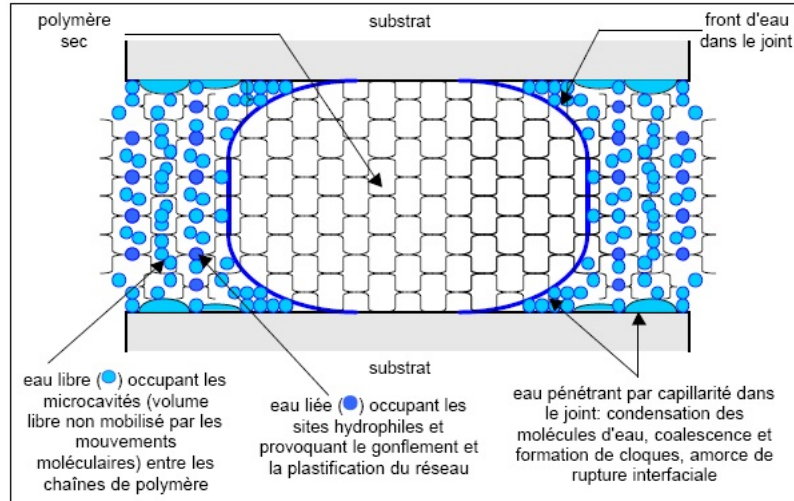


FIGURE I.43 – Absorption et transport de l’eau dans un assemblage métal/poymère [61]

Les assemblages métal/élastomère sont relativement stables en milieu marin dans un environnement électrochimique neutre; ce qui justifie le peu de littérature sur la question de leur durabilité. En effet, Stevenson [93] a étudié la durabilité de différents assemblages métal/élastomère en immersion dans l’eau de mer pendant deux ans et demi et trouve que les propriétés mécaniques de bien d’eux varient peu en environnement électrochimique inerte (sans protection cathodique) même si les élastomères ont absorbé beaucoup d’eau (un polychloroprène avec 35% d’eau). L’ensemble des résultats montrait qu’une épaisseur de 0.2mm d’élastomère suffisait pour protéger durablement le métal de la corrosion ou d’une perte d’adhésion.

Dans le cas où un des substrats peut se corroder, plusieurs études ont montré après analyse des faciès de rupture, notamment sur les assemblages avec des colles époxy [162, 163, 164, 165], que la corrosion ne contribuait pas à l’initiation du délaminage. Elle n’est observée qu’une fois le processus entamé mais sa présence accélère la dégradation de l’interface. Cette observation a aussi été faite par Stevenson sur les assemblages métal/élastomère en milieu marin [93, 166] où les effets de la corrosion étaient faibles pour l’échelle des temps de l’étude.

Toutefois, même si l’effet de l’eau sur les propriétés des assemblages métal/élastomère étudiés dans la littérature est faible (comparativement à certains assemblages métal/époxy par exemple), la durabilité à long terme de ces derniers présente des enjeux industriels pour certaines applications comme la nôtre. Cela est d’autant plus vrai si les revêtements élastomères ont pour principale fonction de protéger l’interface métallique de la corrosion. Il convient alors dans l’étude de leur durabilité d’investiguer les conséquences de la présence de l’eau sur les propriétés de l’interface métallique.

Conséquences de la présence d’eau sur les propriétés de l’interface métallique en milieu marin

Le revêtement est principalement utilisé dans notre cas pour protéger l’acier de la corrosion. Même si le revêtement élastomère et la colle constituent d’excellentes barrières, on assistera en milieu marin à la diffusion et à l’adsorption de plusieurs espèces (eau,

oxygène, ions...) à l'interface métallique qui auront un certain impact sur l'adhésion de la colle et sur les cinétiques de corrosion.

Dans le cas où le métal a été traité avec un primaire d'adhésion avant collage, le primaire peut selon sa nature constituer une barrière supplémentaire à l'arrivée et à l'accumulation de l'eau à l'interface métallique. Ainsi, c'est la présence de l'eau à l'interface métal/primaire qui sera limitante pour la corrosion. Si le primaire est un polymère, il évoluera selon les mécanismes cités précédemment pour les interfaces métal/polymère. Si le primaire contient plutôt des promoteurs d'adhérence comme c'est souvent le cas dans les procédés de collage, l'évolution de l'interface sera analogue à celle des interfaces métalliques en présence de revêtements anti-corrosion [167]. Même dans ce cas, les mécanismes impliqués sont analogues à ceux avec les polymères : une accumulation de l'eau autour des pigments ou composés solubles du primaire (processus osmotique) [168] et un affaiblissement par l'eau des liaisons primaires/métal. Ces liaisons peuvent être ioniques, covalentes ou des liaisons H. La Figure I.44 résume schématiquement les conséquences de la présence de l'eau à l'interface métallique.

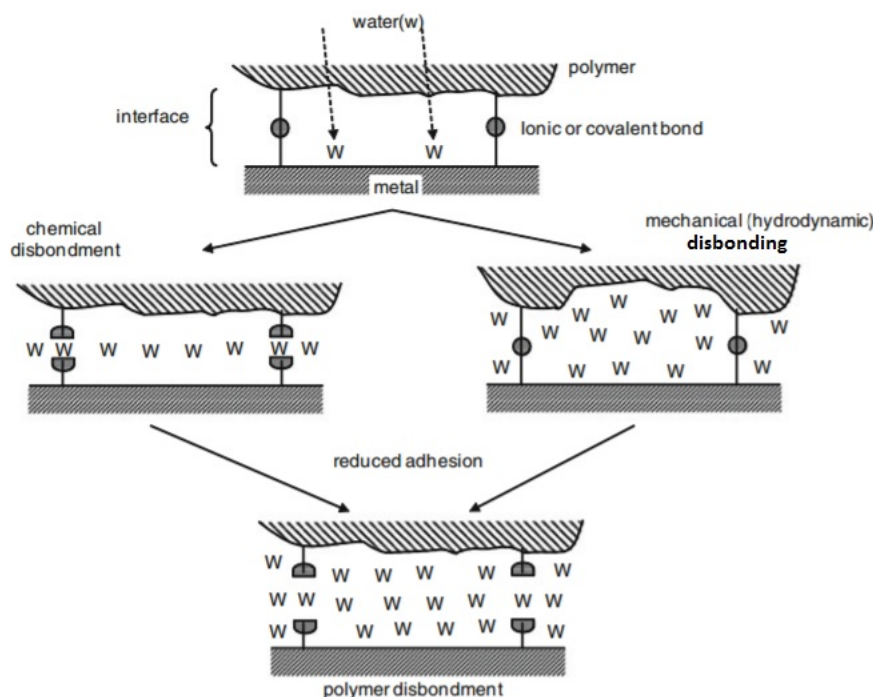


FIGURE I.44 – Affaiblissement par l'eau des liaisons primaire/métal [167]

Une fois en contact avec le métal, l'eau sera présente à la surface des oxydes et hydroxydes métalliques sous forme de molécule d'eau libre ou sous forme liée selon la température ou la pression partielle H_2O/O_2 [169]. Dans le cas où des préparations de surface mécaniques (sablage, grenailage) ont été réalisées, cette couche d'oxydes est modifiée ou absente. Comme pour tout adsorbat, l'eau peut former des liaisons H ou intervenir dans des réactions de transfert de charges en créant des forces électrostatiques [170]. Elle peut également intervenir avec les ions et l'oxygène présents à la surface métallique dans des réactions électrochimiques comme le transport d'espèces chargées et par conséquent initier la corrosion. Les cinétiques et les produits de corrosion vont dépendre de la nature des oxydes et hydroxydes présents.

En résumé, il est connu qu'en milieu marin, la tenue mécanique des assemblages collés diminue du fait de la diffusion et de l'accumulation de l'eau dans la colle et aux interfaces. La présence de l'eau dans l'adhésif au voisinage de l'interface se fera selon les mécanismes précédemment cités : absorption dans le volume libre, formation de liaisons H, processus osmotique. Les conséquences qui en découlent sont les mêmes : plastification, gonflement, oxydation, hydrolyse, lessivage, etc. Toutefois, puisque la nature du polymère près de l'interface est probablement différente de celle de l'adhésif massif (migration de composés aux interfaces, réactions locales, etc.), on peut s'attendre à ce que les mécanismes et donc les cinétiques ou conséquences de la présence d'eau dans l'adhésif au voisinage de l'interface ne soient pas strictement les mêmes que dans l'adhésif seul. Ainsi, quelque soit l'approche d'explication de la dégradation des assemblages métal/polymère, il en ressort que les états de surface des substrats, le comportement de l'adhésif en milieu humide et les conditions de vieillissement sont autant de facteurs d'influence sur le vieillissement en milieu marin. En outre, il est communément admis que la présence de l'eau aux interfaces affaiblit les liaisons physiques présentes, ce qui peut se traduire entre autres par un changement des faciès de rupture (qui passent souvent du cohésif à l'adhésif). Peu d'études existent cependant sur l'influence de l'eau sur les propriétés de l'interface et les résultats sont très spécifiques aux systèmes d'étude.

2.2.2 Interface Polymère/Polymère

Les mécanismes de diffusion et de transport d'eau dans l'interphase créée lors de l'adhésion polymère/polymère sont analogues à la diffusion d'eau dans un polymère. Cependant, les changements morphologiques des macromolécules au niveau de l'interphase modifient les quantités d'eau et les cinétiques d'absorption dans l'interphase. Ainsi, les sur-réticulations parfois observées aux interfaces des assemblages élastomère/élastomère réduisent la mobilité macromoléculaire et pourraient réduire les quantités et les cinétiques d'eau absorbées [64]. Parallèlement, si la création d'interphase s'est accompagnée de réactions chimiques aux interfaces, cela peut conduire à la présence de nouveaux produits de réactions polaires et hydrophiles qui augmenteraient l'absorption d'eau et les cinétiques de diffusion [68]. L'étude et la compréhension des phénomènes de dégradation d'une interphase élastomère/élastomère dépendent alors de la physico-chimie et de la microstructure locales de l'interphase créée.

2.3 Suivi et caractérisation des vieillissements

Les paragraphes précédents ont montré que les problématiques de vieillissement dépendent de l'environnement, des matériaux et assemblages ainsi que des procédés de fabrication. Aussi, les mécanismes de dégradation qu'elles font intervenir sont multi-échelles en temps et en espace. Dans les conditions naturelles de service, les cinétiques de dégradation de ces assemblages sont très lentes. Ainsi, quand il s'agit d'étudier leur vieillissement en laboratoire, il y a une nécessité d'accélérer les processus de dégradation. On procède généralement alors à des vieillissements accélérés mais les conditions de ces vieillissements accélérés doivent être telles que les mécanismes qui s'y produisent soient représentatifs de ceux des conditions naturelles de service. Les facteurs d'accélération souvent utilisés dans le vieillissement en milieu marin sont la température et une diminution des épaisseurs.

Une fois les conditions de vieillissement choisies, il est important de définir l'échelle de

suivi des dégradations. Ce choix dépend des mécanismes de dégradation mais aussi des objectifs de l'étude. Les caractérisations à l'échelle macroscopique passent par des tests mécaniques par exemple et ont l'avantage d'être exploitables par les bureaux d'étude ou les équipes de maintenance. Les résultats des échelles mésoscopique et microscopique [171] peuvent aider quand à la formulation des matériaux et le choix des procédés d'assemblage. Aussi, quelque soit l'échelle de caractérisation choisie, elle nécessite le choix d'indicateurs de dégradation pertinents et révélateurs des phénomènes de dégradation dans les conditions d'usage. Ces marqueurs seront suivis au cours du vieillissement par des tests de caractérisation appropriés. Leur évolution permettra de remonter aux mécanismes et cinétiques de dégradation dans les conditions accélérées. Il devrait s'en suivre une étape de validation des conditions de vieillissements et des résultats qui passerait par une comparaison avec les matériaux vieillis naturellement en service. Ce n'est qu'alors qu'on pourra si le besoin se ressent, avoir une approche prédictive de la durabilité.

3 Démarche

L'objectif de cette thèse est d'étudier la durabilité d'assemblages métal/colle néoprène/revêtement polychloroprène en milieu marin. La synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence la complexité des phénomènes d'adhésion et de vieillissement des assemblages en milieu marin. Elle a également mis en exergue les facteurs d'influence à savoir la formulation, la microstructure des matériaux, les procédés de collage et les conditions de vieillissement.

Le système étudié dans cette thèse est complexe et spécifique : complexe car il fait intervenir différents matériaux et interfaces qui évoluent dans un environnement donné et spécifique du fait que la formulation de ces matériaux et les procédés de mise en oeuvre sont spécifiques au but industriel.

Toute cette complexité nécessite de simplifier le problème en le décomposant. Nous adoptons **une approche «découplée»**. Il s'agit de s'intéresser d'abord aux matériaux seuls et ensuite à l'assemblage avec les différentes interfaces. Un **vieillissement accéléré** sera réalisé sur ces matériaux et assemblages. Le but est de réduire les durées des mécanismes qui ont lieu en milieu marin.

Par ailleurs, les matériaux des tuyauteries d'origine (il y a une trentaine d'années) sur lesquelles les dégradations ont été observées dans les conditions normales de service n'existent plus à l'état non vieilli. Notre étude se fera donc sur les matériaux utilisés actuellement pour les réparations et les nouvelles tuyauteries. Ces matériaux ont certainement une formulation proche mais différente de ceux d'origine. Les procédés de fabrication diffèrent aussi probablement. Il s'agira donc de mettre en évidence, de caractériser et de comprendre les mécanismes impliqués dans le vieillissement des matériaux actuellement utilisés sur site.

En outre, il y a également une nécessité de comprendre les mécanismes impliqués dans les dégradations actuellement observées sur les tuyauteries d'origine afin d'anticiper les opérations de maintenance. Ces dégradations concernent différents sites, des matériaux de formulations probablement différentes, différentes conditions de vieillissement et sont par conséquent hétérogènes. Il est donc difficile de les étudier spécifiquement et de comprendre les mécanismes de vieillissement impliqués d'autant plus que les matériaux ne sont plus disponibles à l'état initial. Il convient alors de trouver une base commune afin de généraliser pour une meilleure compréhension des phénomènes majeurs de dégradation. Pour cela, **une approche statistique** est adoptée. Elle consiste à utiliser des outils statistiques sur les données générées par des caractérisations physico-chimiques des matériaux vieillis en service pour en dégager les informations importantes ou communes aux différents échantillons. Les résultats de cette approche statistique permettent d'identifier des groupes homogènes (au sens statistique du terme) qui traduiraient des scénarios de dégradation identiques. Ils permettent également de définir des matériaux modèles de formulation connue afin de mettre en place des études de vieillissement accéléré qui serviront à identifier et à comprendre les mécanismes majeurs qui gouvernent les évolutions du comportement des tuyauteries vieilles naturellement depuis plus de trente ans. Le schéma suivant résume la démarche générale de résolution de notre problématique.

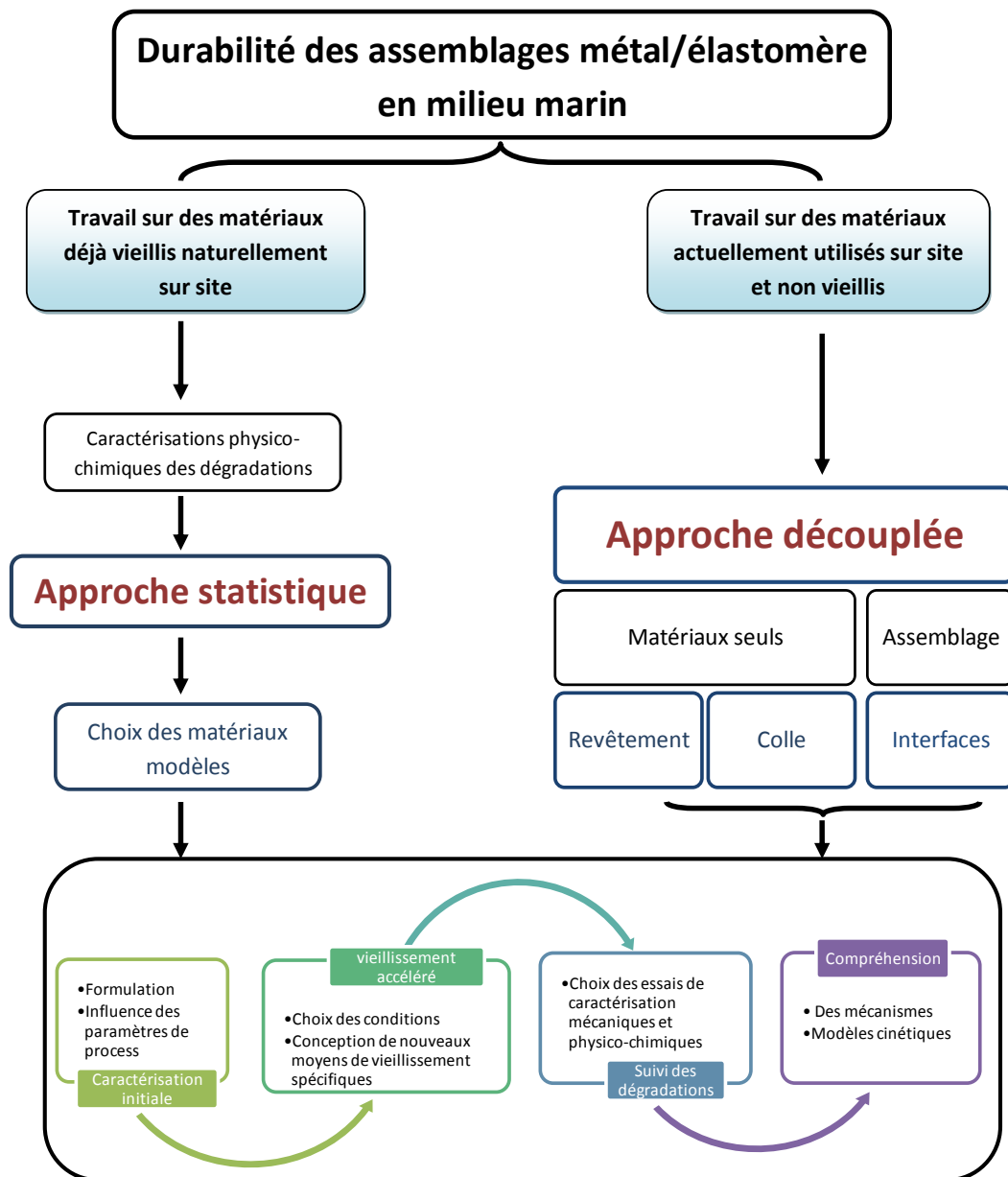


FIGURE I.45 – Démarche générale

Dans tous les cas, le vieillissement accéléré des matériaux (de l'assemblage d'étude et matériaux modèles) et assemblages nécessite de connaître l'état initial c'est à dire les formulations et les mécanismes à l'origine de la formation des interfaces. Il passe également par la définition des moyens de vieillissement représentatifs des conditions naturelles de service afin de suivre et de caractériser les dégradations par des essais adaptés. Ces étapes préalables sont nécessaires à la compréhension des mécanismes de dégradation et des cinétiques impliquées.

La suite de cette thèse s'articule alors autour de cinq chapitres.

Le Chapitre II présente les matériaux et techniques expérimentales utilisés pour les deux approches de résolution de notre problématique. Puisque la formulation des matériaux utilisés actuellement sur site est inconnue, des essais de caractérisation ont été

réalisés afin de mieux connaître leur état initial avant vieillissement. Ce chapitre présente également les vieillissements accélérés qui ont été mis en place (moyens de vieillissement et conditions) et les essais de caractérisation qui ont été choisis. Il s'agit des trois premières étapes de la résolution de la problématique.

Les quatre chapitres suivants sont dédiés à l'étape de compréhension des mécanismes et cinétiques de vieillissement.

Ainsi, le Chapitre III présente les travaux sur la compréhension des mécanismes majeurs de dégradation des matériaux vieillissant naturellement sur site. Les différentes conclusions des caractéristiques physico-chimiques sont présentées, l'approche statistique mise en place et les résultats analysés. Ils justifient la classification des données hétérogènes de dégradations en groupes homogènes et le choix des matériaux modèles. Les résultats des vieillissements accélérés des matériaux modèles définis à partir de cette approche statistique sont ensuite montrés et les mécanismes majeurs de dégradation sont identifiés.

Les Chapitres IV, V et VI présentent les résultats de l'approche découplée pour comprendre le vieillissement accéléré des assemblages actuellement utilisés sur site.

Le Chapitre IV présente les résultats du vieillissement accéléré du revêtement. Les mécanismes qui sous-tendent le comportement à long terme en milieu marin sont identifiés en fonction des conditions de vieillissement accélérés. Cette étude se base sur les évolutions des propriétés mécaniques et physico-chimiques du revêtement au cours du vieillissement. La compréhension des mécanismes permet également de définir les conditions de vieillissements accélérés qui sont pertinentes pour l'étude. Enfin, les cinétiques d'absorption d'eau dans le revêtement sont identifiées afin d'accéder au transport de l'eau dans l'assemblage complet.

Le Chapitre V est dédié à l'étude du vieillissement accéléré de la colle en milieu marin. Une étape préliminaire sur la compréhension de la microstructure de la colle est réalisée car, malgré leur utilisation courante, les colles néoprènes restent peu étudiées dans la littérature. Cette étude préalable avant vieillissement passe par celle de l'influence des paramètres de procédé sur les propriétés de la colle néoprène d'étude. Les résultats permettent une meilleure connaissance du matériau à l'état initial. Puis les mécanismes de dégradation de la colle sont discutés à partir des évolutions des propriétés mécaniques et physico-chimiques en milieu marin. Les résultats permettent également de définir les conditions de vieillissements accélérés pertinents et les modèles cinétiques d'absorption d'eau nécessaires à la compréhension du comportement de l'assemblage complet.

Enfin, le Chapitre VI montre les résultats du vieillissement accéléré de l'assemblage complet. Une phase préalable de caractérisation de l'assemblage à l'état initial est réalisée. Elle permet d'identifier l'interface limitante dans l'assemblage avant vieillissement. De ce fait, les mécanismes à l'origine de la formation de cette interface seront investigués en mettant notamment en exergue l'influence des paramètres de collage sur son comportement mécanique. Cela conduit à une meilleure compréhension de la formation des interfaces dans l'assemblage complet. Ce dernier est ensuite vieilli *via* des moyens de vieillissement spécifiques qui ont été développés dans cette thèse et présentés au Chapitre II. Les résultats permettent de mettre en évidence et de comprendre les mécanismes qui pilotent les évolutions des interfaces et de l'assemblage complet au cours du vieillissement marin. Ils sont discutés sur la base des connaissances acquises dans les chapitres précédents.

Chapitre II

Matériaux et méthodes

Ce chapitre présente les matériaux et techniques expérimentales utilisés dans cette étude. Les techniques de caractérisations physico-chimiques et mécaniques sont décrits dans une première partie. Il en est de même pour l'outil numérique du traitement statistique des données. Ensuite les matériaux et assemblages de l'étude sont présentés mais aussi caractérisés afin de connaître leur état initial avant vieillissement. Une déformulation a ainsi été réalisée pendant cette thèse sur les matériaux de l'assemblage et certains process de fabrication définis. Enfin, les conditions de vieillissement sont présentées pour les différents matériaux et assemblages. Un moyen de vieillissement spécifique a été mis en place pendant cette thèse pour l'assemblage total métal/colle/élastomère afin de s'approcher au mieux des conditions d'utilisation en service.

1 Techniques de caractérisation

1.1 Caractérisations physico-chimiques

Plusieurs techniques existent quant à la caractérisation physico-chimique des matériaux et interfaces des assemblages collés. Les techniques utilisées dans cette thèse sont présentées dans ce chapitre.

1.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC sert à mesurer quantitativement la différence de flux de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence inerte quand les deux évoluent dans les mêmes conditions thermiques. Selon la sollicitation thermique, l'échantillon consomme ou fournit de l'énergie, caractéristique des modifications de sa structure interne telles que les changements d'état, la transition vitreuse, la polymérisation, la dégradation, etc. Les courbes obtenues sont souvent le flux de chaleur apportée par l'appareil pour maintenir la même température entre la référence et l'échantillon en fonction de la température. Elles donnent accès aux grandeurs physico-chimiques telles que le taux de cristallinité, l'enthalpie, les températures de changement d'état, etc.

Les essais de DSC sont effectués dans cette étude sous N_2 à 50 mL/min à une vitesse de 10 °C par minute avec la machine *TA Instruments DSC Q200* entre -70 °C et 70 °C. Les changements d'états sont observés : transition vitreuse, présence de cristallites... Les températures de transition vitreuse T_g , de fusion des cristallites T_c et les enthalpies de fusion ΔH_f sont notées. Le taux de cristallinité X_c est définie ainsi :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (\text{Eq II.1})$$

ΔH_f^0 représente l'enthalpie de fusion du polymère totalement cristallin. La valeur prise pour le polychloroprène est de 95 J/g [172].

1.1.2 L'analyse thermo-gravimétrique (ATG)

Elle permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à une sollicitation thermique sous une certaine atmosphère (air, diazote, dioxygène, etc.) en fonction de la température. Ces variations de masse traduisent les réactions chimiques qui interviennent et peuvent donner accès à des quantités de produits présents (plastifiants, eau, charges, etc.). Les résidus obtenus après une analyse en ATG peuvent ensuite être analysés pour rechercher un composant particulier et connaître sa teneur ou pour comprendre les mécanismes réactionnels intervenant lors de la dégradation thermique du matériau.

Les mesures ATG sont faites dans cette étude sur une machine *TA Instruments SDT Q600* équipée d'une microbalance de précision 0.5 μ g pour des rampes de température de 20 °C par minute. Elles ont été utilisées pour deux raisons. La première est de connaître la stabilité thermique de la colle et du revêtement et d'accéder à la nature et au taux des charges contenues dans le matériau. Dans ce cas, les essais sont réalisés selon la norme NF T46-047 [173]. La deuxième est pour un suivi de la quantité d'eau absorbée par un

matériau en vieillissement. Dans ce cas, elle est utilisée en mode isotherme. Le matériau vieilli est soumis à une température de 120 °C pendant 2 heures (temps de séchage complet). La différence de masse est notée et attribuée à la quantité d'eau contenue dans le matériau. Il s'agit d'une technique de mesure de la teneur en eau d'un polymère vieilli par désorption.

1.1.3 Extracteur Soxhlet

L'extraction au soxhlet (Figure II.1) permet d'extraire des espèces contenues dans un solide par dissolution dans un solvant chaud. La colonne de distillation génère des vapeurs de solvant (ici l'éthanol) qui une fois condensées alimentent la cartouche contenant le solide permettant d'extraire les composés solubles. Le solvant et les composés extraits retombent dans le ballon. Après évaporation totale du solvant, les composés extraits restent dans le ballon. Dans le cas des élastomères, ce sont les composés de bas poids moléculaires qui sont extraits : les plastifiants, les antioxydants, etc. L'extrait peut ensuite être analysé pour identifier certains éléments de la formulation de l'élastomère.

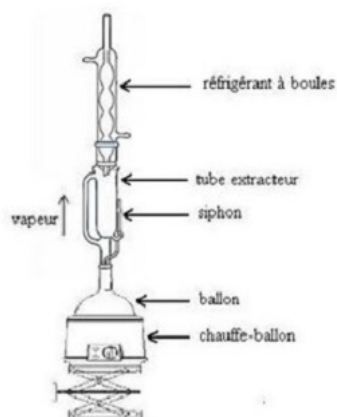


FIGURE II.1 – Extracteur Soxhlet

L'extraction au soxhlet du revêtement et de la colle a été réalisée chez Rescoll.

1.1.4 Analyse chromatographique en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse GC/MS

La chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse permet de séparer et d'identifier les différentes molécules d'un mélange qui est susceptible d'être vaporisé sans se décomposer. Les éléments gazeux du mélange sont placés dans un injecteur chauffé dans notre cas à 250 °C et sont séparés dans la phase stationnaire suivant leur temps de rétention avec celle-ci. Le spectromètre utilisé est un spectromètre *Agilent HP5973 inert* avec un *GC 6890N Agilent* et une colonne *HP-5MS* (5% polyphénylsiloxane) de longueur 30m, de diamètre 0.25mm et d'épaisseur 0.25 μ m. La GC/MS est utilisée pour identifier les éléments présents dans les résidus des extraits au soxhlet du revêtement et de la colle. Les essais ont été réalisés chez Rescoll.

1.1.5 La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

Elle permet d'accéder à la nature des liaisons dans un matériau et d'évaluer la concentration des groupements fonctionnels détectés. Les atomes des molécules sont en mouvement de vibration permanent autour de leur position d'équilibre. Le principe de la spectroscopie infrarouge consiste à envoyer un rayonnement infrarouge incident sur le matériau qui sera absorbé dès lors que la fréquence de sa composante électrique et la fréquence d'une vibration caractéristique d'une liaison chimique coïncident. Sur le spectre, chaque pic traduit l'absorption d'une liaison d'un groupement moléculaire. L'intensité de la radiation en fonction de la fréquence permet de connaître le groupement chimique et sa concentration.

Les échantillons sont analysés en mode ATR (réflexion totale atténuée) par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier *Perkin Elmer Frontier* qui réalise un balayage entre 600cm^{-1} et 4000cm^{-1} et une moyenne de 32 scans avec une résolution de 4cm^{-1} pour chaque spectre. Le mode ATR ne permet pas une mesure quantitative directe des concentrations des groupements. Pour comparer les spectres entre eux, ils sont normalisés par rapport à un pic qui ne varie pas au cours du vieillissement. Les travaux précédents ont montré que dans le cas du polychloroprène, le pic à 825cm^{-1} associé à la liaison $C-Cl$ peut être utilisé [131].

1.1.6 La résonance magnétique nucléaire RMN

La RMN est une technique d'analyse structurale et conformationnelle d'une molécule. Elle est basée sur la détection des variations de l'aimantation des noyaux atomiques d'un matériau placé dans un champ magnétique extérieur sous l'action d'une onde électromagnétique excitatrice.

Les spectres 1D 1H NMR sont enregistrés à 25°C sur un spectromètre BRUKER Avance III HD équipé d'une sonde inverse triple résonance $5\text{mm } TBI^1H/\{BB\}/^{13}C$. 64 scans sont réalisés avec des délais de 2s entre chaque scan et un angle de 30° d'impulsion. Les déplacements chimiques sont exprimés en *ppm* par rapport au TMS comme référence externe. Dans certains cas, des études en deux dimensions comme des COSY DQF (Double-quantum filtered $^1H-^1H$ correlated spectroscopy), des HMQC $^1H-^{13}C$ (Heteronuclear multiple quantum coherence), HMBC $^1H-^{13}C$ (Heteronuclear multiple bond coherence $^1H-^{13}C$) sont réalisées afin d'attribuer toutes les résonances 1H et ^{13}C de tous les signaux. Les COSY permettent d'attribuer des protons corrélés par l'intermédiaire d'une liaison scalaire en 3J alors que les HMQC permettent d'attribuer un carbone porteur d'un proton donné. Pour finir, les HMBC identifient des carbones distants de 2 ou 3 liaisons (2J ou 3J) d'un proton donné à travers la liaison scalaire.

1.1.7 Microscope électronique à balayage MEB et microanalyse EDX

Le MEB est une technique de microscopie qui permet de faire des images en haute résolution à la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Une source de haute tension accélère un faisceau d'électrons qui au contact avec l'échantillon émet plusieurs types d'électrons caractéristiques d'informations différentes. En effet, les électrons secondaires de faible énergie (de l'ordre de 10 eV) sont émis dans une épaisseur de 1 à $20\mu\text{m}$ et donnent des informations de nature topographique. Les

électrons rétrodiffusés (BSE Back Scattered Electrons) qui ont une énergie du même ordre de grandeur que le faisceau incident, donnent des informations sur la nature chimique des composants entre 100 et 200 μm . Une sonde EDX (Energie Dispersive des rayons X) permet de faire une analyse chimique de l'échantillon sur 1 à quelques nanomètres sous la surface en analysant le profil énergétique des rayons X qui caractérisent les atomes du matériau. Le MEB couplé à la sonde EDX permet de faire une analyse élémentaire des constituants de l'assemblage, de visualiser les faciès de rupture des assemblages collés au cours du vieillissement et d'analyser l'évolution des composés présents au cours du temps.

Le MEB utilisé est un *FEI Quanta 200* couplé à une sonde EDX *Xmax 80* d'*Oxford Instruments Microanalysis*.

1.2 Caractérisations mécaniques

Nous présentons ici les essais mécaniques réalisés pour caractériser les différents élastomères et l'assemblage complet. Afin de mieux comprendre le rôle, la formation et la durabilité des différentes interfaces dans l'assemblage d'étude, des essais sont aussi réalisés sur des assemblages métal/colle/métal pour l'interface métal/colle et sur des assemblages revêtement/colle/revêtement pour l'interface revêtement/colle.

1.2.1 Traction

L'évolution des propriétés mécaniques des élastomères en vieillissement a été suivie par des essais de traction. Les essais sont réalisés sur des éprouvettes de type H3 (norme ISO 37) à température ambiante avec une machine de traction de type *Instron 5566* équipée d'un capteur 500N et de mors pneumatiques. La vitesse de la traverse est imposée à 10mm/min et la déformation réelle dans la zone utile est mesurée en utilisant un suivi de marqueurs avec une caméra *Basler PIA 2400-12GM* de résolution 2448 \times 2050 et un logiciel *AcqBaser*. Une centrale d'acquisition *National Instruments* permet de réunir via le logiciel *J4MC* (interne à Ifremer) la force en sortie de la machine de traction F et la déformation nominale correspondante $(L - L_0)/L_0$ avec L et L_0 , la distance entre les marqueurs au cours du temps et à l'instant initial. Au moins 3 échantillons sont testés pour chaque condition. La contrainte nominale F/S_0 (S_0 étant la section initiale de l'éprouvette) est tracée en fonction de la déformation nominale. Le module expérimental E est défini comme le ratio σ/ϵ aux faibles déformations (inférieures à 10%), avec σ la contrainte et ϵ la déformation.

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \quad (\text{Eq II.2})$$

1.2.2 Simple recouvrement

Il s'agit ici de tester mécaniquement de manière simple l'interface élastomère/colle et de suivre son évolution en milieu marin. Les éprouvettes ont été réalisées selon la norme NF EN 1465, avril 2009 (Figure II.2) [81].

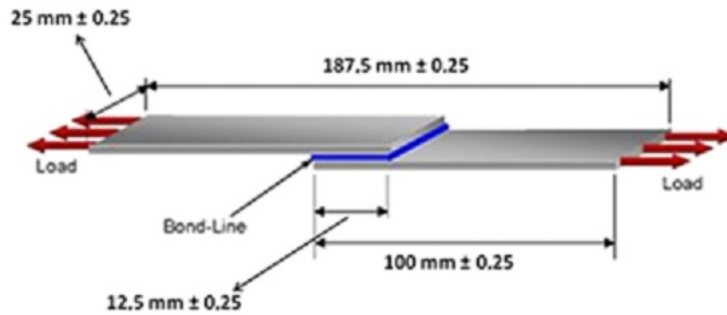
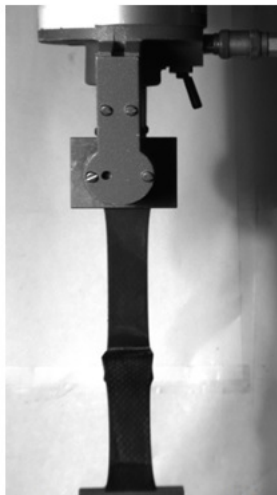


FIGURE II.2 – Eprouvettes de simple recouvrement selon la norme NF EN 1465

Les essais simple recouvrement sont simples à réaliser mais la déformation dans le joint de colle est masquée par les grandes déformations des revêtements. Pour cela, l'idée a été de rigidifier les substrats élastomères par des substrats métalliques avant test. Dans la pratique, il n'a pas été possible de trouver une colle capable de coller rapidement (pour éviter une trop grande désorption en sortie de vieillissement) et à température ambiante les substrats métalliques sur le revêtement mouillé (Figure II.3 (b)). Le choix a finalement été fait de faire les essais en l'état (Figure II.3 (a)) à une vitesse de traverse imposée à $100\text{mm}/\text{min}$ avec une machine de traction *Instron 5566* équipée d'un capteur 10kN.



(a) Déformée sans rigidification du revêtement



(b) Déformée avec rigidification du revêtement

FIGURE II.3 – Essais de simple recouvrement : décollement des substrats métalliques collés pour rigidifier l'élastomère

1.2.3 Arcan

Les essais Arcan ont été réalisés sur les assemblages métal/colle/métal afin de caractériser l'interface métal/colle et son évolution en vieillissement. Le montage Arcan utilisé pour les tests est le montage *Arcan évolué* qui présente une modification par rapport au montage *Arcan modifié* (Figure II.4 (a) et (b)). En effet, il comporte tout comme le montage *Arcan modifié* un dispositif de serrage de la rainure en T à la différence qu'ici les vis de serrage se positionnent dans la rainure en T (Figure II.4 (c) et (d)). Cela permet

de transmettre les sollicitations mécaniques non pas par des vis, mais par les mors de serrage qui font partie intégrante de la plaque à trous.

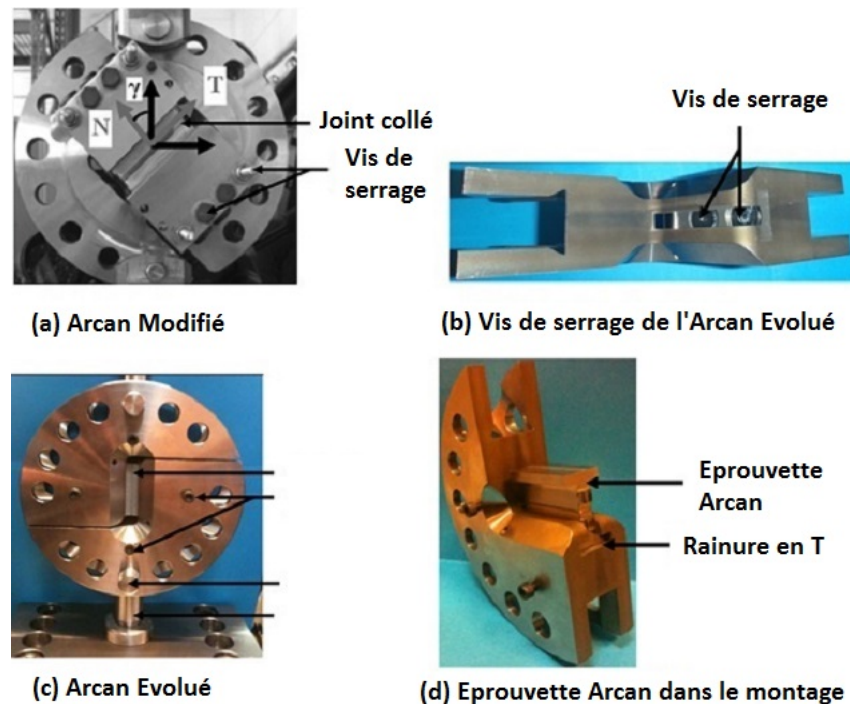


FIGURE II.4 – Arcan Evolué et modifications

Le montage de l'éprouvette (avec le mouchetis) dans le dispositif Arcan doit suivre un protocole précis (Figure II.5).

- La plaque de montage permet de bloquer le montage Arcan pendant le positionnement de l'éprouvette. L'éprouvette est montée dans la première moitié de l'Arcan en coulissant dans la rainure en T et serrée avec les vis. La deuxième moitié s'insère au premier en coulissant la tête de l'éprouvette dans la rainure puis serrée. La plaque de montage permet d'éviter de générer un moment au niveau du joint de colle à l'approche de la deuxième moitié de l'Arcan.
- Après serrage des têtes, le disque de centrage est fixé pour éviter de précharger le joint de colle avant le positionnement dans les inserts de la machine de traction. L'orientation du dispositif dépend de la sollicitation voulue. Les têtes rotulées permettent de le centrer dans la machine de traction. Ensuite le disque de centrage est enlevé et l'essai peut démarrer.

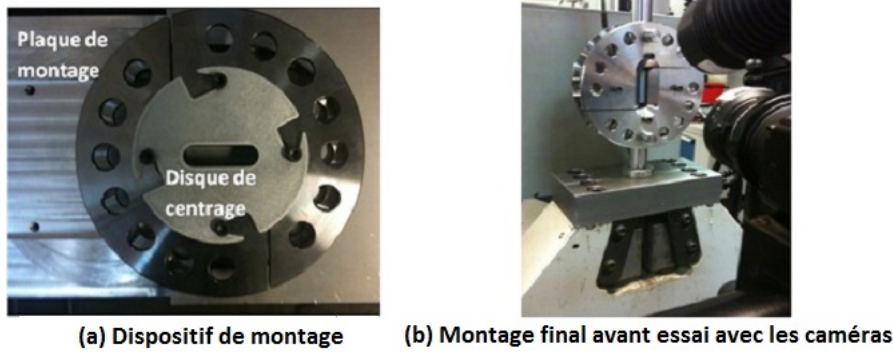


FIGURE II.5 – Protocole de montage des éprouvettes dans le système Arcan Evolué

Les essais peuvent être réalisés selon des sollicitations de traction/compression-cisaillement. La force est mesurée par une cellule 10kN et les déformations du joint de colle par corrélation d'images 3D avec le dispositif de GOM Aramis. Ce dernier est équipé de deux caméras de résolution 5MPixels de précision 1/100 de pixel soit 0.25mm environ sur 100mm du système complet (de la caméra au traitement des données).

1.2.4 Pelage

Les essais de pelage sont réalisés sur l'assemblage total métal/colle/élastomère. Ces essais sont simples à réaliser aussi bien en laboratoire que sur les sites pendant les opérations de maintenance. La Figure II.6 (a) montre la géométrie des plaques de pelage. Des éprouvettes de 25mm de largeur sont découpées avant et après vieillissement au jet d'eau et testées en pelage à 90°. On impose une vitesse de traverse de 180mm/min selon une directive EDF basée sur la norme *ISO 813* [174]. Le déplacement du chariot (Figure II.6 (b)) maintient l'angle de pelage à 90° pendant tout l'essai (Figure II.6 (c)).

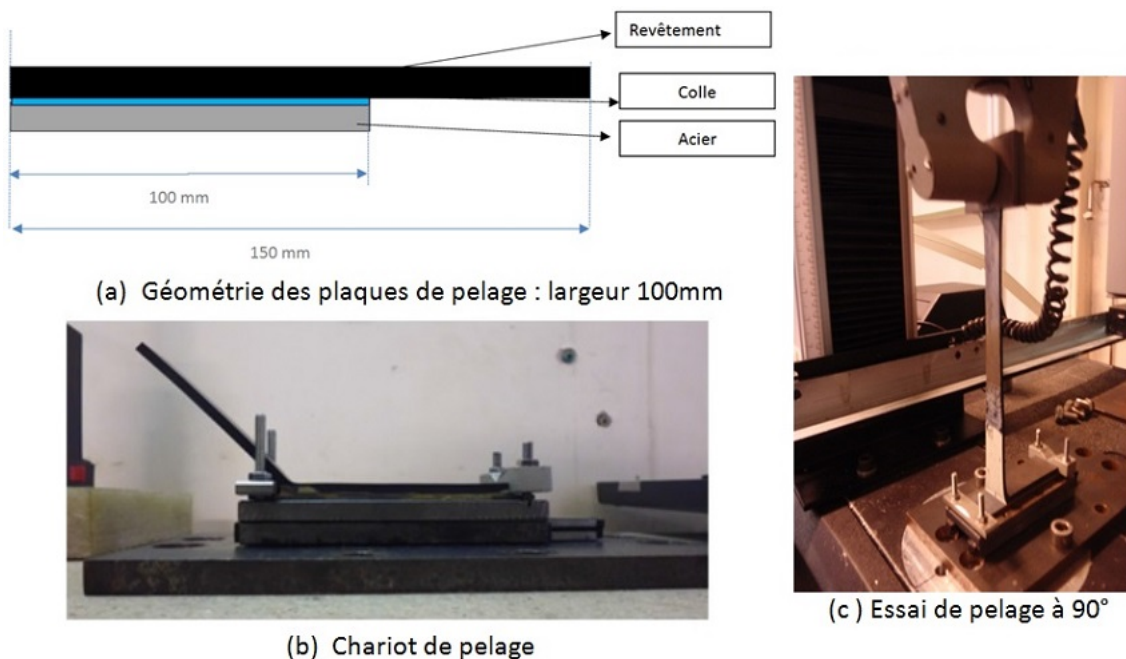


FIGURE II.6 – Essais de pelage

1.3 Outil numérique : logiciel R

R est un logiciel *open source* et un langage de programmation bien adapté pour la mise en oeuvre informatique de méthodes statistiques classiques ou avancées : statistique descriptive, analyse de la variance, méthodes de régression linéaire, etc. Il est utilisé dans l'approche statistique de compréhension des vieillissements naturels. Les traitements des données, les méthodes statistiques et analyses sont réalisés au travers de modules externes appelés *packages* libres d'accès.

2 Matériaux d'étude

2.1 Les matériaux de l'étude sur le vieillissement naturel

Les matériaux naturellement vieillis sur site proviennent de quatre sites géographiques différents. Ils sont vieillis depuis une trentaine d'années. Seuls les revêtements sont prélevés. Il arrive qu'il reste de la colle sur certains revêtements lors des prélèvements. Ces derniers ont été réalisés là où des dégradations ont été observées. De ce fait, les zones de prélèvement se situent à des endroits différents des circuits de canalisation. Par ailleurs, tout ce que l'on sait sur ces matériaux est que la colle et le revêtement sont des polychloroprènes. Les formulations initiales ne sont pas connues et les matériaux ne sont disponibles qu'à l'état vieilli. En effet, les fournisseurs de départ n'existent plus et il est impossible d'avoir accès aux informations sur les matériaux dans leur état d'origine. Nous disposons au total d'une trentaine d'échantillons selon le site et la position du prélèvement.

2.2 Les matériaux modèles

Afin de comprendre les mécanismes majeurs qui ont lieu au cours de ces vieillissements naturels, des vieillissements accélérés sont réalisés sur des matériaux modèles. Il s'agit de 5 élastomères : 4 polychloroprènes avec des taux de silice différents (0, 15, 30, 45 phr) et un caoutchouc naturel contenant 45 phr de silice. Les Tableaux II.1, II.2 et II.3 montrent les formulations détaillées des 5 matériaux.

Matériau	1	2	3	4	5
Nature de la matrice	CR	CR	CR	CR	NR
Quantité de charges de silice (phr)	0	15	30	45	45
Densité	1.29	1.33	1.39	1.38	1.12

Tableau II.1 – Formulation des matériaux modèles

Autres additifs	Quantité (phr)
ZnO	5
MgO	4
Acide stéarique	0.5
ETU	1
TMQ	2

Tableau II.2 – Autres additifs des polychloroprènes des matériaux modèles

Autres additifs	Quantité (phr)
ZnO	5
Soufre	1.5
Acide stéarique	2
CBS	1.5
TMQ	2

Tableau II.3 – Autres additifs du caoutchouc naturel des matériaux modèles

La silice utilisée est Ultrasil VN3. Elle est courante dans le commerce [175, 176]. Le polychloroprène est de grade WN-1 et le caoutchouc naturel de grade SMR CV-50.

2.3 Les matériaux actuels utilisés : caractérisation initiale

Les matériaux actuellement utilisés sur site pour les réparations et les nouvelles canalisation sont tous fournis par *ICP BEUGIN Industrie*. Les formulations et morphologies ne sont pas connues. Des essais DSC et IRTF-ATR sont réalisés. Afin de mieux connaître les éléments d'addition, des essais supplémentaires ont donc été effectués. La démarche est la suivante pour la colle et le revêtement.

- Analyse ATG selon la norme NF T46-047. Le taux de noir de carbone et de charges minérales sont déterminés.
- Analyse au MEB et EDX du résidu de charges minérales d'ATG afin de connaître les éléments présents.
- Extraction au soxhlet à l'éthanol d'une masse connue d'échantillon. Le solvant obtenu est évaporé et le taux d'extractible est déterminé par différence de pesées. L'extrait comprend les composés de bas poids moléculaires qui sont couramment les agents de process dans la chimie des élastomères.
- Les composés contenus dans l'extrait au soxhlet sont identifiés par GC/MS.
- Les groupements chimiques caractéristiques présents dans l'extrait au soxhlet sont identifiés par IRTF-ATR.
- Pour le revêtement, un gonflement au toluène est réalisé afin d'extraire du matériau tout élément non connecté au réseau macromoléculaire. Le résidu d'extraction est analysé au RMN (1H NMR et HMBC $^1H -^{13}C$) et permet de déterminer les éléments de la formulation qui n'ont pas été extraits à l'éthanol.

L'analyse des différents résultats donne la formulation du matériau.

2.3.1 Le revêtement polychloroprène

Nous disposons de deux feuilles de revêtement en polychloroprène prévulcanisées (Figure II.7) *Kerapren VB* de deux épaisseurs différentes : 4mm et 6mm. Des films de revêtement de 1mm d'épaisseur ont été découpés dans l'épaisseur du revêtement grâce à une machine à parer à EDF Lab selon les besoins de l'étude.



FIGURE II.7 – Revêtement d'étude

Stabilité thermique

La moyenne des valeurs de la T_g du revêtement de CR est de $-40\pm 1^\circ\text{C}$. Cette valeur est similaire à celles généralement retrouvées dans la littérature pour les polychloroprènes. L'analyse DSC montre qu'il n'y a pas de cristallites présents. Tous nos essais se font au dessus de la température de transition vitreuse, ce qui assure que le revêtement est toujours dans son état caoutchoutique.

La Figure II.8 ci dessous donne les résultats de l'analyse thermogravimétrique du CR selon la norme NF T46-047. La perte de masse est tracée en fonction de la température.

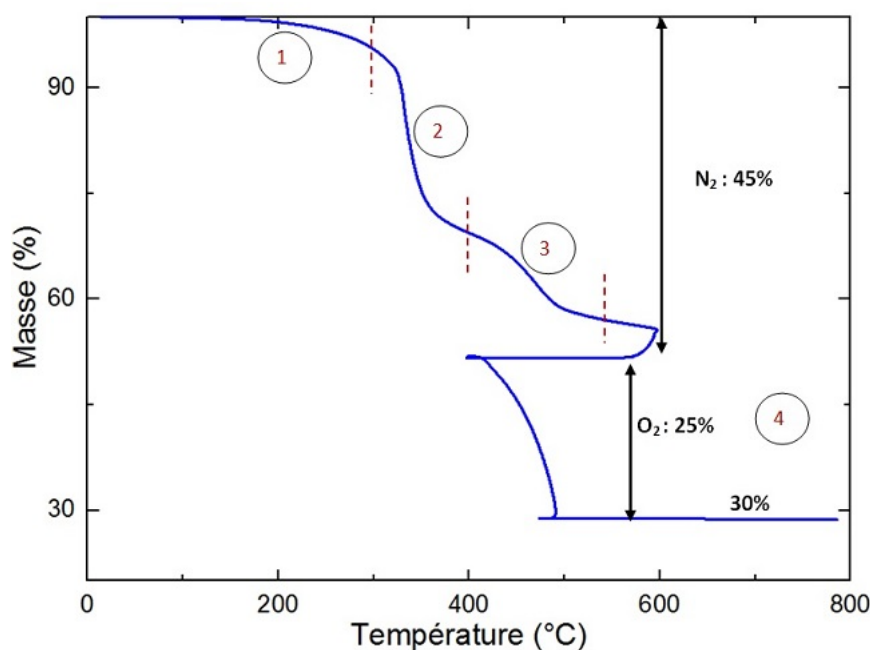


FIGURE II.8 – Courbe ATG du revêtement actuel

Cette courbe montre que le revêtement CR présente 4 étapes de dégradation entre 0 et 800 °C : 3 sous N_2 entre 25 et 600 °C et une sous dioxygène entre 400 °C et 800 °C. En effet, on note 3 ruptures de pente sous diazote (jusqu'à 600 °C). La première commence autour de 200 °C, la deuxième à 380 °C environ et la dernière à 510 °C environ. Il s'en suit après un refroidissement jusqu'à 400 °C, une étape de dégradation sous dioxygène (entre 400 °C et 800 °C) où l'on observe une diminution de masse dès les premiers instants qui se stabilise autour de 500 °C pour une masse finale de $30 \pm 2\%$.

Communément, la littérature fait état de 3 étapes de dégradation du CR sous diazote et 4 étapes de dégradation sous air ou en présence de O_2 [177, 178, 179]. La première qui se produit à des températures inférieures à 300 °C et correspond à une décomposition de certains additifs soit à une perte de masse inférieure à 5%. Ce sont généralement les composés volatils ou de faible masse moléculaire comme les plastifiants et agents de process. La deuxième et la troisième consistent en une dégradation du polymère même. La deuxième étape entre 300 et 380 °C environ est essentiellement la déchlorination qui conduit à la formation d'acide chlorhydrique HCl responsable d'une perte de masse de 30 à 35% environ. La troisième et dernière étape sous N_2 se produit entre 400 °C et 520 °C avec une perte de masse de 10% environ où le reste du polymère subit des réticulations à haute température. Les 3 premières étapes de dégradation sous air sont similaires à celles sous azote. Dans la quatrième étape sous air (de 600 °C à 800 °C), tous les produits organiques sont réduits en composés gazeux. Dans notre cas, cette dégradation a lieu entre 400 °C et 800 °C sous dioxygène. Il ne restera que les composés inorganiques non dégradables qu'on retrouve dans le résidu final.

Nous pouvons ainsi déduire de ce graphe que le revêtement contient 45% de polymère, 25% de noir de carbone et de résidu carboné et 30% environ de composés inorganiques. Il est aussi thermiquement stable (en terme de masse) pour nos températures d'étude qui sont inférieures à 200 °C puisqu'aucune perte de masse n'a été observée à ces températures.

Déformulation

Nature des charges

Une microanalyse X a été réalisée au MEB couplé à une sonde EDX pour déterminer la nature des composés présents dans le résidu. Le Tableau II.4 révèle la présence des composés suivants et leur pourcentage massique.

Elément	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Pb	Total
%massique	42	0.6	14	22	5	0.4	2	14	100

Tableau II.4 – Analyse EDX des éléments présents dans le CR actuel

On note la présence non négligeable de silicium Si (22% en masse), de plomb Pb (14%), d'oxygène O (42%), d'aluminium Al (14%) et des traces de magnésium Mg (0,6%). La présence de silicium et l'aluminium peut être attribuée aux charges couramment utilisées dans la formulation des CR industriels. Il s'agit de la silice SiO_2 , des silicates d'aluminium comme du kaolin $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, du talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, du trihydrate d'aluminium ou une combinaison de ces charges. La faible quantité de Mg par rapport à la silice

permet de supposer que le polymère ne contient pas ou ne contient que très peu de talc. Le trihydrate d'aluminium (ATH) est principalement utilisé pour ses propriétés ignifugeantes. En effet, lorsqu'il est soumis à des températures élevées ($> 200/250^{\circ}\text{C}$), il subit des transformations successives conduisant à la libération des molécules d'eau qui arrêtent la propagation des flammes. Vue l'application de notre revêtement (pour ses propriétés barrières contre l'eau à température ambiante), l'utilisation de cette charge est très peu probable dans la formulation. On peut supposer alors que le revêtement contient du kaolin. Ces résultats permettent en plus des analyses GC/MS, IRTF et RMN des résidus d'extraire d'identifier la formulation du revêtement.

Nature des agents de process

Extraction à l'éthanol

Le taux d'extraction au soxhlet à l'éthanol est de 7% environ en masse, ce qui montre que le revêtement contient au moins 7% en masse d'additifs de bas poids moléculaires. Au vu des quantités généralement utilisées dans la formulation des élastomères, on peut supposer que ce sont principalement des plastifiants.

Les essais GC/MS permettent de détecter les composés présents dans le résidu mais ne donnent pas accès à leurs proportions. Nous identifions à partir des différents résultats les éléments de la formulation du revêtement polychloroprène en nous basant sur la littérature [18, 28, 29].

Eléments pré-sents	Nature des additifs	Composés
Charges	Renforçantes Semi-renforçantes Agent de recouvrement	Noir de carbone Kaolin Triéthoxyméthylsilane (MTEOS)
Système de vulcanisation	Activateur Agent de vulcanisation Accélérateur Inhibiteur/Retardateur	Acide stéarique Oxyde de plomb Pb_3O_4 ETU MgO
Agents de mise en oeuvre	Plastifiants Huiles de process	Esters d'acides gras, Acides Huile naphthaliques Huiles paraffiniques Huiles de colophane
Agents de protection	Anti-oxydant Anti-ozonant	Phénylnitrileéthane et le 8DPA Dérivé (éthènediyl)bis-benzèneamine
Autres	Traces d'oxydes	Oxyde de Fer Fe_2O_3 , oxyde de titane TiO_2

Tableau II.5 – Eléments de formulation du revêtement

Divers composés utilisés notamment comme plastifiants sont identifiés mais ils pourraient n'être présents dans le résidu que sous forme de traces. En effet, l'analyse IRTF-ATR du résidu d'extraire à l'éthanol ne montre principalement que la présence d'acides et d'esters d'acides gras ainsi que des résidus de silicone (Figure II.9 et Tableau II.6). Nous pouvons donc supposer que les 7% de résidu d'extraire à l'éthanol obtenu sont essentiellement des plastifiants à base d'acides et d'esters d'acide gras.

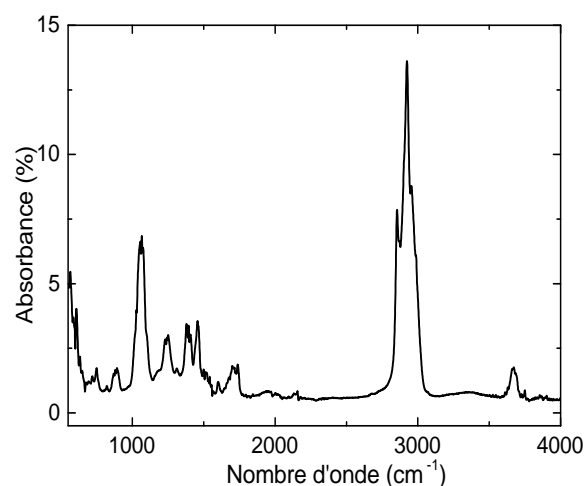


FIGURE II.9 – Spectre IRTF du résidu d'extraction au soxhlet à l'éthanol

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode
3670	ν -OH
2950-2923-2855	ν - CH_2, CH_3 aliphatiques
1738-1699	ν - $C = O$ ester
1459	δ - CH_2 aliphatiques
1394-1380	δ - CH aliphatiques
1251-1231-1068-1057	ν - $C = O$ ester/éther, ν Si-O

Tableau II.6 – Attribution des bandes IRTF du résidu d'extraction au soxhlet à l'éthanol [180, 181]

Extraction au toluène

Un échantillon de revêtement polychloroprène de 1mm d'épaisseur est mis en contact avec 700 μ L de toluène D8 (EurisoTop) pendant 5 jours. La Figure II.10 montre les résultats d'analyse RMN du résidu d'extraction selon les programmes d'acquisitions standards de BRUKER. En complément de cette analyse, une HMBC est réalisée afin de mieux identifier les liaisons chimiques présentes (Figure II.11). Les essais RMN ont été réalisés en collaboration avec l'UBO et notamment Nelly Kervarec.

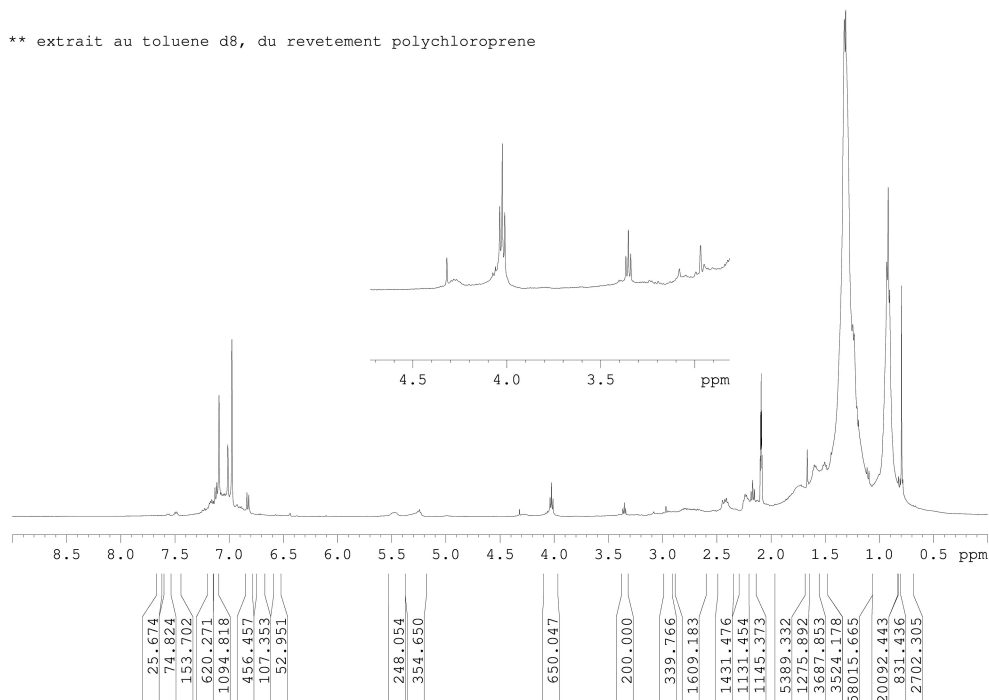


FIGURE II.10 – Spectre RMN du résidu d'extraction au toluène du revêtement polychloroprène

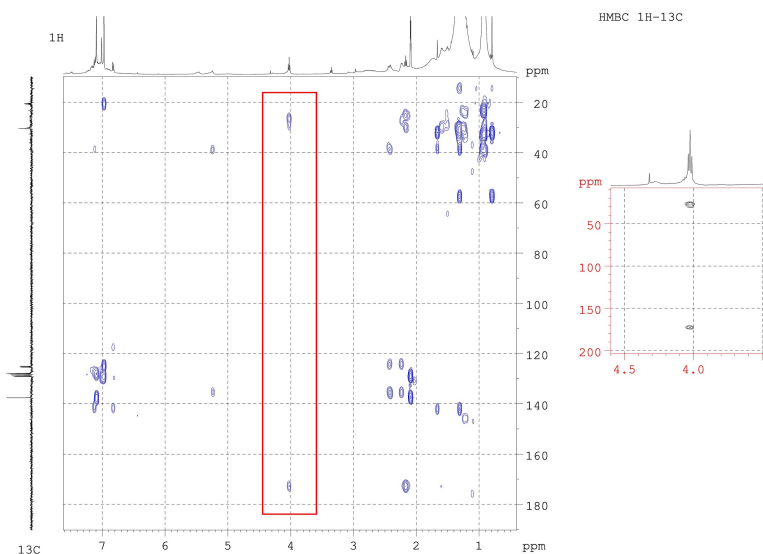


FIGURE II.11 – Spectre HMBC du résidu d'extraction au toluène du revêtement polychloroprène

Les déplacements chimiques à 4.02 ppm indiquent probablement la présence de protons CH_2-O . La HMBC permet d'identifier une corrélation de ce signal avec une liaison $C=O$ positionnée à 173 ppm qui est significative de la présence d'un ester [182]. Cela rejoint les analyses précédentes.

Des déplacements chimiques entre 6.8 et 7.1 ppm sont attribués aux liaisons aromatiques autres que celles du toluène [183]. En effet, le gonflement dans le toluène étant plus important que dans l'éthanol, nous pouvons penser qu'il permet d'extraire des composés de poids moléculaires faibles mais plus importants que ceux extraits à l'éthanol. Il peut s'agir d'agents de mise en oeuvre (plastifiants, huiles de process), de composés n'ayant

pas réagi ou d'impuretés. Cela explique le taux d'extraction plus élevé que dans l'éthanol ($14.5 \pm 0.5\%$ en masse de résidu d'extraction).

Des protons CH_2 sont également identifiés à 1.4 ppm et des protons CH_3 à 1.2ppm. Le rapport relatif des aires des pics CH_2/CH_3 permet de supposer la présence de 4 CH_2 pour un CH_3 et par conséquent de longues chaînes aliphatiques. Rien cependant ne permet d'établir si les chaînes aliphatiques sont reliées aux liaisons ester. Nous pouvons toutefois affirmer à partir des discussions avec les fournisseurs que les esters présents sont à chaînes aliphatiques.

Ces différentes analyses montrent que la formulation du revêtement polychloroprène étudié est complexe car elle fait intervenir plusieurs composés dont certains sont difficilement identifiables par les caractérisations physico-chimiques usuelles. D'autre part, les quantités ne sont pas connues. Nous pouvons cependant à partir de ces analyses et des discussions avec les fournisseurs conclure que le revêtement contient environ 7% en masse de plastifiants à base d'acides/esters d'acides gras à chaînes aliphatiques et environ 7% en masse de composés aromatiques et/ou paraffiniques.

La formulation permet d'identifier les pics (Tableau II.7) du spectre IRTF-ATR du revêtement à l'état initial (Figure II.12).

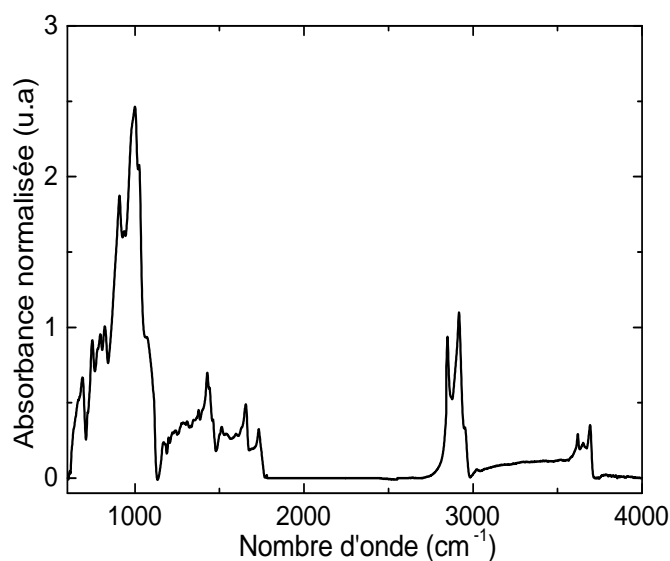


FIGURE II.12 – Spectre IRTF du revêtement actuel

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode
3698-3670-3656-3640	-OH du kaolin
2920-2855	$\nu - CH_2, CH_3$ aliphatiques
1735	$\nu - C = O$
1660	$\nu - C = C$ de $HC = CH_2$ (cis)
1540	$\nu - C = C$ de R-CR=CH-R, δ CH ₂ aliphatique
1460-1380	$\delta CH_2, \delta$ -CH aliphatique
1080	ν Si-O (SiO_2)
1000-900	ν Si-O (Si-OH)
823	C-Cl
798-760-702	Si-O-Al

Tableau II.7 – Attribution des bandes IRTF du CR actuel [180, 181]

2.3.2 La colle néoprène

La colle utilisée est une colle de contact à solvant bi-composante à base de néoprène. Elle comprend une résine de base en néoprène *Beugicolle 3004* et un durcisseur *Beugidurcisseur H40* à base de triisocyanate (Phosphorothiolate de tris-(p-isocyanatophényle)) (Figure II.13).

Les durées maximales de stockage à température ambiante sont de 12 mois. Les proportions des composants du mélange sont notées dans le tableau II.8

Les constituants	Parts en poids en g	Parts en volume en L
Beugicolle	15	2
Beugidurcisseur	0.52	0.08

Tableau II.8 – Données des proportions du mélange de colle

Le mélange est utilisé en l'état environ 2 heures à 20 °C pour le collage des assemblages.



FIGURE II.13 – Colle bi-composant de l'étude

La fraction solide a été mesurée dans la colle par différence de pesée entre l'ouverture du pot et après évaporation totale du solvant. Ce dernier est un mélange de solvants organiques dont l'acétate d'éthyle et le cyclohexane. On obtient 30% en masse de fraction solide.

Une mesure ATG a été réalisée sur le film et révèle la présence d'un taux de charges minérales de 10% en masse. L'analyse EDX des résidus montre la présence des composés suivants avec les proportions en masse.

Elément	O	Mg	Si	Zn	S	Ti
%massique	45	13	23	6.4	0.15	8

Tableau II.9 – Analyse EDX des éléments présents dans le résidu de colle

Les charges sont moins courantes dans la formulation des colles néoprènes car leur présence peut altérer les propriétés d'adhésion [25, 26]. Cependant elles peuvent être introduites en faible quantité pour réduire les coûts de production ou maîtriser la viscosité du mélange. Dans ce cas, les charges de faibles tailles de particules sont utilisées (inférieures à $5\mu m$). Les charges courantes sont le carbonate de calcium, le kaolin, le talc ou la silice. Au vue de la présence de Si et Mg dans la microanalyse des charges minérales, nous pouvons supposer que la colle contient du talc et/ou de la silice. Puisque la proportion massique du Mg par rapport au Si retrouvée dans la microanalyse est moins élevée que dans le talc, on peut supposer que la charge présente est de la silice. Le Tableau II.10 résume les principaux éléments de la formulation de la colle.

Eléments présents	Nature des additifs	Composés
Charges	Renforçantes Agent de recouvrement	Silice tétraéthyl silicate
Système de vulcanisation	Agent de vulcanisation Accélérateur Inhibiteur/Retardateur	ZnO Didocényl disulfide MgO
Agents de mise en oeuvre	Huiles aromatiques Huiles naphthaliques Huiles paraffiniques	Tétraméthyl-biphényl, (Diméthylbutenylidène)bis-benzène, etc. Dérivé trans-phényl-tétrahydro-naphtol Décane, Méthyl-décane, Undécane, Dodécène, Dodécane
Agents de protection	Anti-oxydants	BHT et Dérivé phenyl-phenylméthyl-oxadiazole
Autres	Pigment	TiO_2

Tableau II.10 – Eléments de formulation de la colle

La colle est utilisée selon deux procédés de fabrication des assemblages : le process de fabrication initiale des assemblages et le process de réparation des assemblages sur site. Les procédés de fabrication sont présentés au 2.4.3 et l'influence des conditions de process sur la microstructure et les propriétés de la colle au Chapitre V.

2.3.3 Le primaire d'adhésion

La référence du primaire utilisé est *Primaire 1* fourni par *ICP Beugin Industries*. La fiche technique indique la présence de polymères chlorés dissous dans un mélange de

solvants organiques. Les analyses GC/MS montrent que ces derniers contiennent principalement du xylène, du toluène, du méthylisobutylcétone, et du phénol. L'EDX du résidu après évaporation des solvants organiques montre la présence de composés probablement issus de charges minérales ou de pigments présents dans le primaire (Tableau II.11).

Elément	O	Ti	Si	Zn	Al
%massique	48	37	9	5	1

Tableau II.11 – Analyse EDX des éléments présents dans le résidu de primaire d'adhésion

2.3.4 L'acier

L'acier utilisé est un acier S235 dont les caractéristiques sont résumés dans le Tableau II.12.

Matériau	Acier S235
Module d'élasticité (GPa)	20.5
Densité (Kg/m^3)	7800
Coefficient de poisson	0.3

Tableau II.12 – Caractéristiques de l'acier de l'assemblage

La Figure II.14 montre la présence des impuretés sur la surface de l'acier qui justifie les préparations de surface mécaniques et chimiques réalisées avant collage.

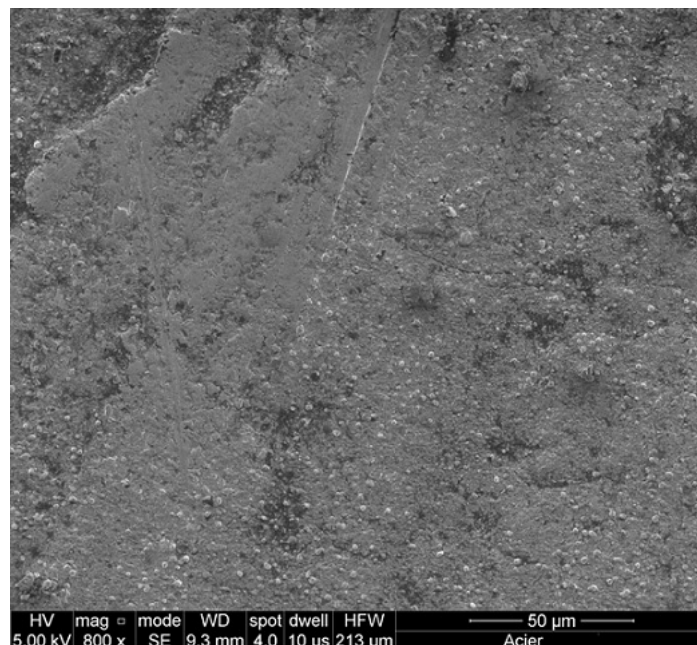


FIGURE II.14 – Etat de surface de l'acier avant préparation de surface

2.4 Préparation des éprouvettes et assemblages

2.4.1 Vulcanisation des matériaux modèles

Les mélanges des matériaux modèles sont réalisés sur un malaxeur bicylindres selon les formulations précédemment citées. Les temps de vulcanisation optimum de vulcanisation sont déterminés à l'aide d'un rhéomètre à rotor R100 de Monsanto. Les vulcanisations sont réalisées dans un moule en acier $240 \times 200 \times 2\text{mm}$ sous une presse à plateaux chauffants 50 tonnes. Le Tableau suivant résume les conditions de vulcanisation pour les différents matériaux.

Matériau	Temps de vulcanisation	Température de vulcanisation
CR sans silice	12min 40s	160°C
CR + 15 phr SiO_2	14min 40s	160°C
CR + 30 phr SiO_2	23min 10s	160°C
CR + 45 phr SiO_2	24min 50s	170°C
NR + 45 phr SiO_2	14min 35s	170°C

Tableau II.13 – Cinétiques de vulcanisation des matériaux modèles

2.4.2 Fabrication des films de colle

Des films minces de colle de $200\mu\text{m}$ d'épaisseur et des films épais de 1mm d'épaisseur sont réalisés. Toutes les solutions de colle ont été préparées selon les proportions indiquées dans les fiches techniques. Les films minces ont été réalisés avec le dispositif de la Figure II.15. Du papier téflon est posé sur la plaque tirée à vide. La solution de colle est ensuite disposée sur le papier téflon et étalée avec l'applicateur universel ZUA2000 selon l'épaisseur visée. Le vide est appliqué jusqu'à ce que le film de colle sèche totalement et les outils sont immédiatement nettoyés à l'acétone.

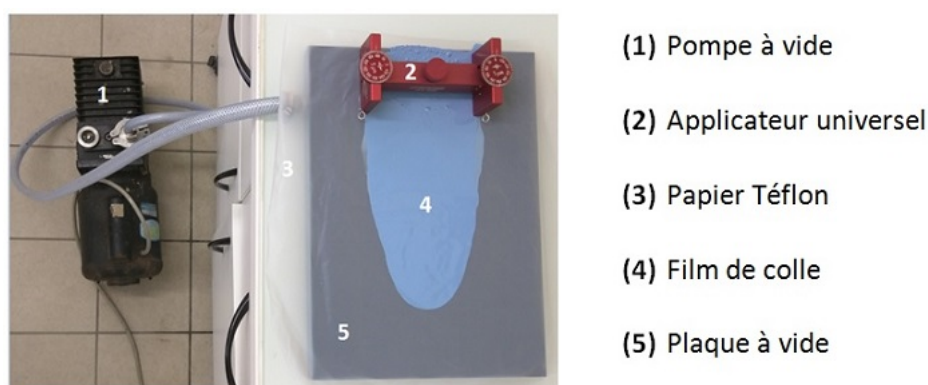


FIGURE II.15 – Fabrication des films de colle

Les films obtenus même s'ils étaient satisfaisants présentaient certaines limites.

- *Maîtrise de l'épaisseur* : Les colles de type néoprène sont des colles à solvant. Les films sont obtenus après évaporation totale du solvant. Même si les épaisseurs sont maîtrisées dans l'état liquide avec l'applicateur universel, ce n'est plus le cas après

évaporation du solvant. L'état de surface des films peut ainsi présenter certains défauts.

- *Présence de bulles* : Elles ne sont jamais totalement absentes même si le fait de tirer au vide permet de réduire leur proportion.

Ce dispositif est inadapté pour la fabrication des films épais. Pour les épaisseurs de 1 mm, les films de colle sont donc réalisés selon le procédé suivant (Figure II.16) qui a été défini pendant cette thèse. Il permet de réduire au minimum les bulles d'air beaucoup plus présentes dans la fabrication des films épais.

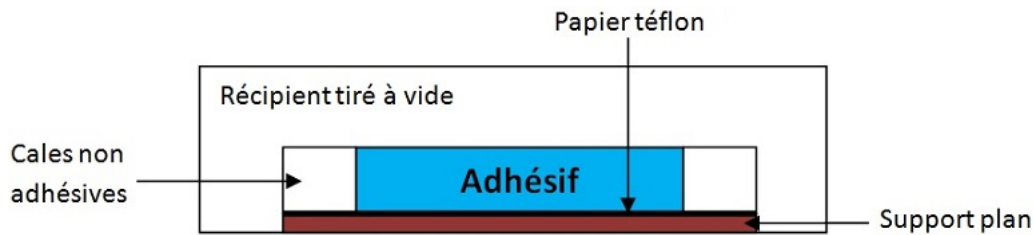


FIGURE II.16 – Fabrication des films de colle épais

Dans les deux cas, après évaporation totale du solvant sous hotte (le moment où la masse devient constante), les films de colle suivent la même histoire thermique que les assemblages dans leur état initial avant vieillissement. Seules les zones sans porosités et à épaisseur relativement constante sont sélectionnées et découpées à l'emporte-pièce pour les vieillissements et les essais.

2.4.3 Fabrication des assemblages

Préparation de l'assemblage complet

Le collage se fait dans une atmosphère contrôlée : l'humidité de l'air doit être inférieure à 75% et la température doit avoir un écart minimum de 3 °C au dessus du point de rosée. Les températures des substrats doivent être les mêmes que dans l'environnement de collage. L'acier est d'abord sablé blanc métal pour atteindre une rugosité minimale de 50 μ m. Ensuite le primaire est appliqué sur la surface dépoussiérée le jour même. Il faut attendre au minimum 2 heures et au maximum 4 semaines avant l'application de la colle. Deux procédés de collage peuvent être réalisés suivant le cas où on réalise des réparations sur site ou on confectionne les canalisations à l'état initial. Dans le premier cas, la surface du revêtement CR prévulcanisé à encoller est nettoyée au KCH avec des chiffons de lin propre. La colle, mélangée selon la directive EDF, est appliquée sur les deux surfaces à encoller en deux fois. Le temps d'attente de la première couche est entre 2 heures et 5 jours pour l'acier et entre 2 heures et 2 semaines pour le CR à des températures d'exposition comprises entre 5 °C et 35 °C. Ensuite la deuxième couche est appliquée sur les deux surfaces et les temps d'attente sont compris entre 45 minutes et 1 heure à 20 °C. Enfin, les deux surfaces encollées peuvent être mises en contact et on applique une pression manuelle au rouleau pour avoir un bon collage. Dans le cas où les canalisations sont confectionnées à l'état initial, le revêtement utilisé est du CR non vulcanisé. L'application des couches de colle sur le non vulcanisé et l'acier suivent les mêmes protocoles que précédemment. Cependant, l'assemblage subit dans ce cas une cuisson en autoclave à 110 °C pendant 7

heures sous 5 bars. Les assemblages métal/colle/revêtement vieillis dans cette étude ont été réalisés selon ce dernier process. Dans les deux cas, les tests de caractérisation initiaux sont réalisés au moins 48 heures après collage comme le préconise la directive EDF.

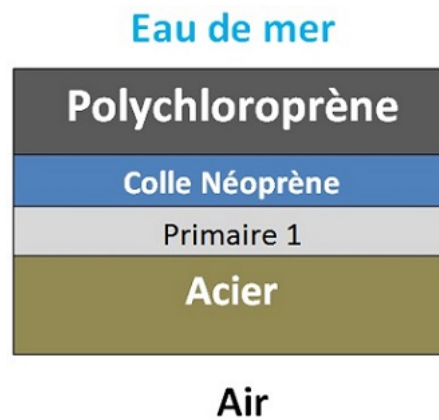


FIGURE II.17 – Assemblages métal/colle/revêtement

Préparation des assemblages revêtement/colle/revêtement

Les assemblages simple recouvrement Revêtement/colle/Revêtement ont été préparés selon le même process que l'assemblage complet de sorte à avoir les mêmes interfaces Revêtement/colle que dans les tuyauteries. Les revêtements sont collés à l'état non vulcanisé selon les dimensions des éprouvettes simple recouvrement de la norme NF EN 1465 puis mis en autoclave à 110 °C pendant 7 heures sous 5 bars.

Préparations des éprouvettes Arcan

Des assemblages métal/colle/métal ont été réalisés afin de mieux étudier le comportement de l'interface métallique. Les éprouvettes Arcan sont réalisés à cet effet. Les substrats des éprouvettes Arcan sont en acier doux S235 et en Aluminum EN AW 2017. Ils présentent des angles de bec de 30° pour une surface de recouvrement de 50mm × 10mm. Ils sont immergés dans un bain d'acétone pendant 4 heures puis chauffés à 100 °C pendant 2 heures pour éliminer les particules de lubrifiant. Ensuite les surfaces de collage sont poncées au papier de verre (grade 120), dégraissées avec un papier absorbant imbibé d'acétone et séchées à l'air sec pour éliminer les oxydes métalliques.

Le primaire 1 est appliqué. Le temps d'attente est de 2 heures sous hotte. Une première couche de colle est ensuite appliquée sur les deux substrats à l'aide d'une spatule et laissée sous hotte pendant 2 heures. Elle est suivie de la deuxième couche de colle. Après 45 minutes d'attente sous hotte, les deux substrats encollés sont mis en contact à l'aide du montage (Figure II.18). Il permet d'imposer une pression de collage et d'assurer une épaisseur du joint de colle de 0.4mm via deux vis serrés avec une clé dynamométrique de couple connu. Le montage est ensuite placé en étuve dans les conditions de température et de pression définis pour l'étude.

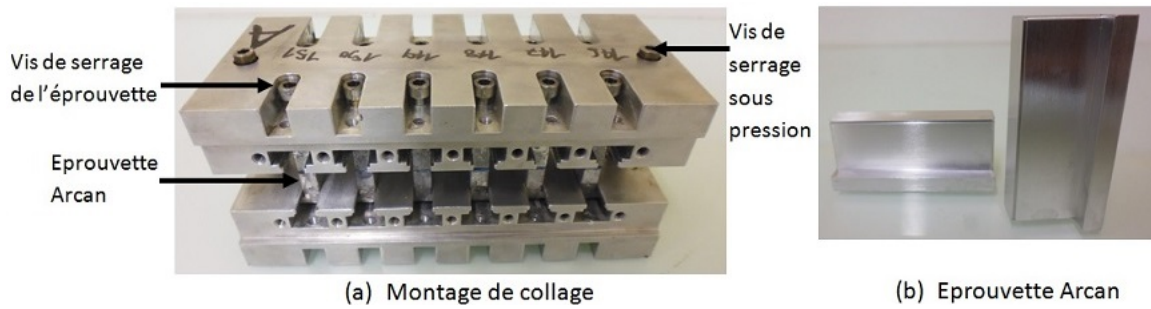


FIGURE II.18 – Collage des éprouvettes Arcan

3 Conditions de vieillissement

3.1 En immersion

La diffusion de l'eau a été déterminée par variation de masse d'échantillons carrés de 50mm de côté environ pour les revêtements d'étude et de 30mm de côté pour les films de colle de 1mm d'épaisseur et les matériaux modèles. Les élastomères sont découpés au cutter et immergés dans de l'eau de mer contenue dans des bacs à 4 températures différentes : $25\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$ et $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure II.19).



FIGURE II.19 – Bacs de vieillissement en immersion

L'eau de mer vient de l'estuaire de Brest et est renouvelée continuellement sans modifier la température. Les éprouvettes sont sorties régulièrement des bacs, séchées avec un chiffon propre de la même manière et leur masse est mesurée sur une balance *Sartorius LA 310 S* de précision 0.1mg . Le temps de mesure est inférieur à 5 minutes. La variation de masse Δm est notée :

$$\Delta m = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{Eq II.3})$$

Avec $m(t)$ et m_0 la masse de l'échantillon vieilli à l'instant t et à l'état initial.

Cette variation de masse est souvent assimilée à la quantité d'eau absorbée mais elle est une mesure globale qui peut prendre en compte d'autres phénomènes entraînant aussi des variations de masse. C'est pour cela que d'autres techniques telles que la mesure par désorption en mode isotherme (ATG présentée plus haut) ou le Karl Fischer sont parfois préférées. Le Karl Fischer permet de mesurer la quantité d'eau présente dans un matériau par titrage chimique. Cela consiste à faire évaporer l'eau et à la faire réagir avec de l'iode et du dioxyde de soufre en présence de méthanol et d'une base selon l'équation suivante :



Dans ce cas, seule la teneur en molécules d'eau H_2O est mesurée. De plus, l'avantage du Karl Fischer et de la désorption est la mesure des teneurs en eau sans connaître l'état initial des matériaux. Ces deux techniques ont cependant l'inconvénient d'être des moyens destructifs. Les essais Karl Fischer ont été réalisés sur les matériaux vieillis naturellement sur site à *EDF Lab* aux Renardières. Les mesures de teneur en eau ont été faites principalement par gravimétrie sur les autres matériaux.

Des éprouvettes de traction de type H3 ont aussi été découpées et vieillis par immersion dans les mêmes bacs de vieillissement. Elles sont prélevées et testées mécaniquement à intervalles de temps réguliers.

Des vieillissements ont également été réalisés dans un bac de vieillissement d'eau déionisée à 60 °C renouvelée et contrôlée en température. La prise en eau et l'évolution des propriétés mécaniques ont été suivies afin d'identifier le rôle de la chimie de l'eau sur les mécanismes et cinétiques d'absorption d'eau.

Les éprouvettes simple recouvrement revêtement/colle/revêtement et des éprouvettes Arcan métal/colle/métal ont aussi été vieillis en immersion totale dans ces bacs. Cela permet d'évaluer le comportement en milieu marin des interfaces revêtement/colle et métal/colle.

3.2 En étuve

Des vieillissements thermiques de l'assemblage complet ont été réalisés dans des étuves ventilées *Memmert* à $60 \pm 2^\circ\text{C}$. Les éprouvettes ont été mises sous vide dans du papier aluminium imperméable à l'air et à l'oxygène avant mise en étuve. Elles sont régulièrement prélevées et testées afin d'étudier l'effet de la température en milieu inerte sur les vieillissements accélérés.

3.3 En vieillissement monoface

La conception de ce moyen de vieillissement et sa mise en place ont été réalisées pendant cette thèse (Figure II.20). Il est destiné au vieillissement de l'assemblage complet métal/colle/revêtement. Le but est de se rapprocher le plus possible des conditions réelles d'utilisation en service et de s'affranchir des problématiques de corrosion qu'on aurait eues par immersion directe des éprouvettes en eau de mer. Pour cela, on dispose de cuves avec des ouvertures permettant le contact du revêtement seul avec l'eau de mer. Les cuves contiennent de l'eau de mer naturelle puisée dans la rade de Brest continuellement renouvelée et à des températures contrôlées de 25, 40, 60 et 80 °C. Les assemblages sont

fixés à la cuve via des plaques de fixation (Figure II.20 (b)) et sont régulièrement retirés, découpés au jet d'eau puis testés.

Les cuves sont placées sous des couvercles isolants afin d'assurer la même température du côté de l'acier (en contact avec l'air) que du revêtement (en contact avec l'eau) et d'éviter ainsi les gradients de température dans l'épaisseur de l'assemblage lors du vieillissement accéléré (Figure II.21).

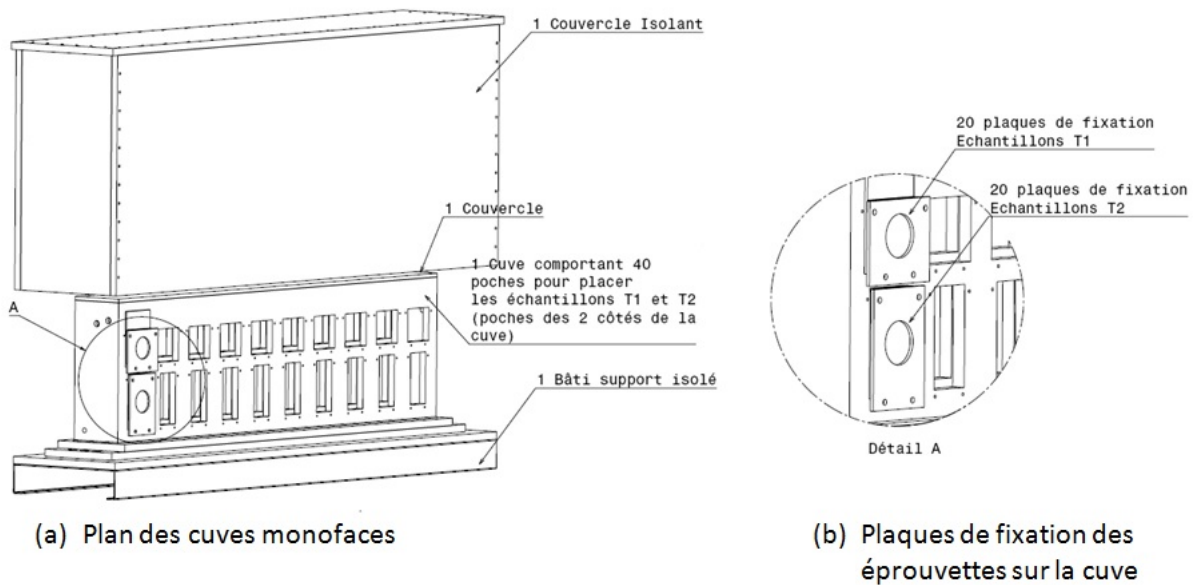


FIGURE II.20 – Schémas des bacs de vieillissement monoface

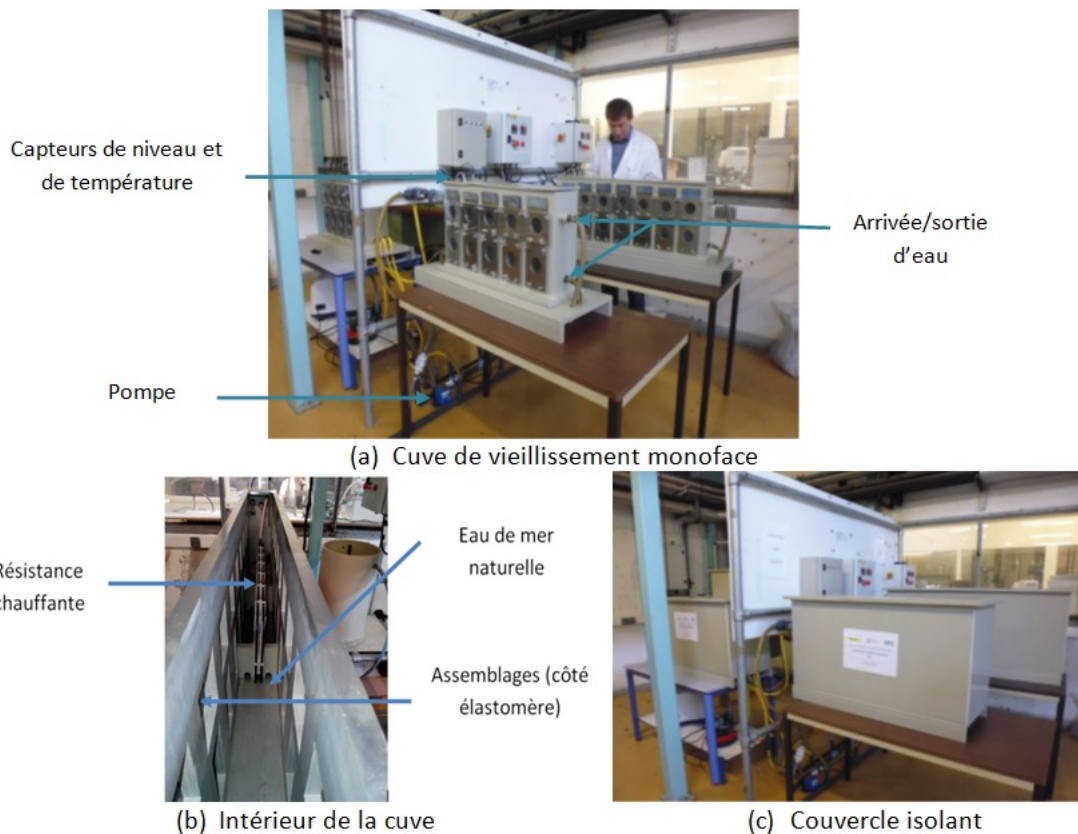


FIGURE II.21 – Bac de vieillissement monoface

Chapitre III

Mécanismes du vieillissement naturel des assemblages

Ce chapitre a pour but de présenter les résultats relatifs à l'étude des dégradations observées sur les assemblages utilisés sur sites depuis une trentaine d'années. En général, l'accès aux données issues du vieillissement naturel des matériaux dans les conditions normales de service est rare et leur dépouillement peu aisé. L'objectif est donc double. Il s'agira dans un premier temps de faire un état des lieux des différentes dégradations et ensuite de comprendre les mécanismes à l'origine de ces vieillissements naturels.

Des expertises sont ainsi réalisées sur les matériaux vieillis sur site. Nous présentons certains des résultats dans la première partie de ce chapitre. Suite à l'hétérogénéité des dégradations et l'absence d'information sur l'état d'origine non vieilli des matériaux, l'approche classique de compréhension des mécanismes s'avère limitée. Une approche statistique est alors mise en place afin de s'affranchir de la physique et de chercher des similitudes ou des liens entre les différentes données générées par les expertises des matériaux. Les résultats de cette approche statistique permettent de définir des groupes de données semblables et une zone d'intérêt commune à toutes les dégradations. Cette approche statistique est présentée dans la seconde partie de ce chapitre. Elle permet ainsi de définir des matériaux modèles qui seront étudiés en vieillissement accéléré afin de comprendre les mécanismes engendrés par la présence de l'eau dans les matériaux. Les résultats du vieillissement des matériaux modèles sont présentés dans la dernière partie de ce chapitre et permettent de mettre en exergue les mécanismes majeurs qui gouvernent les dégradations observées sur les assemblages présents sur site.

1 Introduction : Etat des lieux des vieillissements et conclusions des essais de caractérisation

Lors des contrôles périodiques et des opérations de maintenance, des dégradations ont été observées sur des assemblages présents sur site depuis une trentaine d'années. Cinq sites avec des situations géographiques différentes sont concernés. Nous les appellerons A, B, C, D et E pour des raisons de confidentialité. Les sites C, D et E se situent au bord de la mer avec des températures comprises entre 10 °C et 20 °C sur l'année et une salinité d'environ 35g/L. Le site B se situe en bordure d'un estuaire avec une eau saumâtre dont la température varie entre 10 °C et 25 °C sur l'année pour une salinité maximale de 10g/L et le site A en bordure d'un cours d'eau dont la salinité est de 0.3g/L pour une température maximale de 30 °C.

Lorsque des dégradations sont observées sur un site, le type de dégradations, le site concerné et la position sur le circuit de canalisations sont notés. Les dégradations observées sont selon les sites et les positions, des dégradations du revêtement, des pertes de propriétés d'adhésion (décollement, changement de mode de rupture...). Des échantillons sont ensuite découpés dans les zones dégradées et envoyés au laboratoire *R&D* pour des expertises. Les dégradations sont hétérogènes en ce sens qu'il n'y a pas un type de dégradation associé à un site particulier.

1.1 Préparation des échantillons

1.1.1 Protocole d'envoi et choix des essais

Les échantillons prélevés sont conditionnés dans des bidons hermétiques avec un fond d'eau représentative de celle qui circule dans les tuyauteries afin d'éviter leur séchage pendant le transport jusqu'au lieu d'expertise. Ils sont ensuite congelés à -4 °C une fois au laboratoire afin d'éviter la poursuite des phénomènes de vieillissement avant les différents essais. Ces échantillons sont principalement des découpes spécifiques ou des bandes de revêtement issues d'essais d'arrachement effectués lors des opérations de contrôle et de maintenance. Il arrive que l'on retrouve des traces de colle sur ces revêtements après arrachement. Les épaisseurs varient entre 4 et 6mm.

Les seules informations connues sur les matériaux sont que les revêtements sont en polychloroprène et les colles utilisées à base de néoprène. Les matériaux ne sont pas disponibles dans leur état d'origine non vieilli et les formulations initiales sont inconnues. Les matériaux sont donc caractérisés dans leur état vieilli.

Puisqu'il est connu que les élastomères en milieu marin vont absorber de l'eau qui aura des conséquences réversibles ou irréversibles sur les propriétés du matériau, le choix a été fait de mesurer la quantité d'eau contenue dans les matériaux ainsi que les dégradations physico-chimiques par IRTF-ATR. Toutes les analyses ont été réalisées au centre *Matériaux* d'EDF Lab.

La quantité d'eau contenue dans les matériaux a été mesurée par Karl Fischer. Cette technique permet de doser la quantité de molécules d'eau présentes et en ce sens, les résultats obtenus par Karl Fischer ne sont pas comparables à des mesures réalisées par suivi gravimétrique lors du séchage qui elles, sont globales.

Les spectres IRTF-ATR sont réalisés sur les matériaux séchés afin de ne garder que les informations liées aux dégradations irréversibles ayant eu lieu au sein des matériaux.

D'autre part, puisque le transport de l'eau dans les polymères se fait selon un mécanisme de diffusion, les mesures de teneurs en eau et d'IRTf-ATR sont réalisées dans l'épaisseur des matériaux afin de mettre en évidence des gradients de teneur en eau ou de dégradations physico-chimiques s'ils existent.

1.1.2 Préparation des échantillons pour le Karl Fischer et l'IRTf-ATR

Les échantillons pour les essais Karl Fischer et IRTf sont découpés dans l'épaisseur des matériaux prélevés sur site selon la Figure III.1 à l'aide d'une machine à parer après leur sortie du congélateur. Les échantillons pour les essais Karl Fischer sont pesés puis déposés dans un creuset Karl Fischer hermétiquement scellé. Les capsules de Karl Fischer sont repérées et pesées à l'avance. Afin de garantir un séchage minimum entre la découpe des films, le sertissage hermétique des capsules et la re-congélation, le protocole mobilise trois opérateurs en même temps. L'essai Karl Fischer est lancé une fois l'échantillon porté à température ambiante afin d'éviter les problèmes thermiques.

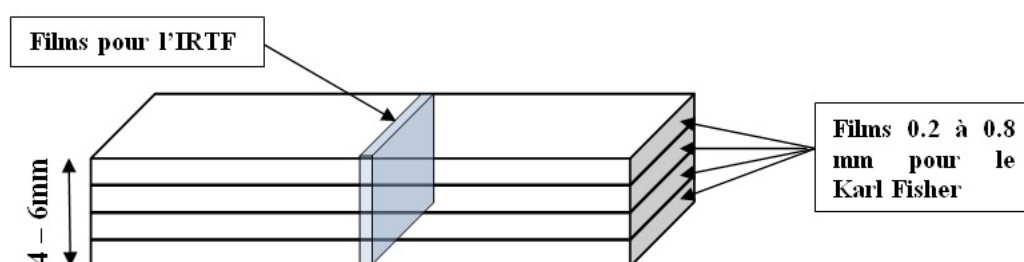


FIGURE III.1 – Plan de découpe des échantillons dans un prélèvement

Les échantillons pour l'IRTf-ATR sont découpés dans la tranche à l'aide d'un microtome cryogénique afin d'obtenir des films de très petite taille avec des géométries et états de surface maîtrisés. Les films sont ensuite séchés dans une étuve sous vide à 30 °C jusqu'à stabilisation de la masse avant d'être testés.

1.2 Conclusions des essais de caractérisation

1.2.1 Teneurs en eau dans les matériaux vieilliss sur site

Nous présentons ici les résultats de teneur en eau mesurée sur les différents prélèvements. La Figure III.2 montre la teneur en eau mesurée sur des prélèvements réalisés dans des endroits différents du circuit de canalisation du site C (C1, ..., C5) en fonction de la position de l'échantillon dans l'épaisseur du prélèvement. La position 0 correspond à la face du revêtement en contact avec l'eau de mer.

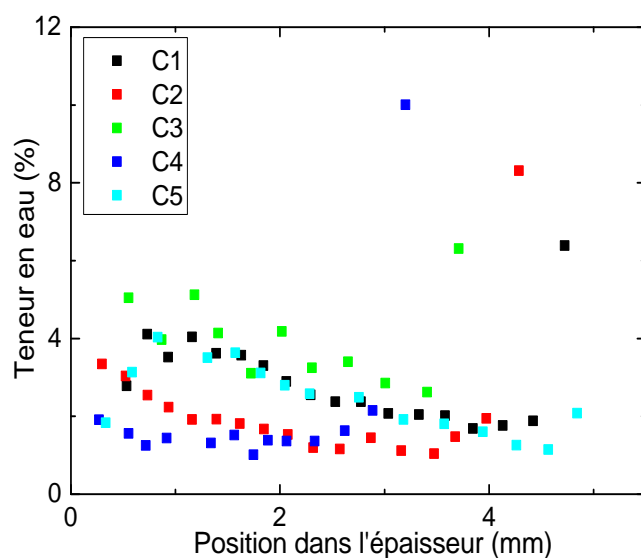


FIGURE III.2 – Evolution de la teneur en eau mesurée par Karl Fischer des prélèvements de revêtements du site C

Cette Figure montre la présence de gradients d'eau dans l'épaisseur des matériaux prélevés. Elle montre aussi que pour un même site, les profils d'eau dans l'épaisseur sont différents selon les prélèvements. Dans certains cas, la teneur en eau est plus importante dans la partie du revêtement en contact avec la colle et dans d'autres cas, les teneurs en eau sont constantes dans toute l'épaisseur du revêtement, ce qui montre une hétérogénéité des résultats d'un même site. Les quantités d'eau varient de 1 à 10% selon la position de l'échantillon testé mais la moyenne de teneur en eau dans toute l'épaisseur du revêtement est d'environ 3% pour les échantillons du site C.

La Figure III.3 montre la teneur en eau mesurée dans l'épaisseur de différents prélèvements effectués sur différents sites.

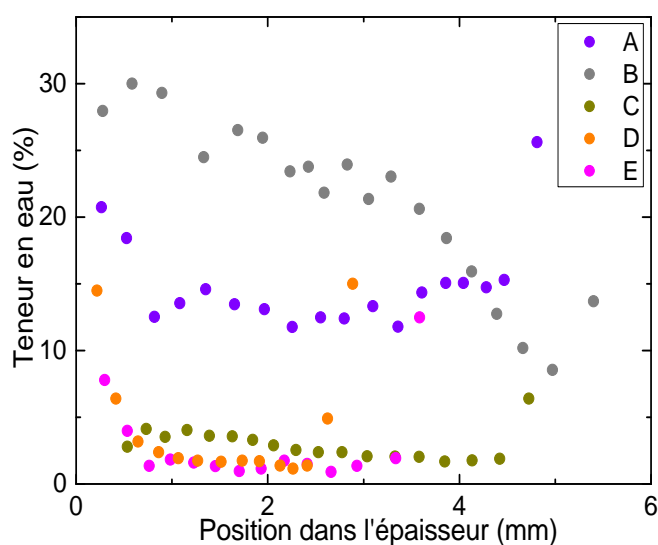


FIGURE III.3 – Evolution de la teneur en eau mesurée par Karl Fischer des prélèvements de revêtements de différents sites

On remarque des teneurs en eau plus importantes sur les prélèvements du site A en contact avec l'eau saumâtre et du site B en contact avec l'eau douce. Cela montre un effet de la chimie de l'eau sur le comportement des revêtements. On note également la présence de gradients de teneur en eau dans certains prélèvements et dans d'autres prélèvements, une teneur en eau constante dans l'épaisseur sauf aux bords (en contact avec l'eau ou avec la colle) où les valeurs sont plus importantes. Les teneurs en eau importantes relevées au voisinage de la face du revêtement en contact avec la colle sont des résultats inattendus puisque cette face n'est pas en contact direct avec l'eau au cours du vieillissement dans les conditions normales de service.

La présence de gradients de propriétés dans l'épaisseur pourrait s'expliquer par la diffusion de l'eau dans le revêtement qui n'a pas atteint un état d'équilibre. Et à l'inverse, l'absence de gradients d'eau dans l'épaisseur pourrait traduire un état d'équilibre du transport d'eau dans l'épaisseur.

1.2.2 Résultats IRTF-ATR des matériaux vieillis sur site

La Figure III.4 montre un spectre IRTF-ATR d'un échantillon prélevé dans l'épaisseur d'un revêtement vieilli sur site et séché. Elle montre les pics caractéristiques obtenus. Ces spectres ont permis d'identifier les matériaux comme étant effectivement des polychloroprènes. Le fait que les matériaux soient tous de couleur noire laisse peu de doute sur le fait qu'ils contiennent du noir de carbone. Même si l'on dispose de peu d'informations, on sait cependant que les matériaux contiennent des charges minérales contenant de la silice, c'est à dire soit du kaolin, du talc, des silicates d'aluminium, de la silice, etc. La présence de silicium a été confirmée par une analyse EDX des charges minérales après calcination. Cette information a permis d'identifier la nature de certains pics présents. Les résultats de l'identification des pics sont résumés dans le Tableau III.1.

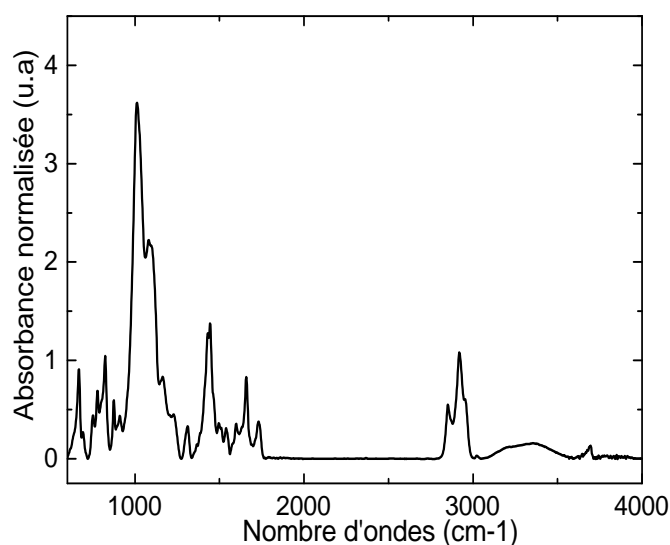


FIGURE III.4 – Spectre IRTF-ATR d'un échantillon de C

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode
3690-3400-3364-3200-3014	-OH
2952-2920-2850	$\nu - CH_2, CH_3$ aliphatiques
1731	$\nu - C = O$
1647	$\nu - C = C$ de $HC = CH_2$ (cis)
1540	$\nu - C = C$ de R-CR=CH-R, δ CH ₂ aliphatique
1419	$\delta CH_2, \delta$ -CH aliphatique
1160-1082	ν Si-O (SiO_2)
1009-909	ν Si-O (Si-OH)
825	C-Cl
664	CH aromatiques

Tableau III.1 – Attribution des bandes IRTF d'un revêtement vieilli sur site

Les pics sont normalisés par rapport au pic à $825cm^{-1}$ relatif à la liaison $C - Cl$. L'état de l'art sur le vieillissement des polychloroprènes en milieu marin a permis d'identifier les pics relatifs aux dégradations possibles à savoir l'oxydation (avec les pics à $1731cm^{-1}$, $1647cm^{-1}$), les pics relatifs à l'hydrolyse des charges notamment les pics de silice ($1082cm^{-1}$, $1160cm^{-1}$) et silanol ($909cm^{-1}$, $1009cm^{-1}$).

Tout comme pour les résultats de la teneur en eau, il était impossible d'identifier des tendances générales et communes dans l'évolution de ces pics au cours du vieillissement des matériaux. Aucune corrélation évidente n'a pu être directement établie entre la présence de l'eau et l'évolution des pics caractéristiques classiques de dégradations du polychloroprène. De plus, les matériaux ne sont pas connus à l'état initial non vieilli. Ces spectres sont donc plus étudiés dans la partie suivante avec des outils statistiques.

En résumé, les résultats des expertises montrent qu'il y a une hétérogénéité dans les processus de vieillissement des assemblages en service aussi bien en termes de teneur en eau que sur les dégradations physico-chimiques irréversibles observées. Cette hétérogénéité peut s'expliquer par une différence des formulations des matériaux d'origine (revêtement et colle), une différence des procédés de fabrication des matériaux et assemblages avant mise sur site ou une différence dans les conditions de vieillissements (présence sur des sites différents, chimie de l'eau différente pour certains sites, temps de prélèvements différents...). Les deux premières hypothèses ne sont pas vérifiables en ce sens que l'on dispose de très peu d'informations relatives à l'état initial des matériaux et assemblages. Il est donc difficile de déduire de ces expertises des scénarios de dégradations par une approche classique (c'est-à-dire à partir des travaux existant dans la littérature) puisque ces paramètres sont des paramètres clés dans le vieillissement des matériaux polymères en milieu humide.

Le choix est donc fait de s'affranchir de la physique derrière les résultats des différentes expertises et d'utiliser une approche statistique. Cela est possible au vue de la quantité de données (environ 854 spectres IRTF et teneurs en eau). Cette approche est développée dans la partie suivante.

2 Approche statistique et choix des matériaux modèles

2.1 Démarche de l'approche statistique

L'approche classique de compréhension des mécanismes de vieillissement à l'état naturel s'avère insuffisante du fait de l'hétérogénéité des résultats et de l'absence des informations sur l'état initial des matériaux non vieillis. Cette hétérogénéité découle a priori des différences entre les paramètres clés qui pilotent les vieillissements (formulation, process, conditions de vieillissement). Nous développons donc dans cette partie, une approche statistique de compréhension des résultats du vieillissement naturel.

Cette approche statistique aura pour objectif de répondre à deux questions principales.

- Au delà de l'hétérogénéité des résultats, existe-t-il des configurations qui se ressemblent au point d'être regroupées par des scénarios de vieillissement ?
- Quelles sont les informations les plus pertinentes à étudier ? Autrement dit, parmi les variables du problème (les résultats des expertises), quelles sont les plus influentes ?

Pour répondre à ces questions, nous disposons de :

- tous les pics des spectres infrarouge (16 pics avec l'intensité correspondante) ;
- les teneurs en eau associées aux positions de prélèvement dans l'épaisseur des revêtements ;
- le nom des sites ;
- la position des prélèvements des revêtements sur les circuits de canalisation, soit au total 20 variables.

Puisque l'approche statistique est sensible au formalisme des spectres, ceux ci sont donc dépouillés en assurant une ligne de base bien définie puis normalisés par rapport au pic à 825cm^{-1} de la liaison $C - Cl$. Les travaux dans la littérature ont montré que ce pic est invariable lors du vieillissement des polychloroprènes en milieu marin [131, 184]. Cette normalisation rend possible la comparaison des différents spectres obtenus en IRTF-ATR entre eux. Toutes les données finales utilisées dans cette approche statistique sont générées par *EDF Lab*.

On rappelle que les spectres IRTF des matériaux séchés traduisent les dégradations irréversibles liées a priori à la diffusion de l'eau dans le revêtement. Le but de la démarche est donc d'expliquer les données relatives aux spectres IRTF par les quatre autres variables.

Ainsi, l'objectif de l'approche statistique sera d'identifier d'une part des groupes de prélèvements ayant des informations similaires dans les spectres IRTF et d'autre part des zones spectrales qui traduisent des tendances communes ou particulières en vieillissement. Les résultats seront interprétés en lien avec les variables de position dans l'épaisseur et sur le site, la teneur en eau et le site. La démarche résumée par la Figure III.5 répond par étape à ces questions.

- Comment représenter les spectres IRTF de façon à visualiser les 854 échantillons ? En particulier, est-il judicieux de travailler avec les 16 variables de pics ou peut-on tenir compte des corrélations (donc redondances entre elles) en les projetant dans un espace réduit ? Cela peut se faire par une analyse en composantes principales (ACP) dont le principe sera présenté dans la suite.
- Parmi les échantillons définis par les spectres IRTF, peut-on mettre en évidence

des groupes homogènes correspondant à des scénarios de vieillissement ? Peut-on également identifier des scénarios de vieillissement dont l'étude serait pertinente, autrement dit, des «zones d'intérêt» qui traduisent des mécanismes de vieillissement majeurs et qui sont communs aux échantillons ? Nous utiliserons pour cela des algorithmes de partitionnement de données hétérogènes en des groupes homogènes. Ces outils statistiques sont présentés dans la suite.

- Enfin, comment expliquer les différents groupes ou zones d'intérêt en lien avec les autres variables (le site, la position sur le circuit de canalisation, la position dans l'épaisseur, la quantité d'eau) ? Il s'agit statistiquement d'estimer un modèle de régression (plus précisément de classification) qui permet de prédire le groupe d'un spectre à partir des variables disponibles. Cette étape permet aussi de mettre en place une étude de vieillissement sur des matériaux modèles qui permettent de comprendre les phénomènes qui gouvernent les évolutions des spectres notamment au niveau des zones d'intérêt.

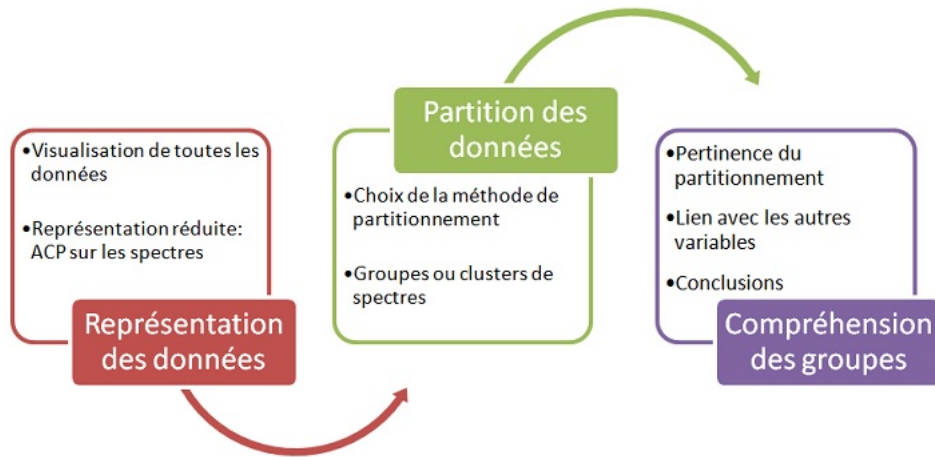


FIGURE III.5 – Démarche de l'approche statistique

L'étude statistique est réalisée avec le logiciel R.

2.2 Représentation des données

Nous disposons de 854 échantillons de 20 variables parmi lesquelles 4 variables explicatives :

- le site ;
- la position du prélèvement étudié sur le circuit de canalisations qu'on appellera *Tranche* ;
- la position des échantillons prélevés dans l'épaisseur des revêtements puis testés en Karl Fischer et en IRTF-ATR qu'on appellera *Position* ;
- la teneur en eau mesurée dans l'épaisseur des revêtements associée à chaque *Position* qu'on appellera *eau*.

Les 16 autres variables sont la hauteur (absorbance normée par rapport au pic C-Cl) des 16 pics des IRTF réalisés sur les échantillons prélevés dans l'épaisseur des revêtements expertisés. Les noms associés aux variables de pics correspondent aux nombres d'ondes caractéristiques.

2.2.1 Représentation graphique de toutes les données

Nous représentons dans un premier temps toutes les données de manière visuelle via la fonction *ggparcoord* de R [185, 186]. Cette fonction permet de visualiser les associations entre les valeurs prises par les différentes variables d'une population de données. Chaque variable est représentée sur un axe vertical. Les valeurs prises par les différentes variables pour un même échantillon sont reliées par des traits. Cette visualisation graphique permet alors d'observer les chemins préférentiels potentiels entre les variables.

La Figure III.6 montre les résultats. L'axe des teneurs en eau est en pourcentage massique. Les axes des pics du spectres sont en unité arbitraire (ua) soit les valeurs des absorbances normées par rapport au pic C-Cl. Le formalisme de notation des variables de pics est tel que la variable du pic à 3400cm^{-1} par exemple est noté *X3400*. Les sites (valeurs non ordinales) sont représentés par des numéros : 0 pour A, 1 pour B, 2 pour C, 3 pour D et 4 pour E. Les *tranches* aussi sont représentées par des numéros. Les échantillons sont prélevés dans l'épaisseur avec un pas constant et les valeurs de *position* correspondent au numéro de prélèvement. La position 0 est attribuée à la face du revêtement en contact avec l'eau.

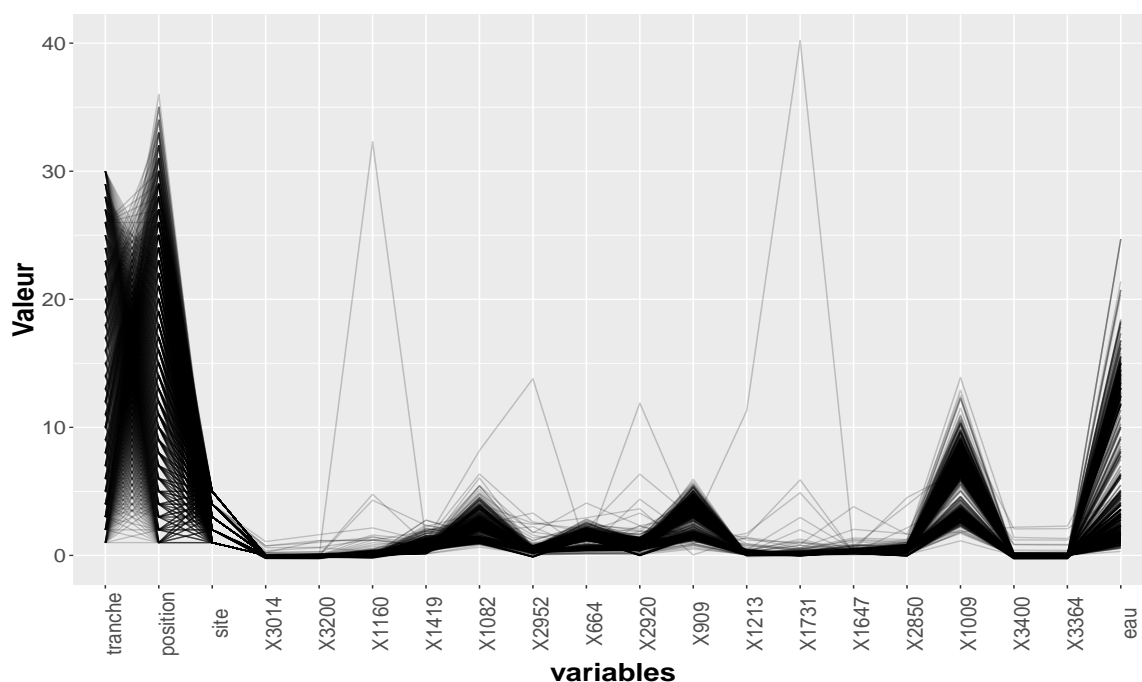


FIGURE III.6 – Représentation visuelle de toutes les données en fonction des différentes variables

La Figure III.7 montre une représentation de toutes les données où tous les axes sont normés entre 0 et 1 par rapport aux valeurs minimales et maximales des différentes variables. Le but est de mieux observer les variations des valeurs de chaque variable.

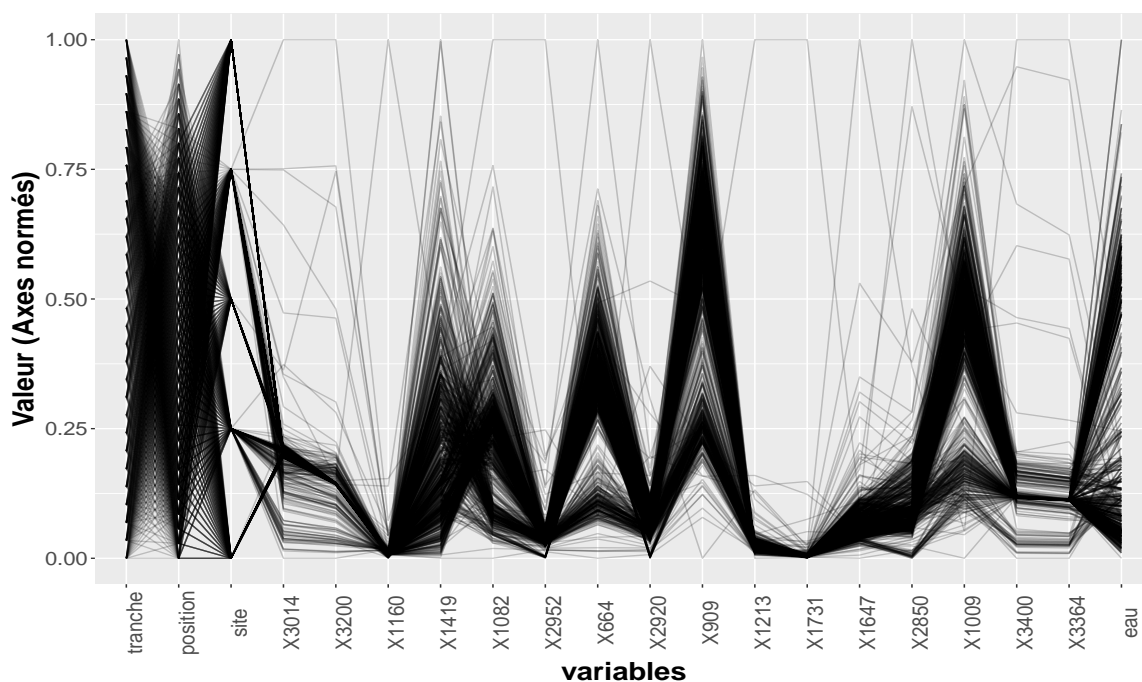


FIGURE III.7 – Représentation visuelle de toutes les données en fonction des différentes variables : Axes normés entre 0 et 1

Ces graphes montrent qu'il existe deux chemins préférentiels pour les pics de silice (1082cm^{-1}) et silanol (909cm^{-1} et 1009cm^{-1}) correspondant à de fortes ou de faibles intensités de pics. Ces pics peuvent donc être considérés comme des variables d'intérêt de l'étude des mécanismes de vieillissement naturel. Nous remarquons de même deux chemins dans les valeurs de teneur en eau. L'intensité des pics de carbonyle (1731cm^{-1}) semble toutefois peu varier pour la majorité des spécimens de la population.

Avant d'entamer toute démarche statistique visant à expliquer la répartition des données observées, on peut se demander si les chemins préférentiels de ces pics silanol/silice correspondent à des valeurs particulières des quatre variables explicatives disponibles. Les mêmes données sont donc représentées avec une échelle de couleur déterminée par l'intensité des pics silanol sur la Figure III.8. Les axes sont normés ici aussi.

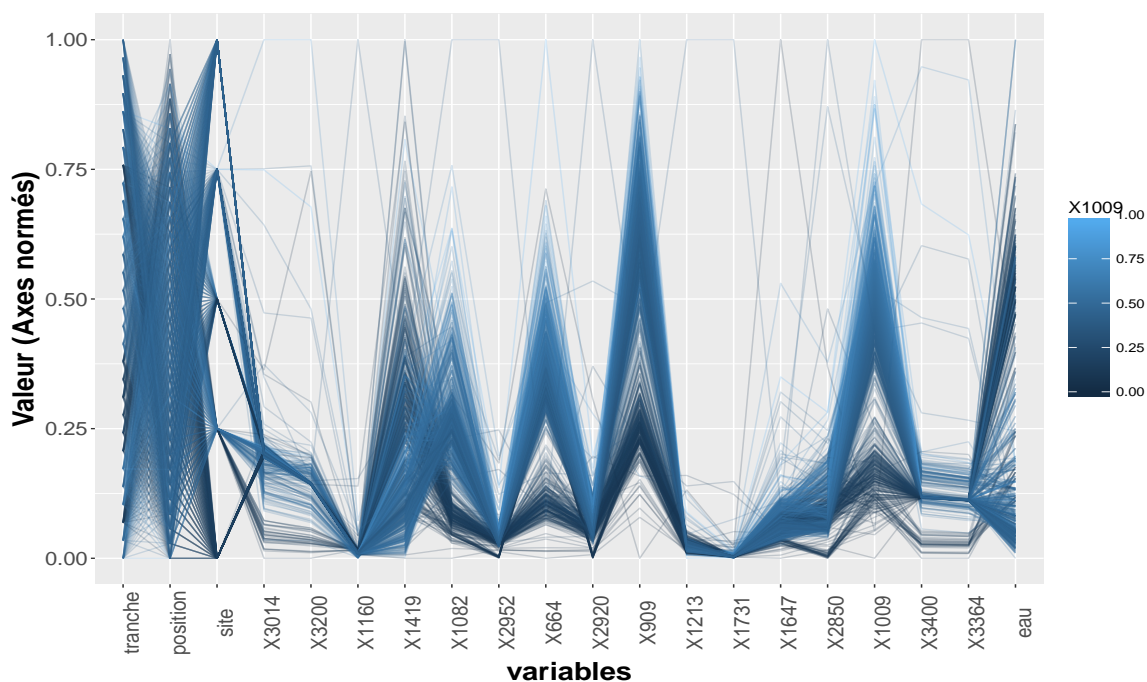


FIGURE III.8 – Représentation visuelle de toutes les données en fonction de l'intensité des pics de silanol

La Figure III.8 montre que les échantillons avec des intensités de silanol ($X1009$) élevées sont présents sur tous les sites sauf le site C et uniformément répartis dans l'épaisseur des revêtements. Ils sont également présents dans la majorité des prélèvements étudiés (tranches). De plus, les teneurs en eau associées ne sont pas les plus élevées de l'ensemble des échantillons. Ces résultats ne permettent donc pas de conclure simplement quant au lien entre les teneurs en eau et des phénomènes connus de la littérature comme l'hydrolyse des charges (de silice dans notre cas) en présence d'eau.

La Figure III.9 présente la répartition des échantillons selon la teneur en eau (axes normés). Elle montre que la teneur en eau est principalement discriminante pour les sites. Ainsi, les teneurs en eau les plus élevées sont observées parmi les matériaux prélevés sur les sites C et B qui sont respectivement en contact avec de l'eau douce et de l'eau saumâtre. Elles semblent correspondre à des intensités en silanol (909cm^{-1} et 1009cm^{-1}) et de silice (1082cm^{-1}) faibles. Elles sont également associées aux mesures réalisées aux bords des échantillons (au voisinage de la face en contact avec l'eau majoritairement).

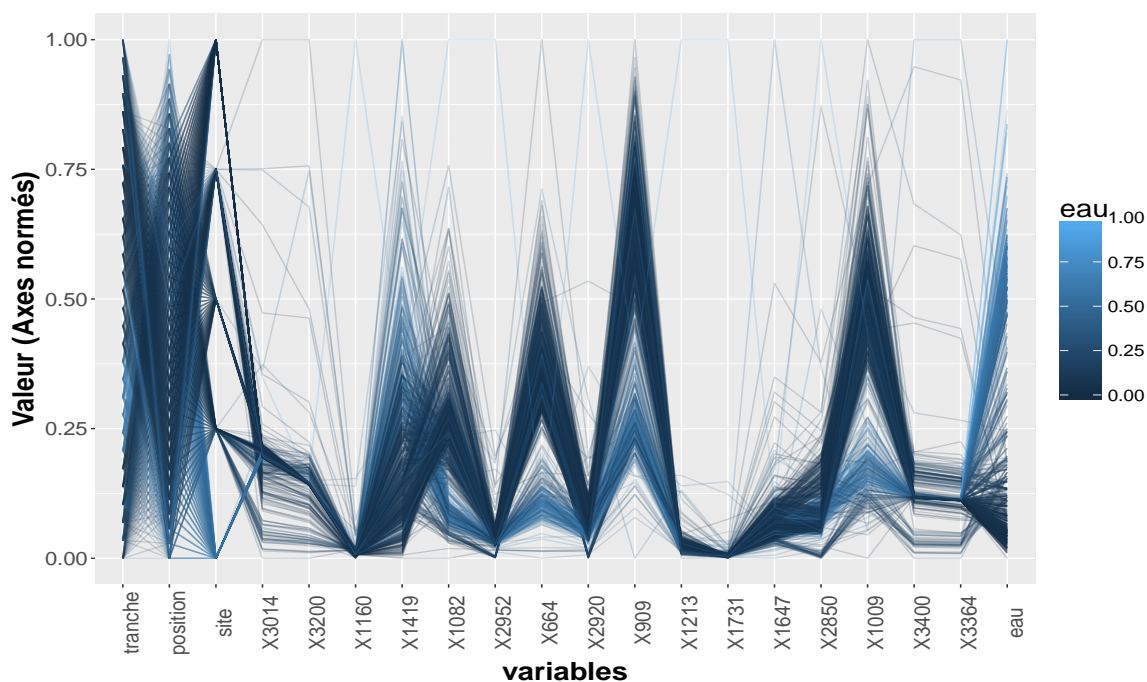


FIGURE III.9 – Représentation visuelle de toutes les données en fonction de la teneur en eau

Ces représentations graphiques permettent donc d’avoir une première visualisation des tendances et des liens qui existent entre les différents résultats des expertises. Elles mettent en évidence l’influence de la chimie de l’eau sur les quantités d’eau absorbées. Les teneurs en eau sont d’autant plus élevées que la salinité de l’eau est faible et donc l’activité de l’eau plus importante. Ces résultats correspondent aux tendances retrouvées dans la littérature [32, 187]. D’autre part, les teneurs en eau les plus élevées dans l’épaisseur se situent majoritairement au voisinage de la face en contact avec l’eau. Ce dernier constat correspond aux profils d’eau généralement observés dans l’étude du transport de l’eau dans les polymères.

Toutefois, même si les pics de silice/silanol semblent jouer un rôle premier dans la répartition des données, il est délicat de faire un lien direct entre leurs valeurs et les teneurs en eau. On remarque en outre que certains pics comme les pics aliphatiques (1419cm^{-1}) ou de la double liaison carbone (1647cm^{-1}) semblent être liés aux premières tendances de vieillissement observées. Il est cependant difficile et hasardeux d’établir un lien direct entre leur évolution et l’évolution des teneurs en eau ou des marqueurs classiques de vieillissement.

Ainsi, cette étude préliminaire montre que la représentation graphique des données ne permet pas d’expliquer tous les liens entre les différentes variables à cause de leur nombre et de leur hétérogénéité. Le choix est donc fait d’étudier différemment les données en réduisant le nombre de variables par la méthode de l’Analyse en Composantes Principales (ACP). Dans toute la suite, les axes ne sont plus normés entre 0 et 1. Les données sont définies comme sur la Figure III.6.

2.2.2 Représentation des spectres dans un espace réduit

L'étude graphique précédente a montré les mêmes tendances à la hausse et à la baisse pour certains pics qui, de ce fait, sont fortement corrélés et redondants quant à l'information qu'ils apportent. Ce constat suggère une réduction de dimension que nous traitons par analyse en composantes principales.

L'ACP permet de représenter un ensemble de données dans un espace réduit tout en conservant le maximum d'informations intéressantes. C'est une méthode descriptive qui s'appuie sur un modèle statistique.

On considère n ($n \geq 2$) données notées $S_1, \dots, S_i, \dots, S_n$, sur lesquelles on observe p ($p \geq 2$) variables quantitatives appelées $X^1, \dots, X^j, \dots, X^p$. On note x_i^j l'observation de la variable X^j sur la donnée S_i . Les données peuvent être représentées par n individus dans un espace de dimension p (matrice n fois p).

Le principe de l'ACP est de réduire la dimension du problème en projetant les n individus dans un sous espace de dimension q ($q < p$) : l'espace des composantes principales. De plus, pour contenir le maximum d'informations, les q composantes principales doivent maximiser la dispersion du nuage des observations c'est-à-dire la variance.

En pratique, on cherche les q composantes principales C^1, \dots, C^q , comme des combinaisons linéaires des variables initiales $X^1, \dots, X^j, \dots, X^p$:

$$C^1 = a_1^1 X^1 + a_1^2 X^2 + \dots + a_1^p X^p$$

$$C^2 = a_2^1 X^1 + a_2^2 X^2 + \dots + a_2^p X^p$$

...

telles que :

- C^1 contienne le maximum d'information soit, $var(C^1)$ maximum et $\sum_{j=1}^p (a_1^j)^2 = 1$. Les données sont expliquées le plus complètement possible par C^1 .
- C^2 doit remplir les mêmes conditions et on impose en plus que C^1 et C^2 soient non corrélées (orthogonaux) pour s'assurer que l'information apportée par C^2 soit nouvelle par rapport à celle contenue dans C^1 .
- etc.

La base des n individus peut maintenant s'exprimer en fonction de ces q nouvelles variables. En effet, chaque donnée S_i peut s'écrire :

$$S_i = \sum_{j=1}^q c_i^j C^j$$

Où c_i^j est la contribution de la variable C^j sur l'individu i .

La résolution de ce système s'appuie sur des outils de l'algèbre linéaire (décomposition en valeurs singulières) que nous ne développerons pas ici et que le lecteur pourra trouver dans la littérature [188, 189]. On choisit dans la pratique un nombre de composantes assez faible (généralement 2 ou 3) pour faciliter l'interprétation de l'analyse.

Nous disposons des variables relatives aux spectres infrarouges qui contiennent les informations liées aux dégradations irréversibles au sein des matériaux. Ces variables

sont nombreuses et corrélées entre elles, ce qui complique l'analyse des spectres. Nous choisissons donc de les représenter autrement au moyen d'une ou 2 variables par l'ACP.

L'ACP est réalisée sous R avec la fonction *princomp* [190, 191] sur les 16 variables des pics des spectres IRTF. La variance cumulée des 2 premières composantes principales est de 64%. Si l'on considère les 3 premières composantes, la variance cumulée devient 84% (Figure III.10).

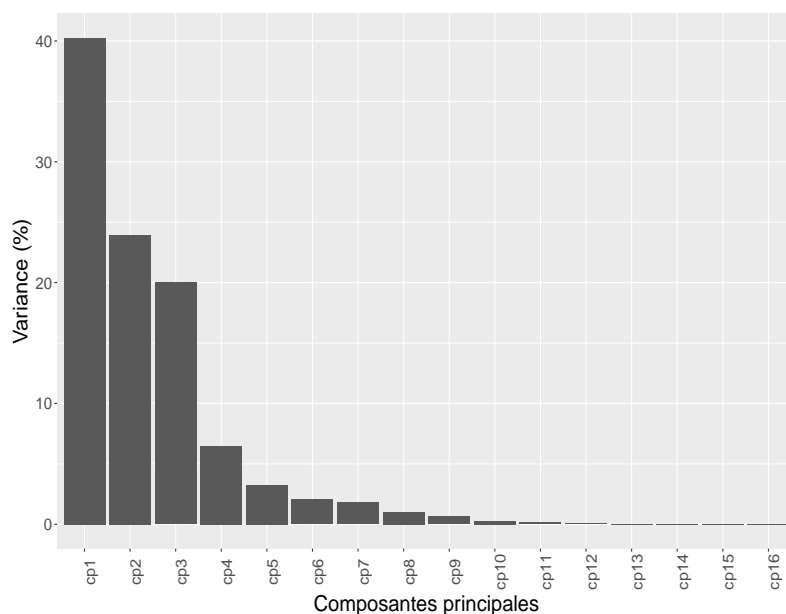


FIGURE III.10 – Variance des composantes principales de l'ACP

La Figure III.11 montre les projections des 854 observations initialement en dimension 16 dans l'espace des deux premières composantes principales.

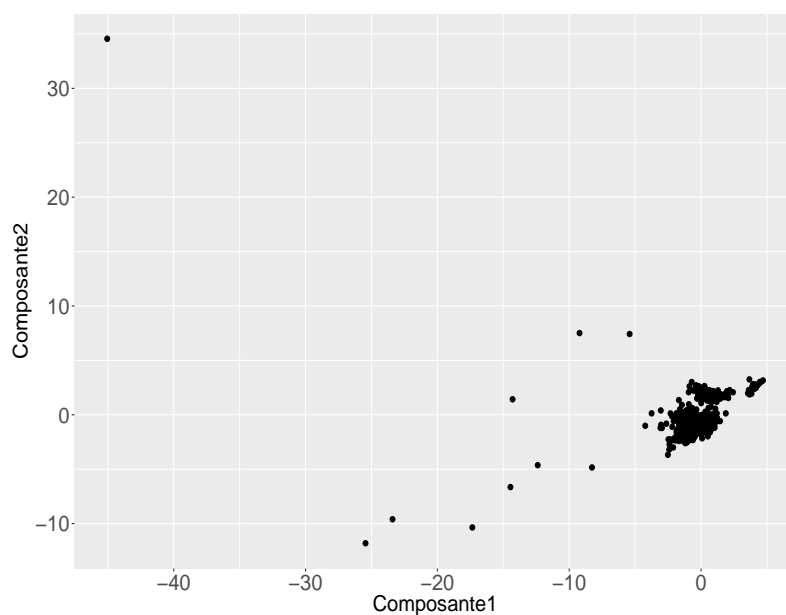


FIGURE III.11 – Représentation des données dans l'espace des 2 premières composantes principales de l'ACP

L'ACP est fondée sur la diagonalisation de la matrice de covariance des 16 composantes initiales. Or, on remarque sur la Figure III.11 que certaines observations sont atypiques car éloignées du nuage de points. Ces points atypiques (horsains ou outliers) occasionnent la surestimation de la dispersion des observations. Leur influence peut être limitée en utilisant par exemple des statistiques robustes. Une estimation robuste de dispersion consiste à détecter les points atypiques, puis à les exclure ou à minimiser leur contribution dans les calculs [192, 193].

Nous réalisons donc une estimation robuste de la matrice de covariance avec l'algorithme Minimum Covariance Determinant (MCD, fonction *covMcd* sous R) [194, 195]. La méthode MCD repose sur l'idée qu'un point éloigné des autres observations engendre une forte augmentation du volume qui entoure les points, donc du déterminant de leur matrice de covariance. N'est donc retenue dans le calcul qu'une proportion ($\alpha = 95\%$) de points, correspondant à une dispersion minimale.

Autrement dit, l'estimation robuste signifie que nous faisons l'hypothèse qu'une partie des observations présente trop de singularités (points atypiques liés par exemple aux essais expérimentaux ou à des mécanismes particuliers) pour être intégrée dans une étude qui se veut la plus générale possible.

Les résultats de l'ACP robuste sont représentés sur les Figures III.12 et III.13. Ils montrent qu'une première composante porte la plus grande partie de la variance et la variance cumulée des deux premières composantes principales est de 95% (Figure III.12). Nous pouvons donc conclure que l'ACP robuste est plus adaptée pour la représentation des données que l'ACP «classique». Elle permet de conserver 95% de l'information initiale avec 2 composantes principales, ce qui permet une représentation plus simple dans un espace réduit à 2 dimensions.

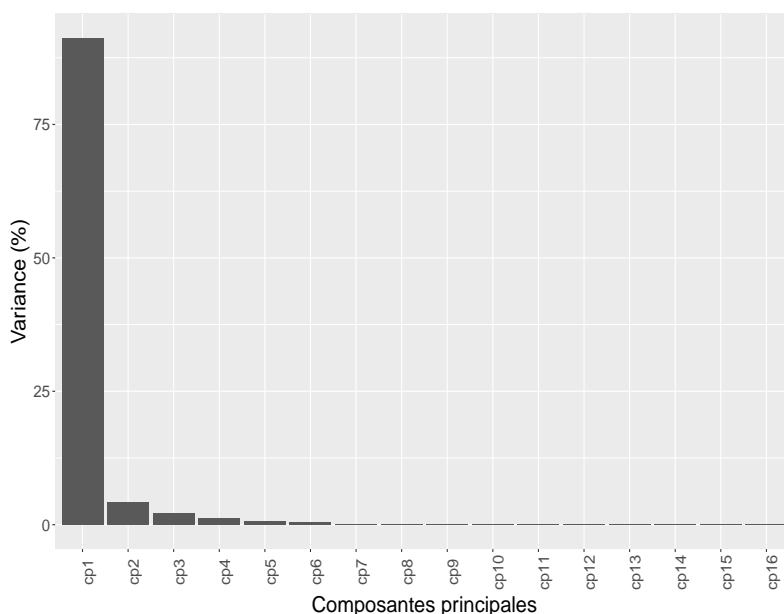


FIGURE III.12 – Variance des composantes principales de l'ACP robuste

La Figure III.13 montre la représentation des données dans le plan des 2 premières composantes.

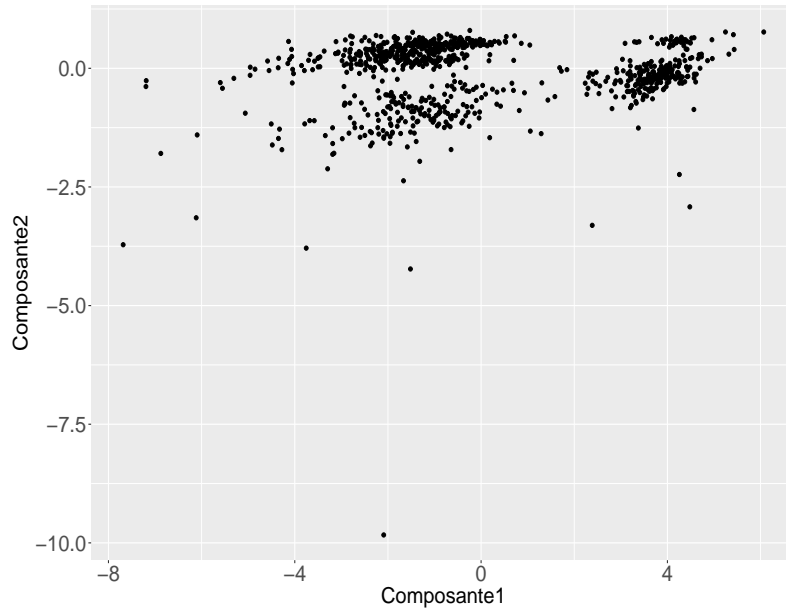


FIGURE III.13 – Représentation des données dans l’espace des 2 premières composantes principales de l’ACP robuste

L’ACP permet aussi de mettre en évidence des similarités entre les individus. En effet, dans l’espace réduit, on remarque des agrégats de points. Plus les points sont proches, plus les individus se ressemblent. Puisque des points proches (au sens d’une distance à définir) correspondent théoriquement à des spectres qui se ressemblent, nous nous proposons de définir des groupes de spectres en utilisant une approche indirecte basée sur le partitionnement (ou clustering) des points. C’est l’objectif du paragraphe suivant où nous déterminons les regroupements possibles dans l’espace réduit.

2.3 Partitionnement ou Clustering

Les données initiales sont représentées dans un espace à 2 dimensions dans le repère des 2 premières composantes principales issues de l’ACP robuste (Figure III.13). Il est possible de distinguer dans ce plan des agglomérats de points qui traduisent des groupes ou des clusters d’individus dont les spectres qui leur sont attachés sont semblables. Il existe des procédures mathématiques de partitionnement dans l’espace des ACP [196].

2.3.1 Partitionnement des données par la méthode des k -means

La méthode des k -means est la méthode de partitionnement la plus courante en statistiques. Elle permet de faire des partitionnements de données en k groupes ou clusters homogènes (k étant un entier) de façon à minimiser la somme des carrés des distances d’un point à la moyenne des points de son cluster. Cette méthode nécessite de fixer le nombre k de clusters à réaliser. On peut supposer la présence de 3 clusters sur la Figure III.13 où on observe intuitivement un cluster «haut», un cluster «bas» et un cluster «droit». La méthode des k -means est réalisée avec la fonction k -means sous R [197, 198] sur les résultats de l’ACP robuste.

Les résultats sont présentés sur la Figure III.14.

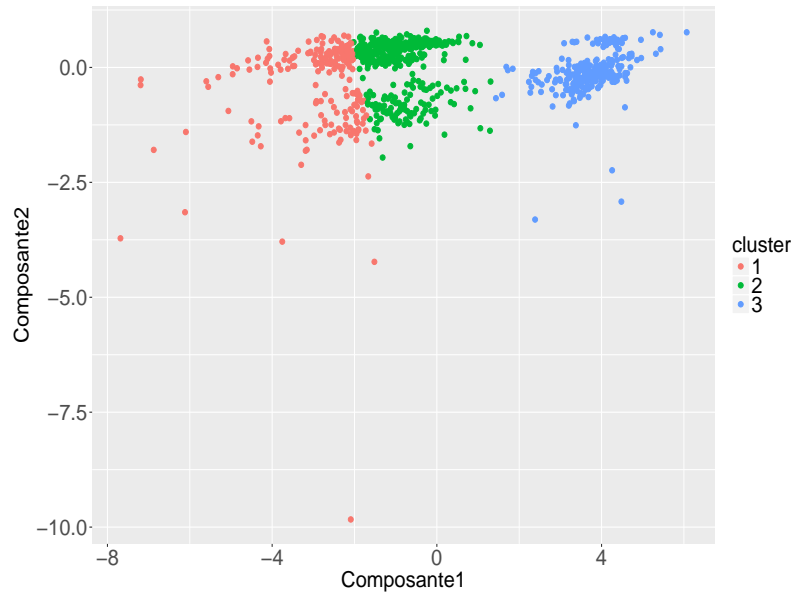


FIGURE III.14 – Partitionnement des données dans l’espace des ACP par la méthode des k -means

La Figure III.14 montre les résultats du partitionnement k -means. Les points de la même couleur appartiennent au même cluster. Les trois clusters ou groupes estimés ne correspondent pas aux résultats attendus visuellement. Le cluster 3 sur la Figure III.14 correspond au cluster «droit» comme attendu mais les clusters 1 et 2 correspondent à une partition verticale dans le plan alors que l’on s’attendait à une partition «horizontale» avec un cluster «haut» et un cluster «bas».

Les potentielles causes d’un tel résultat sont nombreuses. D’une part, le résultat des k -means dépend de son initialisation (nombre et centres des groupes). D’autre part, l’algorithme ne repose sur aucun formalisme probabiliste. En particulier, la distance entre deux points est donnée par la norme euclidienne classique, et l’appartenance à une classe est de type binaire. Compte tenu du nuage de points à grouper, on peut supposer qu’il est impossible de définir dans notre cas des groupes de façon sûre, et de surcroît déterministe avec k -means.

De plus, on remarque que les différents groupes peuvent être représentés au moyen d’ellipses, ce qui revient en termes de probabilité à supposer qu’à l’intérieur des clusters les points sont distribués suivant des gaussiennes. En effet, la densité de probabilité (2D) d’une loi gaussienne bivariée est une ellipse. Nous nous proposons alors d’utiliser un partitionnement avec un mélange de lois gaussiennes.

2.3.2 Partitionnement des données avec un mélange de lois gaussiennes

D’un point de vue géométrique, partitionner des données avec un mélange de lois gaussiennes revient à trouver un ensemble d’ellipses qui épousent au mieux la forme des données dans l’espace réduit. Pour cela, le critère de choix est la maximisation de la vraisemblance que nous notons $L(\theta)$; θ étant le vecteur des paramètres du mélange (correspondant géométriquement aux centres et axes des ellipses). Ce critère fournit pour

un mélange d'un nombre de gaussiennes donné les paramètres en meilleure adéquation avec les données. Pour plus de détails sur l'estimateur de la vraisemblance $L(\Theta)$, le lecteur pourra se référer à la littérature [199, 200].

Notons que la classification la plus évidente consiste à mettre tous les points dans un groupe unique qui, de ce fait n'est pas homogène, et que les groupes deviennent d'autant plus homogènes que le nombre de clusters augmente. De ce point de vue, le meilleur modèle consisterait à définir 854 groupes pour les 854 points, ce qui est contraire à l'idée du partitionnement. Un critère qui fait le compromis entre l'homogénéité des groupes et leur nombre est le critère d'information bayésienne (BIC) qui est une vraisemblance pénalisée par la complexité [201]. Le modèle le plus pertinent sera donc celui qui maximise la vraisemblance avec le moins de clusters possible. Le BIC s'écrit :

$$BIC = -2 \times \ln(L(\Theta)) + k \cdot \ln(N) \quad (\text{Eq III.1})$$

Avec $L(\Theta)$ la vraisemblance du modèle estimée, N le nombre d'observations et k le nombre de paramètres libres du modèle. Maximiser la vraisemblance revient donc en minimiser le BIC.

La fonction *mixmodCluster* [202] sous R permet de réaliser un partitionnement avec un mélange de gaussiennes. La Figure III.15 montre le critère de vraisemblance pénalisée (BIC) en fonction du nombre de groupes. Le graphe représentant l'estimateur de vraisemblance L en fonction du nombre de groupes est en annexe.

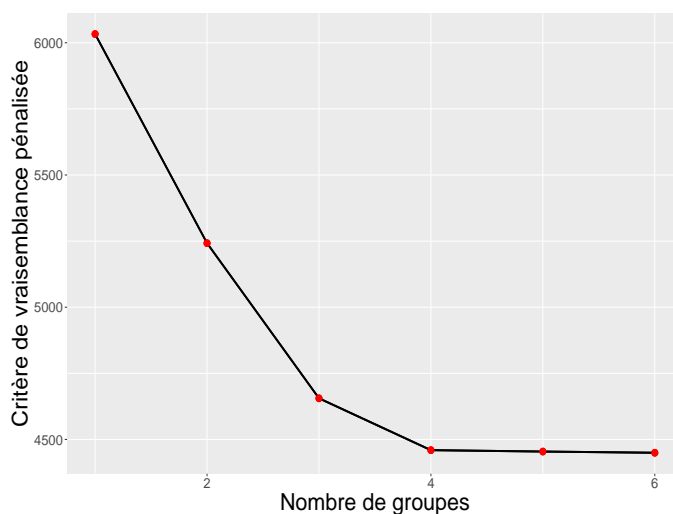


FIGURE III.15 – Critère de vraisemblance pénalisée du modèle de partitionnement gaussien en fonction du nombre de groupes

La Figure III.15 montre que le critère BIC propose un partitionnement optimal en 4 groupes de spectres. La Figure III.16 montre la répartition en 4 groupes de toutes les données dans l'espace réduit de l'ACP.

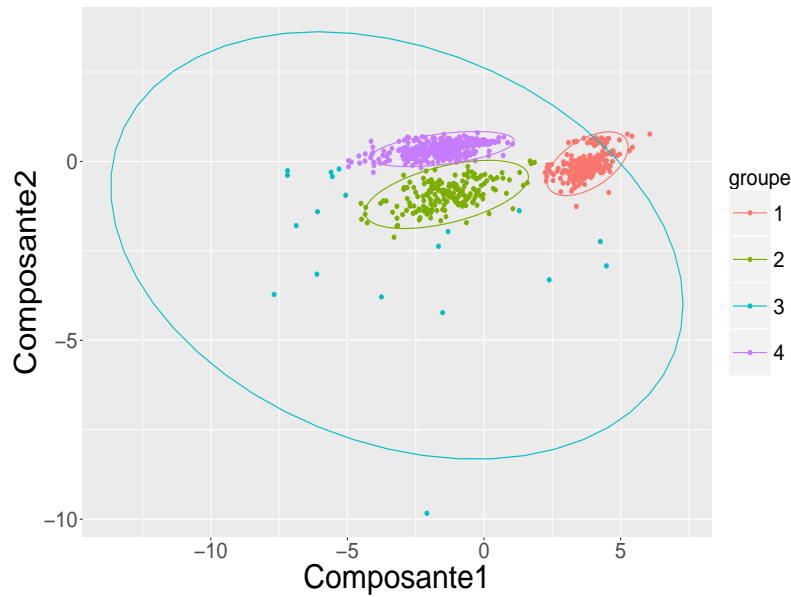


FIGURE III.16 – Partitionnement des données dans l’espace des ACP par un mélange de gaussiennes

On remarque la présence de 3 clusters «haut», «bas» et «droit» correspondant aux agglomérats observés (groupes 1, 2 et 4). Les ellipses sont tracées pour un niveau de confiance de 95 %. Elles s’interprètent de la façon suivante : 95% des échantillons issus du groupe rouge se retrouvent dans l’ellipse rouge. D’autre part, il n’est pas requis que les ellipses soient disjointes. L’appartenance d’un point à un groupe est donné par une probabilité qui est d’autant plus forte que le point est au centre de l’ellipse de confiance. Le groupe 3 est celui des points atypiques.

Les représentations dans l’espace réduit des autres partitionnements sont en annexe. Nous retenons ces 4 groupes et nous recherchons dans le paragraphe suivant les liens entre ces groupes et les autres variables (teneur en eau, position, site, tranche).

2.4 Compréhension des groupes en lien avec les variables explicatives

Les spectres IRTF partitionnés précédemment en 4 groupes sont des témoins des dégradations irréversibles des matériaux du fait de la présence d’eau en milieu marin. Ils traduisent donc l’effet de la présence de l’eau et des cinétiques d’absorption sur les propriétés physico-chimiques du revêtement. Nous essayons dans cette partie de comprendre les liens entre les différents groupes de spectres et les variables explicatives qui sont la teneur en eau, la position dans l’épaisseur et le site (Figure III.17). Avant cela, nous évaluons la pertinence du partitionnement des spectres qui a été réalisé.



FIGURE III.17 – Lien entre les groupes et les valeurs explicatives

Nous rappelons que les tranches représentent les positions des prélèvements sur les sites. Elles sont propres à chaque site et différentes d'un site à l'autre. Nous décidons de ne pas l'utiliser comme variable explicative dans la compréhension des groupes. Nous avons toutefois accès aux différentes tranches présentes dans les différents groupes. Cela permet si le besoin s'en ressent de rechercher des événements particuliers qui ont eu lieu au niveau des tranches et qui pourraient expliquer les dégradations observées.

2.4.1 Pertinence du partitionnement

Nous cherchons à expliquer les scénarios que traduisent les groupes de spectres. Pour cela, nous recherchons en premier lieu la pertinence de notre partitionnement en faisant une classification à partir d'une méthode d'apprentissage supervisée utilisée en apprentissage statistique : les forêts aléatoires (Random Forests). La classification par l'apprentissage supervisée consiste à dire à une machine de classer un jeu de données selon une loi inconnue qu'elle apprend. Les forêts aléatoires ont été introduites par Breiman en 2001 [203].

Il s'agit de modéliser ou de prédire l'appartenance à un groupe à l'aide des variables explicatives. Dans notre cas, nous désirons faire une classification supervisée des spectres à partir des variables explicatives en entrée qui sont donc le site, l'eau et la position dans l'épaisseur. En réalité, la variable *site* est non ordinale car les valeurs correspondent aux noms des différents sites (A pour 0, B pour 1, C pour 2, D pour 3 et E pour 4). Afin d'intégrer cette variable dans le modèle de régression, nous la transformons en des variables de type binaire qui sont ordinales. Ainsi, la variable *site* se transforme en une suite de 4 variables qui traduisent l'appartenance ou non au site 1, 2, 3 et 4. Notons, que l'appartenance au site 0 est prise pour référence car elle est liée aux valeurs des 4 autres variables de site. En effet, un échantillon appartient au site 0 s'il n'appartient à aucun des 4 autres sites. Les variables explicatives d'entrée utilisées dans la classification sont donc :

- l'eau ;
- la position ;
- l'appartenance au site 1 ;
- l'appartenance au site 2 ;
- l'appartenance au site 3 ;
- l'appartenance au site 4.

La sortie est le groupe ou la classe du spectre associé à ces entrées.

Sous R, c'est la fonction *train* du package *caret* [204, 205] qui implémente la méthode en faisant appel à l'algorithme *RandomForest* (*rf* sous R). *RandomForest* est un algorithme de régression par arbres. Le livre de Hastie [206] et la thèse de Genuer [207] sont des références assez complètes qui expliquent les principes de l'apprentissage statistique et les aspects théoriques des forêts aléatoires.

Pour évaluer la qualité du modèle, on peut calculer la matrice de confusion (Tableau III.2). Elle consiste à comparer les classes prédites par application de l'arbre de régression aux variables explicatives aux classes qui lui avaient été fournies pour son apprentissage. Les colonnes correspondent aux numéros de classe prédits par *RandomForest* et les lignes aux numéros de classe fournis.

	Classe estimée				
		1	2	3	4
Classe réelle	1	244	0	0	0
	2	1	184	0	1
	3	3	3	10	3
	4	2	0	2	401

Tableau III.2 – Matrice de confusion de la classification

Dans cette matrice, la classe réelle (de 1 à 4) est en ligne et la classe estimée par *RandomForest* à partir des variables explicatives est en colonne (entre 1 et 4). Nous disposons de 854 spectres qui ont été classés en 4 groupes réels. La première colonne de la matrice de confusion se lit comme suit : sur les 854 spectres étudiés, 250 sont estimés comme appartenant à la classe 1 alors qu'en réalité 244 appartiennent réellement à cette classe. Parmi les 6 autres spectres dont la classe a été mal estimée, 3 appartiennent en réalité à la classe 3, 1 à la classe 2 et 2 à la classe 4. Ainsi, les diagonales de la matrice donnent le nombre de spectres où les classes réelles coïncident avec les classes estimées par l'algorithme soit 840 spectres sur 854. Cela montre que l'algorithme de classification supervisée a réussi à trouver un lien satisfaisant entre les données explicatives (eau, position dans l'épaisseur, site) et les spectres tels que les spectres soient classés de la même manière par la classification supervisée que par le partitionnement avec un mélange de lois gaussiennes. Ce résultat montre donc la pertinence du partitionnement réalisé par le mélange de gaussiennes en 4 clusters.

2.4.2 Importance des variables explicatives

Dans la résolution du problème de classification, l'algorithme repère des liens entre la variable à expliquer (ici la classe du spectre) et des variables explicatives d'entrée. Pour cela il recherche les variables d'entrée du système qui discriminent au mieux les spectres IRTF pour une classification pertinente. Pour quantifier leur poids dans la prédiction des classes, l'algorithme renvoie une valeur appelée *Importance*.

L'*Importance* d'une variable traduit la proportion de variance expliquée par cette variable. Elle est quantifiée en observant l'évolution de l'erreur de prédiction quand les valeurs de cette variable sont permutées aléatoirement dans la base de données alors que les autres sont intactes [208]. Toutefois, cette grandeur reste un concept difficile à définir car l'importance d'une variable peut être liée à ses interactions avec les autres variables. Le lecteur trouvera dans la littérature [209, 210] des informations plus complètes sur la définition de l'importance d'une variable.

Le graphe de la Figure III.18 classe par ordre décroissant les variables explicatives (en abscisse) en fonction de leur importance (ordonnée) dans la classification supervisée. La valeur 100% est attribuée à la variable la plus importante et les autres valeurs d'importance sont calculées par rapport à cette échelle.

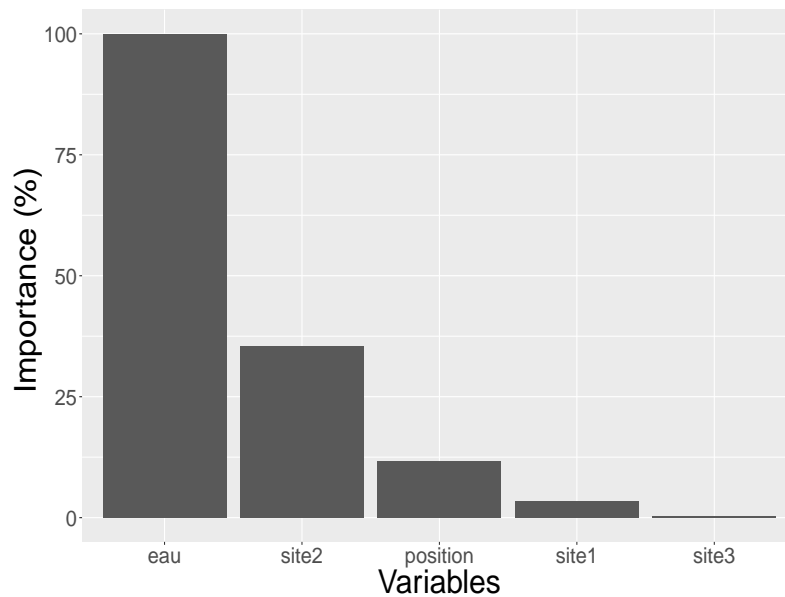


FIGURE III.18 – Evaluation de l’influence des autres paramètres sur les différentes classes

Cette figure montre que l’eau est la variable la plus importante pour classifier les différents spectres. Ce qui confirme le rôle central de l’eau sur l’évolution des propriétés physico-chimiques en vieillissement. Ensuite, le fait d’appartenir au site 2 (site C), joue sur la classification. Cela suppose que les échantillons du site C permettent une segmentation des données et que ce site est probablement intéressant à étudier ou que les spectres de ce site ont des évolutions différentes des autres sites. La 3^e variable ayant une influence sur les classifications est la position dans l’épaisseur des échantillons. Cela montre que l’évolution des spectres dépend de la position dans l’épaisseur, ce qui confirme l’aspect cinétique des dégradations. L’importance des autres sites est négligeable.

Conclusion

Nous avons montré grâce à un algorithme d’apprentissage supervisé la pertinence du partitionnement des données réalisé par le mélange de lois gaussiennes. Cet algorithme a aussi mis en évidence le rôle central de l’eau qui apparaît comme le critère le plus influent sur la classification des données. A cela s’ajoutent le fait d’appartenir au site C et la position dans l’épaisseur du revêtement qui confirme l’influence des cinétiques sur les spectres et leur classification. Nous présentons donc dans la partie suivante les individus des différents groupes et leurs liens avec les variables explicatives.

2.4.3 Représentation graphique des différents groupes

Nous représentons visuellement les spectres des différents groupes avec la fonction *ggparcoord* en utilisant le même formalisme qu’à la Figure III.6.

Les Figures III.19, III.20, III.21, III.22 montrent respectivement la représentation de tous les spectres du cluster 1 (cluster droit), du cluster 2 (cluster bas), du cluster 3 (cluster des points aberrants ou particuliers) et du cluster 4 (cluster haut).

Pour tous les groupes, la liste des prélèvements, des positions dans l’épaisseur ainsi que

quelques grandeurs statistiques (moyenne, médiane, écart type, minimum, maximum) de la hauteur des pics (en unité arbitraire) et des teneurs en eau (en %) sont relevées. Les résultats sont en annexe mais ne contiennent pas les *tranches* pour des raisons de confidentialité.

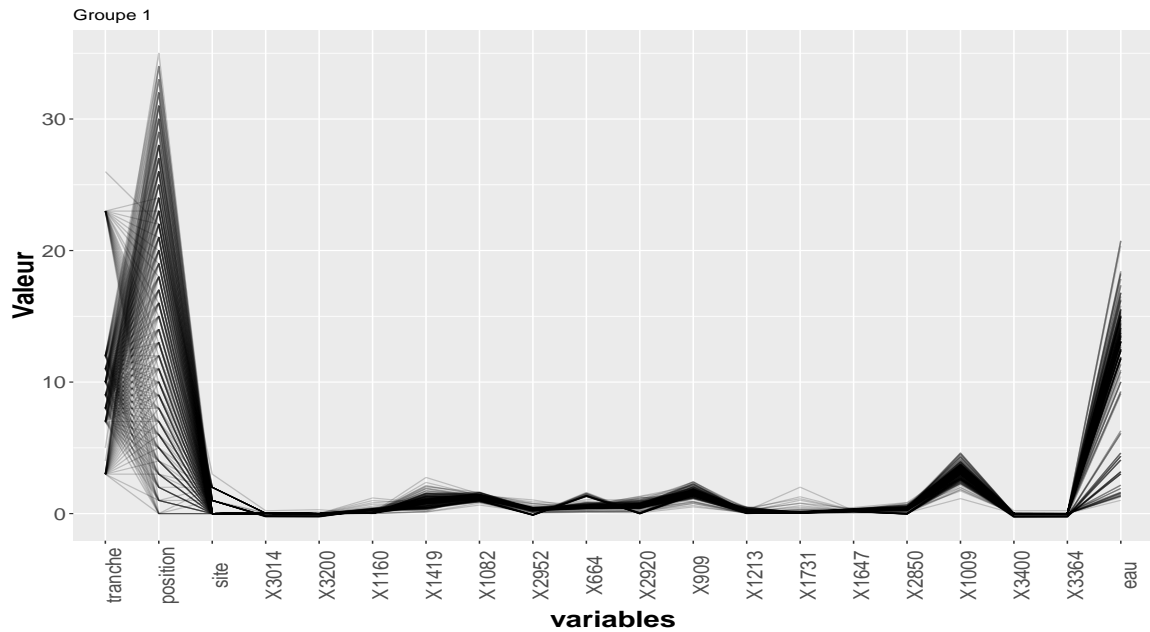


FIGURE III.19 – Représentation visuelle des données du cluster 1 en fonction des différents paramètres

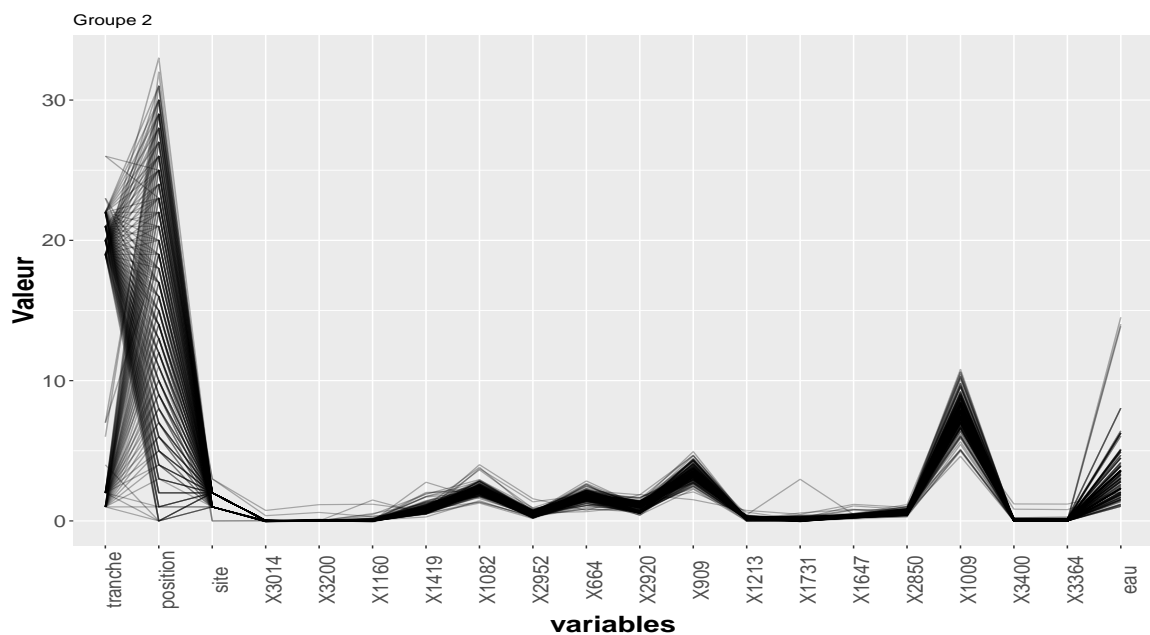


FIGURE III.20 – Représentation visuelle des données du cluster 2 en fonction des différents paramètres

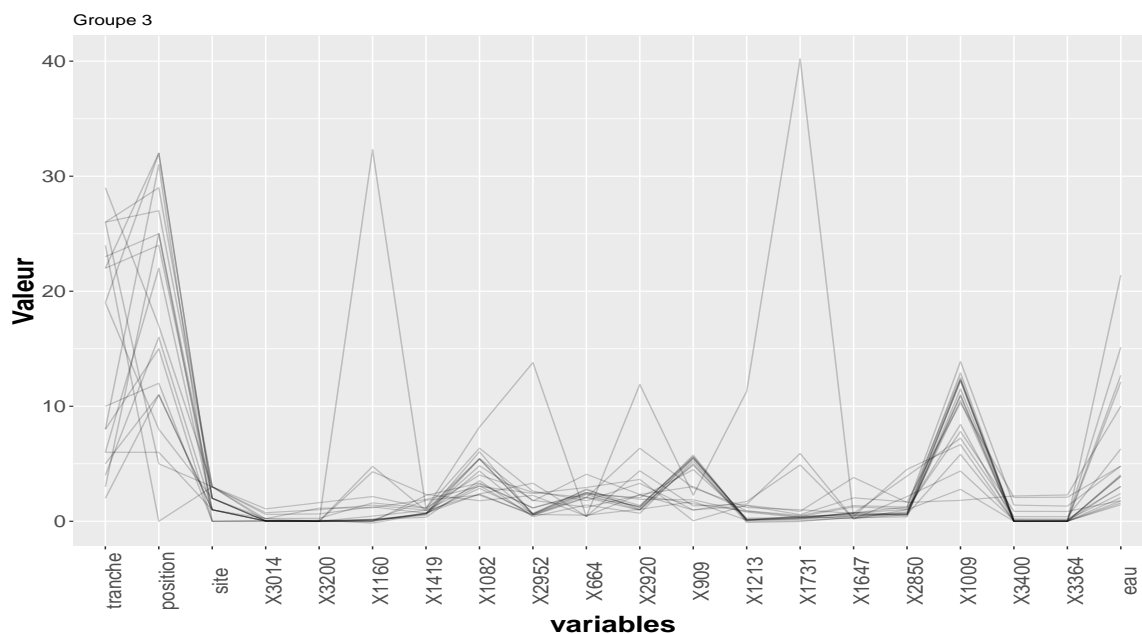


FIGURE III.21 – Représentation visuelle des données du cluster 3 en fonction des différents paramètres

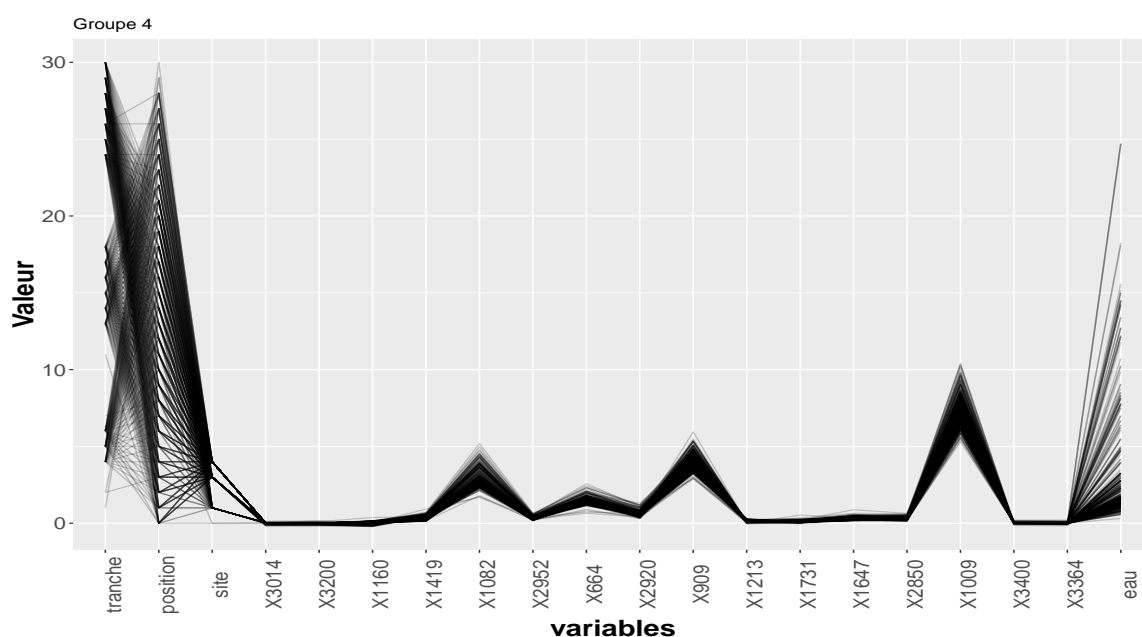


FIGURE III.22 – Représentation visuelle des données du cluster 4 en fonction des différents paramètres

Observations des individus du cluster 1

Les sites majoritairement présents dans le groupe 1 sont A, B et C avec la présence d'un seul échantillon du site D. Les échantillons sont répartis dans toute l'épaisseur des revêtements expertisés. Ce cluster correspond aux faibles valeurs d'intensité des pics

silice/silanol. On observe également la présence d'un certain nombre d'échantillons avec des intensités de pics de carbonyle fortes et des variations dans les pics aliphatiques. Les intensités du pic de la double liaison sont homogènes et relativement faibles. Les teneurs en eau sont en moyenne 11% avec des extrêmes à 1 et 20% pour une médiane à 13% d'eau.

Observations des individus du cluster 2

Le groupe 2 fait intervenir les échantillons de tous les sites sauf le site E et les échantillons sont répartis dans toute l'épaisseur des prélèvements présents. Les sites majoritairement présents sont B et C. Les valeurs des teneurs en eau sont comprises entre 1 et 14% pour une moyenne sur tous les échantillons du groupe de 3% et une médiane de 3%. Ce groupe correspond également aux fortes valeurs d'intensité dans les pics silice/silanol dans l'ensemble des données. Les valeurs des pics carbonyles sont négligeables sauf pour un échantillon isolé. On note toutefois la présence de quelques échantillons qui ont des intensités de pics aliphatiques et de la double liaison élevées comparativement aux autres groupes.

Observations des individus du cluster 3

Ce cluster concerne des échantillons des sites A, B, C et D. Ces échantillons sont pour la plupart au voisinage de la face du revêtement en contact avec l'acier. Cela montre que ce groupe considéré comme un cluster de points «aberrants» pourrait traduire un phénomène particulier qui a lieu au voisinage de l'interface revêtement/acier dans l'assemblage. Il pourrait s'agir des variabilités de mesures liées aux aléas expérimentaux ou des mécanismes de vieillissement particuliers. En effet, ce groupe se distingue aussi des autres groupes par les valeurs de pics carbonyles élevées, ce qui pourrait supposer par exemple des phénomènes d'oxydation à cette interface.

Observations des individus du cluster 4

Les sites majoritairement présents dans le cluster 4 sont B, D et E avec quelques échantillons de A. Ce groupe correspond à des intensités des pics aliphatiques faibles comparativement aux groupes 1 et 2. Les intensités des pics relatifs aux carbonyles et à la double liaison des échantillons concernés sont homogènes et également faibles comparativement aux 2 premiers groupes. Les échantillons présents ont cependant des pics de silice/silanol de fortes intensités comme ceux du groupe 2 et sont répartis dans toute l'épaisseur des prélèvements. La moyenne de la teneur en eau est 3% environ pour des valeurs comprises entre 1 et 24% et une médiane à 1.7%.

Conclusion

Les représentations graphiques des clusters ont montré que la classification par la méthode statistique donne des groupes qui traduisent des mécanismes de dégradation particuliers. Aussi, ces groupes ne sont pas propres aux valeurs explicatives des spectres mais font intervenir de manière combinée les teneurs en eau, les différents sites, les positions de prélèvement sur les circuits et les positions dans l'épaisseur. Les représentations graphiques montrent également que les pics silice/silanol sont ceux qui partitionnent le plus tous les spectres. Certains groupes se distinguent aussi par les intensités des pics aliphatiques, carbonyle de la double liaison. Enfin, les résultats montrent que les échantillons au voisinage de l'interface revêtement/acier sont le siège d'un mécanisme de vieillissement particulier qui pourrait être de l'oxydation.

2.5 Bilan de l'approche statistique et choix des matériaux modèles

Les outils statistiques ont permis de traiter les données des analyses de matériaux vieilliss prélevés à des endroits distincts de différents sites et pour des temps de vieillissement différents. Ces données présentaient une hétérogénéité dans les dégradations visuelles, physico-chimiques et les valeurs de teneur en eau. Ces hétérogénéités sont certainement liées aux probables différences dans les formulations, les process et conditions de vieillissements ; ce qui rend impossible la compréhension des mécanismes par une approche classique d'étude des phénomènes de vieillissement.

Les expertises en laboratoire ont généré un volume suffisant de données et de variables qui ont permis de mettre en place un traitement statistique des données. L'approche statistique a permis de classer les spectres infrarouge des échantillons testés à l'état sec en 4 groupes. Chaque groupe traduit en son sein des tendances homogènes dans l'évolution des spectres et par conséquent, témoigne d'un mécanisme de dégradation particulier. Aussi, ces groupes ne sont pas propres aux sites ni aux chimies d'eau même s'il a été montré que l'eau est la variable la plus influente dans la classification supervisée des données. Il convient alors pour chaque groupe, d'identifier les positions des échantillons sur les circuits de canalisation, puis de chercher les événements particuliers communs qui peuvent expliquer les différents scénarios de dégradations.

Dans tous les cas, il a été montré pour tous les échantillons que les pics de silanol/silice sont le facteur le plus discriminant des spectres IRTF et donc des dégradations irréversibles observées. Ils jouent par conséquent un rôle crucial dans les mécanismes de vieillissement des polychloroprènes en milieu marin. La présence de ces pics est liée à l'utilisation des charges minérales dans la chimie des polychloroprènes. En effet, la silice est une charge courante dans la formulation des élastomères où elle est utilisée comme charge renforçante ou comme composant de charges minérales semi-renforçantes telles que le kaolin, le talc, les silicates d'aluminium, etc. Toutefois, malgré sa présence courante dans la chimie des élastomères, le rôle de la silice n'est pas clairement défini dans les mécanismes de vieillissement des polychloroprènes.

Nous remédions à cela dans la partie suivante où nous travaillons sur le comportement des polychloroprènes modèles formulés avec différents taux de silice en milieu marin. Les formulations complètes sont simplifiées par rapport aux formulations industrielles et les autres éléments d'addition font intervenir des composés couramment utilisés dans la chimie des polychloroprènes. Afin de mieux comprendre le rôle de la silice dans les mécanismes de vieillissement des polychloroprènes, un polychloroprène sans silice et un caoutchouc naturel formulé avec de la silice ont aussi été étudiés à titre de comparaison. Les formulations complètes des différents matériaux ont été présentés dans le Chapitre II.

3 Rôle de la silice dans le vieillissement du polychloroprène en milieu marin : mécanismes de vieillissement

3.1 Introduction

Cette partie présente les principaux résultats sur le rôle de la silice dans le vieillissement des polychloroprènes en milieu marin. Il a été montré dans l'étude des matériaux vieillis naturellement sur site que la présence de silice jouait un rôle clé dans les mécanismes de dégradation. Pour comprendre ces mécanismes qu'implique la présence de silice dans le polychloroprène en milieu marin, nous réalisons en laboratoire des vieillissements accélérés en eau de mer à 25, 40, et 60 °C sur les différents matériaux modèles présentés au Chapitre II.

La Figure III.23 montre tout d'abord le rôle de la silice comme charge renforçante dans la chimie du polychloroprène à l'état non vieilli où la raideur aux faibles déformations augmente en fonction du taux de silice.

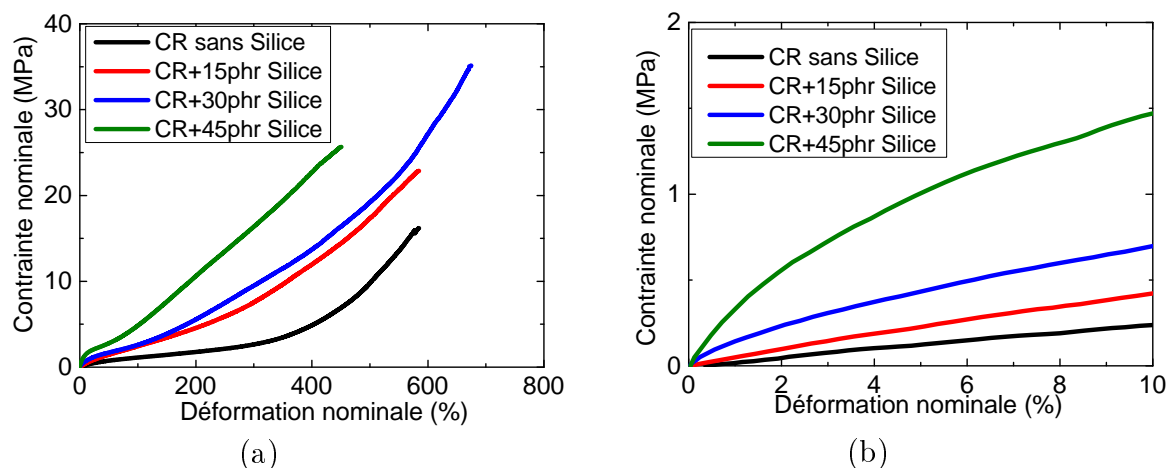


FIGURE III.23 – Influence de la présence de silice sur les propriétés mécaniques du CR : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations

La partie suivante présente les résultats des essais de caractérisation réalisés lors du vieillissement accéléré des différents matériaux modèles. Il s'agit de la prise en eau et de l'évolution des propriétés mécaniques en traction en fonction du temps de vieillissement. Des caractérisations physico-chimiques ont aussi été réalisées en cours de vieillissement afin d'accéder aux mécanismes de dégradation.

3.2 Résultats

3.2.1 Variation de masse en immersion

Elle est mesurée par différence de pesée. La Figure suivante montre l'évolution de la variation de masse du polychloroprène contenant 30phr de silice en fonction du temps (Figure III.24 (a)) et en fonction de la racine carrée du temps normalisée par rapport

aux dimensions géométriques de l'échantillon (Figure III.24 (b)). Cette dernière permet de mettre en exergue un comportement Fickien .

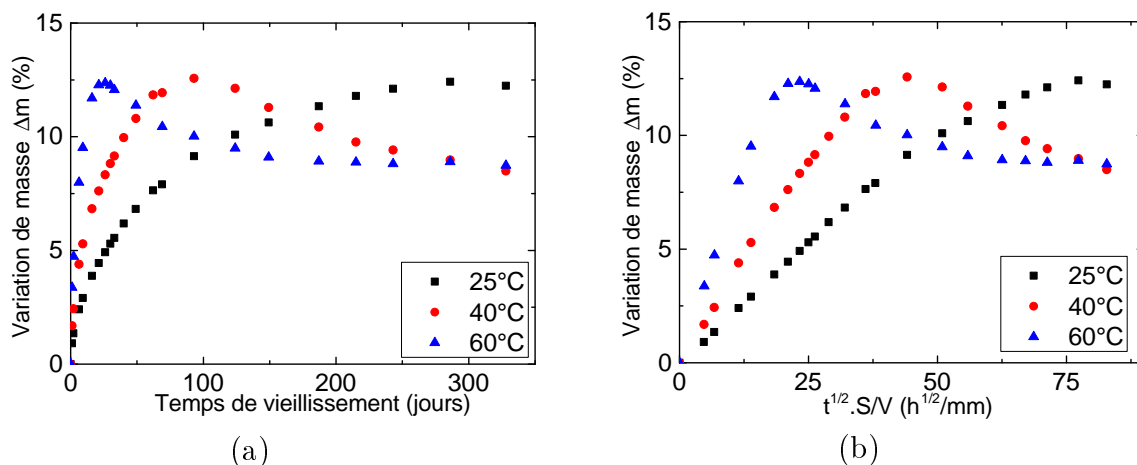


FIGURE III.24 – Variation de masse du CR+30phr Silice immergé dans de l'eau de mer naturelle à différentes températures : (a) En fonction du temps et (b) En fonction de la racine carrée du temps normalisée

La Figure III.25 montre l'influence de la teneur en silice sur les variations de masse des polychloroprènes en milieu marin.

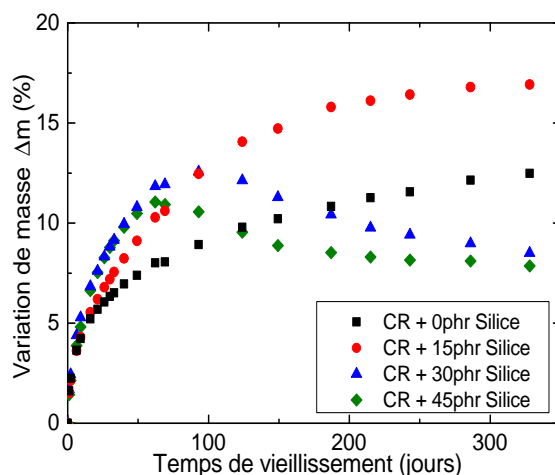


FIGURE III.25 – Effet de la teneur en silice sur la variation de masse de polychloroprènes immergés en eau de mer à 40 °C

On observe pour toutes les températures, une évolution linéaire de la masse par rapport à la racine carrée du temps suivie d'une diminution de masse après le maximum qui pourrait traduire la présence de phénomènes irréversibles. D'autre part, la Figure III.25 montre que la présence de silice dans le polychloroprène augmente les vitesses d'absorption des échantillons vieillis en eau de mer à 40 °C et que, plus le polychloroprène contient de la silice, plus la diminution de masse est importante.

Même si l'absorption d'eau est une information pertinente quant à l'étude de la durabilité des polymères en milieu marin, dans certains cas, l'on s'intéresse plus aux variations des propriétés mécaniques.

3.2.2 Evolution des propriétés mécaniques à l'état mouillé

Nous présentons ici l'évolution des propriétés mécaniques en traction du polychloroprène en milieu marin à différentes températures en vue de comprendre le rôle de l'eau en présence de charges renforçantes de silice. Les Figures III.26, III.27 et III.28 montrent l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale du polychloroprène contenant 30phr de silice pour différents temps d'immersion en eau de mer. On observe pour toutes les températures, une chute de la raideur surtout aux faibles déformations (inférieures à 200%) dès les premiers instants de vieillissement. Cette raideur augmente ensuite à 60 °C après 6 mois de vieillissement en eau de mer. Ce phénomène sera mieux analysé dans la suite. On observe également que la déformation à rupture n'est pas clairement affectée par la présence de l'eau de mer dans l'élastomère.

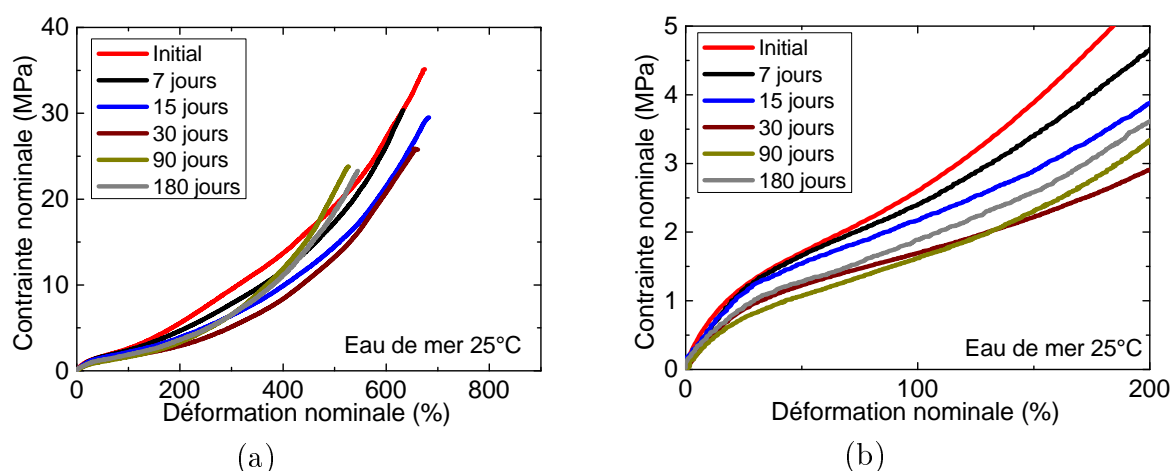


FIGURE III.26 – Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR+30phr Silice vieilli en eau de mer à 25 °C en fonction du temps d'immersion : (a) Courbes Contrainte-Déformation et (b) Zoom aux faibles déformations

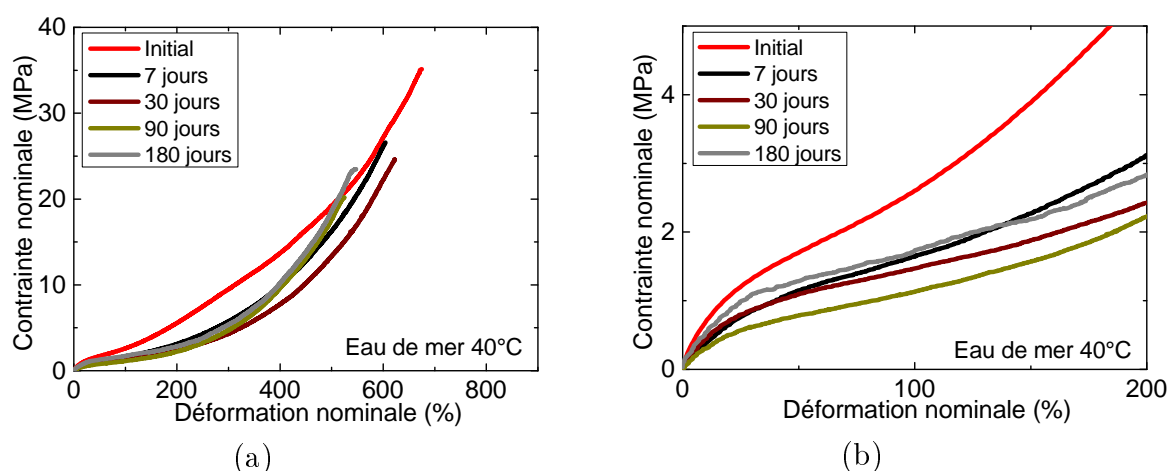


FIGURE III.27 – Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR+30phr Silice vieilli en eau de mer à 40 °C en fonction du temps d'immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations

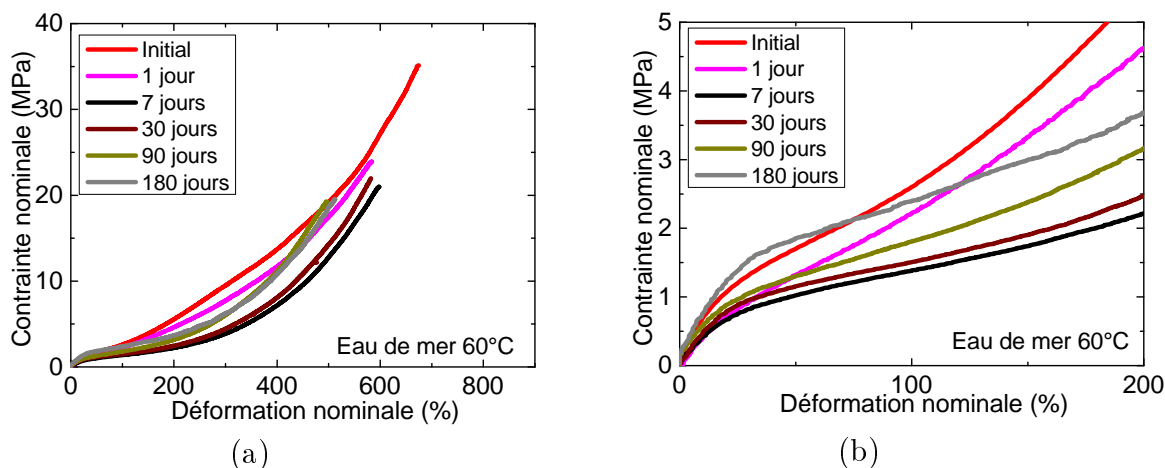


FIGURE III.28 – Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR+30phr Silice vieilli en eau de mer à 60 °C en fonction du temps d’immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations

Les Figures III.29 et III.30 montrent pour des vieillissements à 40 °C le comportement des polychloroprènes contenant respectivement 15 phr et 45 phr de silice et la Figure III.30, celui du polychloroprène en absence de silice.

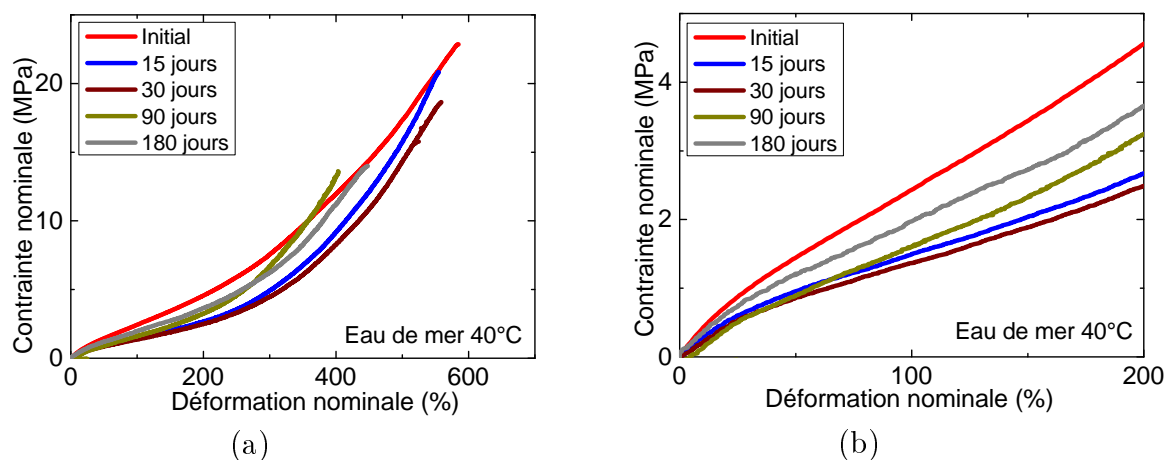


FIGURE III.29 – Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR+15phr Silice vieilli en eau de mer à 40 °C en fonction du temps d’immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations

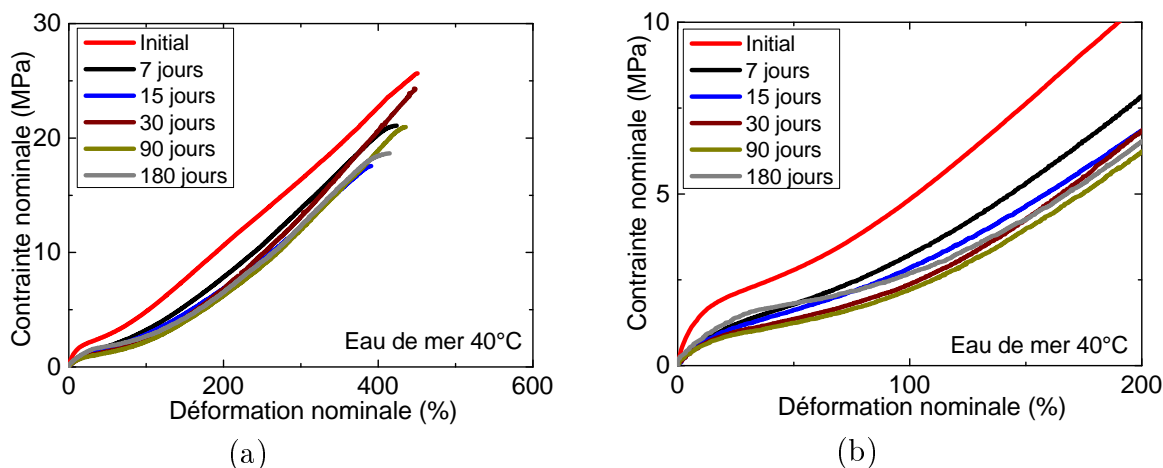


FIGURE III.30 – Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR+45phr Silice vieilli en eau de mer à 40 °C en fonction du temps d’immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations

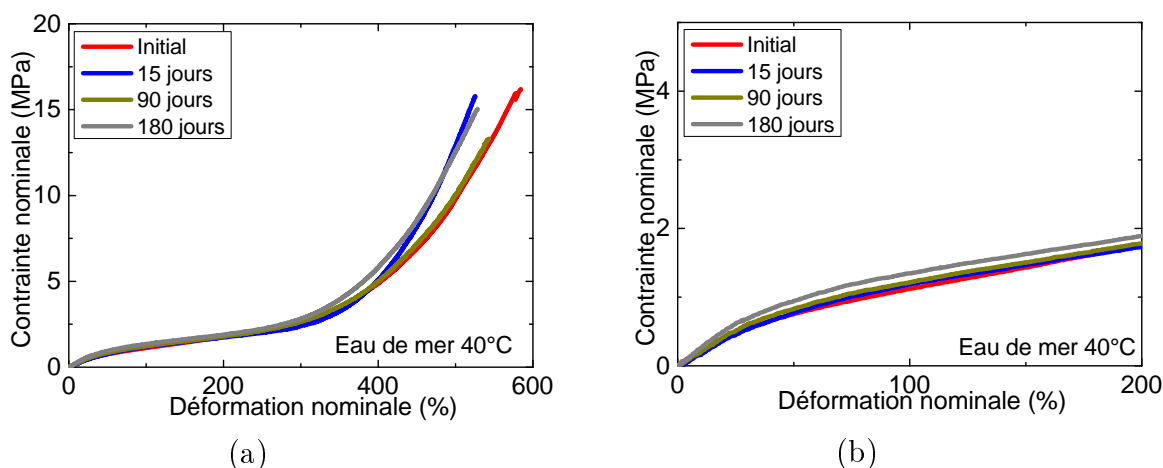


FIGURE III.31 – Evolution des propriétés mécaniques en traction du CR sans Silice vieilli en eau de mer à 40 °C en fonction du temps d’immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations

Il ressort de ces résultats qu’en présence de silice, le polychloroprène subit des modifications notables de sa raideur en milieu marin pour toutes les températures de vieillissement de cette étude. Ainsi, la contrainte à 100% de déformation est réduite de 50% par rapport à la valeur initiale pendant le vieillissement du CR contenant 45phr de silice. En absence de silice, aucune modification de raideur n’est observée, ce qui suppose que les charges de silice sont impliquées dans les mécanismes de dégradation présents. En outre, un caoutchouc naturel contenant 45 phr de silice a été vieilli en eau de mer à 40 °C. La Figure III.32 montre l’évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement. Même si le polychloroprène $-(CH = CCl)_n-$ et le caoutchouc naturel $-(CH = CH)_n-$ sont de natures chimiques proches, aucun changement de raideur n’a été observé chez le caoutchouc naturel aux faibles déformations même après 3 mois de vieillissement à 40 °C.

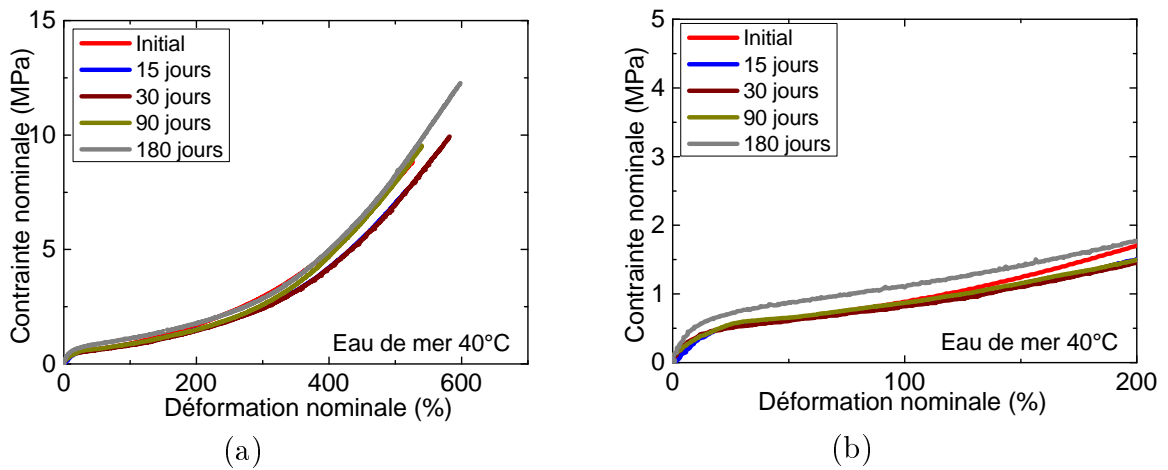


FIGURE III.32 – Evolution des propriétés mécaniques en traction du NR+45phr Silice vieilli en eau de mer à 40 °C en fonction du temps d’immersion : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans la dégradation du polychloroprène en milieu marin, les propriétés mécaniques en traction des différents matériaux ont été caractérisées après séchage en sortie du vieillissement. Les échantillons séchés après vieillissement permettent de savoir si les processus impliqués sont réversibles ou irréversibles.

3.2.3 Evolution des propriétés mécaniques à l’état sec

Après séchage des matériaux vieillis par immersion en eau de mer, les caractérisations en traction à l’état sec montrent une augmentation de la raideur. La Figure III.33 montre l’évolution du comportement en traction d’un CR contenant 30phr de silice qui a été vieilli à 40 °C pendant 6 mois avant et après séchage.

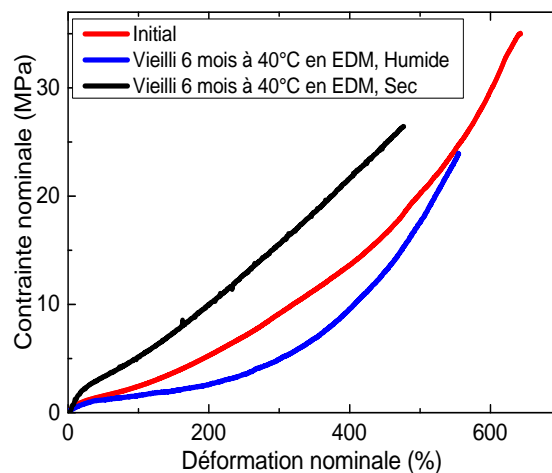


FIGURE III.33 – Effet du séchage sur le vieillissement d’un CR+30phr Silice vieilli pendant 6 mois en eau de mer à 40 °C

Ce comportement a été observé chez tous les polychloroprènes contenant la silice comme le montre la Figure III.34 où l'évolution de la contrainte à 100% de déformation après séchage est tracée en fonction du temps de vieillissement pour les différents matériaux.

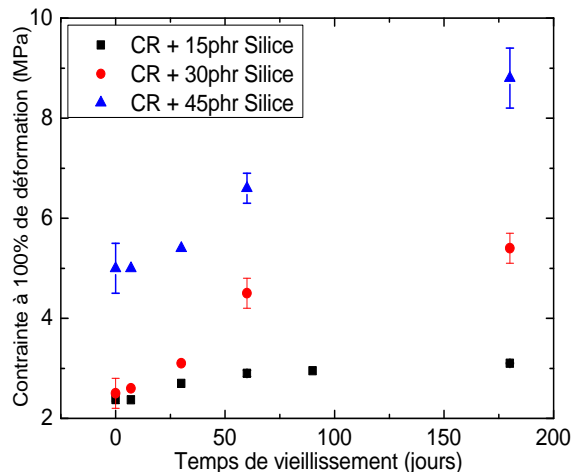


FIGURE III.34 – Evolution de la contrainte à 100% de déformation après vieillissement en eau de mer à 40 °C et séchage

Les résultats des essais de traction après séchage montrent la présence d'un mécanisme de dégradation irréversible des polychloroprènes contenant de la silice en milieu marin. Afin de comprendre ces mécanismes, des analyses physico-chimiques sont réalisées et les résultats présentés dans la partie suivante.

3.2.4 Evolution des propriétés physico-chimiques

Des essais IRTF-ATR sont réalisés à la surface des différents matériaux en vieillissement avant et après séchage afin de comprendre l'évolution des dégradations chimiques ayant eu lieu pendant le vieillissement. La Figure III.35 présente le spectre IR du polychloroprène contenant 30phr de silice à l'état non vieilli.

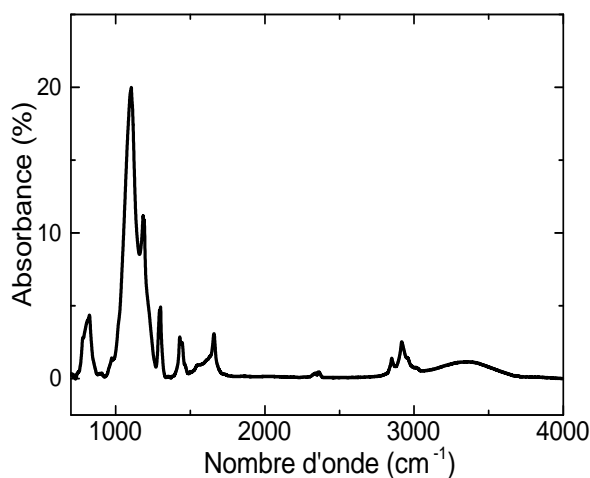


FIGURE III.35 – Spectre IRTF du CR+30phr à l'état non vieilli

Les pics caractéristiques sont identifiés et les résultats présentés dans le Tableau III.3.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode
3450	-OH
2920-2850	$-CH_2$ aliphatiques
1660	$\nu - C = C$ de $HC = CH_2$ (cis)
1450	$\delta - CH_2$ aliphatiques
1190-1100	$\nu - SiO$ (SiO_2)
825	C-Cl

Tableau III.3 – Attribution des bandes IRTF du CR+30phr de silice [180]

Les échantillons sont caractérisés après vieillissement en IR. On observe le même comportement pour tous les matériaux contenant de la silice et toutes les températures de vieillissement : une diminution du pic à $1100cm^{-1}$ attribué à la liaison $Si - O$ de la silice et une augmentation du pic à $1000cm^{-1}$ attribué à la formation du silanol [125, 180] comme le montre la Figure III.36. En effet, des études précédentes ont montré par des analyses en RMN du solide que la bande à $1000cm^{-1}$ est un indicateur pertinent de la formation de silanol [124].

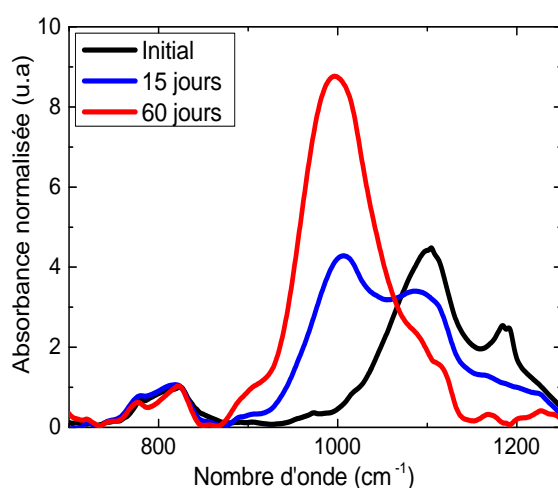


FIGURE III.36 – Spectre IR du CR+30phr de silice vieilli en eau de mer à 60 °C : Formation du silanol

On remarque aussi qu'aucun pic caractéristique de la formation des liaisons carbonyles n'a été observé, ni une diminution du pic de la double liaison, ce qui montre qu'aucun phénomène d'oxydation n'est impliqué dans les mécanismes de dégradations [129].

3.2.5 Observations au MEB

La répartition des charges de silice n'a pas pu être observée dans les différents matériaux au MEB du fait de la taille des charges de silice qui sont généralement de quelques nanomètres [18]. Seuls quelques agglomérats ont été observés pour les plus grandes fractions volumiques de charges (30phr et 45phr) comme le montre la Figure III.37 pour

le CR contenant 30phr de silice à l'état non vieilli et la Figure III.38 après immersion pendant 30 jours en eau de mer à 40 °C.

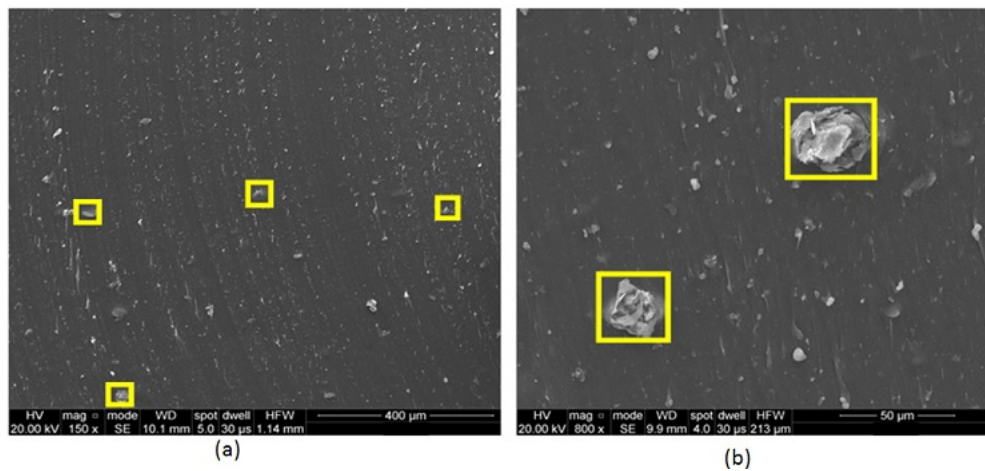


FIGURE III.37 – Observations MEB : (a) CR+30phr de silice non vieilli (b) Zoom sur certains agglomérats (carrés jaunes)

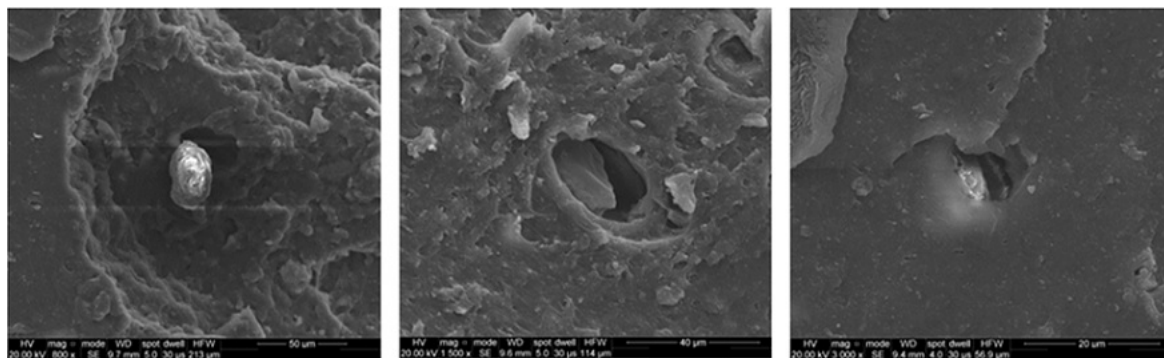


FIGURE III.38 – Images MEB du CR+30phr de silice vieilli pendant 30 jours à 40 °C en eau de mer : Zoom sur certains agglomérats (Carrés jaunes)

La principale conclusion de cette caractérisation est de montrer qu'il n'y a pas de différence notable dans la distribution de la silice et des agglomérats entre l'état non vieilli et après vieillissement.

3.3 Discussion

Les différents résultats présentés dans la partie précédente montrent que la présence de silice dans la formulation des polychloroprènes donne lieu à des mécanismes de dégradation complexes qui conduisent à des modifications de raideur des matériaux. Ces modifications sont soit une chute, soit une augmentation de la raideur selon la présence ou non de l'eau et le niveau de dégradation. Nous analysons et discutons ici des résultats obtenus afin de comprendre les mécanismes impliqués dans ces dégradations.

3.3.1 Origine de la chute de raideur en présence d'eau

L'origine de la chute de raideur observée dès les premiers instants de vieillissement en eau de mer des polychloroprènes formulés avec la silice peut s'expliquer ainsi :

Hypothèse 1 : Une dégradation de la matrice polychloroprène.

Le polychloroprène sans silice ne présente aucune modification de ses propriétés mécaniques en traction (Figure III.31) ni de ses propriétés physico-chimiques ; ce qui suppose que la matrice polychloroprène ne subit aucune dégradation au cours du vieillissement pendant les durées et conditions de notre étude. La chute de raideur en présence d'eau n'est donc pas attribuable à une dégradation de la matrice polychloroprène.

Hypothèse 2 : La chute de raideur est liée à la présence de l'atome de chlore.

Le caoutchouc naturel chargé à la silice ne présente pas de chute de raideur au cours de son vieillissement pour les conditions d'étude malgré sa chimie proche du polychloroprène (Figure III.32). La seule différence entre ces deux élastomères est la présence de l'atome de chlore dans le polychloroprène. Ce résultat implique deux conclusions importantes : d'une part, la chute de raideur n'est pas uniquement associée à la présence des charges de silice et d'autre part, la présence de l'atome de chlore joue un rôle important dans la dégradation des polychloroprènes en présence de silice en milieu marin.

Hypothèse 3 : La chute de raideur s'explique par une dégradation des interactions charges-matrice.

Une dégradation des interactions entre les charges de silice et la matrice polychloroprène peut avoir lieu en milieu marin. En effet, l'influence des charges sur les propriétés mécaniques des élastomères peut être observée sur la raideur aux faibles déformations. Comme évoqué dans l'état de l'art, l'équation de Guth et Gold (Eq I.3) permet dans bien de cas, de relier avec succès la raideur de l'élastomère chargé à celle de l'élastomère non chargé, connaissant le taux volumique de charges. Cette équation prend en compte la raideur de l'élastomère vulcanisé mais non chargé, l'effet hydrodynamique dû à la présence des charges et les interactions entre les particules de charges pour des fractions volumiques plus élevées. Elle n'intègre toutefois ni les interactions entre les charges et la matrice ni les effets de dispersion des charges. Etant en présence de quatre polychloroprènes avec des taux de charges différents, nous pouvons utiliser l'équation de Guth et Gold. Le Tableau III.4 montre une comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de la raideur aux faibles déformations pour les matériaux non vieillis. Les écarts types sont entre crochets.

Quantité de silice (phr)	0	15	30	45
E_{th} calculé avec l'équation de Guth et Gold (MPa)	2.3 [0.2]	3 [0.3]	3.9 [0.4]	4.8 [0.4]
E_{exp} mesuré avant vieillissement (MPa)	2.3 [0.2]	4.3 [0.2]	13 [1]	31 [2]

Tableau III.4 – Comparaison entre les modules expérimentaux et théoriques avant vieillissement

Les résultats montrent que les valeurs expérimentales sont bien plus élevées que les

valeurs théoriques surtout pour les forts taux volumiques de charges. Cela suppose la présence d'interactions charges/matrice et/ou la présence d'effets de dispersion (agrégation de particules de charges, anisotropie des charges) puisque l'équation de Guth ne prend pas en compte les interactions charges/matrice ni les effets de dispersion.

L'interaction entre les charges de silice et la matrice polychloroprène a été étudiée dans la littérature et est attribuée aux liaisons entre l'atome de chlore du polychloroprène et l'hydrogène du silanol présent à la surface des charges de silice (Figure I.36) [126]. En présence d'eau, ces interactions peuvent disparaître. En effet, la présence des hydroxyles OH de l'eau peuvent changer les liaisons H présentes entre le silanol et le chlore. Ces interactions sont difficilement mesurables expérimentalement. Toutefois, les résultats des essais de traction de cette étude permettent de mesurer l'évolution de la raideur aux faibles déformations des différents polychloroprènes chargés à la silice au cours du vieillissement dans leur état humide. Comme évoqué précédemment, ces résultats ont montré pour toutes les températures d'étude, une chute de raideur en présence de silice dès les premiers instants de vieillissement. La raideur minimale obtenue expérimentalement pour tous les matériaux en vieillissement est présentée dans le Tableau suivant. Les écarts types sont notés entre crochets.

Quantité de silice en phr	0	15	30	45
E_{th} calculé avec l'équation de Guth et Gold en MPa	2.3 [0.2]	3 [0.3]	3.9 [0.4]	4.8 [0.4]
$E_{minimal}$ mesuré expérimentalement lors de la chute de raideur en vieillissement en MPa	2.3 [0.4]	2.9 [0.5]	3.5 [0.4]	6 [1]

Tableau III.5 – Comparaison entre les modules théoriques et expérimentaux lors de la chute de raideur en vieillissement

Le Tableau III.5 montre qu'en présence de l'eau de mer, tous les modules d'Young des polychloroprènes contenant la silice chutent jusqu'aux valeurs théoriques obtenues avec l'équation de Guth et Gold soit en considérant toutes les contributions au module des élastomères chargés sans prendre en compte les interactions charges/matrice ni les effets de dispersion. Cela prouve que la chute de raideur observée chez les polychloroprènes chargés à la silice peut être attribuée à la destruction des interactions entre les charges et l'atome de chlore et/ou à une modification de la dispersion des charges en présence de l'eau.

Les images MEB ne présentent pas une modification notable de la dispersion des charges au cours du vieillissement (du moins sur la dispersion et la taille des agglomérats) qui pourrait expliquer un aussi grand changement de raideur en vieillissement. D'autre part, puisqu'aucune chute de raideur n'a été observée lors du vieillissement du caoutchouc naturel fortement chargé à la silice, nous pouvons en déduire que l'eau de mer n'a une incidence sur la dispersion des charges au cours du vieillissement. Ainsi, nous pouvons attribuer la chute de raideur observée à une modification des interactions entre les charges de silice et la matrice polychloroprène. Ce phénomène est totalement réversible aux premiers instants de vieillissement en eau de mer quand aucune dégradation

chimique n'est observée (pas d'évolution des spectres infrarouge).

3.3.2 Origine de l'augmentation de raideur

En considérant les résultats en traction après séchage des éprouvettes vieilles, on observe une augmentation irréversible de la raideur. Dans ce cas aussi, aucune évolution des propriétés n'est observée pour le polychloroprène sans silice ni pour le caoutchouc naturel contenant la silice ; ce qui suppose une interaction entre les charges et l'atome de chlore.

En présence de l'eau, la silice s'hydrolyse en silanol selon la réaction de la Figure III.39 [211].

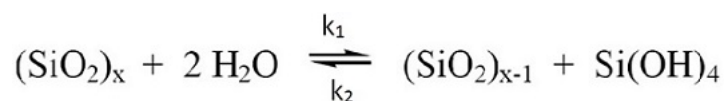


FIGURE III.39 – Réaction d'hydrolyse de la silice en silanol

Cette formation du silanol est confirmée par l'apparition et l'augmentation du pic à 1000cm^{-1} et une diminution des pic de silice à 1100cm^{-1} dans les spectres IR en vieillissement. Même si la réaction est équilibrée, on n'observe pas de diminution du pic de silanol lors du séchage du fait d'une constante de réaction (k_2) plus lente dans le sens inverse [211]. Ainsi, les résultats obtenus en vieillissement à l'état sec sont pertinents pour caractériser une dégradation irréversible du matériau.

L'hydrolyse de la silice donne lieu à la formation de silanol. La réactivité des charges de silice et du CR est liée à la réactivité de la surface des silices et donc à la concentration en silanol [18, 212]. Ainsi, l'augmentation du silanol via l'hydrolyse de la silice entraîne une augmentation de la raideur du polychloroprène vieilli et testé à l'état sec. Cela explique certainement aussi l'augmentation de raideur observée en vieillissement à l'état mouillé après la chute de raideur.

4 Bilan

Dans ce chapitre nous avons étudié les matériaux vieillis naturellement sur site et recherché les mécanismes de dégradation à l'état naturel. Des expertises physico-chimiques ont été réalisées sur des échantillons vieillis naturellement sur site à EDF Lab. Elles ont montré une hétérogénéité des résultats qui a motivé l'utilisation d'une approche statistique de compréhension des mécanismes. Cette approche statistique a permis de dégager 4 groupes de dégradations observées. L'analyse des données a d'autre part mis en évidence le rôle clé de la silice dans les mécanismes de vieillissement des polychloroprènes en milieu marin.

Le rôle de la silice dans la dégradation des polychloroprènes en milieu marin a donc été étudié en considérant 5 différents matériaux modèles vieillis pendant plus de 6 mois à des températures de 25, 40 et 60 °C. En se basant sur les caractérisations mécaniques et chimiques en vieillissement à l'état mouillé et à l'état sec, il est maintenant possible

de comprendre les mécanismes de dégradation complexes impliqués. On notera la présence de deux phénomènes liés aux interactions entre la charge de silice et la matrice polychloroprène.

Dans un premier temps, il apparaît que le comportement mécanique et plus précisément la raideur aux faibles déformations des polychloroprènes formulés avec des charges de silice est liée aux interactions entre les silanols présents à la surface de la silice et le chlore de la matrice polychloroprène. La présence de l'eau dans le polychloroprène entraîne une diminution de la raideur dès les premiers instants de vieillissement en absence de dégradations chimiques. Il a été montré que cette chute de raideur est due à la disparition des interactions chlore-silanol du fait de la présence de l'eau. Ce phénomène est réversible aux premiers instants de vieillissement.

Ensuite, la présence de l'eau dans le polychloroprène entraîne une réaction d'hydrolyse de la silice en silanol. L'augmentation de silanol du fait de l'hydrolyse conduit à des interactions supplémentaires avec l'atome de chlore qui expliquent l'augmentation de la raideur irréversible du polychloroprène chargé à la silice et testé à l'état sec.

Il s'en suit qu'en milieu marin, le polychloroprène contenant la silice subit deux mécanismes de dégradations simultanés : une modification des interactions silanol-chlore présentes réversible, puis une hydrolyse de la silice en silanols qui créent des interactions supplémentaires avec la matrice. La prépondérance d'un mécanisme sur l'autre explique l'évolution de la raideur aux faibles déformations observée. Ainsi, le premier mécanisme entraîne une diminution réversible de la raideur et est le mécanisme dominant aux premiers instants de vieillissement. Le deuxième mécanisme entraîne une augmentation de la raideur irréversible et est le mécanisme prépondérant dans les conditions de vieillissement plus sévères (vieillissement à long terme, températures élevées).

Cette étude sur les matériaux modèles met en exergue les mécanismes qui ont probablement lieu dans les revêtements en polychloroprène présents sur site et contenant de la silice. Cependant, il serait inadéquat d'effectuer un lien direct entre les mécanismes de vieillissement des matériaux modèles utilisés en laboratoire et les matériaux industriels utilisés sur site en ce sens que ces derniers sont de formulations plus complexes et certainement différentes. Cela ne permet pas non plus d'évaluer les cinétiques de vieillissement naturel ou les durées de vie résiduelles des matériaux vieillis naturellement à partir des matériaux modèles étudiés. Toutefois, cette étude permet de mettre en lumière l'influence des charges de silice sur le comportement en milieu marin des polychloroprènes. Ces charges qui sont initialement utilisées pour réduire les coûts de fabrication des revêtements peuvent réduire les performances des revêtements en milieu marin. Cette étude pourrait donc permettre de mieux définir les cahiers de charges pour la formulation des futurs revêtements polychloroprènes.

Aussi, l'étude des matériaux modèles ne fait intervenir que le revêtement alors que la colle et les interfaces sont autant de facteurs importants dans le vieillissement des assemblages en milieu marin.

Nous travaillons donc dans les trois prochains chapitres sur des matériaux de formulation industrielle qui sont utilisés actuellement pour les réparations et la fabrication de nouveaux assemblages. Nous effectuons des vieillissements accélérés de manière contrôlée sur ces matériaux et assemblages et nous recherchons les mécanismes et les cinétiques qui gouvernent leur évolution en milieu marin.

Chapitre IV

Vieillessement du revêtement

La compréhension du vieillissement des assemblages actuellement utilisés sur site passe en premier lieu par celle du revêtement seul. Dans ce chapitre, le revêtement polychloroprène est vieilli de manière accélérée en eau de mer. Les mécanismes de prise en eau et de vieillissement sont identifiés en lien avec l'évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques. Les cinétiques d'absorption d'eau sont également déterminées afin d'accéder au transport de l'eau dans l'assemblage au cours du vieillissement. Cela permet d'évaluer les propriétés barrières du revêtement. Enfin, l'influence des conditions de vieillissement sur les mécanismes impliqués a été étudiée et les précautions nécessaires à la réalisation d'un vieillissement accéléré pertinent ont été identifiées.

1 Prise en eau et évolution des propriétés mécaniques

Nous étudions le comportement du revêtement polychloroprène pendant son immersion en eau de mer. On sait qu'en milieu marin, le revêtement absorbera de l'eau. Il s'agit d'identifier les mécanismes d'absorption d'eau, les quantités d'eau absorbée ainsi que les cinétiques associées. De plus, les conséquences de la présence d'eau sur les propriétés mécaniques du revêtement sont également considérées.

Pour cela, des éprouvettes sont découpées et vieilles de manière accélérée par immersion en eau de mer naturelle dans les bacs présentés au Chapitre II. Quatre températures de vieillissement sont choisies : 25, 40, 60 et 80 °C. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers pour des caractérisations physico-chimiques et mécaniques. Nous présentons ici l'évolution de la masse et des propriétés mécaniques en traction du revêtement polychloroprène immergé en eau de mer au cours du temps.

1.1 Variation de masse au cours du vieillissement

L'évolution de la masse au cours du vieillissement marin est présentée dans cette partie. La Figure IV.1 montre pour les quatre températures d'étude la variation de masse telle que définie au chapitre II. Il s'agit d'échantillons de 4mm d'épaisseur vieillis en eau de mer. Cette épaisseur est la plus couramment utilisée dans les installations en service. La variation de masse est tracée en fonction du temps d'immersion (Figure IV.1(a)) puis de la racine carrée du temps normée par rapport aux dimensions géométriques des éprouvettes (Figure IV.1(b)) afin de rendre compte ou non d'un mécanisme de type fickien.

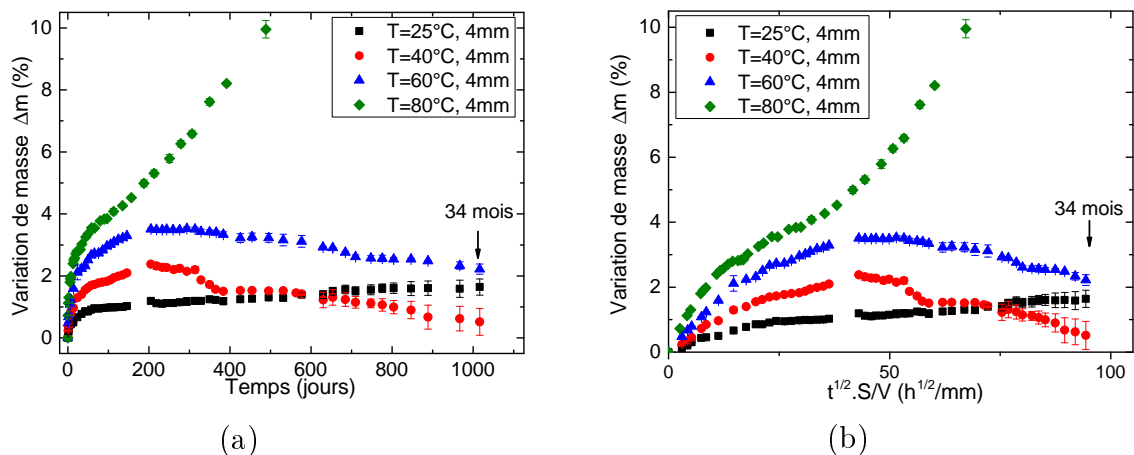


FIGURE IV.1 – Evolution de la masse du revêtement polychloroprène lors de l'immersion en eau de mer : (a) En fonction du temps et (b) En fonction de la racine carrée du temps normalisée

On remarque que l'allure des courbes dépend de la température de vieillissement. On n'observe pas de saturation à 25 °C même après 34 mois d'immersion en eau de mer où la variation de masse maximale obtenue est de 1.6%. A 40 °C, on observe une augmentation de masse suivie d'un palier de saturation obtenu à partir de 200 jours pour une variation de masse de 2.2%. Ce palier est suivi d'une chute de masse progressive qui conduit à une variation de masse de 0.5% après 34 mois d'immersion en eau de mer. Les variations de

masse observées à 60 °C sont analogues à celles observées à 40 °C. En effet, on observe également une chute de masse (plus faible qu'à 40 °C) après un palier de saturation à 3.4% obtenu à partir de 200 jours environ d'immersion en eau de mer. Après 34 mois, la variation de masse relevée est de 2.2%. Enfin, l'allure de la courbe de variation de masse à 80 °C est différente de celles des autres températures de vieillissement. En effet, on observe après une évolution linéaire aux premiers instants, une forte augmentation de la variation de masse aux temps plus longs. Elle traduit une absence de stabilité en eau de mer à 80 °C. La variation de masse est à cette température de 10% après 500 jours d'immersion en eau de mer. Ces résultats montrent que les mécanismes impliqués dans le vieillissement accéléré du revêtement polychloroprène dépendent de la température et sont plus complexes qu'un mécanisme de type Fickien. Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués, nous analysons l'influence de l'épaisseur des échantillons sur le comportement en milieu marin du revêtement pour les quatre températures d'étude.

La Figure IV.2 montre l'influence de l'épaisseur sur les variations de masse pour chaque température d'étude.

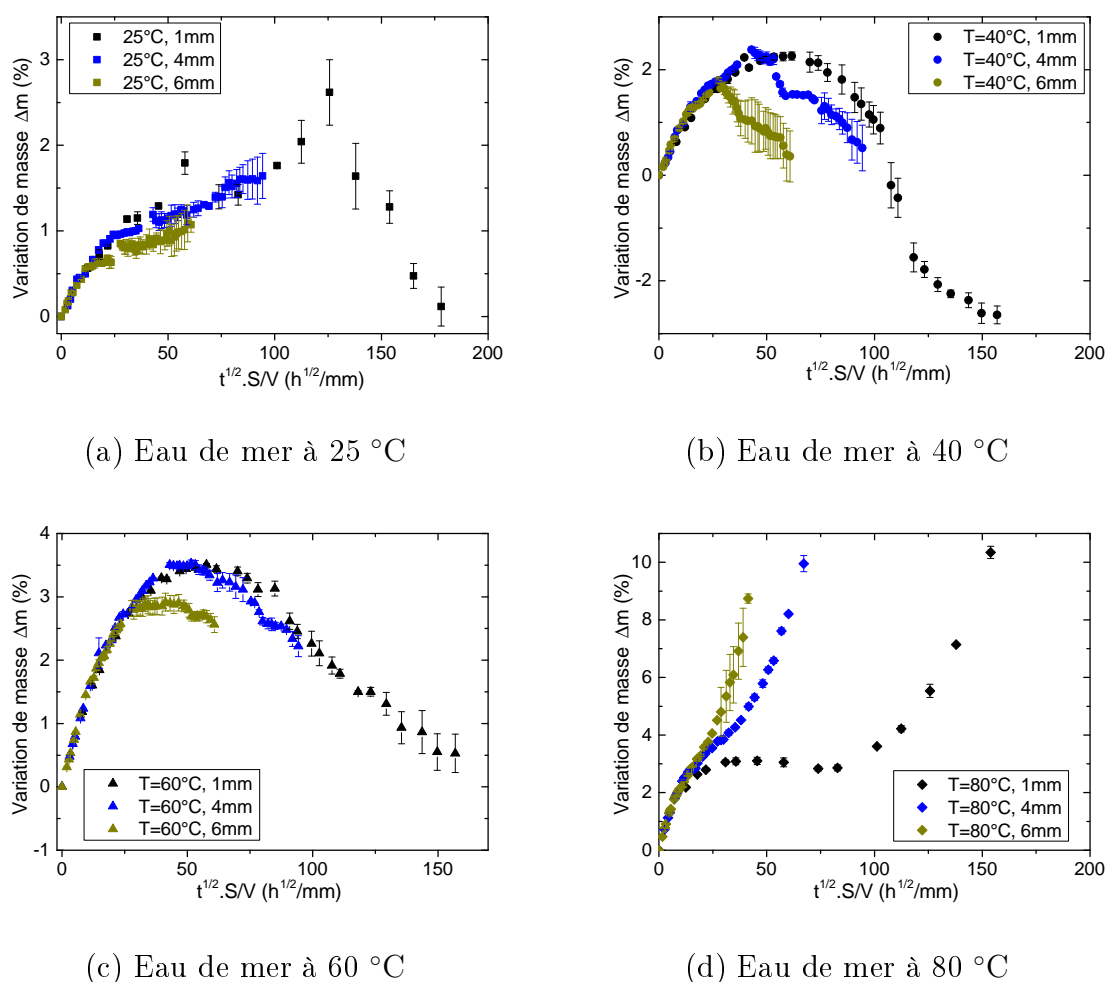


FIGURE IV.2 – Influence de l'épaisseur sur les variations de masse du revêtement en immersion en eau de mer

Aux premiers instants d'immersion en eau de mer, on observe, pour toutes les températures, une variation de masse linéaire en fonction de la racine du temps normée par rapport aux dimensions géométriques. Les valeurs peuvent également être normalisées par

l'épaisseur. Ce comportement est analogue à celui qu'on observe aux premiers instants de vieillissement des matériaux qui suivent une cinétique fickienne [135]. Cependant on remarque une influence de l'épaisseur sur les comportements en vieillissement aux temps plus longs. Nous pouvons donc déduire de ces courbes qu'il existe trois phases quelque soit la température de vieillissement.

- Une première phase qui correspond à une évolution linéaire aux premiers instants de vieillissement. Elle peut être normalisée par l'épaisseur.
- Une deuxième phase relativement stable avec un « plateau de saturation ». La présence et la durée de cette phase dépendent de l'épaisseur pour chaque température.
- La troisième partie correspond aux comportements aux temps plus longs. Elle se traduit par une chute de masse à 25 °C, 40 °C et 60 °C pour une augmentation de masse à 80 °C.

Les différences dans les comportements observés nécessitent une investigation plus approfondie des mécanismes impliqués. Avant cela, focalisons nous sur les conséquences de l'immersion en eau de mer sur les propriétés mécaniques du revêtement polychloroprène.

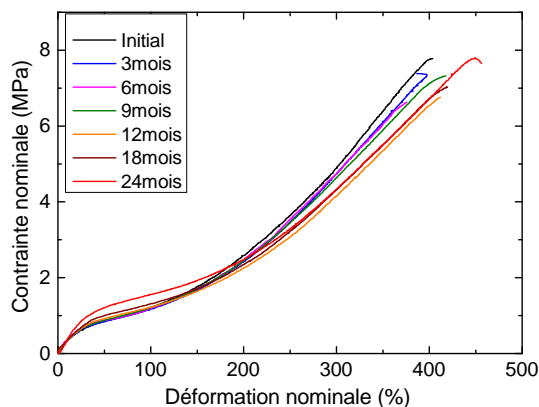
1.2 Evolution des propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques en traction est présentée dans cette partie. Les échantillons sont testés dans leur état mouillé et après séchage afin d'investiguer la réversibilité des phénomènes de vieillissement.

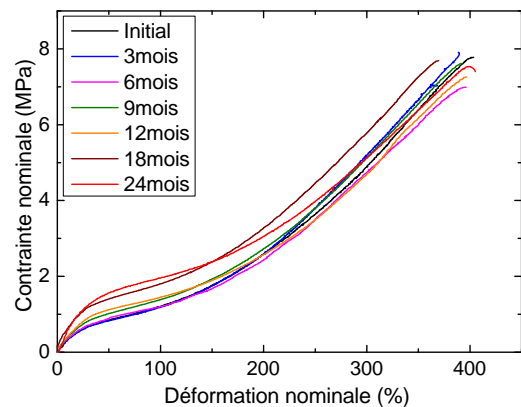
1.2.1 Evolution des propriétés mécaniques à l'état mouillé

Les Figures IV.3 (a) à (d) montrent l'évolution des propriétés mécaniques en traction du revêtement vieilli à différentes températures en eau de mer : 25, 40, 60 et 80 °C. Les échantillons sont testés à l'état mouillé. Un mois correspond à 30 jours.

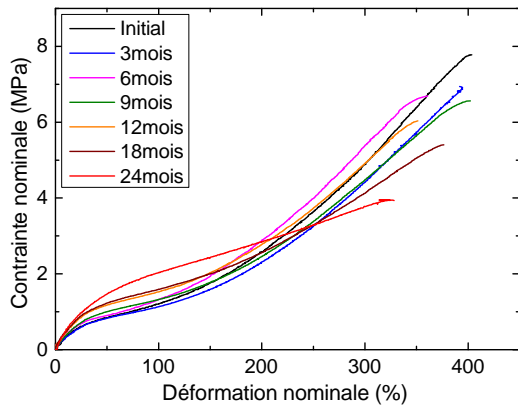
Ces figures montrent que les propriétés mécaniques en traction évoluent au cours du vieillissement. Toutefois, si l'on se focalise sur les températures de 25, 40 et 60 °C, on remarque que ces variations sont faibles au regard des écart-types présents à l'état initial même après des durées d'immersion relativement longues (18 mois). Cela est d'autant plus vrai pour la déformation à rupture qui est la grandeur mécanique la plus utilisée dans la littérature pour les études de vieillissement [213, 214].



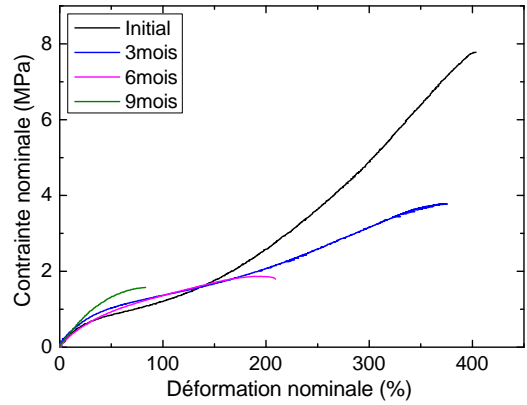
(a) Eau de mer à 25 °C



(b) Eau de mer à 40 °C



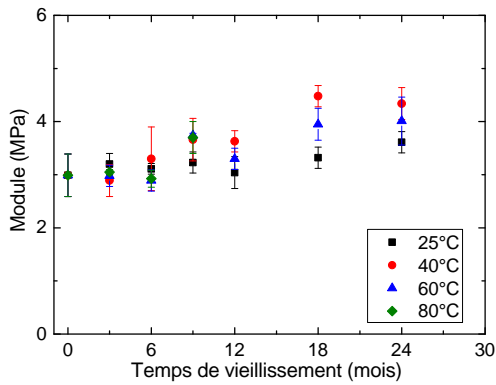
(c) Eau de mer à 60 °C



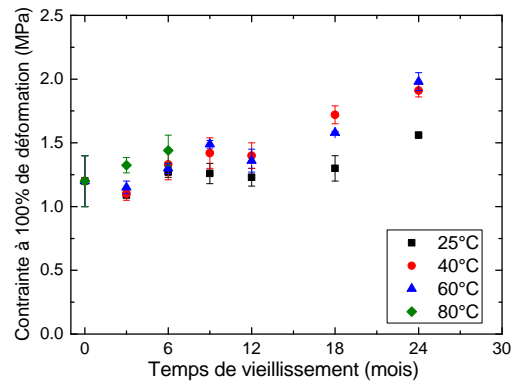
(d) Eau de mer à 80 °C

FIGURE IV.3 – Evolution des propriétés mécaniques en traction du revêtement polychloroprène au cours du vieillissement en eau de mer : Epreuves testées à l'état mouillé

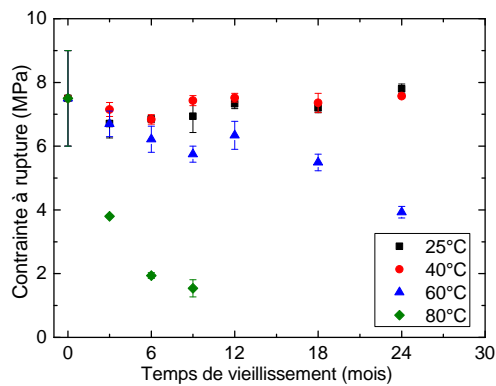
La Figure IV.4 récapitule l'évolution de quelques grandeurs mécaniques d'intérêt lors du vieillissement.



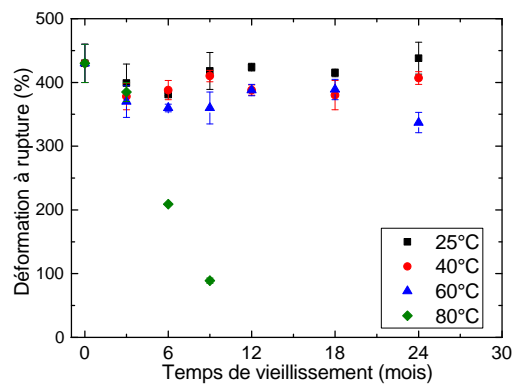
(a) Module



(b) Contrainte à 100% de déformation



(c) Contrainte à rupture



(d) Déformation à rupture

FIGURE IV.4 – Evolution de quelques grandeurs caractéristiques en traction du revêtement vieilli en immersion en eau de mer : Epreuves testées à l'état mouillé

A 80 °C, les grandeurs ultimes chutent nettement dès 3 mois de vieillissement. La déformation à rupture diminue de 80% et la contrainte à rupture de 75% environ après 9 mois d’immersion. De plus, on observe une augmentation de la raideur du matériau aux faibles déformations. Celle-ci est également présente aux autres températures (25 à 60 °C) pour des temps d’immersion plus longs et est d’autant plus prononcée pour le vieillissement à 40 °C. A 60 °C, la contrainte à rupture et la déformation à rupture diminuent mais ces diminutions ne sont pas conséquentes au regard des écarts type déjà présents à l’état initial. On n’observe pas d’évolution flagrante des grandeurs ultimes après 24 mois d’immersion à 40 °C et 25 °C. Ces variations montrent que l’immersion en eau de mer a des conséquences sur les propriétés mécaniques en traction du revêtement. Il convient donc de s’intéresser à la réversibilité des phénomènes qui conduisent aux évolutions des propriétés mécaniques observées.

1.2.2 Evolution des propriétés mécaniques à l’état sec

Afin de vérifier la réversibilité des phénomènes, les échantillons sont, après vieillissement, séchés sous vide à 30 °C jusqu’à stabilisation de la masse puis testés en traction dans les mêmes conditions que les échantillons mouillés. La Figure IV.5 montre l’effet du séchage sur les propriétés mécaniques du revêtement vieilli en eau de mer à 40 °C pendant 12 mois.

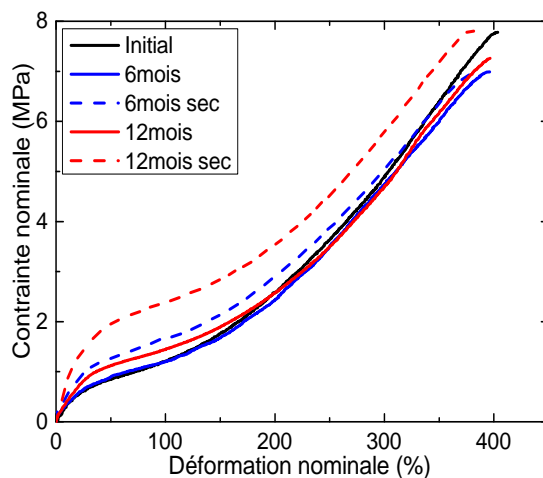
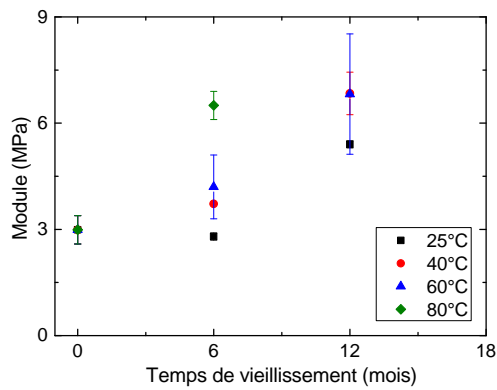


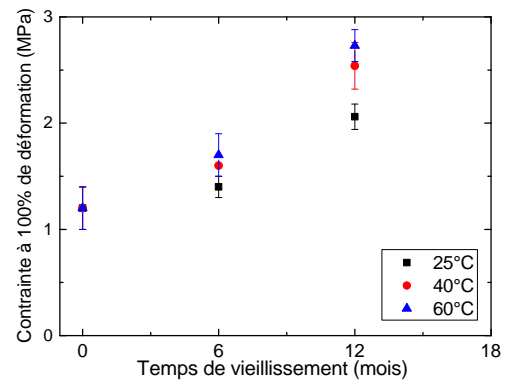
FIGURE IV.5 – Effet du séchage sur les propriétés mécaniques du revêtement vieilli à 40 °C pendant 12 mois en eau de mer

On remarque sur la Figure IV.5 une modification des propriétés mécaniques des échantillons vieillis puis séchés par rapport aux échantillons non vieillis. Cela traduit l’irréversibilité des phénomènes impliqués dans le vieillissement en milieu marin. Toutefois, les contraintes à rupture diffèrent peu entre l’état mouillé et l’état sec. Les déformations à rupture sont légèrement plus élevées à l’état mouillé par rapport à l’état sec. Ce dernier constat a déjà été observé dans la littérature et s’explique généralement par un effet plastifiant de l’eau. Enfin, la raideur aux faibles déformations est plus élevée à l’état sec qu’à l’état mouillé.

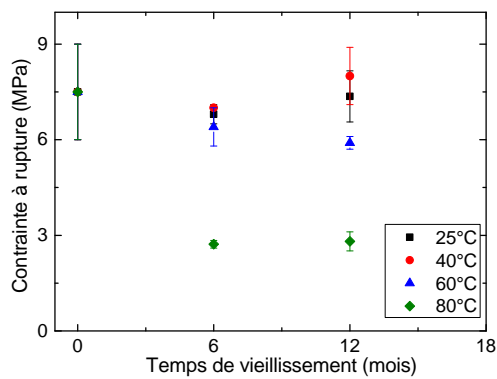
La Figure IV.6 récapitule l’évolution de grandeurs mécaniques caractéristiques en traction après séchage des différents échantillons.



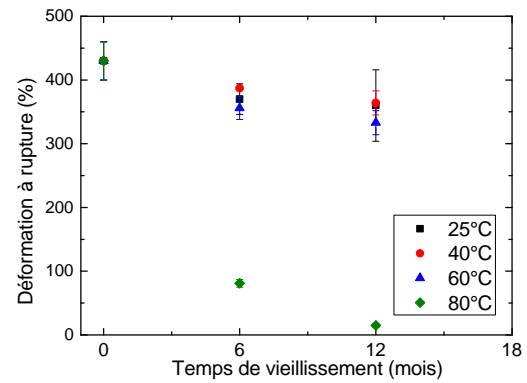
(a) Module



(b) Contrainte à 100% de déformation



(c) Contrainte à rupture



(d) Déformation à rupture

FIGURE IV.6 – Evolution de quelques grandeurs caractéristiques en traction du revêtement vieilli en immersion en eau de mer : Eprouvettes testées à l'état sec

Les Figures IV.6 (a) à (d) montrent que les vieillissements en eau de mer à 25, 40, 60 et 80 °C ont des conséquences irréversibles sur les propriétés mécaniques du revêtement. Tout comme pour les échantillons testés à l'état mouillé, c'est le vieillissement à 80 °C qui donne les plus grandes variations de propriétés. Pour toutes les autres températures, les contraintes à rupture sont semblables à celles des échantillons testés à l'état mouillé et les déformations à rupture légèrement plus faibles. La raideur aux faibles déformations est cependant plus élevée à l'état sec qu'à l'état mouillé. Cela laisse penser que c'est la grandeur qui témoigne le plus des mécanismes irréversibles impliqués.

En résumé, nous avons observé dans cette partie que les variations de masse du revêtement polychloroprène d'étude sont relativement faibles (valeur maximale de 3.5%) pour les températures de 25 à 60 °C après 34 mois d'immersion en eau de mer. Elles sont plus élevées pour les vieillissements à 80 °C où la valeur maximale obtenue est de 10% après 16 mois en eau de mer. Pour toutes les températures de vieillissement, les variations de masse peuvent être normalisées par l'épaisseur des échantillons aux premiers instants de vieillissement. Aux temps plus longs, on observe des phénomènes de chutes de masse des échantillons pour des températures de 25 à 60 °C. Cette chute de masse ne peut être normalisée par rapport à l'épaisseur ; ce qui montre la présence de plusieurs phénomènes.

De plus, elle n'est pas observée à 80 °C. En effet, à cette température, les courbes révèlent plutôt une augmentation importante de la variation de masse.

Dans tous les cas, il a été montré pour toutes les températures que le vieillissement en eau de mer a des conséquences irréversibles sur les propriétés mécaniques du revêtement. En effet, même si les grandeurs à rupture de ce dernier restent relativement stables pour les températures de 25 à 60 °C même après 18 mois d'immersion en eau de mer, on observe une augmentation de raideur aux faibles déformations au cours du vieillissement. Enfin, les résultats ont montré que la durabilité des revêtements est plus affectée par les immersions à 80 °C. Ce point sera traité plus spécifiquement dans la section 2.5.

Dans la partie suivante, nous essayons donc de comprendre les mécanismes à l'origine des évolutions de propriétés mécaniques observées. Cela se fera en lien avec les variations de masse du revêtement vieilli en eau de mer.

2 Mécanismes de vieillissement

Dans cette partie, nous investiguons les mécanismes de vieillissement à l'origine des variations de masse et des évolutions de propriétés mécaniques observées dans la partie précédente. Nous nous focalisons dans un premier temps sur les variations de masse en recherchant les mécanismes à l'origine des chutes de masse observées pour les vieillissements de 25 à 60 °C. Ensuite, nous étudions en quoi les évolutions de propriétés mécaniques relevées s'expliquent par ces mécanismes. Enfin, nous examinons le cas particulier du vieillissement à 80 °C.

2.1 Mise en évidence des phénomènes présents lors des vieillissements à 25, 40, et 60 °C

Il a été observé aux temps longs une chute de masse du revêtement polychloroprène immergé en eau de mer pour les températures de 25 à 60 °C. Cette chute de masse ne peut être normalisée par l'épaisseur.

Nous essayons tout d'abord de dissocier les mécanismes d'absorption d'eau des autres mécanismes pouvant conduire à cette chute de masse. Pour cela, nous réalisons au cours du vieillissement un suivi de la prise en eau par évaporation sous atmosphère inerte de l'eau contenue dans l'échantillon vieilli. Les conditions d'essai de cette mesure de la teneur en eau par désorption en ATG ont été présentées au Chapitre II. La Figure IV.7 montre les résultats obtenus avec les deux moyens de mesure (suivi gravimétrique et désorption) pour des échantillons du revêtement polychloroprène de 1mm d'épaisseur vieillis à 40 °C en eau de mer.

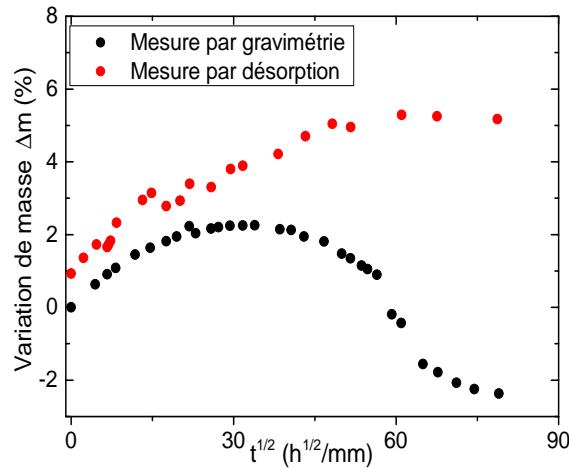


FIGURE IV.7 – Mesure de la teneur en eau du revêtement vieilli à 40 °C en eau de mer par gravimétrie et par désorption

On remarque sur cette figure l’absence de chutes de masse dans les résultats issus de la mesure destructive de la quantité d’eau par désorption (points rouges). Aussi ces valeurs confirment la présence de deux phénomènes :

- la diffusion de l’eau au sein du revêtement qui est confirmée par les mesures de désorption après immersion ;
- les phénomènes de perte de masse révélés par les mesures gravimétriques.

La perte de masse dans l’étude du vieillissement des matériaux polymères en milieu marin n’est pas une problématique nouvelle. Elle a été observée sur de nombreux polymères [215, 216, 217], y compris chez les polychloroprènes [213]. Elle est souvent attribuée au lessivage de composés de masses moléculaires faibles présents dans le matériau. Ces composés peuvent être des charges minérales, des agents de mise en œuvre tels que les plastifiants, des groupements hydrolysables, des bouts de chaînes polymères n’ayant pas réagi pendant la vulcanisation ou issues de la dégradation du matériau en vieillissement, etc. Plus la masse molaire du composé est faible, plus il sera susceptible d’être évacué pendant le vieillissement.

Notons par ailleurs que les résultats de la Figure IV.7 montrent les limites des deux techniques de suivi de la prise en eau du revêtement en milieu marin. En effet, la mesure de la teneur en eau par désorption en ATG est non seulement destructive mais elle occulte également certains phénomènes présents comme la perte de masse dans notre cas. De plus, il est complexe d’avoir une mesure quantitative précise de la quantité d’eau au cours du vieillissement par cette technique. En effet, on observe une variation de masse non nulle à l’origine bien que les échantillons aient été séchés jusqu’à stabilisation de la masse avant vieillissement. Cela est souvent attribuée à la mesure en plus de l’eau, de composés volatiles qui, au vu des conditions d’essai, peuvent être des plastifiants selon la littérature [173].

A l’opposé, la mesure gravimétrique est une mesure globale de la variation de masse qui ne permet pas de dissocier quantitativement la prise en eau des quantités de masse perdue. Cela est pourtant nécessaire si l’on veut accéder aux cinétiques réelles de l’eau dans le revêtement et aux cinétiques de perte de masse. Nous essayerons donc dans la

suite de répondre à cette problématique mais nous nous focalisons dans un premier temps sur la compréhension de l'origine des pertes de masse observées.

2.2 Origine de la perte de masse observée à 25, 40, et 60 °C

Nous recherchons dans cette partie l'origine des pertes de masse observées au cours du vieillissement en milieu marin du revêtement polychloroprène. Cette perte de masse peut être due à l'extraction de composés présents dans la formulation initiale du revêtement ou à l'extraction de composés formés lors de dégradations ayant lieu au sein du matériau du fait de la présence d'eau.

Pour vérifier si la chute de masse est liée aux composés présents dans le revêtement à l'état initial, des échantillons ont été gonflés au toluène afin d'en extraire toutes les molécules de faibles masses moléculaires susceptibles d'être lessivées au cours du vieillissement. Ces matériaux sont notés «sans extractibles» dans toute la suite.

Le spectre IRTF du revêtement sans extractibles (Figure IV.8) ne montre pas une évolution chimique notable par rapport au matériau initial. On observe toutefois l'absence du pic à 1735cm^{-1} qui était attribué aux additifs présents dans la formulation initiale, confirmant l'extraction par le toluène d'éléments d'additions du revêtement. Nous pouvons donc dire que l'immersion dans le toluène a permis l'extraction des petites molécules sans altérer chimiquement le revêtement.

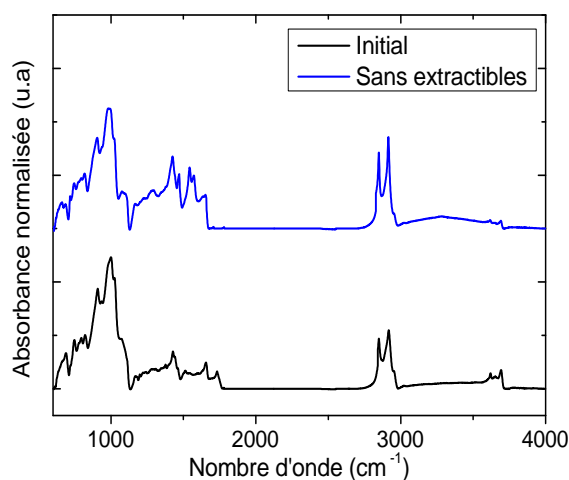


FIGURE IV.8 – Spectre IRTF du revêtement avant et après extraction au toluène

Les revêtements sans composés extractibles sont ensuite vieillis en eau de mer dans les mêmes conditions que le revêtement neuf. La Figure IV.9 montre les variations de masse du matériau sans extractibles de 1 mm d'épaisseur vieilli à 25, 40, 60 et 80 °C en eau de mer. On y remarque que la chute de masse est absente pour les quatre températures de vieillissement. Cela montre que les composés extraits pendant le vieillissement du revêtement d'étude n'ont pas été formés lors de la dégradation de la matrice élastomère.

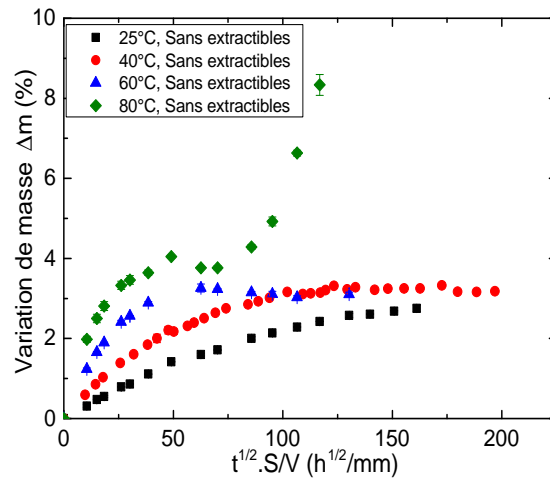


FIGURE IV.9 – Variations de masse du revêtement polychloroprène sans extractibles vieilli en eau de mer à différentes températures

Notons par ailleurs, qu'un suivi du taux de charges minérales présentes dans le revêtement a été réalisé par mesure thermogravimétrique au cours du vieillissement. Aucune évolution de la quantité de charges n'a été observée. Nous pouvons donc attribuer la chute de masse aux composés initiaux présents dans le revêtement et qui sont extractibles par passage de ce dernier dans le toluène.

De plus, les quantités d'eau absorbées à saturation par le revêtement sans extractibles sont indépendantes de la température (si l'on s'arrête au palier de saturation pour la courbe à 80 °C) et l'allure des courbes témoigne d'un comportement fickien. Pour le vérifier, des vieillissements de revêtements de deux épaisseurs différentes sans extractibles ont été réalisés. Les variations de masse obtenues peuvent être normées par l'épaisseur ; ce qui confirme la présence d'un comportement fickien (Figure IV.10).

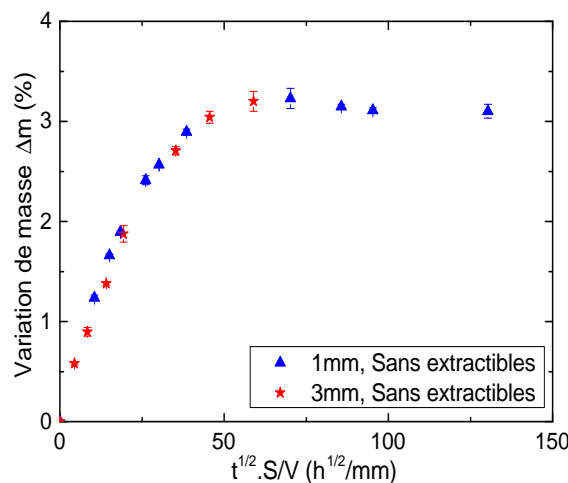


FIGURE IV.10 – Influence de l'épaisseur sur les variations de masse de revêtements sans extractibles vieillis par immersion en eau de mer à 60 °C

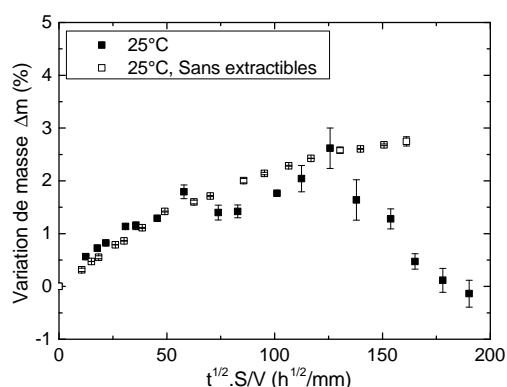
Il a donc été montré que la chute de masse observée est liée aux composés extractibles

présents dans le revêtement à l'état initial et qu'en absence de ces derniers, le matériau suit un comportement fickien au cours du vieillissement à 25, 40 et 60 °C. Nous pouvons donc supposer que les cinétiques qui traduisent le transport de l'eau dans le revêtement d'étude sont identiques à celles traduites par l'eau dans le matériau en absence d'extractibles. Cela permet de prédire les quantités d'eau réellement absorbées par le revêtement polychloroprène et qui sont nécessaires à l'étude des mécanismes de vieillissement.

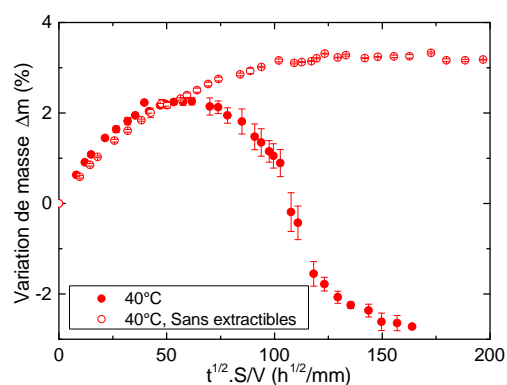
2.3 Etude des mécanismes de vieillissement à 25, 40 et 60 °C

Nous recherchons ici les mécanismes qui conduisent aux chutes de masse observées pendant l'immersion en eau de mer du revêtement polychloroprène. Pour cela, il y a une nécessité de quantifier les pertes de masse et les quantités d'eau réellement absorbées par le matériau au cours du vieillissement marin. Il a été montré dans la partie précédente qu'il est possible de quantifier les teneurs en eau dans le revêtement d'étude. Elles correspondent à celles mesurées dans le matériau sans extractibles.

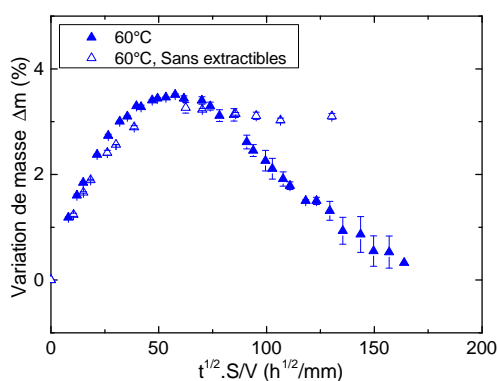
Les Figures IV.11 (a) à (c) récapitulent pour les températures de vieillissement de 25 à 60 °C, les variations de masse du revêtement d'étude et du revêtement sans extractibles immergés en eau de mer. Dans les deux cas, l'épaisseur est de 1mm.



(a) Eau de mer à 25 °C



(b) Eau de mer à 40 °C



(c) Eau de mer à 60 °C

FIGURE IV.11 – Effet de la présence des molécules extractibles sur la variation de masse du revêtement polychloroprène d'épaisseur 1 mm immergé en eau de mer

Les graphes de la Figure IV.11 permettent de quantifier la masse extraite Q en la définissant comme la différence entre les variations de masse du revêtement avec et sans extractibles.

$$Q = \Delta m(\text{revetement sans extractibles}) - \Delta m(\text{revetement}) \quad (\text{Eq IV.1})$$

Afin de confirmer cette hypothèse, le taux de molécules extractibles a été mesuré par gonflement au toluène au cours du vieillissement d'un revêtement de 1mm d'épaisseur en eau de mer à 40 °C. Les résultats correspondent aux taux d'extractibles calculés à partir des données de vieillissement du revêtement avec et sans extractibles (Figure en annexe).

Ces courbes montrent la présence du lessivage à toutes les températures de vieillissement (25 à 60 °C). Elles révèlent également pour le vieillissement à 40 °C que le lessivage a lieu en réalité avant la chute de masse observée sur la courbe. Cela confirme la présence d'au moins deux phénomènes en compétition et les mesures gravimétriques traduisent la prépondérance de l'un sur l'autre (diffusion d'eau et extraction de composés présents dans la formulation initiale du revêtement). En outre, on remarque à 40 °C, une stabilisation de la perte de masse. Cette stabilisation confirme que ce phénomène est en lien avec les molécules extractibles présentes au sein du matériau à l'état initial. En effet, une chute de masse liée à une dégradation de la matrice ne conduirait pas à une stabilisation aux temps longs.

La superposition des courbes de vieillissements des matériaux avec et sans molécules extractibles (Figure IV.11) permet également d'observer que :

- il faut un certain temps en eau de mer pour extraire ces molécules ;
- l'extraction dépend de l'épaisseur (Figure IV.2) et de la température.

Le dernier constat suggère que l'extraction est dirigée par des phénomènes de diffusion de molécules et de franchissement de la barrière élastomère/eau au cours du temps. Le premier suppose que l'extraction n'est possible qu'avec un phénomène physique et/ou chimique induit par la présence de l'eau de mer.

Il est établi que les molécules de faibles masses moléculaires peuvent s'extraire des matériaux au cours du temps via des phénomènes physiques tels que la diffusion et l'extraction (franchissement de la barrière polymère)[141]. Cela constitue notre première hypothèse pour expliquer les chutes de masse observées.

Hypothèse 1 : Extraction/Diffusion des molécules limitée par l'extraction ou la diffusion

Afin d'identifier les mécanismes qui pilotent la traversée de l'interface élastomère/eau, les quantités de masse extraites Q (Eq IV.1) ont été tracées en fonction du temps (Figure IV.12 (a)) et de la racine carrée du temps (Figure IV.12 (b)). Nous nous limitons au vieillissement à 40°C en eau de mer, température à laquelle les plus importantes pertes de masse ont été observées.

Les Figures IV.12 (a) et (b) montrent une période de latence sans extraction d'environ 30 jours. Il s'en suit une augmentation progressive de la masse extraite puis une stabilisation de la masse extraite d'environ 6%.

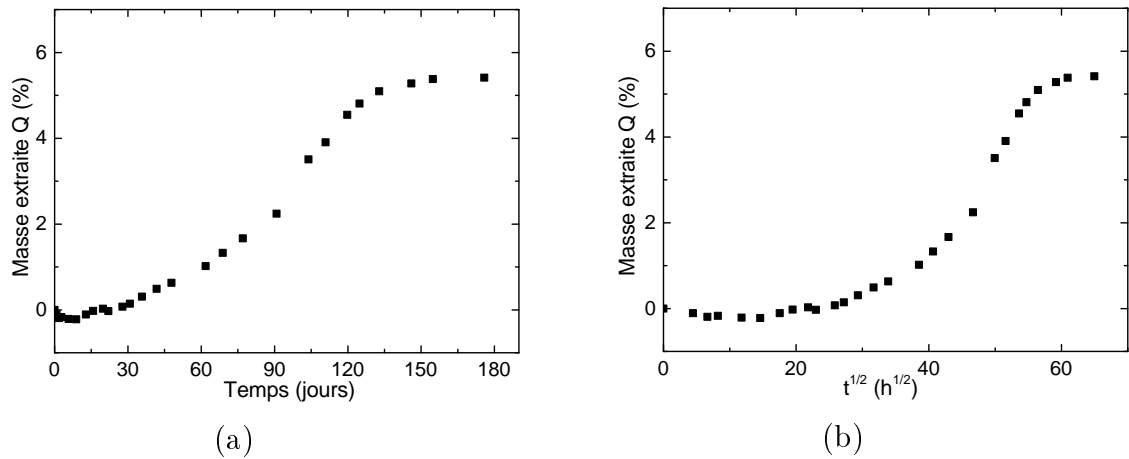


FIGURE IV.12 – Evolution de la masse extraite au cours du vieillissement du revêtement de 1mm d'épaisseur à 40°C : (a) En fonction du temps et (b) En fonction de la racine carrée du temps

On remarque par ailleurs que les résultats ne sont linéaires ni en fonction du temps ni en fonction de la racine carrée du temps. Cela montre que les mécanismes impliqués ne sont limités ni par le franchissement de la barrière (qui donne des profils linéaires en fonction du temps) ni par la diffusion des molécules (qui donne des résultats linéaires en fonction de la racine carrée du temps) [122]. Aucun de ces deux mécanismes n'est limitant et on peut donc supposer que le mécanisme présent est plus complexe. Pour cela, nous regardons l'influence de l'épaisseur sur les quantités extraites.

La Figure IV.13 montre l'influence de l'épaisseur sur les pertes de masse observées. En effet, puisque les cinétiques d'absorption d'eau sont fickiennes au cours du vieillissement marin du matériau sans extractibles, il est également possible de quantifier les masses d'eau réellement absorbées par les revêtements plus épais (4 mm et 6mm) et par conséquent les pertes de masse.

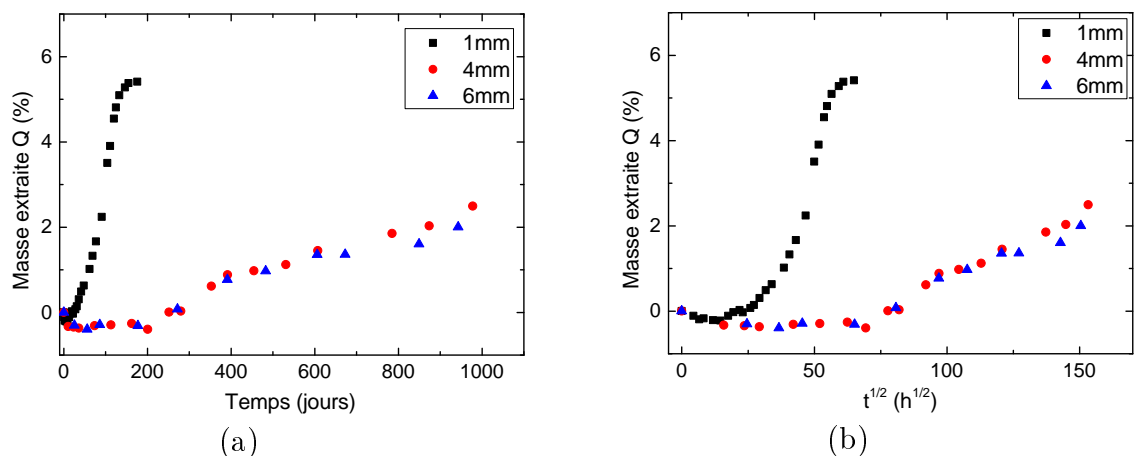


FIGURE IV.13 – Influence de l'épaisseur sur les évolutions de masse extraite au cours du vieillissement du revêtement polychloroprène à 40°C : (a) En fonction du temps et (b) En fonction de la racine carrée du temps

Les résultats montrent que les quantités de masse extraites dépendent de l'épaisseur

du revêtement. L'allure des courbes confirme également la présence de mécanismes de perte de masse complexes. On peut toutefois postuler la présence simultanée de la diffusion des molécules extractibles et leur traversée de l'interface polymère/eau au cours du vieillissement pour différentes raisons :

Diffusion des molécules

L'hypothèse d'un mécanisme de diffusion des molécules (additifs, impuretés, etc.) au sein du matériau s'appuie sur le fait que les phénomènes de lessivage dépendent de l'épaisseur du revêtement. Les résultats supposent entre autres la présence d'une épaisseur critique à partir de laquelle l'évolution des extractibles ne dépend plus de l'épaisseur du matériau. Cette dernière serait inférieure à 4mm. Tout comme pour l'eau, cette diffusion est pilotée par la présence d'un gradient de concentration en molécules extractibles qu'elle tend à homogénéiser au cours du processus. La diffusion se fait entre les chaînes macromoléculaires de l'élastomère. Elle sera d'autant plus rapide que l'encombrement ou la taille des molécules est faible et le volume libre disponible au sein du revêtement important.

Traversée de l'interface

La présence d'un mécanisme de franchissement de la barrière est indéniable du fait de l'observation du lessivage au cours du vieillissement. Selon la polarité du polymère, la traversée de l'interface se fera selon deux cas. Pour les polymères peu polaires, l'extraction sera contrôlée par la capacité du solvant à dissoudre l'additif. A l'inverse, dans le cas des polymères polaires, c'est la capacité du solvant à plastifier le matériau afin d'accélérer la diffusion des molécules qui gouvernera l'extraction [122].

Nous supposons que c'est la capacité du solvant à dissoudre ou à réagir avec les additifs qui favorisent dans notre cas l'extraction. En effet, la plastification est peu visible chez les élastomères du fait de la grande mobilité des macromolécules et de la faible quantité d'eau généralement absorbée [105, 120]. De plus, aucun phénomène de gonflement n'a été observé à 40 °C. La diffusion et l'extraction des molécules seraient donc favorisées par des réactions entre l'eau et les additifs présents à l'état initial dans le revêtement.

Nous venons de montrer que malgré leur présence, les phénomènes physiques de diffusion/extraction de molécules de faibles masses molaires ne permettent pas d'expliquer à eux seuls les pertes de masse observées. Nous faisons donc l'hypothèse de la présence d'un mécanisme chimique qui a lieu au sein du revêtement immergé en eau de mer.

Hypothèse 2 : Présence de mécanismes chimiques

Nous supposons qu'à la diffusion et à l'extraction, s'ajoutent des mécanismes chimiques qui ont lieu entre l'eau et les molécules extractibles présentes dans le revêtement à l'état initial et qui expliqueraient les pertes de masse observées.

Cette hypothèse est d'autant plus pertinente qu'il existe un temps de latence avant le début des chutes de masse observées en immersion à 40 °C : 30 jours environ pour le revêtement de 1mm d'épaisseur et 200 jours environ pour les revêtements de 4 et 6 mm d'épaisseurs. On peut penser que les réactions entre l'eau et les molécules extractibles pourraient conduire à des composés de faibles masses molaires qui diffusent plus vite et qui sont plus facilement extractibles.

L'analyse au Chapitre II des composés extractibles du revêtement polychloroprène a révélé la présence d'environ 7% en masse de plastifiants à base d'esters d'acide gras aliphatiques et d'environ 7% de composés aromatiques et paraffiniques. Il est connu que les esters peuvent intervenir dans des réactions d'hydrolyse avec l'eau. L'hydrolyse des esters conduit à la formation d'acides et d'alcools de masses molaires plus faibles. L'hypothèse d'une perte de masse induite par l'hydrolyse des esters présents dans le plastifiant est renforcée par le fait que la perte de masse se stabilise à 6% environ, soit une valeur proche de la valeur initiale de plastifiants dans le revêtement.

Afin de confirmer cette hypothèse, des analyses physico-chimiques sont réalisées plus en détails sur les extractibles du revêtement polychloroprène au cours du vieillissement en eau de mer.

Les analyses IRTF n'ont pas permis de quantifier l'évolution des pics caractéristiques des esters au cours du vieillissement. Des essais RMN ont été réalisés sur les extraits dans le toluène au cours du vieillissement du revêtement. En supposant que les molécules aromatiques ne sont pas extraits au cours du vieillissement en eau de mer du revêtement, nous pouvons quantifier l'évolution des esters restants dans le revêtement au cours du temps. Nous définissons ainsi la grandeur P qui est une mesure relative de la proportion des esters par rapport à celle des aromatiques (supposée constante au cours du temps) dans le résidu d'extraction :

$$P = \frac{Aire(ester)}{Aire(ester) + Aire(aromatique)} \times 100 \quad (\text{Eq IV.2})$$

$Aire(ester)$ correspond à l'aire du pic qui caractérise les protons des esters présents dans les molécules extractibles et $Aire(aromatique)$ celle des protons des composés aromatiques (Chapitre II). La Figure IV.14 montre l'évolution de P en fonction de la quantité de masse extraite au cours du vieillissement du revêtement en eau de mer.

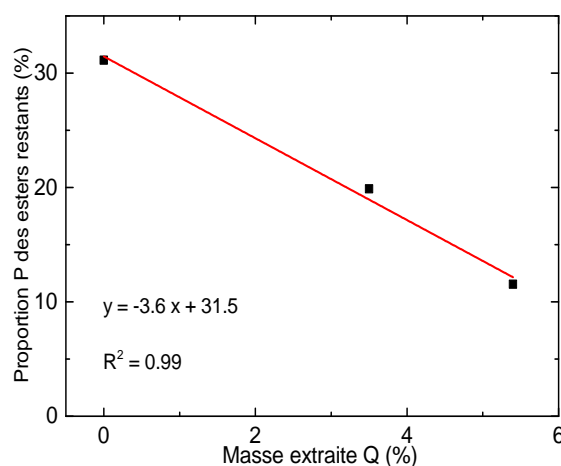


FIGURE IV.14 – Evolution des esters restants dans le revêtement polychloroprène (1mm d'épaisseur) au cours du vieillissement en eau de mer à 40 °C en fonction des pertes de masse

Cette figure montre que la quantité d'esters restants dans le revêtement diminue quand les pertes de masse du revêtement augmentent au cours de l'immersion. Cela confirme

que les esters sont extraits et/ou consommés dans des réactions chimiques au cours du vieillissement du revêtement polychloroprène en eau de mer.

Des analyses GPC ont été réalisées sur les extractibles afin de confirmer la réaction d'hydrolyse des esters. Cette dernière favoriserait la formation de molécules de masses molaires plus faibles (acides et alcools). En effet, la chromatographie par perméation de gel (GPC) est une méthode de chromatographie qui permet de séparer des molécules dissoutes dans un solvant en fonction de leur taille en les pompant dans des colonnes spéciales contenant une phase stationnaire (un solide poreux). Les résultats des GPC ont ainsi mis en évidence des distributions de masses molaires différentes au cours du vieillissement. Toutefois la complexité chimique des extractibles n'a pas permis d'identifier formellement les fractions de masse qui correspondent aux plastifiants esters et à leurs produits de dégradation. Des analyses physico-chimiques complémentaires sont donc nécessaires pour confirmer l'hypothèse de l'hydrolyse des plastifiants esters au cours du vieillissement marin du revêtement polychloroprène.

Conclusion

Nous avons montré dans la partie précédente que les pertes de masse observées au cours du vieillissement marin du revêtement polychloroprène étaient liées aux molécules extractibles présentes dans la formulation initiale du matériau. Ces pertes de masse ont pu être quantifiées au cours du vieillissement. Cela a permis de montrer que les mécanismes physiques de diffusion/extraction ne permettent pas à eux seuls d'expliquer les évolutions de masse observées. Nous avons alors fait l'hypothèse d'un mécanisme chimique d'hydrolyse des plastifiants esters présents dans la formulation initiale du matériau (Chapitre II). Les résultats RMN ont montré une corrélation entre les pertes de masse et les quantités d'esters restants dans le revêtement au cours du vieillissement. Cela a permis de confirmer que les esters et/ou leurs produits de dégradation font partie des molécules extraites du revêtement immergé en eau de mer. Toutefois, la complexité de la formulation du revêtement n'a pas permis une mise en évidence formelle de l'hydrolyse des esters. Il y a donc une nécessité de réaliser des caractérisations physico-chimiques supplémentaires même si l'hydrolyse des plastifiants esters demeure la seule hypothèse plausible pour expliquer le comportement du revêtement en milieu marin.

En résumé, le vieillissement en milieu marin à 25, 40 et 60 °C du revêtement polychloroprène étudié fait intervenir quatre processus en parallèle :

- la diffusion de l'eau au sein du revêtement polychloroprène ;
- une réaction chimique entre l'eau et les plastifiants du revêtement. La seule hypothèse plausible est une réaction d'hydrolyse entre l'eau et les plastifiants esters qui donnerait naissance à des molécules de plus faibles masses molaires.
- la diffusion des produits d'hydrolyse des plastifiants ;
- le franchissement de la barrière polychloroprène/eau des produits d'hydrolyse des plastifiants.

L'hydrolyse des plastifiants est un mécanisme nouveau dans le vieillissement des revêtements polychloroprènes. En effet, aucune littérature à notre connaissance n'a fait état de ce phénomène comme pilotant le comportement en milieu marin des polychloroprènes de formulations industrielles. Nous recherchons dans le paragraphe suivant les liens entre les mécanismes de vieillissement identifiés ici et les évolutions de propriétés mécaniques

observées.

2.4 Lien avec les propriétés mécaniques

Il s'agit ici de comprendre l'évolution des propriétés mécaniques à long terme (pour les températures de 25 à 60 °C) en lien avec les mécanismes de vieillissement préalablement évoqués. Il a principalement été montré une augmentation irréversible de la raideur aux faibles déformations (Figure IV.4) et une diminution des grandeurs ultimes (contrainte et déformation à rupture) pour les températures plus élevées (60 et 80 °C) et des temps longs.

En parallèle, les mesures gravimétriques ont montré que les mécanismes majeurs observés au cours du vieillissement marin du revêtement polychloroprène sont la diffusion de l'eau et les pertes de masses liées aux molécules extractibles présentes dans le matériau à l'état initial. Nous recherchons donc les liens entre les évolutions de propriétés mécaniques observées et les mécanismes identifiés.

2.4.1 Conséquence des pertes de masse observées sur le comportement en traction du revêtement

Il a été montré lors des paragraphes précédents le lessivage de composés de faibles masses molaires présents initialement dans le revêtement au cours du vieillissement en eau de mer. Nous examinons donc dans un premier temps l'effet de la présence de ces molécules extractibles sur le comportement mécanique du revêtement polychloroprène étudié. La Figure IV.15 montre la courbe de traction uniaxiale du matériau en comparaison avec celle où les molécules de faibles masses molaires ont été extraites par passage au toluène.

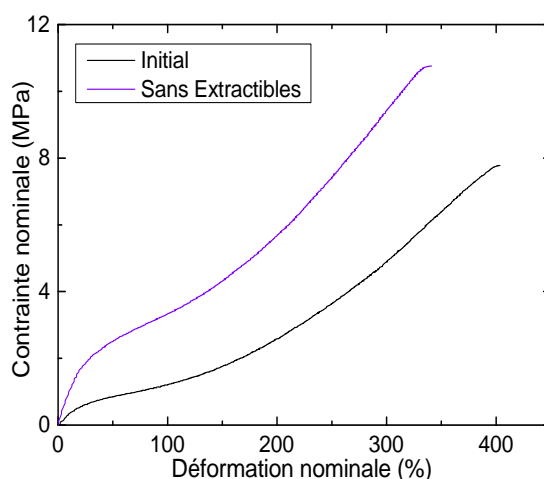


FIGURE IV.15 – Effet de la présence de molécules extractibles sur les propriétés mécaniques du revêtement en traction

Ces courbes montrent que l'absence de molécules extractibles (agents de process et principalement les plastifiants) conduit à une augmentation de la raideur aux faibles déformations. On note également une augmentation de la contrainte à rupture et une

légère diminution de la déformation à rupture au regard des écart-types déjà présents à l'état initial.

La perte des plastifiants serait donc à l'origine de l'augmentation de la raideur aux faibles déformations observée en vieillissement. Cette hypothèse est d'autant plus plausible qu'il y a une corrélation entre les pertes de plastifiants et l'augmentation de raideur. En effet, les plus grandes augmentations de raideur observées correspondent aux pertes de masses plus importantes comme le montre la Figure IV.16. Sur cette dernière, la contrainte à 100% de déformation est tracée en fonction de la masse extraite pendant le vieillissement marin à 40 °C du revêtement polychloroprène de 4mm d'épaisseur. Le point A correspond à la contrainte à 100% de déformation du revêtement initial sans extractibles tracée en fonction de la quantité maximale de masse extraite au cours du vieillissement (palier de saturation de la Figure IV.12 (a)).

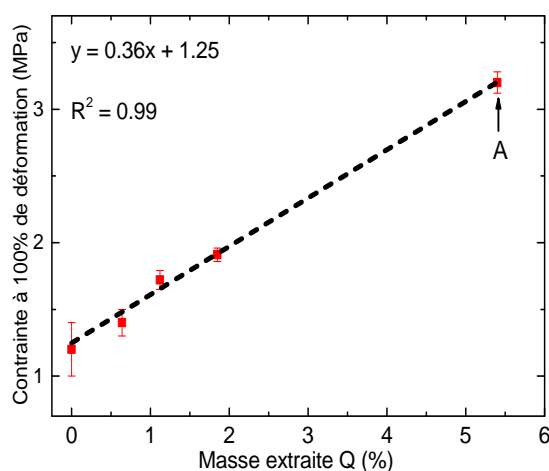


FIGURE IV.16 – Evolution de la contrainte à 100% de déformation en fonction de la quantité de masse extraite du revêtement vieilli en eau de mer à 40 °C

Le lessivage de plastifiants entraînerait alors une augmentation de la raideur aux faibles déformations, une augmentation de la contrainte à rupture et une diminution de la déformation à rupture ; ce qui concorde avec les évolutions observées dans cette étude.

Il est connu dans la littérature que la présence de plastifiants conduit généralement à une perte de raideur des élastomères [218, 219, 220]. Certaines études ont investigué leur effet sur le comportement en milieu humide d'élastomères [221, 222, 223] mais aucune à notre connaissance n'a mis en évidence cette influence des plastifiants sur les propriétés mécaniques des polychloroprènes en milieu marin.

Toutefois, même si la perte des plastifiants semble être l'hypothèse la plus plausible, d'autres phénomènes ont été évoqués dans la littérature pour expliquer les augmentations de raideur des polychloroprènes en milieu marin. Dans la partie suivante, nous passons en revue certains d'entre eux qui pourraient avoir lieu dans nos conditions de vieillissement accéléré.

2.4.2 Autres hypothèses possibles

Bien que l'augmentation de la raideur du revêtement polychloroprène au cours de son vieillissement soit très probablement lié à la perte des plastifiants, nous avons considéré les autres phénomènes potentiels tels que :

- la modification des interactions entre les charges et la matrice comme montrée au Chapitre III ;
- l'oxydation du matériau du fait de la présence d'oxygène dissous dans l'eau de mer.

Nous examinons ces hypothèses.

Modification des interactions charge/matrice

Comme montré au Chapitre III, une modification de la quantité et de la distribution des charges ou une modification des interactions charges/matrice pourraient expliquer l'augmentation de raideur du polychloroprène en vieillissement. Les mesures thermogravimétriques du taux de charges minérales ont montré que leurs quantités n'évoluaient pas pendant le vieillissement. De plus, les essais IRTF n'ont montré aucun changement dans les liaisons et interactions qui pourraient être présentes dans le matériau notamment autour des pics silice silanol comme le montre la Figure IV.17.

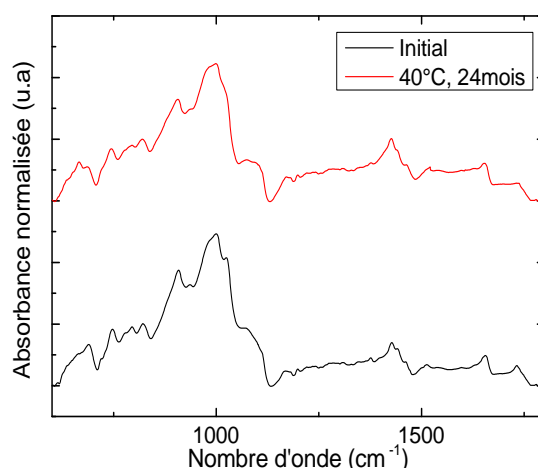


FIGURE IV.17 – Spectre IRTF du revêtement avant et après vieillissement pendant 24 mois à 40 °C

Une hydrolyse des charges n'est donc pas clairement observée comme c'était le cas au Chapitre III. Enfin, les observations au MEB n'ont révélé aucune modification de la distribution des charges au sein du revêtement au cours du vieillissement. Nous pouvons ainsi conclure que contrairement aux matériaux modèles étudiés au Chapitre III, les augmentations de raideur observées ne s'expliquent pas ici par une modification des interactions charges/matrice dans le revêtement polychloroprène.

Oxydation du matériau

Une autre hypothèse pouvant expliquer l'augmentation de la raideur est l'oxydation du matériau du fait de la présence d'oxygène dissous dans l'eau de mer [127]. Une des manières de rendre compte de l'oxydation d'un polymère est d'étudier l'évolution des

bandes caractéristiques des produits de dégradation en IRTF [224, 225]. Il s'agit pour le polychloroprène de la liaison carbonyle à 1735cm^{-1} , acide chlorhydrique à 1790cm^{-1} et de la double liaison $C = C$ à 1660cm^{-1} . Les spectres IRTF ne révèlent pas une évolution significative des bandes caractéristiques de l'oxydation du revêtement polychloroprène en milieu marin (Figure IV.17). On en déduit que soit il n'y a pas d'oxydation, soit les produits d'oxydation sont extraits dans l'eau de mer pendant le vieillissement.

Dans notre cas, on peut cependant supposer que le lessivage de produits d'oxydation n'est pas le mécanisme prépondérant. En effet, ce dernier aurait conduit à un lessivage plus important et plus rapide aux températures élevées ($60\text{ }^\circ\text{C}$ et $80\text{ }^\circ\text{C}$) car l'oxydation est un phénomène thermiquement activé. Cela n'est pas le cas au vu des courbes de gravimétrie. De plus, le pic à 1735cm^{-1} était attribué aux plastifiants de type esters présents dans la formulation initiale du revêtement. Nous pouvons donc dire que l'oxydation n'est pas à l'origine des évolutions de raideur du revêtement en milieu marin à 25 , 40 et $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Ces résultats (absence de modifications des interactions charges/matrice et des phénomènes d'oxydation) confirment donc que l'augmentation irréversible de la raideur aux faibles déformations est une conséquence de la perte des plastifiants du revêtement polychloroprène vieilli en eau de mer à 25 , 40 et $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Nous avons identifié dans cette partie les mécanismes qui interviennent dans le vieillissement à 25 , 40 et $60\text{ }^\circ\text{C}$ du revêtement polychloroprène ainsi que les conséquences sur ses propriétés mécaniques. Dans la suite, nous nous intéressons au vieillissement accéléré du revêtement à $80\text{ }^\circ\text{C}$ car les comportements observés en immersion dans l'eau de mer à cette température semblent différents de ceux obtenus aux autres températures d'étude.

2.5 Mécanismes de vieillissement à $80\text{ }^\circ\text{C}$

Les paragraphes précédents ont montré la présence du lessivage de plastifiants lors des vieillissements à 25 , 40 et $60\text{ }^\circ\text{C}$. La Figure IV.18 montre que ce lessivage est également présent à $80\text{ }^\circ\text{C}$ car les variations de masse du revêtement immergé en eau de mer à cette température sont plus importantes en absence d'extractibles dans le matériau.

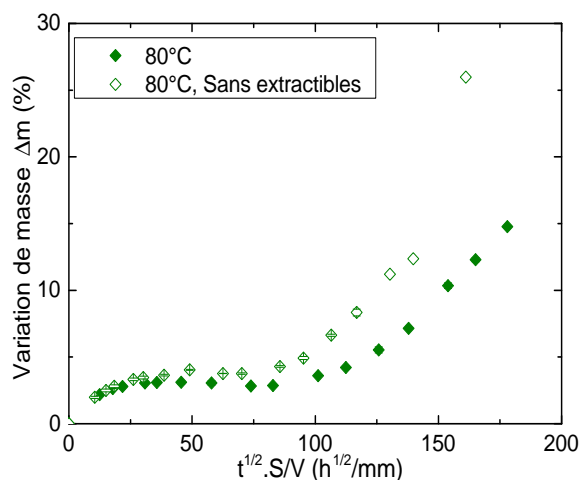


FIGURE IV.18 – Effet de la présence des molécules extractibles sur la variation de masse du revêtement polychloroprène d'épaisseur 1 mm immergé en eau de mer à $80\text{ }^\circ\text{C}$

Le lessivage est cependant masqué par une absorption importante d'eau qui apparaît après 3 mois d'immersion en eau de mer des matériaux de 4mm d'épaisseur. Nous pouvons alors supposer la présence à 80 °C de phénomènes de vieillissement différents de ceux observés aux autres températures d'étude. Cela soulève deux questions. La première est de savoir si le vieillissement accéléré à 80 °C fait intervenir des mécanismes qui ne sont pas représentatifs de ceux qui ont lieu dans les conditions normales de service. Dans le cas où la pertinence du vieillissement accéléré à 80 °C est avérée, la seconde question se pose. Il s'agit de se demander si les phénomènes observés à 80 °C seront présents à long terme aux basses températures de vieillissement. Pour cela, nous tentons dans un premier temps d'identifier les mécanismes à l'origine des variations de masse importantes obtenues à 80 °C.

Comme montré au Chapitre I, la littérature attribue souvent les fortes absorptions d'eau obtenues pendant le vieillissement des élastomères à la formation de clusters (gouttelettes d'eau) ou à la formation de molécules polaires hydrophiles. Celles-ci peuvent avoir pour origines l'hydrolyse de la matrice (absente pour le polychloroprène), des charges ou l'oxydation du matériau avec formation de molécules polaires.

Nous retenons la formation de clusters comme mécanisme expliquant les absorptions d'eau importantes après 3 mois d'immersion. En effet, aucune formation notable de produits polaires n'a été observée en IRTF aux premiers temps des fortes absorptions d'eau. D'autre part, les essais DSC du matériau vieilli à 80 °C confirme l'hypothèse de la présence de clusters (Figure IV.19 : présence de molécules d'eau libres).

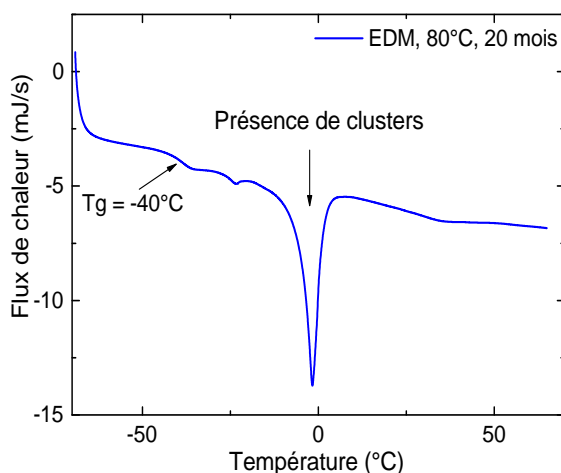


FIGURE IV.19 – DSC du revêtement de 4mm d'épaisseur vieilli à 80 °C pendant 20 mois en eau de mer : présence de clusters d'eau

La formation des clusters au cours du vieillissement marin des polychloroprènes n'est pas une problématique nouvelle [32, 120, 127]. Le phénomène peut se décrire de la manière suivante. L'eau dissout les composés hydrophiles présents dans la formulation du matériau pour former une solution de pression osmotique différente de celle de l'eau environnant. Le gradient de pression osmotique ainsi obtenu est la force motrice de la diffusion et du transport d'eau dans le polymère. Fedors a montré que l'équilibre dépend également de grandeurs mécaniques comme le module de cisaillement de l'élastomère (Chapitre I, (Eq I.32)).

Il a été prouvé que l'oxyde de magnésium (MgO) souvent présent dans la chimie du polychloroprène favorise la formation de clusters [32]. La caractérisation initiale du polychloroprène étudiée ici révèle cependant une présence de MgO en très faible quantité (Chapitre II). D'autre part, les clusters n'ont pas été observés aux températures plus faibles (entre 25 et 60 °C après 24 mois). Nous pouvons ainsi supposer que la formation et la croissance des clusters sont, dans ce cas, également liées aux grandeurs mécaniques locales du polychloroprène à 80 °C. En effet, les travaux de Le Gac [127] ont montré que l'énergie de fissuration du polychloroprène diminue avec la température (Figure IV.20) car la capacité à cristalliser sous contraintes de ce matériau est réduite aux températures élevées [226].

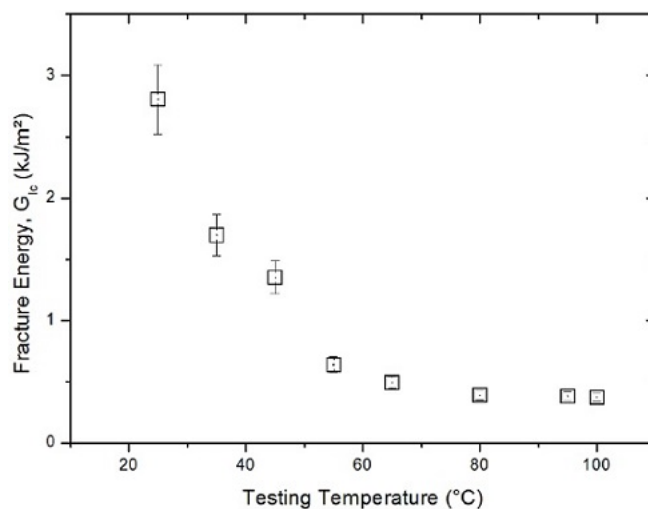


FIGURE IV.20 – Evolution de l'énergie de fissuration d'un polychloroprène en fonction de la température [127]

Une énergie de fissuration plus faible favoriserait la croissance des clusters et cette dernière serait renforcée par la disparition de la capacité du matériau à cristalliser sous contraintes en front de fissure.

Nous pouvons donc conclure que le mécanisme à l'origine des fortes variations de masse à 80 °C est la prise en eau par fissuration osmotique au sein du revêtement. Cette dernière ne supprime pas les autres phénomènes de vieillissement identifiés aux températures plus basses et qui sont également présents à 80 °C : hydrolyse, diffusion et lessivage de plastifiants. La présence de clusters conduit également à une augmentation de volume de 10% environ après 18 mois d'immersion en eau de mer à 80 °C des échantillons de 4mm d'épaisseur.

Par ailleurs, les variations de propriétés mécaniques sont plus importantes notamment sur les grandeurs ultimes où la contrainte et la déformation à rupture ont diminué de 80% après 9 mois de vieillissement. Ces évolutions peuvent être attribuées à l'effet thermique, à la formation des clusters ou au gonflement du matériau. La raideur aux faibles déformations augmente également mais il serait hasardeux de l'attribuer uniquement au lessivage des plastifiants au regard de la complexité des phénomènes présents à cette température.

D'autre part, même si les essais DSC n'ont révélé, même après de longs temps d'immersion, aucune formation de clusters pour les vieillissements aux températures plus basses (3 ans d'immersion à 60 °C), il serait audacieux d'affirmer que l'absorption d'eau par

fissuration osmotique n'aura jamais lieu à ces températures. Toutefois, puisque les mesures de teneur en eau au sein des revêtements polychloroprènes vieillis naturellement sur site en milieu marin depuis plus d'une trentaine d'années donnent des valeurs moyennes proches de 3% (Chapitre III), nous pouvons supposer que la formation de clusters est a priori principalement liée à l'effet de la température sur les propriétés de fissuration du matériau. On en déduit ainsi que le vieillissement accéléré à 80 °C n'implique pas des phénomènes représentatifs de ceux ayant lieu dans les conditions normales de service. Nous recherchons alors dans la partie suivante les précautions nécessaires à la réalisation d'un vieillissement accéléré pertinent.

3 Conditions d'un vieillissement accéléré pertinent

De manière générale, les conditions de vieillissement accéléré doivent être telles que les phénomènes présents soient représentatifs de ceux observés dans les conditions normales de service tout en accélérant les cinétiques impliquées. Les facteurs d'accélération qui ont été utilisés dans cette étude sont la température et une diminution des épaisseurs.

Ces vieillissements accélérés ont ainsi permis dans les paragraphes précédents, d'identifier les phénomènes qui interviennent dans la durabilité à long terme du revêtement polychloroprène en milieu marin. Les résultats ont révélé que les mécanismes dépendent de la température d'accélération et de la géométrie des échantillons (l'épaisseur). Il a été montré que les vieillissements à 80 °C accélèrent les dégradations mais introduisent des mécanismes nouveaux d'absorption d'eau qui n'étaient pas présents aux plus faibles températures et qui n'ont pas été identifiés sur les matériaux vieillis naturellement sur site pour des temps d'immersion plus longs. En parallèle, la réduction de l'épaisseur accélère les cinétiques d'absorption d'eau mais modifie les cinétiques de pertes de plastifiant. Nous pouvons donc déduire de ces résultats que les températures de vieillissement accéléré doivent être inférieures à 80 °C. On remarque toutefois que même après deux ans de vieillissement en eau de mer à 60 °C, les propriétés mécaniques du revêtement polychloroprène étudié sont relativement stables, ce qui complique la compréhension de sa durabilité à long terme sur des échelles de temps courts (trois ans pour une thèse).

Ainsi, puisque l'absorption d'eau est la cause principale de la dégradation du revêtement en milieu marin, nous pouvons supposer que l'augmentation de l'activité de l'eau peut constituer un facteur d'accélération du vieillissement. Pour cela, des vieillissements en eau déionisée sont réalisés à 60 °C où l'activité de l'eau est plus élevée qu'en eau de mer.

Au delà de la possibilité d'accélérer ainsi les vieillissements, l'objectif de cette étude est double. Il s'agit d'une part de se demander si les vieillissements accélérés effectués en laboratoire peuvent être réalisés en eau déionisée plutôt qu'en eau de mer. Dans le cas affirmatif, cela faciliterait la mise en place des vieillissements des assemblages acier/colle/élastomère. En effet, ces derniers pourraient ainsi être immergés en eau déionisée afin de s'affranchir des problématiques de corrosion du substrat qu'on aurait eue en les immergeant dans l'eau de mer. Pour cela, il faudra s'assurer que les mécanismes de vieillissement impliqués en eau déionisée sont les mêmes qu'en eau de mer. Le second objectif est de comprendre l'influence de la chimie de l'eau sur les comportements observés. En effet, dans les conditions normales de service, certains assemblages sont en contact avec des eaux de salinité plus faibles que l'eau de mer (eaux douces, eaux saumâtres).

3.1 Influence de la chimie de l'eau sur la prise en eau et les propriétés mécaniques du revêtement polychloroprène

La Figure IV.21 montre l'évolution de la variation de masse en immersion dans l'eau déionisée comparativement à l'eau de mer au cours du vieillissement à 60 °C du revêtement polychloroprène de 4mm d'épaisseur.

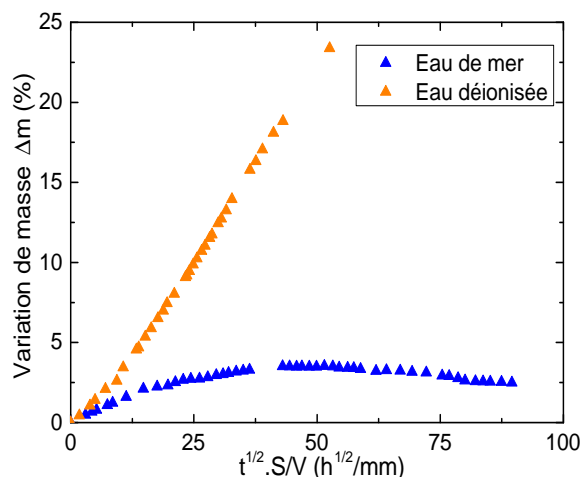


FIGURE IV.21 – Influence de la chimie de l'eau sur la variation de masse en immersion du revêtement à 60 °C

Cette figure montre une influence importante de la chimie de l'eau sur les courbes de gravimétrie. Les quantités d'eau absorbées en eau déionisée sont sept fois plus importantes que celles obtenues en eau de mer. Aucune stabilisation n'a été observée pour le vieillissement en eau déionisée contrairement à celui en eau de mer. De plus, aucune perte de masse n'a été relevée sur la courbe.

Tout comme pour le vieillissement marin, les conséquences du vieillissement en eau déionisée sur les propriétés mécaniques du revêtement ont été investiguées. La Figure IV.22 (a) montre l'évolution des propriétés mécaniques en traction au cours du vieillissement en eau déionisée à l'état mouillé et la Figure IV.22 (b) à l'état sec.

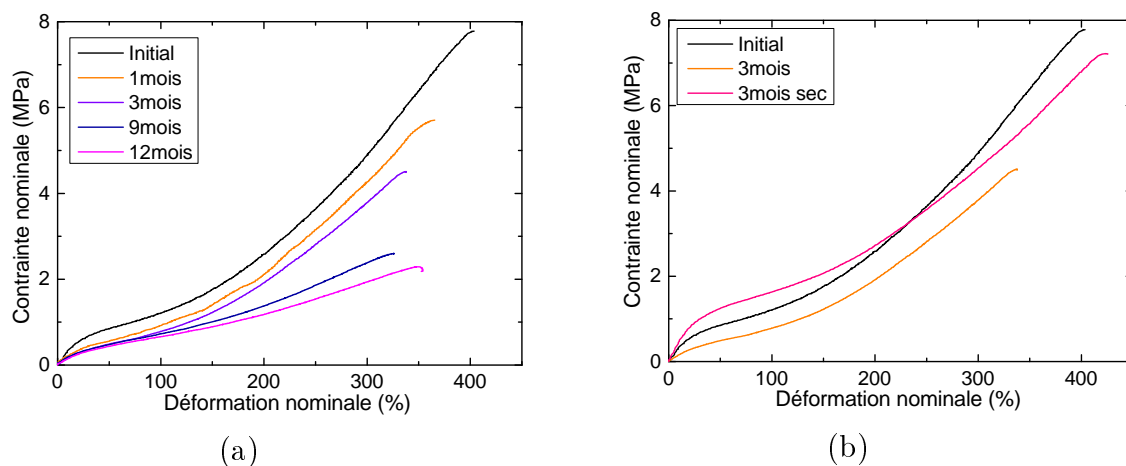


FIGURE IV.22 – Evolution des propriétés mécaniques en traction du revêtement vieilli en eau déionisée à 60 °C (a) A l'état mouillé et (b) Effet du séchage

On observe contrairement aux résultats du vieillissement marin, une diminution prononcée de la raideur et de la contrainte à rupture à l'état mouillé. La déformation à rupture aussi diminue.

La Figure IV.22 (b) montre que les mécanismes qui ont lieu au cours du vieillissement en eau déionisée sont irréversibles car les comportements mécaniques qu'ils induisent après séchage sont différents de celui du matériau non vieilli. Par ailleurs, le séchage montre une augmentation de raideur semblable aux évolutions observées en milieu marin. De plus, la déformation à rupture et la contrainte à rupture varient peu comparativement au matériau non vieilli au regard des écart-types présents à l'état non vieilli.

Nous pouvons déduire de ces observations que les mécanismes qui pilotent la prise en eau et le comportement mécanique du revêtement immergé en eau déionisée sont différents de ceux qui pilotent le vieillissement marin. Nous étudions ces mécanismes dans la partie suivante.

3.2 Etude des mécanismes de vieillissement du revêtement en eau déionisée

Il a été observé une augmentation de masse importante pendant l'immersion du revêtement polychloroprène en eau déionisée. Elle peut être attribuée à la formation de clusters. Cette dernière, confirmée dans notre cas par les essais DSC a déjà été observée dans la littérature [23, 32, 127] et est attribuée, en plus de la présence de molécules polaires hydrophiles, à l'activité de l'eau plus importante en eau déionisée qu'en eau de mer. La Figure IV.23 issue des travaux de Le Gac [127] montre l'effet de l'activité de l'eau sur la teneur en eau d'un polychloroprène.

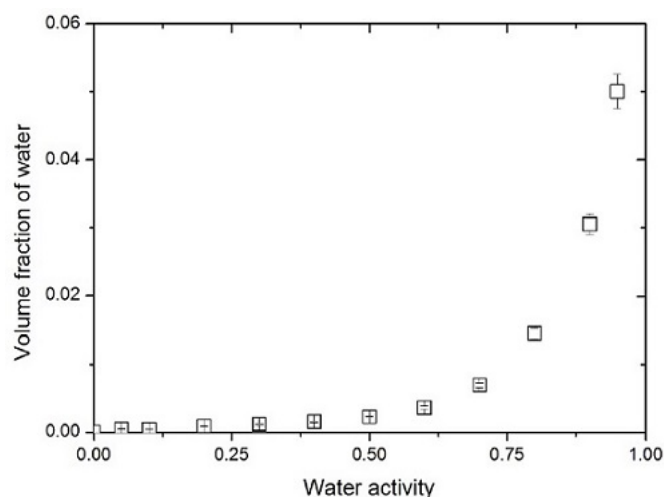


FIGURE IV.23 – Teneur volumique en eau d'un polychloroprène en fonction de l'activité de l'eau à 40 °C [127]

Cette absorption d'eau importante entraîne un gonflement du matériau qui est de l'ordre de grandeur du volume d'eau absorbée. Ce gonflement est l'hypothèse principale retenue pour expliquer la chute de raideur observée à l'état mouillée. En effet, aucune modification des interactions charges/matrice n'a été identifiée en IRTF au cours du vieillissement en eau déionisée.

D'autre part, même si aucune chute de masse n'a été observée en gravimétrie, le taux d'extractibles mesuré au cours du vieillissement a montré la présence de phénomènes de lessivage. On pourrait penser que ces derniers sont favorisés par le gonflement du matériau qui offre plus de mobilité aux produits d'hydrolyse. Le lessivage des plastifiants expliquerait alors le comportement observé après séchage ; ce qui rejoint les résultats du vieillissement en eau de mer.

Nous pouvons donc conclure que la chimie de l'eau de vieillissement a une influence notable sur les quantités d'eau absorbées, leurs cinétiques et les évolutions de propriétés mécaniques du revêtement. Le vieillissement à 60 °C en eau pure introduit comparativement à l'eau de mer un nouveau mécanisme qui est la formation de clusters. Cette dernière prédomine sur les cinétiques des autres mécanismes et entraîne un gonflement du matériau. Ce gonflement pourrait être à l'origine des chutes de raideur observées en traction à l'état mouillé et expliquerait les pertes de plastifiant plus importantes qu'en eau de mer. L'effet irréversible du lessivage des composés présents dans la formulation initiale du revêtement est également observé sur les propriétés mécaniques du matériau séché après vieillissement.

3.3 Conclusion

Il s'agissait dans cette partie de se demander si l'augmentation de l'activité de l'eau (en changeant la chimie de l'eau) accélérerait les dégradations tout en maintenant les mêmes mécanismes de vieillissement qu'en eau de mer. Les résultats ont montré que même si des absorptions d'eau plus importantes ont été relevées en eau déionisée, le vieillissement dans cette chimie d'eau fait intervenir des phénomènes nouveaux qui sont différents de ceux présents en eau de mer. Ce sont ces derniers qui pilotent l'évolution des propriétés mécaniques. Cela montre que pour comprendre les vieillissements naturels des matériaux en service, il est impératif d'effectuer les vieillissements accélérés dans des environnements présentant une chimie d'eau similaire. C'est pour cela que des moyens de vieillissement spécifiques ont été développés dans cette thèse pour réaliser les vieillissements accélérés des assemblages acier/colle/revêtement en eau de mer. Ils permettent ainsi de s'affranchir des problématiques de corrosion du substrat acier qui masqueraient les phénomènes liés à l'absorption d'eau au sein de l'assemblage. Enfin, cette étude sur l'influence de la chimie de l'eau permet également d'expliquer les quantités d'eau plus importantes mesurées dans les revêtements des assemblages vieillis naturellement sur site et utilisés en eau douce ou en eau saumâtre (Chapitre III).

Nous avons étudié le comportement du revêtement polychloroprène en milieu marin. Les mécanismes de vieillissement et les conséquences sur les propriétés mécaniques ont été investigués. Les précautions nécessaires à la réalisation d'un vieillissement accéléré pertinent pour notre étude ont également été définies. Toutefois l'étude de la durabilité à long terme du revêtement en milieu marin doit également passer par une investigation des cinétiques qui régissent la diffusion et le transport de l'eau dans le matériau. Nous recherchons alors dans la partie suivante les cinétiques d'absorption d'eau dans le revêtement polychloroprène.

4 Cinétiques d'absorption d'eau

L'étude de la durabilité à long terme du revêtement polychloroprène a révélé la présence de deux mécanismes majeurs au cours du vieillissement accéléré en eau de mer. Il s'agit de la diffusion d'eau et du lessivage de molécules de faibles masses molaires présentes dans le matériau à l'état initial. Ce lessivage serait lié à l'hydrolyse des plastifiants esters identifiés dans la formulation de ce dernier et à la diffusion des produits d'hydrolyse.

La présence du lessivage masque en gravimétrie les absorptions d'eau réelles dans le revêtement polychloroprène. Les mesures gravimétriques au cours du vieillissement du matériau avec et sans molécules extractibles ont montré que les cinétiques réelles de l'eau dans le revêtement étaient celles observées au sein du matériau sans extractibles. Ce sont ces courbes que nous utilisons pour établir les cinétiques d'absorption d'eau dans le revêtement.

Les résultats ont révélé d'une part que ces courbes pouvaient être normalisées par l'épaisseur (Figure IV.10) et d'autre part que la masse à saturation est indépendante de la température (Figure IV.9 en s'arrêtant au palier de saturation avant la formation des clusters à 80 °C). Pour ces raisons, nous supposons un comportement fickien pour modéliser les cinétiques. La Figure IV.24 montre la superposition des valeurs expérimentales et de la courbe simulée avec les paramètres du modèle de Fick déterminés pour le vieillissement à 40 °C.

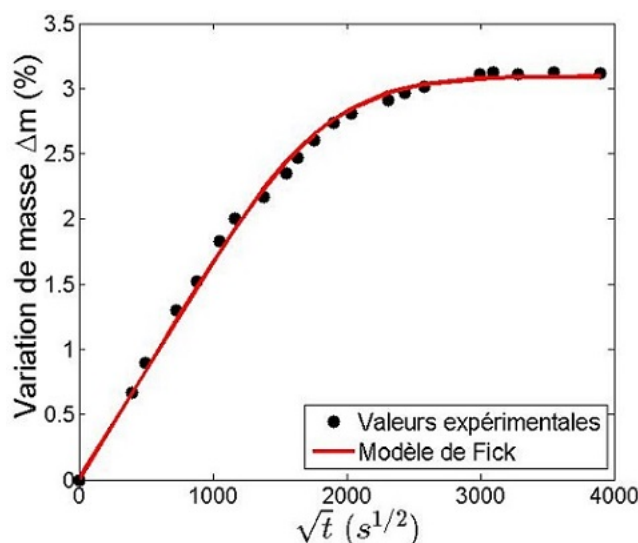


FIGURE IV.24 – Prise en eau du revêtement de 1mm d'épaisseur vieilli en eau de mer à 40 °C : Modèle de Fick

Les coefficients de diffusion obtenus pour les autres températures sont notés dans le Tableau IV.1. Le modèle a été réalisé sur les résultats de vieillissement à 80 °C en prenant en compte que les variations de masse avant la formation de clusters.

Température (°C)	25	40	60	80
Coefficient de diffusion D ($10^{-13}m^2/s$)		0.5	2.3	7.3

Tableau IV.1 – Coefficients de diffusion du revêtement vieilli en eau de mer

On peut en conclure que les absorptions d'eau dans le polychloroprène obéissent à

une cinétique fickienne. Les coefficients de diffusion sont tracés en fonction du temps afin de déterminer s'ils suivent une loi d'Arrhénius (Eq IV.3).

$$D = D_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq IV.3})$$

Avec D le coefficient de diffusion, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, et T la température. Cette loi empirique permet d'établir un principe d'équivalence entre les effets du temps et de la température.

L'énergie d'activation E_a obtenue est de 62 kJ/mol et $D_0 = 1.4 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$.

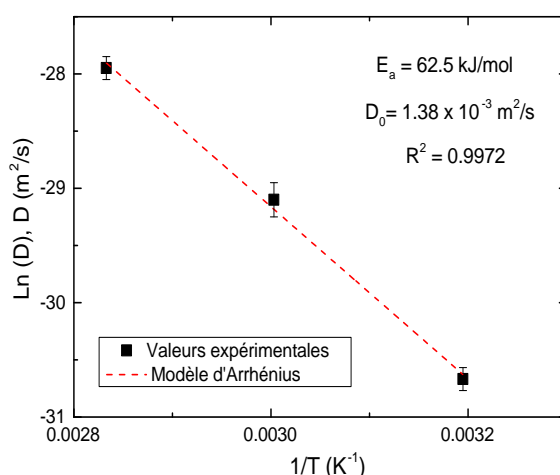


FIGURE IV.25 – Coefficients de diffusion en fonction de la température : Modèle d'Arrhénius

Vers une cinétique de perte de masse ?

Les paragraphes précédents ont montré que la perte de masse fait intervenir des réactions chimiques (a priori l'hydrolyse des plastifiants esters), la diffusion des produits de réactions et leur franchissement de la barrière polymère/eau. Il a également été montré que ni la diffusion des molécules ni la traversée de l'interface n'étaient prioritaires, ce qui de ce fait ne donnaient pas lieu à des cinétiques d'extraction simples. En effet, l'équation de variation de la concentration en additif $[A]$ (Eq IV.4) est la plus simple qui couplerait la diffusion des plastifiants (coefficient de diffusion D), l'extraction (coefficient de traversée de l'interface β) et une réaction chimique (vitesse de consommation des additifs dans les réactions chimiques r).

$$\left[\frac{d[A]}{dt}\right]_{\forall x} = D \cdot \left[\frac{d^2[A]}{dx^2}\right]_{\forall x} - \beta \cdot [A]_{x=0} - r \cdot [A] \quad (\text{Eq IV.4})$$

Ce modèle n'a pas été mis en place dans cette thèse du fait de la complexité de la formulation du matériau étudié. En effet, le manque d'informations sur la nature et les quantités exactes des éléments d'addition ne permet pas d'établir proprement les constantes de réactions et les coefficients cinétiques. Il serait alors plus judicieux de travailler sur des matériaux modèles de formulation simplifiée afin de mieux comprendre puis d'identifier les cinétiques de pertes de plastifiants hydrolysables d'un polychloroprène en milieu marin.

5 Comparaison avec les matériaux modèles

Un polychloroprène de formulation industrielle complexe et des polychloroprènes modèles de formulation simplifiée ont été étudiés dans cette thèse au cours de leur vieillissement accéléré en eau de mer naturelle. Dans les deux cas, les mécanismes de vieillissement, les cinétiques et les conséquences sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques ont été déterminés.

Nous effectuons dans cette partie une comparaison entre les comportements en milieu marin des polychloroprènes étudiés dans ce chapitre (matériau industriel de formulation complexe) et dans le Chapitre III (matériaux modèles). Nous choisissons le polychloroprène modèle contenant 30 phr de silice pour la comparaison car il présente un taux de charges minérales proche du matériau industriel. Le Tableau IV.2 résume les points communs et les différences en termes de formulation, de mécanismes de prise en eau, de mécanismes de vieillissement, de cinétiques et des évolutions de propriétés mécaniques.

Matériaux	CR industriel	CR modèle + 30phr de Silice
Formulation	Charges de noir de carbone et kaolin, Vulcanisation au Pb_3O_4 , Plastifiants esters d'acide et naphthaliques (14 % environ)	Charges de silice, Vulcanisation au MgO et ZnO
Mécanismes de prise en eau	Prise en eau selon un modèle Fickien jusqu'à 60 °C, Saturation à 3.5% en masse d'eau	Prise en eau selon un modèle Fickien, Saturation à 12% en masse d'eau
Mécanismes de vieillissement	Diffusion d'eau, Hydrolyse des plastifiants ester, Diffusion des produits d'hydrolyse, Traversée de la barrière Polymère/eau	Diffusion d'eau, Hydrolyse des charges de silice, Modification des interactions Charges/matrice
Cinétiques	$E_a = 62 \text{ kJ/mol}$; $D_0 = 1.4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$	$E_a = 60 \text{ kJ/mol}$; $D_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$
Evolution des propriétés mécaniques à l'état mouillé	Augmentation irréversible de la raideur aux faibles déformations, Faible diminution de la contrainte et la déformation à rupture après 18 mois en eau de mer (25 à 60 °C)	Chute de la raideur aux faibles déformations dès les premiers instants de vieillissement suivie d'une augmentation aux temps plus longs, Faible diminution de la contrainte et la déformation à rupture après 6 mois en eau de mer (25 à 60 °C)

Tableau IV.2 – Comparaison entre un CR industriel et un CR modèle

Ce tableau montre l'influence de la formulation sur les mécanismes qui régissent le comportement en milieu marin des polychloroprènes. Les cinétiques et les conséquences sur les propriétés mécaniques sont également différentes, ce qui confirme la difficulté à

transposer les résultats du vieillissement des matériaux modèles aux matériaux industriels. Il montre par ailleurs que le revêtement industriel est plus stable en milieu marin que le polychloroprène modèle. Sa formulation peut cependant être améliorée en y supprimant les plastifiants hydrolysables en milieu marin.

6 Bilan

Dans ce chapitre, le comportement en milieu marin du revêtement présent sur les assemblages collés a été étudié. Il s'agit d'un polychloroprène industriel de formulation complexe qui a pour rôle de protéger le métal contre la corrosion. Pour ce faire, des vieillissements accélérés ont été réalisés en eau de mer naturelle à différentes températures allant de 25 à 80 °C. Les variations de masse, les propriétés mécaniques en traction et les propriétés physico-chimiques ont été suivies au cours du vieillissement afin d'identifier les mécanismes qui pilotent la durabilité en milieu marin.

Les résultats de gravimétrie ont révélé la présence de mécanismes de vieillissement complexes. En effet, outre le transport et la diffusion d'eau, un mécanisme nouveau a été identifié : le lessivage de molécules présentes dans la formulation initiale du revêtement. Ce dernier s'expliquerait par l'hydrolyse de plastifiants esters présents dans le matériau. L'hydrolyse conduit à la formation de molécules de masses molaires plus faibles. Ces molécules diffusent au sein du revêtement et franchissent la barrière polymère/eau ; ce qui entraîne les pertes de masse observées au cours de l'immersion en eau de mer. Par ailleurs, pour l'échelle des temps de l'étude (3 ans), aucun phénomène d'oxydation ni de modifications des interactions charges/matrice n'a été observé aux températures de vieillissement inférieures à 80 °C.

Il a également été montré que la perte de masse est le mécanisme qui pilote l'évolution des propriétés mécaniques du revêtement en milieu marin. En effet, le lessivage des plastifiants a conduit à une augmentation de la raideur aux faibles déformations du matériau. Les grandeurs à rupture étaient quant à elles relativement stables pour les températures allant de 25 à 60 °C même après 18 mois de vieillissement. Aucun résultat dans la littérature à notre connaissance n'avait encore révélé cette influence des plastifiants sur le comportement des polychloroprènes en milieu marin. La formulation de nouveaux revêtements pourrait ainsi passer par un choix de plastifiants non hydrolysables en eau de mer.

Cette étude a également permis d'identifier les conditions d'un vieillissement accéléré pertinent pour comprendre la durabilité à long terme du revêtement polychloroprène. Les résultats ont ainsi révélé que le vieillissement accéléré en eau de mer à 80 °C n'est pas représentatif des conditions naturelles de service car il fait intervenir des mécanismes de cloquage au sein du matériau. Par ailleurs, il y a une nécessité de réaliser les vieillissements accélérés dans des chimies d'eau représentatives de celles des conditions naturelles de service. En effet, les vieillissements réalisés en eau pure conduisent à des quantités d'eau absorbées plus importantes qu'en eau de mer ; ce qui rejoint les observations sur les revêtements des assemblages vieillis en eaux douces ou saumâtres. Les propriétés mécaniques en traction évoluent également différemment selon la chimie de l'eau. Ainsi, même si l'eau de mer est souvent considérée comme de l'eau pure à 98% HR [227], les mécanismes qui pilotent le vieillissement sont différents dans les deux cas (formation de cluster en eau déionisée et lessivage des plastifiants en eau de mer).

Enfin, les cinétiques d'absorption d'eau au sein du revêtement polychloroprène ont été étudiées car elles sont nécessaires pour comprendre la durabilité à long terme de l'assemblage en milieu marin. Il a été montré que lorsque les vieillissements sont représentatifs des conditions normales de service, les cinétiques d'absorption d'eau dans le revêtement suivent un modèle de Fick. Les grandeurs cinétiques sont proches de celles des matériaux modèles étudiés au Chapitre III même si les formulations et les mécanismes de vieillissement sont différents. Les cinétiques de perte de masse n'ont toutefois pas été déterminées dans cette thèse à cause de la complexité de la formulation du revêtement. L'étude de ces cinétiques constitue donc un point d'amélioration pour des travaux futurs et pourrait passer par le choix et l'étude du vieillissement de matériaux modèles adaptés.

Chapitre V

Vieillessement de la colle

En milieu marin, il y aura au sein de l'assemblage, un transport d'eau dans le revêtement, dans la colle et aux différentes interfaces. Nous avons étudié dans le chapitre précédent le comportement du revêtement polychloroprène en milieu marin. Nous étudions dans ce chapitre, le comportement de la colle néoprène en eau de mer. Pour cela nous commençons par mettre en exergue les facteurs qui influencent la microstructure de la colle au cours du temps et par conséquent son comportement mécanique. Il est important de garder à l'esprit que malgré une large utilisation, le comportement des colles néoprènes reste très mal compris. Nous recherchons ensuite les mécanismes qui régissent la tenue de la colle néoprène pendant le vieillissement en eau de mer. Ces mécanismes sont étudiés en lien avec l'évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques des films de colle en milieu marin. Enfin, nous examinons les cinétiques d'absorption d'eau qui pilotent ces mécanismes.

1 Evolution de la microstructure et lien avec les propriétés mécaniques à l'état initial avant vieillissement

Les colles néoprènes sont très peu étudiées dans la littérature comparativement aux colles époxy par exemple. Pourtant, le collage avec des colles néoprènes fait intervenir différents mécanismes qui restent méconnus ou non clairement expliqués dans la littérature. Ces mécanismes dépendent de la chimie du matériau et du procédé de collage. Il y a ainsi une nécessité de comprendre ces phénomènes pour accéder aux mécanismes de vieillissement de la colle en milieu marin. Nous commençons de ce fait par nous intéresser aux facteurs gouvernant la microstructure de la colle néoprène étudiée. Cela est d'autant plus important que pour notre application, les assemblages sont réalisés suivant deux procédés différents : le premier pour la mise en place initiale des tuyauteries où l'assemblage est porté en autoclave sous une certaine température pendant un certain temps (collage à chaud), et le deuxième pour les opérations de réparations sur site où le collage du revêtement est réalisé à température ambiante (collage à froid).

1.1 Facteurs gouvernant la microstructure de la colle néoprène

La colle néoprène étudiée est une colle de contact à solvant à laquelle on ajoute un durcisseur triisocyanate avant utilisation. Selon la littérature, ces durcisseurs utilisés dans la chimie des colles néoprènes ne sont pas indispensables à la formation du joint collé [26]. Le joint collé est formé après évaporation du solvant. Dans cette partie, la colle est mise en oeuvre sous forme de film sans notion d'adhésion sur un substrat.

1.1.1 La colle seule sans durcisseur

Nous étudions ici quelques paramètres qui régissent la microstructure de la colle seule.

Effet du solvant

La Figure V.1 montre le spectre IR de la colle seule en l'état et après évaporation du solvant.

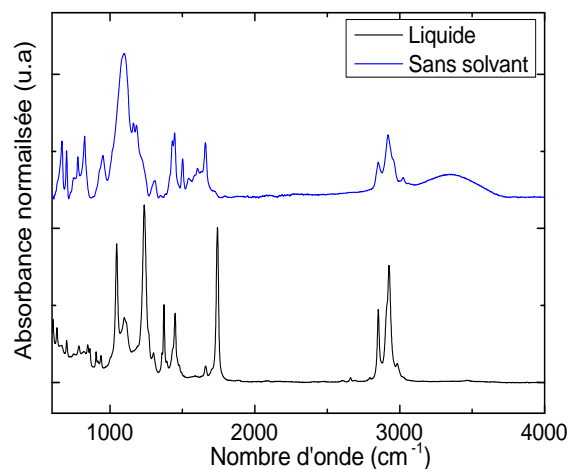


FIGURE V.1 – IRTF-ATR de la colle avant et après évaporation du solvant

On remarque la présence de pics attribuables au solvant notamment l'acétate d'éthyle avec les pics carbonyles à 1740cm^{-1} , les pics à 1049cm^{-1} et 1239cm^{-1} . Ces pics ne sont plus présents dans la colle après évaporation du solvant.

La déformulation au Chapitre II permet l'attribution des pics du spectre IRTF-ATR du film de colle seule sans solvant (Figure V.1 et Tableau V.1).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode
3400	-OH
3030-2930-2869	$\nu - \text{CH}_2, \text{CH}_3$ aliphatiques
1660	$\nu - \text{C} = \text{C}$ de $\text{HC} = \text{CH}_2$ (cis)
1602-1495	$\nu - \text{C} = \text{C}$ aromatique
1445-1453	$\delta - \text{CH}_2$ aliphatiques
1380	$\delta - \text{CH}$ aliphatiques
1106	$\nu - \text{SiO}$ (SiO_2)
960	Si-O (Si-OH)
825	C-Cl
780-760-690-670	$\gamma - \text{CH}$ aromatiques

Tableau V.1 – Attribution des bandes IRTF du film de colle

Microstructures de néoprène et présence de cristallinité

La colle néoprène seule a été analysée en RMN selon les procédures standards présentées au Chapitre II (Figure V.2). Les pics permettent d'attribuer les protons éthyléniques présents aux quatre configurations possibles du polychloroprène (Chapitre I).

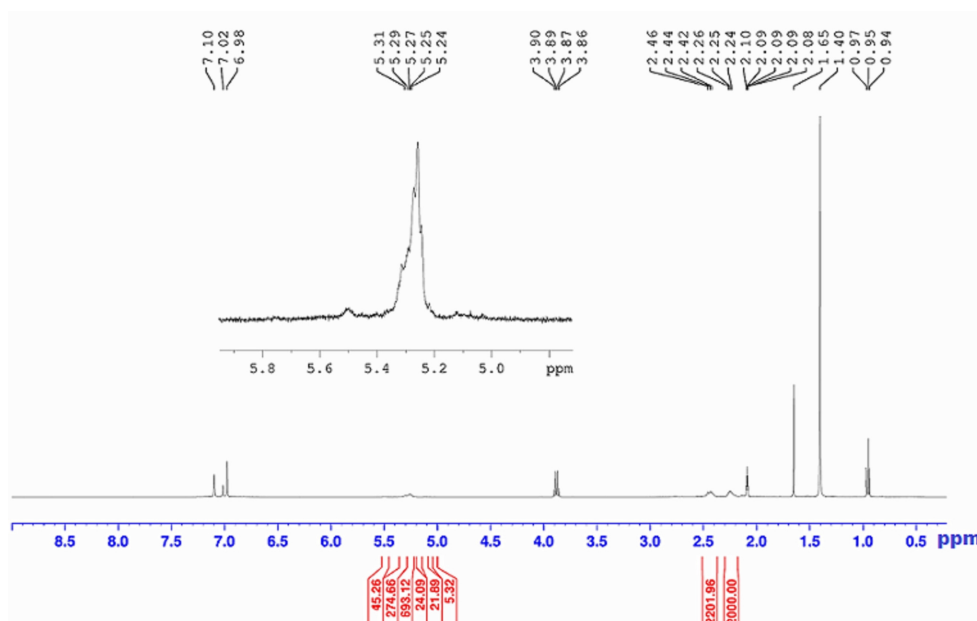


FIGURE V.2 – Spectre RMN de la colle néoprène

Les déplacements chimiques entre 5.24 et 5.34 ppm correspondent au proton éthylénique de la configuration (1,4)-*trans* et le pic à 5.22 ppm au proton éthylénique de la configuration (1,2) [228, 229]. L'aire de ce dernier pic est négligeable devant celle

des protons éthyléniques de la configuration (1,4)-*trans*. La présence majoritaire de la configuration (1,4)-*trans* (98% en pourcentage relatif des aires de pics du spectre RMN) explique la présence des cristallites observées dans l'analyse DSC des films de colle. En effet, la capacité à cristalliser des colles néoprènes dépend des proportions des quatre configurations possibles [25, 26]. Cette propriété est par ailleurs recherchée dans certaines applications industrielles car elle améliore la force cohésive des adhésifs néoprènes [25] (Chapitre I). Les cristallites ne sont toutefois pas présentes dans la colle à l'état liquide. Ils n'apparaissent que pendant l'évaporation du solvant (Figure V.3).

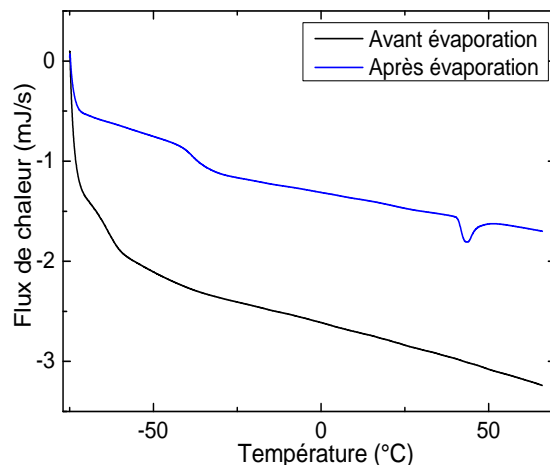


FIGURE V.3 – DSC de la colle seule dans un état liquide et d'un film de colle de 200 μm d'épaisseur après évaporation à température ambiante

La cristallisation des polymères nécessite un desenchevêtrement des chaînes avant leur arrangement régulier. Ainsi, la présence des solvants diminue la viscosité et accroît le pouvoir cristallisant des polymères de structure moléculaire régulière comme c'est le cas de la colle néoprène étudiée [230]. Les monocristaux sont formés lors de l'évaporation du solvant et il arrive que des molécules de ce dernier soient piégées dans les zones amorphes des sphérolites. La cristallisation pendant l'évaporation du solvant est moins étudiée que celle des polymères à partir de l'état fondu mais dans les deux cas, les conditions de cristallisation sont similaires (sauf la viscosité du milieu pour le premier).

Evolution de la phase cristalline

Les Figures V.4 et V.5 montrent l'évolution la phase cristalline, de la température de transition vitreuse T_g et de la température de fusion des cristallites T_c au cours du temps d'un film de colle de 200 μm d'épaisseur à température ambiante. La durée correspond au temps que la colle a passé en contact avec l'air à température ambiante avant test. On remarque que la formation des cristallites est très lente et que le taux de cristallinité augmente au cours du temps même si la quantité de phase cristalline reste faible (moins de 5% après 3 mois). Aucune stabilisation de la phase cristalline n'a été observée pendant la durée de l'étude. La T_g augmente et se stabilise autour de -33 °C. La température de fusion des cristallites se situe autour de $45 \pm 5^\circ\text{C}$.

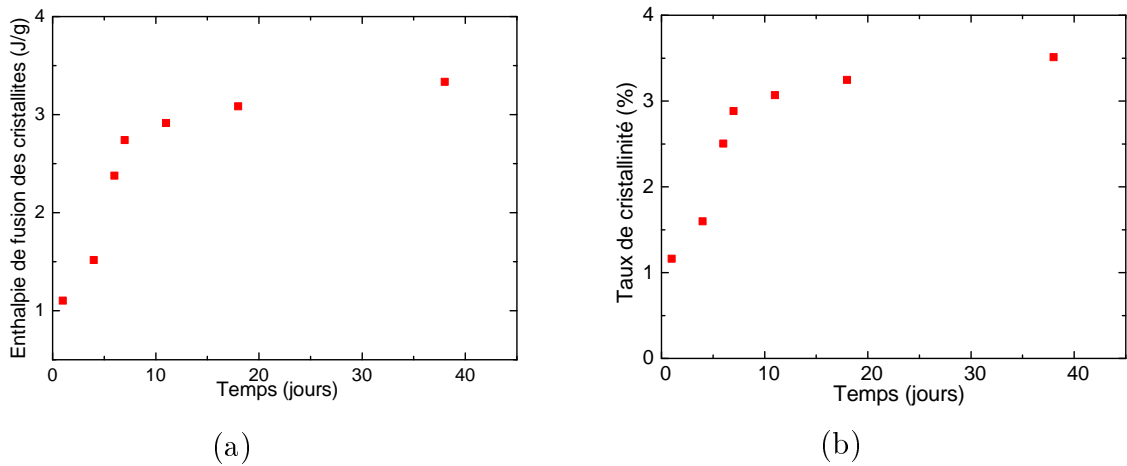


FIGURE V.4 – Evolution de la phase cristalline de la colle seule au cours du temps à température ambiante : (a) Enthalpie de fusion des cristallites et (b) Taux de cristallinité

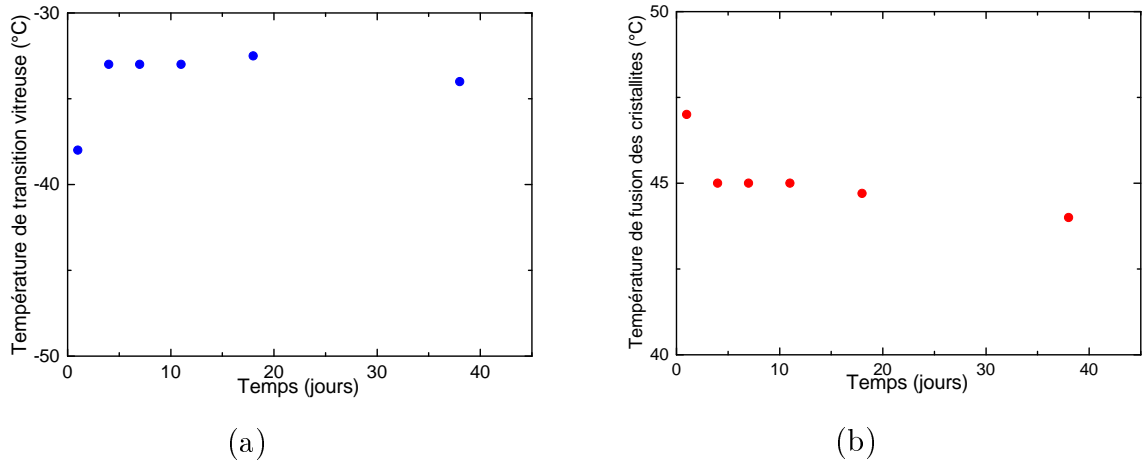


FIGURE V.5 – Evolution de la Température de transition vitreuse (a) et de fusion des cristallites (b) de la colle seule au cours du temps à température ambiante

Absence de réseau tridimensionnel

Le film de colle formé est soluble dans du toluène, ce qui suppose qu'aucune formation de réseau tridimensionnel n'a lieu lors de l'évaporation des solvants. En effet, la solubilité d'un polymère dans un solvant dépend de la nature du solvant et de la taille des macromolécules. Les polymères réticulés sont insolubles dans tous les solvants y compris ceux qui dissolvent le polymère linéaire de départ [99].

En résumé, la microstructure de la colle néoprène seule sans durcisseur lui confère une capacité à cristalliser au cours de l'évaporation du solvant. Cette cristallisation se fait à température ambiante et est très lente comparativement aux polymères qui cristallisent à partir de leur état fondu pendant leur mise en forme (exemple des polyamides) [231, 232]. La colle seule est également soluble dans un solvant organique, ce qui suppose qu'elle ne présente pas de réseau tridimensionnel à température ambiante. Ainsi, les facteurs qui gouvernent la microstructure de la colle néoprène seule sans durcisseur sont le solvant et les proportions relatives des configurations du polychloroprène qui lui confèrent une

capacité à cristalliser très lentement. Nous nous intéressons dans la partie suivante à l'effet du durcisseur triisocyanate sur la microstructure de la colle.

1.1.2 Effet du durcisseur triisocyanate

La Figure V.6 montre l'évolution au cours du temps des spectres IR réalisés sur un mélange de colle avec le durcisseur triisocyanate dans les proportions préconisées par le fournisseur à température ambiante (Chapitre II).

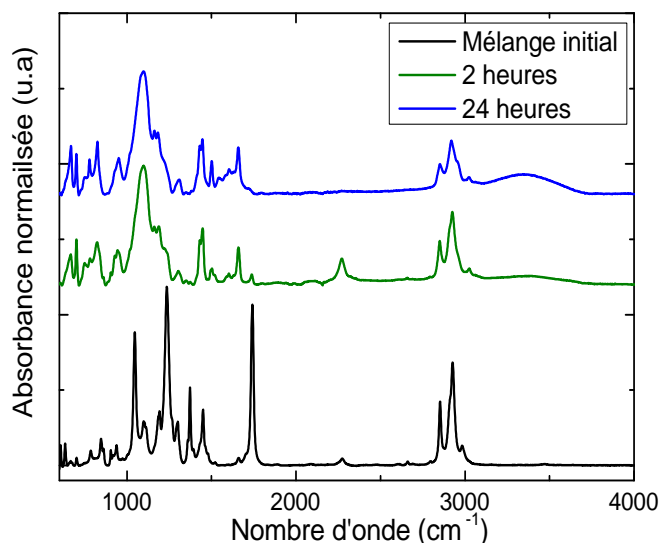


FIGURE V.6 – Evolution du spectre IRTF de la colle après ajout du durcisseur à température ambiante

On remarque la disparition progressive du pic de la fonction isocyanate à 2260cm^{-1} ; ce qui suppose que cette fonction participe à une réaction chimique au cours du temps. D'autre part, le film formé après ajout du durcisseur triisocyanate est insoluble dans du toluène. On peut ainsi postuler la présence d'une réaction de réticulation entre la colle néoprène et le durcisseur triisocyanate.

Le gonflement dans un solvant approprié permet d'accéder via la théorie thermodynamique du gonflement des réticulats [99] à la masse des chaînes élastiquement actives M_c qui est une mesure de la densité de réticulation. M_c représente la masse moléculaire moyenne en nombre entre deux points de réticulation. En supposant que le réseau est parfait (absence de chaînes pendantes), M_c s'écrit :

$$M_c = \frac{\rho_{polymere}}{\nu} \quad (\text{Eq V.1})$$

Avec ν la concentration des chaînes élastiquement actives (mol/cm^3) et $\rho_{polymere}$ la masse volumique du polymère ($1.23\text{g}/\text{cm}^3$ pour le néoprène).

La théorie de Flory-Rehner [233] permet d'accéder à ν via l'équation (Eq V.2).

$$\nu = -\frac{1}{V} \times \left[\frac{\ln(1 - V_{r0}) + V_{r0} + \chi V_{r0}^2}{V_{r0}^{1/3} - V_{r0}/2} \right] \quad (\text{Eq V.2})$$

V représente le molaire du solvant (cm^3/mol), χ le paramètre de Flory-Huggins entre l'élastomère et le solvant, et V_{r0} la fraction volumique de polymère dans le réseau qui s'exprime par :

$$V_{r0} = \frac{1}{1 + \frac{(\frac{m_g}{m_s} - 1)\rho_{polymere}}{\rho_{solvant}}} \quad (\text{Eq V.3})$$

Avec m_g la masse de l'échantillon gonflé, m_s sa masse après séchage jusqu'à stabilisation de la masse, $\rho_{solvant}$ la masse volumique du solvant ($0.867g/cm^3$ pour le toluène).

La théorie de Flory-Rehner n'est valable que pour des élastomères non chargés. La théorie de Kraus [234] permet d'intégrer les interactions charges/matrice en considérant les charges comme des noeuds de réticulations supplémentaires qui vont s'opposer au gonflement du polymère. L'équation (Eq V.2) devient alors :

$$\nu = -\frac{V_{r0}}{V} \times \left[\frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_r^{1/3} V_{r0}^{2/3} - V_r/2} \right] \quad (\text{Eq V.4})$$

V_r est la fraction volumique de polymère dans le réseau chargé gonflé. L'équation de Flory-Rehner corrigée par Kraus n'est cependant valable qu'en supposant que les densités de réticulation de la matrice non chargée et de l'élastomère chargé sont identiques.

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre le néoprène et le toluène est donné par :

$$\chi = \frac{V(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (\text{Eq V.5})$$

Avec V le volume molaire du solvant, δ_1 le paramètre de solubilité du solvant et δ_2 celui du polymère, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Ces équations permettent de calculer la densité de réticulation M_c du film de mélange de colle et de durcisseur triisocyanate à température ambiante (Tableau V.2).

Composition des films	Process de fabrication	Concentration en chaînes actives ν (mol/L)
Colle seule	Température ambiante	Pas de réticulation
Colle + triisocyanate	Température ambiante	0.06

Tableau V.2 – Effet de l'ajout du durcisseur triisocyanate sur la densité de réticulation des films de colle

Nous pouvons déduire de ces résultats la présence de réactions de réticulation entre le triisocyanate et la colle néoprène même si la concentration en chaînes actives est relativement faible. Cette réticulation a lieu à température ambiante et est peu connue dans la littérature. Elle est souvent attribuée à la réaction entre la fonction isocyanate et la fonction alcool obtenue après élimination de l'atome de chlore et transposition en milieu alcalin de la configuration (1,2) du polychloroprène [34].

Les assemblages étant réalisés à chaud à l'état initial avec une cuisson en température en autoclave, nous recherchons dans la partie suivante l'effet de la température sur la microstructure de la colle.

1.1.3 Effet de la température

Formation d'un réseau tridimensionnel

Un film de colle seule et un film de mélange de colle et de durcisseur triisocyanate sont réalisés dans les mêmes conditions que l'assemblage à l'état initial soit à 110 °C pendant 7 heures. La colle seule est partiellement soluble dans du toluène après cuisson. Cela suppose que la colle seule est le siège de phénomènes de réticulations en présence de température mais le réseau formé est probablement différent de celui formé entre la colle et le durcisseur triisocyanate à température ambiante. Ces réactions de réticulations sont possibles du fait de la présence de ZnO et MgO dans la formulation de la colle néoprène. Elles s'apparentent aux réactions de vulcanisation des polychloroprènes dont les mécanismes sont décrits dans la littérature [235, 236].

Le mélange de la colle et du durcisseur est également insoluble après cuisson. On peut par ailleurs penser qu'il y a un effet combiné de la température et du durcisseur triisocyanate sur le réseau formé. En effet, la cuisson à 110 °C pendant 7 heures fait passer la concentration en chaînes actives du film de mélange de colle et durcisseur de 0.06 mol/L à température ambiante à 1.07 mol/L. Nous avons ainsi montré la formation d'un réseau tridimensionnel au sein des films de colle (mélange colle et durcisseur) réalisés selon le procédé de fabrication des tuyauteries à chaud. Il convient alors de se demander quelle influence ce réseau a sur la capacité à cristalliser de la colle.

Influence du réseau sur la cristallinité

Nous étudions ici l'influence de la présence d'un réseau sur le développement de la cristallinité des films de colle. Deux films de colle sont préparés selon les deux process de fabrication et de réparation des assemblages. Leur cristallinité est mesurée au cours du temps à température ambiante et comparée à celle d'un film de colle seule réalisé à température ambiante (Figure V.7).

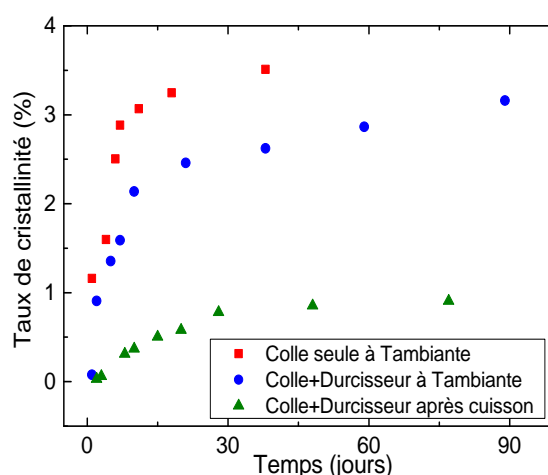


FIGURE V.7 – Evolution du taux de cristallinité selon les différents process

Dans les trois cas, on remarque toujours la présence de cristallites mais les collages réalisés à froid selon le procédé de réparation des tuyauteries présentent des taux de cristallinité plus élevés que ceux réalisés à chaud sur les tuyauteries neuves. La vitesse

de cristallisation et les taux de cristallinité sont d'autant plus faibles que la densité de réticulation des films élevée. Ainsi, la présence de triisocyanate entraîne des réactions de réticulations mais réduit la capacité à cristalliser de la colle néoprène. Cet effet est plus prononcé si la colle subit une vulcanisation à chaud.

Il a été montré ici que la microstructure de la colle néoprène étudiée lui confère une capacité à cristalliser très lentement à température ambiante. Les macromolécules de la colle sont linéaires mais l'ajout d'un durcisseur triisocyanate et/ou une cuisson en température entraînent la formation de réseaux. La présence de ces réseaux réduit la capacité à cristalliser de la colle. Le taux de cristallinité et la vitesse de cristallisation dépendent des conditions de process. Ainsi, pour les colles présentes dans les assemblages réparés sur site (collage à froid), on peut s'attendre à un taux de cristallinité plus important que dans les assemblages fabriqués en autoclave.

Nous retiendrons donc que le taux de cristallinité et la densité de réticulation sont deux paramètres importants qui gouvernent la microstructure de la colle d'étude. Nous étudions dans la partie suivante leur influence sur la tenue mécanique de la colle.

1.2 Conséquences sur les propriétés mécaniques

Nous avons montré que la cristallinité et la présence d'un réseau de macromolécules sont des facteurs clés qui pilotent la microstructure de la colle étudiée. Cette dernière diffère selon les procédés de fabrication des tuyauteries (collage à chaud ou à froid). Nous nous intéressons dans un premier temps à l'influence de la cristallinité sur le comportement mécanique des films de colle.

1.2.1 Influence de la cristallinité

La Figure V.8 montre les courbes comparatives du comportement en traction de deux films de colle avec et sans cristallites. Les deux films ont 1 mm d'épaisseur.

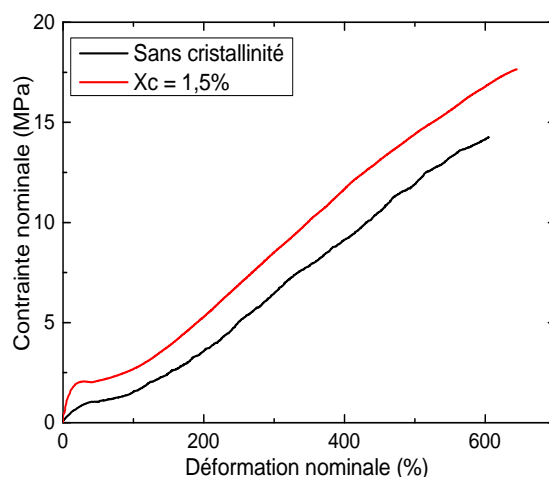


FIGURE V.8 – Influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques d'un film de colle

La densité de réticulation est la même dans les deux films. Ils ont été réalisés selon le procédé de collage à chaud. Seul le temps d'attente à température ambiante avant test

(temps de post-cuisson) est différent pour permettre le développement lent de la phase cristalline dans un cas (courbe rouge).

Ces courbes montrent que la cristallinité a une influence sur la raideur aux faibles déformations et la contrainte à rupture mais affecte peu la déformation à rupture des films de colle néoprène. D'autre part, il est surprenant de voir que malgré leur très faible taux, la présence des cristallites a un effet assez conséquent sur les propriétés mécaniques. On peut ainsi se demander si le taux de cristallinité est le paramètre pertinent pour traduire l'influence des cristallites sur les propriétés mécaniques de la colle néoprène. En effet, la taille des cristallites, leur répartition dans le réseau macromoléculaire sont autant de facteurs à prendre en compte. Toutefois, le taux de cristallinité reste généralement un indicateur très accessible qui permet d'établir une première approche de l'effet d'une phase cristalline sur le comportement mécanique d'un polymère semi-cristallin. Il nécessite cependant la connaissance de données fiables sur l'enthalpie de fusion du polymère totalement cristallin. Cette grandeur est peu accessible dans le cas des colles néoprènes qui cristallisent à cause du manque de littératures disponibles. Nous choisissons pour cela d'utiliser dans toute la suite l'enthalpie de fusion des cristallites mesurée par DSC pour quantifier la phase cristalline présente.

Dans tous les cas, nous retiendrons de cette étude que la cristallinité et donc la microstructure de la colle dans l'assemblage évoluera au cours du temps même en absence de vieillissement en eau de mer. Ces changements auront une influence sur les propriétés mécaniques de la colle et par conséquent sur les propriétés d'adhésion et la tenue mécanique de l'assemblage complet. Nous venons d'établir l'influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques des films de colle. Nous nous intéressons dans la partie suivante à celle du réseau formé au cours du processus de collage.

1.2.2 Influence du réseau

Ici nous recherchons l'effet de la présence d'un réseau sur les propriétés mécaniques de la colle. Nous avons vu que cette présence de réseau est liée aux paramètres de processus qui sont les paramètres de cuisson et la présence du durcisseur triisocyanate. Nous faisons donc varier ces paramètres et nous étudions l'influence sur les propriétés mécaniques. Le Tableau V.3 montre la matrice d'essai :

Paramètres variables	Valeurs	Unités
Quantité de durcisseur	0, 0.5 N, N, 1.5 N	mol/L
Température de cuisson	21, 60, 110, 150	°C
Temps de cuisson	1, 3, 7	Heure

Tableau V.3 – Matrice d'essai sur l'influence des paramètres de processus sur les propriétés mécaniques de la colle : conditions de référence (collage à chaud) en rouge

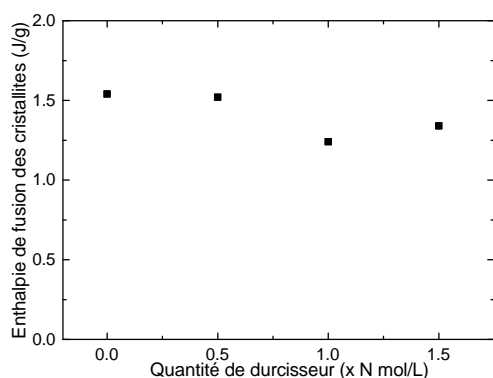
La fiche technique préconise 0.04l de durcisseur triisocyanate pour 1l de colle, soit 7.6×10^{-2} moles de durcisseur triisocyanate pour 1litre de colle. On appellera cette valeur N par souci de simplification. Pour chaque condition, les échantillons sont gardés à l'abri de l'humidité et testés après un même temps d'attente (temps de «post-cuisson»). La condition de référence est celle où la quantité de durcisseur est de $N = 7.6 \times 10^{-2}$ mol/L et une cuisson est réalisée à 110 °C pendant 7 heures ; condition à laquelle les assemblages

sont fabriqués à chaud dans leur état initial avant mise sur site. De même, le collage à 21 °C correspond au procédé de réparation à froid des tuyauteries.

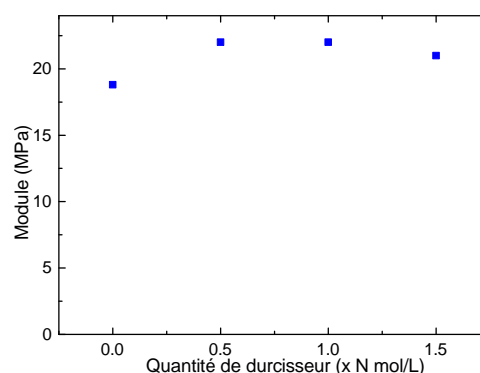
Les figures suivantes récapitulent l'influence des paramètres de process sur la cristallinité et quelques grandeurs mécaniques en traction. Pour chaque paramètre qui varie, les autres sont fixés aux valeurs de référence.

Influence du réseau lié à la quantité de durcisseur

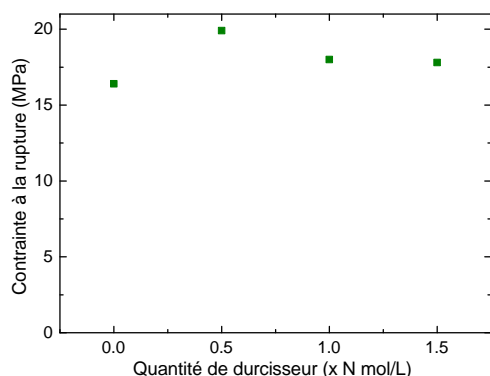
Les Figures V.9 (a) à (d) montrent l'effet du durcisseur triisocyanate sur la cristallinité et les grandeurs mécaniques de traction. Les mélanges sont préparés avec différentes quantités de durcisseur et les films formés ont subi une cuisson à 110 °C pendant 7 heures.



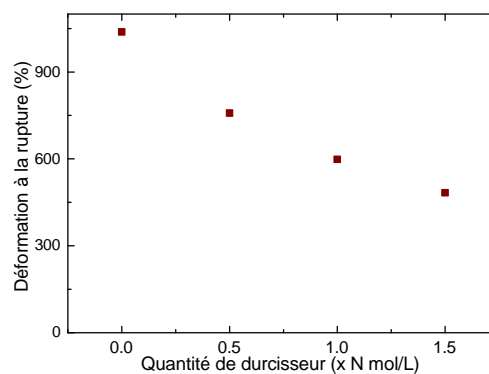
(a) Enthalpie de fusion des cristallites



(b) Module



(c) Contrainte à rupture



(d) Déformation à rupture

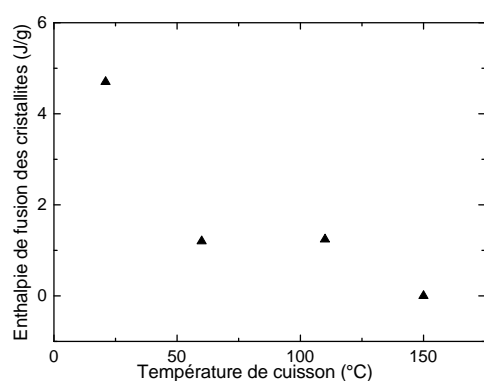
FIGURE V.9 – Influence de la quantité de durcisseur triisocyanate sur le comportement de la colle

On sait avec les paragraphes précédents que la présence du triisocyanate et de la température conduisent à la formation d'un réseau au sein du film de colle. Les résultats révèlent ici que le réseau formé par le durcisseur triisocyanate affecte peu la cristallinité, la contrainte à rupture et la raideur mais influe de manière plus conséquente sur la déformation à rupture. Les valeurs des raideurs aux faibles déformations sont également plus élevées que celles qu'on retrouve généralement chez les polychloroprènes. Cela montre

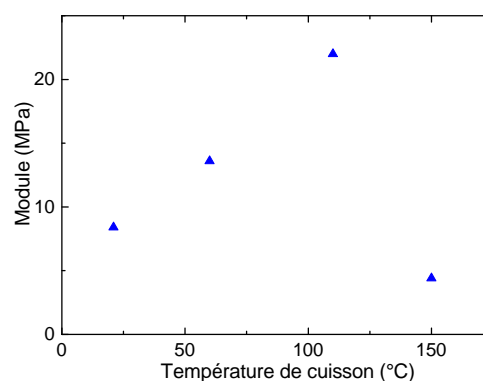
que même si les colles néoprènes ne sont pas considérées comme des colles structurales, leur formulation spécifique à certaines applications industrielles leur confère une force cohésive conséquente. On observe par ailleurs que l'évolution de la raideur aux faibles déformations est à attribuer à la réticulation par l'isocyanate et non à la cristallinité. En effet, le taux de cristallinité varie peu pour des conditions entre 0 et 0.5N de durcisseur alors que la raideur des échantillons augmente.

Influence du réseau lié à la Température

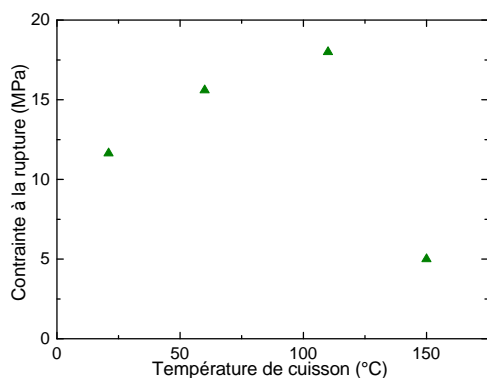
Les Figures V.10 (a) à (d) montrent l'effet de la température de cuisson sur la cristallinité et les grandeurs mécaniques de traction. Les mélanges sont préparés avec une quantité $N = 7.6 \times 10^{-2} mol/L$ de durcisseur et les films formés ont subi une cuisson pendant 7 heures à différentes températures.



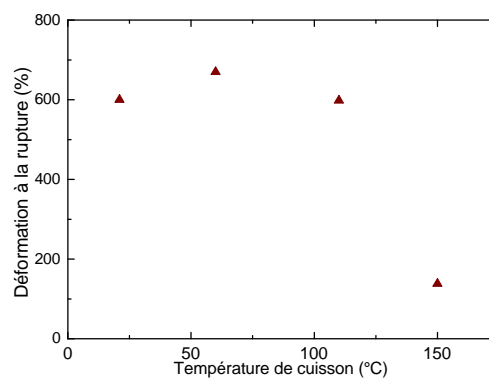
(a) Enthalpie de fusion des cristallites



(b) Module



(c) Contrainte à rupture



(d) Déformation à rupture

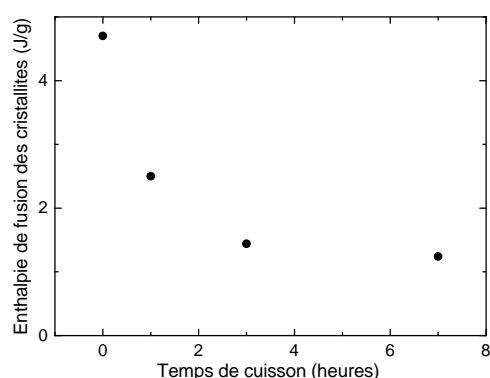
FIGURE V.10 – Influence de la température de cuisson sur le comportement de la colle

Nous déduisons de ces résultats qu'une élévation de la température de cuisson fait augmenter la vulcanisation et par conséquent les raideurs (module et contrainte à rupture) de la colle. L'influence est faible sur la déformation à rupture. La vulcanisation réduit également la capacité à cristalliser de la colle. Par ailleurs, pour un même temps de cristallisation (post-cuisson), l'effet du réseau formé par la cuisson est plus notable sur les raideurs que l'effet de la cristallinité. Une cuisson à 150 °C conduit à une oxydation

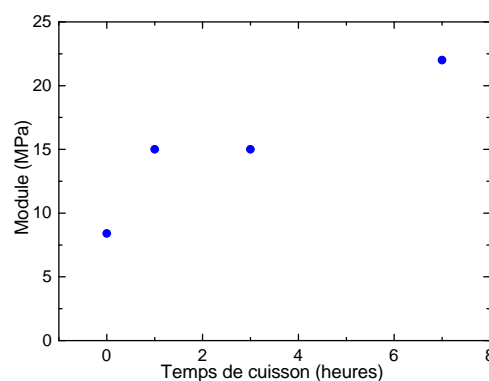
de la colle (vérifiée par des essais IRTF). Les points ne sont donc pas à considérer ici.

Influence du réseau lié au temps de cuisson

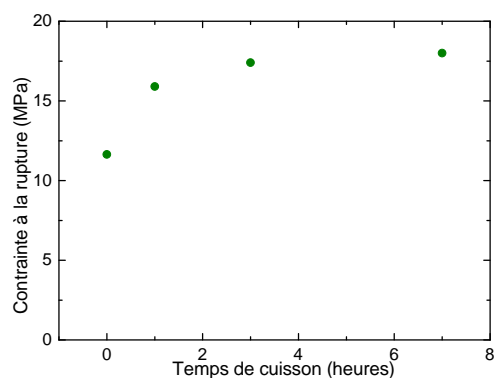
Les Figures V.11 (a) à (d) montrent l'effet du temps de cuisson sur la cristallinité et les grandeurs mécaniques de traction. Les mélanges sont donc préparés avec une quantité $N = 7.6 \times 10^{-2} mol/L$ de durcisseur et les films formés ont subi une cuisson à 110 °C pendant des temps variant entre 0 et 7 heures. La condition 0 heure correspond à une absence de cuisson c'est-à-dire que les échantillons sont gardés à température ambiante à 21 °C.



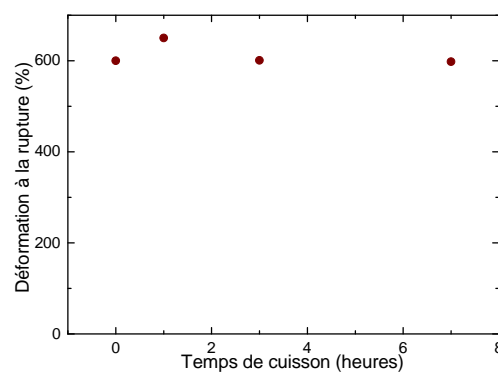
(a) Enthalpie de fusion des cristallites



(b) Module



(c) Contrainte à rupture



(d) Déformation à rupture

FIGURE V.11 – Influence du temps de cuisson sur le comportement de la colle

Tout comme pour la température, le réseau formé par une augmentation du temps de cuisson affecte nettement la cristallinité, la contrainte à rupture et la raideur mais faiblement la déformation à rupture. De même, l'influence du réseau sur la contrainte à rupture et la raideur aux faibles déformations des films de colle l'emporte sur celle de la cristallinité.

Ces résultats montrent que les conditions de process ont une influence sur la tenue à long terme de la colle au sein de l'assemblage même en absence de vieillissement marin. En effet, nous avons montré que la formation des cristallites aux temps longs conduit à un raidissement de la colle mais influe peu sur la déformation à rupture. Cette dernière est

principalement affectée par la présence du durcisseur triisocyanate. Nous pouvons donc penser que le triisocyanate a un effet important sur l'extensibilité des chaînes macromoléculaires du néoprène. Par ailleurs, le réseau formé du fait de la vulcanisation de la colle est le paramètre qui influe le plus sur la capacité à cristalliser de la colle. Toutefois, pour un même temps de post-cuisson, la cristallinité affecte moins la tenue mécanique de la colle que la formation du réseau en présence de triisocyanate lors de la cuisson. Ainsi, la colle et par conséquent les assemblages auront un comportement initial différent selon le process de fabrication. Ce comportement n'est pas stable et évolue au cours du temps selon le process de collage même en absence de vieillissement marin.

1.3 Bilan

Les résultats obtenus ont permis de mieux comprendre le comportement d'une colle néoprène avant vieillissement. Il apparaît que le comportement mécanique de la colle étudiée dépend fortement des paramètres tels que la formulation, le process de fabrication ou le temps avant essai.

On retiendra que deux types de réseaux peuvent être formés dans la colle. L'un est lié à une réaction avec le triisocyanate ; ce réseau est formé quelque soit la température de process et reste relativement faible. La réaction chimique exacte de formation de ce réseau n'est pas évidente même si des hypothèses existent dans la littérature. L'autre est lié à la vulcanisation du néoprène qui nécessite une température élevée et conduit à des densités de réticulation plus élevées. Cela se traduit par une augmentation de la raideur de la colle.

Outre la formation de ce double réseau, il apparaît que la colle utilisée cristallise au cours du temps. Cette cristallisation a déjà été mise en évidence dans la littérature. Elle est lente et induit une forte augmentation de la raideur aux faibles déformations de la colle.

Dans la suite de l'étude, le terme colle fera référence au mélange de la colle avec le durcisseur triisocyanate dans les proportions préconisées par le fournisseur. Les films de colle de 1mm d'épaisseur environ ont été mis en oeuvre selon le procédé de fabrication de films épais de colle qui a été mis en place pendant cette thèse (Chapitre II). Une cuisson à chaud a ensuite été réalisée sur les films conformément au procédé de réalisation des tuyauteries neuves. Les films ne présentent pas de cristallinité dans leur état initial avant vieillissement.

2 Prise en eau et évolution des propriétés mécaniques en vieillissement

Les vieillissements sont réalisés en eau de mer naturelle à 25, 40, 60 et 80 °C. Les échantillons sont régulièrement prélevés et testés à l'état mouillé.

2.1 Prise en eau

Nous présentons ici l'évolution de la variation de masse en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement en eau de mer. L'axe des temps est normée par rapport aux grandeurs géométriques afin d'identifier s'il y a lieu une cinétique fickienne. Le dernier point correspond à une année d'immersion en eau de mer.

2.1.1 Variation de masse en immersion en eau de mer

La Figure V.12 montre l'influence de la température sur les variations de masse d'un film de colle immergé en eau de mer.

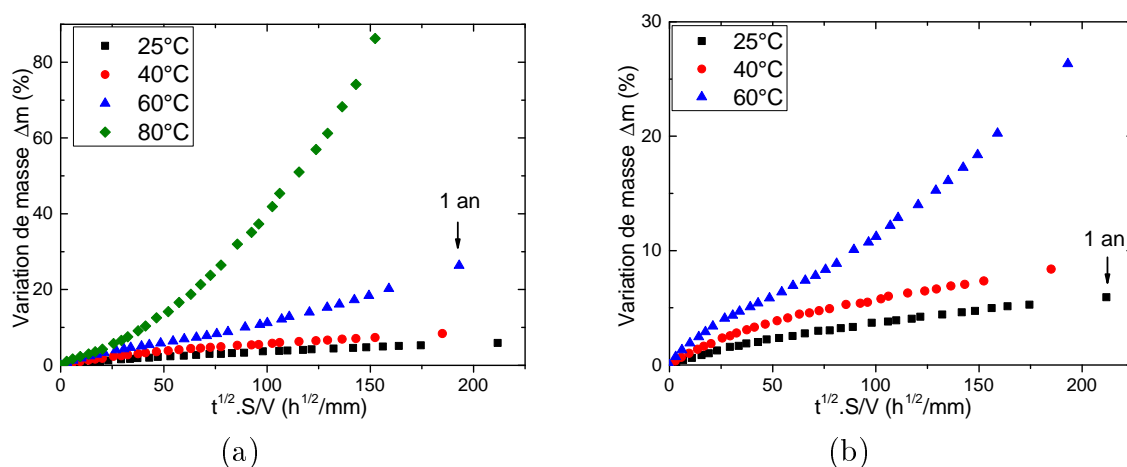


FIGURE V.12 – Variation de masse d'un film de colle immergé en eau de mer en fonction de la température (a) De 25 à 80 °C (b) Zoom entre 25 et 60 °C

Les variations de masse observées sont plus importantes que celles obtenues sur le revêtement polychloroprène étudié au Chapitre IV. Les ordres de grandeurs sont semblables aux valeurs relevées au cours du vieillissement marin du polychloroprène modèle contenant 15phr de silice étudié au Chapitre III. On rappelle que la colle contient environ 10% en masse de charges de silice selon les résultats de caractérisation du Chapitre II ; ce qui la rapproche de ce dernier matériau. Ces résultats confirment l'influence de la formulation sur le comportement en milieu marin des polychloroprènes. Par ailleurs, aucune stabilisation de masse n'a été observée pour les temps d'étude et les allures traduisent des cinétiques non fickiennes. Des fortes absorptions d'eau sont également relevées aux temps longs du vieillissement de la colle à 60 et 80 °C. Elles sont semblables au comportement à long terme du revêtement polychloroprène immergé en eau de mer à 80 °C (Chapitre IV). Les variations de masse impliquées sont toutefois plus importantes sur la colle. Ces comportements complexes seront considérés avec plus de détails dans la suite. Mais avant, nous étudions l'influence de la chimie de l'eau d'immersion sur la variation de masse de la colle.

2.1.2 Influence de la chimie d'eau sur la variation de masse

Des vieillissements par immersion en eau déionisée de la colle sont réalisés à 60 °C afin d'évaluer l'influence de la chimie d'eau sur la variation de masse. La Figure V.13

montre la présence de quantités d'eau absorbées par la colle qui sont plus importantes en eau déionisée (courbe orange) qu'en eau de mer (courbe bleue). De plus, dans les deux cas, aucune stabilisation de masse n'a été observée aux temps longs du vieillissement.

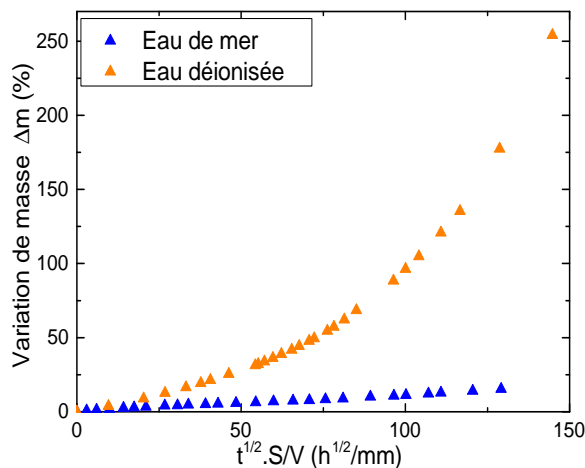


FIGURE V.13 – Influence de la chimie d'eau sur la variation de masse d'un film de colle de 1 mm d'épaisseur vieilli à 60 °C

Cette influence de la chimie de l'eau (absence de stabilisation de masse et absorptions d'eau élevées) a également été observée sur le revêtement polychloroprène (Chapitre IV). Nous investiguerons les mécanismes dans la suite mais nous évaluons dans la partie suivante l'évolution des propriétés mécaniques des films de colle au cours du vieillissement par immersion en eau de mer.

2.2 Evolution des propriétés mécaniques à l'état mouillé

Nous montrons ici l'évolution des propriétés mécaniques en traction de la colle au cours du vieillissement à 25, 40, 60 et 80 °C. Les éprouvettes sont testées dans leur état mouillé.

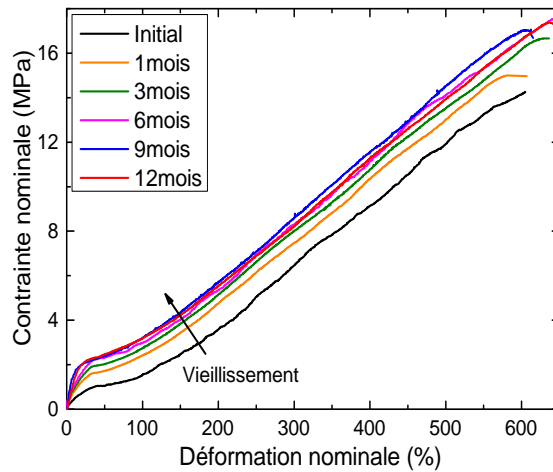


FIGURE V.14 – Evolution des propriétés mécaniques d'un film de colle vieilli en eau de mer à 25 °C

La Figure V.14 révèle une évolution de la raideur aux faibles déformations et de la contrainte à rupture au cours du vieillissement à 25 °C. La déformation à rupture varie peu. La Figure V.15 montre les résultats du vieillissement à 40 °C.

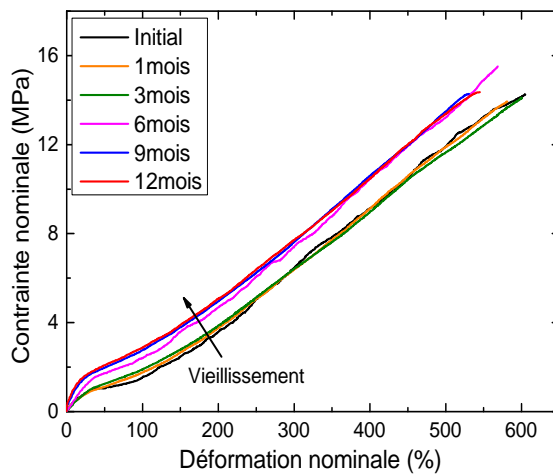


FIGURE V.15 – Evolution des propriétés mécaniques d'un film de colle vieilli en eau de mer à 40 °C

Le vieillissement à 40 °C montre pour des temps d'immersion inférieurs à 3 mois une relative stabilité des propriétés mécaniques par rapport à l'état initial. On observe ensuite une augmentation de la raideur aux faibles déformations et de la contrainte à rupture après 6 mois de vieillissement en eau de mer.

La Figure V.16 montre le vieillissement en eau de mer à 60 °C. Contrairement aux vieillissements à 25 et 40 °C, on observe une diminution de la raideur aux faibles déformations dès les premiers instants de vieillissement. Cette raideur augmente ensuite au cours du vieillissement tout en restant inférieure à la valeur initiale. La contrainte et la déformation à rupture quant à elles, diminuent nettement au cours du vieillissement.

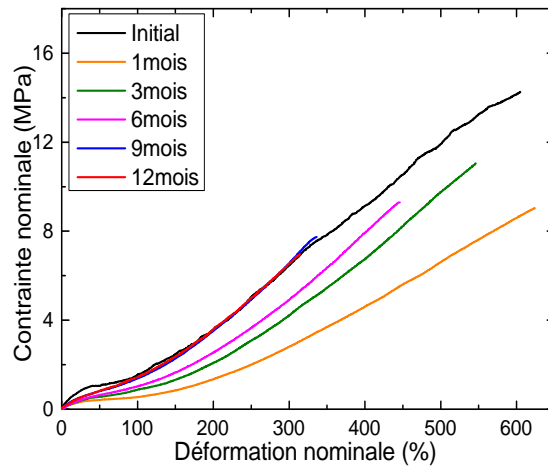


FIGURE V.16 – Evolution des propriétés mécaniques d'un film de colle vieilli en eau de mer à 60 °C

Les résultats du vieillissement à 80 °C sont analogues à ceux à 60 °C (Figure V.17). Les grandeurs à rupture sont cependant beaucoup plus affectées qu'à 60 °C.

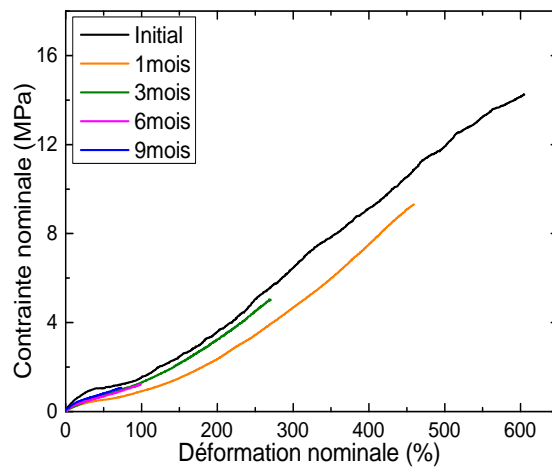


FIGURE V.17 – Evolution des propriétés mécaniques d'un film de colle vieilli en eau de mer à 80 °C

Nous recherchons dans la partie suivante les mécanismes à l'origine des évolutions de propriétés mécaniques et des variations de masse observées.

3 Compréhension des mécanismes de vieillissement

L'objectif de cette partie est de mettre en exergue les principaux mécanismes qui expliquent les évolutions de la masse et des propriétés mécaniques de la colle néoprène au cours du vieillissement en eau de mer. Le comportement en milieu marin d'autres polychloroprènes a déjà été étudié dans cette thèse. Il s'agit des matériaux modèles contenant

différents taux de silice (Chapitre III) et du revêtement polychloroprène présent sur l'assemblage complet (Chapitre IV). Ces études ont montré que le comportement en milieu marin des polychloroprènes fait intervenir des mécanismes qui dépendent fortement de la formulation des matériaux. Dans un premier temps, nous faisons donc à partir de ces résultats, un récapitulatif des mécanismes qui pourraient avoir lieu au sein de la colle néoprène au cours du vieillissement par immersion en eau de mer.

3.1 Mécanismes de vieillissement possibles au sein de la colle néoprène immergée en eau de mer

Dans le Chapitre II, il a été montré que la colle néoprène d'étude contient environ 10% de charges de silice. Les études du Chapitre III ont révélé qu'en milieu marin, lorsque les polychloroprènes sont chargés avec de la silice, cette dernière s'hydrolyse. Cela conduit à une évolution irréversible de la raideur aux faibles déformations du matériau. Nous pouvons ainsi nous attendre à la présence de ce mécanisme au cours du vieillissement marin de la colle néoprène.

De même, nous savons que la colle néoprène contient de l'oxyde de magnésium MgO qui est présente dans le système de vulcanisation (Chapitre II). Il s'agit d'un inhibiteur de réactions auto-catalytiques du néoprène qui favorise ainsi une meilleure stabilité du matériau (Chapitre I). Toutefois, il a été montré que la présence du MgO au sein des polychloroprènes favorise des absorptions d'eau par un processus osmotique lorsque le matériau est en milieu humide. Cela conduit à la formation de clusters d'eau qui sont généralement responsables des fortes quantités d'eau absorbées par les polychloroprènes en milieu marin [32, 127]. Le développement et la croissance des clusters d'eau sont également favorisés par une énergie de fissuration faible du matériau (liée à la température d'accélération des vieillissements) et une forte activité de l'eau (Chapitre IV).

Enfin, la caractérisation initiale de la microstructure de la colle (Chapitre V) a révélé sa capacité à cristalliser très lentement. La température de fusion des cristallites est de $45 \pm 5^\circ\text{C}$. De ce fait, les matériaux vieillis à 60 et 80 °C ne présentent pas de phase cristalline contrairement à ceux vieillis à 25 et 40 °C qui pourraient en contenir. Il convient alors d'intégrer cette capacité à cristalliser de la colle dans la compréhension des mécanismes de vieillissement. Mais avant, nous nous intéressons aux mécanismes de vieillissement qui régissent le comportement en milieu marin de la colle néoprène en absence de cristallinité.

3.2 Mécanismes de vieillissement en milieu marin de la colle néoprène en absence de cristallinité

Les vieillissements des films de colle néoprène qui ne présentent pas d'évolution de la cristallinité sont ceux réalisés à 60 °C et 80 °C. A ces températures, il a été observé une diminution de la raideur aux faibles déformations dès les premiers instants de vieillissement. La contrainte et la déformation à rupture également chutent et les variations sont plus conséquentes à 80 °C. La Figure V.18 montre l'évolution des propriétés mécaniques d'un film de colle vieilli pendant 9 mois à 60 °C en eau de mer. Il est testé à l'état mouillé et à l'état sec. Dans les deux cas, il n'y a pas de cristallites dans la colle.

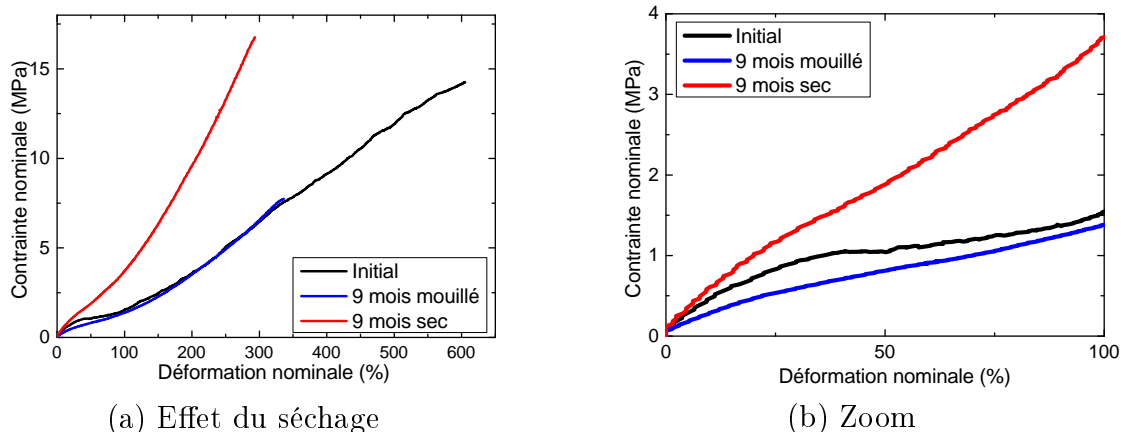


FIGURE V.18 – Effet du séchage sur le comportement de la colle vieillie pendant 9 mois en eau de mer à 60 °C : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) Zoom aux faibles déformations

Cette figure montre une chute de la raideur aux faibles déformations de la colle vieillie et testée à l'état mouillée. La déformation et la contrainte à rupture également chutent à l'état mouillé. Le séchage entraîne une augmentation de la raideur aux faibles déformations. La contrainte à rupture augmente légèrement par rapport à celui du matériau non vieilli. La déformation à rupture à l'état sec varie peu par rapport à celle de la colle testée à l'état mouillé. On rappelle que les courbes contrainte-déformation sont tracées en considérant la section initiale avant test des matériaux vieillis. De ce fait, elles intègrent les variations de volume qui ont lieu au cours du vieillissement du matériau. Cette variation de volume est d'environ 15% pour la colle vieillie en eau de mer pendant 9 mois à 60 °C.

Par ailleurs, les vieillissements par immersion en eau de mer de la colle en absence de cristallites (60 et 80 °C) ont également révélé la présence de fortes absorptions d'eau qu'il convient de comprendre. La Figure V.19 (a) montre les résultats de l'analyse DSC de la colle vieillie pendant 9 mois à 60 °C en eau de mer et la Figure V.19 (b), l'évolution des spectres IRTF-ATR de la colle au cours du vieillissement.

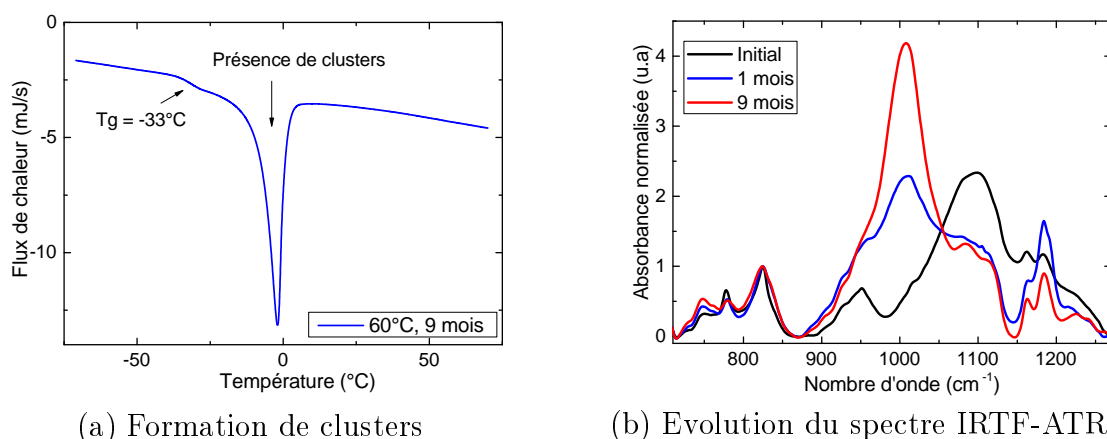


FIGURE V.19 – Comportement de la colle vieillie en eau de mer à 60 °C : (a) Formation de clusters d'eau après 9 mois d'immersion et (b) Hydrolyse de la silice

La Figure V.19 (a) confirme l'absence de cristallinité dans la colle au cours du vieillissement marin à 60 °C mais révèle la formation de clusters d'eau. La Figure V.19 (b) montre la présence de phénomènes d'hydrolyse des charges de silice de la colle. Nous investiguons à partir de ces résultats les mécanismes qui ont lieu au cours du vieillissement en eau de mer de la colle en absence de cristallinité.

3.2.1 Hydrolyse des charges de silice

La Figure V.18 (b) montre une augmentation de la raideur aux faibles déformations après séchage ; ce qui confirme la présence d'un mécanisme irréversible. Les mesures IRTF-ATR réalisées sur les films de colle révèlent l'hydrolyse des charges de silice présentes dans la formulation de la colle néoprène (Figure V.19 (b)). On y observe une diminution du pic de la silice (1100cm^{-1}) qui s'accompagne d'une augmentation du pic des silanols (1000cm^{-1}) au cours du vieillissement marin. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus au Chapitre III sur l'étude du vieillissement par immersion en eau de mer des polychloroprènes modèles chargés à la silice. Nous pouvons ainsi dire que la présence de l'eau conduit à une modification des interactions charges de silice/matrice au sein de la colle du fait de l'hydrolyse des charges de silice. La raideur aux faibles déformations diminue aux premiers instants de vieillissement car l'eau fait disparaître les interactions entre les silanols présents à la surface des charges de silice et le chlore de la matrice polychloroprène. Parallèlement, l'eau réagit avec les charges de silice pour former des silanols qui créent de nouvelles interactions avec la matrice polychloroprène. Cela explique la seconde phase d'augmentation de la raideur aux faibles déformations qui est observée aux temps longs du vieillissement marin de la colle testée à l'état mouillé (Figures V.16 et V.17). Tout comme pour les polychloroprènes modèles chargés à la silice, ce phénomène est plus marqué sur les échantillons testés à l'état sec. Il justifie le fait que la raideur aux faibles déformations des échantillons vieillis et testés à l'état sec soit plus élevée que la raideur initiale du matériau non vieilli.

Nous avons donc montré qu'en absence de cristallinité, il y a au sein de la colle vieillie en eau de mer des phénomènes d'hydrolyse des charges de silice en silanol. Des analogies ont ainsi été réalisées avec l'étude du comportement en milieu marin des polychloroprènes modèles contenant de la silice. L'évolution de la raideur aux faibles déformations de la colle a donc été attribuée à une modification des interactions charges/matrice liée à la présence de l'eau et à l'hydrolyse des charges de silice. Toutefois, ce phénomène n'est pas suffisant pour expliquer le comportement mécanique de la colle aux grandes déformations. Nous nous y intéressons dans la partie suivante.

3.2.2 Mécanismes à l'origine de l'évolution des grandeurs à rupture

Les résultats de tractions présentés sur les Figures V.14 à V.17 ont montré une forte chute de l'allongement à rupture pour les températures de vieillissement accélérés (60 et 80 °C).

A 80 °C, les analyses IRTF ont montré la présence de produits d'oxydation. Hors, il est établi que ce type de dégradation conduit à une chute de l'allongement à rupture [120, 123, 127]. Ce résultat montre, là encore, que la température de 80 °C est probablement trop élevée pour les vieillissements accélérés car elle induit des phénomènes supplémentaires par rapport à l'application visée.

A 60 °C, aucun produit d'oxydation n'est observée alors que l'allongement à rupture chute. De plus, les résultats présentés sur la Figure V.18 montrent que cette perte d'allongement à rupture est irréversible après séchage. La question de l'origine exacte de cette chute reste entière. Il apparaît cependant que les conséquences de l'hydrolyse de la silice ne peuvent expliquer ce résultat (conclusions du Chapitre III). Nous ferons ici l'hypothèse que la perte d'allongement à rupture est directement liée au mécanisme d'absorption d'eau.

La Figure V.20 montre une chute de la déformation à rupture avec la quantité d'eau absorbée par la colle immergée en eau de mer à 60 °C.

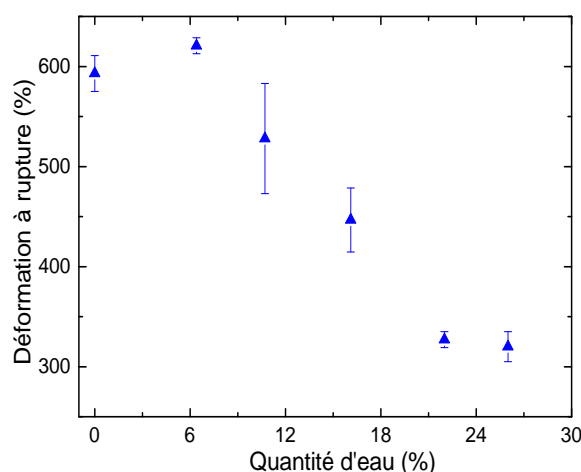


FIGURE V.20 – Evolution de la déformation à rupture de la colle vieillie en eau de mer à 60 °C

La littérature et les résultats du Chapitre IV montrent que les fortes teneurs en eau observées au cours du vieillissement humide des polychloroprènes peuvent être attribuées à la formation et au développement des clusters d'eau [23, 32, 127].

Les essais DSC (Figure V.19 (a)) ont montré la présence de clusters d'eau dans la colle au cours du vieillissement marin en absence de cristallinité. Nous savons que la formation et le développement des clusters d'eau au sein d'un polymère se font par un processus osmotique au cours de l'immersion. La naissance et la croissance des clusters sont également favorisées par la présence de molécules polaires hydrophiles, une faible énergie de fissuration et une forte sensibilité à l'activité de l'eau. La colle contient du MgO qui favorise la formation de clusters d'eau [32]. De plus, la température d'accélération du vieillissement (60 et 80 °C) pourrait réduire l'énergie de fissuration de la colle néoprène en réduisant sa capacité à cristalliser sous contraintes [127, 226]. Enfin, les mesures gravimétriques de la colle en eau déionisée à 60 °C (Figure V.13) ont révélé la forte sensibilité du matériau à l'activité de l'eau. En effet, la colle absorbe après un an d'immersion à 60 °C environ 25% d'eau en eau de mer contre 250% d'eau en eau pure. Cette différence de comportement est d'autant plus étonnant que l'eau de mer est souvent considérée comme de l'eau pure à 98% HR [227]. Tous ces facteurs sont autant d'éléments qui justifieraient l'absorption d'eau par processus osmotique et par conséquent la présence des clusters et les fortes quantités d'eau absorbées au cours du vieillissement marin de la colle.

Nous pouvons de ce fait penser que la chute de l'allongement à rupture pourrait

s'expliquer par l'absorption d'eau par processus osmotique. En effet, les clusters formés peuvent se rejoindre et ainsi former des amorces de fissures dans le matériau comme observé par Le Gac [127]. Ces amorces de fissures conduiraient à une rupture prématurée de la colle et donc une chute de l'allongement à rupture. La validation de cette hypothèse nécessiterait de travailler avec des colles néoprènes modèles qui ont des formulations spécifiques et qui conduiraient à la formation de clusters maîtrisés lors de l'immersion.

Nous avons identifié dans cette partie les mécanismes qui expliquent les évolutions de la masse et des propriétés mécaniques de la colle néoprène vieillie en eau de mer en absence de cristallinité. Nous nous intéressons dans la partie suivante aux mécanismes de vieillissement lorsque les cristallites de colle sont présents au cours du vieillissement.

3.3 Influence de la cristallinité sur les mécanismes de vieillissement de la colle néoprène en milieu marin

La température de fusion des cristallites de la colle étant de $45 \pm 5^\circ\text{C}$, les vieillissements en eau de mer à 25 et 40 °C sont ceux où les cristallites peuvent être présents. De ce fait, ce sont les vieillissements qui sont représentatifs des conditions naturelles de service des tuyauteries.

Contrairement aux vieillissements en absence de cristallinité (60 et 80 °C), ces vieillissements conduisent à une augmentation de raideur aux faibles déformations, une augmentation de la contrainte à rupture et une stabilité de la déformation à rupture de la colle néoprène pour les temps d'étude. Nous investiguons ici les mécanismes qui conduisent à ces comportements.

Les études du Chapitre III ont montré que l'hydrolyse des charges de silice présentes dans les polychloroprènes en milieu marin a également lieu aux faibles températures notamment à 25 et 40 °C. Les essais IRTF-ATR de la colle néoprène vieillie pendant 9 mois en eau de mer à 40 °C le confirment (Figure V.21).

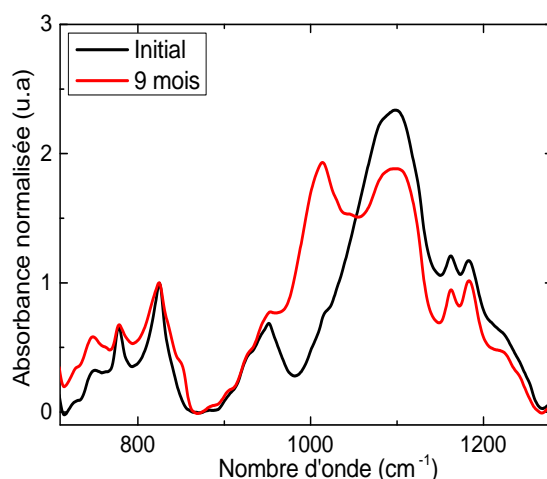


FIGURE V.21 – Hydrolyse des charges de silice au cours du vieillissement d'un film de colle néoprène en eau de mer à 40 °C

On y observe une diminution du pic de silice (1100cm^{-1}) et une augmentation du pic de silanol (1000cm^{-1}). Cette hydrolyse de la silice conduit à une chute de la raideur aux

faibles déformations dès les premiers instants de vieillissement. Ces évolutions de propriétés mécaniques ne sont toutefois pas celles qui sont obtenues au cours des vieillissements marins à 25 et 40 °C. On peut alors penser que même si l'hydrolyse des charges de silice est présente, ce n'est pas le phénomène qui pilote les évolutions de propriétés mécaniques observées au cours des vieillissements accélérés à des températures inférieures à celle de fusion des cristallites de colle.

Nous savons avec les résultats de la partie V-1 qu'il y a au sein de la colle, une formation très lente de cristallites qui est uniquement liée à la chimie de la colle (proportions relatives des configurations de polychloroprène). La température de fusion des cristallites étant de $45 \pm 5^\circ\text{C}$, ces cristallites peuvent être présents dans la colle vieillie en eau de mer 25 et 40 °C. Pour s'en assurer, des analyses DSC sont réalisées sur les éprouvettes vieillies pendant 9 mois à 25 °C et à 40 °C à l'état mouillé. La Figure V.22 montre les résultats.

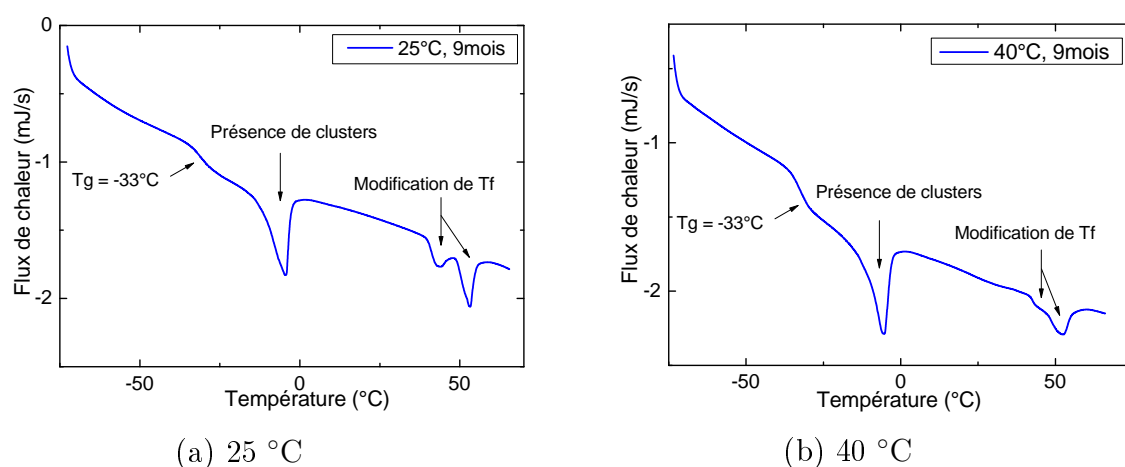


FIGURE V.22 – Comportement de la colle vieillie en eau de mer pendant 9 mois à 25 et 40 °C : Présence de clusters d'eau et de cristallites de colle

Cette figure montre la présence d'une phase cristalline au sein de la colle vieillie en eau de mer à 25 et 40 °C. Il a été précédemment montré que ces cristallites conduisent à une augmentation de la raideur aux faibles déformations et de la contrainte à rupture sans altérer les déformations à rupture. Les évolutions mécaniques observées au cours du vieillissement en eau de mer de la colle sont similaires à celles induites par la présence de cristallinité. Nous pouvons ainsi supposer que c'est la présence et le développement de la phase cristalline qui pilotent les évolutions du comportement mécanique de la colle immergée en eau de mer à 25 et à 40 °C.

On remarque par ailleurs que la température de fusion de la phase cristalline augmente au cours du temps (tend vers 50 °C environ). Cela témoigne d'une modification de la microstructure de la phase cristalline de la colle à long terme. Ce phénomène pourrait ainsi conduire à une meilleure stabilité des cristallites formés au cours des vieillissements accélérés réalisés au voisinage de 45 °C (40 °C dans notre cas). De ce fait, elle contribuerait à l'augmentation des raideurs de la colle au cours du vieillissement marin à ces températures.

La Figure V.22 révèle également la présence de clusters d'eau au cours du vieillissement marin de la colle à long terme à 25 et 40 °C. Ces clusters d'eau justifient probablement

l'absence de stabilisation des quantités d'eau absorbées au cours du vieillissement marin de la colle à ces températures. Il est connu que la formation et le développement de clusters d'eau au cours du vieillissement humide des polychloroprènes sont favorisés par la présence de molécules hydrophiles polaires, une diminution de l'énergie de fissuration et/ou une activité importante de l'eau. Puisque les clusters d'eau sont présents au cours des vieillissements à long terme en eau de mer même en absence d'accélération (25 °C), nous attribuons principalement leur formation à la présence d'éléments hydrophiles dans la formulation initiale de la colle. Les conséquences pourraient ainsi être une diminution irréversible de la déformation à rupture de la colle aux temps longs du vieillissement en eau de mer. Cela n'a toutefois pas été observé à l'échelle des temps de l'étude.

3.4 Bilan

Nous avons cherché dans cette partie les mécanismes de vieillissement qui sont à l'origine des évolutions de la masse et des propriétés mécaniques de la colle en milieu marin. Il a été observé que les résultats dépendent de la température de vieillissement. En effet, la présence de cristallites dont la température de fusion se situe autour de 45 °C rend les vieillissements à 60 et 80 °C non représentatifs de ceux qui ont lieu dans les conditions normales de service des tuyauteries. Ces vieillissements permettent toutefois de rendre compte des mécanismes qui interviennent dans la partie amorphe de la colle du fait de la présence de l'eau.

Il a ainsi été montré qu'en absence de cristallinité, la présence de l'eau conduit à une hydrolyse des charges de silice présentes dans la formulation initiale de la colle. Ce phénomène entraîne une évolution irréversible de la raideur aux faibles déformations du matériau à l'instar des polychloroprènes modèles chargés à la silice qui ont été étudiés au Chapitre III. Par ailleurs, une diminution irréversible de la déformation à rupture a été observée. Elle a, pour les températures modérées (inférieures à 80 °C), été attribuée à la forte absorption d'eau présente au sein du matériau. Cette dernière s'explique par la formation et le développement des clusters d'eau au cours du vieillissement. La formation des clusters d'eau est liée à la présence de molécules polaires hydrophiles telles que l'oxyde de magnésium (MgO) dans la formulation de la colle. Leur croissance est favorisée par une faible énergie de fissuration du matériau (températures de vieillissement élevées) et la chimie de l'eau (fortes activités de l'eau).

En présence de cristallinité, les évolutions de propriétés mécaniques sont différentes de celles observées sur la colle vieillie en absence de cristallinité. En effet, le développement des cristallites au cours du temps dans la colle est également une source de modification du comportement mécanique car il conduit à une augmentation de la raideur aux faibles déformations au cours du vieillissement. Toutefois, au cours du vieillissement, les mécanismes identifiés sur la colle en absence de cristallinité ont également lieu dans la colle lorsqu'une phase cristalline est présente. Leurs conséquences sur les propriétés mécaniques de la colle sont cependant masquées par celles induites par la présence de la phase cristalline.

Ces résultats montrent que les phénomènes impliqués dans le vieillissement de la colle en milieu marin sont multiples et complexes. L'étude des polychloroprènes modèles a permis de mieux comprendre certains d'entre eux. Toutefois, le développement d'une phase cristalline uniquement liée à la chimie de la colle (proportions relatives des configurations

du polychloroprène) rajoute une difficulté supplémentaire quant à la compréhension des mécanismes. Par ailleurs, certains éléments de formulation de la colle favorisent des mécanismes de transport de l'eau selon un processus osmotique mais leurs conséquences sur les propriétés mécaniques de la colle néoprène doivent être investiguées plus en détail. Toute cette complexité des phénomènes montre que le comportement de la colle en milieu marin ne pourra pleinement être compris qu'en étudiant les facteurs qui conduisent à la prépondérance d'un mécanisme sur l'autre. Cela peut se faire en travaillant sur des matériaux modèles de formulations simplifiées et connues.

Cette étude permet toutefois d'identifier les différents mécanismes qui pourraient avoir lieu dans la colle au cours du vieillissement marin de l'assemblage complet. Il s'agit de :

- la formation et l'augmentation de la cristallinité dans la colle au cours du temps qui sont liées à la nature chimique de la colle néoprène (proportions relatives des configurations du polychloroprène) ;
- l'évolution de la stabilité thermique de la phase cristalline (augmentation aux temps longs de la température de fusion des cristallites) ;
- une absorption d'eau complexe au sein de la colle : formation et croissance de clusters d'eau qui sont liées aux éléments de la formulation et aux conditions de vieillissement (température et chimie de l'eau) ;
- l'hydrolyse des charges de silice présentes dans la colle qui entraîne une modification des interactions charges/matrice.

Avant de nous intéresser plus en détail au vieillissement de l'assemblage global (Chapitre VI), nous recherchons dans la partie suivante les cinétiques de diffusion d'eau dans la colle néoprène d'étude.

4 Cinétiques d'absorption d'eau

Il a été montré que les mécanismes de vieillissement qui ont lieu au sein de la colle immergée en eau de mer sont nombreux, complexes et dépendent de la température de vieillissement.

Les absorptions d'eau se font dans la colle immergée en eau de mer par fissuration osmotique. Par ailleurs, l'eau intervient dans les réactions d'hydrolyse des charges de silice présentes dans la colle. De plus, pour les températures de vieillissement inférieures à celle de la fusion des cristallites, le transport de l'eau se fera uniquement dans la phase amorphe de la colle. Or cette phase amorphe évolue très lentement au cours du temps pour former des cristallites de colle. Cette complexité des mécanismes impliqués dans la durabilité à long terme de la colle en milieu marin ne facilite pas l'étude des cinétiques de diffusion d'eau présentes.

De ce fait, les comportements fickiens semblent difficilement applicables surtout pour relater le comportement de la colle à long terme en milieu marin. Nous pouvons cependant l'utiliser pour décrire les absorptions d'eau aux premiers instants de vieillissement c'est-à-dire lorsque les teneurs en eau sont linéaires en fonction de la racine carrée du temps. Nous définissons alors une masse à saturation théorique qui correspond à la teneur en eau à partir de laquelle les variations de masse de la colle immergée en eau de mer augmentent fortement.

Les valeurs des coefficients de diffusion ainsi obtenues et les masses à saturation théoriques sont résumées dans le Tableau V.4.

Grandeurs cinétiques	25 °C	40 °C	60 °C
D du modèle de Fick aux premiers instants de vieillissement ($\cdot 10^{-14}m^2/s$)	1.7	2.9	7.5
Masse à saturation théorique (% d'eau)	5.0	6.7	8.1

Tableau V.4 – Coefficient de diffusion d'eau dans la colle en supposant un modèle de Fick aux premiers instants

On suppose que ce coefficient de diffusion relate les cinétiques d'absorption d'eau aux premiers instants de vieillissement avant la formation des clusters d'eau au sein du matériau. Ce modèle sous-estime toutefois les teneurs de l'eau dans la colle aux temps longs du vieillissement marin.

Il existe dans la littérature des modèles cinétiques pour rendre compte des mécanismes d'absorption d'eau complexes tels que la formation de clusters [110, 114, 139]. Ces modèles sont cependant difficilement applicables dans le cas d'une colle industrielle de formulation complexe et partiellement connue. Certains de ces modèles ont été présentés dans le Chapitre I. Le modèle de Fedors approfondi par Thomas et Muniandy [114, 237] par exemple suppose de connaître la nature et la quantité exactes du soluté ou impureté autour duquel les cloques se forment ainsi que le coefficient de diffusion dans la colle sans impuretés. Ce modèle, testé pour un seul type de soluté (NaCl) n'est applicable que si les solutés à l'origine de la formation des clusters sont totalement miscibles et ont une fraction volumique maximale de 1%.

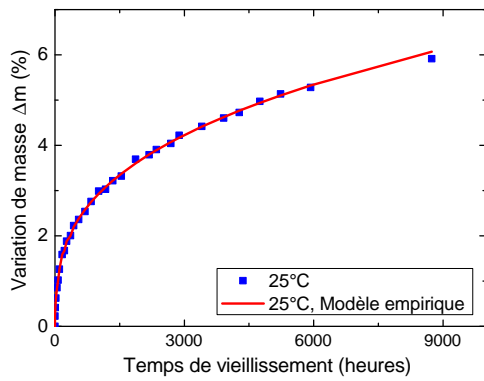
Les solutés présents dans la colle néoprène d'étude peuvent être du MgO, du ZnO, de la silice, des pigments et impuretés issus de la formulation. Les quantités ne sont pas connues. Il paraît donc complexe d'utiliser le modèle de Fedors dans ce cas d'autant plus que d'autres mécanismes tels que l'hydrolyse de la silice ou la formation de cristallites interviennent en plus de la formation de clusters.

Nous déterminons alors de manière empirique les cinétiques impliquées dans le vieillissement à long terme en utilisant comme suggéré par Boggs et Blake [140] une relation de type :

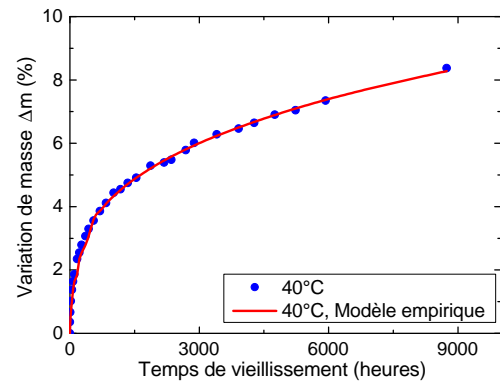
$$x = k \times t^n \quad (\text{Eq V.6})$$

Où x est la prise en eau et t le temps. n et k sont des coefficients empiriques qui traduisent les cinétiques impliquées. Comme pour tout modèle empirique, l'interprétation de leurs valeurs à partir des phénomènes physiques est hardie.

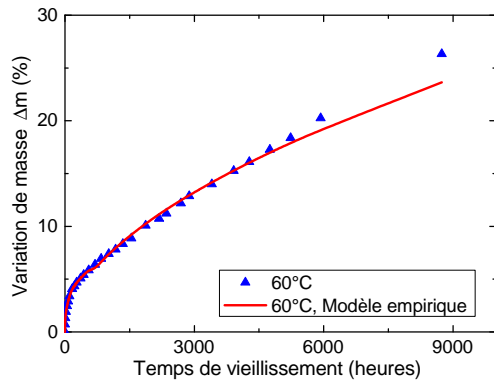
La Figure V.23 montre la superposition des valeurs expérimentales et celles déterminées à partir des modèles empiriques.



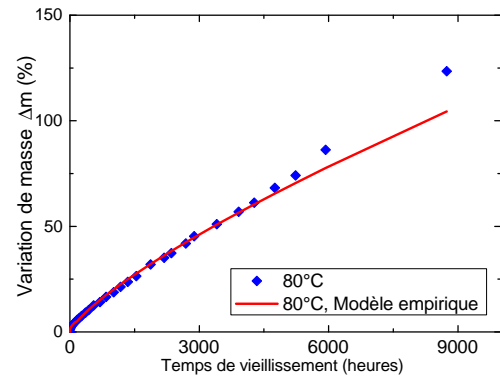
(a) Eau de mer à 25 °C



(b) Eau de mer à 40 °C



(c) Eau de mer à 60 °C



(d) Eau de mer à 80 °C

FIGURE V.23 – Prise en eau de la colle en immersion en eau de mer : Valeurs expérimentales et Modèles empiriques

Le Tableau résume les valeurs des grandeurs cinétiques à long terme et le coefficient de corrélation :

Grandeurs cinétiques	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
k du modèle empirique de vieillissement à long terme ($\cdot 10^{-6}$ SI)	176	457	20	1.9
n du modèle empirique de vieillissement à long terme	0.34	0.30	0.54	0.76
Coefficient de corrélation du modèle empirique de vieillissement à long terme	0.998	0.997	0.992	0.996

Tableau V.5 – Grandeurs cinétiques du vieillissement de la colle en eau de mer à long terme

5 Bilan

Nous avons étudié dans ce chapitre le comportement de la colle néoprène présente dans les assemblages en milieu marin. La colle est industrielle de formulation complexe et est mise en oeuvre selon deux process de fabrication des assemblages. Il s'agit des collages réalisés en autoclave pour les nouvelles tuyauteries (collage à chaud) et les collages réalisés à température ambiante pour les réparations des tuyauteries déjà utilisées sur site (collage à froid).

Dans la première partie de ce chapitre le comportement de la colle à l'état initial avant vieillissement a été caractérisé. En effet, il existe peu de littérature sur les colles à base de polychloroprène et pas de littérature à notre connaissance sur leur comportement en milieu marin. Il apparaît que deux paramètres gouvernent la microstructure de la colle. Le premier est la formation de phases cristallines, possible grâce à la présence majoritaire de la configuration (1,4)-*trans* du néoprène (mise en évidence par RMN) et à l'évaporation du solvant. Cette cristallinité se développe très lentement à température ambiante. Le deuxième paramètre est la formation d'un réseau qui intervient lors de la réticulation du polymère. Deux facteurs sont à l'origine des réactions de réticulation au sein de la colle pendant la mise en oeuvre. L'un est la présence du durcisseur triisocyanate incorporé à la colle néoprène lors du process. Il réagit probablement avec la configuration (1,2) du polychloroprène présente dans la colle et les réactions impliquées ont lieu même à température ambiante. Le second facteur est le temps et la température de cuisson. Il ne concerne que les collages à chaud et les réactions qui interviennent ne nécessitent pas la présence du durcisseur triisocyanate dans la colle néoprène. De ce fait, la microstructure de la colle au sein de l'assemblage dépend des conditions de mise en oeuvre des tuyauteries.

Une étude a donc été réalisée pour mieux comprendre l'influence des paramètres de procédé sur la microstructure de la colle et par conséquent sur ses propriétés mécaniques. Cette étude a nécessité la réalisation de films de colle. Leurs conditions de mise en oeuvre ont été déterminées dans cette thèse afin de réduire au mieux les défauts tels que la présence de bulles d'air. Les résultats ont montré que malgré son faible taux, la cristallinité a une influence notable sur les propriétés mécaniques des films de colle en traction. De plus, la formation d'un réseau de par la présence de durcisseur triisocyanate et/ou la cuisson en temps et température réduit la capacité à cristalliser de la colle. Ainsi, les assemblages réalisés avec une cuisson en autoclave présenteraient des colles qui cristallisent moins vite que ceux réalisés à température ambiante. Toutefois, pour un même temps de cristallisation, l'effet du réseau lié à la cuisson en autoclave est plus notable que l'effet de la cristallinité sur la tenue mécanique des assemblages. Cela justifie la cuisson en autoclave des collages des nouvelles tuyauteries.

Le troisième volet de ce chapitre a été l'étude du vieillissement des films de colle en milieu marin. Les résultats gravimétriques ont montré des absorptions d'eau plus importantes dans la colle que dans le revêtement polychloroprène étudié au Chapitre IV. Les valeurs sont toutefois proches de celles observées chez le polychloroprène modèle contenant un taux de silice avoisinant celui de la colle (Chapitre III). Les mécanismes de vieillissement en milieu marin de la colle sont multiples et complexes. Ils dépendent de la température d'accélération et de la chimie de l'eau. Ils ne sont pas tous liés à la présence de l'eau. Il a ainsi été observé que la formation et le développement lent de la phase cristalline masquent pour certaines conditions de vieillissement l'effet de l'eau sur le comportement mécanique de la colle. Cela montre la nécessité de réaliser

des vieillissements accélérés qui sont représentatifs des conditions normales de service des tuyauteries. Il s'agit dans notre cas des vieillissements réalisés aux températures inférieures à celle de la fusion des cristallites de colles (inférieures à 45 °C).

Il y a toutefois une nécessité d'investiguer les mécanismes induits par la présence de l'eau dans la colle si l'on veut comprendre la durabilité à long terme de l'assemblage complet en milieu marin. Les vieillissements en eau de mer de la colle sans cristallinité ont permis d'y accéder. Il s'agit d'une hydrolyse des charges de silice de la colle. Ce phénomène conduit à une modification irréversible de la raideur aux faibles déformations du matériau de manière analogue aux résultats du Chapitre III. Le second mécanisme induit par la présence de l'eau est la formation et la croissance de clusters d'eau au sein de la colle. Ces derniers expliqueraient les évolutions irréversibles des grandeurs mécaniques à rupture de la colle. La validation d'une telle hypothèse nécessite des études plus approfondies qui peuvent être réalisées sur des matériaux modèles de formulations simplifiées et connues. Par ailleurs, ces phénomènes induits par l'eau sont identiques à ceux qui ont lieu lorsqu'une phase cristalline est présente dans la colle. De ce fait, dans les conditions normales de service, le comportement à long terme en milieu marin de la colle néoprène dépendra de la prépondérance des phénomènes les uns par rapport aux autres (cristallisation, hydrolyse de la silice, formation de clusters).

Enfin, la complexité des mécanismes impliqués dans le vieillissement de la colle a rendu difficile l'application de modèles cinétiques présents dans la littérature et basés sur la physique des phénomènes. Les cinétiques d'absorption d'eau ont donc été déterminées de manière empirique. Elles représentent ainsi un point d'amélioration pour des travaux futurs sur le vieillissement en milieu marin de colles néoprènes qui cristallisent lentement.

Chapitre VI

Vieillessement de l'assemblage

Ce chapitre est dédié à l'étude du vieillissement de l'assemblage complet acier + primaire /colle néoprène/revêtement polychloroprène en milieu marin. Cet assemblage multi-matériaux présente deux interfaces distinctes : l'interface métal (préparation de surface incluse)/colle néoprène et l'interface colle néoprène/revêtement polychloroprène. La première étape de cette partie est consacrée à la caractérisation initiale de l'assemblage global par des essais de pelage à 90°. Le mode de rupture a révélé que l'interface la plus sensible aux sollicitations de pelage est l'interface métal/colle. Une étude plus poussée de cette interface a été réalisée par des essais Arcan. L'influence des paramètres de procédé a également été investiguée sur la tenue mécanique de cette interface et de la colle en assemblage puisque les canalisations sont réalisées selon deux procédés de collage : collage à chaud des tuyauteries initiales et collage à froid pour les réparations sur site. Cela a permis de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la formation de l'interface la plus faible avant vieillissement. Puis, le vieillissement de l'assemblage complet a été réalisé avec les cuves de vieillissement monoface spécifiquement développées et mises en place pendant cette thèse. L'objectif est ici de mettre en évidence et de comprendre l'évolution des différentes interfaces au cours du vieillissement. Les résultats obtenus sont discutés sur la base des connaissances acquises dans les chapitres précédents.

1 Caractérisation initiale de l'assemblage complet

Nous avons examiné dans les deux chapitres précédents les comportements en milieu marin du revêtement polychloroprène et de la colle néoprène qui sont les constituants de l'assemblage. Il s'agit maintenant de se focaliser sur l'assemblage complet ; ce qui implique la présence des interfaces métal/colle et revêtement/colle. Cette étude doit passer par une caractérisation initiale de l'assemblage avant vieillissement. En effet, la formation et la tenue mécanique des différentes interfaces présentes doivent être analysées dans leur état initial afin de mieux comprendre leur évolution en milieu marin.

Dans cette partie, nous caractérisons mécaniquement l'assemblage complet avant vieillissement. Cela passe par le choix d'essais mécaniques adaptés. Nous choisissons l'essai de pelage à 90° car c'est l'essai utilisé pour évaluer la tenue des assemblages pendant les opérations de maintenance sur site. Cela permet ainsi de comparer les résultats des vieillissements accélérés et naturels. De plus, la mise en oeuvre des essais de pelage est relativement simple du moment où les angles et les vitesses de pelage sont maîtrisés. C'est pour cela qu'ils sont couramment utilisés dans la littérature pour caractériser mécaniquement les assemblages dont un des substrats au moins est flexible.

1.1 Energie d'adhésion de l'assemblage global à l'état initial

Les conditions de l'essai selon la directive EDF (dimensions des éprouvettes, vitesse de sollicitation) sont présentées au Chapitre II. Le procédé de collage des éprouvettes est celui des tuyauteries à l'état initial avant leur mise sur site (collage à chaud à 110 °C pendant 7 heures sous 5 bars). Douze éprouvettes issues de différentes plaques ont été testées afin d'évaluer la moyenne et les écart-types présents.

La Figure VI.1 montre la courbe typique d'un essai de pelage réalisé sur l'assemblage complet à l'état initial non vieilli et le faciès de rupture associé.

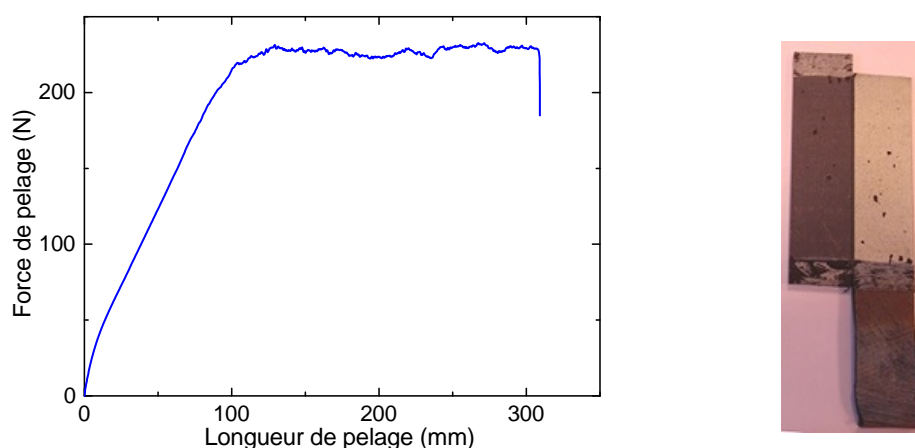


FIGURE VI.1 – Courbe typique d'un essai de pelage de l'assemblage global et faciès de rupture associée

La force de pelage est tracée en fonction de la longueur de pelage. Cette courbe permet d'accéder à l'énergie de pelage G qui traduit l'énergie effective d'adhésion. Elle s'écrit selon l'équation (Eq VI.1) en négligeant les énergies dissipatives et cinétiques (Chapitre

I). P est la force appliquée (en N) et b la largeur de la bande pelée (25mm). Cette énergie fait intervenir l'énergie de déformation par unité de volume des substrats W_λ (J/m^3 ou Pa) correspondant à une déformation vraie λ du substrat pelé, l'angle de pelage θ (90°) ainsi que les épaisseurs h du revêtement (4mm) et de la colle (0.2 ± 0.05 mm).

$$G = \frac{P}{b} \times (1 + \epsilon - \cos \theta) - (h \times \int_0^\epsilon \sigma \times d\epsilon) = \frac{P}{b} \times (\lambda - \cos \theta) - h \times W_\lambda \quad (\text{Eq VI.1})$$

σ est la contrainte associée (en MPa) à une déformation ϵ du substrat pelé ($\lambda = 1 + \epsilon$).

La déformation vraie λ du substrat pelé (ici le revêtement CR) a été mesurée localement pendant l'essai par acquisition d'images (Chapitre II) jusqu'à la rupture de l'assemblage. Les essais de traction du revêtement polychloropène à la même vitesse de déformation ont permis d'accéder à l'énergie volumique de déformation pour cette valeur λ . En réalité, puisque la rupture se fait entre la colle et le primaire d'adhésion, l'énergie de déformation de la colle doit être également prise en compte dans le calcul de l'énergie d'adhésion. Toutefois, nous avons montré dans le Chapitre V que la tenue mécanique de la colle dépend de sa microstructure qui évolue au cours du temps même en absence de vieillissement (développement lent des cristallites). Il est donc difficile de connaître la morphologie de la colle dans l'assemblage à l'état initial et par conséquent la vraie énergie de déformation dans la colle au moment des essais. Nous choisissons toutefois l'état initial défini pour les essais de traction de la colle dans le Chapitre V. En réalité, la contribution de l'énergie de déformation dans la colle peut être négligée du fait de sa faible épaisseur (0.2mm) par rapport à celle du revêtement (4mm).

Le Tableau VI.1 récapitule les valeurs de l'énergie d'adhésion calculée avec l'équation (Eq VI.1) sous différentes hypothèses et les grandeurs nécessaires au calcul. Puisque la rupture est adhésive entre le primaire et la colle, nous pouvons dire que l'énergie d'adhésion correspond en réalité à l'énergie interfaciale métal+primaire/colle néoprène (adhérence). Ainsi, G_{total} représente l'énergie d'adhésion obtenue en prenant en compte la contribution des énergies de déformation dans la colle et dans le revêtement et G_{rev} , celle calculée prenant en compte la déformation du revêtement seul.

Nous comparons ces valeurs à P/b qui est la valeur simplifiée de l'énergie d'adhésion couramment utilisée. Cette expression n'est toutefois pas l'énergie réelle d'adhésion interfaciale mais une énergie «globale» d'adhésion qui est en réalité une combinaison de l'énergie d'adhésion interfaciale et des énergies de déformations dans le revêtement et la colle. Ces dernières ne peuvent a priori pas être négligées ici du fait des grandes déformations du revêtement et de la colle.

λ du revêtement et de la colle	W_λ du revêtement (MPa)	W_λ de la colle (MPa)	$G = P/b$	G_{rev}	G_{total}
2.5 ± 0.1	2.9 ± 0.2	3.8 ± 0.1	9.0 ± 0.6	10.4 ± 2.6	10.2 ± 2.7

Tableau VI.1 – Valeurs de l'énergie d'adhésion interfaciale primaire/colle dans l'assemblage global

Ce tableau montre que les trois valeurs de l'énergie d'adhésion sont proches en prenant en compte les écart-types. Nous choisissons donc dans la suite de simplifier les calculs en

assimilant l'énergie d'adhésion à P/b . De plus, cette expression est celle utilisée dans les critères de décision lors des opérations de maintenance sur site ; ce qui facilite également les comparaisons entre les vieillissements accélérés et naturels.

D'autre part, le faciès de rupture adhésive entre le primaire et la colle suppose que cette interface est la plus faible dans l'assemblage complet non vieilli et soumis à une sollicitation mécanique de pelage. Nous décidons donc dans la partie suivante de mieux la caractériser par des essais Arcan sur des assemblages métal/colle/métal préparés dans les mêmes conditions que l'assemblage.

1.2 Tenue mécanique de l'interface métal/colle : caractérisation initiale de la colle en Arcan

Nous voulons caractériser la tenue mécanique de la colle en assemblage en nous focalisant uniquement sur l'influence de l'interface métallique qui est limitante pour la tenue de l'assemblage à l'état initial.

Les essais Arcan ont l'avantage de proposer une caractérisation des colles en assemblage sous plusieurs sollicitations. Par l'utilisation des géométries d'éprouvettes adaptées (présence de becs), il est possible de réduire les effets de bords responsables de ruptures prématurées pendant les essais. Toutefois, il a été montré que la différence de raideurs entre les substrats utilisés et la colle génère également des concentrations de contraintes à l'origine de ruptures prématurées dans la colle (Chapitre I).

Dans la partie suivante, une étude est réalisée sur le choix du substrat adapté à la caractérisation mécanique de la colle en Arcan.

1.2.1 Nature du substrat pour la caractérisation initiale de la colle en Arcan

Afin de reproduire la même interface métal/colle dans les éprouvettes Arcan que dans l'assemblage global, le choix de substrats Arcan en acier et des procédés de collage identiques à celui de l'assemblage complet s'impose. Cependant, il existe une différence de raideur assez conséquente entre l'acier et la colle néoprène qui pourrait conduire à des ruptures prématurées du joint collé au cours de l'essai. Nous nous demandons ici dans quelle mesure il est possible d'utiliser un substrat métallique de nature différente et moins raide que l'acier tel que les substrats en aluminium pour caractériser mécaniquement la colle en arcane. L'autre avantage de l'utilisation des substrats en aluminium est la possibilité qu'ils offrent de faire des vieillissements en eau de mer des assemblages arcane aluminium+primaire/colle/aluminium+primaire pour étudier l'évolution de l'interface primaire/colle tout en s'affranchissant des problématiques de corrosion du substrat métallique.

Deux lots d'éprouvettes Arcan ont été réalisés selon les conditions de fabrication de l'assemblage complet à chaud. Il s'agit d'un lot de 6 éprouvettes Arcan avec des substrats en acier S235 et un lot de 6 éprouvettes avec des substrats en aluminium ENAW 2017. Comme décrit au Chapitre II, un montage de collage spécifique a été utilisé à cet effet afin d'appliquer une pression de 5 bars aux éprouvettes. Le montage et les éprouvettes ont ensuite été placés en étuve à 110 °C pendant 7 heures selon le procédé de fabrication à chaud de l'assemblage global. Les détails des conditions de fabrication et d'essai des

éprouvettes ont été présentés au Chapitre II.

Les éprouvettes sont testées en cisaillement à une vitesse de déplacement de 1mm/s 48 heures après la cuisson comme préconise la directive EDF. La Figure VI.2 montre les courbes moyennes obtenues et les faciès de rupture typiques associées.

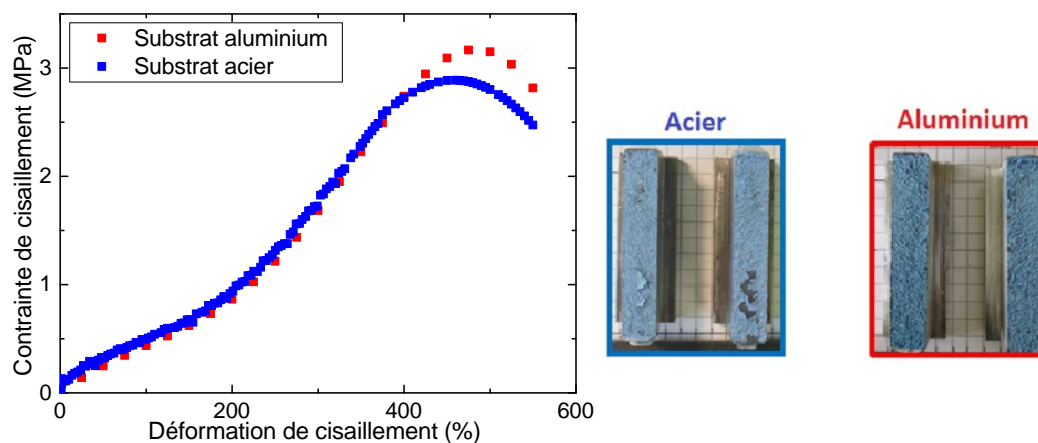


FIGURE VI.2 – Influence de la nature du substrat sur la réponse en cisaillement des assemblages métal/colle néoprène/métal et faciès de rupture typiques associés

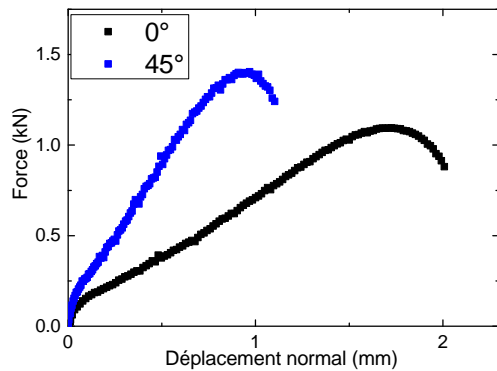
L'allure des courbes sera expliquée dans la partie suivante. La Figure VI.2 montre que le comportement mécanique macroscopique de la colle en assemblage est le même quel que soit la nature du métal. Les faciès de rupture sont également semblables à la différence que les substrats en acier conduisent pour certaines éprouvettes à des ruptures mixtes avec des zones cohésives majoritaires. On observe par ailleurs une contrainte à la rupture plus faible avec les substrats en acier ; ce qui est sans doute liée à la raideur plus importante de ce dernier. Nous pouvons alors penser que les substrats en acier conduisent à des ruptures prématurées du fait des concentrations de contraintes plus importantes qu'ils génèrent comparativement aux substrats aluminium.

On retiendra que, même si les interfaces acier/colle néoprène et aluminium/colle néoprène sont probablement différentes, le comportement mécanique de la colle en arcan diffère peu d'un substrat à l'autre. Toutefois, les substrats en aluminium semblent générer moins d'effets de bords responsables des ruptures prématurées pendant l'essai. Nous les choisissons alors dans la suite pour la caractérisation de la colle sous différentes sollicitations.

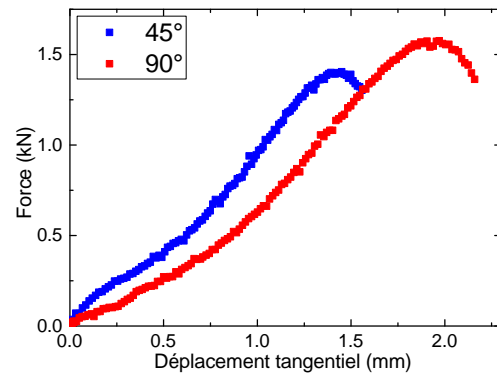
1.2.2 Caractérisation de la colle en Arcan sous différentes sollicitations

Les résultats de la caractérisation initiale de la colle en Arcan sous différentes sollicitations mécaniques sont présentés sur les Figures VI.3 (a) à (d). On rappelle que l'épaisseur du joint de colle est de 0.4mm. Les Figures VI.3 (a) et (b) montrent les résultats en traction (0°), cisaillement (90°) et traction-cisaillement (45°) de la colle néoprène en Arcan. Les substrats sont en aluminium et les éprouvettes réalisées selon le procédé de fabrication à chaud des tuyauteries. La Figure VI.3 (c) montre la dispersion des résultats en cisaillement et la (d), les faciès de rupture associés aux différentes sollicitations. Toutes les

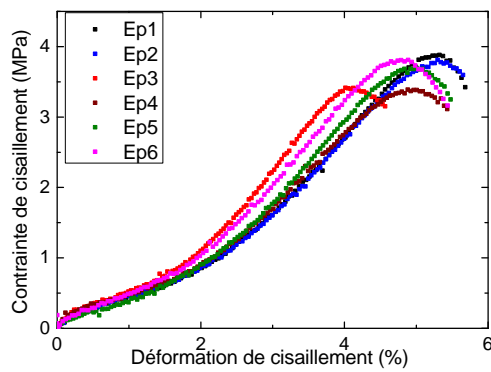
ruptures sont cohésives dans la colle. Nous pouvons donc dire que les résultats traduisent le comportement mécanique réel de la colle en assemblage.



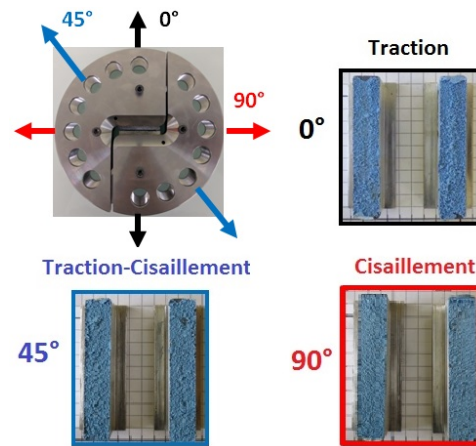
(a) Traction et traction-cisaillement



(b) Cisaillement et traction-cisaillement



(c) Reproductibilité en cisaillement



(d) Faciès de rupture

FIGURE VI.3 – Caractérisation initiale de la colle en Arcan sous différentes sollicitations mécaniques

La différence entre les faciès de rupture obtenus en pelage et ceux issus des sollicitations en Arcan montre que la tenue mécanique d'une interface dépend également du mode de sollicitation. En effet, comme évoqué dans le Chapitre I, les essais de pelage sont une approche axée mécanique de la rupture dans la caractérisation des assemblages collés alors que les essais Arcan sont une approche en contraintes. Dans le premier cas, on suit la propagation d'une fissure dans le joint collé et dans le second cas, on accède à la relation contrainte-déformation (ou force-déplacement) au sein de l'assemblage jusqu'à la rupture.

Les résultats force-déplacement montrent pour les différentes sollicitations, la présence de faibles raideurs et de grandes déformations comparativement aux colles epoxy par exemple. Ces résultats témoignent ainsi d'un comportement hyperélastique typique des élastomères [25, 26].

On remarque toutefois que les grandeurs mécaniques caractéristiques relevées en traction sur le film de colle sont différentes de celles de la colle en Arcan (Figure VI.4). La raideur aux faibles déformations, la contrainte et la déformation à rupture de la colle en

assemblage sont plus faibles que celles du film de colle. Les pistes d'explication sont un rôle mécanique des substrats, la présence de porosités ou une différence de type «matériau» entre la colle en assemblage et le film de colle. Les analyses DSC et IRTF n'ont pas montré de différences entre les deux conditions (pas de cristallinité dans les deux cas).

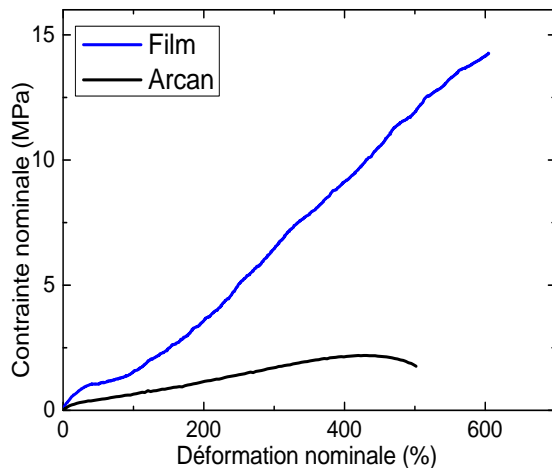


FIGURE VI.4 – Comparaison du comportement en traction de la colle en Arcan et d'un film de colle

Les ruptures étant cohésives dans la colle, nous pouvons supposer que l'essai Arcan en traction traduit le comportement réel de la colle en film mince en traction et par conséquent, aucune influence mécanique des substrats ne saurait expliquer cette différence de comportement entre le film de colle et la colle en Arcan. D'autre part, même si la présence de porosités est inévitable dans le joint de colle peu importe les précautions prises, le taux de porosités qui conduirait à cette différence de raideur est de 80% environ ; ce qui n'a pas été observé dans le joint collé. Nous pourrions donc attribuer la différence entre les deux comportements à une différence de la morphologie ou de la microstructure de la colle à l'état de film et en Arcan. En effet, la fabrication des films de colle requiert une évaporation totale du solvant alors que le collage des substrats nécessite la présence de solvants résiduels dans la colle pour former le joint collé. Comme évoqué au Chapitre I, les solvants résiduels jouent le rôle de plastifiants en augmentant la mobilité moléculaire nécessaire à la diffusion des chaînes moléculaires entre elles lors de l'adhésion. Nous pourrions ainsi imaginer que malgré la cuisson en température, les solvants s'évaporent moins vite de la colle en Arcan du fait d'une surface de contact avec l'air qui est réduite (bords libres). La colle en Arcan contiendrait ainsi des solvants résiduels qui lui confèrent une raideur plus faible.

1.3 Conclusion

La caractérisation initiale de l'assemblage complet par pelage à 90° a montré une rupture à l'interface primaire/colle. De ce fait, nous avons étudié le comportement de la colle en assemblage en nous focalisant uniquement sur le rôle mécanique de cette interface. Des essais ont ainsi été réalisés sur des assemblages métal/colle néoprène/métal en Arcan sous différentes sollicitations. On en retiendra que :

- il y a peu d'influence de la nature du substrat sur le comportement mécanique de

- la colle en assemblage ;
- les ruptures sont cohésives dans la colle ; ce qui fait de cet essai un moyen de mesure du comportement de la colle et non de l’interface comme l’essai de pelage ;
- les raideurs de la colle en assemblage sont faibles mais les allongements à rupture élevés.

D’autre part, cette étude a montré la difficulté à caractériser les colles de contact à solvant à base d’élastomères. En effet, la présence de faibles raideurs et des grandes déformations complexifie l’exploitation des résultats des essais de caractérisation. De plus, la chimie complexe de la colle ajoute une difficulté supplémentaire à transposer les résultats du comportement des colles massiques à celui des colles en assemblages (présence de solvants). Cela justifie peut-être le manque de littérature sur la caractérisation mécanique des colles néoprènes en assemblage. Ces résultats confirment par ailleurs le fait que la durabilité des colles massiques ne saurait à elle seule expliquer celle des assemblages collés en milieu marin. De même, puisque les tuyauteries sont fabriquées selon deux procédés (collage à chaud pour la mise sur site à l’état initial et collage à froid pour les réparations sur site), il serait hasardeux d’affirmer que l’influence des paramètres de process est identique sur le comportement des colles massiques et en assemblage. Il y a donc une nécessité d’étudier la tenue mécanique de la colle en assemblage notamment l’interface primaire/colle néoprène en fonction des paramètres de procédé.

2 Influence des paramètres de procédé sur la tenue de la colle et de l’interface métal/colle en assemblage

Dans la partie précédente, nous avons caractérisé la colle en assemblage à l’état initial par des essais Arcan sous différentes sollicitations mécaniques. Nous étudions ici l’influence des paramètres de process sur la tenue mécanique de la colle et de l’interface primaire/colle.

2.1 Matrice d’essais

Les essais Arcan sont réalisés en cisaillement 48 heures à température ambiante après la cuisson. Des essais DSC réalisés sur les colles issues des éprouvettes testées n’ont révélé pour ce temps de «post-cuisson» aucune présence de cristallites. Nous étudions donc l’influence des paramètres de process sur le réseau de colle au sein de l’assemblage et sur les faciès de rupture. Le Tableau VI.2 résume la matrice d’essais.

Paramètres variables	Valeurs	Unités
Quantité de triisocyanate	0, 0.5 N, N , 1.5 N	mol/L
Température de cuisson	21, 60, 110 , 150	°C
Temps de cuisson	1, 3, 7	Heure
Pression de collage	0, 5 , 10	bar

Tableau VI.2 – Matrice d’essais sur l’influence des paramètres de process sur la tenue mécanique de la colle en Arcan. En rouge : conditions de collage à chaud

Tout comme pour la colle massique, la quantité de durcisseur de référence est celle préconisée par le fournisseur soit 7.6×10^{-2} moles de triisocyanate par litre de colle qu’on

appellera N . Les conditions de référence sont en rouge et correspondent aux conditions de fabrication des tuyauteries à chaud. Pour chaque paramètre variable, les autres sont maintenus aux valeurs de référence.

2.2 Résultats

Les Figures VI.5, VI.6, VI.7 et VI.8 correspondent respectivement aux courbes moyennes traduisant l'influence de la quantité de durcisseur triisocyanate, de la température de cuisson, du temps de cuisson, et de la pression de collage sur la tenue mécanique en cisaillement de la colle néoprène. Les faciès de rupture associés sont montrés.

Influence de la quantité de durcisseur triisocyanate

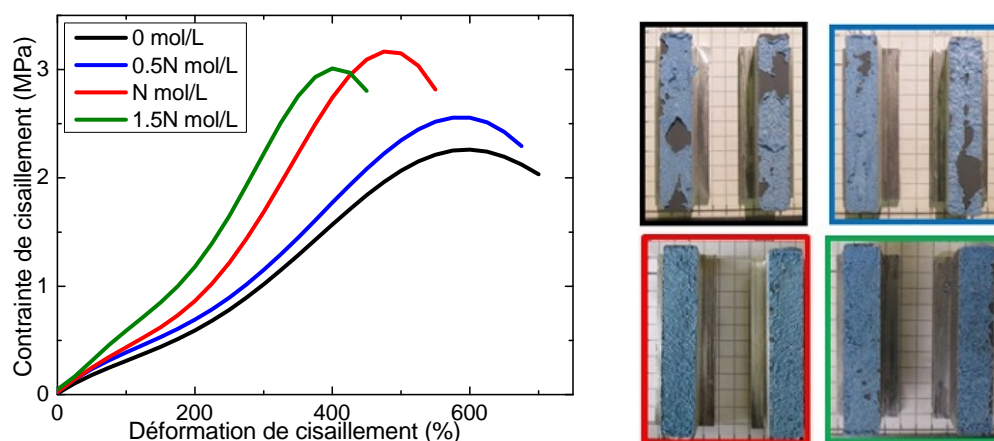


FIGURE VI.5 – Influence de la quantité de durcisseur triisocyanate sur la tenue mécanique de la colle en cisaillement et faciès de rupture associés

L'augmentation de la quantité de triisocyanate conduit à celle de la raideur aux faibles déformations et des contraintes à rupture (sauf à 1.5N de durcisseur). Les déformations à rupture diminuent. Elle a également une influence sur l'interface primaire/colle car les faciès de rupture évoluent du mixte au cohésif.

Influence de la température de cuisson

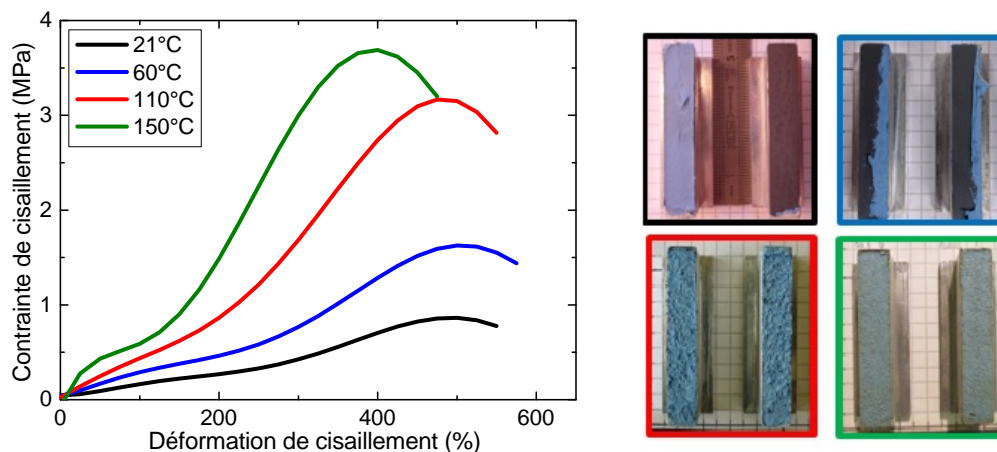


FIGURE VI.6 – Influence de la température de cuisson sur la tenue mécanique de la colle en cisaillement et faciès de rupture associés

L'augmentation de la température de cuisson entraîne une augmentation de la raideur aux faibles déformations et de la contrainte à rupture. La déformation à rupture diminue mais faiblement. De plus, la rupture est adhésive entre le primaire et la colle à température ambiante, mixte à 60 °C et cohésive à partir de 110 °C. La température a donc une influence sur la tenue mécanique de l'interface primaire/colle.

Influence du temps de cuisson

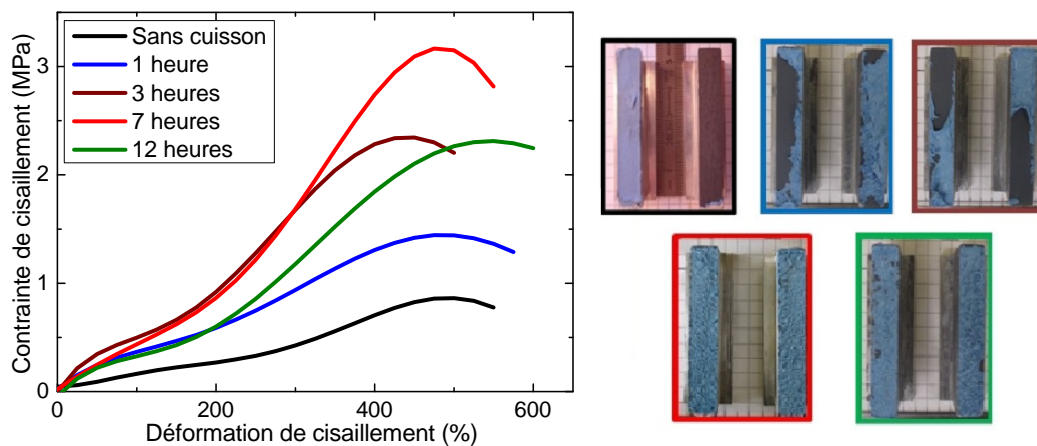


FIGURE VI.7 – Influence du temps de cuisson sur la tenue mécanique de la colle en cisaillement et faciès de rupture associés

Jusqu'à 3 heures de cuisson, on assiste à une augmentation de la raideur aux faibles déformations. Elle est suivie par une diminution sensible de la raideur à partir de 7 heures de cuisson. Dans tous les cas, la contrainte à rupture augmente en fonction du temps de cuisson (sauf à 12 heures) et la déformation à rupture varie peu. Les faciès de rupture passent également progressivement de l'adhésif à température ambiante au cohésif à partir de 7 heures de cuisson. Cela montre également une influence du temps de cuisson sur les propriétés de l'interface primaire/colle.

Influence de la pression de collage

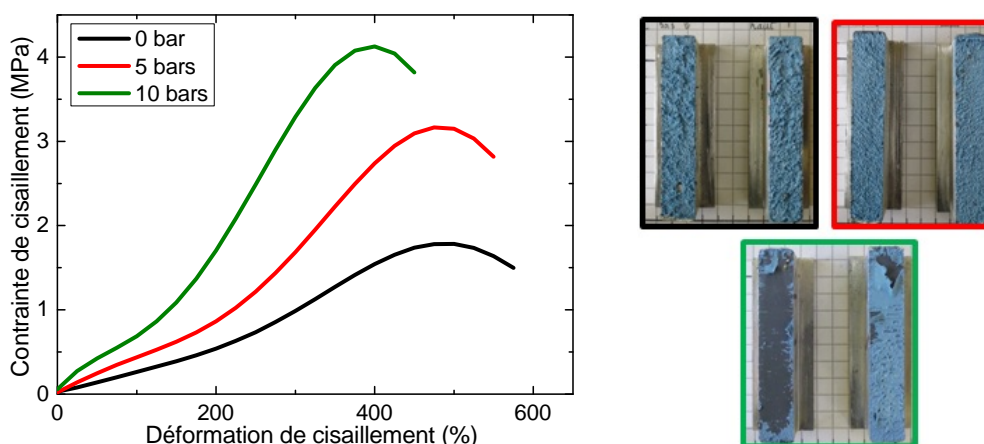


FIGURE VI.8 – Influence de la pression de collage sur la tenue mécanique de la colle en cisaillement et faciès de rupture associés

Cette figure montre que l'augmentation de la pression de collage conduit à celle de la raideur aux faibles déformations et de la contrainte à rupture. La déformation à rupture diminue et les faciès de rupture passent du cohésif (0 bar qui correspond dans notre cas à une pression manuelle légère) à une rupture adhésive à 10 bars. Il convient toutefois de noter qu'avec le montage de collage utilisé (Chapitre II), il est impossible de maîtriser simultanément la pression de collage et l'épaisseur du joint de colle. Les collages à 10 bars ont donné des joints collés de 0.2mm d'épaisseur environ contre une épaisseur de 0.4mm pour les conditions de collage à 5 bars. En ce sens, les résultats sont difficilement comparables.

Dans la partie suivante, nous discutons des résultats obtenus en lien avec l'effet des paramètres de process sur les propriétés mécaniques de la colle massique (Chapitre V).

2.3 Discussion

Nous avons dans le Chapitre V montré que la présence de cristallinité et d'un réseau tridimensionnel favorisé par l'isocyanate et/ou la cuisson sont les facteurs qui pilotent la microstructure de la colle et par conséquent sa tenue mécanique. Puisque les assemblages collés ne présentent pas de cristallinité dans cette étude, nous nous intéressons à l'influence des paramètres de process sur le réseau de la colle en assemblage et sur l'interface primaire/colle néoprène.

Avant cela, nous rappelons que seules les grandeurs à rupture (contrainte et déformation) des éprouvettes donnant des faciès de rupture cohésifs peuvent être attribuées au comportement de la colle en assemblage. En effet, les ruptures adhésives ou mixtes traduisent la tenue mécanique de l'interface et non celle de la colle en assemblage. Toutefois, quelque soit le mode de rupture, les raideurs aux faibles déformations témoignent de la microstructure de la colle en assemblage.

Influence des paramètres de process sur le réseau de la colle en assemblage

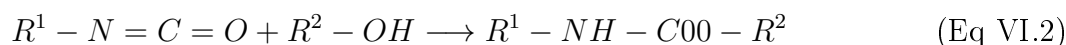
Il a été montré au Chapitre V que l'ajout de triisocyanate conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel dans la colle. Puisque les raideurs aux faibles déformations observées sur un film de colle et sur la colle en assemblage évoluent de manière similaire, nous pouvons attribuer les évolutions observées à la formation d'un réseau lié à l'isocyanate au sein de la colle en assemblage.

De même, l'augmentation de la température et du temps de cuisson entraînent une augmentation de raideur aux faibles déformations du joint collé semblable à celle observée pour les films de colle. Tout comme pour ces derniers, cela peut donc être attribué à une augmentation de la densité de réticulation dans la colle. Toutefois, si nous faisons l'hypothèse qu'il existe dans la colle en assemblage des solvants résiduels, nous pouvons penser que l'augmentation du temps et de la température de cuisson favorisent également l'évaporation des solvants ; ce qui conduirait aussi à une augmentation de raideur du joint collé.

Influence des paramètres de process sur l'interface primaire/colle néoprène

Le passage d'un faciès de rupture mixte à un faciès cohésif avec l'ajout de durcisseur triisocyanate montre que cette dernière améliore l'interface primaire/colle néoprène. Nous

pouvons ainsi imaginer la formation de liaisons uréthane (carbamate) du fait de la réaction entre les groupes hydroxyles des phénols du primaire d'adhésion et la fonction isocyanate du durcisseur (Eq VI.2) qui pourraient améliorer cette interface.



De même, l'augmentation du temps et de la température de cuisson améliore l'interface primaire/colle puisque les ruptures passent progressivement d'un mode adhésif au cohésif. Il convient alors d'investiguer les mécanismes possibles à l'interface colle/primaire sur lesquels la température et le temps de cuisson auraient un effet.

L'analyse du primaire d'adhésion au Chapitre II a révélé en plus des solvants organiques comme le phénol, la présence de composés probablement issus de charges minérales ou de pigments (oxygène, titane, silicium, zinc et aluminium). Par ailleurs, nous avons appris des discussions avec les fournisseurs que le primaire contient également des polymères chlorés. Cependant, la nature de ces derniers n'a pu être déterminée pendant cette thèse. La création de l'interface primaire/colle peut alors s'accompagner de réactions physiques et chimiques entre la colle et le primaire : réticulations, interactions acide/base, liaisons hydrogène, migration et interdiffusion des espèces présentes etc. Nous pouvons imaginer entre autres des migrations de vulcanisats qui conduisent à des surréticulations à l'interface primaire/colle, la création de liaisons uréthanes entre la fonction isocyanate de la colle et le phénol du primaire, des interactions entre le silanol à la surface des charges de silice de la colle et le chlore des polymères chlorés du primaire. Il est en réalité difficile de mettre en évidence ces réactions du fait des formulations complexes mais partiellement connues des matériaux et de la multitude des phénomènes pouvant expliquer la formation de cette interface.

On retiendra donc que les paramètres qui conduisent à une rigidification du réseau de colle au sein de l'assemblage (durcisseur triisocyanate, température et temps de cuisson) améliorent également la tenue de l'interface colle/primaire.

2.4 Conclusion

Dans cette partie, l'influence des paramètres de procédé sur la tenue mécanique (en cisaillement) de la colle en assemblage et de l'interface primaire/colle a été mise en évidence. Nous avons ainsi observé en fonction des paramètres de process, des évolutions similaires du réseau dans la colle en assemblage et dans la colle massique. Tout comme dans cette dernière, le durcisseur triisocyanate et la cuisson améliorent la rigidité du réseau par les réactions de réticulations qu'ils font intervenir. De plus, ils améliorent la tenue de l'interface primaire/colle même s'il était difficile de mettre en évidence les mécanismes ou réactions impliqués. Enfin, même si l'influence de la pression a été étudiée, les résultats étaient difficilement interprétables. Nous pouvons toutefois imaginer que la pression permet une meilleure interpénétration des macromolécules de colle et conduit à des forces cohésives plus élevées [25, 26].

Cette étude justifie également les valeurs définies pour le procédé de collage à chaud des tuyauteries puisqu'elles conduisent aux propriétés optimales du joint de colle et à une bonne tenue de l'interface (rupture cohésive). Toutefois, nous pouvons penser que ces propriétés évoluent au cours du temps même en absence de vieillissement du fait de

la capacité de la colle à cristalliser lentement. En effet, même si l'effet de la cristallinité n'a pas été étudié sur les propriétés de la colle en assemblage ou sur la tenue de l'interface primaire/colle, elle apparaît certainement aux temps plus longs et les cinétiques de cristallisation dépendent probablement de l'état du réseau du joint collé. Nous pouvons donc penser tout comme pour la colle massique que l'assemblage métal/colle néoprène/revêtement polychloroprène aura un comportement différent au cours du temps selon les conditions de fabrication et ce, même en absence de vieillissement.

En résumé, nous avons caractérisé initialement l'assemblage global (acier/colle néoprène/revêtement polychloroprène) et mis en évidence les facteurs d'influence sur la tenue mécanique de la colle et de l'interface primaire/colle qui semble la plus vulnérable. Nous étudions dans la suite le comportement de l'assemblage global au cours du vieillissement. Ces assemblages ont été réalisés à chaud par le fournisseur d'EDF selon les conditions de fabrication initiale des tuyauteries avant mise sur site.

3 Vieillissement de l'assemblage global

Dans cette partie, les résultats de l'étude de l'assemblage complet acier+primaire/colle néoprène/revêtement polychloroprène sont présentés. Les éprouvettes sont fabriquées en autoclave comme présenté au Chapitre II. Elles sont vieilles dans les bacs de vieillissement monoface (Chapitre II) en eau de mer naturelle à 25, 40, 60 et 80 °C. Ce moyen de vieillissement conçu et développé pendant cette thèse permet de reproduire les conditions réelles de service des tuyauteries sur site car seul le revêtement polychloroprène est en contact avec l'eau de mer. De plus, il permet par la présence d'un capot isolant d'éviter les problématiques liées aux gradients de température au sein de l'assemblage en assurant au cours du vieillissement la même température dans toute l'épaisseur des échantillons.

Nous présentons dans un premier temps l'évolution des propriétés de pelage et les faciès de rupture associés.

3.1 Evolution des propriétés de pelage au cours du vieillissement monoface des assemblages

La Figure VI.9 montre l'évolution des propriétés de pelage de l'assemblage complet en fonction du temps pour les quatre températures de vieillissement. Les faciès de rupture associés sont également présentés.

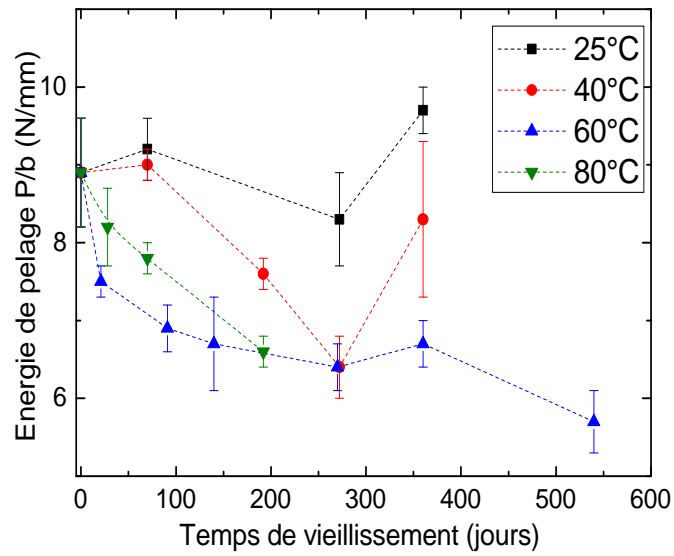


FIGURE VI.9 – Evolution de l'énergie de pelage en fonction du temps de vieillissement monoface en eau de mer à 25, 40, 60 et 80 °C

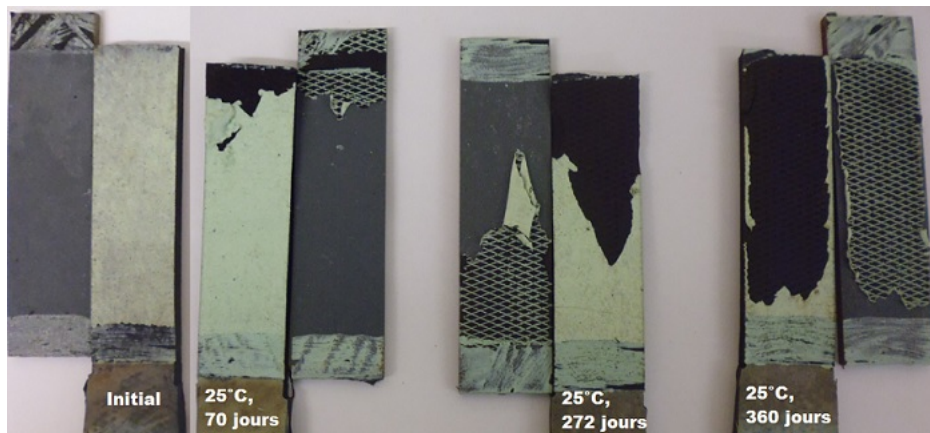


FIGURE VI.10 – Evolution au cours du temps des faciès de rupture après vieillissement monoface des assemblages acier/colle/revêtement à 25 °C

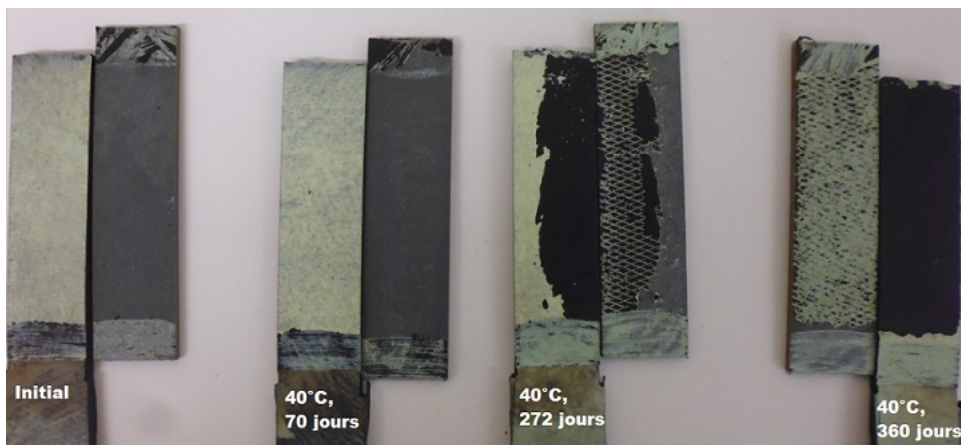


FIGURE VI.11 – Evolution au cours du temps des faciès de rupture après vieillissement monoface des assemblages acier/colle/revêtement à 40 °C

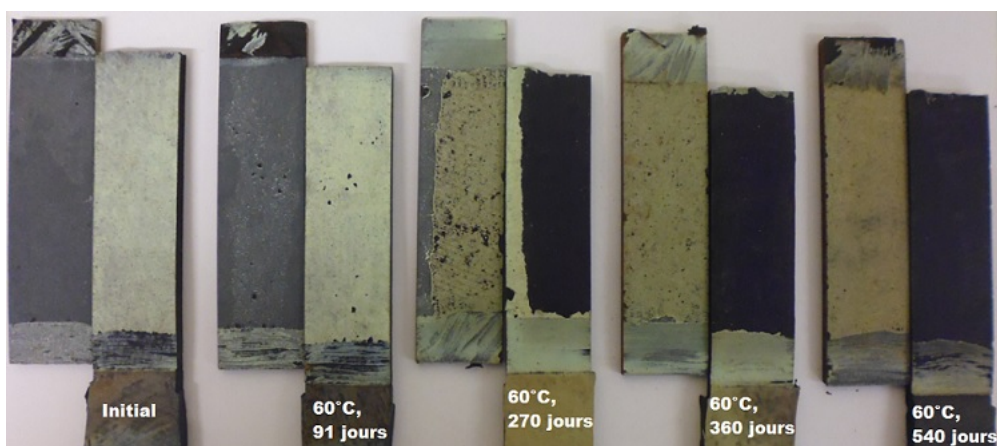


FIGURE VI.12 – Evolution au cours du temps des faciès de rupture après vieillissement monoface des assemblages acier/colle/revêtement à 60 °C

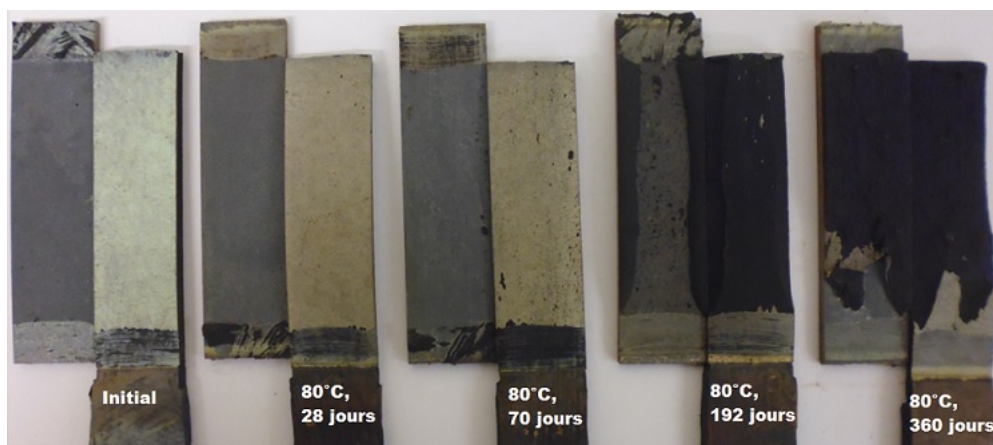


FIGURE VI.13 – Evolution au cours du temps des faciès de rupture après vieillissement monoface des assemblages acier/colle/revêtement à 80 °C

Les Figures VI.9 à VI.13 montrent que les résultats (énergie de pelage et faciès de rupture) dépendent de la température de vieillissement de manière complexe qui peut être résumé comme suit.

A 25 °C, l'énergie de pelage est relativement stable au regard des écart-types présents. On note toutefois une légère augmentation après 360 jours de vieillissement (de 9 à 9.7 N/mm). Les faciès de rupture passent d'une rupture adhésive primaire/colle à des ruptures mixtes avec des zones adhésives revêtement/colle de plus en plus importantes au cours du temps de vieillissement.

A 40 °C, on observe une franche diminution de l'énergie d'adhésion à partir de 70 jours qui se poursuit jusqu'à 272 jours de vieillissement monoface. Il s'en suit une augmentation de l'énergie d'adhésion après 360 jours par rapport à la valeur minimale observée pour les temps de vieillissement plus courts. Les ruptures sont adhésives à l'interface primaire/colle aux premiers temps de vieillissement et deviennent mixtes (adhésive revêtement/colle et adhésive primaire/colle) après 272 jours. Elles sont adhésives revêtement/colle après 360 jours de vieillissement.

Les vieillissements monoface à 60 °C conduisent à une chute progressive de l'énergie de pelage au cours du temps qui est observée dès les premières semaines de vieillissement monoface en eau de mer (20 jours). L'énergie de pelage est réduite de 30% environ

après 540 jours et les faciès de rupture passent progressivement d'une rupture adhésive primaire/colle à une rupture adhésive revêtement/colle dès 360 jours de vieillissement.

Les vieillissements monoface à 80 °C conduisent également à une chute de l'énergie de pelage dès les premiers instants de vieillissement monoface et ce jusqu'à 192 jours. Cette chute est cependant plus faible que celle observée à 60 °C. Les ruptures, adhésives aux premiers instants de vieillissement deviennent mixtes après 192 jours (adhésive revêtement/colle et rupture dans le revêtement). A 360 jours de vieillissement monoface, la rupture se fait principalement dans le revêtement polychloroprène (Figure VI.13). On rappelle que les études du Chapitre IV ont révélé qu'à 80 °C en eau de mer, les mécanismes qui ont lieu au sein du revêtement polychloroprène pour des temps longs sont complexes et non représentatifs des conditions naturelles de vieillissement. Nous décidons pour cette température de ne pas nous intéresser aux temps de vieillissement supérieurs à 192 jours qui conduisent à des ruptures dans le revêtement.

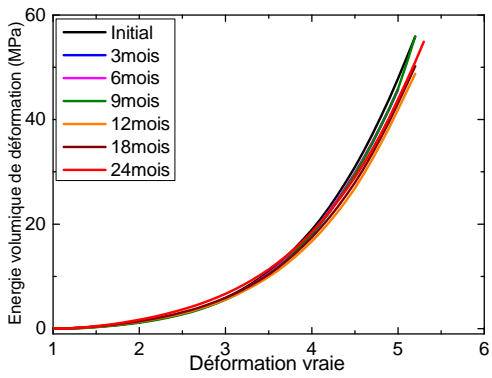
Par ailleurs, pour toutes les températures et les temps de vieillissement monoface, les analyses EDX des faciès de rupture (adhésives primaire/colle) n'ont révélé aucun produit de corrosion du substrat métallique.

Ces résultats montrent que les phénomènes qui ont lieu au cours du vieillissement monoface de l'assemblage global en milieu marin sont complexes. Il s'agit ici de tenter de comprendre les observations à la lumière des résultats obtenus dans les autres chapitres.

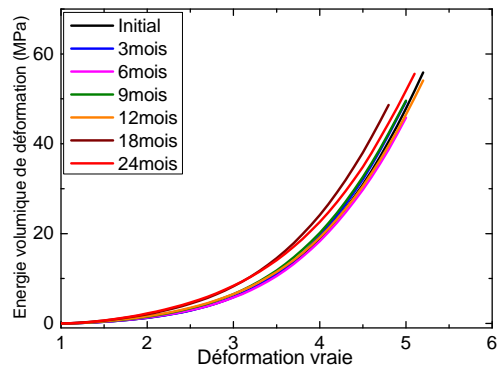
L'énergie de pelage telle qu'exprimée (P/b avec P la force de pelage et b la largeur de la bande pelée) englobe le travail des forces interfaciales et les énergies de déformation dans les substrats (revêtement polychloroprène et colle ; l'acier étant fixe). Les évolutions de l'énergie de pelage peuvent donc être liées à l'évolution des énergies de déformation de la colle et du revêtement ou à une dégradation des interfaces au cours du vieillissement monoface. Nous regardons dans la partie suivante les évolutions des énergies de déformation du revêtement polychloroprène et de la colle au cours du vieillissement.

3.2 Evolution des énergies de déformation du revêtement et de la colle au cours du vieillissement monoface des assemblages

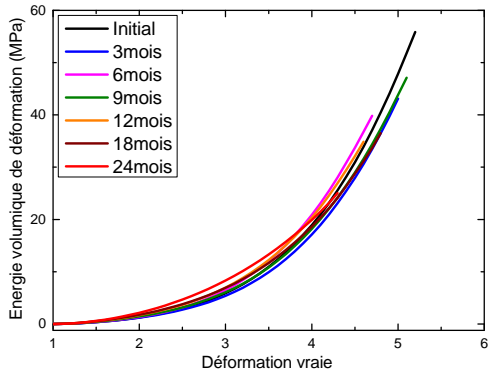
Nous nous demandons ici si les évolutions de l'énergie de pelage s'expliquent par une évolution des énergies de déformation dans le revêtement et la colle néoprène au cours du vieillissement marin. Les Figures VI.14 (a) à (d) montrent l'évolution de l'énergie volumique de déformation du revêtement polychloroprène immergé en eau de mer à 25, 40, 60 et 40 °C et les Figures VI.15 (a) à (d), celles de la colle. Elles sont calculées à partir des évolutions de propriétés mécaniques en traction du revêtement et de la colle obtenues aux Chapitres IV et V au cours de leur vieillissement par immersion en eau de mer.



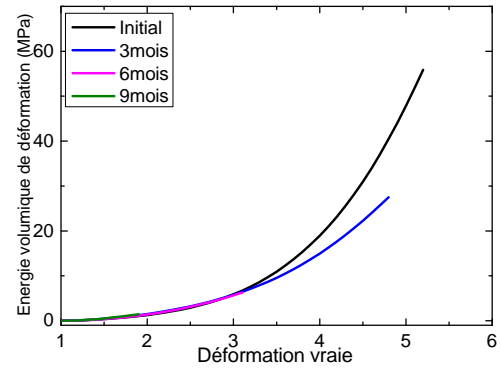
(a) Eau de mer à 25 °C



(b) Eau de mer à 40 °C

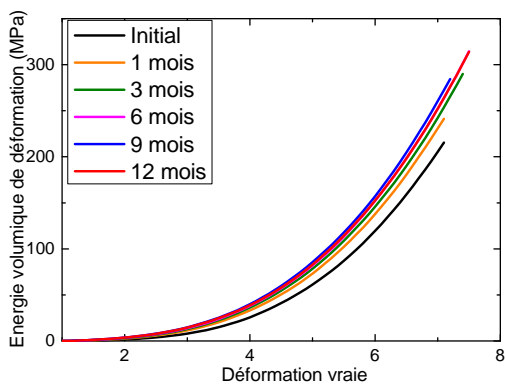


(c) Eau de mer à 60 °C

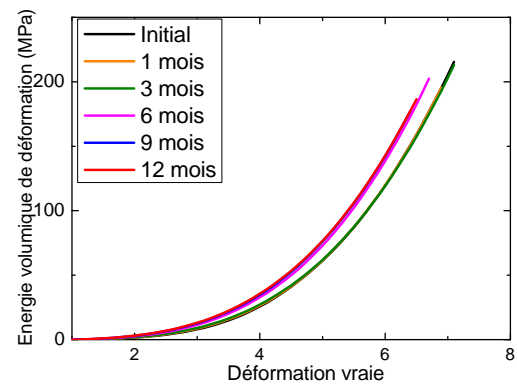


(d) Eau de mer à 80 °C

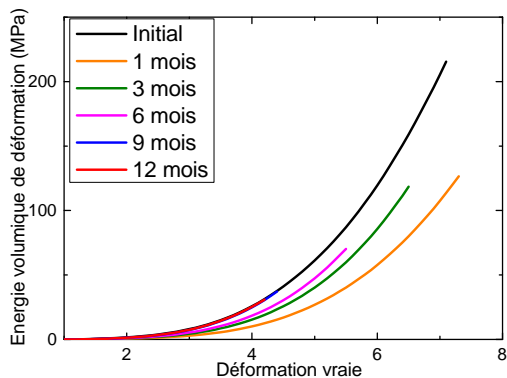
FIGURE VI.14 – Evolution au cours du temps de l'énergie volumique de déformation du revêtement polychloroprène immergé en eau de mer



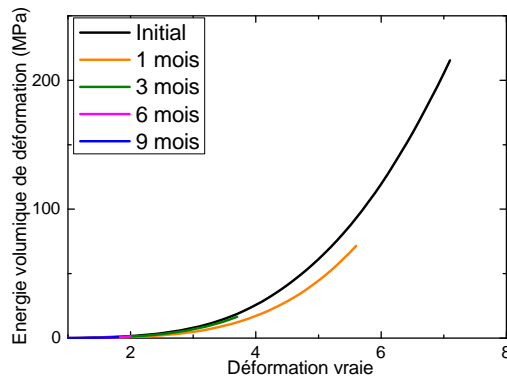
(a) Eau de mer à 25 °C



(b) Eau de mer à 40 °C



(c) Eau de mer à 60 °C



(d) Eau de mer à 80 °C

FIGURE VI.15 – Evolution au cours du temps de l'énergie volumique de déformation de la colle néoprène immergée en eau de mer

Nous avons montré au début de ce chapitre que la contribution de l'énergie de déformation au sein du revêtement et de la colle est négligeable sur les calculs de l'énergie de pelage de l'assemblage non vieilli au regard des écart-types présents.

Les déformations maximales du revêtement et de la colle observées pendant les essais de pelage au cours des vieillissements monoface sont environ de 200%. Les Figures VI.14 (a) à (d) et VI.15 (a) à (d) montrent que les énergies volumiques de la colle et du revêtement associées à ces valeurs de déformation évoluent peu au cours de leur vieillissement par immersion en eau de mer après deux années. Nous en déduisons donc que les énergies volumiques de déformation de la colle et du revêtement évoluent peu au cours du vieillissement monoface de l'assemblage pour les déformations et les temps d'étude impliqués.

Cela montre que les évolutions d'énergie de pelage observées au cours du vieillissement monoface en milieu marin de l'assemblage complet (Figure VI.9) ne sont pas attribuables aux évolutions des énergies de déformation du revêtement polychloroprène et de la colle néoprène. Elles sont donc liées aux évolutions des interfaces (revêtement/colle et primaire/colle) au cours du vieillissement monoface en eau de mer.

Toutefois, nous savons à partir des chapitres précédents que la présence de l'eau a des conséquences sur les mécanismes de vieillissement de la colle et du revêtement. Nous pouvons ainsi nous attendre à ce que ces mécanismes aient lieu dans les matériaux de l'assemblage au cours du vieillissement notamment au voisinage des interfaces. De ce fait, ils influenceraient les mécanismes de dégradations de l'assemblage. Dans le Tableau VI.3, nous récapitulons les différents mécanismes observés dans les Chapitres IV et V sur le vieillissement en milieu marin du revêtement polychloroprène et de la colle néoprène présents sur l'assemblage d'étude.

Matériaux	Mécanismes induits par la présence de l'eau
Revêtement Polychloroprène	Diffusion d'eau selon un mécanisme fickien à 25, 40 et 60 °C et formation de clusters aux temps longs à 80 °C ; perte de masse liée à l'hydrolyse, à la diffusion et à l'extraction de plastifiants
Colle néoprène	Développement lente des cristallites selon la température de vieillissement ; modification de la température de fusion des cristallites ; diffusion d'eau et formation de clusters d'eau ; hydrolyse des charges de silice en silanol, effet thermique mis en évidence sur les propriétés mécaniques à l'état non vieilli (rigidification du réseau liée à la température et au temps)

Tableau VI.3 – Récapitulatif des mécanismes présents au cours du vieillissement par immersion en eau de mer du revêtement polychloroprène et de la colle néoprène de l'assemblage

Ces mécanismes révèlent que la température de vieillissement et la présence de cristallinité au sein de la colle ont une influence sur les mécanismes d'absorption d'eau du revêtement et de la colle. Avant de comprendre les phénomènes à l'origine des évolutions de l'énergie de pelage et des interfaces, nous nous penchons dans un premier temps sur l'effet de la cristallinité sur la tenue de l'assemblage à l'état non vieilli.

3.3 Effet de la cristallinité sur les propriétés de l'assemblage global à l'état non vieilli

Il a été montré dans le Chapitre V, la formation et le développement très lent à température ambiante d'une phase cristalline dans les films de colle non vieillis. Cette cristallinité est attribuée à la proportion relative des quatre configurations possibles du polychloroprène [25, 26]. Les essais DSC sur la colle prélevée au sein d'un assemblage testé 12 mois après la réception des échantillons montre la présence d'une phase cristalline (Figure VI.16 (a)). Nous appelons ces assemblages $X_c(t_0 + 12\text{mois})$. Ils conduisent à un faciès de rupture différent de celui de l'assemblage non vieilli et testé à la réception des échantillons (que nous notons $X_c(t_0)$). En effet, les faciès de rupture évoluent d'une rupture adhésive primaire/colle à une rupture adhésive revêtement/colle après 12 mois de stockage dans les conditions ambiantes. Cette évolution s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de pelage (Figure VI.16 (b)). Nous attribuons ces évolutions au développement de la phase cristalline au cours du temps. Pour s'en assurer, un échantillon $X_c(t_0 + 12\text{mois})$ est vieilli thermiquement pendant 6 heures à 80 °C afin d'enlever la cristallinité. Il est noté $X_c = 0$. La caractérisation en pelage de ce dernier conduit à un faciès de rupture adhésif primaire/colle et une énergie de pelage inférieure à celle de l'assemblage $X_c(t_0 + 12\text{mois})$ qui contient une phase cristalline au sein de la colle (Figure VI.16 (b)).

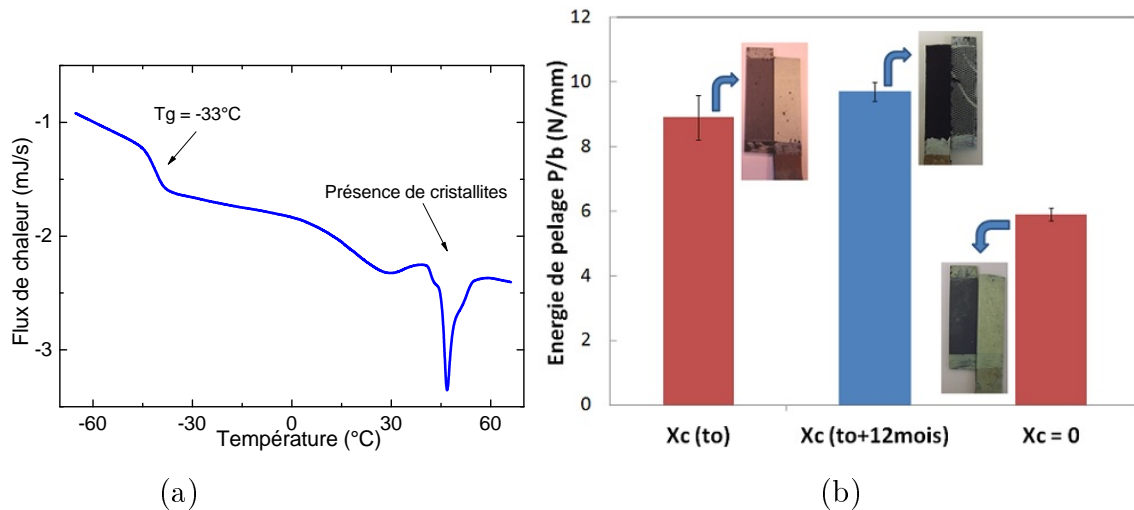


FIGURE VI.16 – Influence de la cristallinité sur le comportement de l’assemblage global non vieilli à température ambiante. (a) Présence d’une phase cristalline dans la colle au sein de l’assemblage global et (b) Energie de pelage de l’assemblage non vieilli au cours du temps et faciès de rupture associés

Nous pouvons donc dire que les propriétés de l’assemblage global évoluent à température ambiante même en absence de vieillissement marin. On observe au cours du temps une amélioration de l’interface primaire/colle et une augmentation de l’énergie de pelage qu’on attribue au développement de la phase cristalline au sein de la colle.

Les éprouvettes ont été mises en vieillissement après réception des échantillons. L’énergie de pelage à l’état initial de vieillissement correspond alors à celle des éprouvettes $X_c(t_0)$. Puisque la rupture est adhésive primaire/colle, nous assimilons cette énergie à celle de l’interface métallique. De même, les échantillons $X_c(t_0 + 12\text{mois})$ conduisent à une rupture adhésive revêtement/colle. L’énergie de pelage correspondant est de ce fait, l’énergie d’adhésion de l’interface revêtement/colle dans l’assemblage complet non vieilli 12 mois après réception des éprouvettes. Nous la définissons comme valeur initiale de l’énergie d’adhésion de l’interface revêtement/colle.

Ces résultats montrent que les propriétés mécaniques de l’assemblage complet évolueront au cours du temps du fait de la chimie de la colle néoprène. Cela aura probablement un effet sur le comportement de l’assemblage en milieu marin. Dans la partie suivante, nous investiguons premièrement les mécanismes qui ont lieu au cours du vieillissement monoface de l’assemblage en absence de la cristallinité.

3.4 Compréhension des mécanismes de vieillissement de l’assemblage global en absence de cristallinité

Nous nous intéressons dans un premier temps aux mécanismes qui expliquent les chutes de l’énergie de pelage et le changement de faciès de rupture au cours du vieillissement monoface en eau de mer de l’assemblage complet en absence de cristallinité. Il s’agit des vieillissements effectués à 60 et 80 °C.

3.4.1 Effet de la température d'accélération des vieillissements

Les résultats du Chapitre IV et V ont montré une influence de la température d'accélération sur les mécanismes de vieillissement du revêtement et de la colle. Il convient alors d'étudier les évolutions de l'énergie de pelage et des faciès de rupture en lien avec celles obtenues pour les assemblages vieillis thermiquement. Nous nous focalisons sur le vieillissement à 60 °C.

La Figure VI.17 montre l'évolution de l'énergie de pelage au cours du vieillissement thermique de l'assemblage global à 60 °C. Les faciès de rupture obtenus sont adhésifs primaire/colle. Nous comparons cette évolution à celle du vieillissement monoface en eau de mer à la même température. Dans un premier temps, nous nous focalisons sur les temps inférieurs à 270 jours, soit ceux qui conduisent également à une rupture adhésive primaire/colle en eau de mer. Les valeurs ainsi obtenues traduisent effectivement l'évolution de l'interface primaire/colle au cours du vieillissement monoface en eau de mer et du vieillissement thermique à 60 °C.

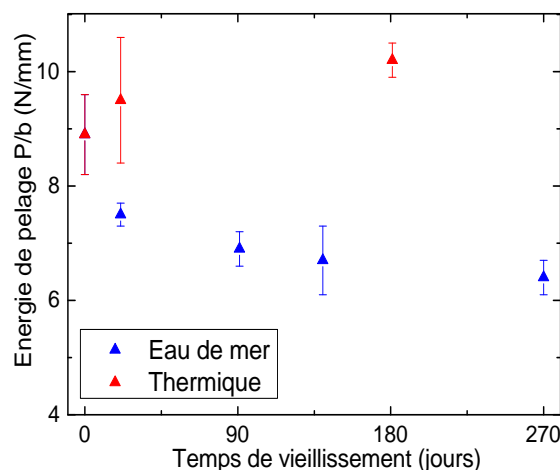


FIGURE VI.17 – Evolution de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle au cours du vieillissement thermique et monoface en eau de mer de l'assemblage global à 60 °C

Cette figure montre que la température influe peu sur l'énergie de pelage des assemblages vieillis thermiquement. Il y a donc peu de vieillissement thermique au cours du vieillissement accéléré de l'assemblage complet. De ce fait, la température ne peut pas expliquer la chute de l'énergie de pelage des échantillons sans cristallinité en eau de mer.

En résumé, nous avons observé pour les temps d'étude, une chute de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle au cours du vieillissement monoface en eau de mer de l'assemblage global en absence de cristallinité. Nous avons montré que cette chute n'est pas liée à une évolution des énergies de déformation du revêtement et de la colle. Elle ne s'explique pas non plus par une influence de la température. Nous pouvons donc supposer que la chute de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle est liée à une présence de l'eau aux interfaces de l'assemblage complet. Mais avant, il convient de s'assurer de la présence de l'eau à ces interfaces et de la quantifier. C'est l'objectif du paragraphe suivant.

3.4.2 Quantité d'eau aux interfaces

Il s'agit ici d'évaluer les quantités d'eau aux différentes interfaces dans l'assemblage global au cours du vieillissement monoface en eau de mer. Bien qu'une approche de modélisation de l'absorption d'eau par simulation numérique ait été envisagée au début du projet, la complexité des mécanismes d'absorption d'eau dans les matériaux a conduit à une impossibilité de cette modélisation.

Nous avons donc opté pour une approche expérimentale. Elle consiste à mesurer par désorption (Chapitre II) la quantité de l'eau présente dans la colle au voisinage de l'interface métallique au cours du vieillissement de l'assemblage complet. Pour cela, la colle est prélevée au cutter sur les faciès de rupture après l'essai de pelage. De ce fait, la zone analysée n'est pas clairement définie. La Figure VI.18 (a) montre la teneur en eau mesurée dans la colle au voisinage de l'interface primaire/colle des assemblages vieillis en eau de mer à 60 °C qui conduisent à des ruptures adhésives. L'énergie d'adhésion de cette interface est tracée en fonction de la teneur en eau dans la colle au cours du vieillissement de l'assemblage (Figure VI.18 (b)).

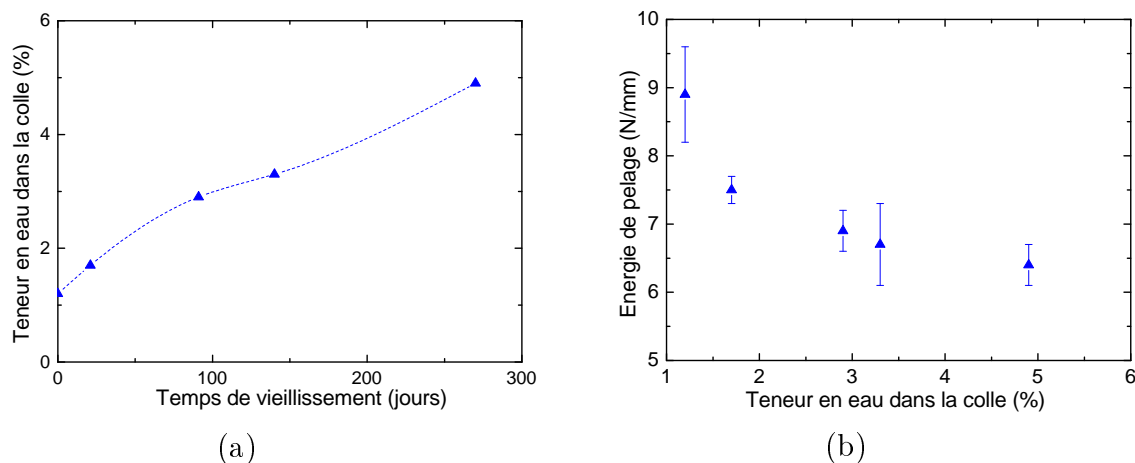


FIGURE VI.18 – Evolution de l'interface primaire/colle au cours du vieillissement monoface de l'assemblage en eau de mer à 60 °C (a) Teneur en eau dans la colle au voisinage de l'interface métallique (b) Energie d'adhésion de l'interface primaire/colle en fonction de la teneur en eau

La Figure VI.18 (a) montre des teneurs en eau cinq fois plus faibles dans la colle au sein de l'assemblage que dans la colle immergée en eau de mer (Chapitre V). Cela confirme le rôle de barrière du revêtement polychloroprène au cours du vieillissement marin de l'assemblage complet. Par ailleurs, même si cette mesure par désorption est critiquable, les résultats révèlent une augmentation de la teneur en eau dans la colle au voisinage de l'interface métallique au cours du temps. Cela atteste de la présence d'eau au sein de l'assemblage pendant le vieillissement. La Figure VI.18 (b) montre une chute de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle en fonction de la teneur en eau locale dans la colle. On y remarque également une stabilisation de l'énergie de pelage autour de 6.5 N/mm même si la quantité d'eau présente augmente.

Il a été montré dans les parties précédentes que la chute de l'énergie de pelage en absence de cristallinité ne peut dans notre cas s'expliquer que par une modification des interfaces présentes. En se limitant aux temps de vieillissement qui donnent lieu à des

ruptures adhésives primaire/colle, nous avons également montré que la chute de l'énergie de pelage n'est pas liée à une dégradation thermique de cette interface. La seule hypothèse valable qui explique la chute de l'énergie d'adhésion primaire/colle est donc la présence de l'eau à cette interface que nous avons mise en évidence expérimentalement.

Il existe plusieurs études qui relient les chutes de propriétés d'adhésion des assemblages collés à la présence d'eau aux interfaces [49, 153, 154, 157, 160]. La littérature attribue généralement ces pertes d'adhésion à une dégradation des liaisons interfaciales, à une dégradation des interphases présentes et à des mécanismes de diffusion capillaire et/ou osmotique. Ces mécanismes ont été présentés plus en détail au Chapitre I.

Dans l'étude de la durabilité à long terme des assemblages métal/colle/élastomère, il convient alors d'investiguer les mécanismes qu'engendre la présence de l'eau au voisinage de l'interface métallique et qui pourraient expliquer la chute de l'énergie d'adhésion primaire/colle. Nous pouvons à partir de la synthèse bibliographique (Chapitre I) postuler certains phénomènes possibles dans notre cas : une dégradation de la colle, une rupture des liaisons physiques interfaciales (liaisons H, de Van der Waals, etc.) avec formation de clusters d'eau dans certains cas comme le suggère Cognard [238] et/ou une rupture des liaisons chimiques interfaciales. Nous nous intéressons à ces différents mécanismes dans la partie suivante.

3.4.3 Conséquence de la présence de l'eau à l'interface métallique : mécanismes de dégradation

Nous avons montré que l'évolution de l'énergie de déformation de la colle n'explique pas la chute de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle au cours du vieillissement marin de l'assemblage en absence de cristallinité. Nous attribuons donc la chute de l'énergie d'adhésion primaire/colle en milieu marin à des réactions chimiques et/ou physiques qu'implique la présence de l'eau à cette interface.

Comme évoqué plus haut, du fait de la chimie du primaire d'adhésion et de la colle néoprène, la création de l'interface primaire/colle peut s'accompagner de la formation de liaisons chimiques covalentes de type urethane (entre le phénol du primaire et le triisocyanate de la colle), des interactions physiques (entre le silanol des charges de silice de la colle et le chlore des polymères chlorés du primaire), des liaisons physiques faibles de type Hydrogène, Van der Waals etc.

Les liaisons urethane peuvent s'hydrolyser en milieu humide mais elles sont relativement stables pour les températures de notre étude [239, 240, 241]. Nous pouvons cependant imaginer une modification des liaisons hydrogènes ou polaires présentes à l'interface métallique et/ou des interactions entre le chlore du primaire et le silanol de la colle comme cela a été montré au Chapitre III. La Figure VI.19 schématise les conséquences possibles de la présence de l'eau à l'interface primaire/colle néoprène au cours du vieillissement de l'assemblage complet en absence de cristallinité.

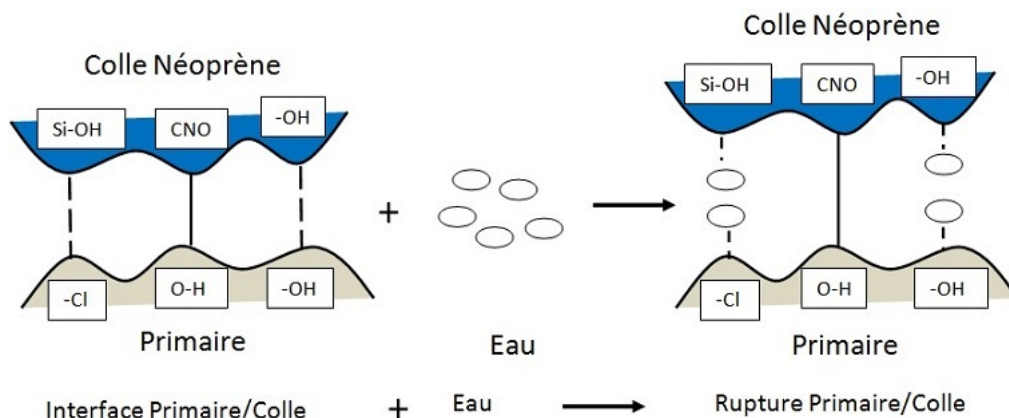


FIGURE VI.19 – Conséquences possibles de la présence de l’eau à l’interface primaire/colle au cours du vieillissement marin de l’assemblage global en absence de cristallinité

Nous supposons alors que la chute de l’énergie d’adhésion de l’interface primaire/colle est principalement due à une rupture des liaisons physiques présentes à l’interface métallique pour les temps d’étude. Toutefois, la méconnaissance de la formulation exacte du primaire et de la colle limite une étude plus approfondie de ces mécanismes.

Nous savons par ailleurs avec le Chapitre V que la présence de l’eau au sein de la colle pourrait avoir des conséquences sur la physico-chimie de la colle au voisinage de l’interface. Des essais IRTF-ATR sur la colle au voisinage de l’interface primaire/colle ont ainsi montré des phénomènes d’hydrolyse des charges de silice en silanol au cours du vieillissement marin (Figure VI.20).

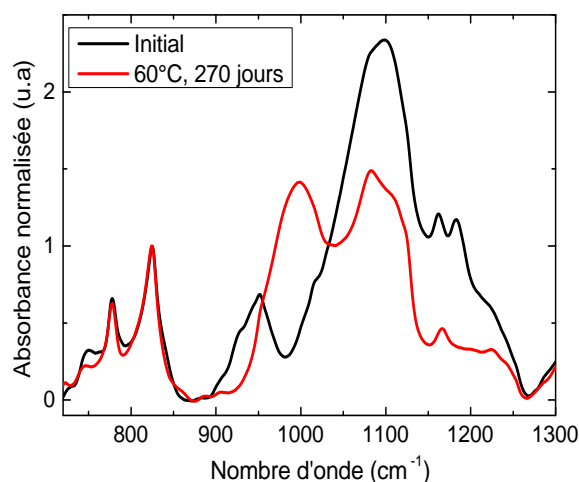


FIGURE VI.20 – Hydrolyse de la silice dans la colle au voisinage de l’interface métallique au cours du vieillissement monoface en eau de mer de l’assemblage global à 60 °C

De plus, même si la formation de clusters d’eau dans la colle n’a pas été mise en évidence pour les temps de l’étude, nous savons selon le Chapitre V, qu’ils seront présents pour des temps de vieillissement plus longs de l’assemblage global. Nous pouvons alors nous demander comment évolue cette interface aux temps longs de vieillissement qui correspondraient à une présence de l’eau plus importante à cette interface. Pour cela, des éprouvettes Arcan aluminium+primaire/colle néoprène/aluminium+primaire ont été

immergées à 60 °C en eau déionisée (activité de l'eau plus importante qu'en eau de mer). Nous supposons que l'interface primaire/colle est la même dans ces assemblages que dans l'assemblage global car l'épaisseur du primaire d'adhésion est d'environ 50 μ m. Il a été observée après 300 jours de vieillissement une ruine totale des éprouvettes Arcan qui n'ont donc pas pu être testées mécaniquement. Les faciès de rupture montrent la présence de produits de corrosion du substrat dans le joint collé (Figure VI.21). Nous pouvons alors supposer qu'à long terme en milieu marin, la forte absorption d'eau présente à l'interface métallique de l'assemblage global du fait de la formation des clusters au sein de la colle pourrait donner lieu à la corrosion de l'acier.

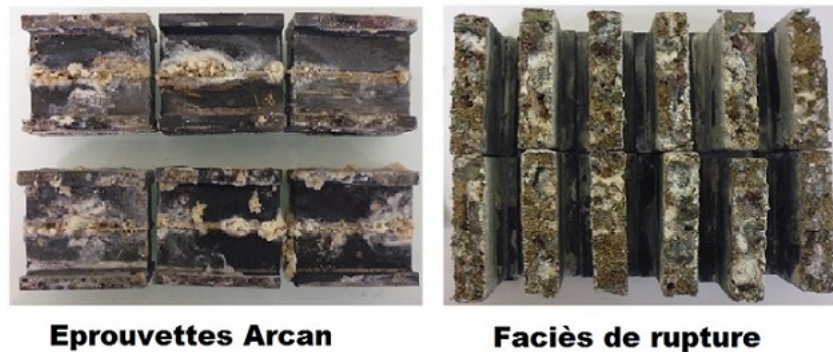


FIGURE VI.21 – Présence de produits de corrosion après 300 jours de vieillissement par immersion à 60 °C en eau déionisée des assemblages Arcan Aluminium /Colle/Aluminium (présence de primaire sur les substrats)

Aucun phénomène de corrosion n'a toutefois été observé au cours du vieillissement monoface de l'assemblage global ni sur les éprouvettes Arcan vieilles par immersion en eau de mer pour les temps d'étude. De plus, la caractérisation en cisaillement de ces dernières conduit toutes à des ruptures cohésives dans la colle. Nous avons donc choisi de ne pas présenter les résultats puisqu'ils ne traduisent pas l'évolution de l'interface primaire/colle en milieu marin.

En résumé, nous retiendrons que pour l'échelle des temps de cette étude, il a été observé une chute de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle au cours du vieillissement monoface de l'assemblage. Cette chute s'explique par la présence de l'eau à cette interface et n'est pas une conséquence de la corrosion. Au vu des résultats précédents, différents hypothèses sont possibles. Il pourrait s'agir de la rupture des liaisons hydrogènes, des conséquences de l'hydrolyse de la silice au sein de la colle, des conséquences de la présence des clusters d'eau dans la colle. La complexité des formulations des matériaux utilisés ne permet toutefois pas de conclure quant aux mécanismes présents. Pour mieux comprendre ces derniers, il y a une nécessité de faire des études supplémentaires en travailler par exemple sur le vieillissement d'une colle néoprène sans silice, sur des colles néoprènes mieux formulées pour réduire les absorptions d'eau et sur des primaires d'adhésion de natures différentes.

Le second phénomène observé au cours du vieillissement marin à long terme de l'assemblage complet en absence de cristallinité est le changement des modes de rupture qui passent d'une rupture adhésive primaire/colle à une rupture adhésive revêtement/colle. Cela suppose une évolution de cette dernière au cours du temps. Nous nous intéressons donc dans la partie suivante à l'évolution de l'interface revêtement/colle au cours du vieillissement monoface en milieu marin de l'assemblage en absence de cristallinité.

3.4.4 Evolution de l'interface revêtement/colle au cours du vieillissement monoface de l'assemblage en absence de cristallinité

Les faciès de rupture de l'assemblage complet passent après 360 jours de vieillissement monoface à 60 °C en eau de mer d'une rupture adhésive primaire/colle à une rupture interfaciale revêtement/colle. Cela montre qu'aux temps longs du vieillissement, l'énergie d'adhésion de l'interface revêtement/colle devient inférieure à celle de l'interface primaire/colle. La Figure VI.22 montre l'évolution de l'énergie d'adhésion de cette interface au cours du vieillissement.

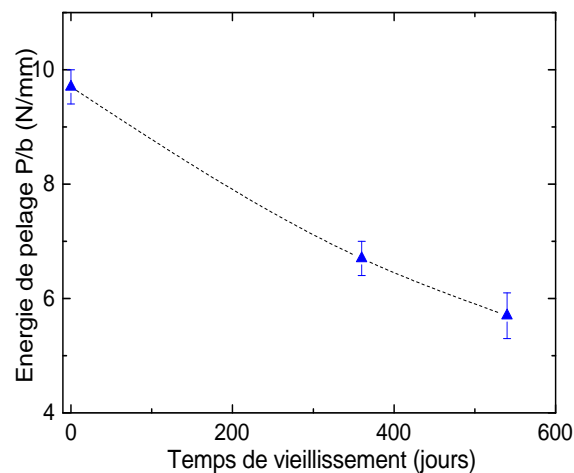


FIGURE VI.22 – Evolution de l'énergie d'adhésion de l'interface revêtement/colle au cours du vieillissement monoface en eau de mer de l'assemblage complet à 60 °C

Nous attribuons également la perte de l'énergie interfaciale revêtement/colle à la présence de l'eau. Pour mieux comprendre les mécanismes et conséquences de la dégradation, des assemblages simple recouvrement revêtement/colle néoprène/revêtement ont été réalisés à chaud afin de se focaliser sur cette interface. Ils sont vieillis par immersion en eau de mer. La Figure VI.23 montre l'évolution de leurs propriétés en simple cisaillement au cours du vieillissement à 60 et 80 °C et la Figure VI.24, les modes de rupture associés.

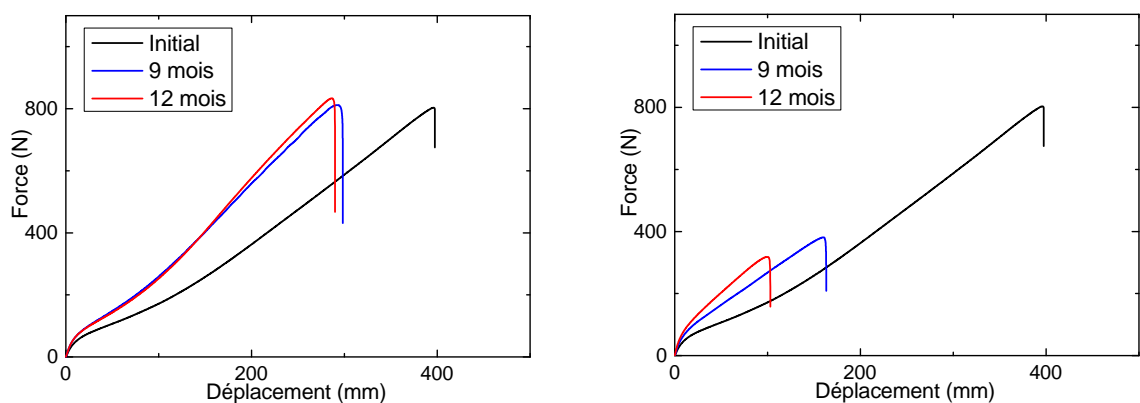


FIGURE VI.23 – Evolution des propriétés mécaniques des assemblages revêtement/colle/revêtement testés en simple recouvrement au cours du vieillissement par immersion en eau de mer à 60 et 80 °C

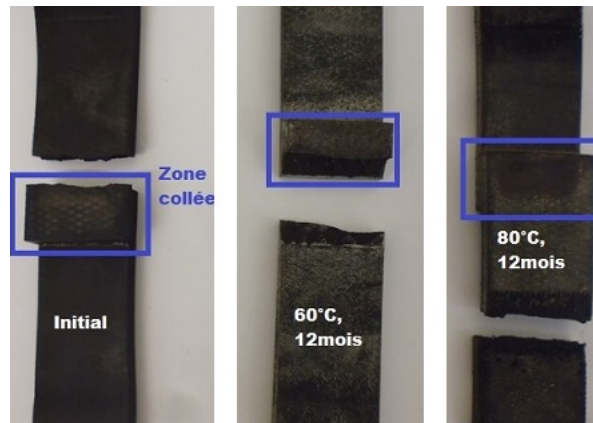


FIGURE VI.24 – Faciès de rupture des assemblages revêtement/colle/revêtement après 12 mois d’immersion en eau de mer à 60 et 80 °C. Carré bleu : joint collé

Il a été expliqué dans le Chapitre II la difficulté à tester ces assemblages à cause des grandes déformations du revêtement polychloroprène qui masquent celles de la colle néoprène dans le joint collé. Puisque les tentatives pour rigidifier le substrat polychloroprène n’ont pas abouti, les éprouvettes ont été testées en l’état au cours du vieillissement. Les ruptures ont lieu dans le revêtement polychloroprène. Cela montre que sous cette sollicitation, c’est la dégradation du revêtement qui pilote les évolutions de propriétés mécaniques pour les temps de l’étude (Figures VI.23 (a) et (b)). Il s’agit d’une augmentation de rigidité aux faibles déformations, une chute de la contrainte et de la déformation à rupture qui rejoignent le comportement du revêtement polychloroprène vieilli par immersion en eau de mer à ces températures (Chapitre IV).

Les essais simple recouvrement revêtement/colle/revêtement ne traduisent donc pas l’évolution de la tenue mécanique de l’interface revêtement/colle au cours du vieillissement de l’assemblage global. Des essais Arcan en traction sur l’assemblage complet ont également été réalisés en y collant des substrats Arcan en acier comme le montre la Figure VI.25 (a). Tout comme pour les assemblages simple recouvrement revêtement/colle/revêtement, il était difficile de trouver une colle capable de coller rapidement le substrat Arcan sur le revêtement mouillé de sorte que l’interface créée tienne mieux que l’interface revêtement/colle au cours de l’essai. De plus, à l’état non vieilli, la rupture a eu lieu dans le revêtement polychloroprène (Figure VI.25 (c)), ce qui ne traduit pas le comportement de l’interface revêtement/colle.

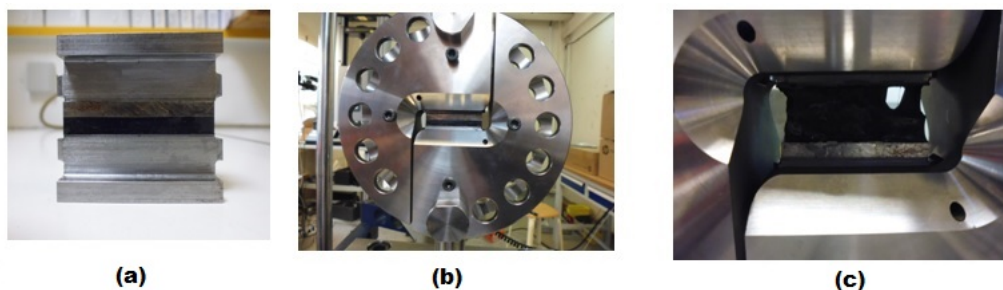


FIGURE VI.25 – Essais Arcan acier/assemblage global/acier (a) : Epreuve (b) : Montage Arcan et (c) : Rupture dans le revêtement polychloropène

La caractérisation de l’interface revêtement/colle nécessite alors la mise en place d’un essai plus adapté. Des essais de pelage à 90° peuvent par exemple être réalisés sur l’inter-

face revêtement/colle néoprène en testant des assemblages de la Figure VI.26 au cours du vieillissement monoface. Cela passe par le choix d'une colle telle que l'énergie d'adhésion de l'interface revêtement polychloroprène/colle néoprène soit moins élevée que celle des autres interfaces au cours du vieillissement monoface en milieu marin.

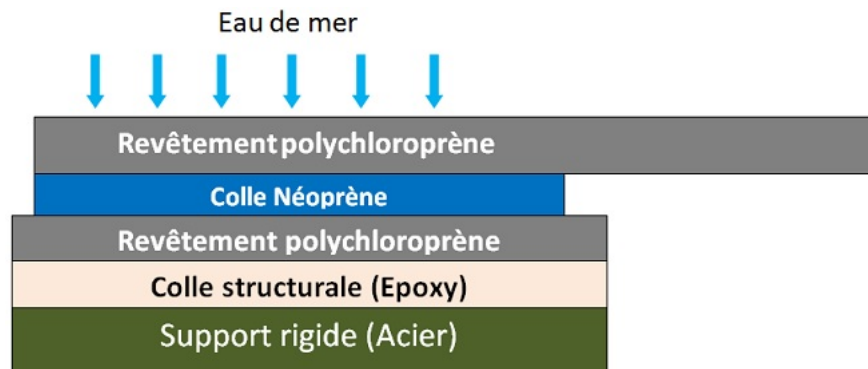


FIGURE VI.26 – Proposition d'essai de caractérisation de l'interface revêtement/colle néoprène au cours du vieillissement monoface de l'assemblage global

Malgré les tentatives de caractérisation de l'interface revêtement/colle qui n'ont pas abouti, nous pouvons néanmoins à partir des données de la Figure VI.22 affirmer que l'énergie d'adhésion revêtement/colle diminue progressivement au cours du vieillissement de l'assemblage complet même si les valeurs n'ont pu être déterminées dès les premiers instants. Il a été montré dans le Chapitre I que la création d'une interface polymère/polymère s'explique principalement par l'interdiffusion des macromolécules interfaciales. Cette dernière conduit à la formation d'une interphase polymère de nature proche mais différente des substrats polymères. Nous pouvons ainsi penser que la diminution de l'énergie d'adhésion à l'interface revêtement/colle est liée à un effet plastifiant de l'eau dans l'interphase polymère probablement présente.

3.4.5 Conclusion

Nous avons montré qu'en absence de cristallinité dans la colle néoprène, la chute de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle s'explique par la présence de l'eau à cette interface. L'effet de l'eau sur l'interface métallique consisterait principalement à une rupture des liaisons physiques présentes. Par ailleurs, aucun phénomène de corrosion de l'acier n'a été observé sur l'échelle des temps d'étude du vieillissement de l'assemblage complet pendant cette thèse. Cela confirme le rôle de barrière du revêtement polychloroprène. Toutefois, la présence de l'eau donne lieu dans la colle au voisinage de l'interface primaire/colle aux mêmes mécanismes que ceux relevés au Chapitre V sur la colle immergée en eau de mer. Il s'agit d'une hydrolyse des charges de silice de la colle en silanol et d'une absorption importante de l'eau liée à la formation de clusters d'eau. Des vieillissements en eau déionisée ont montré qu'une activité importante de l'eau dans la colle au sein de l'assemblage conduit à la corrosion de l'interface métallique. Toutefois, les conséquences qu'engendrent les mécanismes de dégradation de la colle sur celles de l'interface métallique n'ont pas été établies. Elles constituent donc un point d'amélioration de l'étude du comportement de l'interface primaire/colle en milieu marin.

Nous avons également montré que parallèlement à l'interface primaire/colle, l'énergie d'adhésion de l'interface revêtement/colle diminue au cours du temps pendant le vieillissement.

sement monoface en milieu marin de l'assemblage complet. Cela a également été attribué à la présence de l'eau qui modifierait l'interphase polymère probablement créée lors de la formation de cette interface. Toutefois, malgré les efforts fournis, il n'a pas été possible de caractériser mécaniquement l'évolution de cette interface au cours du vieillissement à cause des grandes déformations présentes dans le revêtement polychloroprène. Il y a alors une nécessité de mettre en place des moyens de caractérisation plus adaptés de l'interface revêtement/colle au cours du vieillissement marin. On retiendra toutefois que même si l'interface revêtement/colle n'a pu être caractérisée mécaniquement au cours du vieillissement marin, son évolution explique les changements de faciès de rupture de l'assemblage complet à long terme.

Nous avons mis en évidence les mécanismes qui expliqueraient les évolutions de l'énergie de pelage et des faciès de rupture de l'assemblage complet sans cristallinité au cours du vieillissement marin. Cependant, les assemblages vieillis naturellement dans les conditions de service présentent une phase cristalline au sein de la colle néoprène. Afin de rendre compte des conditions normales de service, nous nous intéressons dans la partie suivante à l'influence de la cristallinité sur le vieillissement monoface en milieu marin de l'assemblage complet.

3.5 Effet de la cristallinité sur les mécanismes de vieillissement de l'assemblage global

Les vieillissements monoface en eau de mer des assemblages en présence de cristallinité sont ceux représentatifs des conditions naturelles de service des tuyauteries. Il s'agit des vieillissements à 25 et 40 °C.

A 25 °C, on observe une modification des faciès de rupture qui passent d'une rupture adhésive primaire/colle à une rupture adhésive revêtement/colle au cours du vieillissement. L'énergie de pelage est relativement stable après 360 jours de vieillissement au regard des écart-types présents. Les modifications des faciès de rupture au cours du vieillissement à 40 °C sont analogues à celles à 25 °C. Pour les temps conduisant à une rupture primaire/colle (inférieures à 272 jours), on note à 40 °C, une chute de l'énergie de pelage qui correspond à l'énergie d'adhésion de cette interface.

Nous nous intéressons dans un premier temps aux évolutions de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle au cours du vieillissement monoface de l'assemblage complet en présence de cristallinité.

Bien que les mécanismes exacts de dégradation n'ont pu être identifiés, les résultats de la partie 3.4 ont montré qu'en absence de la cristallinité dans la colle, la perte d'adhésion de l'interface primaire/colle est induite par la présence d'eau. Nous faisons cette même hypothèse pour expliquer la chute de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle en présence de cristallinité.

La Figure VI.27 (b) montre l'évolution de l'énergie d'adhésion de cette interface en fonction de la teneur en eau dans la colle au sein de l'assemblage complet (Figure VI.27 (a)).

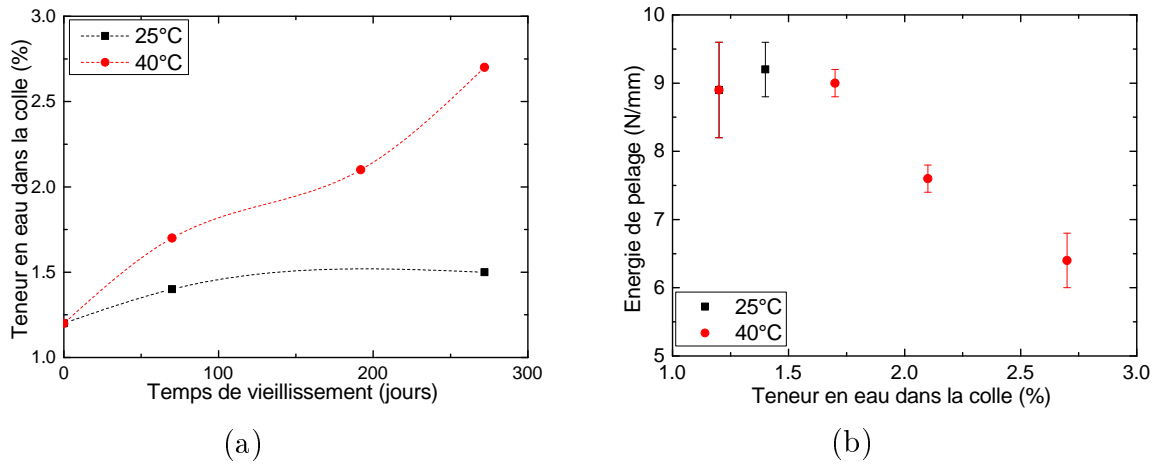


FIGURE VI.27 – Evolution de l’interface primaire/colle au cours du vieillissement monoface de l’assemblage en eau de mer à 25 et 40 °C (a) Teneur en eau dans la colle au voisinage de l’interface métallique et (b) Energie d’adhésion de l’interface primaire/colle en fonction de la teneur en eau

Les résultats de la Figure VI.27 montrent la présence d’eau dans la colle lorsque l’assemblage est vieilli à 25 et 40 °C. De plus, on observe là encore, une chute de l’énergie d’adhésion de l’interface primaire/colle lorsque la quantité d’eau augmente. Il apparaît donc clairement que l’évolution de la cristallinité dans la colle ne permet pas d’éviter la perte d’adhésion induite par la présence de l’eau. Il semble ainsi intéressant de tenter de relier la chute de l’énergie d’adhésion primaire/colle à la quantité d’eau mesurée en présence et en absence de cristallinité (Figure VI.28).

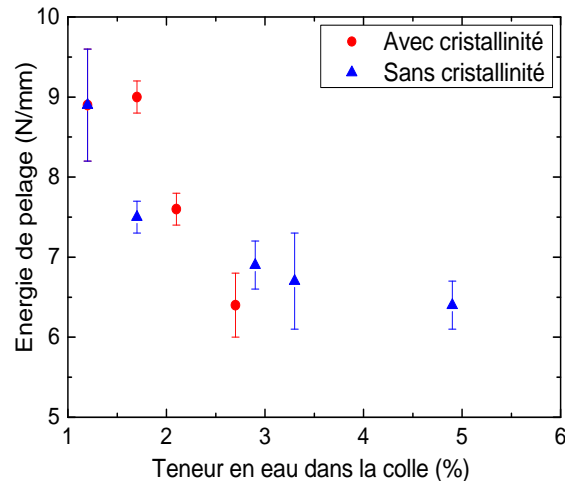


FIGURE VI.28 – Influence de la cristallinité sur l’évolution de l’énergie d’adhésion primaire/colle en fonction de la teneur en eau à l’interface métallique

La Figure VI.28 ne permet pas de conclure sur la possibilité d’obtenir une courbe maîtresse de la perte de l’énergie d’adhésion primaire/colle avec la quantité d’eau. Cela s’explique par les difficultés expérimentales liées à la mesure de la quantité d’eau et par la complexité des phénomènes impliqués. Les résultats montrent toutefois qu’en présence de la cristallinité, il existerait un taux d’eau critique d’eau (environ 2%) dans la colle

à partir de laquelle la chute de l'énergie d'adhésion primaire/colle a lieu. L'existence d'une valeur critique en eau dans le joint de colle qui conduit à une dégradation de l'interface métal/colle a déjà été observée dans la littérature. Popineau [154] a par exemple relevé une teneur en eau de 1.1% qui fait passer les faciès de rupture des assemblages aluminium/epoxy d'une rupture cohésive dans la colle à une rupture mixte traduisant ainsi une dégradation de l'interface métallique. Pour Brewis [158], le taux critique d'eau mesuré chez les assemblages aluminium/epoxy était de 1.45%.

La Figure VI.28 montre également que la présence de la cristallinité dans la colle réduirait l'effet de l'eau sur la chute de l'énergie d'adhésion primaire/colle. Nous pouvons penser que cela est dû au développement lent de la phase cristalline dans la colle qui, parallèlement à l'effet de l'eau, améliore l'interface primaire/colle au cours du temps comme montré précédemment.

Comportement aux temps longs : évolution de l'interface revêtement/colle

Tout comme dans le cas des assemblages vieillis en absence de cristallinité, il a été observé une modification des faciès de rupture aux temps longs au cours du vieillissement de l'assemblage complet en présence de cristallinité. Ceux-ci deviennent adhésifs revêtement/colle.

Le changement de faciès s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de pelage. Cette augmentation confirme qu'à 40 °C, contrairement à 60 °C, l'interface primaire/colle s'améliore sur les temps longs. En effet, après 272 jours de vieillissement, l'énergie de pelage est de 6N/mm alors qu'à 360 jours, elle est supérieure à 8N/mm (Figure VI.29). Ce comportement est très probablement lié à la présence de cristallinité dans la colle.

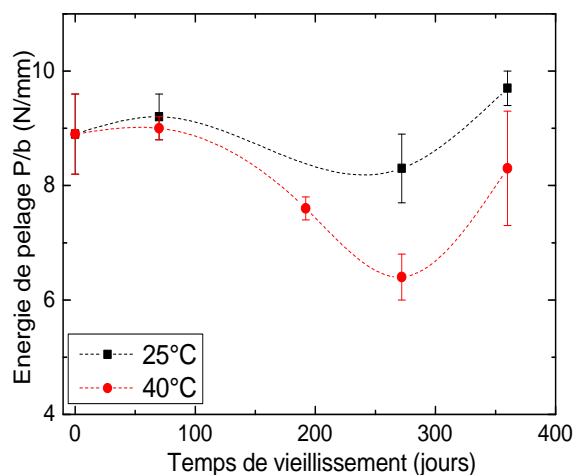


FIGURE VI.29 – Evolution de l'énergie de pelage au cours du vieillissement monoface en eau de mer de l'assemblage global en présence de cristallinité

Si l'on se focalise maintenant sur l'interface revêtement/colle, on observe sur la Figure VI.30 la valeur de l'énergie d'adhésion de l'interface revêtement/colle au cours du vieillissement. Bien que seuls deux points soient disponibles et les écart-types importants, il apparaît une chute de l'énergie d'adhésion de l'interface revêtement/colle au cours du vieillissement marin de l'assemblage complet. En effet, une chute de 20% en moyenne semble se produire à 40 °C même si ce comportement doit être confirmé sur d'autres

résultats pour des temps de vieillissement plus longs.

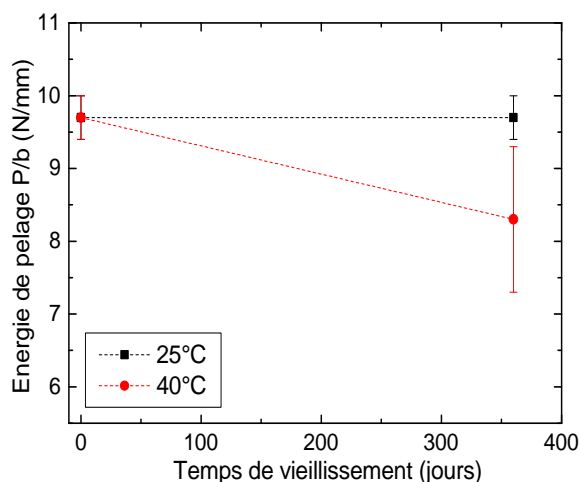


FIGURE VI.30 – Evolution de l'énergie d'adhésion de l'interface revêtement/colle au cours du vieillissement monoface en eau de mer de l'assemblage global en présence de cristallinité

L'origine de cette chute n'est pas évidente. On peut cependant exclure les mécanismes d'oxydation des polymères au vu des faibles temps et températures de vieillissement [127]. Là encore, l'utilisation d'essais de caractérisation de l'interface revêtement/colle que nous avons tenté de mettre en place aurait apporté une meilleure compréhension des mécanismes. Il s'agit donc d'un point important pour les études futures.

En résumé, il a été précédemment montré dans ce chapitre, qu'à température ambiante, on observe une évolution au cours du temps de la cristallinité de la colle au sein de l'assemblage complet même en absence de vieillissement marin. Nous avons également montré au Chapitre V que la température de fusion de ces cristallites est de $45 \pm 5^\circ\text{C}$. De plus, l'influence de la cristallinité sur la tenue mécanique de l'assemblage d'étude se traduit à l'état non vieilli par une augmentation de l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle et un changement de mode de rupture qui devient adhésif revêtement/colle. A 25 et 40 °C, les températures de vieillissement sont inférieures à la température de fusion des cristallites. Nous pouvons alors supposer une superposition de l'effet de la cristallisation lente de la colle à celle de l'effet de l'eau sur le comportement de l'assemblage complet au cours du vieillissement monoface en eau de mer à ces températures. L'amélioration de l'interface primaire/colle et le changement des faciès de rupture observés aux temps longs du vieillissement s'expliqueraient ainsi par le développement de la phase cristalline de la colle au sein de l'assemblage au cours du temps. En parallèle, la présence de l'eau à l'interface revêtement/colle réduit l'énergie d'adhésion de cette interface en modifiant l'interphase polymère probablement créée pendant sa formation.

4 Bilan

Nous avons étudié dans ce chapitre le comportement de l'assemblage complet acier/colle néoprène/revêtement polychloroprène en milieu marin. Les assemblages sont collés à chaud selon le procédé de fabrication des tuyauteries avant mise sur site initiale. Des

moyens de vieillissement spécifiques ont été mis en place pour cette étude (Chapitre II). Ils permettent de réaliser des vieillissements monofaces où seul le revêtement est en contact avec l'eau conformément aux conditions naturelles de service des assemblages. Par ce moyen, on s'affranchit également des problématiques de corrosion de l'acier qu'on aurait eues si les éprouvettes étaient vieilles par immersion en eau de mer. Quatre températures d'accélération du vieillissement sont étudiées et les cuves ont été conçues pour assurer une température homogène dans l'épaisseur des échantillons (utilisation de capots isolants).

La première étape avant le vieillissement a été de caractériser les assemblages dans leur état initial avec des essais de pelage à 90°. Ces derniers ont montré que l'interface primaire/colle est la plus vulnérable sous cette sollicitation. Des essais Arcan métal/colle/métal ont ainsi été réalisés pour caractériser mécaniquement la colle et l'interface métallique en assemblage. Ils ont révélé un comportement mécanique hyperélastique typique des élastomères. Puisque deux procédés de collage sont utilisés dans la fabrication des tuyauteries (collage à chaud et collage à froid), l'influence des paramètres de process a été également étudiée sur la tenue de la colle et de l'interface primaire/colle en assemblage par des essais Arcan. Il a ainsi été montré que les conditions de collage qui améliorent la tenue mécanique de la colle massique améliorent également celle de l'interface métallique. Ces résultats ont permis de postuler l'existence de certaines liaisons physiques et chimiques entre la colle et le primaire d'adhésion. Il s'agit entre autres des liaisons faibles de type liaison hydrogène, des liaisons urethane entre le durcisseur triisocyanate et le phénol du primaire, des interactions entre le silanol des charges de silice de la colle et les polymères chlorés du primaire.

L'étude du vieillissement monoface de l'assemblage global a montré des évolutions complexes de l'énergie de pelage et des faciès de rupture qui dépendent de la température de vieillissement. Aucun phénomène de corrosion de l'interface métallique n'a été observé pour l'échelle des temps de l'étude (18 mois). Cela montre que la capacité du revêtement polychloroprène à jouer un rôle barrière contre la corrosion de l'acier n'est pas remise en cause pour les temps et les températures des vieillissements accélérés.

Les résultats ont également montré un rôle important de la cristallinité sur le comportement à long terme de l'assemblage vieilli. Il convient alors de la prendre en compte même si cela revient à effectuer des vieillissements accélérés à des températures n'excédant pas 40 °C.

Toutefois l'analyse des résultats de l'assemblage vieilli aux températures supérieures (60 et 80 °C) permet d'établir dans un premier temps les mécanismes de dégradation qui expliquent le comportement en milieu marin de l'assemblage complet en absence de cristallinité. Une chute de l'énergie de pelage et un changement des faciès de rupture au cours du vieillissement marin de l'assemblage global ont été observés. Cela a été attribué à la présence de l'eau aux différentes interfaces présentes. En effet, les évolutions mécaniques du revêtement polychloroprène et de la colle néoprène en milieu marin (Chapitres IV et V) n'expliquaient pas pour les temps d'étude celles de l'assemblage testé en pelage après vieillissement aux températures modérées (inférieures à 80 °C). Par ailleurs, pour ces mêmes températures, aucun effet thermique dû à l'accélération du vieillissement n'a justifié les évolutions de l'énergie de pelage de l'assemblage. De ce fait, la présence de l'eau aux différentes interfaces peut expliquer le comportement de l'assemblage complet au cours du vieillissement marin. Elle conduit à une diminution des énergies d'adhésion des interfaces primaire/colle et revêtement/colle. De plus, les évolutions relatives de ces

deux énergies permettent de prédire les faciès de rupture de l'assemblage global comme le montre la Figure VI.31(a).

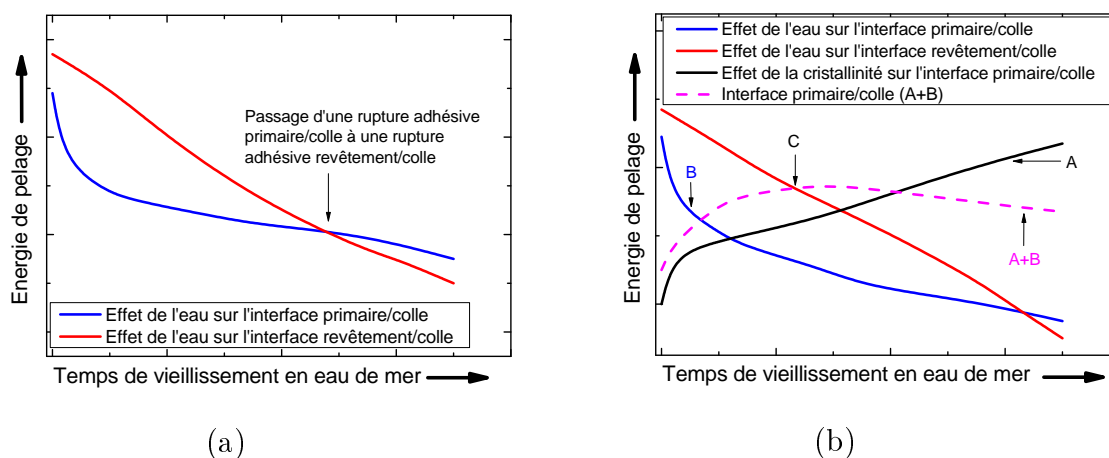


FIGURE VI.31 – Evolution schématique des énergies d'adhésion interfaciales et des faciès de rupture au cours du vieillissement monoface en milieu marin de l'assemblage global (a) Absence de cristallinité dans la colle au sein de l'assemblage global (b) Présence de cristallinité dans la colle au sein de l'assemblage global

Cette étude confirme également la nécessité de s'intéresser séparément aux évolutions de chaque interface. Cela justifie la démarche première de cette thèse pour étudier la durabilité de l'assemblage métal/colle/élastomère en milieu marin qui consistait à découpler l'analyse du comportement des différentes interfaces en eau de mer naturelle. En effet, le vieillissement accéléré en milieu marin des assemblages métal/colle/métal et revêtement/colle/revêtement ont pour cela été réalisés dans cette thèse. Dans le premier cas, les ruptures cohésives dans la colle n'ont pas permis d'accéder au comportement de l'interface primaire/colle en milieu marin. Dans le second cas, nous avons été confrontés à des difficultés de caractérisation mécanique car les grandes déformations du revêtement masquaient celle du joint collé. Les résultats disponibles ont toutefois permis d'établir les conséquences de l'eau aux différentes interfaces de l'assemblage complet. Il s'agirait principalement d'une rupture par l'eau des liaisons physiques interfaciales.

Il a également été montré qu'en présence de l'eau, la colle au voisinage de l'interface métallique est le siège de mécanismes identifiés sur le comportement marin des films de colle (Chapitre V) : l'hydrolyse de la silice en silanol et la formation de clusters d'eau. Cette dernière n'a pas été mise en évidence dans la colle au sein de l'assemblage sur l'échelle des temps de l'étude. Toutefois, même si aucun phénomène de corrosion de l'interface métallique n'a été observé au cours du vieillissement de l'assemblage complet même après 18 mois à 60 °C, des vieillissements d'assemblages métal/colle/métal en eau déionisée ont montré que la présence d'une importante activité d'eau à l'interface métallique peut être préjudiciable pour le joint collé.

Il a enfin été montré que ces mécanismes identifiés étaient également présents au cours du vieillissement de l'assemblage complet en présence de cristallinité. Mais à cela s'ajoute le développement lent de la phase cristalline au sein de la colle. La cristallinité influe principalement sur les énergies de pelage et les faciès de rupture au cours du vieillissement de l'assemblage complet. En effet, il a été montré qu'à température ambiante, à l'état non vieilli, la cristallinité améliore l'énergie d'adhésion de l'interface primaire/colle au cours

du temps (Courbe A en noir sur la Figure VI.31(b)). Cet effet de la cristallinité qui est également présent au cours du vieillissement marin de l'assemblage se superpose à celui de l'effet de l'eau sur l'interface métallique (Courbe B en bleu sur la Figure VI.31(b)). En schématisant l'effet résultant de la cristallinité et de la présence de l'eau à l'interface primaire/colle (Courbe A+B en pointillé), il serait alors possible de prédire le moment où les faciès de rupture de l'assemblage complet deviennent adhésifs revêtement/colle (Point C). Ces résultats justifieraient ainsi la raison pour laquelle la capacité à cristalliser des colles néoprène peut être recherchée dans certaines applications industrielles. Ils montrent toutefois que le développement lent d'une phase cristalline dans la colle ne facilite pas la compréhension des cinétiques de dégradation de l'assemblage d'étude.

On retiendra alors de ce chapitre que la caractérisation de l'assemblage multi-interfaces d'étude au cours du vieillissement marin conduit à des résultats originaux et complexes. Ces derniers montrent le rôle de l'eau sur les différentes interfaces (primaire/colle et revêtement/colle), l'influence de la cristallisation de la colle mais également la difficulté d'accélérer des vieillissements en augmentant la température. Ces résultats constituent toutefois une base de connaissance pour les futures études sur ces assemblages.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'étude de la durabilité des assemblages acier+primaire/colle néoprène/revêtement polychloroprène en milieu marin. Ces assemblages sont représentatifs des tuyauteries présentes sur des sites de production d'énergie de notre partenaire industriel et qui sont en service depuis plus de trente ans. Le revêtement interne a un rôle de barrière contre l'arrivée d'eau à l'interface métallique afin d'éviter la corrosion des canalisations. De ce fait, la principale problématique qui a guidé toute cette étude est l'effet de l'eau sur le comportement des matériaux et interfaces de l'assemblage en milieu marin. Il s'agissait de caractériser les dégradations, d'identifier les mécanismes, de les comprendre et d'investiguer les cinétiques d'absorption d'eau. Pour cela, nous disposons de revêtements vieillis sur site depuis plus de trente ans qui présentaient des dégradations du revêtement et des pertes d'adhésion à l'interface métallique. L'objectif était d'une part de comprendre les mécanismes à l'origine de ces dégradations et d'autre part d'étudier la durabilité des tuyauteries utilisées actuellement pour rénover les installations dégradées. L'étude a alors été scindée en deux. Une première partie a porté sur les matériaux vieillis naturellement sur sites. La seconde partie concernait les tuyauteries utilisées actuellement pour les opérations de rénovation.

L'étude du comportement à long terme d'assemblages collés en milieux agressifs n'est pas une problématique nouvelle car ces derniers sont présents dans de nombreuses applications industrielles (aéronautique, naval, automobile). Pourtant, on est très vite confronté à un manque de littérature sur le sujet car la science du collage est jeune, multi-disciplinaires et complexe. Par ailleurs, les résultats de la littérature sont difficilement transposables aux études impliquant des matériaux et assemblages industriels car les formulations sont complexes et les procédés de mise en oeuvre spécifiques à l'application. En effet, il ressort principalement de l'analyse bibliographique que la durabilité des assemblages collés dépend de la formulation des matériaux, des procédés de collage (des interfaces) et des conditions de vieillissement. Cela a justifié une démarche originale qui consiste à «découpler» l'étude de la durabilité des assemblages actuels. Il s'agissait ainsi de s'intéresser premièrement aux différents matériaux puis à l'assemblage complet en nous focalisant sur chaque interface (métal/colle et revêtement/colle). En effet, dans le cas où les matériaux sont disponibles à l'état non vieilli, des vieillissements peuvent être réalisés de manière accélérée et contrôlée afin d'identifier les phénomènes à l'origine des évolutions de propriétés. Cette approche classique de l'étude du vieillissement était inapplicable dans l'étude des tuyauteries déjà vieilles car celles-ci ne sont pas disponibles à l'état non vieilli. De plus, les formulations des matériaux, les procédés de collage et les conditions de vieillissement de ces tuyauteries sont différents d'un site à l'autre. Par conséquent, il y avait une hétérogénéité dans les dégradations observées. Cela a justifié notre démarche d'utiliser une approche statistique dans le traitement des données caractéristiques de ces dégradations pour comprendre les mécanismes qui pilotent la durabilité des tuyauteries vieilles

naturellement. L'approche statistique n'est pas courante dans l'étude des mécanismes de vieillissement des polymères et constitue donc une originalité de cette thèse.

La littérature attribue généralement aux polychloroprènes une bonne tenue en milieu marin. Cela justifie le peu de données qui existent sur leur durabilité en eau de mer. De même, malgré leur utilisation courante, les colles néoprènes sont peu connues dans la littérature. De ce fait, aucune étude n'était disponible à notre connaissance sur la durabilité en milieu marin des assemblages métal/colle néoprène/revêtement polychloroprène. Cela a constitué la première difficulté de cette thèse. Toutefois, la synthèse bibliographique a permis :

- d'identifier les paramètres clés qui pilotent le comportement des polychloroprènes (revêtement et colle) et des assemblages collés à l'état initial puis au cours du vieillissement en eau de mer ;
- de choisir des essais de caractérisations mécaniques et physico-chimiques pour le suivi des dégradations ;
- de définir les conditions de vieillissements accélérés et contrôlés des matériaux et assemblages.

Les mécanismes impliqués dans les vieillissements accélérés doivent être représentatifs de ceux qui ont lieu dans les conditions normales de service des tuyauteries. Pour cela, un moyen de vieillissement spécifique a été développé et mis en place pendant cette thèse afin de réaliser des vieillissements monofaces de l'assemblage où seul le revêtement polychloroprène est en contact avec l'eau de mer. Quatre températures ont été étudiées : 25, 40, 60 et 80 °C et des précautions ont été prises pour éviter les gradients de température dans l'épaisseur de l'assemblage au cours du vieillissement. Ces moyens de vieillissement constitueront un atout pour les études futures.

Avant d'étudier leur comportement au cours du vieillissement accéléré, une caractérisation initiale des matériaux et de l'assemblage a été réalisée.

La caractérisation initiale de l'assemblage complet en pelage à 90° a montré que l'interface limitante est l'interface primaire/colle. Les assemblages étant réalisés selon deux process de collage (à chaud et à froid), l'influence des paramètres de procédé a été étudiée sur le comportement de la colle en assemblage et sur la tenue de l'interface métallique. Les résultats ont montré que la présence du durcisseur triisocyanate améliore l'interface primaire/colle de même que les conditions de fabrication à chaud (augmentation de la température et du temps de cuisson). Ces paramètres (triisocyanate, température, temps de cuisson) conduisent par ailleurs à la formation d'un réseau tridimensionnel au sein de la colle. Ce résultat a été mis en évidence aussi bien sur les films de colle que sur la colle en assemblage (essais Arcan). Le process de fabrication des films de colle nécessaires à cette étude a été mise en place pendant cette thèse pour réduire au mieux les porosités.

Il a ainsi été montré que la présence du triisocyanate crée un réseau tridimensionnel faible avec la colle néoprène et les réactions impliquées ont lieu même à température ambiante. De même, le temps et la température de cuisson conduisent à une formation de réseau qui intervient lors de la vulcanisation de la colle pendant le process de collage à chaud. Ces réactions ne nécessitent pas la présence de triisocyanate et conduisent à un réseau plus dense que celui créé par le triisocyanate. Même si ces études ont permis une meilleure connaissance du comportement de la colle néoprène seule et en assemblage, la formulation complexe de la colle et du primaire n'ont pas permis d'identifier formellement les mécanismes qui sont à l'origine de la formation de l'interface métallique

(primaire/colle). Cela pourrait se faire en travaillant par exemple sur des matériaux de formulations simplifiées ou sur différents types de primaires d'adhésion. Les résultats expérimentaux et les données de la littérature ont toutefois permis d'émettre des pistes : création de liaisons chimiques urethane entre les phénols du primaire d'adhésion et la fonction isocyanate de la colle, interactions entre le chlore des polymères chlorés du primaire et les silanols présents à la surface des charges de silice de la colle, des liaisons hydrogènes entre les groupements polaires de la colle et du primaire.

La seconde étape après la caractérisation initiale des matériaux et interfaces des assemblages actuellement utilisées pour les rénovations, a été le suivi des évolutions de propriétés au cours de leurs vieillissements accélérés. En parallèle, les études de compréhension des mécanismes à l'origine des dégradations des assemblages vieillis naturellement sur site ont été réalisées.

Les mesures de teneur en eau et IRTF dans l'épaisseur des revêtements issus de ces assemblages ont permis de faire un état des lieux des dégradations. Les résultats ont généré une quantité suffisante de données sur lesquelles l'approche statistique a été implémentée. Cette dernière consistait premièrement par la méthode de l'analyse en composantes principales à représenter ces données dans un espace réduit pour faciliter leur traitement. Il a ensuite été montré qu'il était possible de les regrouper par une classification statistique basée sur des lois gaussiennes. De ce fait, quatre groupes homogènes (au sens statistique du terme) ont pu être déterminés à partir des spectres infrarouges. Ceux-ci témoigneraient des différents scénaris de dégradation présents.

L'analyse des données a également permis de mettre en exergue le rôle clé des charges de silice dans les mécanismes de vieillissement des polychloroprènes en eau de mer. En effet, il a été montré que les pics de silice/silanol étaient les facteurs les plus discriminant des spectres IRTF et donc des dégradations irréversibles des revêtements des tuyauteries vieilles naturellement sur site. Des polychloroprènes modèles avec différents taux de silice ont donc été formulés et vieillis de manière accélérée par immersion en eau de mer. L'objectif était d'étudier ainsi le rôle de la silice dans la dégradation du polychloroprène en milieu marin. Les résultats ont montré que la présence de silice conduit à une dégradation irréversible à long terme du polychloroprène en milieu marin. En effet, aux premiers instants du vieillissement, l'eau supprime les interactions entre les silanols présents à la surface des charges de silice et le chlore du polychloroprène. Cela conduit à une perte de la raideur réversible du matériau aux faibles déformations. Cependant, au cours du vieillissement, la silice s'hydrolyse également en formant des silanols. Cela crée de nouvelles interactions entre les chlores de la matrice et les silanols formés qui se traduisent par des augmentations de raideur irréversibles du matériau à l'état sec. De ce fait, l'hydrolyse des charges de silice et les modifications des interactions charges de silice/matrice polychloroprène en milieu marin sont les mécanismes majeurs qui pilotent les dégradations des tuyauteries vieilles naturellement sur site.

Cette étude a ainsi montré la pertinence des outils statistiques et des matériaux modèles pour comprendre le vieillissement de matériaux industriels complexes et hétérogènes. Les principales perspectives consistent à mieux comprendre les groupes de dégradations qui pourraient ainsi constituer une base pour identifier les sites prioritaires de maintenance et les durées de vie résiduelles des tuyauteries vieilles naturellement sur site.

Le vieillissement accéléré des assemblages actuellement utilisés sur site pour les opérations de rénovation a révélé des résultats originaux et complexes. Il a ainsi été montré

au cours du vieillissement, une chute de l'énergie de pelage qui dépend de la température de vieillissement. De plus les faciès de rupture passent de l'adhésif primaire/colle à des ruptures adhésives revêtement/colle. L'étude des mécanismes à l'origine de ces évolutions nécessitait de comprendre le comportement du revêtement et de la colle en milieu marin. C'est pour cela que l'approche découplée a été adoptée. Les vieillissements accélérés des matériaux ont été réalisés par immersion en eau de mer aux mêmes températures que l'assemblage complet. Deux questions se posaient. Il s'agissait d'une part de quantifier les absorptions d'eau et les cinétiques afin accéder au transport de l'eau dans l'assemblage puis d'identifier les mécanismes et les conséquences sur les propriétés du revêtement et des films de colle.

Bien que formulé sans charges de silice, le revêtement polychloroprène industriel a montré une dégradation au cours du temps dans l'eau de mer. En effet, le comportement en milieu marin du matériau dépend de la température de vieillissement et de l'épaisseur du matériau. Il a ainsi été montré que deux mécanismes étaient présents. Il s'agit de la diffusion d'eau dans le matériau et d'une perte de masse au cours du temps. Le transport de l'eau se fait selon un mécanisme fickien aux températures modérées (jusqu'à 60 °C). La perte de masse quant à elle a été attribuée aux molécules présents initialement dans le matériau et non au réseau macromoléculaire. L'origine de cette perte de masse ne peut s'expliquer par un phénomène physique d'extraction/diffusion connu dans la littérature ; ce qui supposait de ce fait la présence supplémentaire d'un mécanisme chimique. La caractérisation initiale de la formulation du revêtement a permis de montrer que la seule réaction possible au vu des différents résultats était l'hydrolyse des plastifiants esters présents dans le revêtement polychloroprène industriel. Toutefois, la complexité de la formulation du revêtement d'étude n'a pas permis de caractériser formellement cette réaction. Ce point constitue donc le principal axe d'amélioration de cette étude. Il nécessite une caractérisation physico-chimique plus approfondie des plastifiants ou de l'eau de vieillissement avant d'établir les cinétiques de pertes de masse. Enfin, il a été montré que la conséquence de la perte de masse est une augmentation de la raideur aux faibles déformations du matériau. Même si l'effet des plastifiants sur la tenue mécanique des élastomères est connue dans la littérature, aucune étude à notre connaissance n'avait mis en évidence cette perte des plastifiants sur les propriétés mécaniques des polychloroprènes en milieu marin. De ce fait, ce mécanisme est nouveau et pourrait être mieux compris en travaillant sur le vieillissement accéléré en eau de mer de polychloroprènes modèles formulés avec différents taux de plastifiants.

Le vieillissement des films de colle en eau de mer a révélé la présence de plusieurs mécanismes selon la température de vieillissement. Il s'agit :

- du développement lent d'une phase cristalline, possible pour des températures de vieillissement inférieures à celle de la fusion des cristallites de colle (45 °C) et uniquement liée aux proportions relatives des configurations du polychloroprène ;
- d'une hydrolyse des charges de silice de la colle qui s'accompagne d'une modification des interactions charges/matrice ;
- des fortes absorptions d'eau dans le matériau.

En effet, les quantités d'eau absorbées sont plus importantes que dans le revêtement même s'il s'agit dans les deux cas d'élastomères polychloroprènes. Cela a été attribué aux absorptions d'eau selon un processus osmotique. Celle-ci est favorisée par la présence de molécules polaires hydrophiles telles que l'oxyde de magnésium dans la formulation de la colle.

Bien que cela reste à valider, la fissuration osmotique entraînerait une chute des grandeurs à rupture du matériau. En parallèle, l'hydrolyse des charges de silice conduit là encore, à une chute de la raideur aux faibles déformations du matériau à l'état mouillé et à une augmentation irréversible à l'état sec. La cristallinité entraîne également une augmentation de la raideur de la colle aux faibles déformations. De ce fait, le comportement mécanique de la colle néoprène vieillie en eau de mer est la résultante des conséquences de ces trois phénomènes. Il ne pourra être pleinement compris qu'en examinant les facteurs à l'origine de la prépondérance d'un mécanisme sur l'autre. En effet, la nécessité de travailler sur des matériaux modèles de formulations simplifiées et connues s'impose. Cela faciliterait la mise en place de cinétiques d'absorption d'eau basées sur des modèles physiques qui n'ont pas pu être établies dans cette thèse du fait de la multitude et de la complexité des phénomènes impliqués. Ces deux points représentent ainsi des axes d'amélioration pour de futurs travaux de compréhension de la durabilité en milieu marin de colles néoprènes qui cristallisent lentement.

Fort des connaissances acquises sur le vieillissement du revêtement polychloroprène et de la colle néoprène, nous avons investigué les phénomènes de dégradation qui expliquent les évolutions de l'énergie de pelage et des faciès de rupture de l'assemblage complet au cours du vieillissement marin.

Nous avons ainsi montré que les évolutions des énergies de déformation du revêtement et de la colle n'expliquent pas pour les temps de l'étude le comportement de l'assemblage complet en milieu marin. Ce dernier ne se justifie pas non plus par un vieillissement thermique induit par l'augmentation de la température ni par des phénomènes de corrosion du substrat métallique. De ce fait, la chute de l'énergie de pelage et le changement des faciès de rupture sont liés à la présence de l'eau aux différentes interfaces de l'assemblage. Elle conduit à une diminution de l'énergie d'adhésion des interfaces primaire/colle et revêtement/colle au cours du temps. Même si l'effet de l'eau a été mis en évidence sur l'interface revêtement/colle, nous avons été confrontés à des difficultés de caractérisation mécanique de cette interface au cours du vieillissement du fait des grandes déformations du substrat. Ce point constitue ainsi un axe d'amélioration de l'étude du comportement en milieu marin de l'assemblage complet et nécessite le développement d'outils de caractérisation mécanique dédiés.

Toutefois, au vu des résultats de la caractérisation initiale de l'assemblage et du vieillissement des matériaux (colle et revêtement), différentes hypothèses ont pu être émises sur les conséquences de l'eau aux interfaces. Il s'agirait ainsi d'une rupture par l'eau des liaisons hydrogènes ainsi que des interactions entre le chlore du primaire d'adhésion et les charges de silice de la colle à l'interface métallique. A cela s'ajouteraient les conséquences de l'hydrolyse de la silice et les conséquences de la formation des clusters d'eau dans la colle au voisinage des interfaces. Il était toutefois hardi de conclure sur ces mécanismes au vu de la complexité de la formulation des matériaux de l'étude.

Outre le rôle de l'eau qui a été mis en exergue sur les interfaces primaire/colle et revêtement/colle, cette étude a mis en évidence l'influence de la cristallinité de la colle sur le comportement à long terme de l'assemblage complet. Il a ainsi été montré que la cristallinité de la colle améliore l'interface primaire/colle parallèlement à la chute d'adhésion causée par l'effet de l'eau. De ce fait, l'énergie d'adhésion de l'assemblage et les évolutions de faciès de rupture au cours du vieillissement s'expliqueraient par l'effet résultant de la présence de l'eau et de la cristallinité sur les différentes interfaces.

En résumé, malgré les verrous scientifiques liés à la complexité des matériaux de cette étude et au manque de littérature scientifique, les résultats de cette thèse ont permis de mieux connaître les matériaux et les mécanismes à l'origine de la formation des interfaces de l'assemblage d'étude. Grâce à l'approche statistique, des matériaux modèles ont été définis et l'étude de leur comportement en milieu marin a conduit à la compréhension des phénomènes majeurs qui expliquent les dégradations observées sur les tuyauteries vieilles naturellement sur site depuis plus de trente ans.

Parallèlement, le vieillissement accéléré a permis de mieux comprendre le comportement en milieu marin des nouvelles tuyauteries. En marge des objectifs premiers qui consistaient à identifier, caractériser et à comprendre les phénomènes de dégradation, cette étude a permis d'établir les conditions d'un vieillissement accéléré pertinent en augmentant la température. Il en ressort que deux conditions s'imposent pour réaliser des vieillissements accélérés qui sont représentatifs des conditions normales de service. Les températures d'accélération ne doivent pas excéder 40 °C (fusion des cristallites de colles à $45 \pm 5^\circ\text{C}$) et les chimies d'eau doivent être identiques à celles des tuyauteries vieilles sur site. En effet, la forte sensibilité à l'activité de l'eau des mécanismes d'absorption d'eau dans les matériaux (colle et revêtement) font que les vieillissements accélérés doivent se réaliser en eau de mer même si cette dernière est souvent considérée dans la littérature comme de l'eau douce à 98% d'humidité relative.

Par ailleurs, cette étude a permis d'identifier des composés de la formulation de la colle et du revêtement qui sont des initiateurs de dégradation en milieu marin. De ce fait, les spécifications des formulations des futurs matériaux pourraient consister à :

- supprimer les plastifiants hydrolysables tels que les polyesters dans la chimie du revêtement ;
- à remplacer les oxydes de magnésium de la colle par des composés moins hydrophiles pour éviter les fortes absorptions d'eau ;
- proscrire l'utilisation des charges de silice.

Enfin, les travaux de cette thèse ont montré la nécessité et la pertinence des matériaux modèles dans la compréhension de la durabilité de matériaux et assemblages industriels. Des études de vieillissements accélérés de matériaux de formulations simplifiées et adaptées pourraient ainsi faciliter la compréhension des mécanismes et par conséquent la mise en place de cinétiques de dégradation basées sur des phénomènes physiques. Malgré ces axes d'amélioration, cette thèse a permis de poser une base de connaissance pour les futures études sur la durabilité à long terme des tuyauteries acier+primaire/colle néoprène/revêtement polychloroprène en milieu marin.

Annexes

Annexes du Chapitre 3 - Mécanismes du vieillissement naturel

Partitionnement avec un mélange de lois gaussiennes

1- Evolution du critère de vraisemblance en fonction du nombre de groupes

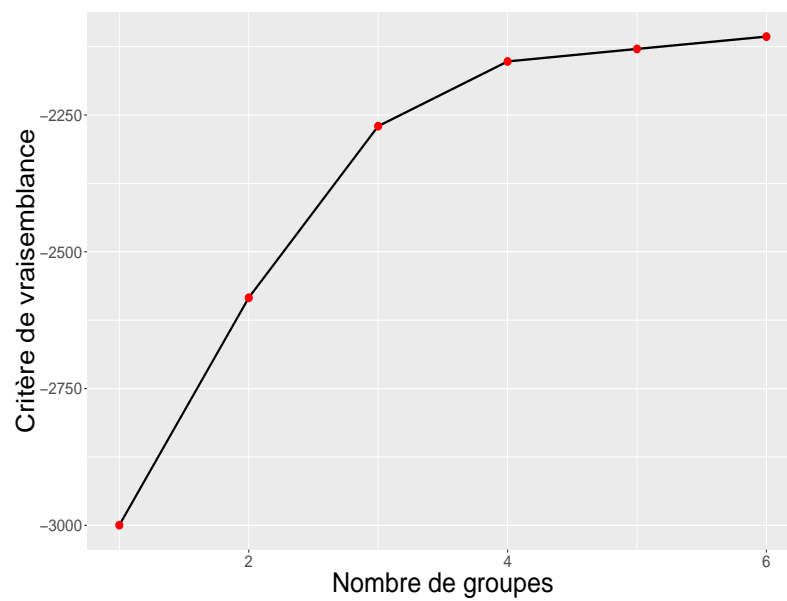


FIGURE 3-1 : Critère de vraisemblance pénalisée du modèle de partitionnement gaussien en fonction du nombre de groupes

2- Partitionnement en 2, 3, 5 et 6 groupes avec un mélange de gaussiennes

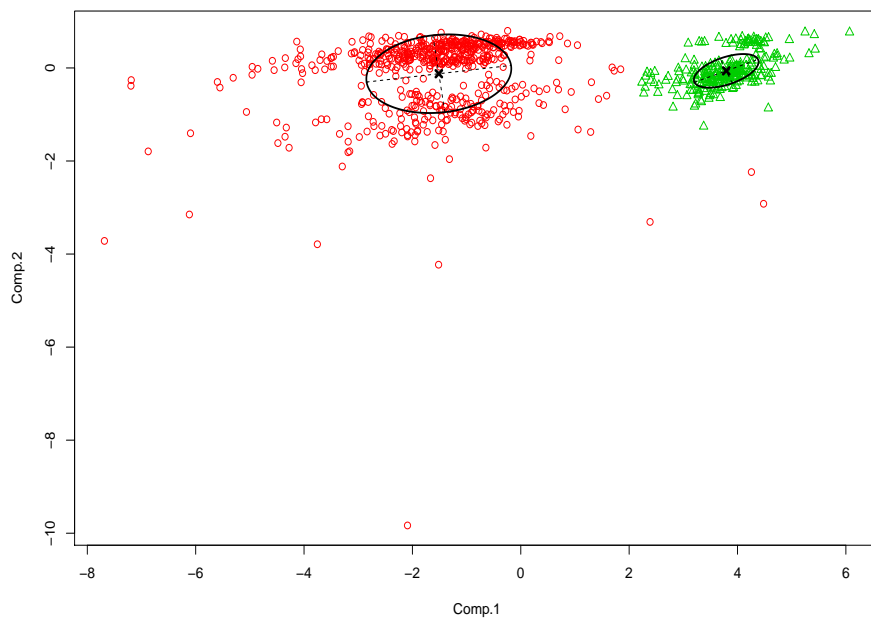


FIGURE 3-2 : Partionnement des données dans l'espace des ACP par un mélange de gaussiennes en 2 groupes

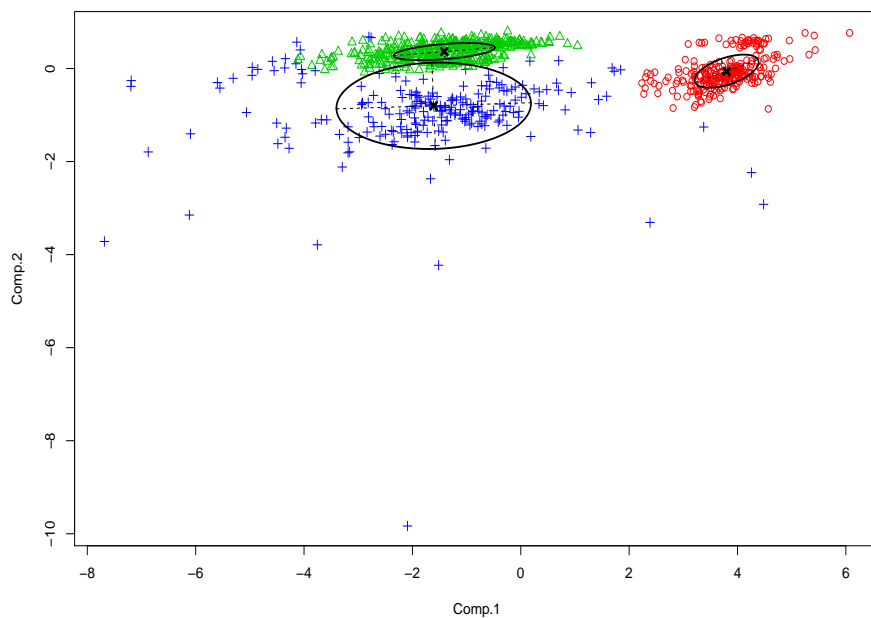


FIGURE 3-3 : Partionnement des données dans l'espace des ACP par un mélange de gaussiennes en 3 groupes

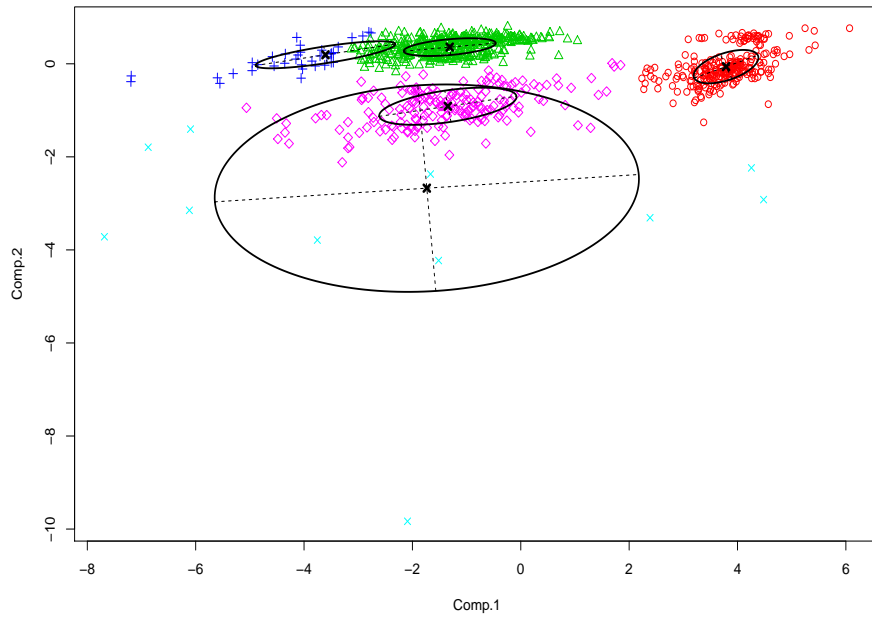


FIGURE 3-4 : Partitionnement des données dans l'espace des ACP par un mélange de gaussiennes en 5 groupes

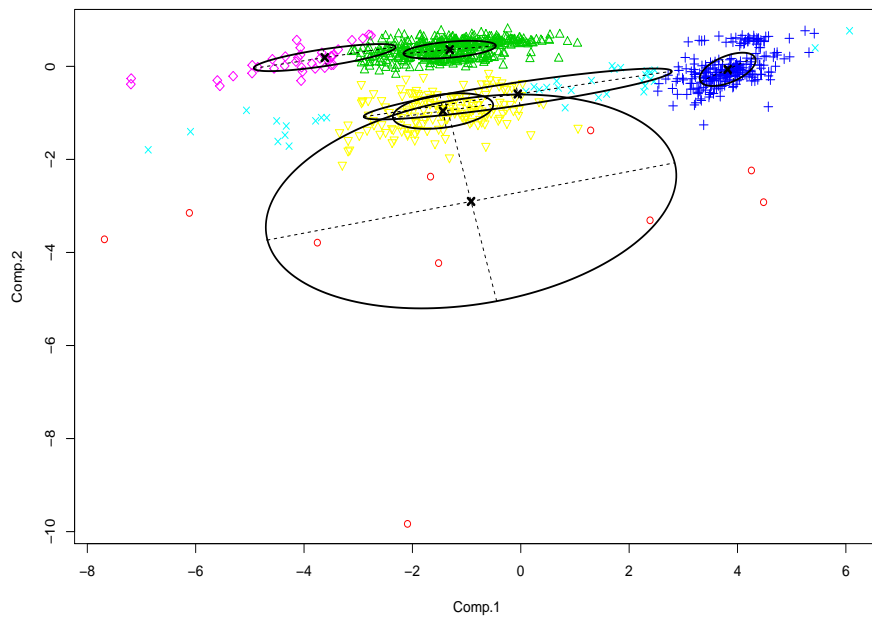


FIGURE 3-5 : Partitionnement des données dans l'espace des ACP par un mélange de gaussiennes en 6 groupes

Echantillons des différentes classes

Quelques grandeurs statistiques des valeurs des variables

Classe 1 : 244 spectres	Moyenne	Ecart type	Médiane	Minimum	Maximum
position	-	-	-	0	35
site	-	-	-	0	3
X3014	-0.0134872	0.07534068	0.0134	-0.258	0.217
X3200	-0.0255665	0.07489817	0.0000826	-0.271	0.299
X1160	0.13577738	0.16168146	0.05815	-0.011	1.19
X1419	0.93496311	0.40315729	0.912	0.113	2.75
X1082	1.24277459	0.17110571	1.25	0.649	1.64
X2952	0.27557623	0.18437345	0.311	-0.139	1.04
X664	0.64178525	0.32169316	0.5345	0.0926	1.61
X2920	0.54155178	0.27603799	0.574	-0.0244	1.32
X909	1.58322131	0.30185165	1.56	0.509	2.44
X1213	0.17013392	0.11584684	0.14	-0.00822	0.51
X1731	0.12179221	0.18838639	0.0879	0.0159	2.01
X1647	0.24977746	0.06410457	0.253	0.0422	0.464
X2850	0.31905508	0.17480443	0.339	-0.0458	0.842
X1009	3.19885246	0.56545797	3.2	1.14	4.62
X3400	-0.0277174	0.07738352	-4.445E-05	-0.293	0.22
X3364	-0.0271865	0.07604782	0.000439	-0.287	0.229
eau	11.428243	4.96660455	13.06995	1.01116	20.7396

FIGURE 3-6 : Quelques grandeurs statistiques des valeurs des variables du groupe 1

Classe 2 : 186 spectres	Moyenne	Ecart type	Médiane	Minimum	Maximum
position	-	-	-	0	33
site	-	-	-	0	3
X3014	0.01806835	0.06493731	0.024	-0.066	0.747
X3200	0.02616913	0.09749988	0.003005	-0.0087	1.16
X1160	0.06852992	0.15185456	0.0458	-0.0898	1.49
X1419	0.86033871	0.31267596	0.781	0.282	2.76
X1082	2.24591398	0.37987547	2.2	1.27	4.01
X2952	0.51523656	0.19998686	0.5435	0.163	1.58
X664	1.7580914	0.34493454	1.76	0.661	2.85
X2920	1.00205914	0.3102508	1.03	0.383	1.88
X909	3.40827957	0.52643446	3.365	1.51	4.94
X1213	0.2119528	0.10049735	0.209	-0.0368	0.749
X1731	0.16367242	0.23523669	0.1835	-0.0598	2.97
X1647	0.35786559	0.12413828	0.35	0.133	1.18
X2850	0.62725806	0.15700438	0.6205	0.276	1.17
X1009	7.8227957	1.1272467	7.815	4.61	10.8
X3400	0.05139796	0.1195591	0.003475	-0.00518	1.21
X3364	0.04875591	0.11717418	0.00274	-0.00252	1.2
eau	3.32703892	1.99464072	3.023	1.03778	14.51897

FIGURE 3-7 : Quelques grandeurs statistiques des valeurs des variables du groupe 2

Classe 3 : 19 spectres	Moyenne	Ecart type	Médiane	Minimum	Maximum
position	-	-	-	0	35
site	-	-	-	0	3
X3014	0.08222592	0.26237462	0.02103417	-0.258	0.747
X3200	0.13553882	0.38604453	0.01458707	-0.271	1.16
X1160	0.32009933	0.5474751	0.10215365	-0.0898	1.49
X1419	1.01091351	0.96432346	0.82066935	0.113	2.76
X1082	1.50586698	1.1201264	1.26	0.17110571	4.01
X2952	0.46736731	0.49967551	0.29328811	-0.139	1.58
X664	1.05746043	0.88734312	0.65139262	0.0926	2.85
X2920	0.72924997	0.57409431	0.55777589	-0.0244	1.88
X909	2.0143787	1.51170241	1.57161066	0.30185165	4.94
X1213	0.21614109	0.23944933	0.15506696	-0.0368	0.749
X1731	0.59165877	1.02945909	0.17358621	-0.0598	2.97
X1647	0.32180859	0.33133458	0.25138873	0.0422	1.18
X2850	0.4479822	0.36509576	0.32902754	-0.0458	1.17
X1009	4.48993528	3.38746634	3.905	0.56545797	10.8
X3400	0.13558737	0.39975564	0.02743648	-0.293	1.21
X3364	0.13574504	0.39625836	0.02574795	-0.287	1.2
eau	7.51169872	6.90456012	4.14682174	1.01116	20.7396

FIGURE 3-8 : Quelques grandeurs statistiques des valeurs des variables du groupe 3

Classe 4 : 405 spectres	Moyenne	Ecart type	Médiane	Minimum	Maximum
position	-	-	-	0	30
site	-	-	-	0	4
X3014	0.00185494	0.03355647	0.0114	-0.211	0.133
X3200	-0.0054927	0.031889	0.000603	-0.206	0.153
X1160	0.0474399	0.07461979	0.0625	-0.217	0.372
X1419	0.36187901	0.12533177	0.356	0.118	0.923
X1082	2.9334321	0.55537279	2.76	1.69	5.18
X2952	0.32480494	0.09160429	0.316	0.154	0.651
X664	1.48651852	0.22852684	1.44	0.654	2.57
X2920	0.57745185	0.16085664	0.537	0.296	1.3
X909	4.07651852	0.49699441	4.05	2.89	5.95
X1213	0.14240723	0.06099079	0.14	-0.0364	0.317
X1731	0.09895012	0.05909774	0.0773	-0.0323	0.535
X1647	0.30387654	0.09229961	0.292	0.141	0.881
X2850	0.27588395	0.08254506	0.254	0.129	0.64
X1009	7.45703704	0.90998918	7.38	5.31	10.4
X3400	0.00282714	0.0280456	0.000156	-0.152	0.201
X3364	0.00226113	0.02766391	0.00182	-0.162	0.203
eau	3.21065249	3.83347422	1.66022	0.31538	24.71065

FIGURE 3-9 : Quelques grandeurs statistiques des valeurs des variables du groupe 4

Annexe du Chapitre 4 - Vieillissement accéléré du revêtement polychloroprène

La figure suivante valide le choix de quantifier les pertes de masse du revêtement polychloroprène vieilli en milieu marin par la grandeur Q (Eq IV.1). Les valeurs Q calculées à partir des courbes de gravimétrie du revêtement avec et sans extractibles correspondent à celles mesurées expérimentalement après extraction au toluène du revêtement vieilli.

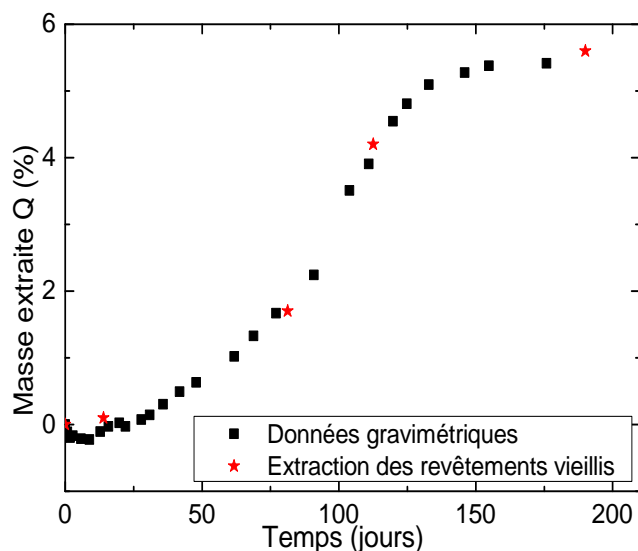


FIGURE 4-1 : Evolution du taux d'extractibles au cours du vieillissement du revêtement à 40°C en fonction du temps d'immersion : Comparaison des valeurs issues des données gravimétriques (points noirs) et des valeurs mesurées en vieillissement (points rouges)

Bibliographie

- [1] M-N Bouchereau. Génie mécanique des caoutchoucs. 1997.
- [2] Y. Frenkel. *Kinetic theory of liquids*. Dover Publications, 1955.
- [3] M. Nakache. *Délamination cathodique des assemblages élastomère/métal en milieu marin*. PhD thesis, Université du Sud Toulon Var, 2011.
- [4] J. Locatelli. Polychloroprène. *Techniques de l'ingénieur*, 1997.
- [5] J. Ramier. *Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge-polymère, Influence de la morphologie*. PhD thesis, INSA Lyon, 2004.
- [6] S. Guggenberger. Neoprene (Polychloroprene)-Based Solvent and Latex Adhesives. In *Handbook of Adhesives*, pages 284–306. Skeist I., springer us edition, 1990.
- [7] E. Papon. La chimie et la mise en oeuvre des adhésifs. Najac, FRANCE, September 2015.
- [8] J. Cognard. *Science et Technologie du collage*. Presses polytechniques et universitaires romandes edition, 2000.
- [9] R. Schmidt and J. Bell. Epoxy adhesion to metals. In K. Dušek, editor, *Epoxy Resins and Composites II*, number 75 in Advances in Polymer Science, pages 33–71. Springer Berlin Heidelberg, 1986.
- [10] S. Chauffaille. *Durabilité des assemblages collés : aspects mécaniques et physico-chimiques*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2011.
- [11] M. Bordes. *Etude du vieillissement des liaisons adhésives en milieu marin pour application offshore*. PhD thesis, INSA Lyon, 2009.
- [12] M. Bruneaux. *Durabilité des assemblages collés : modélisation mécanique et physico-chimique*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
- [13] R. Adams, J. Comyn, and W. Wake. *Structural Adhesive Joints in Engineering*. Springer Science & Business Media, October 1997.
- [14] B-A. Sievers. Processing of elastomeric materials. Cleveland, 2001.
- [15] R. Dillingham and C. Moriarty. The adhesion of isocyanate-based polymers to steel. *The Journal of Adhesion*, 79(3) :269–285, March 2003.
- [16] D. Mercier. Techniques de caractérisation physico-chimiques des surfaces et interfaces : application aux phénomènes d'adhésion. Aussois, FRANCE, 2013. JADH.

- [17] R. Créac’hcadec. Assemblages multimatériaux : contributions expérimentales et numériques aux méthodes de dimensionnement des assemblages collés. HDR, 2014.
- [18] P. Montois. *Durabilité des joints de colle structuraux époxyde/alliage de Titane. Application à l’étude d’une interphase modèle*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2003.
- [19] Loctite Corporation. *Loctite worldwide design handbook*. Loctite Corporation, 97 edition, 1996.
- [20] N. Arnaud. *Analyse de l’effet du vieillissement en milieu humide sur le comportement mécanique d’adhésifs en assemblages sous sollicitations multiaxiales*. PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, 2014.
- [21] D. Post, R. Czarnek, and D. Joh. Deformations and Strains in a Thick Adherend Lap Joints, in durability of Structural Adhesives. *Springer*, 1988.
- [22] J-Y. Cognard, P. Davies, B. Gineste, and L. Sohier. Development of an improved adhesive test method for composite assembly design. *Composites Science and Technology*, 65(3-4) :359-368, March 2005.
- [23] J. Maurice, J-Y. Cognard, and R. Créac’hcadec. Characterization and modelling of the 3d elastic-plastic behaviour of an adhesively bonded joint under monotonic tension/compression shear loads : influence of three cure cycles. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012.
- [24] R. Créac’hcadec, G. Jamin, and J-Y. Cognard. Experimental analysis of the mechanical behavior of a thick flexible adhesive under tensile/compression-shearloads. *Adhesion and Adhesives*, 2013.
- [25] M-F. Vallat. Tests d’adhérence et pertinence des mesures. Najac, FRANCE, 2015.
- [26] F. Niesiolowski and D. Aubrey. Stress Distribution during Peeling of Adhesive Tapes. *Journal of Adhesion - J ADHES*, 13(1) :87-98, 1981.
- [27] R. Fedors. Osmotic effects in water absorption by polymers. *Polymer*, 21(2) :207-212, February 1980.
- [28] J. Verdu. Action de l’eau sur les plastiques. *Techniques de l’ingénieur*, January 2000.
- [29] J. Verdu. Vieillissement chimique. *Techniques de l’ingénieur*, 2000.
- [30] X. Levêque. Behaviour of various elastomers in a marine environment. Polymers in a Marine Environment Conference, 1984.
- [31] P-Y. Le Gac, V. Le Saux, M. Paris, and Y. Marco. Ageing mechanism and mechanical degradation behaviour of polychloroprène rubber in a marine environment : Comparison of accelerated ageing and long term exposure. *Polymer Degradation and Stability*, 2011.
- [32] V. Le Saux, P-Y. Le Gac, Y. Marco, and S. Calloch. Limits in the validity of Arrhenius predictions for field ageing of a silica filled polychloroprene in a marine environment. *Polymer Degradation and Stability*, 2013.

- [33] P. Sae-oui, C. Sirisinha, and U. Thepsuwan. Dependence of mechanical and aging properties of chloroprene rubber on silica and ethylene thiourea loadings. *European Polymere Journal*, 2007.
- [34] Y. Zhang, R. Adams, and L. Da Silva. Absorption and glass transition temperature of adhesives exposed to water and toluene. *International Journal of Adhesion and adhesives*, 2014.
- [35] P-Y. Le Gac. *Durabilité du polychloroprène pour application marine*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, November 2014.
- [36] J. Verdu. Plastiques, Action de l'eau. *Techniques de l'ingénieur*, 1985.
- [37] I. Mkacher. *Vieillessement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques*. PhD thesis, 2013.
- [38] H. Yamabe. Influence of Water on the Interface Properties. In L. Da Silva and C. Sato, editors, *Design of Adhesive Joints Under Humid Conditions*, pages 95–111. Advanced Structured Materials, springer berlin heidelberg edition, 2013.
- [39] G. Socrates. *Infrared and Raman characteristic group frequencies : tables and charts*. Wiley, 2004.
- [40] M. Castellano, A. Turturro, P. Riani, T. Montanari, E. Finocchio, G. Ramis, and G. Busca. Bulk and surface properties of commercial kaolins. *Applied Clay Science*, 48(3) :446–454, April 2010.
- [41] Q. Beuguel, J. Ville, J. Crepin-Leblond, P. Mederic, and T. Aubry. Comparative study of the structural and rheological properties of PA6 and PA12 based synthetic talc nanocomposites. *Polymer*, April 2015.
- [42] Q. Beuguel, J. Ville, J. Crepin-Leblond, P. Mederic, and T. Aubry. Influence of formulation on morphology and rheology of polypropylene/polyamide blends filled with nanoclay mineral particles. *Applied Clay Science*, 147 :168–175, October 2017.
- [43] Q. Beuguel, J. Ville, J. Crepin-Leblond, P. Mederic, and T. Aubry. Influence of clay mineral structure and polyamide polarity on the structural and morphological properties of clay polypropylene/polyamide nanocomposites. *Applied Clay Science*, pages 253–259, January 2017.
- [44] A. Einstein. Zur Theorie der Brownschen Bewegung. *Annalen der Physik*, 324(2) :371–381, January 1906.
- [45] H. Smallwood. Limiting Law of the Reinforcement of Rubber. *Journal of Applied Physics*, 15(11) :758–766, November 1944.
- [46] E. Guth and O. Gold. On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions. *Phys. Rev*, 53(322) :2–15, 1938.
- [47] E. Guth. Theory of Filler Reinforcement. *Journal of Applied Physics*, 16(1) :20–25, January 1945.

- [48] J. Halpin. Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites. *Journal of Composite Materials*, 3(4) :732–734, 1969.
- [49] V. Vand. Viscosity of solutions and suspensions. I. Theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 52(2) :277–299, 1948.
- [50] R. Simha. The Influence of Brownian Movement on the Viscosity of Solutions. *The Journal of physical chemistry*, 44(1) :25–34, 1940.
- [51] S. Wolff and J-B. Donnet. Characterization of fillers in vulcanizates according to the Einstein-Guth-Gold equation. *Rubber Chemistry and Technology*, 63(1) :32–45, 1990.
- [52] J. Bergstrom and M. Boyce. Mechanical behavior of particle filled elastomers. *Rubber chemistry and technology*, 72(4) :633–656, 1999.
- [53] G. Heinrich, M. Klüppel, and T. Vilgis. Reinforcement of elastomers. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(3) :195–203, June 2002.
- [54] J. Abhijit, B. Dutta, and A. Bhowmick. Effect of fillers and plasticizers on the performance of novel heat and oil-resistant thermoplastic elastomers from nylon-6 and acrylate rubber blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(6), November 1999.
- [55] M. Bakar and F. Djaider. Effect of Plasticizers Content on the Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20(1) :53–64, January 2007.
- [56] N. Hewitt and P. Ciullo. *Compounding Precipitated Silica in Elastomers : Theory and Practice*. William Andrew, April 2007.
- [57] H. Bouasse and Z. Carrière. Sur les courbes de traction du caoutchouc vulcanisé. *Annales de la Faculté des sciences de Toulouse : Mathématiques*, 5(3) :257–283, 1903.
- [58] L. Mullins. Effect of stretching on the properties of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 21(2) :281–300, 1948.
- [59] L. Mullins. Softening of rubber by deformation. *Rubber chemistry and technology*, 42(1) :339–362, 1969.
- [60] F. Barlow and M. Dekker. *Rubber compounding, principles, materials, and techniques*. Wiley Online Library, 1988.
- [61] J. Martin-martinez. Rubber base adhesives. In *The mechanics of Adhesion*. Elsevier edition, 2002.
- [62] R. Graff and G. Baseden. Neoprene and Hypalon. In M. Morton, editor, *Rubber Technology*, pages 339–374. Springer Netherlands, 1999.
- [63] J. Dick and C. Rader. Raw Materials Supply Chain for Rubber Products. In *Raw Materials Supply Chain for Rubber Products*, pages I–XVI. Hanser, 2014.

- [64] R. Datta. *Rubber Curing Systems*. iSmithers Rapra Publishing, January 2002.
- [65] B. Rodgers. *Rubber Compounding : Chemistry and Applications, Second Edition*. CRC Press, October 2015.
- [66] B. Velayudhan and J. Narayana Das. *Studies on rubber compositions as passive acoustic materials in underwater electro acoustic transducer technology-and their aging characteristics*. PhD thesis, Cochin University of Science And Technology, 2003.
- [67] E. Papon. Adhesive Families. In L. Da Silva, A. Öchsner, and R. Adams, editors, *Handbook of Adhesion Technology*, pages 315–339. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [68] A. Aymonier and E. Papon. Designing Soft Reactive Adhesives by Controlling Polymer Chemistry. *MRS Bulletin*, 28(6) :424–427, June 2003.
- [69] R. Campion. The Influence of Structure on Autohesion (Self-Tack) and other forms of Diffusion into Polymers. *The Journal of Adhesion*, 7(1) :1–23, January 1975.
- [70] K. Hoehne. The Curing of Polychloroprene Coating Materials with Polyisocyanates. *Rubber Chemistry and Technology*, 42(2) :394–403, May 1969.
- [71] R. Whitehouse. *Synthetic Adhesives and Sealants*. Wake w.c edition, 1986.
- [72] J. Mac Bain and D. Hopkins. On adhesives and adhesive action. *Journal of Physical Chemistry*, pages 188–204, 1925.
- [73] D. Packham and C. Johnson. Mechanical adhesion : were McBain and Hopkins right? An empirical study. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 14(2) :131–135, April 1994.
- [74] S. Ebnesajjad and A. Landrock. *Adhesives Technology Handbook*. William Andrew, November 2014.
- [75] L. Sharpe. The Interphase in Adhesion. *The Journal of Adhesion*, 4(1) :51–64, May 1972.
- [76] W. Wake. Theories of adhesion and uses of adhesives : a review. *Polymer*, 19(3) :291–308, March 1978.
- [77] A. Kinloch. The science of adhesion. *Journal of Materials Science*, 15(9) :2141–2166, September 1980.
- [78] A. Kinloch. *Adhesion and Adhesives-Science and Technology*. Chapman and hall edition, 1987.
- [79] W. Wake. Adhesion and the formulation of adhesives. *Applied Science Publishers*, 21, 1983.
- [80] S. Voyutskii and V. Vakula. The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion. *Journal of Applied Polymer Science*, 7(2) :475–491, March 1963.
- [81] P. De Gennes. Polymers at an interface, a simplified view. *Advances in colloid an interface science*, 1987.

- [82] L. Sharpe. *Adhesion International : 10th Proceedings*. Gordon & Breach Science Publishers Ltd, 1988.
- [83] N-H. Sung. Effect of bonding temperature on the joint strength of polyolefin/butyl rubber and polyolefin/ethylene-vinylacetate copolymer. *Polymer Engineering & Science*, 19(11) :810–814, August 1979.
- [84] K. Allen. A Review of Contemporary Views of Theories of Adhesion. *The Journal of Adhesion*, 21(3-4) :261–277, April 1987.
- [85] S. Wu, H-K. Chuang, and C. Han. Diffuse interface between polymers : Structure and kinetics. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 24(1) :143–159, January 1986.
- [86] S. Buchan and W. Rae. Chemical Nature of the Rubber-To-Brass Bond. *Rubber Chemistry and Technology*, 19(4) :968–986, December 1946.
- [87] L. Lavielle and J. Schultz. L’adhésion polymère-métal. *Materiaux et Techniques*, (6-7), June 1984.
- [88] W. van Ooij, A. Sabata, and A. Appelhans. Application of surface analysis techniques to the study of paint/metal interfaces related to adhesion and corrosion performance. *Surface and Interface Analysis*, 17(7) :403–420, June 1991.
- [89] J. Bikerman. Causes of poor adhesion : weak boundary layers. *Industrial & Engineering Chemistry*, 59(9) :40–44, September 1967.
- [90] C. Creton and E. Papon. Materials Science of Adhesives : How to Bond Things Together. *MRS Bulletin*, 28(6) :419–423, 2003.
- [91] J. Schultz and M. Nardin. Some Physico-Chemical Aspects of the Fibre-Matrix Interphase in Composite Materials. *The Journal of Adhesion*, 45(1-4) :59–71, September 1994.
- [92] P. Montois, V. Nassiet, J-A. Petit, and D. Adrian. Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases-Part II : Mechanical resistance and durability. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(2) :145–155, March 2007.
- [93] C. Schollenberger. Polyurethane- and Isocyanate-Based Adhesives. In *Handbook of Adhesives*, pages 359–380. Springer us edition, 1990.
- [94] R. Arnold, J. Nelson, and J. Verbanc. Recent Advances In Isocyanate Chemistry. *Chemical Reviews*, 57(1) :47–76, February 1957.
- [95] D. Dieterich. Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes ; synthesis and properties. *Progress in Organic Coatings*, 9(3) :281–340, November 1981.
- [96] J. Buist and W. Naunton. Rubber Bonding. *Rubber Chemistry and Technology*, 23(4) :945–971, December 1950.
- [97] R. Créac’hcadec. *Analyse et modélisation du comportement non linéaire d’assemblages collés pour application marine*. PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, 2008.

- [98] ISO 37 :2011 - Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique – Détermination des caractéristiques de contrainte-déformation en traction.
- [99] O. Tramis, R. Brethous, B. Hassoune-Rhabbour, M. Fazzini, and V. Nassiet. Experimental investigation on the effect of nanostructuration on the adherence properties of epoxy adhesives by a probe tack test. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 67(Supplement C) :22–30, June 2016.
- [100] B. Hassoune-Rhabbour, V. Nassiet, and Y. Baziard. Le test couronne pour la mesure de l’adhérence substrat-adhésif. *Matériaux & Techniques*, 97(2) :123–132, 2009.
- [101] NF EN 1465 - Adhésifs - Détermination de la résistance au cisaillement en traction d’assemblages collés à recouvrement simple.
- [102] R. Adams. Testing Adhesives, useful or not. *Adhesion*, 1991.
- [103] ASTM D3528. Shear Strength, 2008.
- [104] ISO 13445 :2003 - Adhésifs – Détermination de la résistance au cisaillement de joints collés entre éléments rigides par la méthode de cisaillement entre blocs massifs.
- [105] J-Y. Cognard, R. Créac’hcadec, and L. Sohier. Influence of adhesive thickness on the behaviour of the bonded assemblies under shear loading using a modified TAST fixture. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2010.
- [106] J-Y. Cognard, R. Créach’cadec, and L. Da Silva. Experimental analysis of the influence of hydrostatic stress on the behavior of an adhesive using a pressure vessel. *Journal of Adhesion*, 2011.
- [107] A. Moradi, D. Leguillon, and N. Carrère. Influence of the adhesive thickness on a debonding – An asymptotic model. *Engineering Fracture Mechanics*, 114 :55–68, December 2013.
- [108] A. Akisanya and N. Fleck. Interfacial cracking from the free edge of a long bi-material strip. *International Journal of Solids and Structures*, 1997.
- [109] A. Stevenson. On the durability of rubber/metal bonds in seawater. *International Journal of Adhesion and adhesives*, 1985.
- [110] K. Kendall. Peel Adhesion of Solid Films-The Surface and Bulk Effects. *The Journal of Adhesion*, 5(3) :179–202, January 1973.
- [111] J. Cook, S. Edge, and D. Packham. The adhesion of natural rubber to steel and the use of the peel test to study its nature. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 17(4) :333–337, November 1997.
- [112] V. Nassiet. Vieillessement et durabilité des assemblages collés. Najac, FRANCE, 2015. JADH.
- [113] P. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.

- [114] D. Van Krevelen and K. Nijenhuis. *Properties of Polymers : Their Correlation with Chemical Structure ; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier, February 2009.
- [115] A. Thomas and K. Muniandy. Absorption and desorption of water in rubbers. *Polymer*, 28(3) :408–415, March 1987.
- [116] P-Y. Le Gac, D. Choqueuse, and D. Melot. Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore conditions. *Polymer Testing*, 32(8) :1588–1593, December 2013.
- [117] N. Schneider, L. Dusablon, L. Spano, H. Hopfenberg, and F. Votta. Sorption and diffusion of water in a rubbery polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 12(3) :527–532, March 1968.
- [118] K. Ab-Malek and A. Stevenson. The effect of 42 year immersion in sea-water on natural rubber. *Journal of Materials Science*, 21(1) :147–154, January 1986.
- [119] P-Y. Le Gac, M. Arhant, P. Davies, and A. Muhr. Fatigue behavior of natural rubber in marine environment : Comparison between air and sea water. *Materials & Design*, 65 :462–467, January 2015.
- [120] J. Hinkley and B. Holmes. Effect of water on the strength of filled polychloroprene vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, 32(5) :4873–4881, October 1986.
- [121] M. Gordon, C. Hope, L. Loan, and R-J. Roe. The Polymerization of Water in Benzene and Toluene. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 258(1293) :215–236, October 1960.
- [122] J. Barrie and B. Platt. The diffusion and clustering of water vapour in polymers. *Polymer*, 4 :303–313, January 1963.
- [123] X. Gu, C. Gryte, and A. Nowick. Dielectric relaxation and deuteron NMR of water in polyimide films. *Journal of Applied Physics*, 66(11) :5290–5296, December 1989.
- [124] P-Y. Le Gac, G. Roux, P. Davies, B. Fayolle, and J. Verdu. Water clustering in polychloroprene. *Polymer*, 55(12) :2861–2866, June 2014.
- [125] J. Mijović and H. Zhang. Molecular Dynamics Simulation Study of Motions and Interactions of Water in a Polymer Network. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(8) :2557–2563, February 2004.
- [126] G. Marque, S. Neyertz, J. Verdu, V. Prunier, and D. Brown. Molecular Dynamics Simulation Study of Water in Amorphous Kapton. *Macromolecules*, 41(9) :3349–3362, May 2008.
- [127] S. Li, Y. Pak, K. Adamic, S. Greenbaum, B. Lim, G. Xu, and A. Nowick. Diffusion and Deuteron Nuclear Magnetic Resonance Study of the Distribution of Water Molecules in Polyimide Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(3) :662–667, March 1992.
- [128] G. Briggs, D. Edwards, and E. Storey. Water Absorption of Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 36(3) :621–641, July 1963.

- [129] J. Ball. Discontinuous Equilibrium Solutions and Cavitation in Nonlinear Elasticity. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 306(1496) :557–611, October 1982.
- [130] B. De’Nève and M. Shanahan. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. *Polymer*, 34(24) :5099–5105, December 1993.
- [131] P. Davies and Y. Rajapakse, editors. *Durability of Composites in a Marine Environment*, volume 208 of *Solid Mechanics and Its Applications*. Springer Netherlands, Dordrecht, 2014.
- [132] G. Wang, M. Li, and X. Chen. Effects of fillers on mechanical properties of a water-swellaible rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 72(4) :577–584, April 1999.
- [133] A. Riaya, M. Shaw, and A. Garton. Oxidation of Elastomers in Aqueous Environments. *Rubber Chemistry and Technology*, 67(5) :775–785, November 1994.
- [134] M. Celina. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*, 98(12) :2419–2429, December 2013.
- [135] G-Y. Li and J. Koenig. A Review of Rubber Oxidation. *Rubber Chemistry and Technology*, 78(3) :355–390, July 2005.
- [136] M. Celina, J. Wise, D. Ottesen, K. Gillen, and R. Clough. Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene. *Polymer Degradation and Stability*, 68(2) :171–184, April 2000.
- [137] P. Mott and C. Roland. Aging of Natural Rubber in Air and Seawater. *Rubber Chemistry and Technology*, 74(1) :79–88, March 2001.
- [138] J. Crank. The mathematics of diffusion. *The mathematics of diffusion*, 1975.
- [139] H. Frisch. Diffusion in polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(6), 1970.
- [140] M. Gurtin and C. Yatomi. On a Model for Two Phase Diffusion in Composite Materials. *Journal of Composite Materials*, 13(2) :126–130, April 1979.
- [141] H. Carter and K. Kibler. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *Journal of Composite Materials*, 12(2) :118–131, July 1978.
- [142] B. Zimm and J. Lundberg. Sorption of vapors by high polymers. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(4) :425–428, 1956.
- [143] J. Barrie and B. Platt. The diffusion and clustering of water vapour in polymers. *Polymer*, 4 :303–313, January 1963.
- [144] C. Boggs and J. Blake. The Absorption of Water by Rubber. *Industrial & Engineering Chemistry*, 18(3) :224–232, March 1926.
- [145] B. Fayolle and J. Verdu. Vieillissement physique des matériaux polymères - Vieillissement par migration d’adjuvants. *Techniques de l’ingénieur*, 2005.

- [146] G. Johnson, H. Bair, S. Matsuoka, E. Anderson, and J. Scott. Water Sorption and Its Effect on a Polymer's Dielectric Behavior. In *Water in Polymers*, volume 127 of *ACS Symposium Series*, pages 451–468. American chemical society, August 1980.
- [147] J. Moisan. Diffusion des additifs du polyethylene-I. *European Polymer Journal*, 16(10) :979–987, January 1980.
- [148] J. Klein and B. Briscoe. The Diffusion of Long-Chain Molecules Through Bulk Polyethelene. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1720) :53–73, February 1979.
- [149] J. Klein and B. Briscoe. Diffusion of long molecules through solid polyethylene. II. Measurements and results. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 15(12) :2065–2074, December 1977.
- [150] J. Klein. Diffusion of long molecules through solid polyethylene. I. Topological constraints. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 15(12) :2057–2064, December 1977.
- [151] P. Calvert and N. Billingham. Loss of additives from polymers : A theoretical model. *Journal of Applied Polymer Science*, 24(2) :357–370, July 1979.
- [152] X. Colin, J. Verdu, and B. Rabaud. Stabilizer thickness profiles in polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by bleach. *Polymer Engineering & Science*, 51(8) :1541–1549, August 2011.
- [153] X. Colin, E. Richaud, C. Monchy-Leroy, and J. Verdu. Couplages dans le vieillissement des matériaux organiques. *Matériaux & Techniques*, 97(5) :325–337, 2009.
- [154] M. Abdel Wahab, A. Crocombe, A. Beevers, and K. Ebtehaj. Coupled stress-diffusion analysis for durability study in adhesively bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22(1) :61–73, 2002.
- [155] E. Knox and M. Cowling. Durability aspects of adhesively bonded thick adherend lap shear joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 20(4) :323–331, 2000.
- [156] D. Brewis, J. Comyn, A. Raval, and A. Kinloch. The effect of humidity on the durability of aluminium-epoxide joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 10(4) :247–253, October 1990.
- [157] S. Popineau and M. Shanahan. Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26(5) :363–370, August 2006.
- [158] R. Adams, R. Hinton, and C. Kii. The durability of adhesive joints and why they still break. In *Proc., 17th Int. Symposium Swissbonding*, pages 319–327, 2003.
- [159] R. Adams. The effects of moisture on the durability and strength retention of single lap joints. London, 2005. Society for adhesion and adhesives.
- [160] L. Leger. A study of the impact of humid aging on the strength of industrial adhesive joints. *International Journal of Adhesion and adhesives*, 2013.

- [161] D. Brewis, J. Comyn, and J. Tegg. The durability of some epoxide adhesive-bonded joints on exposure to moist warm air. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1(1) :35–39, July 1980.
- [162] K. Vine, P. Cawley, and A. Kinloch. The Correlation of Non-Destructive Measurements and Toughness Changes in Adhesive Joints during Environmental Attack. *The Journal of Adhesion*, 77(2) :125–161, October 2001.
- [163] M. Zanni-Deffarges and M. Shanahan. Diffusion of water into an epoxy adhesive : comparison between bulk behaviour and adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1994.
- [164] A. Gent and C. Wang. Fracture mechanics and cavitation in rubber-like solids. *Journal of Materials Science*, 1991.
- [165] R. Gledhill and A. Kinloch. Environmental Failure of Structural Adhesive Joints. *The Journal of Adhesion*, 6(4) :315–330, January 1974.
- [166] P. Fay and A. Maddison. Durability of adhesively bonded steel under salt spray and hydrothermal stress conditions. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 10(3) :179–186, July 1990.
- [167] R. Davis and P. Fay. The durability of bonded coated steel joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 13(2) :97–104, April 1993.
- [168] H. Leidheiser. The mechanism for the cathodic délamination of organic coatings from a metal surface. *Progress in Organic Coatings*, 1983.
- [169] A. Stevenson. Durability and life prediction of adhesive bonds in severe environments. *Rubber Chemistry and technology*, 1990.
- [170] W. Funke, U. Zorll, and B. Murthy. Interfacial effects in solid paint films related to some film properties. *Journal Paint Technology*, March 1969.
- [171] M. Henderson. *The interaction of water with solid surfaces : fundamental aspects revisited*. Surface Science Report, 2002.
- [172] R. Posner, O. Ozcan, and G. Grundmeier. Water and Ions at Polymer/Metal Interfaces. In L. Da Silva and C. Sato, editors, *Design of Adhesive Joints Under Humid Conditions*, Advanced Structured Materials, pages 21–52. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [173] R. Maurin, Y. Perrot, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley. Seawater ageing of low styrene emission resins for marine composites : Mechanical behaviour and nano-indentation studies. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(8) :1024–1032, August 2009.
- [174] J. Maynard and W. Mochel. The structure of neoprene. VI. Crystallization. *Journal of Polymer Science*, 13(69) :235–250, March 1954.
- [175] NF T46-047 - Caoutchouc et produits en caoutchouc - Détermination de la composition des vulcanisats et des mélanges non vulcanisés par thermogravimétrie.

- [176] ISO 813 :2010 - Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique – Détermination de l’adhérence à un substrat rigide – Méthode par pelage à angle droit.
- [177] K. Stöckelhuber, A. Svistkov, A. Pelevin, and G. Heinrich. Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites. *Macromolecules*, 44(11) :4366–4381, June 2011.
- [178] H. Ismail, P. Freakley, I. Sutherland, and E. Sheng. Effects of multifunctional additive on mechanical properties of silica filled natural rubber compound. *European Polymer Journal*, 31(11) :1109–1117, November 1995.
- [179] K. Subramaniam, A. Das, L. Haubler, K. Stockelhuber, and G. Heinrich. Enhanced thermal stability of polychloroprene rubber composites with ionic liquid modified MWCNTs. *Polymer degradation and stability*, 2012.
- [180] D. Jiang, G. Levchik, S. Levchik, C. Dick, J. Liggat, C. Snape, and C. Wilkie. Thermal degradation of cross-linked polyisoprene and polychloroprene. *Polymer Degradation and Stability*, 68(1) :75–82, April 2000.
- [181] D. Gardner and I. McNeill. The thermal degradation of polychloroprene-I thermal analysis studies of the stability of polychloroprene samples, and measurements of the kinetics of degradation. *European Polymer Journal*, 7(6) :569–591, June 1971.
- [182] D. Williams and I. Fleming. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. Mc Graw Hill, 2005.
- [183] R. Silverstein, F. Webster, D. Kiemle, and D. Bryce. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, 2014.
- [184] P-Y. Le Gac, V. Le Saux, M. Paris, and Y. Marco. Ageing mechanism and mechanical degradation behaviour of polychloroprene rubber in a marine environment : Comparison of accelerated ageing and long term exposure. *Polymer Degradation and Stability*, 97(3) :288–296, March 2012.
- [185] E. Wegman. Hyperdimensional Data Analysis Using Parallel Coordinates. *Journal of the American Statistical Association*, 85(411) :664–675, September 1990.
- [186] A. Inselberg. The plane with parallel coordinates. *The Visual Computer*, 1(2) :69–91, August 1985.
- [187] P-Y. Le Gac, G Roux, and P. Davies. Water Clustering in polychloroprene. 2014.
- [188] I. Jolliffe. *Principal Component Analysis*. Springer, second edition, 2002.
- [189] P-A. Cornillon, A. Guyader, F. Husson, N. Jégou, J. Josse, M. Kloareg, E. Matzner-Løber, and L. Rouvière. *Statistique avec R*. Presses Universitaires de Rennes, 2008.
- [190] K. Mardia, J. Kent, and J. Bibby. Multivariate Analysis. *Academic Press*, 24(5), 1979.
- [191] W. Venables and B. Ripley. *Modern Applied Statistics with S*. Statistics and Computing, fourth edition, 2002.

- [192] M. Hubert, P. Rousseeuw, and T. Verdonck. A deterministic algorithm for robust location and scatter. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 21(3) :618–637, 2012.
- [193] P. Rousseeuw and A. Leroy. *Robust Regression and Outlier Detection*. John Wiley & Sons, 2005.
- [194] P. Rousseeuw and K. Driessen. A fast algorithm for the minimum covariance determinant estimator. *Technometrics*, 41(3) :212–223, 1999.
- [195] G. Pison, S. Van Aelst, and G. Willems. Small sample corrections for LTS and MCD. *Metrika*, 55(1-2) :111–123, 2002.
- [196] J. Ragot, M. Batton-Hubert, and F. Breuil. *Les STIC pour l’environnement 2011*. Presses des mines, ENMSE, 2011.
- [197] J. Macqueen. Some methods for classification and analysis of multivariate observations. In *In 5-th Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, pages 281–297, 1967.
- [198] J. Hartigan and M. Wong. Algorithm AS 136 : A K-Means Clustering Algorithm. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)*, 28(1) :100–108, 1979.
- [199] L. Wasserman. *All of Statistics - A Concise Course in Statistical Inference*. Springer Texts in Statistics, 2004.
- [200] Y. Pawitan. *In All Likelihood : Statistical Modelling and Inference Using Likelihood*. Oxford University Press, Oxford, New York, 2013.
- [201] G. Schwarz. Estimating the Dimension of a Model. *The Annals of Statistics*, 6(2) :461–464, March 1978.
- [202] R. Lebrecht, S. Iovleff, F. Langrognet, C. Biernacki, G. Celeux, and G. Govaert. Rmixmod : The R Package of the Model-Based Unsupervised, Supervised and Semi-Supervised Classification Mixmod Library. *Journal of Statistical Software*, 67(6) :241–270, 2015.
- [203] L. Breiman. Random Forests. *Machine Learning*, 45(1) :5–32, October 2001.
- [204] M. Kuhn, J. Wing, S. Weston, A. Williams, C. Keefer, and A. Engelhardt. caret : Classification and Regression Training, 2010.
- [205] M. Kuhn. Building Predictive Models in R Using the caret Package. *Journal of Statistical Software*, 2008.
- [206] T. Hastie, R. Tibshirani, and J. Friedman. *Elements of Statistical Learning : data mining, inference, and prediction. 2nd Edition*. 2009.
- [207] R. Genuer. *Forêts aléatoires : aspects théoriques, sélection de variables et applications*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, November 2010.
- [208] A. Liaw and M. Wiener. Classification and regression by randomForest. *R news*, 2(3) :18–22, 2002.

- [209] G. Louppe. Understanding Random Forests : From Theory to Practice. July 2014.
- [210] L. Breiman. Manual on setting up, using, and understanding random forests v3.1, 2002. www.stat.berkeley.edu.
- [211] R. Iler. *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley Online Library, September 1979.
- [212] S. Wolff. Silanes in Tire Compounding After Ten Years — A Review. *Tire Science and Technology*, 15(4) :276–294, October 1987.
- [213] V. Le Saux. *Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structures*. PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, 2010.
- [214] M. Celina, R. Clough, and K. Gillen. Limitations of the Arrhenius Methodology, 1998.
- [215] F. Coeuille. *Revêtements polymères de canalisation de fluide : caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, July 2002.
- [216] M. Shanahan and Y. Auriac. Water absorption and leaching effects in cellulose diacetate. *Polymer*, 39(5) :1155–1164, March 1998.
- [217] M. Shanahan, B. De'neve, and Y. Auriac. Effects de l'hydrolyse sur la masse d'un polymère réticulé. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 317(6) :763–767, 1993.
- [218] I. Masquelier. *Influence de la formulation sur les propriétés en fatigue d'élastomères industriels*. PhD thesis, 2014.
- [219] Y. Ren, S. Zhao, Q. Yao, Q. Li, X. Zhang, and L. Zhang. Effects of plasticizers on the strain-induced crystallization and mechanical properties of natural rubber and synthetic polyisoprene. *RSC Advances*, 5(15) :11317–11324, January 2015.
- [220] Y. Ren, S. Zhao, Q. Li, X. Zhang, and L. Zhang. Influence of liquid isoprene on rheological behavior and mechanical properties of polyisoprene rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(8), February 2015.
- [221] E. Richaud, I. Derue, P. Gilormini, J. Verdu, C. Vulot, M. Coquillat, N. Desgardin, and A. Vandenbrouke. Plasticizer effect on network structure and hydrolytic degradation. *European Polymer Journal*, 69 :232–246, August 2015.
- [222] J. Jeczalik. Action of hydrocarbon and ester plasticizer in urethane elastomer for sealing purposes. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(3) :523–529, July 2001.
- [223] S. Martelli, G. Moore, S. Silva Paes, C. Gandolfo, and J-B. Laurindo. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. *LWT - Food Science and Technology*, 39(3) :292–301, April 2006.

- [224] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle. Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 108 :123–132, October 2014.
- [225] E. Richaud, P-Y. Le Gac, and J. Verdu. Thermooxidative aging of polydicyclopentadiene in glassy state. *Polymer Degradation and Stability*, 102 :95–104, April 2014.
- [226] B. Huneau. Strain-induced crystallization of natural rubber : a review of x-ray diffraction investigations. *Rubber Chemistry and Technology*, 84(3) :425–452, September 2011.
- [227] R. Robinson. The vapour pressure and osmotic equivalence of sea water. *Journal of the Marine Biological Association*, 1954.
- [228] R. Petiaud and Q. Pham. Polychloroprene. I. Etude de la microstructure par RMN 1h. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 23(5), May 1985.
- [229] R. Ferguson. Infrared and nuclear magnetic resonance studies of the microstructures of polychloroprenes. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, 2(11) :4735–4741, November 1964.
- [230] M. Fontanille and Y. Gnanou. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, June 2014.
- [231] M. Zinet. *Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques*. PhD thesis, INSA Lyon, 2011.
- [232] M. Arhant. *Composites thermoplastiques pour enceintes sous-marines*. PhD thesis, Ecole Centrale Nantes, 2016.
- [233] P. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, NY, December 1953.
- [234] G. Kraus. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, 7(3) :861–871, May 1963.
- [235] H. Desai, K. Hendrikse, and C. Woolard. Vulcanization of polychloroprene rubber. I. A revised cationic mechanism for ZnO crosslinking. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(2) :865–876, July 2007.
- [236] Y. Miyata and M. Atsumi. Zinc Oxide Crosslinking Reaction of Polychloroprene Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 62(1) :1–12, March 1989.
- [237] A. Thomas and K. Muniandy. Absorption and desorption of water in rubbers. *Polymer*, 28(3) :408–415, March 1987.
- [238] P. Cognard. Colles et adhésifs, caractéristiques et types. *Techniques de l'ingénieur*, 2001.

- [239] T. Chapman. Models for polyurethane hydrolysis under moderately acidic conditions : A comparative study of hydrolysis rates of urethanes, ureas, and amides. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 27(6) :1993–2005, May 1989.
- [240] P-Y. Le Gac, D. Choqueuse, D. Melot, B. Melve, and L. Meniconi. Life time prediction of polymer used as thermal insulation in offshore oil production conditions : Ageing on real structure and reliability of prediction. *Polymer Testing*, 34(Supplement C) :168–174, April 2014.
- [241] P-Y. Le Gac, D. Choqueuse, and D. Melot. Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore conditions. *Polymer Testing*, 32(8) :1588–1593, December 2013.

Durabilité des assemblages métal/élastomère en milieu marin

Dans des contextes industriels spécifiques, coller un revêtement épais élastomère à des canalisations en acier constitue le meilleur moyen de les protéger de la corrosion en milieu marin. Ce travail de thèse a principalement pour objectif de mieux appréhender le comportement à long terme de ces assemblages acier/colle/revêtement en milieu marin. Deux approches complémentaires ont été définies. La première se base sur des outils statistiques pour traiter les données de caractérisations physico-chimiques des matériaux issus des assemblages utilisés en service depuis plus de trente ans. A partir de ces données hétérogènes (les assemblages sont différents en termes de formulations des matériaux, de procédé de collage et de conditions de vieillissement); des groupes homogènes présentant des scénarios de vieillissement identiques ont été identifiés et les mécanismes majeurs de dégradation du revêtement ont été établis. La seconde approche se focalise les assemblages actuellement utilisés dans les opérations de rénovation. Une démarche expérimentale a donc été mise en place en laboratoire afin d'accélérer de manière contrôlée le vieillissement des matériaux et assemblages. Les objectifs sont multiples. Pour chaque matériau (revêtement et colle), il s'agissait de comprendre les mécanismes de dégradation et les cinétiques d'absorption d'eau qui expliquent les évolutions de propriétés mécaniques et physico-chimiques observées au cours du vieillissement. De même, les interfaces ont été caractérisées et les paramètres de procédé qui influent sur la tenue de l'interface métallique ont été identifiés. Cette approche découplée a permis de mieux comprendre le comportement en milieu marin de l'assemblage d'étude à partir de celui des matériaux et interfaces présentes.

Mots clés: assemblages collés, polychloroprène, vieillissement marin, essais de pelage, essais Arcan, physico-chimie des polymères.

Durability of Metal/rubber assemblies in marine environment

In some industrial applications, bonding rubber coatings to metallic pipelines is a suitable solution to protect them from marine corrosion. This study deals with the long term behavior of such metallic coated pipelines in a marine environment. Two different approaches have been developed. The first focuses on degradation data of pipelines used for around thirty years in normal service conditions. As these bonded assemblies are different in terms of material formulations, manufacturing processes and aging conditions, statistical tools were used to identify homogeneous groups with identical aging mechanisms. Also, based on these results, the main degradation mechanisms of the rubber coating were established. The second approach focused on pipelines used currently in renovation operations. An experimental methodology was developed in the laboratory to accelerate aging processes. The bulk materials, surfaces and interfaces were characterized physically, chemically and mechanically before and after natural sea water ageing. This enabled an understanding of the mechanisms and kinetics governing adhesion and degradation to be developed. It also allowed the influence of sea water aging on the failure strength of the assembly of interest to be investigated.

Keywords: Bonded assemblies, polychloroprene, seawater aging, peel test, Arcan test, polymer chemistry
