



HAL
open science

Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes

Yossra Elkebir

► **To cite this version:**

Yossra Elkebir. Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes. Matériaux. Université de La Rochelle, 2019. Français. NNT : 2019LAROS013 . tel-02512074

HAL Id: tel-02512074

<https://theses.hal.science/tel-02512074>

Submitted on 19 Mar 2020

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

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

ÉCOLE DOCTORALE 618 Euclide

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

PROJET DE THÈSE

présenté par :

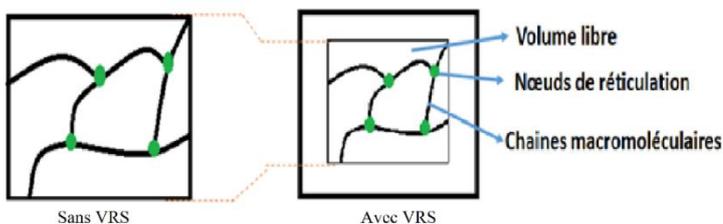
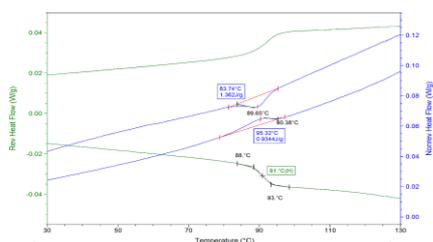
Yossra ELKEBIR

Soutenue le **19 novembre 2019**

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

Discipline : *Chimie des Matériaux*

Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes



Membres du Jury

Marjorie OLIVIER	Professeur, Université de Mons (Belgique)	Rapporteur
Peter DAVIES	Ingénieur de recherches, IFREMER de Brest	Rapporteur
Pascal CASARI	Professeur, Université de Nantes	Examineur
Lénaïk BELEC	Maitre de conférences, Université de Toulon	Examineur
Nicolas CAUSSE	Maitre de conférences, Université de Toulouse	Examineur
Stéphanie MALLARINO	Maitre de conférences, Université de La Rochelle	Examineur
Dao TRINH	Maitre de conférences, Université de La Rochelle	Invité
Sébastien TOUZAIN	Professeur, Université de La Rochelle	Examineur

Je dédie ce mémoire à mes parents

Remerciements

Je remercie, en premier lieu, M. Xavier FEAUGAS, Directeur du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement et M. Gilles BONNET, responsable de l'axe 4 « Durabilité, Microstructure, Protection et Revêtements », de m'avoir accueillie pour mener à bien mon doctorat au sein du laboratoire.

Ma thèse a été cofinancée par la région Poitou-Charentes que je tiens à remercier.

Mes sincères remerciements vont à Mme Marjorie OLIVIER et M. Peter DAVIES, qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je leur suis reconnaissante d'avoir pris du temps afin d'évaluer mon travail et d'avoir émis des critiques constructives. Je remercie également M. Pascal CASARI qui a accepté de présider le jury. J'adresse mes vifs remerciements aussi à Mme. LénaiK BELEC et M. Nicolas CAUSSE d'avoir accepté de participer au processus d'évaluation de ma thèse de doctorat.

Je remercie infiniment ma codirectrice de thèse, Mme Stéphanie MALLARINO, qui s'est toujours montrée présente, de par sa disponibilité, ses remarques, ses propositions, son aide aux traitements et interprétations des résultats et des analyses, et surtout sa gentillesse, son humour et sa bonne humeur.

Je tiens à remercier aussi mon directeur de thèse, M. Sébastien TOUZAIN pour m'avoir accompagnée durant plus de 3 ans à travers ses conseils, commentaires.

J'adresse mes vifs remerciements à MM. Quang-Dao Trinh pour sa disponibilité, ses conseils et explications en SECM. Ses idées et critiques pertinentes ont permis d'aller plus loin dans cette étude. M'appuyer sur son expérience m'a été particulièrement utile.

J'exprime aussi bien évidemment toute ma gratitude et mes remerciements à MM. Stéphane COHENDOZ, pour sa disponibilité, ses conseils et explications pour les manipulations sur la DSC.

Une mention spéciale est adressée à M. Bruno PERAUDEAU, notre Bob bricoleur, qui a beaucoup apporté à ce projet, notamment par l'aide à la conception et construction du banc de refroidissement des échantillons. Son ingéniosité fait des miracles !

Mes remerciements vont à :

- Mme Egle CONFORTO avec qui j'ai effectué les analyses par microscopie électronique à balayage
- Mme. Armelle Nouviaire pour m'avoir formée à l'appareil de mesure manométrique d'absorption de vapeur (Belsorp aqua 3) et avec qui j'ai effectué des analyses de détermination du mode de sorption de nos systèmes.

Un grand merci à toute l'équipe du LaSIE qui m'a aidée tout au long de la thèse : Christelle, Cyril, les doctorants, post-doctorants et stagiaires ainsi que les autres collègues qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de cette thèse.

D'autre part, je remercie sincèrement Mme Isabelle GAUBERT qui m'a accompagnée ces 3ans sur le plan administratif et sur le plan personnel.

Pour finir, mes sincères remerciements vont à ma famille avec mes parents en premier lieu ainsi que mes deux frères, mes amis et spécialement Rama, Mouna et Amira ; tous ont toujours été présents, me poussant à faire plus, à affirmer mes compétences et qui m'ont toujours encouragée et soutenue malgré tous les moments de doute.

Sommaire.....	1
Introduction.....	5

Chapitre I : Revue bibliographique

<u>A. La corrosion</u>	11
I. <u>Généralité</u>	11
II. <u>Peinture anticorrosion</u>	12
<u>B. Peintures polyépoxydiques</u>	13
I. <u>Généralités</u>	13
II. <u>Mécanismes de polymérisation</u>	13
1. <u>Structure du réseau réticulé</u>	14
2. <u>Evolution de la structure lors de la réticulation</u>	16
III. <u>Phénomène de vieillissement physique : aspect micro- et macroscopique</u>	18
1. <u>Aspects généraux et analyse du phénomène</u>	18
2. <u>Optimisation du vieillissement par relaxation structurale (VRS)</u>	20
3. <u>Influence du vieillissement physique par relaxation structurale sur les propriétés physicochimiques et mécaniques des polymères</u>	22
<u>C. Vieillissement hygrothermique des résines époxy/amine</u>	22
I. <u>Mécanisme de diffusion de l'eau</u>	22
II. <u>Effet du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes de prise d'eau</u>	25
III. <u>Les modèles de diffusion</u>	26
IV. <u>Modification structurale lors de la prise en eau</u>	30
1. <u>Gonflement</u>	30
2. <u>Plastification</u>	31
<u>D. Suivi des peintures par méthode électrochimique</u>	32
I. <u>La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)</u>	32
II. <u>Prise en eau</u>	33
<u>E. Etudes précédentes et démarches scientifiques :</u>	33
<u>Références bibliographiques</u>	36

Chapitre II : Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial : influence de la microstructure

<u>I. Mise en œuvre du système DGEBA/Jeffamine230</u>	49
1. <u>Réactifs utilisés</u>	49
a. <u>Prépolymère époxy DGEBA</u>	49

Sommaire

b. <u>Durcisseurs</u>	49
2. <u>Systèmes modèles théoriques</u>	51
a. <u>Densité de réticulation</u>	52
b. <u>Paramètres de solubilité</u>	53
3. <u>Protocole de préparation des films libres</u>	55
4. <u>Vérification de la stœchiométrie du mélange</u>	57
II. <u>Propriétés initiales des films libres DGEBA/Jeffamine230</u>	58
1. <u>Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</u>	58
2. <u>Masse volumique</u>	59
3. <u>Analyse calorimétrique différentielle (DSC)</u>	60
4. <u>Analyse thermomécanique (DMA)</u>	61
a. <u>Densité de réticulation</u>	63
b. <u>Fraction de volume libre</u>	64
III. <u>Synthèse</u>	65
Références bibliographiques	67

Chapitre III : Vieillessement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

I. <u>Mode de sorption</u>	73
II. <u>Protocole de vieillissement</u>	75
III. <u>Impact de la microstructure sur le vieillissement hygrothermique</u>	76
1. <u>Courbes de sorption et de désorption</u>	76
a. <u>Sorption</u>	76
b. <u>Désorption</u>	82
2. <u>Solubilité apparente</u>	83
3. <u>Modélisation de la diffusion de l'eau</u>	86
a. <u>Phase de sorption</u>	87
b. <u>Phase de désorption</u>	92
IV. <u>Evolution des paramètres microstructuraux au cours du cycle de vieillissement</u>	93
1. <u>Evolution de la structure chimique</u>	93
2. <u>Evolution de la température de transition vitreuse</u>	95
3. <u>Evolution des relaxations structurales</u>	97
4. <u>Evolution des fractions du volume libre</u>	99
IV. <u>Synthèse</u>	100

<u>Références bibliographiques</u>	101
--	-----

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

<u>I. Protocole de préparation des films libres avec vieillissement par relaxation structurale (VRS)</u>	107
--	-----

<u>II. Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés initiales</u>	107
---	-----

1. <u>Masse volumique</u>	107
2. <u>Analyse calorimétrique différentielle (DSC)</u>	108
3. <u>Analyse thermomécanique (DMA)</u>	110
4. <u>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)</u>	112

<u>III. Influence du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur le vieillissement hygrothermique</u>	113
---	-----

1. <u>Courbes de sorption</u>	114
2. <u>Courbes de désorption</u>	116
3. <u>Solubilité apparente</u>	117
4. <u>Modélisation de la diffusion de l'eau</u>	118

<u>IV. L'évolution des propriétés physico-chimiques au cours du cycle de vieillissement</u>	122
---	-----

1. <u>Evolution de la température de transition vitreuse</u>	122
2. <u>Evolution de la structure chimique</u>	125
3. <u>Les relaxations structurales</u>	125
4. <u>Calcul de la fraction du volume libre</u>	128

<u>IV. Synthèse</u>	128
---------------------------	-----

<u>References bibliographiques</u>	130
--	-----

Chapitre V : Influence du vieillissement par relaxation structurale sur la prise en eau des revêtements DGEBA/Jeffamine 230

<u>I. Préparation des revêtements et caractérisation initiale</u>	135
---	-----

1. <u>Mise en œuvre des revêtements DGEBA/Jeffamine230</u>	135
2. <u>Caractérisation des propriétés initiales</u>	135
<u>a. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</u>	135
<u>b. Température de transition vitreuse (MDSC)</u>	137

Sommaire

c. <u>Relaxations structurales (DMA)</u>	138
<u>II. Mesure de la prise en eau des revêtements par SIE</u>	139
1. <u>Protocole de mesure</u>	139
2. <u>Courbes de sorption</u>	142
3. <u>Analyse thermodynamique de la diffusion</u>	147
<u>III. Evolution dimensionnelle</u>	150
1. <u>Gonflement par microscopie électrochimique à balayage (SECM)</u>	150
2. <u>Prise en compte du gonflement dans les calculs de SIE</u>	154
3. <u>Analyse des paramètres thermodynamique : prise en compte du gonflement</u>	156
<u>IV. Synthèse</u>	159
<u>Références bibliographiques</u>	160
Conclusions et perspectives	163
Annexes	167

Introduction

Les structures métalliques en milieu humide ou marin sont soumises à des facteurs environnementaux agressifs qui, non seulement affectent leurs conditions de fonctionnement, mais aussi peuvent les dégrader par la corrosion.

Il existe plusieurs méthodes pour lutter contre la corrosion, mais la solution la plus aisée et la moins coûteuse est l'application d'une peinture. Ces peintures, à base de polymère, peuvent néanmoins elles aussi subir un ensemble de contraintes particulièrement agressives, quand elles sont exposées à un milieu humide, salin, oxygéné, ensoleillé... Cela entraîne un affaiblissement des propriétés physico-chimiques et mécaniques et donc une dégradation des peintures. Il est alors primordial de prédire leur durée de vie en conditions de service. L'objectif de ce travail s'inscrit dans ce contexte.

Les formulations de peintures sont cependant complexes et le laboratoire LaSIE a choisi, depuis plusieurs années, de concentrer ses travaux sur des systèmes époxy modèles, afin de préciser l'influence de la nature de la résine sur la durabilité des peintures. Nguyen¹ a étudié le système DGEBA/TETA sous contraintes environnementales couplées (eau/température/contrainte mécanique) et Bouvet² a focalisé ses travaux sur les relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles DGEBA/DAMP, en comparant ses résultats avec ceux obtenus par Nguyen. Ces deux auteurs ont particulièrement étudié les mécanismes d'absorption d'eau dans leurs systèmes réalisés sous forme de films libres et de revêtements appliqués sur substrat métallique. Nguyen a montré que la mise en œuvre (protocole de cuisson) influait sur les propriétés initiales et les résultats de Bouvet ont prouvé que la mise en forme modifiait l'évolution des propriétés de sorption d'eau, avec notamment un gonflement plus important des revêtements par rapport au film libre. L'ensemble des résultats obtenus dans ces deux thèses de doctorat n'a cependant pas permis de répondre à toutes les questions soulevées.

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur le vieillissement de la résine DGEBA/Jeffamine230, avec deux objectifs distincts. Le premier concerne l'influence de la microstructure du réseau polymère sur les mécanismes d'absorption d'eau. En effet, ces mécanismes font appel à deux approches différentes : l'approche volumique, qui met en jeu le volume libre du réseau macromoléculaire et/ou l'approche interactionnelle qui met en avant les interactions des molécules d'eau avec les sites polaires du réseau. En choisissant le réseau DGEBA/Jeffamine230, possédant une fraction de volume libre plus élevée et une densité de réticulation plus faible que les deux précédents réseaux étudiés au laboratoire, nous souhaitons pouvoir préciser les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes. Le second objectif concerne la mise en œuvre où un vieillissement physique peut être induit en fonction de la phase de refroidissement. Avec une modification du réseau polymère due au vieillissement par relaxation structurale, la question se pose alors de savoir si les mécanismes d'absorption d'eau sont modifiés et si oui, comment.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Nous y présentons les peintures polyépoxydes anticorrosion, le vieillissement physique par relaxation structurale puis les mécanismes du vieillissement hygrothermique des réseaux polymériques.

Le deuxième chapitre décrit les conditions de réalisation des différents échantillons sous forme de films libres, ainsi qu'une caractérisation de leurs propriétés initiales. Une comparaison entre le système DGEBA/Jeffamine230 avec les deux autres systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP réalisés par Nguyen et Bouvet est donnée. Cette comparaison nous permet de dégager des relations entre les propriétés initiales et la microstructure. Ces relations, dégagées lors du deuxième chapitre, vont nous permettre de comprendre et d'étudier les mécanismes de sorption d'eau et de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux au cours du vieillissement hygrothermique, qui sera présenté dans le chapitre 3. L'objectif de ce chapitre 3 est donc d'identifier les paramètres qui influencent la prise en eau du système DGEBA/Jeffamine230.

Le quatrième chapitre porte sur la modification de la structure du système DGEBA/Jeffamine230 par le vieillissement par relaxation structurale. Ici, en adaptant le protocole de préparation, différentes quantités de vieillissement physique sont générées dans les systèmes DGEBA/Jeffamine230. Le vieillissement hygrothermique de ces systèmes permet alors d'étudier l'influence du vieillissement par relaxation structurale initial sur les mécanismes de sorption d'eau.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la prise en eau des revêtements déposés sur plaques d'aluminium. Une comparaison entre la prise en eau des revêtements et des peintures sous forme de films libres est réalisée, ce qui nous a amené à prendre en compte le phénomène de gonflement dans l'obtention des caractéristiques de sorption d'eau (teneur à saturation et cinétique de diffusion).

Une conclusion générale et des perspectives terminent ce travail.

¹ Nguyen Dang D. 2012. *Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées*. Thèse. Université de la Rochelle, La Rochelle. 172 pp

² Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles*. Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp

Chapitre I :
Revue bibliographique

Table des matières

<u>A. La corrosion</u>	11
I. <u>Généralité</u>	11
II. <u>Peinture anticorrosion</u>	12
<u>B. Peintures polyépoxydiques</u>	13
I. <u>Généralités</u>	13
II. <u>Mécanismes de polymérisation</u>	13
1. <u>Structure du réseau réticulé</u>	14
2. <u>Evolution de la structure lors de la réticulation</u>	16
III. <u>Phénomène de vieillissement physique : aspect micro- et macroscopique</u>	18
1. <u>Aspects généraux et analyse du phénomène</u>	18
2. <u>Optimisation du vieillissement par relaxation structurale (VRS)</u>	20
3. <u>Influence du vieillissement physique par relaxation structurale sur les propriétés physicochimiques et mécaniques des polymères</u>	22
<u>C. Vieillissement hygrothermique des résines époxy/amine</u>	22
I. <u>Mécanisme de diffusion de l'eau</u>	22
II. <u>Effet du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes de prise d'eau</u>	25
III. <u>Les modèles de diffusion</u>	26
IV. <u>Modification structurale lors de la prise en eau</u>	30
1. <u>Gonflement</u>	30
2. <u>Plastification</u>	31
<u>D. Suivi des peintures par méthode électrochimique</u>	32
I. <u>La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)</u>	32
II. <u>Prise en eau</u>	33
<u>E. Etudes précédentes et démarches scientifiques :</u>	33
<u>Références bibliographiques</u>	36

A. La corrosion

I. Généralité

La corrosion est un phénomène vaste qui touche toutes sortes de matériaux métalliques et génère une perte de métal très importante. Cette corrosion est obtenue suite à l'exposition des métaux à différents facteurs agressifs, comme l'eau, les rayons U.V, les vents, les fortes températures et les contraintes mécaniques. Cette corrosion implique des changements et des modifications dans les propriétés du métal¹. Dans la majorité des cas, la corrosion est une réaction électrochimique entre l'acier et l'environnement.

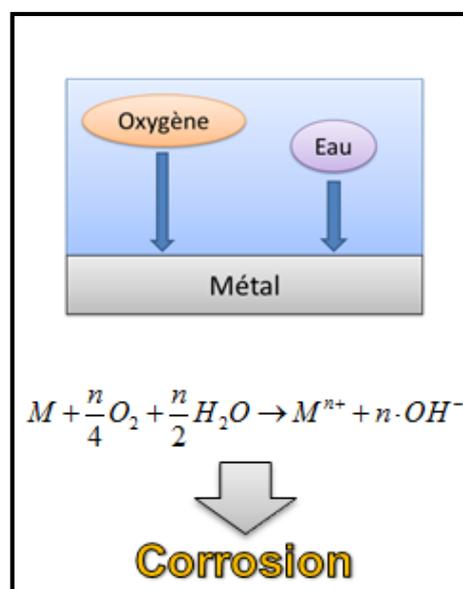


Figure (I-1) : Présentation du phénomène de corrosion.

La corrosion conduit alors à la destruction des structures métalliques. Il est alors nécessaire de les protéger. Il est difficile de supprimer le phénomène de corrosion, néanmoins il peut être ralenti. Les moyens de protection sont classés en quatre catégories :

- Par une protection cathodique ;
- Par une protection anodique ;
- Les inhibiteurs de corrosion ;
- Les revêtements métalliques ou organiques comme les peintures anticorrosion.

Dans cette étude nous nous intéressons à la protection par l'application de revêtements organiques et plus particulièrement à base de résine époxy. L'application d'une peinture anticorrosion présente la meilleure solution technique et économique. En France, les peintures anticorrosion permettent de sauver environ 18000 tonnes d'aciers par an².

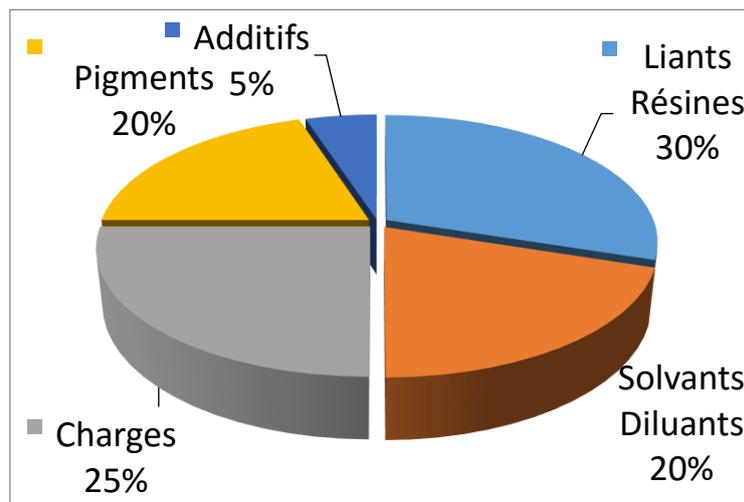
Le choix d'un système de peinture anticorrosion adéquat pour une meilleure protection contre la corrosion nécessite de prendre en considération son aptitude à résister au milieu dans lequel il sera exposé. Pour chaque application, il faut prendre en compte les facteurs extérieurs lors de la sélection du meilleur revêtement anticorrosion pour avoir une meilleure durabilité.

II. Peinture anticorrosion

Selon Laout³ « une peinture est un produit liquide ou en poudre, contenant des pigments, destiné à être appliqué sur une surface pour former un feuil opaque doué de qualités protectrices, décoratives ou techniques particulières ». L'application d'une couche de peinture sur un substrat métallique empêche la diffusion des différents éléments agressifs comme l'eau, l'oxygène ou les ions et donc réduit la corrosion de ce dernier⁴.

Une peinture anticorrosion est un système multiphasique constitué de : liant, pigments, matière de charges, solvants, diluants, additifs, colorants^{5 6}....

La figure (I-2) présente la composition classique d'une peinture liquide à base de solvant.



Figure(I-2) : Composition d'une peinture liquide à base de solvant.

- Liants et/ou mélange de liants : permet d'assurer le lien entre les différents constituants de la peinture, il assure aussi l'adhésion de la peinture sur le substrat métallique. Le résine ou le liant est à l'origine des propriétés physico-chimiques et mécaniques de la peinture^{3 5}.
- Pigments : des fines particules minérales ou organiques, pratiquement insoluble dans les milieux de suspension usuels, utilisée en raison de leurs propriétés optique, protectrice ou décoratives. Ils possèdent des indices de réfraction élevés³.
- Charges : ce sont des solides pulvérulents de granulométrie supérieure à celle des pigments, insoluble dans le milieu de suspension dont l'indice de réfraction est généralement inférieur à 1,7. En raison de leurs propriétés chimiques ou physiques, son ajout à une peinture anticorrosion peut améliorer les propriétés de protection⁷.

- Solvants : permet de solubiliser le liant ou le mélange de liant même à forte concentration. Le choix de solvant est effectué par le formulateur en fonction de la nature chimique du liant.
- Diluants : permettent de régler la viscosité de la peinture, incorporés en cours de fabrication ou au moment de l'emploi, permet d'avoir des bonnes caractéristiques d'étalement.
- Additifs : sont des substances minérales ou de synthèse ajoutées en faible dose, permettent d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques lors de la fabrication ou/et la conservation ou/et l'application de la peinture. Parmi ces additifs, il y a l'agent mouillant qui permet le mouillage, l'agent anti-sédimentation, l'agent dispersant, l'agent épaississant...

B. Peintures polyépoxydiques

Cette partie présente les résines utilisées dans cette étude. Tout d'abord, quelques notions sur les résines époxy sont présentées, puis les mécanismes de réticulation sont étudiés. La dernière partie explique le phénomène de vieillissement par relaxation structurale et son effet sur le réseau polymérique.

I. Généralités

Les résines époxy ont été découvertes par le Suisse P. Castan (1939) et l'américain S.O. Greenlee (1939). Ces résines sont largement utilisées dans le domaine de l'anticorrosion en raison de leurs caractéristiques uniques. Ce réseau polymérique obtenu présente certaines performances qui lui permettent d'être appliqué dans plusieurs domaines, tels que l'industrie aéronautique et automobile, l'industrie électrique moyenne et haute tension, les revêtements résistant aux agents chimiques. Elles présentent une bonne adhésion, une bonne résistance aux produits chimiques et des propriétés physico-chimiques importantes⁸⁻¹².

Le terme époxyde correspond à une variété de prépolymères comportant un ou plusieurs motifs époxydiques qui vont réagir avec un agent de réticulation appelé durcisseur pour former un réseau tridimensionnel appelé produit thermodurci stable^{8,13}. La réticulation est une réaction de polyaddition puisqu'il n'y a pas un départ de tiers produit comme l'eau.

II. Mécanismes de polymérisation

La mise en œuvre des thermodurcissables correspond à un changement de la matière suite à une réaction de polyaddition irréversible. Les résines époxydes peuvent être manipulées à froid si leur viscosité est faible, et peuvent être maintenues à une certaine température pendant le temps nécessaire pour une réticulation complète¹⁴.

La réaction principale de la polyaddition est l'attaque nucléophile du cycle époxyde par une amine primaire, ce qui permet d'obtenir une amine secondaire qui peut attaquer à son tour un autre cycle époxyde n'ayant pas réagi pour former une amine tertiaire^{8,13,15-21}. Les réactions mises en jeu entre

l'amine et le groupe époxyde pour obtenir l'amine secondaire et tertiaire sont présentées sur figure (I-3).

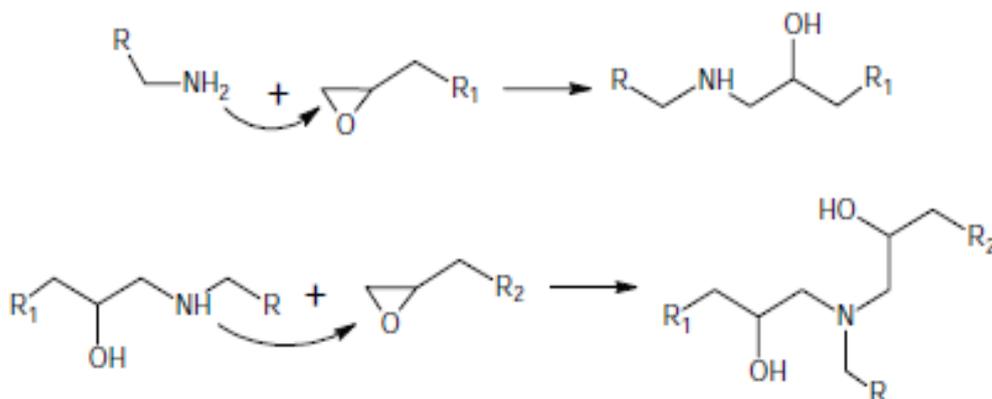


Figure (I-3) : Réactions mises en jeu au cours de la polyaddition.

Lors de la formation de l'amine tertiaire, le système devient partiellement réticulé et l'encombrement stérique est très important^{13,22}. L'attaque des cycles époxydes par les amines permet de créer de nombreux groupes hydroxyles –OH qui procurent les différentes propriétés adhésives et structurales des polyépoxy.

La réticulation de la résine époxyde est un phénomène qui dépend de plusieurs facteurs, comme la proportion stœchiométrique, les fonctionnalités des réactifs, la concentration en durcisseur²³⁻²⁵, l'agitation lors du mélange des réactifs²⁶, les paramètres de cuisson (le temps et la température)²⁷⁻²⁹ et la nature des réactions chimiques mises en jeu. Ces réactions peuvent être inter ou intramoléculaires, ce qui conduit soit à la formation des nœuds de réticulation, ou la cyclisation des macromolécules. Ces facteurs vont influencer les propriétés mécaniques de la peinture.

La résine époxyde la plus utilisée est le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA). Elle est issue de la condensation du bisphénol A (2, 2-di(4-hydroxy-phényle) propane) avec l'épichlorohydrine dans un milieu alcalin^{12,13,30}. La DGEBA est bifonctionnelle et elle possède deux types de sites réactifs : les groupements hydroxyle et les cycles époxydes qui sont plus réactifs.

1. Structure du réseau réticulé

Le réseau tridimensionnel d'un polymère thermodurcissable peut se présenter sous différents aspects. Une réticulation modérée dépend de plusieurs conditions (durcisseur optimal, processus de réticulation optimisé et maîtrisé^{31...})^{8,32}. En pratique, ces conditions sont difficiles à atteindre et par conséquent, le réseau formé présente une structure hétérogène, qui dépend fortement de la température. A une faible température, l'activité chimique est faible, la totalité du durcisseur ne réagit pas ce qui implique une formation d'agrégats qui empêchent la création des chaînes pendantes et fragilisent le réseau.

Au contraire, à fortes températures, la totalité du durcisseur peut réagir et donc on se rapproche d'un réseau modèle avec une structure plus homogène. En se basant sur les diagrammes temps-température-transformation (TTT) élaborés par Gillham³³ (figure (I-4)), nous pouvons suivre l'évolution de la polymérisation en fonction de la température et du temps.

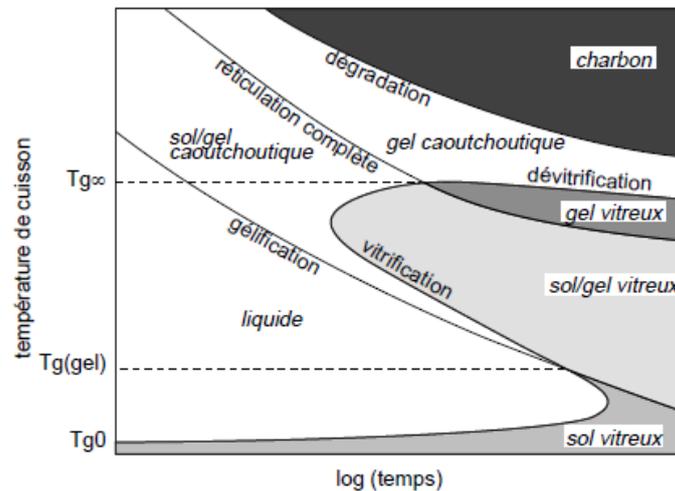


Figure (I-4) : Diagramme temps-température-transformation.

Ce diagramme TTT permet d'identifier les différentes étapes caractéristiques de la polymérisation^{13,20}.

- La gélification : c'est une transformation irréversible. Elle présente le passage de l'état visqueux à l'état caoutchoutique. Ce changement est la conséquence d'une augmentation brutale de la masse molaire moyenne du réseau en formation. L'apparition de la gélification est due à un taux de conversion fixé indépendant de la température mais liée au rapport stœchiométrique¹³. Après la gélification, le système se compose de deux phases ; une fraction insoluble (gel) et une fraction soluble (sol). A partir de cette étape le polymère ne peut plus être mis en forme.
- La vitrification : c'est une transformation réversible. Elle présente le passage de l'état caoutchoutique à un état vitreux. En fait, l'avancement de la polymérisation est suivi par une augmentation de la température de transition vitreuse Tg . Lorsque la Tg du système est égale à la température de la réaction, le système devient vitreux. La vitrification est liée à l'augmentation de la densité de réticulation et une chute de la mobilité moléculaire dans le réseau tridimensionnel. La vitesse de la réaction devient lente mais elle ne devient pas nulle³³. Une augmentation de la température au-delà de la température de transition vitreuse Tg permet de dévitrifier le matériau pour poursuivre la réticulation.

Afin d'avoir une réticulation complète sans avoir des tensions internes ou fissures au sein du matériau⁸, un cycle de cuisson adapté à plusieurs étapes doit être appliqué. Un cycle de cuisson optimal doit se composer d'une gélification à température modérée, d'une augmentation par palier

de la température afin d'initier la réticulation, puis une étape de post-réticulation à température supérieure à la température de transition vitreuse²². Le refroidissement aussi doit être soigneusement contrôlé.

2. Evolution de la structure lors de la réticulation

a. Densité de réticulation

Une densité de réticulation présente la concentration en nœuds de réticulation par unité de volume (X') ou de masse (X) (respectivement équation (I-1) et (I-2))^{34,35}. Elle constitue un paramètre très important dans la définition de la microstructure du système.

$$X' = \frac{N}{V} \text{ (en mol.m}^{-3}\text{)} \quad (\text{I-1})$$

$$X = \frac{N}{M} \text{ (en mol.kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{I-2})$$

Avec N le nombre de nœuds de réticulation et V et M , le volume et la masse molaire considérés.

b. Volume libre

Le volume libre est un second paramètre important permettant de caractériser expérimentalement la microstructure de système époxy-amine. Il représente le rapport entre le volume libre et le volume total du système considéré. Il correspond à l'espace disponible entre les chaînes moléculaires³⁶, il représente les petites cavités entre les mailles du réseau. En effet, les chaînes macromoléculaires n'occupent pas la totalité du volume et laissent des petites cavités entre les mailles du réseau polymérique. Ce volume occupé inclus à la fois le volume des molécules représentées par leur rayon de Van der Waals, et le volume associé aux mouvements vibrationnels de ces molécules³⁷.

La fraction de volume libre peut être déterminée par analyse mécanique dynamique (DMA). La réponse d'un polymère soumis à une sollicitation mécanique dépend du temps et la température. La loi de William Landel Ferry (WLF)³⁸(Equation (I-3)) donne la relation entre la sollicitation et la température.

$$\log a_T = \frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (\text{I-3})$$

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

Cette loi permet d'obtenir la fraction du volume libre, à partir du paramètre C_1 (équation (I-4))³⁹:

$$C_1 = \frac{B}{2,303 \times f_0} \quad (\text{I-4})$$

avec B représentant un coefficient proche de 1 et f_0 la fraction de volume libre.

Le paramètre C_2 est quant à lui relié au coefficient d'expansion thermique α_f et au volume libre f_0 par l'équation (I-5) :

$$C_2 = \frac{f_0}{\alpha_f} \quad (I-5)$$

Pour des polymères linéaires couramment employés, les valeurs de C_1 et C_2 varient peu. Ils prennent alors des valeurs dites pseudo-universelles : C_1 vaut 17 et C_2 54 K^{39,40}. Dans le cas de polymères réticulés, ces valeurs sont modifiées en raison de la réticulation³⁹.

c. Transition vitreuse

La Tg présente le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique avec une modification importante de certaines propriétés du matériau (viscosité, volume spécifique, modules dynamiques...) ⁴¹. La Tg dépend de plusieurs paramètres, comme la mise en œuvre, la température de cuisson, l'avancement de la réticulation, la nature et les fractions des différents constituants, le rapport stœchiométrique époxy/amine ^{42,43}(tableau (I-1)).

Paramètre	Effet sur Tg
Stœchiométrie	Passe par un maximum
Avancement de la réticulation	Augmentation
Rigidité des constituants de base	Augmentation
Taille des mailles importante	Diminution
Utilisation d'un catalyseur	Diminution

Les techniques expérimentales utilisées qui déterminent la Tg sont:

- Mesure de la chaleur spécifique
- Mesure des indices de réfraction (caractérisation optique)
- Mesure de viscosité (rhéologie)
- Mesure des modules d'élasticité dynamique (Tg mécanique)

Les deux techniques les plus fréquemment utilisées sont l'analyse mécanique dynamique (DMA) et la calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Pour la DMA, la Tg mécanique peut être relevée sur le paramètre d'amortissement $\tan \delta$, ce pic est appelé la transition α ^{44,45}. La transition α présente la plus forte intensité¹². Ce sont des mouvements des chaînes entre les nœuds de réticulation, pour un passage, en température décroissante, de l'état caoutchoutique à l'état vitreux, qui est un état hors équilibre. La

température de transition vitreuse diminue avec l'augmentation de la mobilité des chaînes^{56,61,62}. Une chute du module élastique est observée pour le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique⁴⁸.

Pour la DSC, la Tg est caractérisée par le changement de la capacité calorifique, et donc se traduit par un changement de ligne de base. La méthode est alors celle des tangentes à mi-hauteur. Les valeurs de Tg obtenues par DSC et par DMA sont différentes. En effet, en DSC, la Tg traduit une transition entre deux états thermodynamiques alors qu'en DMA elle traduit le passage d'un état moléculaire figé mécaniquement (état vitreux) vers un état moléculaire mobile. La DSC ne fait donc intervenir qu'un échange de chaleur alors que la DMA met en avant les relaxations moléculaires^{12,45}.

d. Les transitions secondaires

L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la mobilité des chaînes moléculaires. Cette mobilité des chaînes est présentée par différentes transitions^{49,50}. Il est ainsi possible d'étudier les relaxations structurales en les soumettant à un balayage en température suivi par DMA⁵¹. La DMA permet de suivre l'évolution de deux paramètres : le module de conservation, le module de perte et le facteur d'amortissement $\tan \delta$ qui correspond au rapport du module de perte sur le module de conservation⁵².

Pour les systèmes époxy, trois transitions apparaissent sur la courbe du facteur d'amortissement : la relaxation α ou la transition vitreuse et deux autres transitions :

- La transition γ : est observée entre -120°C et -100°C , associée aux réarrangements conformationnels des séquences aliphatiques flexibles du durcisseur amine ou de la partie époxy.
- La transition β : elle correspond aux mouvements des chaînes flexibles, elle augmente avec le degré de réticulation moyen. Elle est observée à -70°C et -40°C ^{12,53}.

III. Phénomène de vieillissement physique : aspect micro- et macroscopique

Le vieillissement d'un matériau polymère est une évolution lente de ses propriétés au cours du temps. Le vieillissement du matériau peut être lié aux interactions entre le polymère et l'environnement, ou à la propre instabilité du matériau. Le vieillissement que nous allons expliquer dans cette partie concerne le vieillissement physique. Le moteur principal du vieillissement physique est la tendance des matériaux amorphes à atteindre un état d'équilibre conformationnel qu'ils n'avaient pas atteint lors de leur refroidissement (de l'état « liquide » à l'état vitreux) essentiellement pour des raisons cinétiques. Ce processus est appelé « relaxation structurale ».

1. Aspects généraux et analyse du phénomène

Le vieillissement par relaxation structurale est un phénomène qui n'altère pas la composition chimique du polymère. Ce phénomène recouvre l'ensemble des modifications lentes qui touchent la structure physique du matériau et qui pourraient se traduire par une variation dimensionnelle ou juste

une réorganisation interne des chaînes moléculaires⁴⁵. La cinétique de l'évolution de ce phénomène est reliée à la mobilité moléculaire dans la phase vitreuse.

Un paramètre important qui influence ce phénomène est le volume libre. La figure (I-5) montre l'évolution du volume libre lors du refroidissement d'un polymère depuis l'état liquide. A l'état liquide, la mobilité des chaînes moléculaires, les unes par rapport aux autres, est très importante. Le refroidissement provoque alors une contraction du volume libre et un ralentissement des mouvements. A partir de la T_g , la viscosité du liquide va rapidement augmenter⁵⁴. Le matériau est alors hors équilibre et toute réorganisation structurale étant interdite aux échelles de temps considérées⁵⁵⁻⁵⁷, échelles de temps qui dépendent de la vitesse de refroidissement imposée. Le matériau devient donc amorphe ou aussi vitreux.

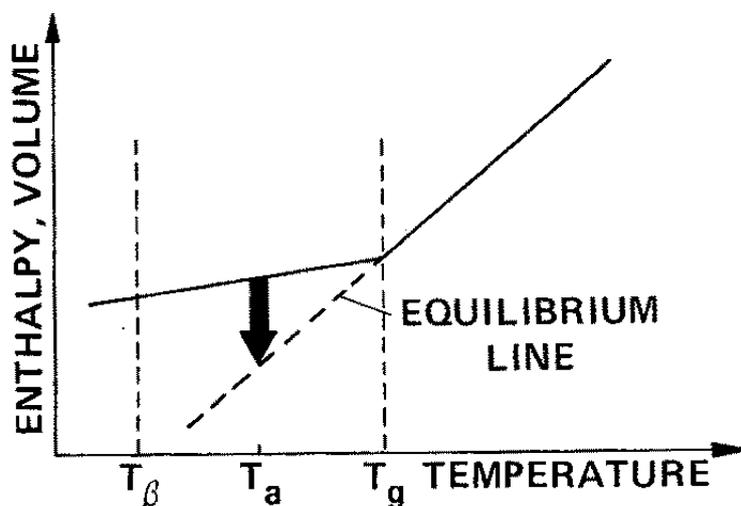


Figure (I-5) : Evolution du volume libre d'un polymère lors de son refroidissement de l'état liquide vers l'état amorphe. On voit que le volume libre de l'état amorphe est plus grand que celui de l'état d'équilibre⁵⁸

Les polymères vitreux sont caractérisés donc par une structure désordonnée qui montre un état thermodynamique hors équilibre. L'existence de la mobilité moléculaire permet alors au polymère d'atteindre des états thermodynamiques plus stables. Des réorganisations des segments plus ou moins longs des chaînes de polymères constituent les principaux modes. Ces mouvements moléculaires dépendent du volume libre et sont activés par la température.

A des températures élevées, la relation entre le volume libre du matériau et la température est linéaire, comme le montre la ligne d'équilibre de la phase amorphe sur la figure (I-6)⁵⁴.

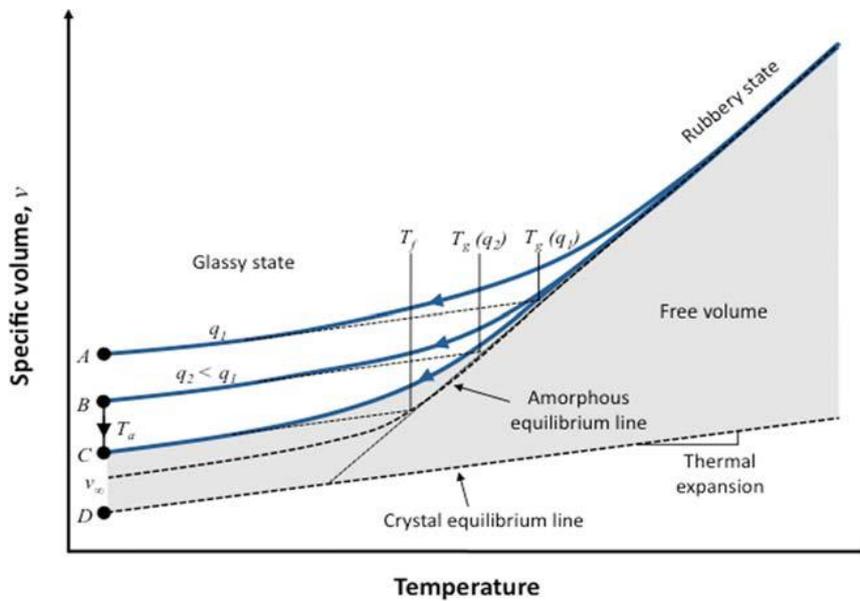


Figure (I-6) : Evolution du volume spécifique en fonction de la température pour un polymère époxy. La région grisée indique la quantité de volume libre dans le polymère⁵⁷.

La figure (I-6) nous montre l'évolution du volume spécifique en fonction de la température. En dessous de T_g , et à une température suffisamment basse, la mobilité moléculaire est réduite. Donc des relaxations structurales se produisent très lentement et donnent lieu à un phénomène de vieillissement physique (flèche BC). Ce phénomène dépend de la vitesse de refroidissement, comme le montre la figure (I-6), une diminution de la vitesse de refroidissement (q_2) permet d'obtenir un volume libre moins important. En effet, une diminution de la vitesse de refroidissement laisse le temps aux différentes molécules de se réorganiser et d'établir des liaisons de basse énergie au voisinage de la T_g . Par conséquent, on obtient un volume libre moins important et le système est plus dense.

2. Optimisation du vieillissement par relaxation structurale (VRS)

La cinétique du vieillissement dépend du temps et de la température. L. Barrar et al.⁵⁹ montrent que les pics endothermiques, représentatifs du VRS, augmentent avec l'augmentation du temps de vieillissement.

Choi et al.⁶⁰ ont adopté un modèle constitutif pour étudier l'influence de la température de vieillissement sur les comportements des thermodurcissables amorphes. Les résultats de la simulation ont montré que la température de vieillissement optimale, à laquelle la mobilité des chaînes est suffisamment importante pour créer des liaisons entre les chaînes moléculaires, est environ $20\text{ }^\circ\text{C}$ en dessous de T_g . Néanmoins, la quantité de vieillissement ne dépend pas que de la température mais aussi du temps de vieillissement⁵⁹.

Le vieillissement structural peut être mesuré par plusieurs méthodes^{55 61,62}, comme la spectroscopie diélectrique, qui est utilisée pour déterminer les relaxations structurales par le calcul de la

permittivité électrique du polymère avec différents temps de vieillissement ⁶³. Mais la méthode la plus fréquemment utilisée est la DSC. Cette technique permet de mesurer l'enthalpie (ΔH) du pic endothermique associé au VRS ^{64,65} qui apparaît juste au-dessus de la T_g ⁶⁶⁻⁷⁰. Le principe est décrit sur la figure (I-7) ⁵⁵.

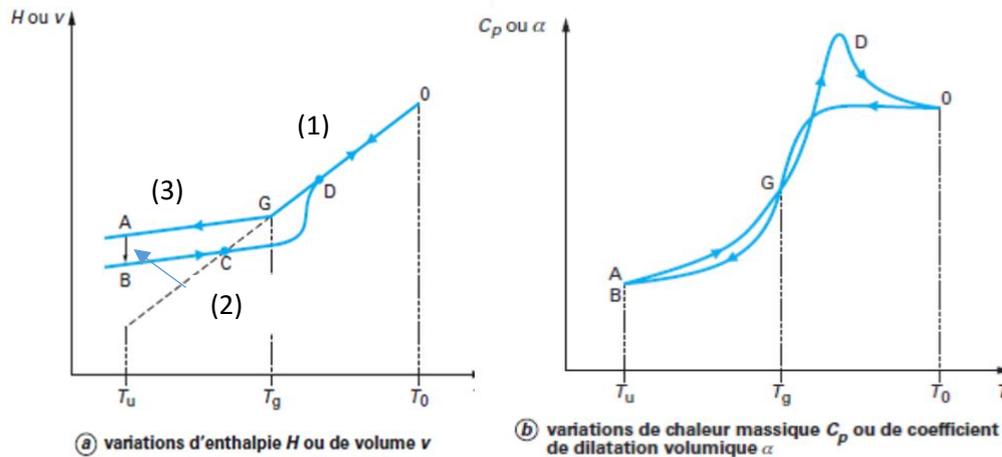


Figure (I-7) : Caractérisation du VRS par analyse DSC¹²⁴

La figure (I-7) présente deux courbes : une courbe avec l'évolution de l'enthalpie ou du volume en fonction de la température, et une seconde courbe qui présente l'évolution de C_p en fonction de T . Pour les deux courbes, nous avons un cycle qui comporte 3 étapes :

- Une diminution programmée de la température de T_0 à T_u ;
- Une étape isotherme à T_u ;
- Une augmentation de température de T_u à T_0 .

Après le refroidissement à T_u , le matériau est dans un état hors équilibre. Les macromolécules sont figées avec un excès de volume et d'enthalpie.

Lorsque l'échantillon, soumis à un vieillissement isotherme $T=T_u$, est réchauffé, on s'attend à ce qu'il revienne à l'équilibre, c'est-à-dire à l'état caoutchoutique/liquide au point (C). En fait, sa mobilité moléculaire ayant diminuée au cours de l'étape isotherme (due au VRS), il ne peut pas alors réagir dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de montée en température. Il va donc dépasser le point d'équilibre (C) et y retourner de façon rapide sur la courbe liquide d'équilibre (le point D) lorsqu'il disposera de suffisamment d'énergie thermique. Sur le thermogramme de la capacité thermique $C_p = f(T)$, le phénomène se traduit par l'apparition d'un pic endothermique, aussi appelé pic de relaxation, au voisinage immédiat de la température de transition vitreuse T_g . L'amplitude de ce pic augmente avec la durée de vieillissement et la température de transition vitreuse est décalée à plus haute température^{55,56}.

3. Influence du vieillissement physique par relaxation structurale sur les propriétés physicochimiques et mécaniques des polymères

Le vieillissement physique ou vieillissement par relaxation structurale implique des changements réversibles des propriétés sans modification de la structure chimique^{59,71}.

Parmi les propriétés modifiées, nous pouvons citer :

- la densité de réticulation ;
- le volume libre ;
- l'enthalpie de relaxation ;
- la température du pic endothermique ;
- la viscoélasticité ;

Le vieillissement par relaxation structurale peut modifier aussi d'autres propriétés du matériau, par exemple :

- une augmentation de la contrainte au seuil haut de plasticité^{55,56} ;
- une augmentation du module de relaxation ;
- une diminution de la perméabilité⁷² ;
- un changement de conductivité électrique et de permittivité diélectrique.

Pour les propriétés mécaniques, cette évolution avec le vieillissement peut être soit bénéfique soit préjudiciable aux applications des polymères. D'un côté, le VRS peut augmenter la limite d'élasticité des polymères. De l'autre côté, il peut engendrer des défaillances de certains polymères amorphes. Il est alors très important de caractériser et quantifier la quantité optimale de VRS.

C. Vieillissement hygrothermique des résines époxy/amine

En général, lorsqu'un polymère entre en contact avec de l'eau, la cinétique commence par une absorption surfacique, puis une diffusion dans le volume du polymère selon plusieurs lois. Ce phénomène est caractérisé par une prise de masse du polymère au cours du temps. Les systèmes époxyde/amine absorbent une quantité d'eau comprise entre 1 et 6%⁷³. Dans cette partie, nous allons présenter le phénomène d'absorption de l'eau et ses influences sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des résines époxydes.

I. Mécanisme de diffusion de l'eau

La diffusion de l'eau est caractérisée par différents mécanismes d'interaction entre l'eau et le polymère. Les interactions eau-polymère sont mis en évidence par plusieurs méthodes, comme les techniques RMN⁷⁴⁻⁷⁶, spectroscopie diélectrique⁷⁷⁻⁷⁹, spectroscopie infrarouge^{16,80-82}...

La diffusion de l'eau est basée sur deux approches, une approche volumique proposé par Adamson⁸³ pour les réseaux époxy où les molécules d'eau absorbées sont présentes dans les volumes libres. Cette eau est appelée l'eau libre^{84,85} et il n'existe donc pas de réactions entre l'eau et les groupes

polaires. Pour cette approche, la quantité d'eau absorbée par le polymère dépend de la fraction de volume libre et de leurs dimensions, c'est-à-dire des dimensions suffisantes qui permettent d'accueillir les molécules d'eau qui diffusent sous forme des molécules libres^{83,86,87}. La deuxième approche est l'approche moléculaire, qui est plus compliquée que la première, et basée sur les interactions moléculaires entre l'eau et le polymère^{73,74,79,88-90}. Ces molécules d'eau sont piégées sur les sites actifs du réseau pour former des liaisons hydrogène avec les groupes les plus polaires présents dans le matériau⁷³. Les interactions entre les molécules d'eau et les groupements polaires du réseau ont été étudiées par plusieurs auteurs^{76,91-93}.

La diffusion de l'eau au sein de la matrice dépend de la nature de polymère, de la rigidité des segments, de l'architecture du réseau⁹⁴ (dimensions des mailles, densité de réticulation) mais aussi de la quantité d'amine qui joue un rôle très important dans la diffusion de l'eau. Un matériau avec une quantité très importante d'amine permet de créer des liaisons moléculaires entre l'eau et le polymère. Damian et al.⁹⁵ ont étudié la diffusion de l'eau et de gaz dans des réseaux époxy-amine à différents taux de réticulation (différents volumes libres), et ils ont montré que la diffusion (isothermes de sorption, coefficients de diffusion) ne dépend pas que de la nature chimique des espèces mais aussi de la fraction de volume libre. Cukierman⁵³ quant à lui, a montré que l'absorption d'eau dans des réseaux époxy modèles, dépend de la densité de réticulation et de la rigidité des mailles. Il a montré que le coefficient de diffusion augmente à la fois avec le degré de réticulation et avec la rigidité des mailles, c'est à dire avec le nombre de mouvements de type β . La figure (I-8) montre une corrélation raisonnable entre le coefficient de diffusion de l'eau et l'aire du pic du module de perte de la transition β . Il a été proposé que les mouvements locaux permettent aux molécules d'eau de cheminer d'un site de diffusion à un autre.

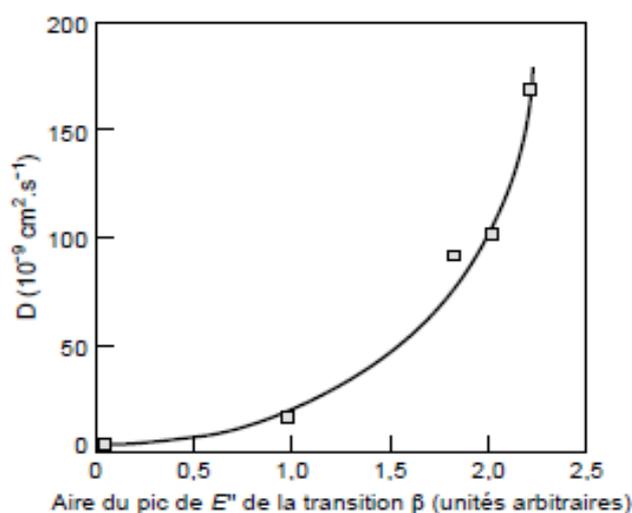


Figure (I-8) : Corrélation entre le coefficient de diffusion de l'eau et l'aire du pic de E'' de la transition β ²².

Ainsi, la sorption d'eau dans les réseaux dépend à la fois de paramètres structuraux du polymère, liés à l'existence de groupements polaires, et de paramètres d'architecture des réseaux contrôlant le volume libre. En effet, la diffusion de l'eau dans le réseau moléculaire se compose de deux étapes ; les molécules d'eau occupent le volume libre puis, elles se lient aux groupes polaires du réseau provoquant le gonflement⁸⁴.

D'après les travaux de Zhou et Lucas⁷⁴, il existe deux types d'eau liée : l'eau liée de type (I) et l'eau liée de type (II) (figure I-9). L'eau liée de type (I) forme une seule liaison hydrogène avec le réseau époxyde, qui est de faible énergie et facilement désorbable. Pour l'eau liée de type (II), nous avons deux liaisons avec le groupement polaire. Cette eau liée de type (II) contribue à une légère diminution de la Tg.

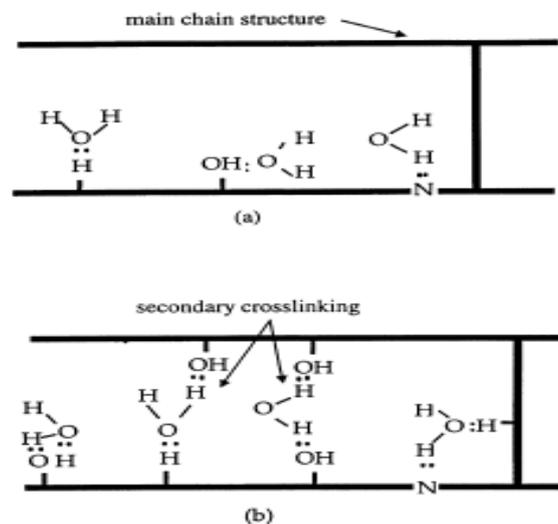


Figure (I-9) : Différents types d'eau liée identifiée : liaison de type I (a) et de type II (b)¹⁰⁶

Contrairement à l'eau liée, dans le cas de l'eau libre, il n'existe pas d'interactions avec le réseau époxyde. Les molécules d'eau libres résident dans le volume libre et les microcavités. L'agglomération de ces molécules d'eau conduit à la formation des clusters d'eau⁹⁶. La présence de ces clusters d'eau dépend du taux d'humidité dans le matériau. En effet, pour un faible taux d'humidité, les molécules d'eau seront dispersées dans le matériau de façon homogène. Néanmoins, un taux d'humidité important implique la formation de clusters d'eau (visible sur les isothermes de sorption par une déviation positive de la loi de Henry).

D'après Bouvet⁹⁷, la diffusion de l'eau se fait par saut de site polaire en site polaire. Ces interactions entre l'eau et le polymère dépendent de la nature des groupes polaires du réseau polymérique. Il existe trois catégories de groupe polaire : les groupes à faible polarité avec une contribution négligeable à l'hydrophilie, des groupes plus polaires qui absorbent entre 0,1 et 0,3 mole d'eau par mole de groupe chimique et les groupes fortement polaires qui absorbent entre 1 et 2 moles

d'eau par mole de fonction chimique⁹⁸. Van Krevelen⁹⁹ montre que l'hydrophilie est une fonction additive molaire, c'est-à-dire qu'elle peut être calculée par l'addition des contributions molaires de chaque fonction chimique du réseau.

Nous pouvons définir pour chaque substance un paramètre de solubilité δ (δ_s pour le solvant, δ_p pour le polymère). Le paramètre de solubilité est défini comme la racine carrée de la densité d'énergie cohésive (en $\text{Pa}^{1/2}$). Il donne une information sur la polarité d'un polymère et de son comportement vis-à-vis de certains solvants. Les espèces les moins cohésives sont les molécules les moins polaires à structure hydrocarbonée (alcanes) ou plus généralement apolaires à structure symétrique. Le polydiméthylsiloxane, le polyéthylène, le polypropylène et plus généralement les polyoléfines figurent notamment parmi les polymères les moins cohésifs (typiquement $\delta_p \leq 18 \text{ MPa}^{1/2}$). La plus grande partie des polymères industriels comportant des groupements chlorés, aromatiques, ester (par exemple, PVC, PS, PMMA, PET, PC...) ont des paramètres de solubilité compris entre 17 et 20 $\text{MPa}^{1/2}$ liés à leur caractère modérément polaire. Enfin, une famille comportant des groupements alcool, acide, amide (par exemple : polyamides, poly(alcoolvinylique), poly(acide acrylique), époxy réticulés par des amines riches en groupements alcool) est caractérisée par des valeurs de δ_p supérieures à 21 $\text{MPa}^{1/2}$ ⁹⁹⁻¹⁰¹. Il en va de même pour les solvants : l'eau aura un paramètre de solubilité de l'ordre de 40 $\text{MPa}^{1/2}$ ^{55,99,100}.

Nous pouvons alors définir une relation miscibilité/solubilité pour un couple polymère-solvant. Selon Fayolle et Verdu⁵⁵ et Chauffaille et al.¹⁰², l'hydrophilie est d'autant plus importante quand l'écart entre les paramètres de solubilité entre le polymère et le solvant est faible (Hildebrand 1949). Il existe alors une relation entre le paramètre de solubilité et la concentration d'eau à l'équilibre (équation (I-6)) :

$$\delta = 20,36 \times \exp(53,55 \times C_\infty) \quad (\text{I-6})$$

Avec : C_∞ la concentration d'eau à l'équilibre

La variation de la concentration d'eau dépend donc de la concentration en groupes polaires.

II. Effet du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes de prise d'eau

Le vieillissement par relaxation structurale permet d'avoir une nouvelle conformation spatiale avec un changement réversible de certaines propriétés comme la densité de réticulation ; le volume libre ; l'enthalpie de relaxation et la température du pic endothermique. Alors le vieillissement par relaxation structurale a des effets sur l'absorption des solvants. Les travaux d'Enns et al⁹¹ et Pethrick et al⁷⁹ montrent que la quantité d'eau absorbée augmente avec l'augmentation du volume libre qui est liée à la diminution de la densité.

Les travaux effectués par Kong⁷⁵ sur le système TGDDM/DDS, montrent que la vitesse de diffusion de l'eau et la quantité d'eau absorbée diminuent avec l'augmentation du temps de vieillissement physique. Cela a été attribué à la densification du réseau polymérique sous l'effet du VRS,

impliquant une diminution du volume libre, et par conséquent une diminution de la quantité d'eau absorbée. Cependant, dans une étude récente sur des systèmes époxy épais (1mm), Le Guen-Geffroy et al.¹⁰³ indiquent que la quantité d'eau absorbée et les cinétiques de diffusion n'étaient pas modifiées en présence d'un vieillissement physique important réalisé avant immersion par rapport à des échantillons immergés sans vieillissement physique initial.

III. Les modèles de diffusion

La diffusion de l'eau dans une matrice polymère se fait par un phénomène de transport d'une partie à une autre du système. Afin d'avoir des informations sur le phénomène de diffusion de l'eau, une caractérisation par un isotherme de sorption est effectuée¹⁰⁴. Il existe plusieurs types d'isothermes de sorption, chacun correspond à un processus de sorption. Pour cela il est nécessaire de mettre en relation l'isotherme de sorption et l'allure de suivi de la prise en eau en fonction du temps¹⁰⁵. L'allure de ces courbes permet de déterminer le modèle suivi par le système étudié. Les modèles les plus couramment rencontrés sont Henry, Langmuir, dual mode, Flory-Huggins¹⁰⁴(figure (I-10)).

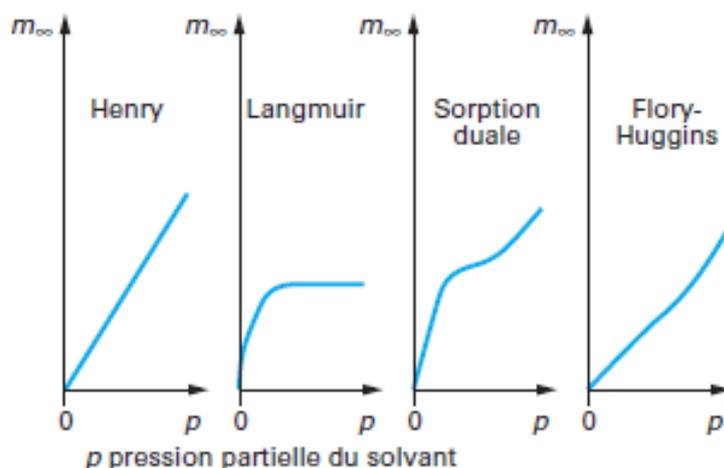


Figure (I-10) : Différents isothermes de sorption.

Lorsque le fluide est dispersé dans le matériau d'une façon aléatoire et la concentration d'eau à la saturation varie linéairement avec la diffusion, le modèle suivi est la loi de Henry qui est associée à la loi de Fick pour les courbes de prise en eau. La loi de Henry est généralement observée pour les polymères à faible hydrophilie.

Dans le cas où la diffusion d'eau entraîne des modifications des propriétés physiques du réseau, les modes de sorption appliqués peuvent être les lois de Langmuir, de sorption dual mode, de Flory-Huggins selon l'allure des courbes de prise en eau (figure (I-10)).

Le mode de Langmuir caractérise une sorption qui prend en compte le piégeage des molécules d'eau dans des sites spécifiques du matériau (matériaux microporeux) et il est associé au modèle de Carter et Kibler^{84,106,107}.

Le mode « dual mode » présente une combinaison des lois d'Henry et de Langmuir. Ce modèle n'est pas valable si nous avons un gonflement ou plastification du matériau¹⁰⁴.

Quand les interactions entre les molécules de solvant et le polymère sont faibles, le mode de sorption appliqué est Flory-Huggins. Ce modèle prend en considération des phénomènes comme la plastification du polymère ou la formation de clusters, ce qui explique l'allure de l'isotherme de sorption. En effet, l'isotherme se compose de deux parties ; une évolution linéaire pour les faibles activités, puis une déviation positive pour les activités élevées.

Quel que soit le modèle utilisé, l'absorption de l'eau est constituée de plusieurs étapes. La première étape présente une prise en eau rapide, contrôlée par la diffusion, pour atteindre ensuite la stabilisation comme le montre la figure (I-11), ou bien continuer à augmenter ou diminuer en fonction du temps, selon le matériau étudié et son état¹⁰⁸.

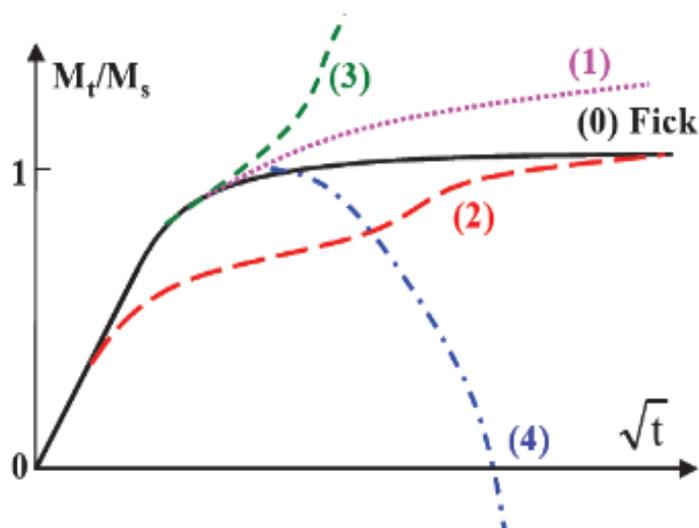


Figure (I-11) : Evolution de la concentration d'eau en fonction de la racine du temps¹⁰⁸.

La loi de Fick (courbe noire sur la figure (I-11)) est la loi la plus utilisée dans la littérature pour décrire le processus de diffusion. Elle décrit un grand nombre de sorptions^{105-107,109,110}. Néanmoins, il existe des situations où cette loi n'est plus adaptée¹¹¹⁻¹¹³. Cette loi représente le cas le plus simple. La courbe se compose de deux étapes : une prise en eau rapide puis une stabilisation (M_s).

D'autres modèles non fickiens ne présentent pas la saturation, et la prise de masse peut continuer à augmenter progressivement sans atteindre l'équilibre (courbe n°1), appelé comportement pseudo-Fickien. Elle peut aussi augmenter après un temps de latence (courbe n°2), représentant une cinétique de diffusion de type Langmuir¹¹⁴. La courbe n°3 correspond à une augmentation rapide de l'absorption

d'eau, généralement accompagnée d'endommagements importants au sein du matériau. La courbe n°4, montre une diminution de l'absorption après un temps d'immersion plutôt court, dû à un vieillissement du matériau dans des conditions sévères. Les différences entre la loi de Fick et les autres courbes sur la Figure(I-11) peuvent être dues à des modifications chimiques ou à des endommagements physiques de la résine polymère tels que des réarrangements conformationnels et des processus de relaxation du réseau polyépoxyde.

La diffusion d'eau dans les résines polymères est étudiée généralement par gravimétrie, exprimée en pourcentage massique. Cela est effectué par des pesées successives d'échantillons immergés dans l'eau et le gain de masse à l'instant t est calculé par l'équation (I-7) :

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100 \quad (I-7)$$

Où m_t est la masse de l'échantillon au temps t et m_0 celle à l'état initial.

Cette étude gravimétrique permet de déterminer deux paramètres : la quantité maximale d'eau absorbée et le coefficient de diffusion des molécules d'eau dans le réseau polymérique. On considère souvent que le solvant ne modifie pas le réseau polymérique. Les molécules d'eau se déplacent dans le réseau polymérique par saut de site polaire en site polaire, dans la direction du gradient de concentration. La loi de Fick est la loi la plus utilisée dans la littérature pour décrire ce processus de diffusion selon l'équation (I-8)¹¹⁰ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I-8)$$

Avec C la concentration d'eau qui diffuse dans l'épaisseur x du polymère au temps t, et D présente le coefficient de diffusion.

La solution analytique à cette équation dans le cas d'une plaque infinie d'épaisseur donnée e est la suivante^{13,19,106,110,115,116} :

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{e^2}\right) \quad (I-9)$$

Avec C_∞ est la concentration d'eau à l'équilibre, n le nombre entier généralement choisi à 100 et e l'épaisseur du matériau.

La représentation de $C(t)/C_\infty$ en fonction de la racine carrée du temps est en deux étapes : tout d'abord une droite et puis un palier noté C_∞ (courbe noire figure (I-11)).

Dans certains polymères, une déviation à la loi de Fick est enregistrée. Alors le comportement devient plus compliqué. Cette déviation peut être due au piégeage des molécules d'eau par des sites spécifiques du réseau. Dans ce cas, la loi de Fick n'est plus adaptée pour modéliser la diffusion de l'eau et d'autres modèles sont proposés. Parmi ces modèles, nous pouvons citer le modèle de Langmuir développé par Carter et Kibler^{84,117}. Ce modèle prend en considération les différents états de l'eau présents dans le réseau (eau liée ou libre) et la probabilité que les molécules d'eau libres deviennent liées et inversement. Contrairement à la loi de Fick, le modèle de Langmuir peut simuler un retard ou une accélération de la prise en eau au début de l'immersion (figure (I-12)).

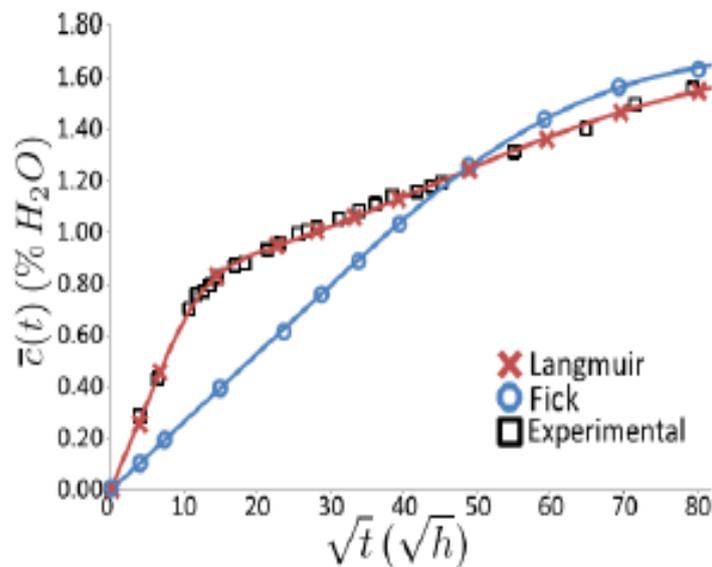


Figure (I-12) : Evolution des différents modèles de diffusion.

Bouvet⁹⁷ et Nguyen¹¹⁶ ont montré dans leurs travaux que la diffusion d'eau dans les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA immergé suivent la loi de Fick. Ils ont montré que la diffusion se compose de trois étapes : une diffusion rapide puis une diffusion plus lente et une stabilisation, ce qui met en avant une diffusion pseudo-fickienne de ces systèmes, répondant néanmoins à la loi de Henry, et par conséquent aux lois de Fick. La modélisation de ces comportements de sorption est effectuée en utilisant les lois de Fick.

Quel que soit le modèle choisi, la diffusion dépend de la microstructure du polymère, comme la sensibilité du réseau polymérique à l'eau (la nature des groupes polaires)⁷³ et la fraction de volume libre⁷⁵. En effet, une diminution du volume libre entraîne une diminution de la diffusion. La diffusion dépend aussi de la température de vieillissement⁹⁰, toute augmentation de la température est suivie par une augmentation des coefficients de diffusion. La diffusion obéit à la loi d'Arrhenius (équation (I-10))^{45,118,119}, telle que :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_D}{RT}\right) \quad (\text{I-10})$$

Avec D_0 l'index de perméabilité et H_D l'enthalpie de diffusion.

IV. Modification structurale lors de la prise en eau

La diffusion des molécules d'eau dans le polymère entraîne une plastification, un gonflement et l'hydrolyse de la résine^{13,107}. Ces phénomènes modifient les propriétés physico-chimiques des peintures et sont détaillés dans ce paragraphe. La présence d'eau dans la matrice polymérique implique : une diminution des propriétés mécaniques et une perte d'adhésion entre le revêtement et le substrat. Ces modifications entraînent alors une baisse des propriétés protectrices des peintures¹¹⁹.

1. Gonflement

Le gonflement est un phénomène dû aux molécules d'eau absorbées^{120,121} et immobilisées suite à des liaisons avec les groupements polaires du réseau époxy. Au début de la sorption, l'eau commence par remplir les trous ou volume libre sans entraîner de gonflement du réseau¹²². Au-delà de ce seuil, la prise de masse entraîne une prise de volume (gonflement) (figure (I-13)). D'après Zhou et Lucas⁸⁸, les molécules d'eau de type (I) sont les molécules responsables du gonflement, celles de type (II) ne contribuent pas au gonflement.

Le gonflement du matériau est plus ou moins rapide en fonction de la relaxation des chaînes polymériques. Struik¹²³ montre que lorsque le polymère gonfle, la mobilité des chaînes moléculaires devient plus importante et entraîne une augmentation de la diffusion de l'eau.

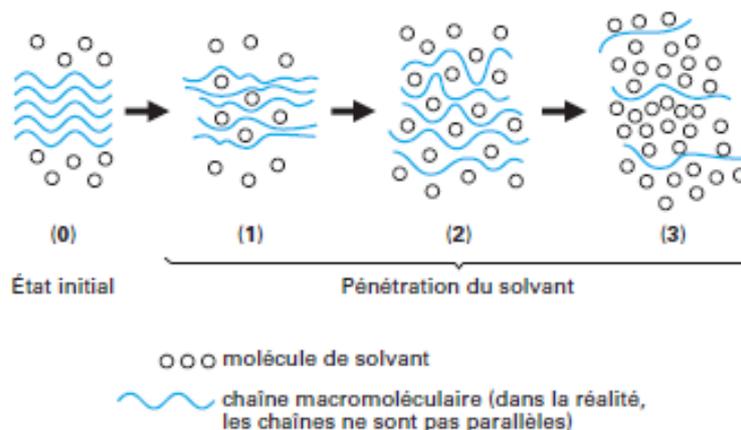


Figure (I-13) : Ecartement et gonflement d'un polymère créé par la pénétration de molécules d'eau⁵⁵.

Le volume d'eau absorbée s'additionne à celui du système^{13,116,124,125}, ce qui implique une augmentation du volume (gonflement). Il est possible de mesurer ce gonflement, notamment celui des

revêtements à l'aide de la microscopie électrochimique à balayage (SECM)¹²⁵. Le gonflement est déterminé grâce à la distance entre la sonde de la SECM et le substrat.

2. Plastification

Pendant l'immersion, les groupements polaires du système peuvent interagir avec les molécules d'eau¹²⁶⁻¹²⁸, d'où des ruptures des liaisons secondaires (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène...) existant entre les chaînes moléculaires. La structure chimique du polymère influence la teneur en eau. La prise en eau est faible pour les groupements carbonés ou fluorés, moyenne pour les groupements modérément polaires (comme les esters ou les éthers) et très forte pour les groupements donateurs de liaison hydrogène (acides, alcools, amides). Les systèmes hydrophiles sont les systèmes les plus sensibles à ce phénomène (figure (I-14)).

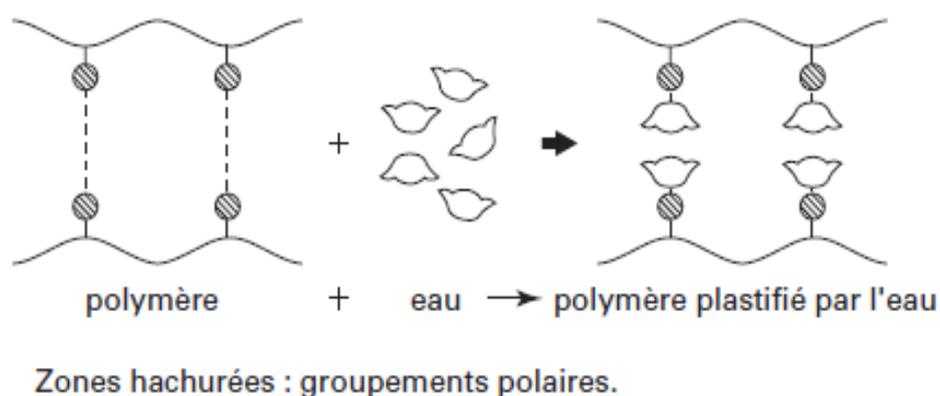


Figure (I-14) : Effet de la plastification dans un réseau macromoléculaire¹²⁹.

Les ruptures de ces liaisons conduisent à une augmentation de la mobilité des chaînes, c'est l'effet plastifiant de l'eau^{130,131}. L'augmentation de la mobilité des chaînes moléculaires permet de modifier les propriétés de la résine comme la diminution de la Tg du système. Une augmentation de la quantité d'eau est suivie par une diminution de la Tg¹²⁹. Des études réalisées par Launay et al¹³¹ sur une matrice PA66 renforcé de fibres de verre montrent une diminution linéaire de la Tg avec l'augmentation du taux d'humidité relative .

Pour décrire ce phénomène de diminution de la Tg, on se base sur la loi des mélanges (équation (I-11)) qui obéit à la loi de Fox^{132,133}

$$\frac{1}{Tg} = \frac{f_{eau}}{Tg_{eau}} + \frac{f_{polymère}}{Tg_{polymère}} \quad (I-11)$$

où f_{eau} et $f_{polymère}$ sont respectivement la fraction massique de l'eau et du polymère, et Tg_{eau} et $Tg_{polymère}$ sont respectivement la Tg de l'eau et la Tg du polymère à l'état initial sec.

Néanmoins, le phénomène de plastification est réversible et peut être éliminé par séchage.

D. Suivi des peintures par méthode électrochimique

Le rôle principal d'une peinture anticorrosion est la protection des substrats métalliques. La qualité protectrice d'une peinture contre ce phénomène de corrosion dépend de différents paramètres comme l'adhésion, la pénétration de substances agressives comme l'eau, l'oxygène, etc..... Pour cela une étude des mécanismes d'absorption d'eau par les revêtements est nécessaire. La méthode la plus utilisée est la gravimétrie, néanmoins pour les revêtements cette méthode n'est pas applicable du fait de la masse très importante du substrat comparée à celle du revêtement^{134,135}. L'étude des mécanismes d'absorption d'eau par les revêtements est effectuée par méthode électrochimique : la spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

I. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de mesurer la quantité volumique d'eau absorbée par le système, ainsi que la diffusion de l'électrolyte et l'activité électrochimique à l'interface revêtement/substrat : elle permet donc de suivre les effets du vieillissement hygrothermique au niveau de cette interface, tout en étant une technique sensible et non destructive^{136,137}.

Le principe de la SIE consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à un système et d'enregistrer la réponse en courant du revêtement sur une gamme de fréquence donnée. Cette technique permet de séparer les différentes contributions qui se produisent dans le système étudié en fonction de leur vitesse. Dans le domaine des hautes fréquences, les processus rapides sont observés et, aux plus faibles fréquences, la contribution des processus plus lents apparaît.

Pour un substrat métallique revêtu par un revêtement organique imperméable (parfait), nous avons un circuit électrique équivalent (CEE)^{116,138}, composé d'une résistance de solution (R_s), due à la résistivité de la solution d'immersion, en série avec un condensateur plan, de capacité C , représentatif du revêtement appliqué sur substrat métallique.

La capacité diélectrique du revêtement C présente les propriétés physiques et chimiques du revêtement : elle est liée à la constante diélectrique du système (équation (I-12)). Cette constante diélectrique du système est beaucoup moins élevée que la constante diélectrique de l'eau^{139,140} :

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{d} \quad (\text{I-12})$$

avec C : capacité du système étudié

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ_r : permittivité relative du système

S : surface de l'échantillon exposée

d : épaisseur de l'échantillon

II. Prise en eau

En se basant sur la relation de Brasher et Kingsbury^{136,141-148} et l'évolution de la capacité du revêtement C_t en fonction de la durée d'immersion, la fraction volumique d'eau peut être calculée (équation (I-13)) :

$$\chi_v = \frac{\log\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{\log(\varepsilon_w)} \quad (\text{I-13})$$

avec χ_v : prise en eau volumique

C_t : capacité du revêtement au temps t

C_0 : capacité initiale du revêtement

ε_w : permittivité relative de l'eau

De nombreuses études mettent en évidence des différences entre les résultats de la prise en eau obtenus par cette relation et la gravimétrie^{149,150}. En effet, la relation de Brasher et Kingsbury suppose une diffusion d'eau homogène dans le réseau polymérique, avec l'absence d'interaction polymère-solvant et l'absence de gonflement du revêtement. En réalité, le gonflement est rarement nul. Ainsi, Bouvet¹²⁵ a montré que le gonflement était de l'ordre de 5% pour le système DGEBA/DAMP. Lorsque ce gonflement est pris en compte dans l'équation de Brasher et Kingsbury¹⁵¹, alors les valeurs de prise en eau déterminées par SIE coïncident avec celles obtenues par gravimétrie.

E. Etudes précédentes et démarches scientifiques :

Des études précédentes menées par Bouvet⁹⁷ et Nguyen¹¹⁶ portent sur l'étude de la microstructure sur les propriétés physico-chimique et mécanique des revêtements anticorrosion. Ces études ont été réalisés sur des sur une résine modèle simple à base de liants époxy DGEBA et deux différents durcisseurs , soit TETA(par BOUVET⁹⁷) et DAMP (par NUGYEN). Des caractérisations des propriétés physico-chimiques et mécaniques de ces systèmes modèles ont été réalisées, puis ces systèmes ont subis un vieillissement hygrothermique sous forme de films libres et revêtements sur un substrat en acier.

Dans ces travaux Bouvet a comparé son système DGEBA/DAMP avec celui de Nguyen DGEBA/TETA, afin d'étudier l'effet de la microstructure sur les propriétés de matériaux époxy modèles

représentatifs de peintures anticorrosion, de comprendre et de caractériser les mécanismes d'absorption d'eau. L'étude du vieillissement hygrothermique de deux systèmes a mis en évidence un comportement pseudo-fickien avec une évolution du coefficient de diffusion moyen apparent, commun aux deux systèmes étudiés. Aussi, Bouvet⁹⁷ et Nguyen¹¹⁶ ont montré que l'augmentation de la température entraîne une accélération de la diffusion et une diminution des propriétés barrière. Néanmoins, les teneurs en eau à l'équilibre et les coefficients de diffusion de l'eau ont enregistré une différence. Bouvet⁹⁷ et Nguyen¹¹⁶ ont montré que la diffusion de l'eau est effectuée de bond de site polaire en site polaire par des interactions eau-groupes polaires des chaînes macromoléculaires (liaison hydrogène). Par une comparaison des coefficients de diffusion des deux systèmes, il a été montré que la densité de réticulation et donc la concentration en groupe polaire est le paramètre prédominant sur la pénétration de l'eau dans les réseaux polymères. En effet toute augmentation de la densité de réticulation permet l'augmentation de la concentration en groupes polaires dans le réseau. Ce qui implique une augmentation du nombre d'interactions entre les sites actifs et les molécules d'eau ce qui entraîne une teneur en eau plus élevée. Pour les phénomènes de diffusion, l'étude des paramètres thermodynamiques a mis en évidence le rôle de la microstructure sur les mécanismes de diffusion de l'eau. En effet, l'augmentation de la densité de réticulation et donc la concentration en groupes polaires a eu pour conséquence l'augmentation de l'enthalpie de diffusion de l'eau dans le système, et l'index de perméabilité représentatif des chemins de diffusion dans le réseau polymérique.

Pour mener ces travaux de recherches, dont l'objectif est d'étudier l'influence de la microstructure du polymère et l'effet du vieillissement par relaxation structurale, la démarche scientifique et expérimentale sera la suivante :

Poursuivre les thèses de Nguyen et Bouvet en changeant le type de durcisseur pour étudier en premier l'effet de la microstructure sur les propriétés initiales et les mécanismes d'absorption d'eau, et en deuxième lieu l'effet du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes de prise en eau des films libres et les revêtements.

Dans un premier temps, nous optimiserons la formulation d'une résine époxy DGEBA/Jeffamine230 complètement réticulée et stœchiométrique. Nous allons étudier les propriétés initiales et les comparer avec celles des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230, afin de montrer l'effet de la microstructure sur ses propriétés physico-chimiques et mécaniques et étudier leur évolution au cours du vieillissement hygrothermique.

Dans une seconde partie, une étude de l'influence du vieillissement par relaxation structurale sur les propriétés initiales de la résine polymérique sera présentée. Nous nous attacherons ensuite à étudier les relations entre vieillissement par relaxation structurale et vieillissement hygrothermique.

Ce chapitre a permis de présenter la peinture anticorrosion à base époxy. Nous avons aussi expliqué le protocole de réticulation dans le but de comprendre la composition et l'influence de la microstructure sur les propriétés physico-chimiques de cette dernière.

Nous avons notamment détaillé l'effet du vieillissement par relaxation structurale sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du polymère. Nous venons de voir aussi les différents facteurs influençant le vieillissement par relaxation structurale.

Nous avons constaté notamment que le vieillissement hygrothermique est influencé par plusieurs paramètres, des relations entre l'évolution des différentes propriétés du polymère et le vieillissement hygrothermique ont été présentées dont le but de comprendre la réponse du polymère au cours du vieillissement hygrothermique.

Références bibliographiques

- (1) Balbaud, F.; Desgranges, C.; Duhamel, C. Corrosion et protection des matériaux à haute température. Presses des Mines. Paris 2011.
- (2) FIPEC. Anticorrosion: La Peinture Sur Tous Les Fronts.
- (3) Laout, J.-C. Formulation des peintures - Physico-chimie et matières pulvérulentes. In Techniques de l'ingénieur; 2005; p 24.
- (4) Zhou, Q.; Wang, Y.; Bierwagen, G. P. Influence of the Composition of Working Fluids on Flow-Accelerated Organic Coating Degradation: Deionized Water versus Electrolyte Solution. *Corrosion Science* **2012**, 55, 97–106.
- (5) Laout, J.-C. Protection et décoration par peinture - Supports métalliques. In Techniques de l'ingénieur; 2009; p 17.
- (6) Bouillette, J.-P. Protection des constructions en acier contre la corrosion. In Techniques de l'ingénieur; 1983; p 15.
- (7) Peinture En Phase Aqueuse (Ou Peinture à l'eau) Composition, Risques Toxicologiques, Mesures de Prévention. Institut national de recherche et de sécurité 2006.
- (8) Bardonnnet, P. Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés. In Techniques de l'ingénieur; 1992; p 22.
- (9) Kinloch, A. J.; Shaw, S. J.; Hunston, D. L. Deformation and Fracture Behaviour of a Rubber-Toughened Epoxy: 2. Failure Criteria. *Polymer* **1983**, 24 (10), 1355–1363.
- (10) Chatterjee, A.; Islam, M. S. Fabrication and Characterization of TiO₂-Epoxy Nanocomposite. *Materials Science and Engineering: A* **2008**, 487 (1–2), 574–585.
- (11) Fellahi, S.; Chikhi, N.; Bakar, M. Modification of Epoxy Resin with Kaolin as a Toughening Agent. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 82 (4), 861–878.
- (12) Laval, M. F. Etude de l'influence des charges de silice sur le vieillissement des résines époxyde sous irradiation, Thèse université du Maine.
- (13) Malajati, Y. Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, Thèse Université Blaise Pascal, 2009.
- (14) Sindt, O.; Perez, J.; Gerard, J. F. Molecular Architecture-Mechanical Behaviour Relationships in Epoxy Networks. *Polymer* **1996**, 37 (14), 2989–2997.
- (15) Saunders, T. F.; Levy, M. F.; Serino, J. F. Mechanism of the Tertiary Amine-Catalyzed Dicyandiamide Cure of Epoxy Resins. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1967**, 5 (7), 1609–1617.
- (16) Ngono, Y.; Maréchal, Y.; Mermilliod, N. Epoxy-Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H₂O Molecules. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103 (24), 4979–4985.

- (17) Ez, L. N. N.; Taboada, J.; Fraga, F. Kinetic Study and Time-Temperature-Transformation Cure Diagram for an Epoxy-Diamine System. 12.
- (18) Denq, B.-L.; Hu, Y.-S.; Chen, L.-W.; Chiu, W.-Y.; Wu, T.-R. The Curing Reaction and Physical Properties of DGEBA/DETA Epoxy Resin Blended with Propyl Ester Phosphazene. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 74 (1), 229–237.
- (19) Simon, S. L.; Gillham, J. K. Thermosetting Cure Diagrams: Calculation and Application. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 53 (6), 709–727.
- (20) Guibe, C.; Francillette, J. Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagrams: Relationships Between T_g, Cure Temperature, and Time for DGEBA/DETA Systems. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 62 (11), 1941–1951.
- (21) Kim, D.; Kim, S. Vitrification Effect on the Curing Reaction of Epoxy Resin. *Polymer Bulletin* **1987**, 18 (6).
- (22) Barrere, C.; Dal Maso, F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1997**, 52 (3), 317–335.
- (23) V.B.Gupta; L.T. Drzal; W.W.Adams. An Electron Microscopic Study of the Morphology of Cured Epoxy Resin. *Journal of materials science* 1985, 20, 3439-3452.
- (24) Gupta, V. B.; Brahatheeswaran, C. Molecular Packing and Free Volume in Crosslinked Epoxy Networks. *Polymer* **1991**, 32 (10), 1875–1884.
- (25) Mijović, J.; Tsay, L. Correlations between Dynamic Mechanical Properties and Nodular Morphology of Cured Epoxy Resins. *Polymer* **1981**, 22 (7), 902–906.
- (26) Wu, C.-S. Effect of Stirring on Morphology and Properties in a Catalyst Cured Epoxy System. *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 43 (8), 1421–1429..
- (27) González Garcia, F.; Leyva, M. E.; Queiroz, A. A. A. de; Simões, A. Z. Durability of Adhesives Based on Different Epoxy/Aliphatic Amine Networks. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2011**, 31 (4), 177–181.
- (28) Garcia, F. G.; Soares, B. G.; Pita, V. J. R. R.; Sánchez, R.; Rieumont, J. Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 106 (3), 2047–2055.
- (29) Francisco, G. L. A. Mélanges réactifs Thermodurcissable / Additifs extractibles : Phénomènes de Séparation de Phase et Morphologies. Application aux matériaux poreux. Thèse Institut national des sciences appliquées de Lyon. 162.
- (30) Nicolas CAUSSÉ. Analyse Des Relaxations Enthalpiques, Mécaniques et Diélectriques Pour l'étude Du Vieillissement d'assemblages Collés Structuraux, Thèse Université de Toulouse.
- (31) Nguyen, D. D. Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées. Thèse université. La Rochelle 2012, 187.
- (32) Pineda, A. F. E.; Garcia, F. G.; Simões, A. Z.; Silva, E. L. da. Mechanical Properties, Water Absorption and Adhesive Properties of Diepoxy Aliphatic Diluent-Modified

- DGEBA/Cycloaliphatic Amine Networks on 316L Stainless Steel. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2016**, 68, 205–211.
- (33) Peng, X.; Gillham, J. K. Time–Temperature–Transformation (TTT) Cure Diagrams: Relationship between T_g and the Temperature and Time of Cure for Epoxy Systems. *Journal of Applied Polymer Science* **1985**, 30 (12), 4685–4696.
- (34) Verdu, J.; Colin, X. Structures macromoléculaires tridimensionnelles. In *Technique de l'ingénieur*; 2008; p 19.
- (35) Pascault JP; Sautereau H; Williams RJJ; Verdu J. *Thermosetting Polymers*; New York: Marcel Dekker, INC, 2002.
- (36) Marzocca, A. J.; Somoza, A.; Goyanes, S. N.; Salgueiro, W.; König, P. Characterization of Free Volume in Particulate-Filled Epoxy Resin by Means of Dynamic Mechanical Analysis and Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy: Free Volume in Particulate-Filled Epoxy Resin. *Polymer International* **2002**, 51 (11), 1277–1284.
- (37) Hiroshi Fujita. Notes on Free Volume Theories. *Polymer Journal* **1991**, 23 (12), 1499–1506.
- (38) Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77 (14), 3701–3707.
- (39) Montazeri, A.; Pourshamsian, K.; Riazian, M. Viscoelastic Properties and Determination of Free Volume Fraction of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composite Using Dynamic Mechanical Thermal Analysis. *Materials & Design (1980-2015)* **2012**, 36, 408–414..
- (40) Pongsa, U.; Samthong, C.; Somwangthanaroj, A. Direct Functionalization with 3,5-Substituted Benzoic Acids of Multiwalled Carbon Nanotube/Epoxy Composites. *Polymer Engineering & Science* **2013**, n/a-n/a.
- (41) Étienne et David - 2012 - Introduction à La Physique Des Polymères; 2^e éd, 2012.
- (42) Aufray, M. Caractérisation physico-chimique des interfaces époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants, Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- (43) Rochat, J. Dela caracterisation micromecanique du vieillissement hydrothermique des interfaces polyepoxyde – fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel. relations entre les echelles micro et macro, Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, 1999.
- (44) Bertho, J. Vieillissement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé/adhésif époxy: évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état physico-chimique de l'adhésif, Thèse École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- (45) Brun, E. Vieillissement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble I.
- (46) Nicolas CAUSSÉ. Analyse Des Relaxations Enthalpiques, Mécaniques et Diélectriques Pour l'étude Du Vieillissement d'assemblages Collés Structuraux, Thèse Université de Toulouse

- (47) Becker, O.; Varley, R. J.; Simon, G. P. Thermal Stability and Water Uptake of High Performance Epoxy Layered Silicate Nanocomposites. *European Polymer Journal* **2004**, 40 (1), 187–195.
- (48) Riedel, C. Dielectric and Mechanical Properties of Polymers at Macro and Nanoscale. Thèse Université de Montpellier 2 143.
- (49) CUKIERMAN, S. Analyse Moléculaire Des Relations Entre Structure Chimique et Propriétés Dynamiques Mécaniques de Réseaux Epoxy Modèles, Université de Paris VI, Paris.
- (50) Lionel, V. Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation. Thèse l'Institut national des sciences appliquées de Lyon 198.
- (51) Freddy BENARD. Etude de l'influence des charges de silice sur le vieillissement des résines époxyde sous irradiation, Thèse Université du Maine, Le Mans.
- (52) Hameed, A.; Islam, M.; Ahmad, I.; Mahmood, N.; Saeed, S.; Javed, H. Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposites Reinforced with Pristine and Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. *Polymer Composites* **2015**, 36 (10), 1891–1898.
- (53) Cukierman, S.; Halary, J.-L.; Monnerie, L. Molecular Analysis of the Viscoelastic Properties of Epoxy Networks as Deduced from the Study of Model Systems. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, 131–133, 898–905.
- (54) Odegard, G. M.; Bandyopadhyay, A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, 49 (24), 1695–1716.
- (55) Fayolle, B.; Verdu, J. Vieillissement physique des matériaux polymères. In *Techniques de l'ingénieur*; p 20.
- (56) Guo, J.; Xiao, R.; Tian, C.; Jiang, M. Optimizing Physical Aging in Poly(Ethylene Terephthalate)-Glycol (PETG). *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, 502, 15–21.
- (57) Scherer, G. W. RELAXATION IN GLASS AND COMPOSITES. 3.
- (58) Strum, L. C. E. Physical Aging in Plastics and Other Glassy Materials. *Polymer Engineering and Science* **1977**, 17 (3), 165–173.
- (59) Barral, L.; Cano, J.; Lopez, J.; Lopez-Bueno, I.; Nogueira, P.; Abad, M. J.; Ramirez, C. Physical Aging of an Epoxy/Cycloaliphatic Amine Resin. *European Polymer Journal* **1999**, 35 (3), 403–411.
- (60) Choi, J.; Ortega, A. M.; Xiao, R.; Yakacki, C. M.; Nguyen, T. D. Effect of Physical Aging on the Shape-Memory Behavior of Amorphous Networks. *Polymer* **2012**, 53 (12), 2453–2464.
- (61) Tropin, T. V.; Schulz, G.; Schmelzer, J. W. P.; Schick, C. Heat Capacity Measurements and Modeling of Polystyrene Glass Transition in a Wide Range of Cooling Rates. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2015**, 409, 63–75.
- (62) Gao, Y.; Chen, Z.; Tu, W.; Li, X.; Tian, Y.; Liu, R.; Wang, L.-M. Anomaly in Dielectric Relaxation Dispersion of Glass-Forming Alkoxy Alcohols. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, 142 (21), 214505.

- (63) Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Alegría, A.; Colmenero, J.; González-Irun, J.; Liz-Marzan, L. M. Accelerated Physical Aging in PMMA/Silica Nanocomposites. *Soft Matter* **2010**, 6 (14), 3306.
- (64) Svoboda, R. Novel Equation to Determine Activation Energy of Enthalpy Relaxation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2015**, 121 (2), 895–899.
- (65) Liu, G.; Zhao, D.; Zuo, Y. Modified Adam–Gibbs Models Based on Free Volume Concept and Their Application in the Enthalpy Relaxation of Glassy Polystyrene. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2015**, 417–418, 52–59.
- (66) D’Amore, A.; Caprino, G.; Nicolais, L.; Marino, G. Long-Term Behaviour of PEI and PEI-Based Composites Subjected to Physical Aging. *Composites Science and Technology* **1999**, 59 (13), 1993–2003.
- (67) Belana, J.; Cañadas, J. C.; Diego, J. A.; Mudarra, M.; Díaz, R.; Friederichs, S.; Jaimes, C.; Sanchis, M. J. Physical Ageing Studies in Polyetherimide ULTEM 1000. *Polymer International* **1998**, 46 (1), 29–32.
- (68) Brennan, A. B.; Feller, F. Physical Aging Behavior of a Poly(Arylene Etherimide). *Journal of Rheology* **1995**, 39 (2), 453–470.
- (69) Echeverria, I.; Su, P.-C.; Simon, S. L.; Plazek, D. J. Physical Aging of a Polyetherimide: Creep and DSC Measurements. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1995**, 33 (17), 2457–2468.
- (70) Biddlestone, F.; Goodwin, A. A.; Hay, J. N.; Mouledous, G. A. C. The Relaxation Spectrum and Physical Ageing of Polyetherimide. *Polymer* **1991**, 32 (17), 3119–3125.
- (71) Bradshaw, R. D.; Brinson, L. C. Physical Aging in Polymers and Polymer Composites: An Analysis and Method for Time-Aging Time Superposition. *Polymer Engineering & Science* **1997**, 37 (1), 31–44.
- (72) Huang, Y.; Paul, D. R. Effect of Film Thickness on the Gas-Permeation Characteristics of Glassy Polymer Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46 (8), 2342–2347.
- (73) Bellenger, V.; Verdu, J. Structure-Properties Relationships for Densely Cross-Linked Epoxide-Amine Systems Based on Epoxide or Amine Mixtures. 6.
- (74) Zhou, J.; Lucas, J. P. Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy. *Polymer* **1999**, 40 (20), 5505–5512.
- (75) Kong, E. S.-W. Physical Aging in Epoxy Matrices and Composites. In *Epoxy Resins and Composites IV*; Dušek, K., Ed.; Benoit, H., Cantow, H.-J., Dall’Asta, G., Dušek, K., Fujita, H., Gordon, M., Henrici-Olivé, G., Heublein, G., Höcker, H., Kausch, H.-H., et al., Series Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986; Vol. 80, pp 125–171.
- (76) Moy, P.; Karasz, F. E. Epoxy-Water Interactions. *Polymer Engineering and Science* **1980**, 20 (4), 315–319.
- (77) Jelinski, L. W.; Dumais, J. J.; Cholli, A. L.; Ellis, T. S.; Karasz, F. E. Nature of the Water-Epoxy Interaction. *Macromolecules* **1985**, 18 (6), 1091–1095.

- (78) Jelinski, L. W.; Dumais, J. J.; Stark, R. E.; Ellis, T. S.; Karasz, F. E. Interaction of Epoxy Resins with Water. A Quadrupole Echo Deuterium NMR Study. 3.
- (79) Pethrick, R. A.; Hollins, E. A.; McEwan, I.; Pollock, E. A.; Hayward, D.; Johncock, P. Effect of Cure Temperature on the Structure and Water Absorption of Epoxy/Amine Thermosets. *Polymer International* **1996**, 39 (4), 275–288.
- (80) Ngono, Y.; Maréchal, Y. Epoxy-Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. III. Modifications of the Structure and Hydration Abilities after Irradiation in a Humid Atmosphere: Epoxy-Amine Reticulates. III. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2001**, 39 (11), 1129–1136.
- (81) Bellenger, V.; Verdu, J.; Francillette, J.; Hoarau, P.; Morel, E. Infra-Red Study of Hydrogen Bonding in Amine-Crosslinked Epoxies. *Polymer* **1987**, 28 (7), 1079–1086.
- (82) Musto, P.; Mascia, L.; Ragosta, G.; Scarinzi, G.; Villano, P. The Transport of Water in a Tetrafunctional Epoxy Resin by Near-Infrared Fourier Transform Spectroscopy. *Polymer* **2000**, 41 (2), 565–574
- (83) Adamson, M. J. Thermal Expansion and Swelling of Cured Epoxy Resin Used in Graphite/Epoxy Composite Materials. 10.
- (84) Popineau, S.; Rondeau-Mouro, C.; Sulpice-Gaillet, C.; Shanahan, M. E. R. Free/Bound Water Absorption in an Epoxy Adhesive. *Polymer* **2005**, 46 (24), 10733–10740.
- (85) Mensitieri, G.; Lavorgna, M.; Musto, P.; Ragosta, G. Water Transport in Densely Crosslinked Networks: A Comparison between Epoxy Systems Having Different Interactive Characters. *Polymer* **2006**, 47 (25), 8326–8336.
- (86) Chateauminois, A. Comportement viscoélastique et tenue en fatigue saticque de composites verre/époxy: influence du vieillissement hygrothermique. Thèse Université Claude Bernard, Lyon 1
- (87) Diamant, Y.; Marom, G.; Broutman, L. J. The Effect of Network Structure on Moisture Absorption of Epoxy Resins. *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26 (9), 3015–3025.
- (88) Zhou, J.; Lucas, J. P. Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part II: Variations of Glass Transition Temperature. *Polymer* **1999**, 40 (20), 5513–5522.
- (89) Johncock, P.; Tudgey, G. F. Some Effects of Structure, Composition and Cure on the Water Absorption and Glass Transition Temperature of Amine-Cured Epoxies. *British Polymer Journal* **1986**, 18 (5), 292–302.
- (90) Tcharkhtchi, A.; Bronnec, P. Y.; Verdu, J. Water Absorption Characteristics of Diglycidylether of Butane Diol–3,5-Diethyl-2,4-Diaminotoluene Networks. *Polymer* **2000**, 41 (15), 5777–5785.
- (91) Carter, H. G.; Kibler, K. G. Entropy Model for Glass Transition in Wet Resins and Composites. *Journal of Composite Materials* **1977**, 11 (3), 265–275.
- (92) Banks, L.; Ellis, B. The Glass Transition Temperature of an Epoxy Resin and the Effect of Absorbed Water. *Polymer Bulletin* **1979**, 1 (6), 377–382.

- (93) Fuller, R. T.; Fornes, R. E.; Memory, J. D. NMR Study of Water Absorbed by Epoxy Resin. *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, 23 (6), 1871–1874.
- (94) Soles, C. L.; Chang, F. T.; Bolan, B. A.; Hristov, H. A.; Gidley, D. W.; Yee, A. F. Contributions of the Nanovoid Structure to the Moisture Absorption Properties of Epoxy Resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1998**, 36 (17), 3035–3048.
- (95) Damian, C.; Espuche, E.; Escoubes, M. Influence of Three Ageing Types (Thermal Oxidation, Radiochemical and Hydrolytic Ageing) on the Structure and Gas Transport Properties of Epoxy–Amine Networks. *Polymer Degradation and Stability* **2001**, 72 (3), 447–458.
- (96) Le Gac, P. Y.; Roux, G.; Davies, P.; Fayolle, B.; Verdu, J. Water Clustering in Polychloroprene. *Polymer* **2014**, 55 (12), 2861–2866.
- (97) Bouvet, G. Relations Entre Microstructure et Propriétés Physico-Chimiques et Mécaniques de Revêtements Époxy Modèles, Thèse Université de La Rochelle, 2016.
- (98) Colin, X.; Verdu, J. Aging of Organic Matrix Composite Materials. In *Wiley Encyclopedia of Composites*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2011.
- (99) Van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K. Properties Determining Mass Transfer In Polymeric Systems. In *Properties of Polymers*; Elsevier, 2009; pp 655–702.
- (100) W. Zeng; Y. Du; Y. Xue; H. L. Frisch. Solubility Parameters. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; State University of New York, Albany, NY 12222, 2007.
- (101) Courvoisier, E. Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau, Thèse École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2017.
- (102) SEBASTIEN CHAUFFAILLE. Durabilité Des Assemblages Colles : Aspects Mécaniques et Physico-Chimiques, L'Université bordeaux i, 2011.
- (103) Le Guen-Geffroy, A.; Le Gac, P.-Y.; Habert, B.; Davies, P. Physical Ageing of Epoxy in a Wet Environment: Coupling between Plasticization and Physical Ageing. *Polymer Degradation and Stability* **2019**, 168, 108947.
- (104) Klopffer, M. H.; Flaconneche, B. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. *Oil & Gas Science and Technology* **2001**, 56 (3), 223–244.
- (105) Weitsman, Y. J.; Elahi, M. Effects of Fluids on the Deformation, Strength and Durability of Polymeric Composites – An Overview. 20.
- (106) Piasecki, F. Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées, Thèse Université Bordeaux 1, 2013.
- (107) Durier, A.-L. Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères. Thèse l'Ecole national supérieur d'art et métiers, 148.
- (108) Chatti, S.; Daly, H. B.; Harchay, M. Modélisation du phénomène de l'endommagement hygrothermique des matériaux composites. 21^{ème} congrès français de mécanique, **2013**, 6.

- (109) Weitsman, Y. J. Anomalous Fluid Sorption in Polymeric Composites and Its Relation to Fluid-Induced Damage. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2006**, 37 (4), 617–623.
- (110) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2. ed., reprint.; Clarendon Press: Oxford, 1976.
- (111) Carfagna, C.; Apicella, A. Physical Degradation by Water Clustering in Epoxy Resins. *Journal of Applied Polymer Science* **1983**, 28 (9), 2881–2885.
- (112) Mijovic, J.; Miura, N.; Soni, S. Local Dynamics of Adhesives in Aggressive Environment in the Pre-Damage Stage. *The Journal of Adhesion* **2001**, 76 (2), 123–150.
- (113) Carfagna, C.; Mastronardi, P.; Nicolais, L. Hygrothermal Ageing of Epoxy Based Coatings. *Journal of Materials Science* **1982**, 17 (8), 2239–2244.
- (114) Weitsman - 2012 - Fluid Effects in Polymers and Polymeric. Springer, 2012.
- (115) Li, Y.; Xue, B. Hydrothermal Ageing Mechanisms of Unidirectional Flax Fabric Reinforced Epoxy Composites. *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 126, 144–158. mentales couplées, thèse Université La rochelle, 2012.
- (117) Carter, H. G.; Kibler, K. G. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *Journal of Composite Materials* **1978**, 12 (2), 118–131.
- (118) Fredj, N.; Cohendoz, S.; Mallarino, S.; Feugas, X.; Touzain, S. Evidencing Antagonist Effects of Water Uptake and Leaching Processes in Marine Organic Coatings by Gravimetry and EIS. *Progress in Organic Coatings* **2010**, 67 (3), 287–295.
- (119) Perera, D. Y. Water transport in organic coatings. *Progress in organic coatings*, 1 (1973); 57-80.
- (120) Berens, A. R. Diffusion and Relaxation in Glassy Polymer Powders: 1. Fickian Diffusion of Vinyl Chloride in Poly(Vinyl Chloride). *Polymer* **1977**, 18 (7), 697–704.
- (121) Berens, A. R.; Hopfenberg, H. B. Diffusion and Relaxation in Glassy Polymer Powders: 2. Separation of Diffusion and Relaxation Parameters. *Polymer* **1978**, 19 (5), 489–496.
- (122) Vanlandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie, J. W. Moisture Diffusion in Epoxy Systems. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 71 (5), 787–798.
- (123) Struik, L.C.E.,. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*. Amsterdam: Elsevier 1978, p 269.
- (124) Fayolle, B.; Verdu, J. Vieillissement physique des matériaux polymères. In *Techniques de l'ingénieur*; p 20.
- (125) Bouvet, G.; Trinh, D.; Mallarino, S.; Feugas, X.; Touzain, S. In Situ Monitoring of Organic Coating Swelling by Dynamic Mechanical Analysis and Scanning Electrochemical Microscopy. *Progress in Organic Coatings* **2016**, 96, 13–18.
- (126) Maggana, C.; Pissis, P. Water Sorption and Diffusion Studies in an Epoxy Resin System. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, 37 (11), 1165–1182.

- (127) Danieley, N. D.; Long, E. R. Effects of Curing on the Glass Transition Temperature and Moisture Absorption of a Neat Epoxy Resin. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1981**, 19 (10), 2443–2449.
- (128) Peyser, P.; Bascom, W. D. The Anomalous Lowering of the Glass Transition of an Epoxy Resin by Plasticization with Water. *Journal of Materials Science* **1981**, 16 (1), 75–83.
- (129) Verdu, J. Action de l'eau sur les plastiques. In *Techniques de l'ingénieur*; 2000; p 11.
- (130) Arif, M. F.; Meraghni, F.; Chemisky, Y.; Despringre, N.; Robert, G. In Situ Damage Mechanisms Investigation of PA66/GF30 Composite: Effect of Relative Humidity. *Composites Part B: Engineering* **2014**, 58, 487–495..
- (131) Launay, A.; Marco, Y.; Maitournam, M. H.; Raoult, I. Modelling the Influence of Temperature and Relative Humidity on the Time-Dependent Mechanical Behaviour of a Short Glass Fibre Reinforced Polyamide. *Mechanics of Materials* **2013**, 56, 1–10.
- (132) Gordon, M.; Taylor, J. S. Ideal Copolymers and the Second-Order Transitions of Synthetic Rubbers. i. Non-Crystalline Copolymers. *Journal of Applied Chemistry* **2007**, 2 (9), 493–500.
- (133) Hodge, R. M.; Bastow, T. J.; Edward, G. H.; Simon, G. P.; Hill, A. J. Free Volume and the Mechanism of Plasticization in Water-Swollen Poly(Vinyl Alcohol). *Macromolecules* **1996**, 29 (25), 8137–8143.
- (134) Mišković-Stanković, V. B.; Dražić, D. M.; Kačarević-Popović, Z. The Sorption Characteristics of Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel during Exposure to Different Corrosive Agents. *Corrosion Science* **1996**, 38 (9), 1513–1523.
- (135) G.W. Walter. The Application of Impedance Methods to Study the Effects of Water Uptake and Chloride Ion Concentration on the Degradation of Paint Films--II. Free Films and Attached/Free Film Comparisons. *Corrosion Science* **1991**, 32, 1085–1103.
- (136) Amirudin, A.; Thieny, D. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer-Coated Metals. *Progress in Organic Coatings* **1995**, 26 (1), 1–28.
- (137) Loveday, D.; Peterson, P.; Rodgers, B. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. *JCT CoatingsTech* **2004**, 7.
- (138) Fredj N. Vieillissements de Peintures Marines Anticorrosion Sous Contraintes Physico-Chimiques Couplées et/Ou Cycliques, Université de La Rochelle, La Rochelle, 2008.
- (139) J.N. Murray. Electrochemical Test Methods for Evaluating Organic Coating on Metals: An Update. Part III: Multiple Test Parameter Measurements. *Progress in Organic Coatings* **1997**, Vol. 31, 75–391.
- (140) D. Loveday; P. Peterson; B. Rodgers. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy:Part 2: Application of EIS to Coatings. *Journal of Coatings Technology (JCT Coatings Tech)* **2004**, 88–93.

- (141) Beiro, M.; Collazo, A.; Izquierdo, M.; Nóvoa, X. R.; Pérez, C. Characterisation of Barrier Properties of Organic Paints: The Zinc Phosphate Effectiveness. *Progress in Organic Coatings* **2003**, 46 (2), 97–106.
- (142) Oliveira, C. G.; Ferreira, M. G. S. Ranking High-Quality Paint Systems Using EIS. Part I: Intact Coatings. *Corrosion Science* **2003**, 45 (1), 123–138.
- (143) Nguyen, V. N.; Perrin, F. X.; Vernet, J. L. Water Permeability of Organic/Inorganic Hybrid Coatings Prepared by Sol–Gel Method: A Comparison between Gravimetric and Capacitance Measurements and Evaluation of Non-Fickian Sorption Models. *Corrosion Science* **2005**, 47 (2), 397–412.
- (144) Barranco, V.; Carpentier, J.; Grundmeier, G. Correlation of Morphology and Barrier Properties of Thin Microwave Plasma Polymer Films on Metal Substrate. *Electrochimica Acta* **2004**, 49 (12), 1999–2013.
- (145) Brasher, D. M.; Kingsbury, A. H. Electrical Measurements in the Study of Immersed Paint Coatings on Metal. I. Comparison between Capacitance and Gravimetric Methods of Estimating Water-Uptake. *Journal of Applied Chemistry* **2007**, 4 (2), 62–72.
- (146) Bonora, P. L.; Deflorian, F.; Fedrizzi, L. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion. *Electrochimica Acta* **1996**, 41 (7–8), 1073–1082.
- (147) Cao-Paz, A.; Covelo, A.; Fariña, J.; Nóvoa, X. R.; Pérez, C.; Rodríguez-Pardo, L. Ingress of Water into Organic Coatings: Real-Time Monitoring of the Capacitance and Increase in Mass. *Progress in Organic Coatings* **2010**, 69 (2), 150–157.
- (148) Chauffaille, S.; Devos, O.; Jumel, J.; Shanahan, M. E. R. Liquid Diffusion in Polymeric Adhesives by Electrochemical-Impedance Spectroscopy (EIS). *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2010**, 30 (7), 602–608.
- (149) E. P. M. VAN WESTING; G. M. FERRARI; J. H. W. DE WIT. The Determination of Coating Performance with Impedance Measurements--II. Water Uptake of Coatings. **1994**, 36 (6), 957–977.
- (150) S. Shreepathi; S. Naik; M. Vattipalli. Water Transportation through Organic Coatings: Correlation between Electrochemical Impedance Measurements, Gravimetry, and Water Vapor Permeability. *Journal of Coatings Technology and Research* **2012**, 9, 411–422.
- (151) Vosgien Lacombe, C.; Bouvet, G.; Trinh, D.; Mallarino, S.; Touzain, S. Water Uptake in Free Films and Coatings Using the Brasher and Kingsbury Equation: A Possible Explanation of the Different Values Obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Gravimetry. *Electrochimica Acta* **2017**, 231, 162–170.

Chapitre II :
Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial :
influence de la microstructure

Table des matières

<u>I. Mise en œuvre du système DGEBA/Jeffamine230</u>	49
1. <u>Réactifs utilisés</u>	49
a. <u>Prépolymère époxy DGEBA</u>	49
b. <u>Durcisseurs</u>	49
2. <u>Systèmes modèles théoriques</u>	51
a. <u>Densité de réticulation</u>	52
b. <u>Paramètres de solubilité</u>	53
3. <u>Protocole de préparation des films libres</u>	55
4. <u>Vérification de la stœchiométrie du mélange</u>	57
<u>II. Propriétés initiales des films libres DGEBA/Jeffamine230</u>	58
1. <u>Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</u>	58
2. <u>Masse volumique</u>	59
3. <u>Analyse calorimétrique différentielle (DSC)</u>	60
4. <u>Analyse thermomécanique (DMA)</u>	61
a. <u>Densité de réticulation</u>	63
b. <u>Fraction de volume libre</u>	64
<u>III. Synthèse</u>	65
<u>Références bibliographiques</u>	67

Chapitre II : Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial : influence de la microstructure

Ce chapitre présente les matériaux constituant les réseaux polyépoxydes étudiés et leur mise en œuvre sous forme de films libres. Les propriétés initiales physico-chimiques et mécaniques du système époxydique DGEBA/Jeffamine230 seront présentées puis comparées à deux autres systèmes modèles étudiés précédemment au laboratoire (DGEBA/TETA¹ et DGEBA/DAMP²), afin de mieux comprendre l'influence de la microstructure sur les propriétés initiales des réseaux polyépoxydes.

I. Mise en œuvre du système DGEBA/Jeffamine230

Dans cette étude, nous nous intéressons aux comportements de revêtements polyépoxydes représentatifs de peintures anticorrosion. Ces derniers sont composés seulement d'un diépoxyde et d'un durcisseur amine, sans ajout de charges, pigments, solvants ou additifs, afin d'étudier la réponse du polymère seul.

1. Réactifs utilisés

Le réseau polyépoxyde étudié est composé d'un diépoxyde de type diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) réticulé grâce à un durcisseur amine, la Jeffamine230. La résine sera désignée par l'appellation DGEBA/Jeffamine230. Les caractéristiques des réactifs utilisés sont présentées ci-dessous.

a. Prépolymère époxy DGEBA

Le diglycidyléther de bisphénol A est obtenu par réaction entre le bisphénol A et l'épichlorhydrine en présence de soude. La DGEBA possède deux groupes oxirane, elle est bifonctionnelle. La figure (II-1) présente la structure chimique du DGEBA.

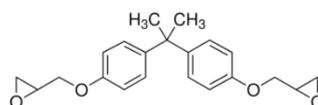


Figure II-1 : Structure chimique du DGEBA

Le tableau (II-1) : Propriétés du DGEBA

Formule chimique : $C_{21}H_{24}O_4$
Densité relative : 1,16 g/cm³ à 25 °C
Masse molaire : 340,41 g/mol
Fonctionnalité : 2
Masse équivalente : 170,21 g/eq
Fournisseur : Sigma Aldrich (réf : 1675-54-3)

b. Durcisseurs

Le choix de durcisseurs amine est très vaste. L'amine est un agent permettant la réticulation du réseau polymère. Il réagit avec le prépolymère après ouverture du cycle oxirane afin de relier les chaînes macromoléculaires et former un réseau tridimensionnel^{3,4}. Il permet de déterminer le type de liaison chimique et le degré de réticulation du réseau⁵.

Dans cette étude, l'amine utilisée est la Jeffamine ED-230.

➤ Jeffamine ED-230

C'est une amine très utilisée comme durcisseur pour les résines époxy. Elle est employée dans les revêtements, les moulages et les adhésifs résistants grâce à ses propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes⁶⁻⁸. La figure (II-2) présente la structure chimique de la Jeffamine230 et le tableau (II-2) ses différentes caractéristiques.

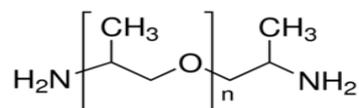


Figure II-2 : Structure chimique de la Jeffamine230

Tableau (II-2) : Propriétés de la Jeffamine230

Formule chimique : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n\text{NH}_2$
Densité relative : 0,948 g/cm³ à 25 °C
Masse molaire : Mn ~230 g/mol
Fonctionnalité : 4
Masse équivalente : 57,5 g/eq
Fournisseur : Sigma Aldrich (réf : 9046-10-0)

Dans les études précédentes^{1,2}, les réseaux polyépoxyde réalisés sont formés d'un diépoxyde de type DGEBA et deux différents durcisseurs : la TETA par Nguyen¹ et la DAMP par Bouvet², dont les caractéristiques sont détaillées ci-dessous :

➤ Triéthylènetétramine (TETA)

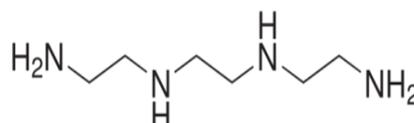


Figure II-3 : Structure chimique de la TETA

Tableau (II-3) : Propriétés de la TETA

Formule chimique : $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$
Densité relative : 0,982 g/cm³ à 25 °C
Masse molaire : Mn ~146,23 g/mol
Fonctionnalité : 6
Masse équivalente : 24,37 g/eq
Fournisseur : Sigma Aldrich (réf : 112-24-3)

➤ **Diaminométhylpentane (DAMP) :**

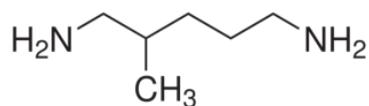


Figure II-4 : Structure chimique de DAMP

Le tableau (II-4) : Propriétés de la DAMP

Formule chimique : C₆H₁₆N₂
Densité relative : 0,86 g/cm³ à 25 °C
Masse molaire : Mn ~116,2 g/mol
Fonctionnalité : 4
Masse équivalente : 29,05 g/eq
Fournisseur : Sigma Aldrich (réf : 15520-10-2)

2. Systèmes modèles théoriques

Au cours de la réticulation, les fonctions amines du durcisseur réagissent avec les fonctions oxirane du monomère époxy, pour créer un réseau macromoléculaire tridimensionnel (cf. partie (B.II) du chapitre (I)).

Pour les trois systèmes utilisés, la résine de base est la DGEBA, ainsi la modification du réseau est uniquement due au changement de durcisseur. Afin de mieux visualiser les différences structurales entre les différents systèmes, des schémas représentatifs d'un motif élémentaire idéal des trois systèmes, DGEBA/TETA¹, DGEBA/DAMP² et DGEBA/Jeffamine230 sont présentés dans la figure (II-6).

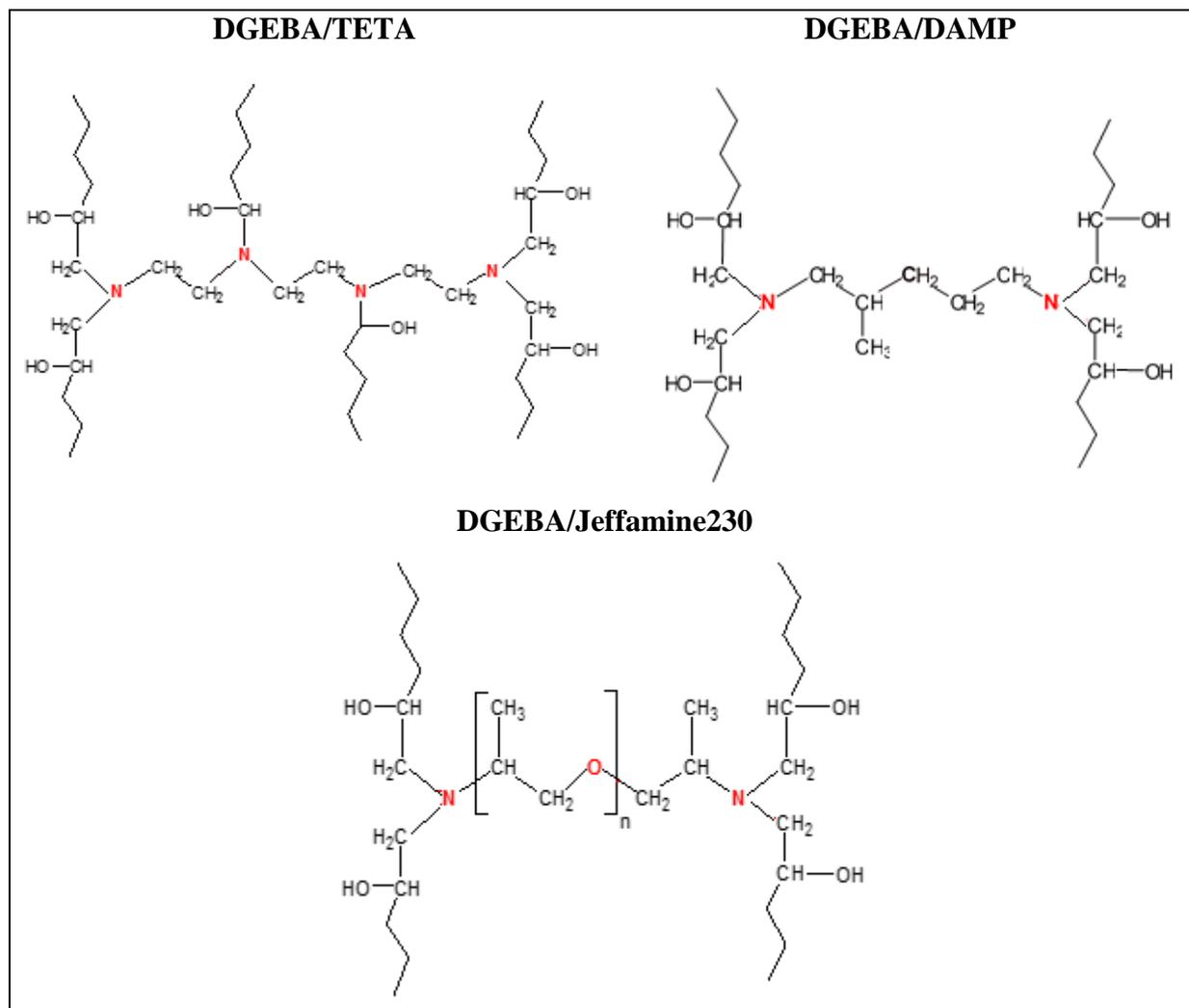


Figure II-6 : Représentation d'un motif élémentaire idéal des systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230 ($n=2,3$)

En comparant les trois microstructures, nous pouvons constater que le système DGEBA/TETA contient plus de nœuds de réticulation par rapport aux deux autres systèmes. Pour les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230, les microstructures sont similaires.

a. Densité de réticulation

En se basant sur des systèmes macromoléculaires théoriques idéaux, des unités constitutives de réseaux (UCR) peuvent être construites (figure II-7). Ces UCR vont nous permettre de calculer les densités de réticulation théoriques des trois systèmes.

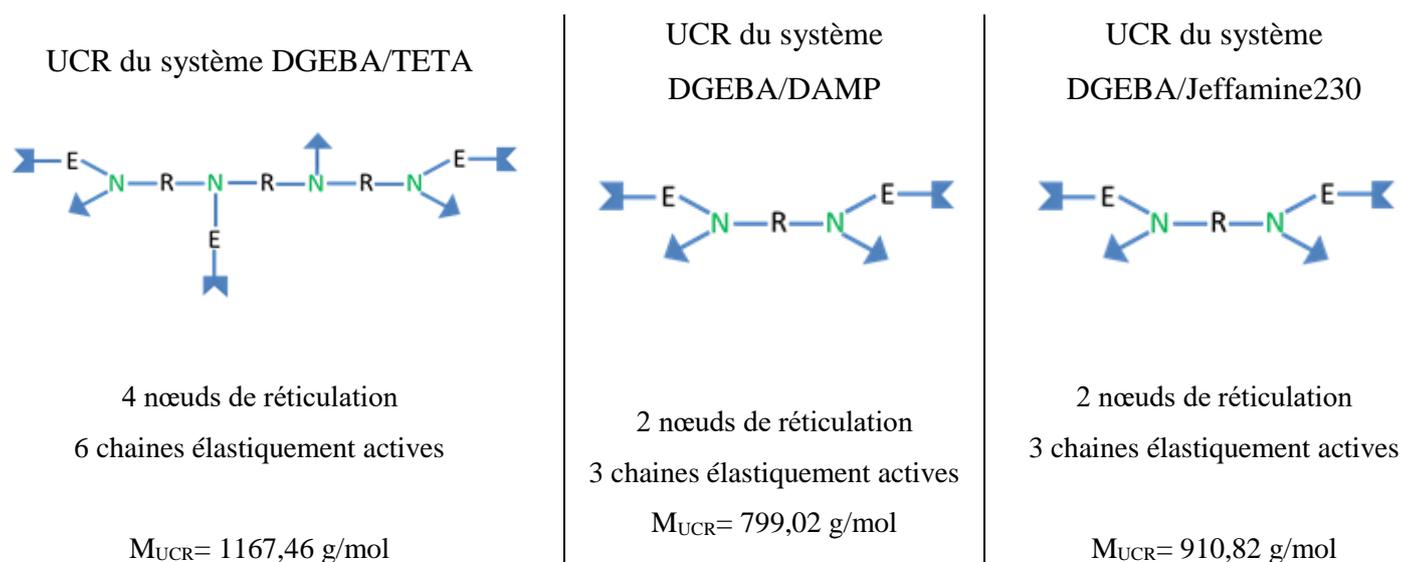


Figure II-7 : UCR des systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230

Les densités de réticulation sont calculées à partir des UCR et à partir de relation suivante :

$$x' = \frac{N}{M} \quad (\text{en mol.Kg}^{-1}) \quad (\text{II-1})$$

Avec N le nombre de nœuds de réticulation et M la masse molaire du système. Les valeurs de la densité de réticulation sont présentées sur le tableau (II-6).

Tableau II-6 : Masses molaires de l'UCR et densités de réticulation des trois systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230

Système	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP	DGEBA/Jeffamine230
M_{UCR}	1167,46 g/mol	799,02 g/mol	910,82 g/mol
Densité de réticulation (x)	3,43 mol/kg	2,51 mol/kg	2,19 mol/kg

Le système DGEBA/TETA présente une valeur de densité de réticulation plus importante que les autres systèmes.

Pour les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230, les valeurs sont très proches, ce qui explique les microstructures similaires des deux systèmes.

b. Paramètres de solubilité

Afin d'analyser le comportement de différents réseaux polymériques vis-à-vis des principaux solvants, nous allons calculer les paramètres de solubilité. Le paramètre de solubilité d'Hildebrand δ (en $\text{MPa}^{1/2}$) d'un polymère est déterminé à partir de sa structure chimique. Il est défini comme suit (équation (II-4)) :

Chapitre II : Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial : influence de la microstructure

$$\delta = \frac{\overline{E_{coh}}}{V} \quad (\text{II-2})$$

Avec E_{coh} est l'énergie cohésive (en MPa) et V le volume molaire (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

L'énergie cohésive (E_{coh}) peut être déterminée par la méthode proposée par Small en 1953 et est alors définie par l'équation (II-5)⁹ :

$$E_{coh} = \frac{\sum F_i - F^2}{\sum V_i} \frac{1}{V} \quad (\text{II-3})$$

Où F_i est la contribution molaire du groupement i (à la constante d'attraction molaire F (en $\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1}$)) et V_i présente la contribution molaire du groupement i (au volume molaire V (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)). On obtient alors :

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\sum V_i} \quad (\text{II-4})$$

Les valeurs des contributions molaires F_i et V_i de chaque groupe i sont récapitulées dans le tableau (II-7) et diffèrent légèrement selon les auteurs^{9,10}.

Tableau II-7 : Contributions molaires à la constante d'attraction molaire F_i (moyenne des valeurs mentionnées par Van Krevelen, Small et Hoy^{9,10}) et au volume molaire V_i des différents groupements constituant l'unité monomère des polymères étudiés.

Groupe	F_i ($\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_i ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
-CH3	387	33,5
-CH2-	274	16,1
>CH-	124	-1
>C<	-41,5	-19,2
>N-	125	-9
-O-	211	3,8
>CH(OH)-	725	9
OH	610	10
-Ph-	1680	89,4

A partir des valeurs présentées dans le tableau (II-7), les paramètres de solubilité d'Hildebrand δ des trois systèmes étudiés sont calculés et regroupés dans le tableau (II-8).

Tableau II-8 : Paramètres de solubilité des systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230

Système	δ (en $\text{MPa}^{1/2}$)
DGEBA/TETA	23,09
DGEBA/DAMP	22,44
DGEBA/Jeffamine230	22,20

Ces valeurs sont comprises entre 21 et 24 MPa^{1/2}, valeurs habituellement trouvées pour les polymères polaires de type époxy-diamine¹¹. Pour rappel, le paramètre de solubilité de l'eau est compris entre 40 et 45 MPa^{1/2} selon différents auteurs^{9,12,13}.

D'après Fayolle et Verdu¹³ et Chauffaille et al¹⁴, pour un couple polymère-solvant, la miscibilité augmente avec la diminution de l'écart entre les paramètres de solubilité. Ainsi, d'après le tableau (II-8), le système DGEBA/TETA, qui présente la valeur la plus élevée du paramètre de solubilité, présentera une affinité à l'eau plus importante.

3. Protocole de préparation des films libres

Notre système DGEBA/Jeffamine230 est mis en œuvre sous forme de films libres d'une épaisseur de 180±10 µm. Toutes les expériences présentées ont été réalisées avec des monomères époxyde et amine en proportions stœchiométriques.

Après l'ajout des deux constituants dans un bécher, l'ensemble est mélangé à l'aide d'un mélangeur mécanique à 500tr/min pendant 10 minutes, puis une augmentation de vitesse à 2500 tr/min pendant quelques secondes permet de faire mousser le mélange afin d'éliminer une partie des bulles d'air emprisonnées. Le mélange est ensuite dégazé pendant 20 min à température ambiante. La résine est ensuite étalée entre deux plaques en aluminium recouvertes d'une feuille de téflon et espacées par des cales afin de contrôler l'épaisseur finale. Ces cales permettent aussi de rendre le moule plus ou moins hermétique et de limiter la thermo-oxydation des résines.

Un cycle de réticulation adapté^{1,15} doit comporter au minimum deux étapes : une première étape à température inférieure à la Tg (entre 40°C et 80 °C) de manière à initier la réticulation tout en limitant l'exothermie de la réaction, pouvant endommager le matériau final, puis une deuxième étape à température plus élevée (température supérieure à la température de transition vitreuse finale du matériau). Un protocole de cuisson adapté, permettant d'obtenir un réseau DGEBA/Jeffamine230 homogène complètement réticulé, est proposé en figure (II-7).

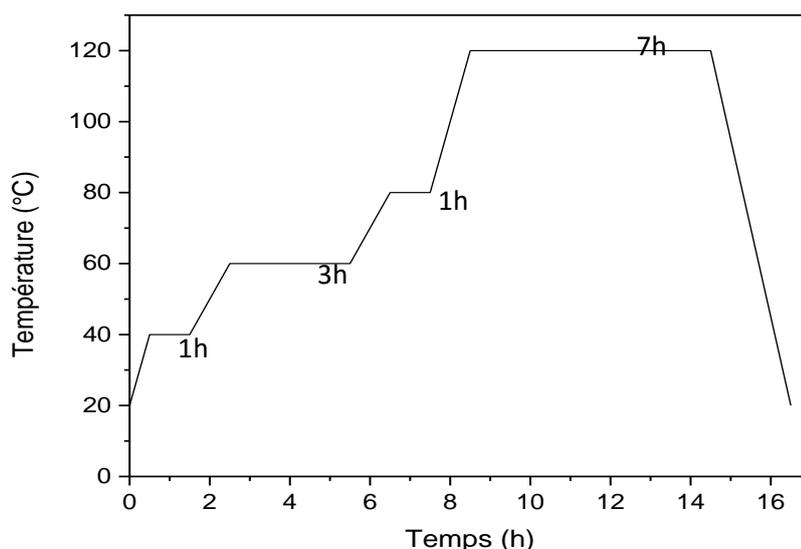


Figure II-7 : Protocole de réticulation du système DGEBA/Jeffamine230

Ce cycle se compose de 4 étapes. La première étape d'une heure à 40°C permet la stabilisation du matériau et l'évacuation des bulles emprisonnées dans le mélange. Puis, deux étapes intermédiaires (la première de 3 heures à 60°C et la deuxième d'une heure à 80°C) permettent de réticuler graduellement le matériau. Enfin, une dernière étape de 7 heures à 120°C, (température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g)), permet d'obtenir un réseau macromoléculaire homogène.

Afin d'obtenir des films libres sans vieillissement par relaxation structural (VRS), un refroidissement rapide au-dessous de la T_g est nécessaire. En effet, lors de la mise en forme et au cours du refroidissement du matériau, la mobilité moléculaire diminue de plusieurs ordres de grandeur lors de la vitrification^{13,16,17}. Le refroidissement rapide, tel une trempe, fige la structure macromoléculaire, ce qui limite le VRS.

Les moules à 120°C, sont donc placés entre deux souffleries pendant 20 min, afin de les refroidir le plus vite possible. Le montage utilisé est présenté sur la figure (II-8).

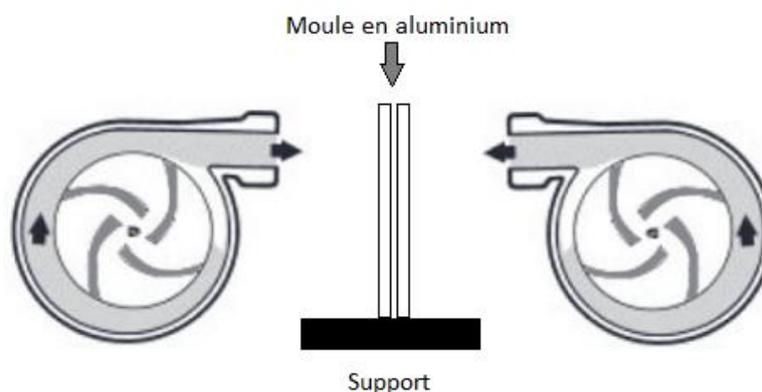


Figure II-8 : Montage de refroidissement

4. Vérification de la stœchiométrie du mélange

Après avoir adapté le cycle de cuisson du système DGEBA/Jeffamine230, une étude expérimentale de la stœchiométrie entre la DGEBA et la Jeffamine230 a été réalisée à l'aide de la DSC Q2000 de la société TA instrument.

Plusieurs mélanges à différentes fractions massiques d'amines ont été préparés en se basant sur l'équation (II-7) :

$$w_{jeff} = \frac{m_{jeff}}{m_{jeff} + m_{DGEBA}} \quad (II-5)$$

Avec m_{jeff} et m_{DGEBA} les masses respectives de Jeffamine230 et de DGEBA présentes dans le mélange.

Ces différents mélanges ont été mis en œuvre suivant le protocole décrit précédemment (partie (I.3) de ce chapitre). Des échantillons de films libres d'environ 10 mg sont ensuite positionnés dans des capsules en aluminium et subissent un protocole de chauffe composé d'une première montée à 10°C/min de 20°C à 140°C suivie d'un refroidissement à 20°C/min de 140°C à 20°C et puis une deuxième montée à 10°C/min de 20°C à 140°C, le tout sous atmosphère contrôlée (azote).

L'évolution de la Tg, prise lors de la deuxième chauffe, en fonction de la fraction massique de Jeffamine230 est représentée sur la figure (II-9).

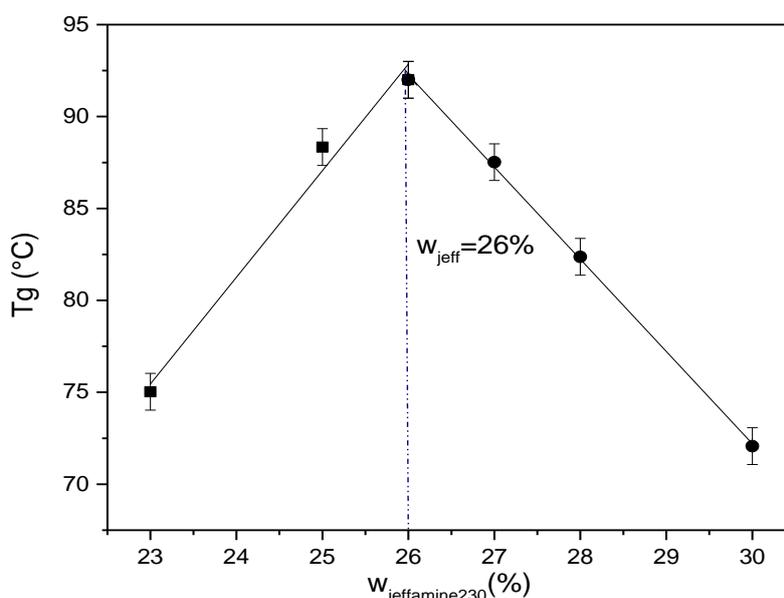


Figure II-9 : Evolution de la Tg des films libres en fonction de la fraction massique de Jeffamine230

Cette courbe nous permet de déterminer la stœchiométrie du mélange. En effet, lorsqu'un mélange entre une résine époxy et son durcisseur est stœchiométrique, cela implique que toutes les fonctions présentes dans le système réagissent entre elles, ce qui conduit à une enthalpie de réaction et une température de transition vitreuse (Tg) maximales^{4,18,19}. Comme l'indique la figure (II-9), la Tg est maximale pour une fraction massique de Jeffamine230 égale à 26%. Cette fraction présente donc la quantité de Jeffamine230 nécessaire pour l'obtention d'un mélange stœchiométrique.

II. Propriétés initiales des films libres DGEBA/Jeffamine230

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques initiales ont été étudiées et sont présentées dans cette partie. Ces résultats ont ensuite été comparés avec ceux obtenus par NGUYEN¹ et BOUVET² afin d'étudier l'effet de la microstructure sur ces propriétés.

1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les films libres DGEBA/Jeffamine230 ont été caractérisés par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) afin d'identifier les principaux pics caractéristiques et avoir accès à la nature des groupes chimiques présents dans le réseau. Les analyses sont effectuées en mode réflexion totale atténuée (ATR) sur un appareil de la marque Nicolet iS50 (annexe (I.1)).

Le spectre obtenu pour le système DGEBA/Jeffamine230 est présenté dans la figure (II-10).

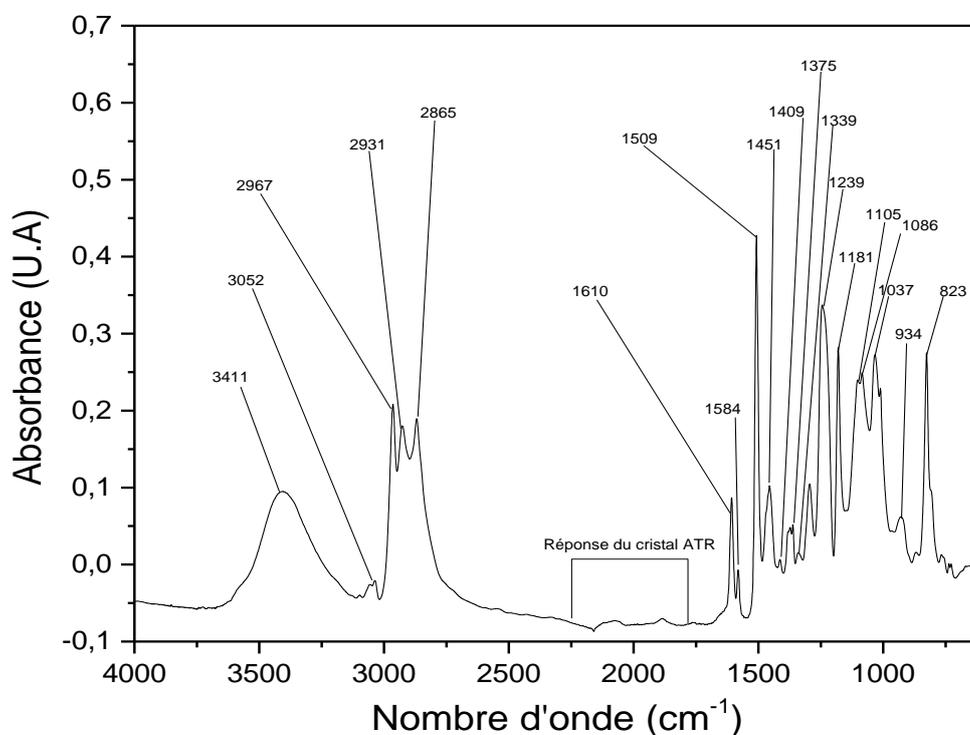


Figure II-10 : Spectre IRTF du système DGEBA/Jeffamine230

Ce spectre est ensuite comparé à ceux des systèmes DGEBA/TETA¹ et DGEBA/DAMP², présentés en (annexe (II)). Comme l'indique la Figure (II-10) et l'annexe (II), les spectres ne présentent pas de différences significatives au niveau des bandes principales d'absorption. Ainsi les fonctions chimiques présentes dans ces réseaux sont identiques. Le changement de durcisseur n'implique aucun changement dans la nature chimique du réseau polymérique. Seule la structure tridimensionnelle suite à la réticulation diffère d'un système à un autre par rapport aux caractéristiques (fonctionnalité, masse molaire ...) des durcisseurs.

Chapitre II : Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial : influence de la microstructure

Les attributions de ces bandes sont détaillées dans le tableau (II-9), et sont en accord avec la littérature concernant les résines époxy^{4,15,20}.

Tableau II-9 : Bandes d'absorption en IRTF pour la résine DGEBA/Jeffamine230

<i>Attribution</i>	
3411	$\nu_{O-H...}$ (alcool)
3052	ν_{C-H} aromatique
2967	ν_{C-H} aliphatique
2931	
2865	
2828	
1610	$\nu_{C=C}$ aromatique
1584	
1509	
1451	δ_{CH_2} cisaillement
1409	δ_{OH} (alcool)
1386	δ_{CH_2} sym. (torsion)
1375	δ_{CH_2} asym. (wagg)
1239	$\nu_{C(O)-OC(alkyl)}$ éther/Phényle
1181	$\delta_{CH(O)-O} + \nu_{C(O)-OC(alkyl)}$
1105	$\nu_{C-OH...}$ (alcool)
1086	ν_{C-OH} (alcool)
1037	$\nu_{C(O)O-C(alkyl)}$ éther
823	γ_{OH} alcool (hors du plan) γ_{CH} aromatique $\delta_{C-O-\emptyset}$ éther

D'après le tableau (II-9), nous pouvons remarquer l'absence de la bande d'absorption à 915 cm⁻¹ caractéristique de la vibration du cycle oxirane. Le système DGEBA/Jeffamine230 est donc totalement réticulé, de même que les systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP.

2. Masse volumique

Les mesures de masses volumiques sont réalisées à l'aide d'un pycnomètre hélium AccPyc 1330 de la marque Micromeritics. Ces mesures sont effectuées au laboratoire Interfaces Confinement Matériaux et Nanostructures (ICMN) de l'université d'Orléans, par l'équipe de N. Mathieu.(cf. annexe (I.2))

Dix mesures sont effectuées pour chaque échantillon de résine DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230 et le tableau (II-10) présente la moyenne de ces mesures. La masse volumique du système DGEBA/TETA est issue de la littérature¹.

Tableau II-10 : Masse volumique des systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230

Echantillon	DGEBA/TETA ²	DGEBA/DAMP ²¹	DGEBA/Jeff230
Masse volumique (kg.m ⁻³)	1137	1182,9±1,1	1176,9±1,7

3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Afin de déterminer les événements thermiques du polymère, des analyses calorimétriques différentielles (DSC) sont réalisées sur des films libres. Le protocole utilisé est identique à celui détaillé dans la partie (I.4) de ce chapitre. La figure (II-11) présente le thermogramme obtenu.

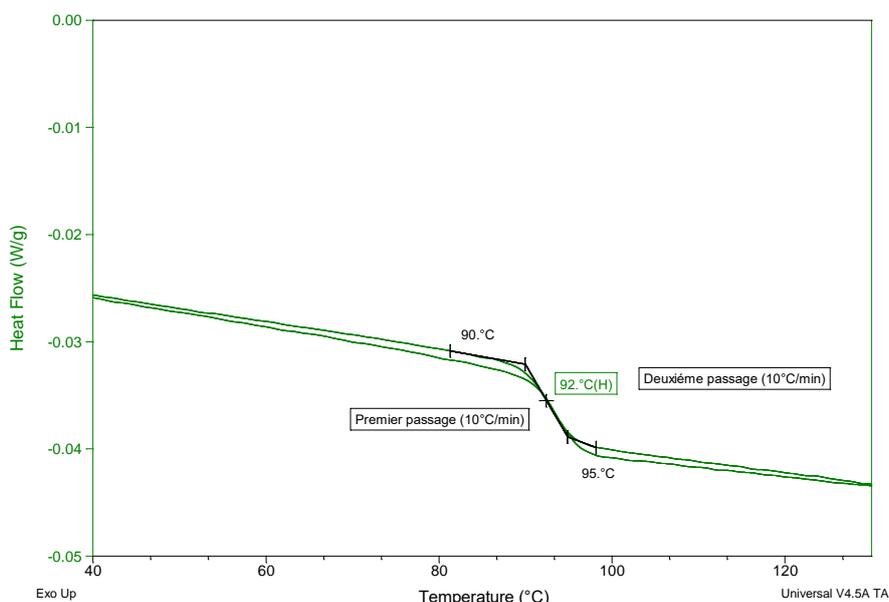


Figure II-11 : Thermogramme obtenu par DSC pour la résine DGEBA/Jeffamine230

D'après le thermogramme obtenu lors du premier passage, le système DGEBA/Jeffamine230 présente une Tg de l'ordre de 92°C qui est une valeur proche de la valeur trouvée par Piasecki pour le système DGEBA/Jeffamine230 (87°C)¹⁵. De plus, il ne présente pas de pic endothermique aux alentours de la transition vitreuse, caractéristique d'un vieillissement par relaxation structurale (VRS)^{17,22-25}. Cette absence de pic endothermique est due au refroidissement rapide du système, suite à l'étape de mise en œuvre, comme expliqué précédemment. Enfin, le thermogramme ne présente pas de pic exothermique représentatif d'une reprise de réticulation et la valeur de Tg obtenue au second passage est identique à celle obtenue au premier passage. Cela confirme, les résultats trouvés par IRTF, le matériau est complètement réticulé.

Chapitre II : Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial : influence de la microstructure

Afin de mieux comprendre l'impact de la microstructure sur les propriétés thermiques, la valeur de T_g du système DGEBA/Jeffamine230 est comparée à celles des deux systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP (Tableau (II.11)).

Tableau (II-11) : Valeurs de T_g des trois systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230

Système	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP	DGEBA/Jeffamine230
T_g (°C)	130±1	122±1	92±1

Le système DGEBA/Jeffamine230 présente la valeur de T_g la plus basse. La température de transition vitreuse est la température à laquelle les mouvements de segments de macromolécules deviennent plus faciles et plus nombreux que dans la zone vitreuse. Ainsi, si la distance entre les nœuds de réticulation est plus importante, les portions de chaînes macromoléculaires sont plus flexibles et peuvent vibrer à plus basse température. Par conséquent, la plus faible valeur de T_g du système DGEBA/Jeffamine230 vis-à-vis des deux autres systèmes (DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP) peut être expliquée par sa faible densité de réticulation (cf. tableau (II-6)).

4. Analyse thermomécanique (DMA)

A l'aide d'une DMA Q800 de la marque TA Instrument, des essais thermomécaniques ont été réalisés sur des films libres en mode tension afin de visualiser les relaxations structurales de notre matériau. Nous pouvons ainsi mettre en avant la température de relaxation principale α ainsi que des températures de relaxations secondaires.

Ces caractéristiques sont mises en évidence à partir de l'évolution du facteur d'amortissement $\tan(\delta)$, correspondant au rapport du module de perte (E'') sur le module de conservation (E'). Une montée en température de -100°C à 150°C, à une vitesse de 3°C/min, à la fréquence de 1Hz est appliquée à des échantillons de forme rectangulaire (environ 15mm*5mm*0,18mm). L'amplitude de déformation choisie est de 10 μ m. Un second balayage a été effectué après refroidissement de l'échantillon afin de vérifier que notre matériau est bien réticulé. Les résultats obtenus sont représentés Figure (II-12).

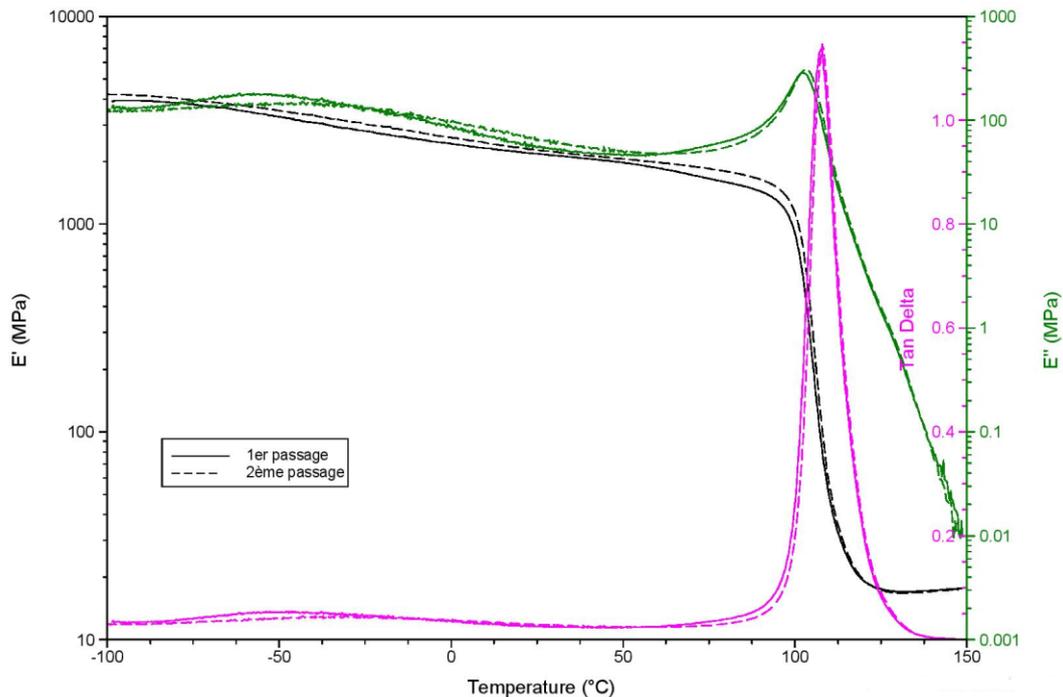


Figure II-12 : Evolution du module de conservation E' , du module de perte E'' et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ pour le système DGEBA/Jeffamine230

La figure (II-12) nous montre que les courbes obtenues lors du premier et du second passage se superposent. Cela confirme que la résine DGEBA/Jeffamine230 est complètement réticulée, comme il a été montré en DSC. Nous pouvons observer deux relaxations dans notre matériau.

Une première relaxation, observée sur la courbe de $\tan \delta$ à $105,7^{\circ}\text{C} \pm 1,9^{\circ}\text{C}$, correspond à la relaxation principale (α) et est associée à la température de transition vitreuse. Cette valeur est différente de la valeur trouvée par DSC (92°C), ce qui est généralement observé dans la littérature^{1,21}. En effet, la DMA accède aux grandeurs thermomécaniques du matériau (influencées par la fréquence de sollicitation mécanique) alors que la DSC ne considère que les grandeurs thermodynamiques du système (influencées par la vitesse de changement de température). La T_g du système DGEBA/Jeffamine230 est inférieure à celles des systèmes DGEBA/TETA (144°C) et DGEBA/DAMP (130°C) ce qui est attribuable, tout comme en DSC (partie (II.2) de ce chapitre), à sa plus faible densité de réticulation. En effet, la relaxation principale correspond au passage d'une structure vitreuse (faible mobilité moléculaire) à une structure caoutchoutique (forte mobilité). Par conséquent, plus le matériau possède des nœuds de réticulation éloignés les uns aux autres, plus la mobilité des chaînes est importante, plus cette température est basse.

Une autre relaxation, la relaxation secondaire ou sous-vitreuse, est mise en évidence à la température de $-46^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ($\tan \delta$). Cette relaxation est appelée relaxation β . Elle est liée aux vibrations des groupements hydroxypropyléther et des mouvements des nœuds de réticulation. Cette relaxation

Chapitre II : Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial : influence de la microstructure

semble influencer certaines propriétés mécaniques comme la résilience ou la ténacité, mais aussi le module élastique^{26,27}.

Ces analyses thermomécaniques vont aussi nous permettre de calculer plusieurs paramètres liés à la microstructure, notamment la densité de réticulation et la fraction du volume libre.

a. Densité de réticulation

A partir des données thermomécaniques obtenues par DMA, nous pouvons estimer la concentration v' de chaînes élastiquement actives par unité de volume. Cette concentration est exprimée en (mol/m³) et est définie comme suit (équation (II-6)) :

$$v' = \frac{\rho}{M_c} \quad (\text{II-6})$$

Où ρ la masse volumique et M_c est la masse molaire moyenne d'une chaîne macromoléculaire entre deux nœuds de réticulation.

A partir de v' nous pouvons déterminer la densité de réticulation X grâce à la relation suivante (II-7):

$$X = \frac{2 \cdot v'}{f \cdot \rho} \quad (\text{II-7})$$

Avec f la fonctionnalité du nœud de réticulation considéré, et ρ la masse volumique.

Grace à la théorie d'élasticité caoutchoutique^{28 29 30}, le module de conservation E'_r dans le domaine caoutchoutique peut être relié à la concentration en chaînes élastiquement actives par :

$$E'_r = 3\Phi v' RT \quad (\text{II-8})$$

Avec : Φ facteur de front, R constante des gaz parfaits et T température considérée pour la valeur de E'_r .

Il est généralement admis que le facteur de front soit égal à 1³¹⁻³⁴ pour les systèmes stœchiométriques entièrement réticulés³¹. La température à considérer ici est celle à T_g+40K . Le tableau (II-12) présente l'ensemble des valeurs obtenues pour les 3 systèmes époxy.

Le tableau II-12 : Module de conservation caoutchoutique et densité de réticulation des systèmes DGEBA/DAMP, DEGBA/TETA et DGEBA/Jeffamine230.

Système	E'_r (Pa)	v' (mol/m ³)	X_{exp} (mol/kg)	$X_{\text{theorique}}$ (mol/kg)
DGEBA/TETA	$4,0 \times 10^7$	3580	4,19	3,43
DGEBA/DAMP	$2,7 \times 10^7$	2471	2,09	2,51
DGEBA/Jeffamine230	$1,89 \times 10^7 \pm 0,15$	1835	1,56	2,19

D'après le tableau (II-12), nous pouvons constater que la résine DGEBA/Jeffamine230 présente les densités de réticulation expérimentale et théorique les plus faibles. Par conséquent, le système

DGEBA/Jeffamine230 est le système le moins dense, ce qui explique les résultats de T_g obtenus par DSC et DMA.

Les valeurs de densités de réticulation expérimentales et théoriques des différents systèmes sont en bon accord. Les différences observées peuvent bien entendu s'expliquer par le caractère non idéal de ces systèmes.

b. Fraction de volume libre

La DMA nous donne aussi accès au volume libre des systèmes, grâce à des essais en multifréquences. Les échantillons sont sollicités en mode tension avec une amplitude de déformation de $10\mu\text{m}$. Les fréquences utilisées sont de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 10 ; 30 et 50Hz. Les températures étudiées vont de 75°C à 125°C , par pas de 3°C .

La figure (II-13) présente l'évolution du module de conservation, du module de perte et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ d'un film libre DGEBA/Jeffamine230 en fonction de la température pour différentes fréquences.

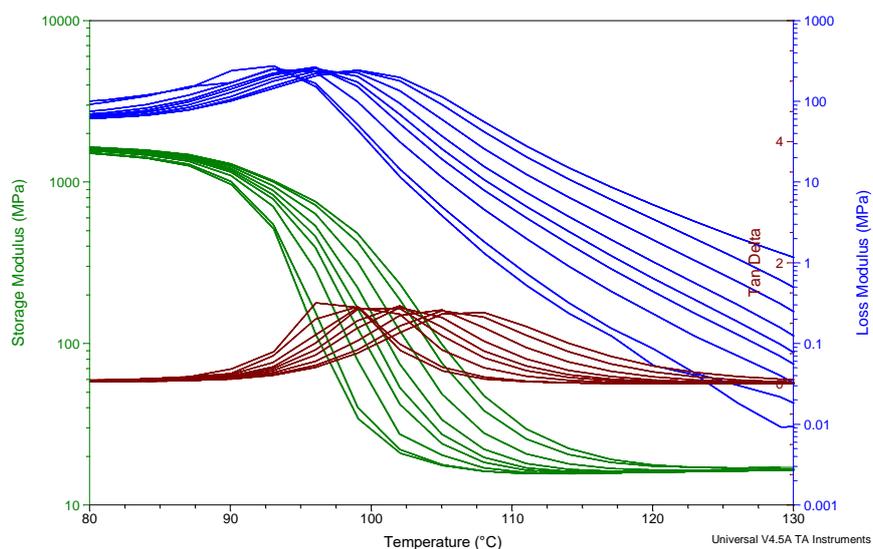


Figure III-13 : Evolution du module de conservation, du module de perte et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ pour le système DGEBA/Jeffamine230 à différentes fréquences

Toute augmentation de la fréquence entraîne une augmentation de la température de la relaxation principale, ce qui suit le principe d'équivalence temps/température évoqué dans la partie (II.A.4) du chapitre (I). Le volume libre peut être calculé en se basant sur la relation Temps/Température proposé par William-Landel-Ferry (WLF) ^{35 36} (équation II-9) :

$$\log a_t = \log \left(\frac{\tau}{\tau_g} \right) = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (\text{II-9})$$

Avec : a_T : facteur de déplacement

Chapitre II : Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial : influence de la microstructure

C_1 et C_2 : coefficients d'ajustement de la loi WLF

Le coefficient C_1 est lié à la fraction de volume libre de la résine par l'équation (II-10) :

$$C_1 = \frac{B}{2,303 \times f_0} \quad (\text{II-10})$$

Avec B un coefficient proche de 1³⁷.

Le tableau (II-13) regroupe les valeurs du paramètre C_1 ainsi que celles des fractions de volumes libres des trois systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230.

Le tableau II-13 : Coefficients C_1 et fractions de volumes libres des systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230

Système	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP	DGEBA/Jeffamine230
C_1	24	10±1	9,0±0,7
$f_0(\%)$	1,8	4,3±0,6	4,8±0,4

Le système DGEBA/Jeffamine230 présente une valeur de C_1 de 9,0±0,7 et une fraction de volume libre f_0 de 4,8±0,4%. Ces résultats sont très proches des celles trouvées par Piasecki¹⁵ pour le même système ($C_1=10,6$ et $f_0=4,1\%$).

La fraction du volume libre du système DGEBA/Jeffamine230 est plus élevée que celle des deux autres systèmes en raison de sa densité de réticulation moins importante. Plus la densité de réticulation diminue, plus la fraction de volume libre augmente³⁸.

III. Synthèse

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation initiale du système DGEBA/Jeffamine230 stœchiométrique et totalement réticulé. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux trouvés par NGUYEN¹ et BOUVET² respectivement pour les systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP.

Dans un premier temps, les composés utilisés et le protocole de mise en œuvre des échantillons ont été présentés. Des analyses de DSC nous ont permis de définir la stœchiométrie de la résine DGEBA/Jeffamine230. Les densités de réticulation et les paramètres de solubilité théoriques des différents systèmes ont été calculés à l'aide des unités constitutives de réseaux. Le système DGEBA/Jeffamine230 possède pour chacun de ces paramètres les valeurs les plus faibles.

Dans un second temps, le système initial DGEBA/Jeffamine230 a été caractérisé (avant vieillissement hygrothermique) par IRTF, DSC et DMA et comparé aux deux autres systèmes. Une comparaison des spectres IR des trois systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et

Chapitre II : Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial : influence de la microstructure

DGEBA/Jeffamine230 a montré que la structure chimique des réseaux était identique avec une réticulation complète. Les thermogrammes DSC ont montré que le système DGEBA/Jeffamine230 était totalement réticulé, ce qui a aussi été confirmé par IR et DMA, et ne présentait pas de phénomènes de vieillissement physique. En DSC, une différence de Tg entre les trois systèmes a été observée, ce qui a été confirmé par DMA. Le système DGEBA/Jeffamine230 présente la Tg la moins importante, ce qui a été attribuée à sa plus faible densité de réticulation et donc à une plus grande mobilité des chaînes macromoléculaires.

La DMA nous a aussi permis de calculer les densités de réticulation expérimentales. Ces dernières étaient en bon accord avec celles théoriques. Les fractions de volume libre ont aussi pu être déterminées. La résine DGEBA/Jeffamine230 présente la valeur la plus élevée.

Ces différents résultats nous permettent de mieux comprendre le comportement physico-chimique et mécanique du système DGEBA/Jeffamine230 et d'établir des relations entre la microstructure des réseaux et leurs propriétés. Ceci nous permettra de mieux comprendre les phénomènes d'absorption de l'eau de nos systèmes et leurs différences de comportement lors du vieillissement hygrothermique qui sera présenté dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- (1) Nguyen, D. D. Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées. Thèse université. La Rochelle 2012, 187.
- (2) Bouvet, G. Relations Entre Microstructure et Propriétés Physico-Chimiques et Mécaniques de Revêtements Époxy Modèles, Thèse université de La Rochelle, 2016.
- (3) Saunders, T. F.; Levy, M. F.; Serino, J. F. Mechanism of the Tertiary Amine-Catalyzed Dicyandiamide Cure of Epoxy Resins. *J. Polym. Sci. [A1]* 1967, 5 (7), 1609–1617.
- (4) Malajati, Y. Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, Thèse Université Blaise Pascal, 2009.
- (5) Mijović, J.; Tsay, L. Correlations between Dynamic Mechanical Properties and Nodular Morphology of Cured Epoxy Resins. *Polymer* 1981, 22 (7), 902–906.
- (6) Bruce Burton; David Alexander; Howard Klein; Angela Garibay-Vasquez; Alan Pekarik; Chris Henkee. Epoxy formulations using JEFFAMINE® Polyetheramines. April 27, 2005.
- (7) Garibay-Vasquez, A. JEFFAMINE® POLYETHERAMINES. Huntsman Corporation 2007.
- (8) Nohales, A.; Solar, L.; Porcar, I.; Vallo, C. I.; Gómez, C. M. Morphology, Flexural, and Thermal Properties of Sepiolite Modified Epoxy Resins with Different Curing Agents. *Eur. Polym. J.* 2006, 42 (11), 3093–3101.
- (9) Van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K. Properties Determining Mass Transfer In Polymeric Systems. In *Properties of Polymers*; Elsevier, 2009; pp 655–702.
- (10) *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2. ed.; Mark, J. E., Ed.; Springer: New York, NY, 2007.
- (11) Courvoisier, E. Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau, Thèse École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2017.
- (12) W. Zeng; Y. Du; Y. Xue; H. L. Frisch. Solubility Parameters. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; State University of New York, Albany, NY 12222, 2007.
- (13) Fayolle, B.; Verdu, J. Vieillissement physique des matériaux polymères. In *Techniques de l'ingénieur*; p 20.
- (14) Sebastien Chauffaille. Durabilité Des Assemblages Colles : Aspects Mécaniques et Physico-Chimiques, Thèse université bordeaux I, Thèse Ecole doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur, 2011.
- (15) Piasecki, F. Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées, Thèse université Bordeaux 1, 2013.

- (16) Simon, S. L.; Plazek, D. J.; Sobieski, J. W.; McGregor, E. T. Physical Aging of a Polyetherimide: Volume Recovery and Its Comparison to Creep and Enthalpy Measurements. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1997, 35 (6), 929–936.
- (17) Sen M. Kuo; E.M. Woo. Sub-Tg Molecular Relaxation and Enthalpy Relaxation Behavior in Amorphous Glassy Poly(Ether Imide). *Journal of polymer research Vol.4*. Department of chemical engineering, National Cheng Kung University, Tainan 70101 October 1997, pp 213–219.
- (18) Garcia, F. G.; Soares, B. G.; Pita, V. J. R. R.; Sánchez, R.; Rieumont, J. Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106 (3), 2047–2055.
- (19) Bignotti, F.; Pandini, S.; Baldi, F.; De Santis, R. Effect of the Resin/Hardener Ratio on Curing, Structure and Glass Transition Temperature of Nanofilled Epoxies. *Polym. Compos.* 2011, 32 (7), 1034–1048.
- (20) Ngono, Y.; Maréchal, Y.; Mermilliod, N. Epoxy–Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H₂O Molecules. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103 (24), 4979–4985.
- (21) Vosgien Lacombe, C. Influence du taux de pigment sur la dégradation de revêtements polymères anticorrosion sous contraintes environnementales couplées, Université de La Rochelle, 2018.
- (22) Brennan, A. B.; Feller, F. Physical Aging Behavior of a Poly(Arylene Etherimide). *J. Rheol.* 1995, 39 (2), 453–470.
- (23) Biddlestone, F.; Goodwin, A. A.; Hay, J. N.; Mouledous, G. A. C. The Relaxation Spectrum and Physical Ageing of Polyetherimide. *Polymer* 1991, 32 (17), 3119–3125.
- (24) Echeverria, I.; Su, P.-C.; Simon, S. L.; Plazek, D. J. Physical Aging of a Polyetherimide: Creep and DSC Measurements. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1995, 33 (17), 2457–2468.
- (25) Habib, M. I. M. Applications Des Méthodes de l'analyse Thermique à l'étude Du Vieillissement Des Polymères, Thèse université Blaise Pascal, 2017.
- (26) Cukierman, S.; Halary, J.-L.; Monnerie, L. Molecular Analysis of the Viscoelastic Properties of Epoxy Networks as Deduced from the Study of Model Systems. *J. Non-Cryst. Solids* 1991, 131–133, 898–905.
- (27) Barrere, C.; Dal Maso, F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Rev. Inst. Fr. Pétrole* 1997, 52 (3), 317–335.
- (28) Verdu, J. Vieillissement chimique des plastiques: aspects généraux. In *Techniques de l'ingénieur*; p 17.
- (29) John D.ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*; New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.

- (30) Mc Aninch, I. M.; Palmese, G. R.; Lenhart, J. L.; La Scala, J. J. Epoxy-Amine Networks with Varying Epoxy Polydispersity. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132 (8), n/a-n/a.
- (31) Katz, D.; Tobolsky, A. V. Rubber Elasticity in Highly Crosslinked Polyesters. *J. Polym. Sci. A* 1964, 2 (4), 1587–1594.
- (32) Katz, D.; Tobolsky, A. V. Rubber Elasticity in Highly Crosslinked Polyethyl Acrylate. *J. Polym. Sci. A* 1964, 2 (4), 1595–1605.
- (33) Tobolsky, A. V.; Carlson, D. W.; Indictor, N. Rubber Elasticity and Chain Configuration. *J. Polym. Sci.* 1961, 54 (159), 175–192.
- (34) Tobolsky, A. V.; Katz, D.; Takahashi, M.; Schaffhauser, R. Rubber Elasticity in Highly Crosslinked Systems: Crosslinked Styrene, Methyl Methacrylate, Ethyl Acrylate, and Octyl Acrylate. *J. Polym. Sci. A* 1964, 2 (6), 2749–2758.
- (35) Carvalho, L. M. Variation of the Mesh Size of PEO-Based Networks Filled with TFSILi: From an Arrhenius to WLF Type Conductivity Behavior. *Eur. Polym. J.* 2000, 9.
- (36) Shangguan, Y.; Chen, F.; Jia, E.; Lin, Y.; Hu, J.; Zheng, Q. New Insight into Time-Temperature Correlation for Polymer Relaxations Ranging from Secondary Relaxation to Terminal Flow: Application of a Universal and Developed WLF Equation. *Polymers* 2017, 9 (11), 567.
- (37) Montazeri, A.; Pourshamsian, K.; Riazian, M. Viscoelastic Properties and Determination of Free Volume Fraction of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composite Using Dynamic Mechanical Thermal Analysis. *Mater. Des.* 1980-2015 2012, 36, 408–414.
- (38) Won, Y. G.; Galy, J.; Pascault, J. P.; Verdu, J. Volumetric Properties of Epoxy Networks Cured by Cycloaliphatic Mono- and Diamines. *Polymer* 1991, 32 (1), 79–83.

Chapitre III :
Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

Table des matières

<u>I. Mode de sorption</u>	73
<u>II. Protocole de vieillissement</u>	75
<u>III. Impact de la microstructure sur le vieillissement hygrothermique</u>	76
1. <u>Courbes de sorption et de désorption</u>	76
a. <u>Sorption</u>	76
b. <u>Désorption</u>	82
2. <u>Solubilité apparente</u>	83
3. <u>Modélisation de la diffusion de l'eau</u>	86
a. <u>Phase de sorption</u>	87
b. <u>Phase de désorption</u>	92
<u>IV. Evolution des paramètres microstructuraux au cours du cycle de vieillissement</u>	93
1. <u>Evolution de la structure chimique</u>	93
2. <u>Evolution de la température de transition vitreuse</u>	95
3. <u>Evolution des relaxations structurales</u>	97
4. <u>Evolution des fractions du volume libre</u>	99
<u>IV. Synthèse</u>	100
<u>Références bibliographiques</u>	101

Ce chapitre est tout d'abord consacré à la détermination du mode de sorption des systèmes. Puis le protocole de vieillissement appliqué est décrit et les paramètres de sorption et de désorption de l'eau sont déterminés. L'influence de la microstructure sur la diffusion de l'eau dans les résines époxy est alors mise en avant par une comparaison des trois différents systèmes, DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230. Enfin, l'évolution des propriétés du système DGEBA/Jeffamine230 au cours du cycle de vieillissement est présentée.

I. Mode de sorption

Nous nous intéressons dans un premier temps à la détermination du mode de sorption des films libres DGEBA/Jeffamine230 afin de définir la loi de diffusion suivie par nos films. Pour cela, des isothermes de sorption à 30°C sont réalisés au laboratoire sur un appareil de mesure manométrique d'absorption de vapeur de la marque BELSORP AQUA 3. Cette technique est détaillée dans l'annexe (I.3). La figure (III-1) présente les isothermes de sorption obtenues pour deux échantillons de DGEBA/Jeffamine230.

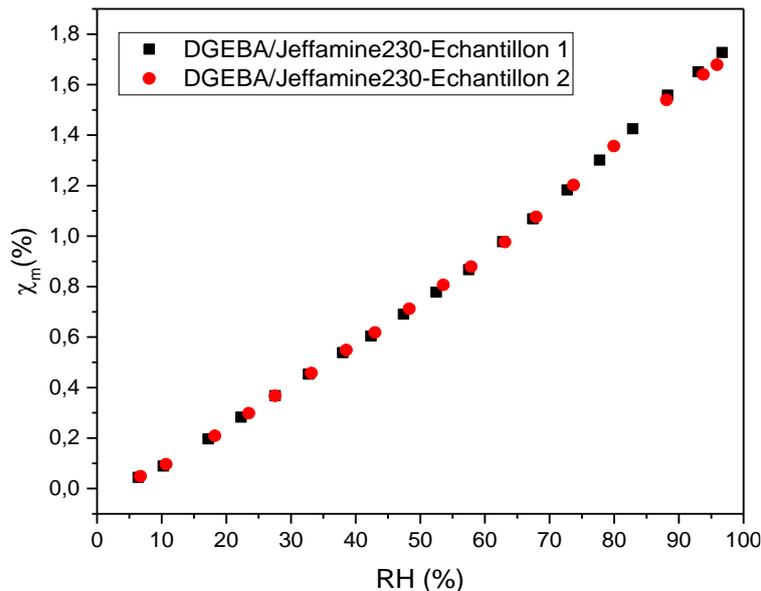


Figure III-1 : Isothermes de sorption de deux échantillons de DGEBA/Jeffamine230 à 30°C.

Les résultats obtenus pour les deux films libres sont reproductibles comme le montre la figure (III-1). Afin de définir le mode de sorption correspondant à ces courbes, la concentration en eau en fonction de la pression en eau à l'équilibre (figure (III-2)) est tracée grâce aux relations (III-1), (III-2) et (III-3).

Le taux massique d'eau à l'équilibre W_{∞} est défini comme suit :

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

$$w_{\infty} = \frac{\chi_m^{\infty}}{100} = \frac{m_{\infty} - m_0}{m_0} \quad (\text{III-1})$$

Avec w_{∞} : taux massique d'eau à l'équilibre

χ_m^{∞} : teneur massique à l'équilibre

m_{∞} : masse de l'échantillon à l'équilibre

m_0 : masse initiale de l'échantillon

Sachant que la quantité d'eau absorbée par nos systèmes est négligeable devant la masse totale de l'échantillon, on peut considérer que la masse totale du système n'est pas modifiée par la prise en eau. La concentration d'eau à l'équilibre est alors donnée par l'équation (III-2)¹ :

$$C_{\infty} = \frac{\rho_w}{0,018} \left(\frac{w_{\infty}}{1 + w_{\infty}} \right) \quad (\text{III-2})$$

Avec C_{∞} : concentration en eau à l'équilibre en mol.m⁻³

ρ_w : masse volumique du système à l'état humide en kg.m⁻³

En se basant sur les travaux de Mc Aninch et al.² et les travaux de Tcharkhtchi et al.³ qui montrent que la masse volumique du système DGEBD/ETHA varie peu lors du vieillissement (de 1162 à 1168 kg.m⁻³), nous faisons alors l'hypothèse que la masse volumique de notre système époxy est constante lors de l'immersion et les valeurs utilisées sont celles du tableau (II-10) du chapitre (II).

La pression à l'équilibre p_e est définie par la relation (III-3) :

$$p_e = \frac{RH(\%)}{100} \cdot p_{sat} \quad (\text{III-3})$$

Avec RH : humidité relative

p_{sat} : pression de vapeur saturante : $p_{sat} = 4245$ Pa à 30°C et $p_{sat} = 12344$ Pa à 50°C⁴

La figure (III-2) présente l'évolution de la concentration en eau à l'équilibre à 30°C des films libres DGEBA/Jeffamine230.

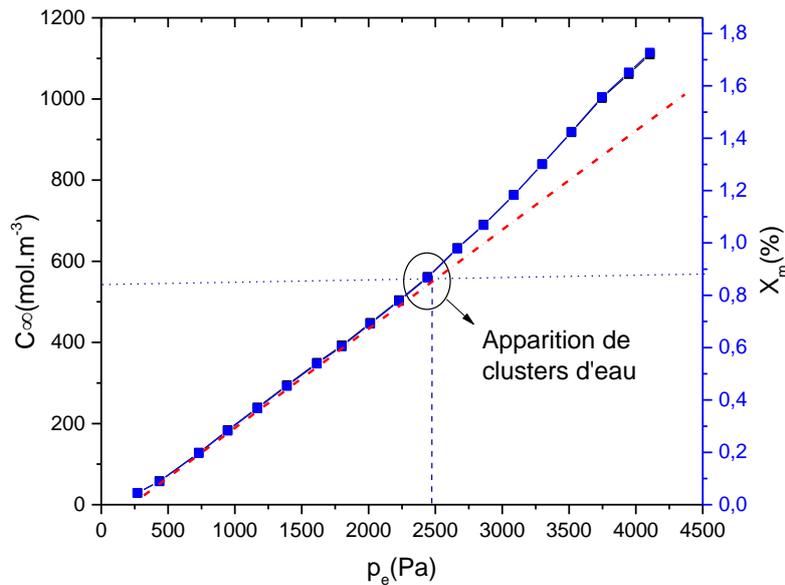


Figure III-2 : Evolution de la concentration et de la teneur massique en eau à l'équilibre en fonction de la pression en eau à l'équilibre à 30°C pour le système DGEBA/Jeffamine230.

La figure (III-2) montre que l'évolution de la concentration en eau à l'équilibre se compose de deux régimes :

- Un premier régime, où la concentration augmente linéairement avec la pression en eau à l'équilibre, entre 0 et 2500 Pa, correspondant à des teneurs massiques en eau d'environ 0,8%
- Un second régime, où une déviation positive par rapport au régime 1 apparaît, à partir de 2500Pa.

D'après la littérature⁵⁻⁷, ce comportement met en évidence une loi de Henry (régime 1) avec la présence de clusters d'eau⁸ (régime 2) pour des fortes activités de l'eau. La sorption des systèmes DGEBA/Jeffamine230 présentera donc un caractère pseudo-fickien.

II. Protocole de vieillissement

L'étude du comportement de nos systèmes lorsque ceux-ci sont soumis à un environnement agressif est étudié par gravimétrie. Le cycle de vieillissement hygrothermique appliqué se compose de deux étapes : une étape de sorption suivie d'une étape de désorption, le tout à la même température.

Pour la sorption, les films libres d'une épaisseur de $180 \pm 10 \mu\text{m}$ sont conditionnés dans un dessiccateur sous vide à température de vieillissement pendant 24 heures afin de s'assurer qu'ils sont secs avant l'immersion (cette partie sera discutée dans le chapitre IV).

Les films sont ensuite immergés dans de l'eau ultra-pure Milli-Q à différentes températures (30°C, 40°C, 50°C et 60°C). Dans cette étude, le vieillissement hygrothermique n'est effectué qu'avec de l'eau pure

puisque cette dernière présente le milieu le plus endommageant^{9,10}. Le suivi de la prise en eau du système s'effectue par gravimétrie. Les échantillons sont pesés régulièrement à l'aide d'une balance de précision 10⁻⁵ grammes de la marque PRECISIA jusqu'à atteindre la saturation. Pour chaque température étudiée, trois échantillons sont soumis au vieillissement pour vérifier la reproductibilité des mesures.

La teneur massique en eau est calculée par l'équation (III-4) :

$$\chi_m(\%) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \cdot 100 = \frac{m_{H_2O}}{m_{polymère}} \cdot 100 \quad (\text{III-4})$$

Avec $m(t)$: masse du film polymère au temps (t)

m_0 : masse initiale du film polymère

Une fois que la saturation est atteinte, les films subissent une étape de désorption. Les films saturés sont placés dans un dessiccateur sous vide à la température de vieillissement, jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

III. Impact de la microstructure sur le vieillissement hygrothermique

Dans cette partie, nous allons présenter tout d'abord les courbes d'absorption et de désorption de l'eau du système DGEBA/Jeffamine230 obtenues lors du vieillissement. Les quantités d'eau à l'équilibre sont ensuite relevées et les coefficients de diffusion de l'eau sont calculés. Ces résultats sont à chaque fois comparés avec ceux obtenus pour les systèmes DGEBA/TETA¹¹ et DGEBA/DAMP¹² afin d'étudier l'effet de la microstructure sur la prise en eau.

1. Courbes de sorption et de désorption

a. Sorption

Le suivi de gravimétrie nous permet de tracer l'évolution de la prise en eau en fonction du temps réduit (τ) qui est égal à la racine carrée du temps divisée par l'épaisseur du film libre.

La figure (III-4) présente les courbes de sorption à différentes températures de vieillissement.

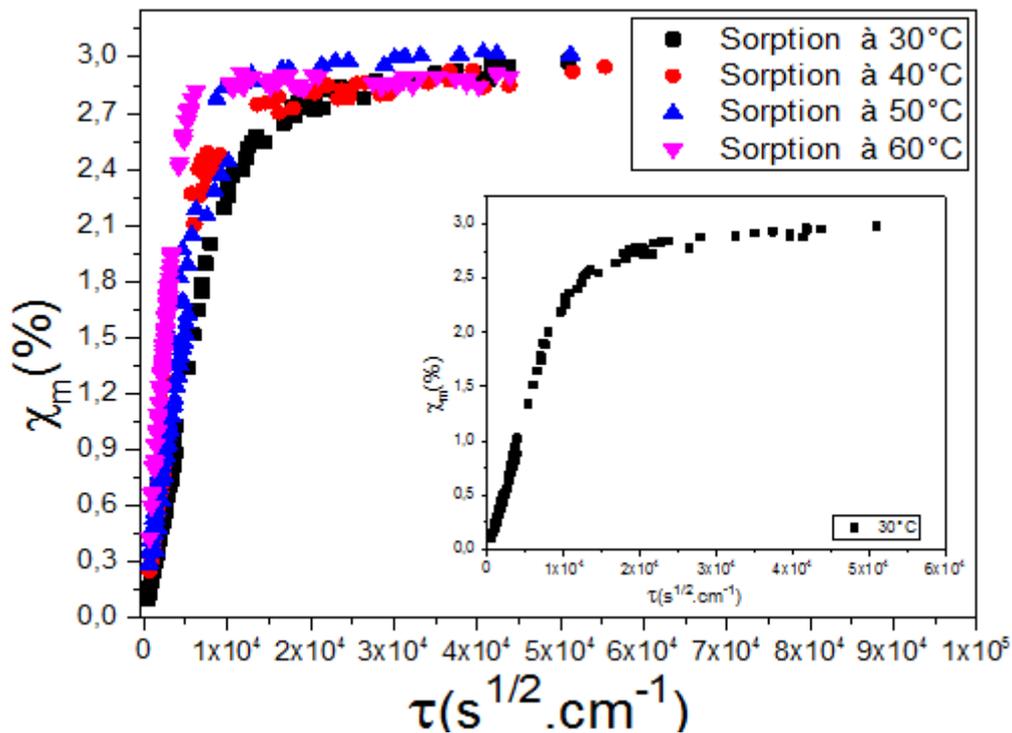


Figure III-4 : Courbes de sorption du système DGEBA/Jeffamine230 à différentes températures de vieillissement.

Les courbes de prise en eau des films libres à 30°C, 40°C et 50°C sont composées de trois étapes :

- Une première étape : augmentation rapide de la prise en eau (étape I)
- Une seconde étape : ralentissement de l'absorption de l'eau (étape II)
- Une dernière étape qui présente une stabilisation de la prise en eau (étape III)

Pour les films libres vieillis à 60°C, les courbes de prise en eau se composent quant à elles seulement de deux étapes :

- Une augmentation linéaire de la sorption (étape I)
- Une saturation (étape III)

Dans le cas d'une diffusion purement fickienne, l'évolution de la prise en eau comporte deux étapes : une étape de diffusion (étape I) suivi d'une étape de saturation (étape III), ce qui est le cas pour la sorption à 60°C. L'apparition d'une étape intermédiaire (étape II) met en évidence un comportement pseudo-fickien¹³⁻¹⁶, ce qui est le cas pour les sorptions à 30°C, 40°C et 50°C. Ceci sera discuté dans la partie (III.3) de ce chapitre.

D'après la figure (III-4), nous pouvons aussi remarquer que la température influe sur le coefficient de diffusion, mais que celle-ci n'a pas d'influence sur la quantité d'eau absorbée à saturation, ce qui a été montré dans la littérature pour les résines époxy/amine¹⁷⁻²⁰. En effet, quelle que soit la température de

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

vieillissement appliquée, la quantité d'eau à saturation est d'environ 2,9%, valeur proche de celle trouvée (2,55%) par Piasecki¹⁹ pour le même système.

Afin d'étudier l'effet de la microstructure sur la prise en eau, nous nous intéressons aux teneurs massiques en eau à l'équilibre des trois systèmes (figure (III-5)).

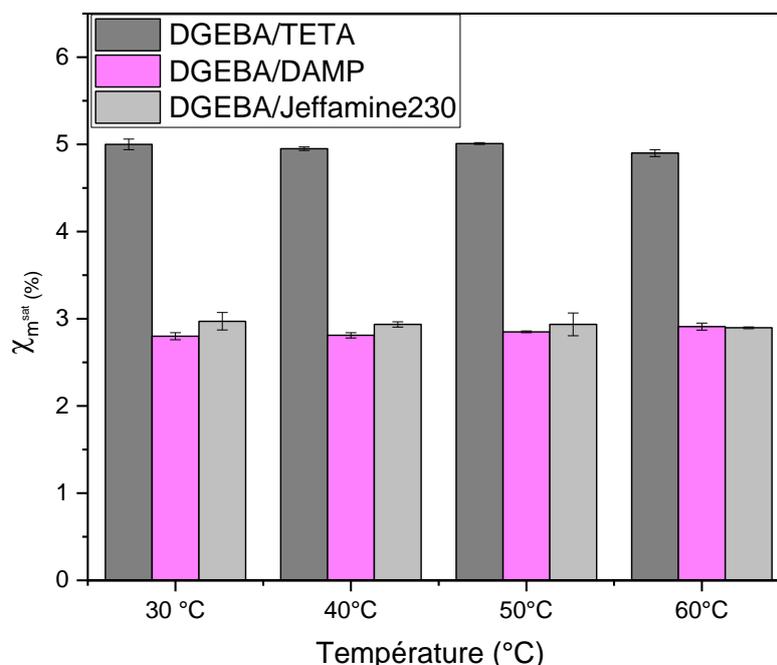


Figure III-5 : Teneurs massiques en eau à saturation en fonction de la température pour les trois systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230.

D'après la figure (III-5), nous pouvons remarquer que la teneur massique en eau à saturation dépend peu de la température et ce, quel que soit le système considéré.

Les valeurs χ_m^{sat} du système DGEBA/TETA sont plus importantes que celles des autres systèmes, pour les quatre températures considérées. Les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230 possèdent quant à eux des valeurs très proches de χ_m^{sat} , quelle que soit la température du vieillissement.

Afin de mieux comprendre les résultats obtenus, nous nous sommes basés sur différents paramètres microstructuraux, à savoir les fractions de volumes libres, les densités de réticulation et les paramètres de solubilité des trois systèmes, calculés dans le chapitre (II). Le tableau (III-1) regroupe tous les résultats.

Tableau (III-1) : Paramètres microstructuraux des systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230 à 30°C.

Système	f_0 (%)	$X_{\text{théorique}}$ (mol.Kg ⁻¹)	δ (J ^{1/2} .cm ^{-3/2})	X_m^{sat} (%)
---------	-----------	--	--	------------------------

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

DGEBA/TETA	1,8±0,4	3,43	23,09	5,00±0,06
DGEBA/DAMP	4,3±0,6	2,51	22,44	2,80±0,04
DGEBA/Jeffamine230	4,8±0,4	2,19	22,20	2,97±0,09

En comparant les fractions de volume libre des trois systèmes, nous pouvons constater que le volume libre du système DGEBA/TETA est le moins important, cependant sa quantité d'eau à l'équilibre présente la valeur la plus importante pour les quatre températures (figure (III-5)). Par conséquent, la fraction de volume libre ne semble pas être le paramètre prépondérant au niveau de la teneur massique en eau à l'équilibre.

Pour une meilleure visibilité et afin de comprendre la relation entre la quantité d'eau à saturation et les différents paramètres microstructuraux, nous avons tracé l'évolution de la quantité d'eau à saturation en fonction de la densité de réticulation, ainsi que du paramètre de solubilité, à différentes températures de vieillissement (figure (III-6)).

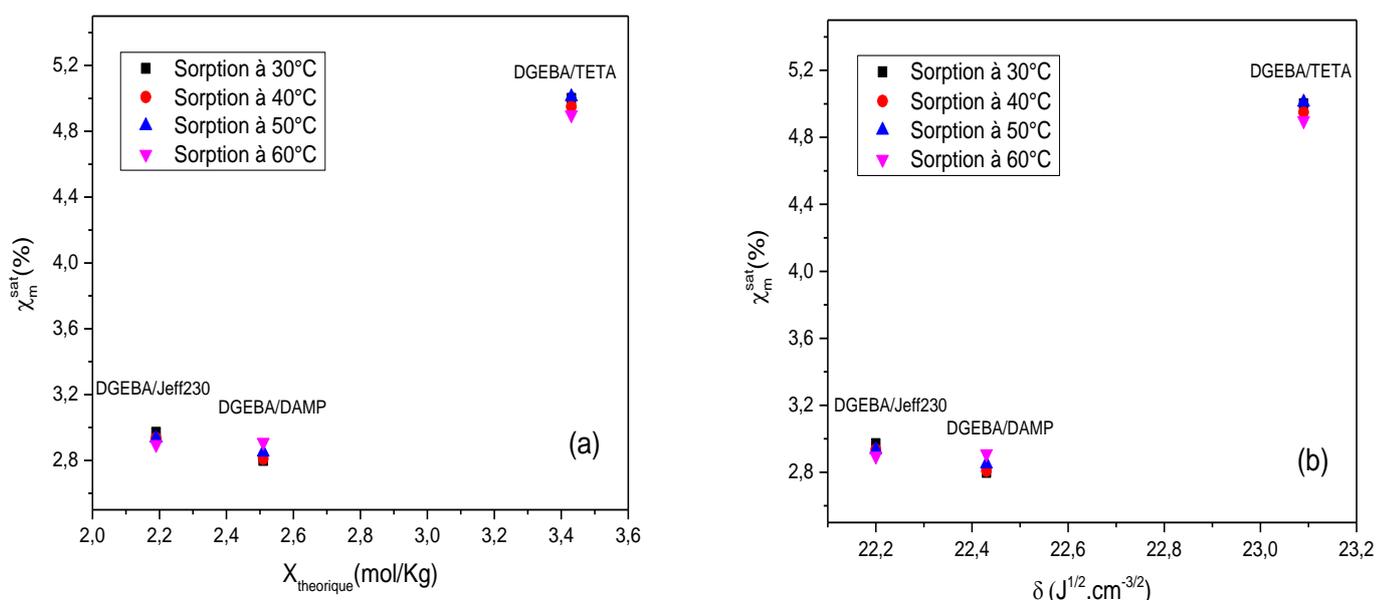


Figure III-6 : Evolution de la quantité d'eau à saturation des trois systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230 en fonction de la densité de réticulation (a) et du paramètre de solubilité (b).

La figure (III-6) montre une certaine corrélation entre la densité de réticulation, le paramètre de solubilité et la quantité d'eau absorbée. En effet, le matériau qui présente les valeurs de densité de réticulation et de paramètre de solubilité les plus importantes (système DGEBA/TETA) absorbe plus d'eau.

Les trois systèmes possèdent les mêmes groupes polaires (-N<, -OH) qui se situent au niveau des nœuds de réticulation. Le système DGEBA/Jeffamine230 possède des groupes polaires supplémentaires (-O-). Une augmentation de la densité de réticulation permet de diminuer la distance

Chapitre III : Vieillessement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

entre les nœuds de réticulation d'où un rapprochement des sites polaires²¹. Certains auteurs ont montré que la quantité d'eau absorbée augmentait pseudo-paraboliquement avec la concentration en groupes polaires (OH)^{22,23}. Les auteurs expliquent ce comportement par le fait que, pour qu'une molécule d'eau se fixe au réseau polymère, la présence de 2 groupes polaires, pas trop éloignés l'un de l'autre, est nécessaire. Une partie des groupes polaires ne satisfait pas à ces exigences et ne fixera pas de molécule d'eau^{24,25}. Zhou et Lucas²⁰, eux, ont montré l'existence de deux types de liaisons entre les molécules d'eau et les groupements polaires ; les liaisons simples (type (I)) à faible énergie d'activation en désorption (environ 10 kcal.mol⁻¹) qui sont les plus nombreuses dans les systèmes époxy, et les liaisons doubles (types (II)) à plus forte énergie d'activation (environ 15 kcal.mol⁻¹). Le système DGEBA/TETA présente une concentration en groupe polaire plus importante (figure III-6), ce qui peut expliquer la plus forte valeur de la quantité d'eau absorbée à saturation comparée aux deux autres systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230. De plus, sa plus forte densité de réticulation pourrait laisser penser à un nombre plus important de liaisons de type II dans ce réseau que dans les deux autres systèmes. Nguyen¹¹ a montré la présence d'eau résiduelle dans le système DGEBA/TETA après la désorption, ce qui confirme cette hypothèse. Les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230 présentent des valeurs de quantité d'eau absorbée à saturation similaires cependant la densité de réticulation des systèmes DGEBA/DAMP est légèrement plus importante que celle des systèmes DGEBA/Jeffamine230. La présence supplémentaire des groupes polaires éther (-O-) dans le cas du système DGEBA/Jeffamine230, pourrait alors expliquer la similitude des valeurs de quantité d'eau absorbée à saturation.

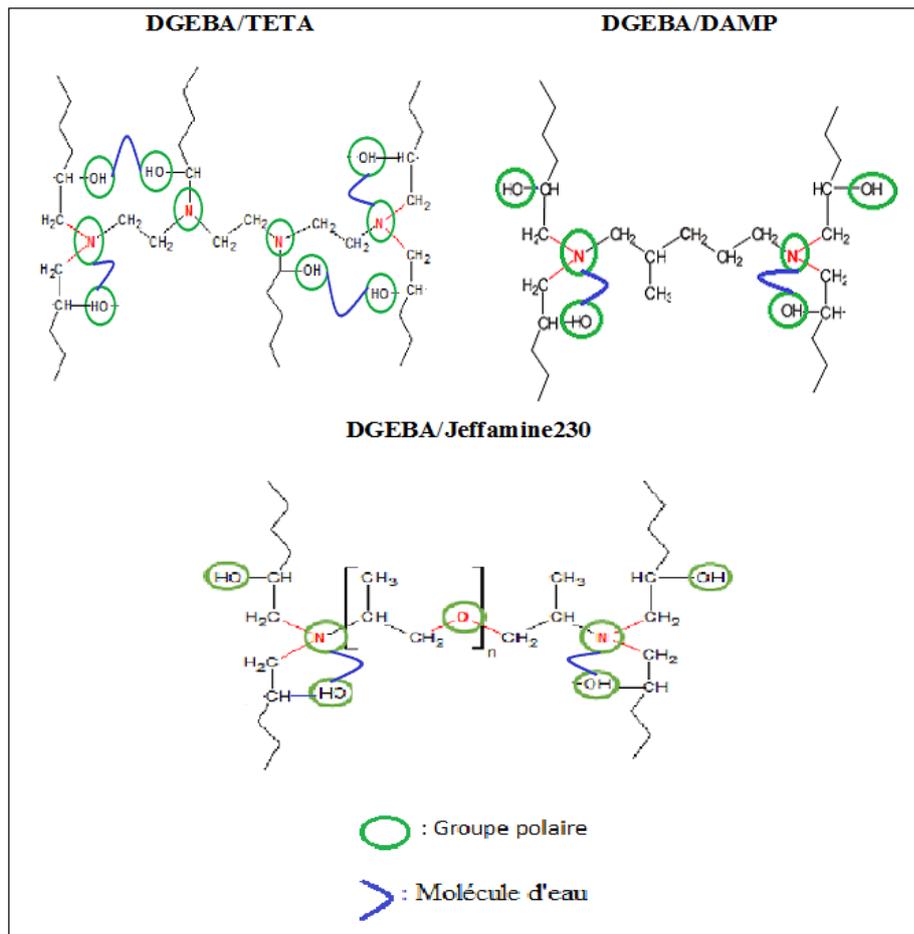


Figure III-7 : Microstructures des résines DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230

Quant au paramètre de solubilité, son augmentation entraîne une augmentation de la quantité d'eau absorbée (figure (III-6 (b))). Courvoisier²⁶ montre que le paramètre de solubilité augmente de façon exponentielle avec l'hydrophilie, et le relie à la concentration d'eau à l'équilibre grâce à la relation (III-5) :

$$\delta = 20,36 \times \exp(53,55 \times C_{\infty}) \quad \text{(III-5)}$$

Avec C_{∞} : la quantité d'eau absorbée à saturation.

Ainsi le système DGEBA/TETA possède la valeur du paramètre de solubilité la plus importante donc la quantité d'eau absorbée la plus élevée comparée aux deux autres systèmes. Les deux systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230 absorbent des quantités d'eau à saturation assez proches, ce qui peut s'expliquer par la similitude de leurs paramètres de solubilité.

Pour conclure, la teneur massique en eau à saturation semble plutôt influencée par la densité de réticulation (polarité) et le paramètre de solubilité plutôt que par la fraction de volume libre (f_0). Il

apparaît donc que la quantité d'eau à l'équilibre est régie par l'approche interactionnelle (eau-polymère), cette dernière étant prépondérante sur l'approche volumique.

b. Désorption

Après la prise en eau, les échantillons saturés subissent une étape de désorption. Comme la sorption, l'évolution de la teneur massique en eau en fonction du temps réduit lors de la désorption est établie par gravimétrie. La figure (III-8) présente les courbes de désorption pour les quatre températures d'étude.

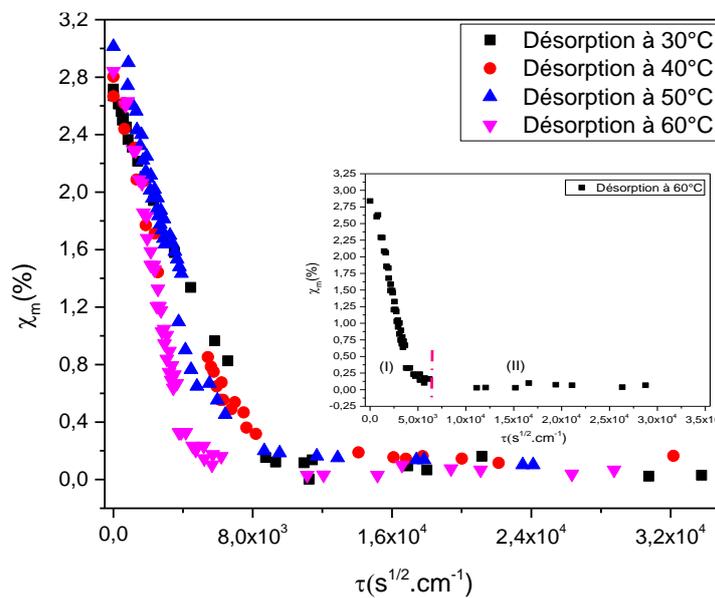


Figure III-8 : Courbes de désorption du système DGEBA/Jeffamine230 à différentes températures de vieillissement

La figure (III-8) montre que, pour toutes les températures de vieillissement, la désorption se compose de deux étapes :

- Désorption rapide de l'eau
- Etape stationnaire où la teneur en eau n'évolue plus

De plus, la figure (III-8) montre que la baisse de la quantité d'eau est plus rapide pour une température de vieillissement plus importante.

La désorption de l'eau est donc fickienne pour les quatre températures de vieillissement étudiées. Le cycle de vieillissement du système DGEBA/Jeffamine230 est caractérisé par une sorption pseudo-fickienne et une désorption fickienne. Ce phénomène est également observé dans la littérature pour des adhésifs époxy^{27,28}.

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

Le tableau (III-2) regroupe les teneurs massiques en eau à l'équilibre.

Tableau (III-2) : Teneurs massiques en eau à l'équilibre lors de la désorption

Température	30°C	40°C	50°C	60°C
χ_m^{sat} (%)	0,0±0,1	0,0±0,1	0,0±0,1	0,0±0,1

La teneur massique à l'équilibre est nulle en fin de désorption pour toutes les températures de vieillissement. Le matériau ne possède donc pas d'eau résiduelle dans son réseau, ce qui signifie que l'eau n'est ni fortement liée, ni piégée de façon irréversible.

2. Solubilité apparente

D'après les isothermes de sorption obtenus au paragraphe (I) de ce chapitre, le système DGEBA/Jeffamine230 répond à une loi de Henry avec une déviation positive. La solubilité apparente peut donc être déterminée à partir de la relation (III-5) :

$$C_\infty = S \cdot p \quad \text{(III-5)}$$

Avec C_∞ : concentration en eau à saturation en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, S : solubilité apparente de l'eau dans le matériau et p : pression de vapeur saturante.

D'après les équations (III-2) et (III-5), la solubilité peut s'exprimer comme :

$$S = \frac{C_\infty}{p} = \frac{p_w}{0,018 \cdot p} \left(\frac{w_\infty}{1 + w_\infty} \right) (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}) \quad \text{(III-6)}$$

De plus, la pression de vapeur saturante dépend de la température²⁴ et peut s'exprimer suivant l'équation (III-7) :

$$p = p_0 \cdot \exp\left(\frac{-H_w}{RT}\right) \quad \text{(III-7)}$$

Avec $p_0 = \exp(25,33)$ Pa, et H_w : la chaleur de vaporisation de l'eau ($42,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

En réécrivant l'équation (III-6) de la solubilité avec l'expression de la pression, on obtient :

$$S = \frac{C_\infty}{p} = \frac{\rho_w}{0,018 \cdot p_0} \left(\frac{w_\infty}{1 + w_\infty} \right) \cdot \exp\left(\frac{H_w}{RT}\right) \quad \text{(III-8)}$$

Par ailleurs, la solubilité S est une grandeur thermodynamique qui obéit à la loi d'Arrhenius.

$$S = S_0 \cdot \exp\left(\frac{-H_s}{RT}\right) \quad \text{(III-9)}$$

Avec H_s : l'enthalpie de solubilité (chaleur de solubilité), et S_0 : le facteur pré-exponentiel.

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

L'enthalpie de solubilité H_s est toujours négative car la dissolution de l'eau est exothermique. Cette valeur dépend de l'affinité polaire du polymère et elle se situe entre $-25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En se basant sur les valeurs de teneur en eau à l'équilibre obtenues et les relations décrites précédemment, les solubilités des trois systèmes ont pu être déterminées (Tableau (III-3)).

Tableau III-3 : Solubilités en eau des différents systèmes pour différentes températures de vieillissement

Système	30°C	40°C	50°C	60°C
$S_{\text{DGEB A/TETA}} (\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1})$	0,718	0,413	0,251	0,152
$S_{\text{DGEB A/DAMP}} (\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1})$	0,434	0,253	0,154	0,097
$S_{\text{DGEB A/Jeffamine230}} (\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1})$	0,459	0,263	0,158	0,096

Le tableau (III-3) nous permet d'avoir une double lecture. D'une part, nous pouvons remarquer une diminution de la solubilité apparente avec l'augmentation de la température pour les différents systèmes. D'autre part, la solubilité apparente de l'eau augmente avec la densité de réticulation et le paramètre de solubilité. Ainsi le système DGEBA/TETA présente la solubilité la plus importante. Les deux autres systèmes (DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230) quant à eux, présentent toujours des valeurs de solubilité très proches, en accord avec la similitude de leurs paramètres microstructuraux.

En traçant l'évolution de la solubilité en fonction de l'inverse de la température, nous pouvons déterminer l'enthalpie de solubilité H_s et le facteur pré-exponentiel S_0 pour les trois systèmes. La figure (III.8) présente les courbes obtenues.

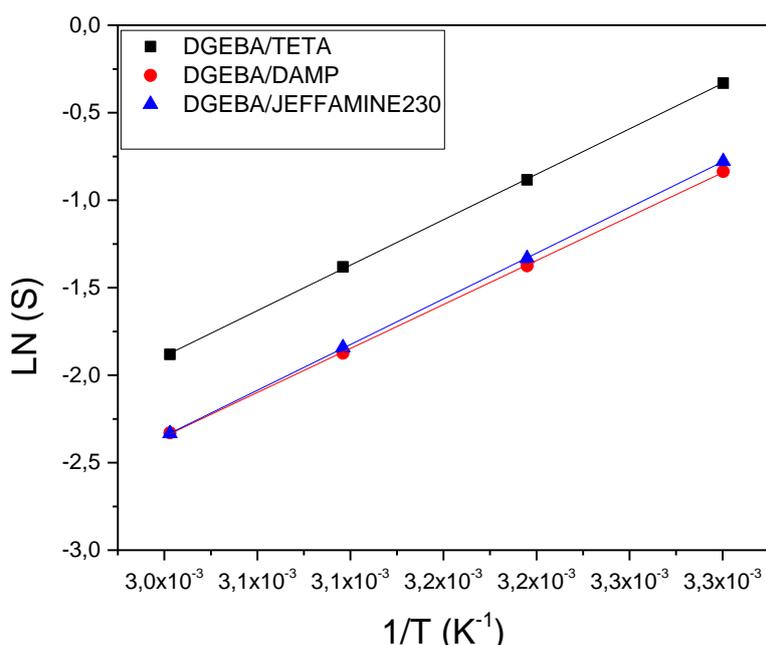


Figure III-9 : Evolution de la solubilité des différents systèmes en fonction de l'inverse de la température

Dans le tableau (III-4) sont présentées les valeurs de l'enthalpie de solubilité et du facteur pré-exponentiel.

Tableau III-4 : Paramètres thermodynamiques liés au processus de dissolution de l'eau dans les systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230

	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP	DGEBA/Jeffamine230
H_s (kJ.mol ⁻¹)	-43	-42	-43
S_0 (mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹)	$2,6 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$

D'après le tableau (III-4), les valeurs d'enthalpie de solubilité sont très proches pour les trois microstructures étudiées, ce qui implique une énergie libérée lors du processus de dissolution de l'eau dans le polymère identique pour les trois microstructures. Ces valeurs sont proches de -50 kJ.mol^{-1} ce qui implique la présence de fortes interactions entre les groupes polaires du polymère et l'eau¹². D'après Tcharkhtchi et al³, les molécules d'eau établissent essentiellement des liaisons hydrogène avec les groupes amino-alcool³. Dans les trois microstructures étudiées, ces groupes polaires sont identiques, seules leurs concentrations varient, ce qui peut donc expliquer les valeurs similaires de H_s obtenues pour les trois systèmes. Il semble donc que les groupes polaires impliqués dans les trois systèmes sont essentiellement les groupes amino-alcool et qu'ils établissent des interactions moléculaires de même nature et de même intensité avec les molécules d'eau.

Nous revenons maintenant à l'influence de la température sur la concentration en eau à l'équilibre. D'après les équations (II-5), (III-7) et (III-9), cette concentration en eau peut être exprimée selon l'équation (III-10) :

$$C_{\infty} = S \cdot p = S_0 \cdot p_0 \exp\left(-\frac{H_s + H_w}{RT}\right) \quad (\text{III-10})$$

D'après les valeurs du tableau (III-4), nous pouvons conclure que les valeurs de solubilité et de vaporisation de l'eau sont similaires et de signe opposé, ce qui implique que $(H_s + H_w) \approx 0$. Ainsi C_{∞} devient indépendante de la température, ce qui explique les résultats de la prise en eau obtenus dans la partie (III.1.a) de ce chapitre.

3. Modélisation de la diffusion de l'eau

Après l'étude du comportement des différentes microstructures à l'état saturé, nous allons étudier l'aspect cinétique du phénomène de sorption de l'eau. Dans la partie précédente (partie I de ce chapitre), il a été montré que la sorption suivait la loi de Henry, et obéissait donc aux lois de Fick. Cependant, les courbes de sorption aux températures de vieillissement les plus faibles (30, 40 et 50°C) ont également mis en évidence un comportement pseudo-fickien.

Dans les précédents travaux menés au laboratoire, Nguyen¹¹ et Bouvet¹² obtenaient également des comportements non-fickiens. Nguyen modélisait les courbes de sorption de l'eau pour le système DGEBA/TETA avec une loi de Fick modifiée par un coefficient de gonflement, tel que proposé par Van Westing et al²⁹. Ce coefficient de gonflement n'a cependant pas pu être relié à une grandeur dimensionnelle mesurable par une autre technique. Bouvet utilisait pour le système DGEBA/DAMP un coefficient de diffusion dépendant du temps, dont seules les valeurs au début et à la fin de la sorption correspondaient à des cinétiques identifiables et différentes, et par ailleurs non simultanées. En parallèle, Bouvet a montré qu'il était possible de mesurer précisément le gonflement des films libres lors de l'immersion par la technique DMA.

Il est donc raisonnable de considérer que le gonflement modifie le processus de sorption de l'eau et conduise à un comportement non-fickien et ce, dès le début de la sorption. Il semble alors plus élégant de considérer deux processus de diffusion simultanés, comme l'ont fait Loh et al³⁰ et Cocaud et al³¹. Le premier processus de diffusion correspond à l'absorption d'eau par le réseau polymère qui, en même temps, est plastifié par les premières molécules d'eau et permet le gonflement du matériau. La plastification et le gonflement augmentent la mobilité du réseau et induisent la relaxation/libération de nouveaux sites polaires, auparavant piégés lors de la mise en forme du polymère et indisponibles pour le processus de diffusion des molécules d'eau, augmentant alors lentement la capacité d'absorption d'eau, correspondant au second processus de diffusion.

Chapitre III : Vieillessement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

La teneur massique en eau au temps t , $\chi_m(t)$, s'exprime alors selon :

$$\chi_m(t) = \sum_{i=\{1,2\}} \left[\chi_{m,i} \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_i \cdot t}{e^2}\right) \right) \right] \quad (\text{III-11})$$

Où $\chi_{m,i}$ est la teneur massique en eau maximale pour le processus de diffusion i , associé au coefficient de diffusion D_i et e est l'épaisseur du film polymère.

Grâce au logiciel Excel (Microsoft) et au module solveur, il est alors possible de minimiser l'erreur entre les points expérimentaux des courbes de sorption et la solution calculée à partir des données d'entrée D_i et $\chi_{m,i}$ jusqu'à l'obtention de la meilleure solution.

Afin de pouvoir comparer les différents systèmes polymères, les résultats expérimentaux bruts de Nguyen et Bouvet ont été analysés à l'aide de cette nouvelle procédure. Les résultats obtenus sont très proches de ceux présentés initialement à l'aide d'approches différentes.

a. Phase de sorption

Pour comparer des échantillons de différentes épaisseurs, le temps réduit $\tau = \frac{\sqrt{t}}{e}$ est plutôt utilisé. La relation (III-11) devient alors (III-12).

$$\chi_m(t) = \sum_{i=\{1,2\}} \left[\chi_{m,i} \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp(-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_i \cdot \tau^2) \right) \right] \quad (\text{III-10})$$

Nous pouvons calculer les coefficients de diffusion en fonction de τ pour les réseaux DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230. Le tableau (III-5) présente les résultats obtenus.

Tableau (III-5) : Coefficients de diffusion D_1 et D_2 pour les systèmes DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230

Température	D_1 (cm ² .s ⁻¹)			D_2 (cm ² .s ⁻¹)		
	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP	DGEBA/Jef230	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP	DGEBA/Jef230
30°C	5,55x10 ⁻¹⁰	8,02 x10 ⁻¹⁰	1,86 x10 ⁻⁹	2,25 x10 ⁻¹¹	1,48 x10 ⁻¹¹	2,03 x10 ⁻¹⁰
40°C	1,21 x10 ⁻⁹	2,13 x10 ⁻⁹	3,66 x10 ⁻⁹	9,46 x10 ⁻¹¹	6,48 x10 ⁻¹¹	2,00x10 ⁻¹⁰
50°C	2,21 x10 ⁻⁹	2,77 x10 ⁻⁹	3,73 x10 ⁻⁹	7,84 x10 ⁻¹¹	1,54 x10 ⁻¹⁰	1,61x10 ⁻¹⁰
60°C	5,53 x10 ⁻⁹	4,07 x10 ⁻⁹	8,81x10 ⁻⁹	2,19 x10 ⁻¹⁰	5,29 x10 ⁻¹⁰	-

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

D'après le tableau (III-5), nous pouvons remarquer que, d'une manière générale, pour toute augmentation de la température, les deux coefficients de diffusion augmentent, ce qui met en avant un comportement dépendant de la température, suivant une loi d'Arrhenius caractéristique de phénomènes de diffusion (équation (III-13)).

$$D_i = \check{D}_{0,i} \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{RT}\right) = \check{D}_{0,i} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) = D_{0,i} \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right), (i = 1,2) \quad (\text{III-13})$$

Avec $\check{D}_{0,i} \approx v \cdot \Gamma$ (v : la fréquence de sauts, Γ : le nombre de sauts), ΔS_i et ΔH_i respectivement l'entropie et l'enthalpie associées à la barrière d'énergie à franchir ΔG_i .

Cette loi d'Arrhenius est mise en évidence en traçant des courbes $\ln(D_i)=f(1/T)$. Ces courbes sont représentées sur la figure (III-10) pour le premier phénomène de diffusion représenté par D_1 , caractéristique de l'interaction entre l'eau et la nature du système polymère.

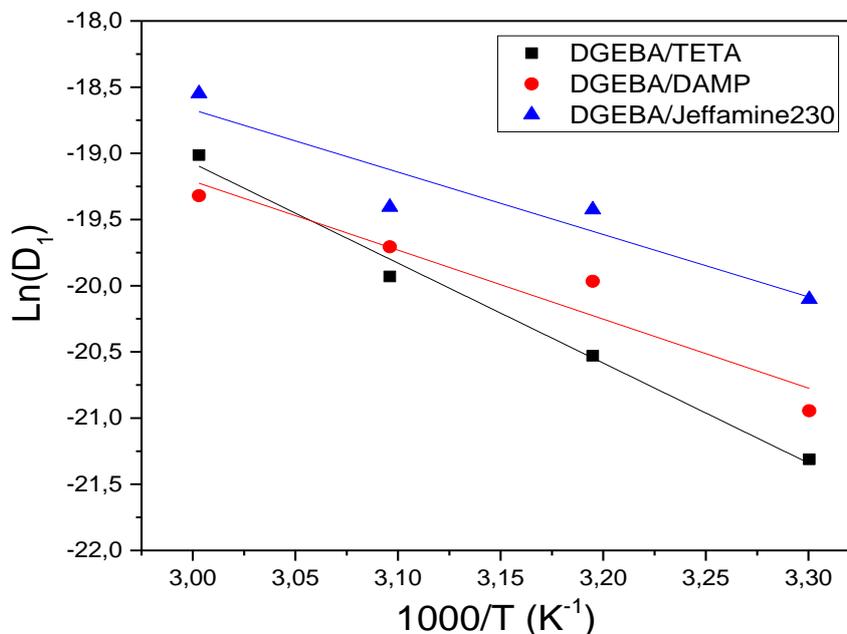


Figure III-10 : Evolution des coefficients de diffusion D_1 pour les trois systèmes en fonction de l'inverse de la température

A partir de ces courbes, nous pouvons quantifier l'enthalpie de diffusion ΔH_1 et le facteur pré-exponentiel $D_{0,1}$ pour D_1 . Les valeurs de ΔH_1 sont obtenues à partir de la pente des courbes, et l'intersection des courbes et de l'axe $1/T=0$ représente la valeur de $D_{0,1}$. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III-6).

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

Tableau III-6 : Paramètres thermodynamiques associés au premier processus de diffusion des trois systèmes pendant le cycle de vieillissement

Systèmes	$\Delta H_f(\text{kJ.mol}^{-1})$	$D_{0,1}(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$
DGEBA/TETA	62,8	36,1
DGEBA/DAMP	43,4	$2,8 \times 10^{-2}$
DGEBA/JEFFAMINE230	39,2	1×10^{-2}

Afin d'avoir une meilleure visibilité, nous pouvons tracer l'évolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la fraction de volume libre et de la densité de réticulation des différents systèmes. Les figures (III-11) et (III-12) présentent les résultats obtenus.

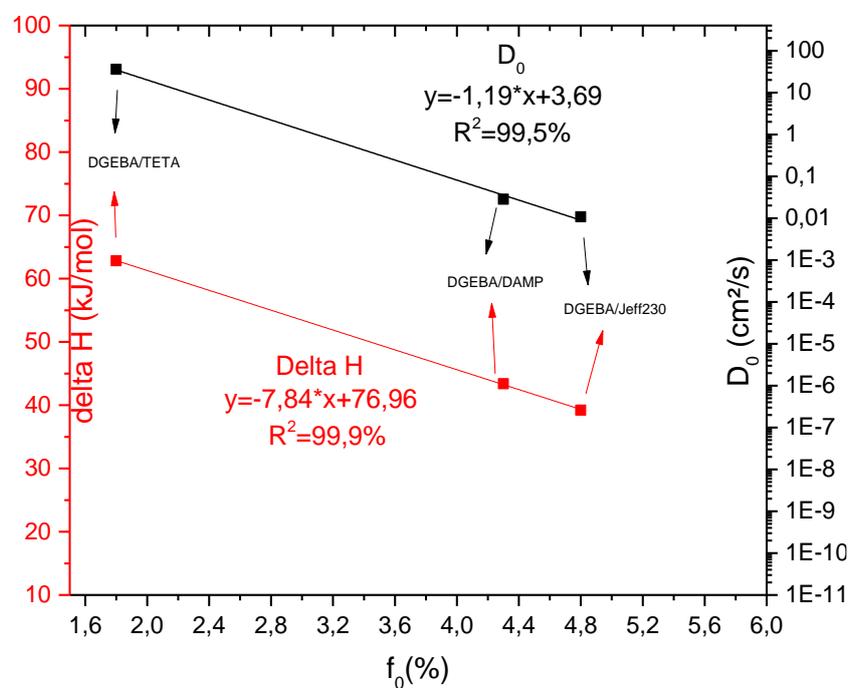


Figure III-11 : Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la fraction de volume libre pour les trois systèmes polymères.

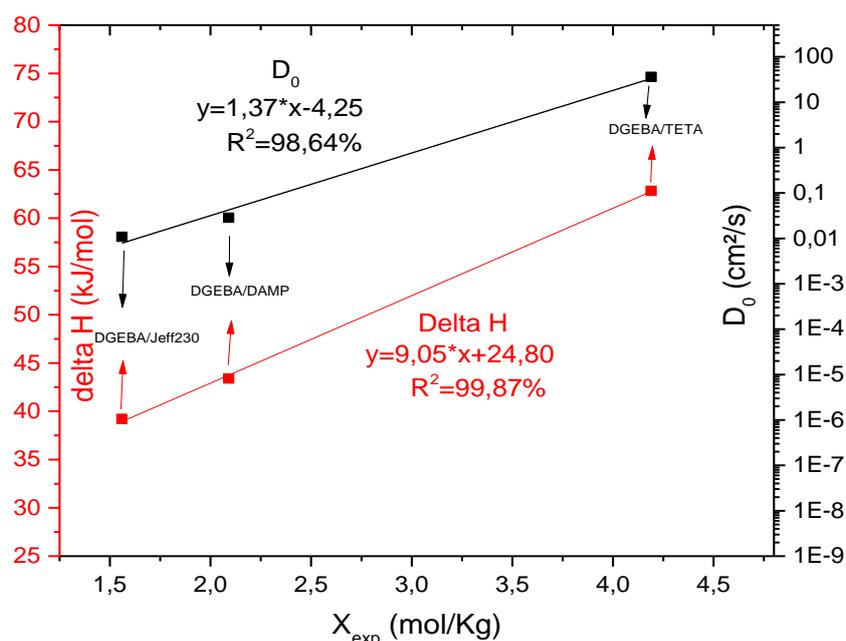
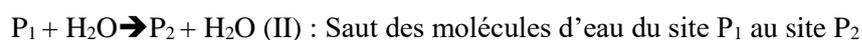


Figure III-12 : Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la densité de réticulation pour les trois systèmes polymères.

Les figures (III-11) et (III-12) montrent une augmentation de l'enthalpie de diffusion ΔH_1 et du facteur pré-exponentiel $D_{0,1}$ pour la microstructure la plus dense et qui présente une fraction de volume libre moins élevée. Pour les deux autres systèmes, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230, nous remarquons que les paramètres thermodynamiques sont assez proches, tout comme le sont les paramètres microstructuraux (paramètres de solubilité, fraction de volume libre, densité de réticulation) de ces deux systèmes.

Ces résultats peuvent être expliqués par l'étude du comportement diffusif d'une molécule d'eau et des différents facteurs ayant une influence sur les paramètres thermodynamiques de diffusion. Une molécule d'eau se déplace dans un réseau polyépoxyde par bonds de site polaire en site polaire^{32,33}. L'enthalpie de diffusion ΔH correspond à l'énergie nécessaire aux molécules d'eau pour effectuer ces bonds diffusifs. D'après Tcharkhtchi et al.³, un mécanisme de transport des molécules d'eau est constitué de trois étapes sous forme d'association polymère-eau et de migration des molécules d'eau :



où P_1 et P_2 sont deux sites polaires établissant une liaison hydrogène avec la molécule d'eau. Les étapes d'association polymère-eau (I et III) sont énergétiquement semblables étant donné la

Chapitre III : Vieillessement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

similitude des groupes polaires présents dans les trois systèmes étudiés. La migration de l'eau entre deux sites polaires voisins dépend elle principalement de l'étape (II). Son coût énergétique dépend principalement de l'influence globale des groupes polaires, voisins de la molécule d'eau diffusante. Ainsi le système DGEBA/TETA qui possède une microstructure dense avec un volume libre faible présente une faible distance entre deux groupes polaires voisins. Ces groupes exercent donc une forte influence sur les molécules d'eau diffusantes augmentant ainsi l'énergie de cette étape. L'énergie totale nécessaire à la diffusion est donc supérieure dans le cas du système DGEBA/TETA. Pour les deux systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230, moins denses mais assez semblables, les interactions vis-à-vis de la molécule d'eau diffusante sont moins fortes et l'enthalpie de diffusion est alors plus faible.

Le facteur pré-exponentiel D_0 quant à lui dépend, d'après son expression (équation (III-13)), du nombre de chemins de diffusion et du nombre de chemins différenciés (c'est-à-dire l'entropie de la diffusion). Le système DGEBA/TETA est le réseau le plus dense, et présente le plus grand nombre de sites polaires. Ainsi, le nombre de voies de diffusion possibles pour une molécule d'eau, ainsi que la tortuosité de son chemin, va augmenter. Ceci explique les plus fortes valeurs de l'index de perméabilité D_0 pour le système DGEBA/TETA.

Le second processus de diffusion de l'eau est relié à la relaxation des zones contraintes lors de la mise en œuvre, et donc directement à la mobilité moléculaire du réseau. Cette dernière est piloté par différentes facteurs, à savoir la plastification, le gonflement et la température. On peut noter que le coefficient D_2 est pratiquement constant avec la température pour le système DGEBA/Jeffamine230 alors qu'il est clairement dépendant de la température pour les deux autres systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP (cf. tableau (III-5)). Cela pourrait être dû à la plus faible T_g (92°C) du système DGEBA/Jeffamine230, pour lequel les températures de vieillissements hygrothermiques sont relativement proches de la T_g humide (cf. plus bas), ce qui augmente la mobilité du réseau et rend plus aisée la relaxation des zones contraintes lors de la mise en œuvre, contrairement aux deux autres systèmes dont les T_g sont supérieures à 120°C. En d'autres termes, dans le cas du système DGEBA/Jeffamine230, le gain de mobilité apporté par le paramètre température est effectif, donc constant et maximal aux températures de vieillissement considérées dû au plus faible écartement de ces températures avec sa T_g (92°C à l'état initial). Dans le cas des autres systèmes, DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP, ce gain de mobilité est progressif et augmente avec les températures de vieillissement considérées au vu de l'éloignement de ces températures avec leur T_g (130 C et 122°C à l'état initial respectivement). Ainsi, le paramètre température a peu d'impact sur la mobilité pour le système DGEBA/Jeffamine230 alors qu'il a une influence sur les deux autres systèmes époxydiques. L'analyse thermodynamique de l'évolution du coefficient D_2 est alors impossible.

b. Phase de désorption

Un suivi de la désorption est effectué par gravimétrie afin de comprendre le comportement de notre système DGEBA/Jeffamine230 lors de cette étape. Les coefficients de diffusion lors de la désorption sont donc obtenus par la même procédure que celle utilisée pour la phase de sorption (Eq. III-10) mais avec un seul mécanisme de diffusion purement fickien. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III-7).

Tableau III-7 : Valeurs des coefficients de diffusion du système DGEBA/Jeffamine230 au cours de la désorption en fonction de la température de vieillissement

Températures	30°C	40°C	50°C	60°C
D_d (cm ² .s ⁻¹)	3,11 x10 ⁻⁹	3,91x10 ⁻⁹	4,58x10 ⁻⁹	1,03x10 ⁻⁸

Les coefficients de diffusion lors de la désorption augmentent avec la température. Ainsi, de la même manière que pour la sorption, nous nous intéressons aux paramètres d'Arrhenius de la diffusion lors de la désorption. Ces derniers seront comparés à ceux obtenus lors de la sorption. La figure (III-12) présente l'évolution de D_1 lors de la sorption et D_d lors de la désorption.

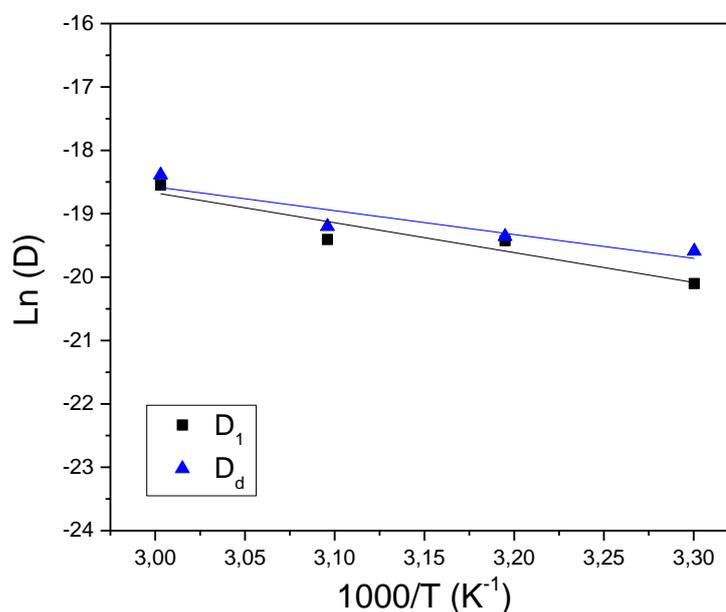


Figure III-13 : Evolution des coefficients de diffusion du système DGEBA/Jeffamine230 au cours de la sorption et de la désorption en fonction de l'inverse de la température

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

Tableau III-8 : Paramètres thermodynamiques du système DGEBA/Jeffamine230 au cours du cycle de vieillissement

Paramètres d'Arrhenius	D_1	$D_{\text{désorption}}$
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	39,2	31,2
D_0 (cm ² .s ⁻¹)	1x10 ⁻²	6,7x10 ⁻⁴

L'enthalpie de diffusion de désorption est proche de celle de sorption du premier processus de diffusion (D_1). Les mécanismes engagés lors de cette étape sont donc aussi coûteux en énergie que ceux du premier processus de diffusion lors de la sorption. Les processus de diffusion lors de la désorption sont donc similaires à ceux décrits dans la partie (II.3) de ce chapitre. Le facteur pré-exponentiel, quant à lui, enregistre une légère diminution lors de la désorption, qui peut être expliquée par la diminution de la tortuosité des chemins de diffusion possibles et donc de l'entropie, par rapport à la sorption. Cette diminution peut être due à la ré-homogénéisation de notre système suite à la sorption de l'eau. D'après NGUYEN¹¹, au début de la sorption, la diffusion de l'eau est hétérogène : certaines zones du polymère contiennent plus d'eau que d'autres. L'eau pénètre tout d'abord dans les zones accessibles. Ces dernières se plastifient et gonflent. De la mobilité est alors apportée au réseau, des réorganisations sont alors possibles ce qui permet aux molécules d'eau de pénétrer dans les zones jusque-là inaccessibles. Le système DGEBA/Jeffamine230 tend alors à s'homogénéiser en fin de sorption, entraînant un changement au niveau du comportement diffusif (passage d'une sorption pseudo-fickienne vers une désorption fickienne). Il apparaît alors intéressant d'étudier l'influence du cycle de vieillissement hygrothermique sur les paramètres microstructuraux de notre système DGEBA/Jeffamine230.

IV. Evolution des paramètres microstructuraux au cours du cycle de vieillissement

Pour étudier l'influence du vieillissement hygrothermique sur les paramètres microstructuraux du système DGEBA/Jeffamine230, un suivi des propriétés est réalisé, via différentes techniques de caractérisation, à différentes températures et à différents temps de vieillissement : à la saturation et en fin de désorption. Les évolutions de la structure chimique, de la température de transition vitreuse, des relaxations structurales, de la densité de réticulation et de la fraction de volume libre sont présentées dans cette partie.

1. Evolution de la structure chimique

Afin de mettre en évidence et d'identifier les liaisons chimiques formées au cours du vieillissement, des analyses IRTF sont effectuées sur des films libres DGEBA/Jeffamine230 à l'état

initial, saturé et désorbé à 40°C. Le protocole d'analyse est identique à celui décrit dans la partie (II-1) du chapitre II. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (III-14).

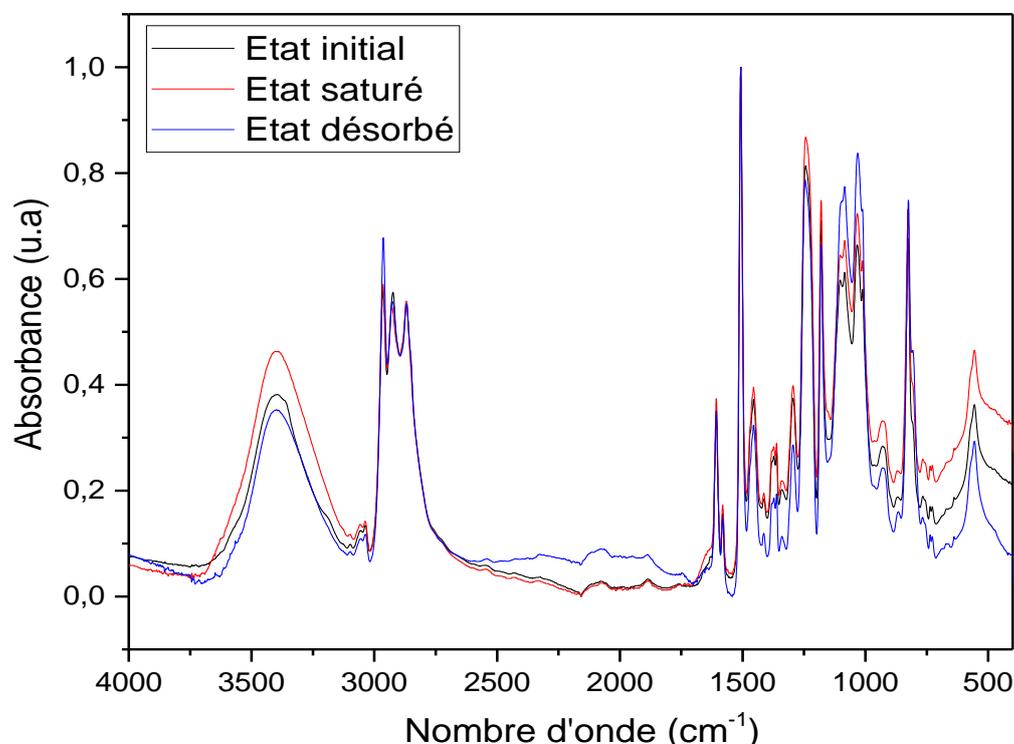


Figure III-14 : Spectres IRTF du système DGEBA/Jeffamine230 à différents états (initial, saturé et désorbé à 40°C)

Aucune apparition ou disparition de bandes n'est présente sur les spectres IRTF, laissant penser que la structure chimique du réseau n'est pas modifiée. Le système ne semble donc pas s'être dégradé chimiquement au cours du cycle de vieillissement.

Au cours de ses travaux sur le système DGEBA/DAMP, Bouvet¹² a montré un décalage des pics à 1030, 1180, 1234 et 3384 cm^{-1} entre l'état initial et l'état désorbé, suite à une relaxation des groupements hydroxypropyléther pendant le cycle. Pour le système DGEBA/Jeffamine230, aucun décalage des pics n'est observé. Néanmoins, nous pouvons remarquer une augmentation de l'absorbance de la bande vers 3400 cm^{-1} à l'état saturé. Comme nous l'avons montré avec les différentes techniques d'analyse dans la partie (II.1) du chapitre (II), le système DGEBA/Jeffamine230 est stoechiométrique et totalement réticulé, ce qui a été vérifié par DSC dans la partie (II.3) du chapitre (II). L'évolution du pic vers 3400 cm^{-1} peut donc raisonnablement être attribuée aux différentes vibrations d'élongation des fonctions OH dues à la présence de l'eau au sein du réseau et qui sont le signe d'interactions entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polymère, formant de liaisons de type (I) ou de type (II). Des analyses IR effectués par Perret²¹ sur des réseaux polyépoxydes DGEBA/DDM montrent que les

principales bandes situées entre 3600 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} sont attribuables après déconvolution, à des liaisons intra-segments I(OH—X) vers $3250\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, à des liaisons inter-segments E(OH—X) vers $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$, et à des OH libres vers 3600 cm^{-1} . A saturation, l'intensité de ces bandes augmente, ce qui nous permet de confirmer la formation d'interactions entre les molécules d'eau et les groupements polaires des réseaux. En effet, les molécules d'eau diffusent au sein du polymère et brisent les liaisons faibles polymère / polymère pour former des liaisons de type (I) ou de type (II). Après l'étape de désorption, ce pic revient à l'état initial, ce qui peut être expliqué par le départ des molécules d'eau, et la reformation des liaisons secondaires polymère / polymère. Ceci va être confirmé par DSC dans le paragraphe suivant.

2. Evolution de la température de transition vitreuse

La littérature^{9,19,27,34-39} met en évidence le phénomène de plastification des réseaux époxy par l'eau, par une chute de T_g lors de l'immersion. Afin de caractériser cette diminution, des mesures de T_g par DSC sont réalisées régulièrement, au cours du cycle de vieillissement. Ce suivi est réalisé grâce à des capsules hermétiques, évitant l'évaporation de l'eau contenue dans le système lors de la mesure, afin d'accéder aux valeurs de T_g à l'état humide. Le protocole d'analyse est identique à celui défini dans la partie (II.2) du chapitre (II).

La figure (III-15) présente les évolutions de T_g pour la résine DGEBA/Jeffamine230 à 40°C .

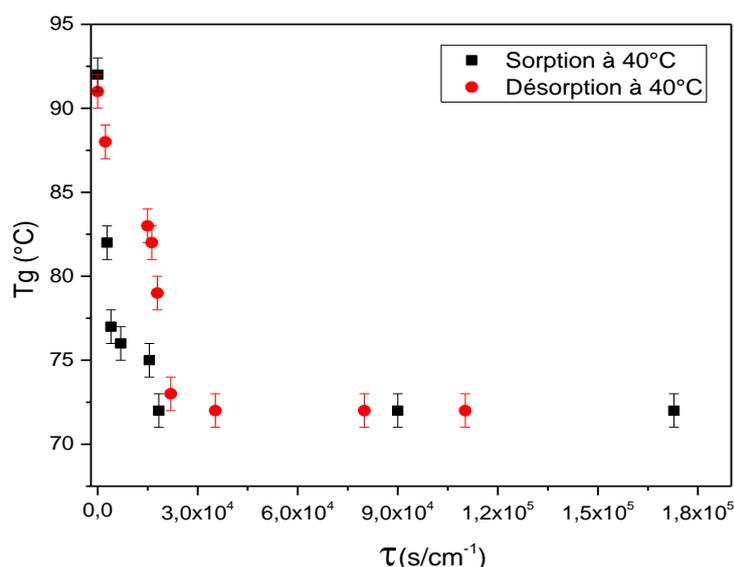


Figure III-15 : Evolution de T_g du système DGEBA/Jeffamine230 au cours de la prise en eau à 40°C .

La T_g du système à l'état initial est de 92°C . Au cours de la sorption à 40°C , elle chute rapidement pour se stabiliser à une valeur de 72°C , ce qui met en avant la plastification des systèmes étudiés. D'après les résultats obtenus lors des précédentes études^{27,36}, T_g dépend uniquement de la

quantité d'eau présente dans la matrice et est indépendante de la température de vieillissement. Pour mettre en évidence cette relation, nous traçons l'évolution de la Tg en fonction de la teneur en eau en sorption et en désorption (figure (III-16)).

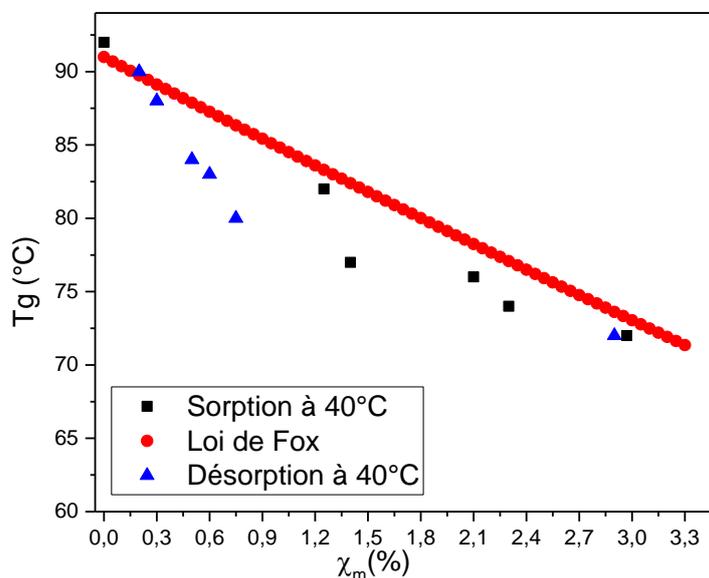


Figure III-16 : Evolution de la Tg avec la teneur massique en eau pendant un cycle de vieillissement à 40°C (sorption puis désorption)

La figure (III-16) montre une évolution linéaire de la Tg avec la quantité d'eau absorbée. Cette évolution obéit à la loi de Fox (III-14) :

$$\frac{1}{Tg} = \frac{f_{eau}}{Tg_{eau}} + \frac{f_{polymère}}{Tg_{polymère\ sec}} \quad (III-14)$$

Avec f_{eau} et $f_{polymère}$: respectivement la fraction massique de l'eau et du polymère

Tg_{eau} et $Tg_{polymère\ sec}$: respectivement la Tg de l'eau et du polymère à l'état initial (sec).

La Tg de l'eau est proposée par plusieurs auteurs et fait l'objet d'un consensus à une valeur de 134K^{32,40}.

Dans les réseaux époxy, on a différents types de liaisons : des liaisons $OH_{polymère} \cdots OH_{polymère}$, des liaisons $OH_{polymère} \cdots O_{éther}$ et des liaisons $OH_{polymère} \cdots N^{19}$. Lorsque le matériau est immergé, les molécules d'eau pénètrent au sein du réseau et rompent les liaisons les plus faibles entre les chaînes^{20,41}, à savoir les liaisons $OH_{polymère} \cdots OH_{polymère}$, pour former des liaisons $OH_{polymère} \cdots OH_{eau}$ (liaison de type I), ce qui explique la diminution de la température de transition vitreuse¹⁹.

La figure (III-16) montre aussi une ré-augmentation de la Tg et une reprise des valeurs initiales après un cycle de sorption-désorption à 40°C. Ce résultat montre la réversibilité de la plastification. Les molécules d'eau ayant brisé les liaisons secondaires de notre réseau polymérique sont sorties, et ces liaisons se reforment, ce qui explique le retour à la Tg initiale, de même que le retour à la normale de l'absorbance du pic vers 3400 cm⁻¹ sur les spectres IR trouvé précédemment.

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

Afin d'étudier l'effet de la microstructure sur l'évolution de la Tg au cours de la sorption, la teneur massique d'eau à saturation, la densité de réticulation ainsi que les valeurs de Tg à l'état initial et à l'état saturé à 40°C sont indiquées dans le tableau (III-9) pour les trois systèmes, DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230.

Tableau III-9 : Teneur massique d'eau à saturation, densité de réticulation et valeurs de Tg à l'état initial et à l'état saturé pour les trois systèmes à 40°C.

Système	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP	DGEBA/Jeffamine230
$X_m^{sat}(\%)$	4,95±0,02	2,81±0,03	2,93±0,03
$X_{theo} (\text{mol.Kg}^{-1})$	3,43	2,51	2,19
Tg (initial) (°C)	130	122	92
Tg (saturé) (°C)	93	100	72
Plastification (°C)	37	22	20

Le système DGEBA/TETA présente une sensibilité intrinsèque à la plastification plus importante que les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230. Certains auteurs^{32,42} relient la tenue à la plastification aux densités de réticulation. Une augmentation de la densité de réticulation augmente l'encombrement stérique et la compacité ce qui favorise le rapprochement des liaisons polymériques et donc facilite la diffusion de l'eau d'où une augmentation de la quantité d'eau absorbée et une augmentation de la plastification^{12,43}. Le système DGEBA/TETA possédant la densité de réticulation et la concentration en groupes polaires les plus élevées, elle présente donc la valeur de plastification la plus forte. L'écart de Tg entre l'état initial et l'état saturé est similaire pour les deux systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230. Les quantités d'eau à saturation ainsi que les densités de réticulation des deux systèmes sont proches, ce qui explique le résultat obtenu.

3. Evolution des relaxations structurales

Des essais DMA sont effectués sur des films libres en fin de désorption à 40°C afin de déterminer l'influence du cycle de vieillissement sur les relaxations structurales de notre matériau. Le protocole est identique à celui expliqué précédemment (partie (II.3) du chapitre (II))

La figure (III-17) présente l'évolution des modules de conservation, de perte et du facteur d'amortissement pour le film à l'état initial et à l'état désorbé à 40°C

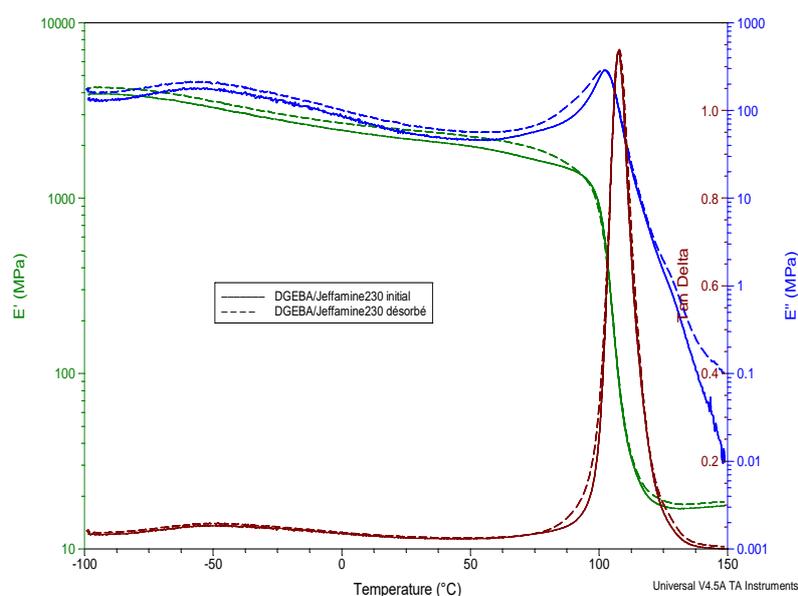


Figure III-17 : Evolution du module de conservation E' , du module de perte E'' et du facteur d'amortissement $\tan\delta$ pour le système DGEBA/Jeffamine230 à l'état initial et désorbé à 40°C

Le tableau (III-9) regroupe les différents paramètres obtenus.

Tableau (III-10) : Comparaison de différentes grandeurs pour les films libres à l'état initial et désorbé à 40°C

Etat	T° relaxation (°C)	Largeur à mi-hauteur (°C)	Amplitude max
Initial	105,7±1,9	11,2±0,4	1,09±0,06
Désorbé 40°C	105,8±1,3	11,1±0,4	1,13±0,01

D'après la figure (III-17) et le tableau (III-10), en fin de désorption, aucun changement significatif n'est observé sur la relaxation principale. En effet, la valeur de la température de relaxation principale (transition α) à l'état initial et à l'état désorbé est similaire, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en DSC. Les mêmes interprétations phénoménologiques peuvent être avancées. La largeur à mi-hauteur du pic $\tan\delta$ traduit l'homogénéité de la phase amorphe. Cette dernière ne varie pas entre l'état initial et désorbé. Ces résultats confirment donc la réversibilité de la plastification par l'eau.

De la même façon, la transition β , qui est associée aux vibrations des groupes hydroxypropyléther du système, ne présente pas de diminution de sa largeur à mi-hauteur à l'état désorbé. Ce phénomène avait été observé par Bouvet¹² et attribué à la relaxation de certains groupements hydroxypropyléther et donc à une ré-homogénéisation de la microstructure. L'absence de cette évolution confirme le résultat trouvé en IRTF du paragraphe (IV.1) de ce chapitre pour l'absence de décalage de pic vers les plus faibles valeurs de nombres d'onde.

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

Pour vérifier que le cycle de vieillissement n'a pas engendré de phénomène de dégradation, la densité de réticulation du système après désorption est calculée à l'aide de la théorie de l'élasticité caoutchoutique (cf chapitre (II) partie (II-3)). Les résultats sont présentés dans le tableau (III-10).

Tableau III-10 : Densité de réticulation du système DGEBA/Jeffamine230 à l'état initial et désorbé

	Etat initial	Etat désorbé
ν (mol.m^{-3})	1835±146	1773±20
X_{exp} (mol.kg^{-1})	1,56	1,51

Les valeurs de densité de réticulation pour les films libres à l'état initial et désorbé sont similaires. Le matériau n'a a priori pas subi de dégradation de sa structure chimique, ce qui est en accord avec les résultats IRTF trouvés dans la partie (IV.1) de ce chapitre.

4. Evolution des fractions du volume libre

Les fractions de volume libre sont calculées pour les films libres à l'état initial et désorbé à 40°C et regroupées dans le tableau (III-11). Le protocole utilisé pour les déterminer est identique à celui présenté au paragraphe (II-3 chapitre II).

Tableau III-11 : Paramètre C_1 et fraction de volume libre du système DGEBA/Jeffamine230 à l'état initial et désorbé

Etat	C_1	f_0 (%)
Initial	9,0±0,7	4,8±0,4
Désorbé 40°C	8,8±0,8	4,9±0,4

Le tableau (III-11) semble indiquer que le coefficient C_1 et, par là même, la fraction de volume libre ne varie pas au cours du cycle de vieillissement (initial ou désorbé). Nous avons pu montrer dans la partie (III.1.b) de ce chapitre, qu'après la désorption, nous n'avons pas d'eau piégée. Les liaisons eau/polymère créées lors de la sorption ont été brisées et les molécules d'eau ont pu sortir. Les liaisons secondaires polymère/polymère se sont reformées et le réseau polymérique a repris son état initial ce qui explique le retour du volume libre à sa valeur initiale.

IV. Synthèse

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la structure des différents systèmes époxy sur les paramètres d'absorption de l'eau lors de l'immersion.

Une comparaison de la prise en eau du système DGEBA/Jeffamine230 et des systèmes DGEBA/TETA (NGUYEN¹¹) et DGEBA/DAMP (BOUVET¹²) a permis de montrer que :

- Toute augmentation de la densité de réticulation et de la concentration en groupes polaires permet le rapprochement des sites hydrophiles. Cela implique un effet plus important de ces groupes polaires qui vont attirer plus de molécules d'eau. En effet, la quantité d'eau à l'équilibre est régie par l'approche interactionnelle (eau-polymère).
- La quantité d'eau absorbée augmente avec le paramètre de solubilité théorique.
- Le mécanisme de diffusion est toujours le même, quelle que soit la microstructure. Les trois systèmes répondent à la loi de Henry avec une diffusion pseudo-fickienne à la sorption.
- Pour les trois systèmes, la quantité d'eau à saturation χ_m^∞ dépend peu de la température. Néanmoins, la cinétique de diffusion est accélérée avec l'augmentation de la température de vieillissement : nous sommes donc en présence d'un phénomène de diffusion thermoactivé dont les paramètres sont dépendants de la microstructure du système (densité de réticulation, concentration en groupes polaires, fraction de volume libre ...).

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence du vieillissement hygrothermique sur l'évolution des paramètres structuraux des films libres DGEBA/Jeffamine230 :

- Lors de la sorption de l'eau, un phénomène de plastification est observé, impliquant une diminution de la Tg. Ce phénomène est totalement réversible avec la désorption totale de l'eau.
- Lors d'un cycle de vieillissement, le système DGEBA/Jeffamine230 ne présente pas de dégradation de sa structure. L'eau diffusante établit uniquement des liaisons de faible énergie avec le système. Les liaisons qui ont été brisées par l'eau lors de la sorption sont reformées en fin de désorption.

Ces résultats nous ont permis de comprendre l'effet de la microstructure sur la durabilité des systèmes époxy modèle. Dans ce chapitre, nous avons montré l'influence de la densité de réticulation, du paramètre de solubilité, de la concentration en groupes polaires et de l'approche interactionnelle (eau-polymère) sur la prise en eau.

Nous allons étudier dans le chapitre suivant l'effet du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les différentes propriétés et paramètres d'absorption du système DGEBA/Jeffamine230. Cette étude est basée sur la modification contrôlée de la structure, grâce au cycle de cuisson.

Références bibliographiques

- (1) Pascault, J.-P. *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker: New York, 2002.
- (2) Mc Aninch, I. M.; Palmese, G. R.; Lenhart, J. L.; La Scala, J. J. Epoxy-Amine Networks with Varying Epoxy Polydispersity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132 (8), n/a-n/a.
- (3) Tcharkhtchi, A.; Bronnec, P. Y.; Verdu, J. Water Absorption Characteristics of Diglycidylether of Butane Diol-3,5-Diethyl-2,4-Diaminotoluene Networks. *Polymer* **2000**, 41 (15), 5777–5785.
- (4) Lide, D. R.; Baysinger, G.; Chemistry, S.; Berger, L. I.; Goldberg, R. N.; Kehiaian, H. V. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2661.
- (5) Le Gac, P. Y.; Roux, G.; Davies, P.; Fayolle, B.; Verdu, J. Water Clustering in Polychloroprene. *Polymer* **2014**, 55 (12), 2861–2866.
- (6) Apicella, A.; Tessieri, R.; de Cataldis, C. Sorption Modes of Water in Glassy Epoxies. *J. Membr. Sci.* **1984**, 18, 211–225.
- (7) Zimm, B. H.; Lundberg, J. L. Sorption of Vapors by High Polymers. *J. Phys. Chem.* **1956**, 60 (4), 425–428.
- (8) Kartsonakis, I. A.; Athanasopoulou, E.; Snihirova, D.; Martins, B.; Koklioti, M. A.; Montemor, M. F.; Kordas, G.; Charitidis, C. A. Multifunctional Epoxy Coatings Combining a Mixture of Traps and Inhibitor Loaded Nanocontainers for Corrosion Protection of AA2024-T3. *Corros. Sci.* **2014**, 85, 147–159.
- (9) Malajati, Y. Etude des mécanismes de photovieillessement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, Thèse Université Blaise Pascal, 2009.
- (10) Tai, R. C. L. Effect of Fillers on the Degradation of Automotive Epoxy Adhesives in Aqueous Solutions. 6.
- (11) Nguyen, D. D. Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, Thèse Université La rochelle, 2012.
- (12) Bouvet, G. Relations Entre Microstructure et Propriétés Physico-Chimiques et Mécaniques de Revêtements Époxy Modèles, Thèse Université de La Rochelle, 2016.
- (13) Berens, A. R. Diffusion and Relaxation in Glassy Polymer Powders: 1. Fickian Diffusion of Vinyl Chloride in Poly(Vinyl Chloride). *Polymer* **1977**, 18 (7), 697–704.
- (14) Berens, A. R.; Hopfenberg, H. B. Diffusion and Relaxation in Glassy Polymer Powders: 2. Separation of Diffusion and Relaxation Parameters. *Polymer* **1978**, 19 (5), 489–496.
- (15) Coniglio, N.; Nguyen, K.; Kurji, R.; Gamboa, E. Characterizing Water Sorption in 100% Solids Epoxy Coatings. *Prog. Org. Coat.* **2013**, 76 (9), 1168–1177.
- (16) Weitsman, Y. *Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites*; Mechanical engineering series; Springer: New York, 2012.

- (17) Verdu, J. Action de l'eau sur les plastiques. In Techniques de l'ingénieur; 2000; p 11.
- (18) Bellenger, V.; Verdu, J. Structure-Properties Relationships for Densely Cross-Linked Epoxide-Amine Systems Based on Epoxide or Amine Mixtures. 6.
- (19) Piasecki, F. Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées, Thèse Université Bordeaux 1, 2013.
- (20) Zhou, J.; Lucas, J. P. Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy. *Polymer* **1999**, 40 (20), 5505–5512.
- (21) Patrice Perret. Caractérisation Des Réseaux Polyépoxy, Etude Des Zones Interfaciales Dans Les Composites Unnidirectionnes Fibres de Carbone/Matrice Polyépoxy DGEBA-DDM, Thèse Université Claude Bernard, Lyon I, 1988.
- (22) Tcharkhtchi, A.; Bronnec, P. Y.; Verdu, J. Water Absorption Characteristics of Diglycidylether of Butane Diol–3,5-Diethyl-2,4-Diaminotoluene Networks. *Polymer* **2000**, 41 (15), 5777–5785.
- (23) Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. Humid Aging of Polyetherimide. I. Water Sorption Characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77 (7), 1439–1444.
- (24) Gaudichet-Maurin, E.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. Water Sorption Characteristics in Moderately Hydrophilic Polymers, Part 1: Effect of Polar Groups Concentration and Temperature in Water Sorption in Aromatic Polysulfones. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 109 (5), 3279–3285.
- (25) Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Tcharkhtchi, A.; Verdu, J. Factors Governing Water Absorption by Composite Matrices. *Compos. Sci. Technol.* **2002**, 62 (4), 487–492.
- (26) Courvoisier, E. Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau, Thèse École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2017.
- (27) Fernández-García, M.; Chiang, M. Y. M. Effect of Hygrothermal Aging History on Sorption Process, Swelling, and Glass Transition Temperature in a Particle-Filled Epoxy-Based Adhesive: Hygrothermal Aging History. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84 (8), 1581–1591.
- (28) Chiang, M. Y. M.; Fernandez-Garcia, M. Relation of Swelling AndTg Depression to the Apparent Free Volume of a Particle-Filled, Epoxy-Based Adhesive. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87 (9), 1436–1444.
- (29) E. P. M. VAN WESTING; G. M. FERRARI; J. H. W. DE WIT. The Determination of Coating Performance with Impedance Measurements--II. Water Uptake of Coatings. *Corrosion Science*, **1994**, 36 (6), 957–977.
- (30) Loh, W. K.; Crocombe, A. D.; Abdel Wahab, M. M.; Ashcroft, I. A. Modelling Anomalous Moisture Uptake, Swelling and Thermal Characteristics of a Rubber Toughened Epoxy Adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2005**, 25 (1), 1–12.

Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des films libres époxy : impact de la microstructure

- (31) Cocaud, J.; Céline, A.; Fréour, S.; Jacquemin, F. What about the Relevance of the Diffusion Parameters Identified in the Case of Incomplete Fickian and Non-Fickian Kinetics? *J. Compos. Mater.* **2019**, 53 (11), 1555–1565.
- (32) Ellis, T. S.; Karasz, F. E. Interaction of Epoxy Resins with Water: The Depression of Glass Transition Temperature. *Polymer* **1984**, 25 (5), 664–669.
- (33) Jelinski, L. W.; Dumais, J. J.; Cholli, A. L.; Ellis, T. S.; Karasz, F. E. Nature of the Water-Epoxy Interaction. *Macromolecules* **1985**, 18 (6), 1091–1095.
- (34) Brun, E. Vieillissement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble I.
- (35) Qhach, T. H. Y. Etude de la durabilité d'un primaire epoxy anticorrosion: rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence, Thèse Université du Sud Toulon-Var, 2010.
- (36) Chiang, M. Y. M.; Fernandez-Garcia, M. Relation of Swelling And Tg Depression to the Apparent Free Volume of a Particle-Filled, Epoxy-Based Adhesive. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87 (9), 1436–1444.
- (37) Luo, S.; Leisen, J.; Wong, C. P. Study on Mobility of Water and Polymer Chain in Epoxy and Its Influence on Adhesion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85 (1), 1–8.
- (38) Klopffer, M. H. TRANSPORT PROPERTIES OF GASES IN POLYMERS: BIBLIOGRAPHIC REVIEW. **2001**, 56 (3), 22.
- (39) Bertho, J. Vieillissement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé/adhésif époxy: évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état physico-chimique de l'adhésif, Thèse École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- (40) Sugisaki, M.; Suga, H.; Seki, S.; ChemistryF, D. Glassy Water and Cubic Ice. 41 (11), 9.
- (41) Zhou, J.; Lucas, J. P. Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part II: Variations of Glass Transition Temperature. *Polymer* **1999**, 40 (20), 5513–5522.
- (42) CUKIERMAN, S. Analyse Moléculaire Des Relations Entre Structure Chimique et Propriétés Dynamiques Mécaniques de Réseaux Epoxy Modèles, Thèse Université de Paris VI, Paris.
- (43) Fayolle, B.; Verdu, J. Vieillissement physique des matériaux polymères. In *Techniques de l'ingénieur*; p 20.

Chapitre IV :

Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

Table des matières

<u>I. Protocole de préparation des films libres avec vieillissement par relaxation structurale (VRS)</u>	107
<u>II. Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés initiales</u>	107
1. <u>Masse volumique</u>	107
2. <u>Analyse calorimétrique différentielle (DSC)</u>	108
3. <u>Analyse thermomécanique (DMA)</u>	110
4. <u>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)</u>	112
<u>III. Influence du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur le vieillissement hygrothermique</u>	113
1. <u>Courbes de sorption</u>	114
2. <u>Courbes de désorption</u>	116
3. <u>Solubilité apparente</u>	117
4. <u>Modélisation de la diffusion de l'eau</u>	118
<u>IV. L'évolution des propriétés physico-chimiques au cours du cycle de vieillissement</u>	122
1. <u>Evolution de la température de transition vitreuse</u>	122
2. <u>Evolution de la structure chimique</u>	125
3. <u>Les relaxations structurales</u>	125
4. <u>Calcul de la fraction du volume libre</u>	128
<u>IV. Synthèse</u>	128
<u>References bibliographiques</u>	130

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

Dans ce chapitre, le protocole permettant de générer du vieillissement par relaxation structurale (VRS) au sein des films libres DGEBA/Jeffamine230 est décrit. Les propriétés physico-chimiques de ces systèmes sont comparées à celles des systèmes sans VRS, présentées dans le chapitre précédent. Les systèmes DGEBA/Jeffamine230 avec VRS sont ensuite vieillis hygrothermiquement, et les paramètres d'absorption et de désorption sont déterminés ainsi que l'évolution des propriétés physico-chimiques.

I. Protocole de préparation des films libres avec vieillissement par relaxation structurale (VRS)

Dans un polymère amorphe à l'état caoutchoutique, les macromolécules sont mobiles les unes par rapport aux autres. Lorsque le polymère est mis en forme, au cours de son refroidissement, la mobilité moléculaire diminue de plusieurs ordres de grandeur. Il passe à l'état vitreux : c'est le phénomène de vitrification. Le refroidissement rapide, à une température inférieure à la T_g ($T_g - 50^\circ\text{C}$), provoque une contraction du volume et un fort ralentissement des mouvements à partir de la température de la transition vitreuse^{1,2}, ce qui élimine le vieillissement par relaxation structurale (VRS)³.

Afin d'obtenir des films libres avec VRS, une cinétique de refroidissement très lente est appliquée. Pour cela, nous avons repris le même cycle de cuisson que celui cité dans la partie (I.2) du chapitre (II) mais cette fois-ci, nos moules chauffés à 120°C sont laissés dans l'étuve, four coupé et porte entrouverte.

II. Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés initiales

Dans cette partie, le VRS généré dans les films libres est quantifié. Des analyses DSC et MDSC, DMA et IRTF sont réalisées sur les films libres DGEBA/Jeffamine230 avec VRS et comparées à celles réalisées sur les films libres DGEBA/Jeffamine230 sans VRS. L'objectif est ici de dégager les corrélations entre les propriétés physico-chimiques du système DGEBA/Jeffamine230 et le vieillissement par relaxation structurale (VRS).

1. Masse volumique

La masse volumique du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS est déterminée à l'aide du même protocole que celui présenté dans la partie (II.2) du chapitre (II). Le tableau (IV-1) présente la moyenne des mesures obtenues.

Tableau IV-1 : Masse volumique des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

DGEBA/Jeffamine230	Sans VRS	Avec VRS
Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1176,9±1,7	1176,0±1,6

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

Le tableau (IV-1) présente des valeurs identiques de la masse volumique pour les deux systèmes sans et avec VRS. Le VRS ne semble pas influencer la masse volumique de notre système.

2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Le système DGEBA/Jeffamine230 est analysé par DSC, suivant le protocole décrit dans la partie (II.2) du chapitre (II). La figure (IV-1) présente les thermogrammes enregistrés en chauffe pour les deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

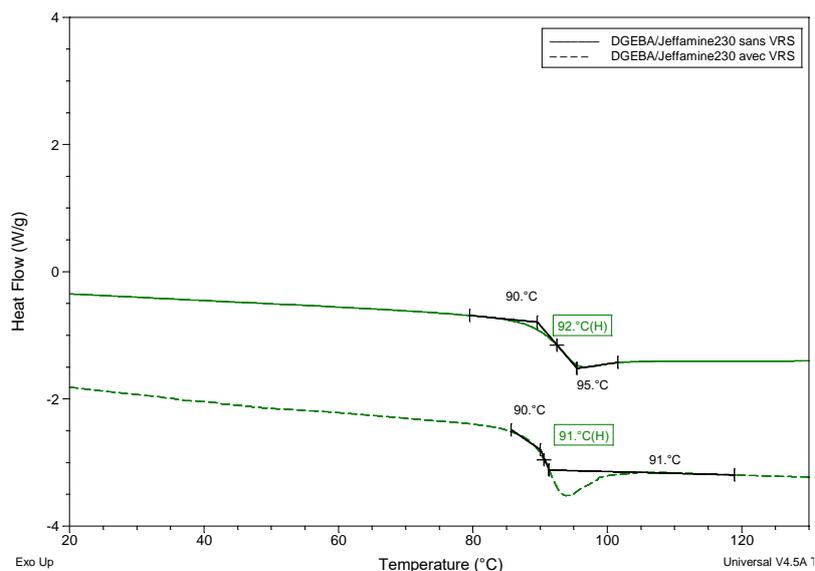


Figure IV-1 : Thermogrammes DSC obtenus lors du premier passage pour des systèmes DGEBA/Jeffamine230 refroidis rapidement (sans VRS) et ceux refroidis lentement (avec VRS).

Le thermogramme des systèmes DGEBA/Jeffamine230 refroidis lentement présente un pic endothermique au niveau de la T_g , caractéristique du vieillissement par relaxation structurale ^{4,5}, contrairement à ceux refroidis rapidement ⁶.

Afin de quantifier le VRS et de le découpler du phénomène de transition vitreuse (pour obtenir plus précisément la valeur de la T_g des systèmes), des analyses thermiques par DSC modulée (MDSC) ont été réalisées. La DSC modulée permet de séparer les événements thermiques complexes en leurs composantes capacité calorifique (flux de chaleur reversing) et cinétique (le flux de chaleur nonreversing)⁷⁻¹⁰. Le cycle appliqué sur les films libres se compose d'un isotherme de 5 minutes suivi d'une rampe de 2°C/min de 20°C à 140°C avec une modulation de $\pm 0,32^\circ\text{C}$ toutes les 40 secondes puis d'un refroidissement jusqu'à 20°C. Le thermogramme obtenu pour un système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS est présenté sur la figure (IV-2).

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

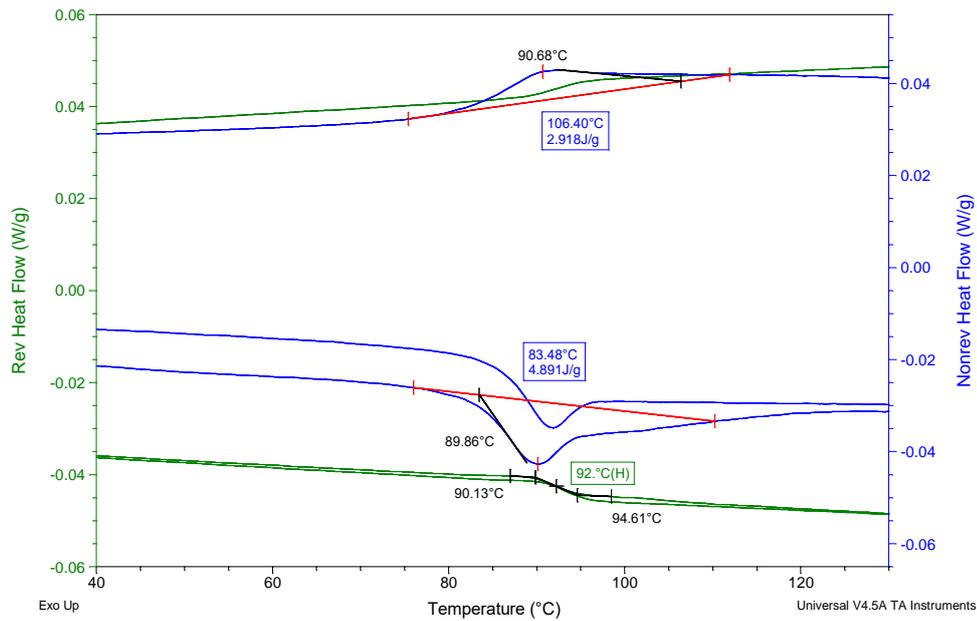


Figure IV-2 : Thermogramme MDSC obtenu lors de la première montée et la descente en température pour la résine DGEBA/Jeffamine230 avec VRS.

Le thermogramme comporte trois signaux : le flux de chaleur reversing, le flux de chaleur nonreversing et le flux de chaleur totale¹¹.

La quantification du VRS est réalisée grâce au signal du flux de chaleur nonreversing. Deux pics sont observés : un lors de la montée en température, caractéristique du VRS et de la fréquence de sollicitation, et un lors du refroidissement, caractéristique de la fréquence de sollicitation. La différence d'aire entre ces deux pics indique la quantité de vieillissement par relaxation structurale présente dans les films libres. Sa valeur moyenne est égale à $1,98 \pm 0,04$ J/g.

La valeur de T_g , quant à elle, peut être prise sur le signal du flux de chaleur reversing : pour le premier et le deuxième passage, on obtient la même T_g , qui égale à 92°C . Le système est donc complètement réticulé.

Le même type d'analyse est réalisé sur les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans VRS (Figure (IV-3)).

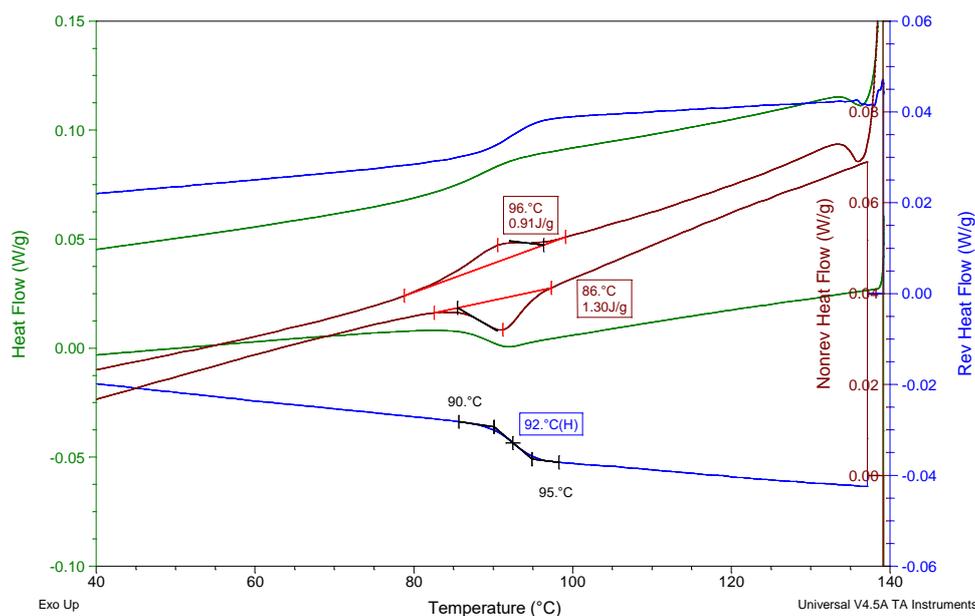


Figure IV-3 : Thermogramme MDSC obtenu lors de la première montée et la descente en température pour la résine DGEBA/Jeffamine230 sans VRS .

Ce thermogramme montre que les films libres dits « sans VRS » présentent tout de même un léger VRS d'une valeur moyenne de $0,40 \pm 0,03$ J/g. Celui-ci est considéré comme négligeable au vu de sa valeur comparée à celle du système avec VRS ($1,98 \pm 0,04$ J/g).

Nous pouvons remarquer aussi que la valeur de T_g , prise sur le signal du flux de chaleur reversing, est de 92°C . Elle est identique à celle obtenue par DSC conventionnelle et similaire à celle des films libres avec VRS. Le VRS ne semble donc pas avoir d'influence sur la T_g .

Des travaux effectués par Barral et al³ ont montré que le vieillissement par relaxation structural dépendait à la fois de la température et du temps de vieillissement. Afin d'approximer la quantité quasi maximale de VRS qui pourrait être générée dans nos films libres, nous avons adapté l'étape de refroidissement. Les moules subissent le même cycle de cuisson que celui cité dans la partie (I.2) du chapitre (II) puis une étape de 48 h à 80°C , et un refroidissement dans l'étuve, porte fermée pendant 24h. Le thermogramme obtenu est présenté en annexe (III). La quantité de VRS maximum atteinte est de $3,04$ J/g.

Dans ce travail, seuls les films libres qui contiennent $1,98$ J/g de VRS (DGEBA/Jeffamine230 avec VRS) et $0,40$ J/g de VRS (DGEBA/Jeffamine230 sans VRS) seront étudiés.

3. Analyse thermomécanique (DMA)

Afin d'étudier l'influence du VRS sur les relaxations structurales et le module de conservation à l'état caoutchoutique, des analyses thermo-mécaniques ont été effectuées. Le protocole d'analyse est

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

identique à celui utilisé dans la partie (II.3) du chapitre (II). La figure (IV-4) présente les résultats obtenus.

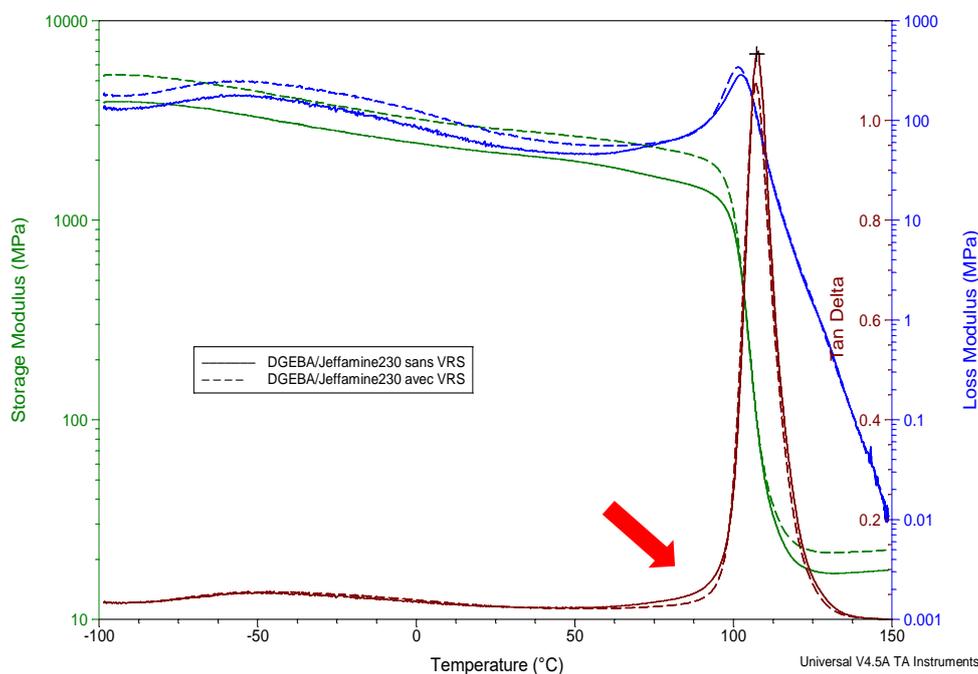


Figure IV-4 : Evolution du module de conservation E' , du module de perte E'' et du facteur d'amortissement pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Nous n'observons aucune différence au niveau des relaxations structurales des deux systèmes sans et avec VRS. Les T_g des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS sont similaires (vers 105°C), ce qui confirme les résultats obtenus par DSC. De même, pour les relaxations secondaires β , nous observons des valeurs de température identiques, à savoir $-46 \pm 2^\circ\text{C}$ pour les deux systèmes. La figure (IV-4) montre aussi une meilleure définition de la zone située entre les deux relaxations α et β . Perez ¹² indique que cette partie, située entre le flanc basse température du pic α et la partie haute température de la relaxation β , est sensible au VRS. En effet, le VRS permet de modifier les temps caractéristiques de la mobilité moléculaire entre T_β et T_α .

Des analyses multifréquences sont ensuite réalisées sur le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS, suivant le même protocole que celui utilisé dans la partie (II.3.a) du chapitre (II), et elles sont comparées à celles réalisées sur le système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS.

Afin de mieux comprendre les résultats obtenus, les paramètres liés à la microstructure (densité de réticulation, volume libre...) sont calculés (cf partie (II.4) du chapitre II) et regroupés dans le tableau (IV-2).

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

Le tableau (IV-2) : Module de conservation à l'état caoutchoutique, densité de réticulation et fractions de volume libre des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Système	Quantité de vieillissement (J/g)	E_r (Pa)	X_{exp} (mol/kg)	C_1	f_0 (%)
Sans VRS	0,40	$1,89 \times 10^7 \pm 0,15$	$1,56 \pm 0,20$	$9,0 \pm 0,7$	$4,8 \pm 0,4$
Avec VRS	1,98	$1,95 \times 10^7 \pm 0,09$	$1,61 \pm 0,06$	$10,6 \pm 0,9$	$4,1 \pm 0,4$

Les deux systèmes présentent un écart significatif concernant leurs fractions de volume libre. En effet, la fraction de volume libre du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS est moins importante que celle du système sans VRS. Le VRS permet aux macromolécules d'adopter des conformations plus stables¹³. Le volume du système diminue, les liaisons entre les unités structurales se reconstituent ou se renforcent d'où l'obtention d'une structure plus dense avec un minimum de volume libre^{2,3,14-16}. Ce résultat a déjà été observé dans la littérature^{3,17}.

La figure (IV-5) présente un schéma explicatif de l'influence du VRS sur la microstructure du système DGEBA/Jeffamine230.

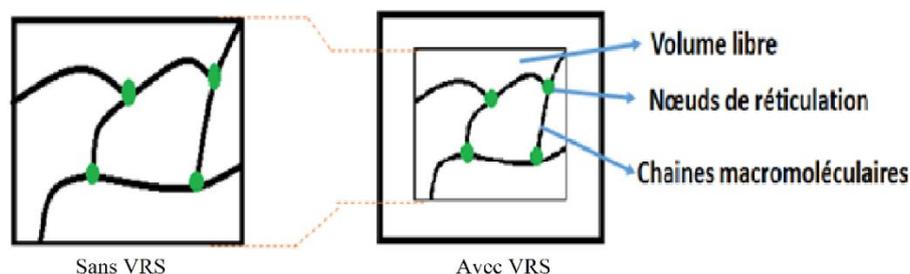


Figure IV-5 : Schéma explicatif de l'influence du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur la microstructure du système DGEBA/Jeffamine230.

4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS sont représentés sur la figure (IV-6).

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

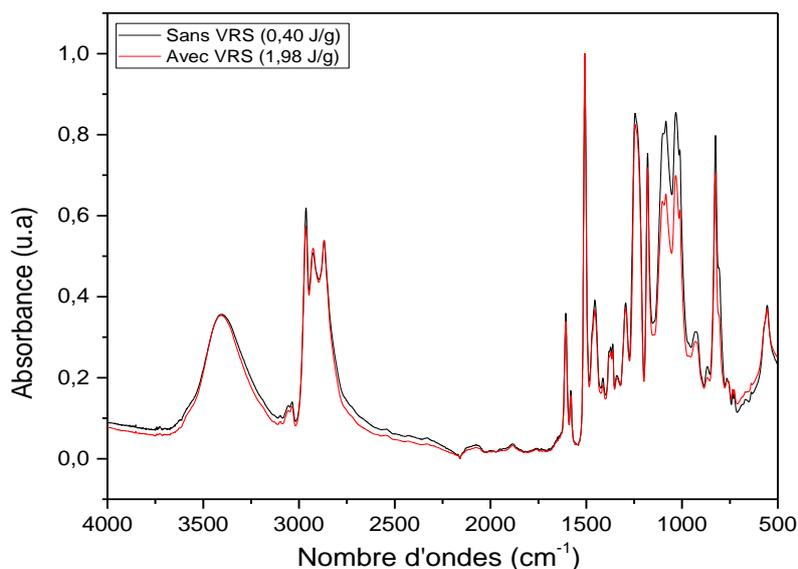


Figure IV-6 : Spectres IRTF des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Les deux spectres ne présentent pas de différences significatives au niveau des bandes principales d'absorption. Nous n'avons ni apparition, ni disparition, ni décalage de bandes. Nous n'avons donc pas de dégradation des réseaux au cours du VRS. L'effet du VRS n'est pas très visible sur les spectres IR.

III. Influence du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur le vieillissement hygrothermique

Afin d'étudier l'impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les mécanismes de sorption de l'eau, le même cycle de vieillissement hygrothermique est appliqué sur des films libres DGEBA/Jeffamine230 avec VRS. Les courbes d'absorption et de désorption de l'eau de ces systèmes sont ensuite présentées. Puis les quantités d'eau à l'équilibre sont relevées et les coefficients de diffusion de l'eau sont calculés. Ces résultats sont chaque fois comparés avec ceux obtenus pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans VRS.

Comme il a été mentionné dans la partie (II) du chapitre (III), les films libres sont conditionnés dans un dessiccateur sous vide à température de vieillissement pendant 24 heures afin de s'assurer qu'ils sont secs avant l'immersion. Les températures de vieillissement utilisées sont proches de la T_g du système DGEBA/Jeffamine230. Nous pouvons alors penser que du VRS peut être généré lors de cette étape. Aussi une vérification est nécessaire entre chaque étape de préparation de nos films libres sans VRS. Pour cela, des analyses MDSC sont réalisés sur les films libres sans VRS après conditionnement. Les thermogrammes MDSC des films libres DGEBA/Jeffamine230 sans VRS séchés 24h à 30, 40 et 50°C présentent un pic endothermique, caractéristique du VRS, d'une valeur de 0,40 J/g donc identique à celui trouvé précédemment (partie (II.2) de ce chapitre). Les thermogrammes MDSC des films libres

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

DGEBA/Jeffamine230 sans VRS (Annexe (IV)) séchés 24h à 60°C présentent quant à eux, un pic endothermique d'une valeur de 0,92 J/g. Ainsi seule l'étape de séchage réalisée à 60°C génère du VRS, d'une valeur moyenne de 0,52 J/g.

1. Courbes de sorption

La prise en eau des films libres DGEBA/Jeffamine230 avec VRS est suivie par gravimétrie comme décrit dans la partie (III.1) du chapitre (III) et présentée en fonction du temps réduit τ (Figure (IV-7)).

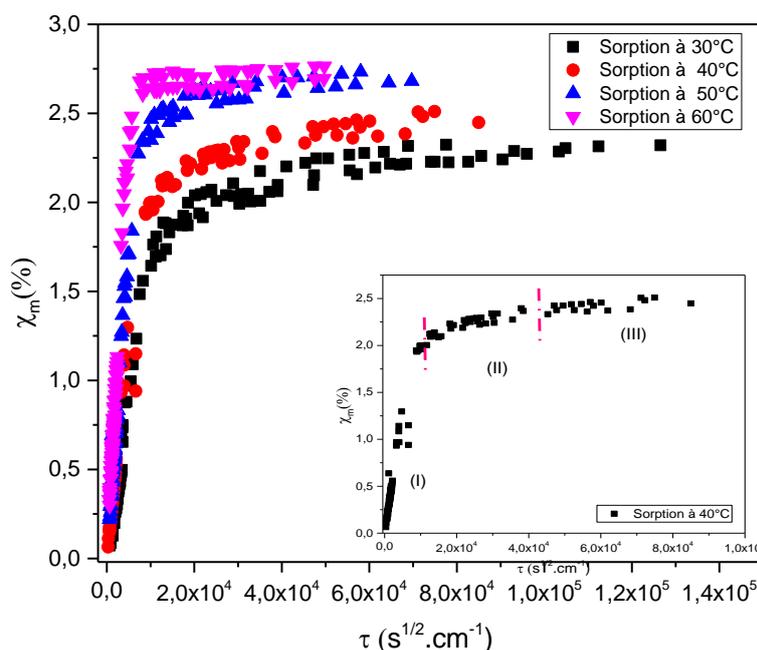


Figure IV-7 : Courbes de sorption du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à différentes températures.

L'allure des courbes de sorption des films DGEBA/Jeffamine230 avec VRS est identique à celle des films libres sans VRS. Le système présente un comportement pseudo-fickien²²⁻²⁴ (diffusion rapide suivie par une diffusion lente et une saturation) pour la sorption à 30°C, 40°C et 50°C, et un comportement fickien (diffusion rapide suivie par une saturation) pour la sorption à 60°C.

Cependant la figure (VI-7) montre aussi que contrairement aux résultats trouvés pour le système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS, une augmentation de la température de vieillissement est suivie par une augmentation de la teneur massique d'eau à saturation (χ_m^{sat}). La Figure (IV-8)) récapitule les valeurs obtenues pour les systèmes sans et avec VRS.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

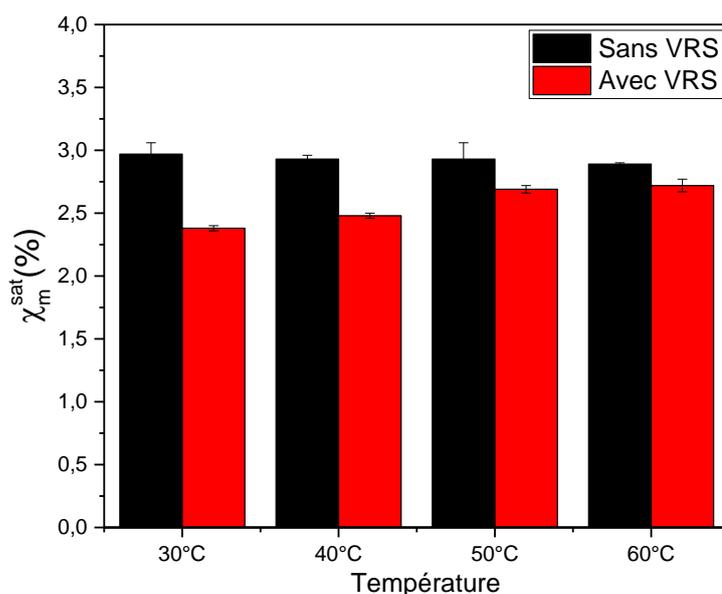


Figure IV-8 : Teneurs massiques en eau à l'équilibre en fonction de la température pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Comme décrit dans la figure (IV-8), pour une température de vieillissement donnée, une différence notable de la quantité d'eau absorbée, entre les deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS, est observée. Les quantités d'eau à saturation des systèmes sans VRS sont plus importantes que ceux des systèmes avec VRS et sont indépendantes de la température. La quantité d'eau absorbée à saturation diminue donc avec le VRS. Afin de mieux comprendre ces résultats, nous allons comparer les paramètres microstructuraux, qui sont rappelés dans le tableau (IV-3).

Tableau (IV-3) : Paramètres microstructuraux lors de la sorption du système DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS à 40°C.

DGEBA/Jeffamine230	Sans VRS	Avec VRS
ρ (kg/m ³)	1176,9	1176,0
Quantité de vieillissement (J/g)	0,40	1,98
f_0 (%)	4,8±0,4	4,1±0,4
X_{exp} (mol/kg)	1,56	1,61
X_m^{sat} (%)	2,93±0,03	2,48±0,02

En se basant sur les résultats présentés dans le tableau (IV-3), les films libres avec VRS sont plus denses que les films libres sans VRS : ils contiennent moins de volumes libres et présentent une densité de réticulation plus importante. Comme nous l'avons vu précédemment, le VRS améliore l'organisation du réseau tout en réduisant le volume libre, ce qui diminue la quantité d'eau absorbée à l'équilibre par le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS. Le volume libre semble donc avoir un impact non négligeable sur la teneur massique en eau à l'équilibre. De plus, la densification du système permet de rapprocher les chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres², et donc les sites polaires, ce qui permet de renforcer les liaisons polymère-polymère. Ainsi, certains sites actifs capables

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

d'attirer les molécules d'eau seront bloqués. En effet, la diffusion de l'eau se fait par bond de site polaire en site polaire²⁵⁻²⁷. Un blocage de ces sites hydrophiles provoque alors une diminution de la capacité à attirer les molécules d'eau.

Par conséquent, le VRS améliore l'organisation du réseau : le volume libre diminue, les interactions polymère/polymère sont renforcées abaissant ainsi la quantité d'eau absorbée à l'équilibre.

2. Courbes de désorption

Une fois les échantillons saturés en eau, ils subissent une désorption. La figure (IV-9) présente les courbes de désorption du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à différentes températures.

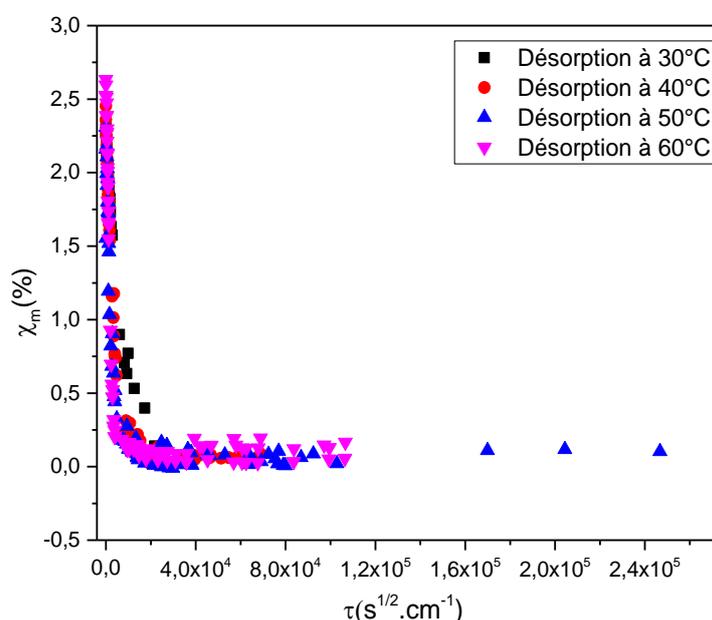


Figure IV-9 : Courbes de désorption du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à différentes températures.

L'allure des courbes de désorption du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS est la même que celle des courbes de désorption du système sans VRS (figure (III-8) du chapitre (III)) ; une étape de désorption rapide de l'eau, suivie d'une étape stationnaire où la teneur en eau n'évolue plus. La désorption est donc fickienne quelles que soient les températures de vieillissement étudiées. Le VRS ne change pas le comportement diffusif de notre système, nous avons toujours une sorption pseudo-fickienne et une désorption fickienne.

Le tableau (IV-4) regroupe les teneurs massiques en eau à l'équilibre pour les deux systèmes sans et avec VRS.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

Tableau (IV-4) : Teneurs massiques en eau à l'équilibre lors de la désorption des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Système	30°C	40°C	50°C	60°C
$\chi_m^{résid}$ sans VRS	0,00±0,1	0,12±0,03	0,11±0,02	0,05±0,01
$\chi_m^{résid}$ avec VRS	0,00±0,1	0,08±0,01	0,09±0,01	0,07±0,1

La teneur massique en eau à l'équilibre (Tableau IV-4) est nulle en fin de désorption pour les quatre températures étudiées, ce qui signifie que le réseau polymérique ne contient pas d'eau résiduelle. L'eau n'est ni irréversiblement piégée, ni fortement liée au réseau polymère.

3. Solubilité apparente

De la même manière que celle décrite dans le paragraphe (III.2) du chapitre (III), la solubilité du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS et ses paramètres d'Arrhenius sont calculés. La figure (IV-10) présente l'évolution de la solubilité en fonction de l'inverse de la température pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

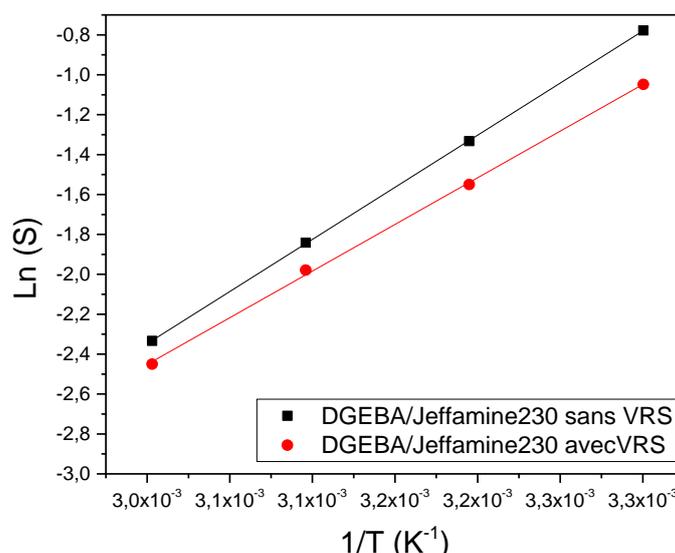


Figure IV-10 : Evolution de la solubilité des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS en fonction de l'inverse de la température.

Le tableau (IV-5) présente les valeurs de l'enthalpie de solubilité et du facteur pré-exponentiel des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

Tableau IV-5 : Paramètres thermodynamiques liés au processus de dissolution de l'eau dans les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Système	H _s (kJ.mol ⁻¹)	S ₀ (mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹)
DGEBA/JEFFAMINE230 sans VRS	-43	1,5x10 ⁻⁸
DGEBA/JEFFAMINE230 avec VRS	-39	6,9x10 ⁻⁸

D'après le tableau (IV-5), les valeurs d'enthalpie de solubilité sont similaires pour les deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS. Les mêmes explications que celles données au paragraphe (III.2) du chapitre (III) peuvent être avancées. En effet, les groupes polaires étant les mêmes dans les deux systèmes, l'énergie libérée par le processus de dissolution de l'eau est identique.

Pour les facteurs pré-exponentiels de la solubilité S₀, nous pouvons remarquer que ce facteur est plus important pour le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS. Afin d'expliquer cette différence, nous exprimons ce facteur pré-exponentiel d'un point de vue thermodynamique tel que :

$$S_0 = \check{S}_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{RT}\right) \quad (\text{IV-1})$$

Avec $\check{S}_0 = f(\Gamma)$, Γ étant le nombre de sites polaires, ΔS l'entropie associée à la solubilité. Cette dernière présente le nombre d'interactions potentielles entre un groupe polaire considéré et un nombre donné de molécules d'eau.

Le système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS présente une fraction de volume libre plus importante que le système avec VRS et une densité de réticulation plus faible entraînant une augmentation de la distance entre les groupes polaires d'où un Γ plus faible ($\check{S}_{0\text{sans VRS}} < \check{S}_{0\text{avec VRS}}$).

La diminution du nombre de groupes polaires permet alors plus d'interactions entre un groupe polaire et un certain nombre de molécules d'eau entraînant ainsi une augmentation de l'entropie ΔS ($\Delta S_{\text{sans VRS}} > \Delta S_{\text{avec VRS}}$). Néanmoins, comme nous avons pu montrer dans la partie (III.1) de ce chapitre, le VRS permet de renforcer les liaisons polymère-polymère tout en bloquant certains sites polaires actifs, ce qui peut nuancer ces inégalités. Au final, la prépondérance d'un terme par rapport à un autre peut expliquer l'augmentation de S₀ du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS.

4. Modélisation de la diffusion de l'eau

De la même manière que dans la partie (III.3) du chapitre (III), nous avons calculé les coefficients de diffusion D₁ et D₂ pour la phase de sorption non-fickienne et D_d pour la phase de désorption fickienne. Le tableau (IV-6) regroupe les résultats obtenus.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

Tableau (IV-6) : Valeurs de D_1 , D_2 et D_d à différentes températures pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

	Sans VRS			Avec VRS		
	$D_1(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_2(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_d(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_1(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_2(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_d(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$
30°C	$1,86 \times 10^{-9}$	$2,03 \times 10^{-10}$	$3,11 \times 10^{-9}$	$1,72 \times 10^{-9}$	$4,51 \times 10^{-11}$	$4,30 \times 10^{-9}$
40°C	$3,66 \times 10^{-9}$	$2,00 \times 10^{-10}$	$3,91 \times 10^{-9}$	$3,47 \times 10^{-9}$	$1,26 \times 10^{-10}$	$5,67 \times 10^{-9}$
50°C	$3,73 \times 10^{-9}$	$1,61 \times 10^{-10}$	$4,58 \times 10^{-9}$	$3,95 \times 10^{-9}$	$1,40 \times 10^{-10}$	$7,80 \times 10^{-9}$
60°C	$8,81 \times 10^{-9}$	-	$1,03 \times 10^{-8}$	$6,64 \times 10^{-9}$	-	$8,35 \times 10^{-9}$

D'après le tableau (IV-6), les coefficients de diffusion du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS sont légèrement moins importants que ceux du système sans VRS. Ces résultats ont été observés par Kong²⁸. Un VRS permet de diminuer la fraction de volume libre, donc entraîne un rapprochement des chaînes moléculaires, ce qui a deux conséquences :

- Un renforcement des liaisons polymère-polymère et un blocage de certains sites actifs
- Une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires ce qui implique une diminution de la diffusivité de l'eau²⁹.

Nous pouvons remarquer aussi que toute augmentation de la température est suivie d'une augmentation des coefficients de diffusion ce qui met en avant, une nouvelle fois, le caractère thermoactivé de la diffusion.

La figure (IV-11) présente l'évolution des coefficients D_1 , D_2 et D_d en fonction de l'inverse de température pour le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS.

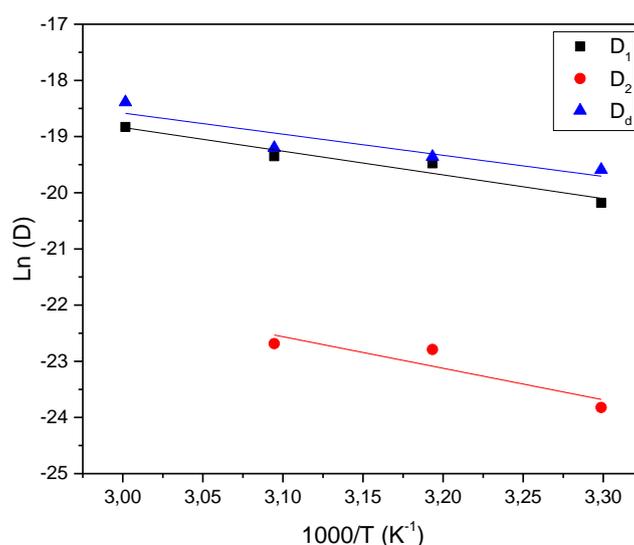


Figure IV-11 : Evolution des coefficients de diffusion D_1 , D_2 et D_d en fonction de l'inverse de la température pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 avec VRS.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

A l'aide des courbes présentées sur la figure (IV-11), nous pouvons quantifier l'enthalpie du processus de diffusion ΔH_i et le facteur pré-exponentiel $D_{0,i}$ pour D_1 , D_2 et D_d . Le tableau (IV-7) présente les résultats obtenus pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Tableau (IV-7) : Paramètres thermodynamiques liés au processus de sorption du système DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Systèmes	D_1		D_2		D_d	
	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	D_0 (cm ² .s ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	D_0 (cm ² .s ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	D_0 (cm ² .s ⁻¹)
Sans VRS	39,2	1,0x10 ⁻²	-	-	31,2	6,7x10 ⁻⁴
Avec VRS	35	2,1 x10 ⁻³	46	5,8 x10 ⁻³	19	1x10 ⁻⁵

Nous pouvons remarquer que pour le coefficient de diffusion D_1 , le système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS présente une valeur d'enthalpie plus importante, ce qui indique de plus fortes interactions polymère-eau que dans le système avec VRS. Ainsi, contrairement aux résultats trouvés dans le chapitre précédent, le système le plus dense (avec VRS) est le système qui présente ici une enthalpie de diffusion la moins importante. Dans le chapitre précédent (chapitre (III)), nous avons comparé trois microstructures différentes et nous avons montré qu'un système dense avec une fraction de volume libre moins importante, permet d'avoir une distance entre les nœuds de réticulation moins importante et donc un effet plus important des groupes polaires sur les molécules d'eau, puisque le déplacement de l'eau dans la matrice se fait par saut de site polaire en site polaire^{30,31} avec la formation des liaisons eau-polymère.

Dans le cas des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS, nous comparons la même microstructure mais avec une nouvelle conformation du réseau polymérique³². Cette conformation VRS, où il y a réorganisation des chaînes macromoléculaires^{18,19}, permet de rapprocher les chaînes polymériques les unes aux autres par une diminution du volume libre^{2,14} et d'établir des liaisons polymère-polymère plus fortes. Ces liaisons formées permettent de bloquer certains groupes polaires présents au niveau des nœuds de réticulation qui deviennent inaccessibles. Cela a pour conséquence de diminuer l'effet des groupes polaires restants disponibles pour la diffusion des molécules d'eau et ces dernières ont alors besoin de moins d'énergie (diminution de l'enthalpie) pour changer de sites polaires. Le schéma (IV-12) illustre la différence entre les réseaux sans et avec VRS.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

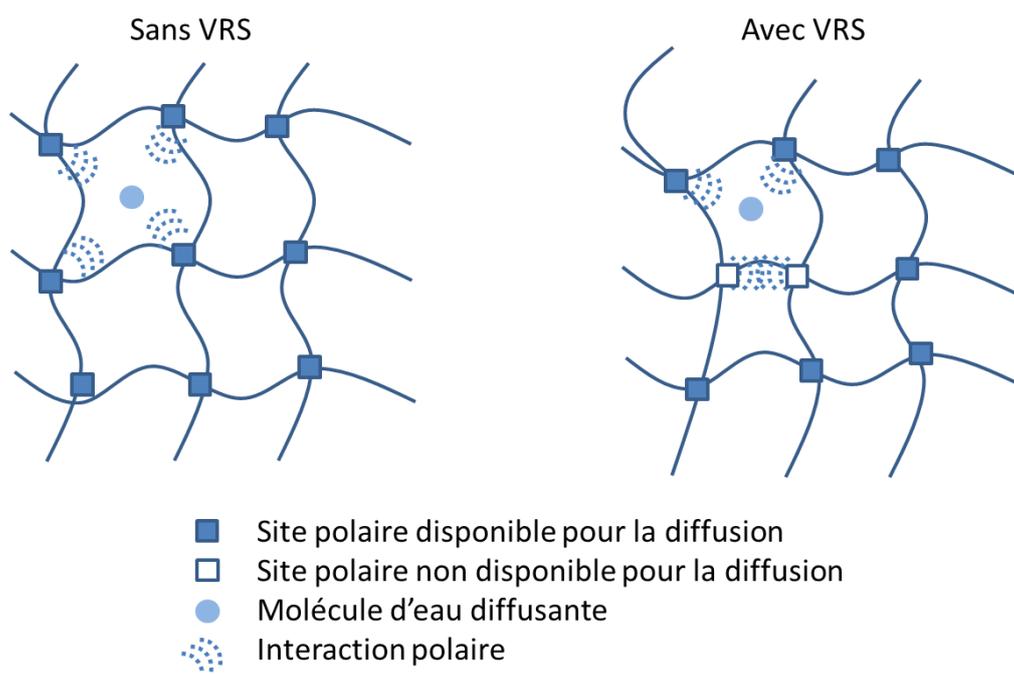


Figure IV-12 : Schéma représentatif de deux différents réseaux sans et avec VRS.

Pour le facteur pré-exponentiel D_0 , nous avons pu montrer dans le chapitre (III) que puisque l'on considère que les molécules d'eau diffusent de site polaire en site polaire dans le réseau polymérique, alors plus le système est dense plus la fraction du volume libre est faible, plus les chaînes et les sites polaires sont proches et les chemins de diffusion possibles sont nombreux. Néanmoins, sur le tableau (IV-7), nous constatons une diminution du facteur pré-exponentiel D_0 pour le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS, autrement dit, une diminution du nombre de chemins de diffusion possibles pour une molécule d'eau et donc une diminution d'entropie de diffusion. Pour le système avec VRS, l'hypothèse de sites actifs bloqués, non disponibles pour la diffusion, permet d'expliquer ces valeurs moins élevées du le facteur pré-exponentiel D_0 . Ces résultats expliquent aussi les fractions d'eau à l'équilibre moins importantes que celles du système sans VRS.

Concernant le second processus de diffusion de l'eau, le coefficient D_2 est pratiquement constant avec la température pour le système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS alors qu'il est dépendant de la température pour le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS. Comme nous l'avons vu dans la partie(III.3) du chapitre (III), le second processus de diffusion de l'eau est relié à la relaxation des zones contraintes lors de la mise en œuvre, et donc directement à la mobilité moléculaire du réseau. Le réseau sans VRS possède une mobilité des chaînes macromoléculaires supérieure à celui avec VRS. Aux températures de vieillissement utilisées, la mobilité pour relaxer les zones contraintes est suffisante pour le système sans VRS impliquant la non dépendance de ce phénomène avec la température. Dans le cas

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

du réseau avec VRS, la mobilité n'est pas suffisante et la température a alors un impact sur le coefficient de diffusion.

En ce qui concerne la désorption, les paramètres thermodynamiques du réseau avec VRS sont plus faibles que ceux du réseau sans VRS, ce qui signifie des interactions polaires moins fortes et des chemins de diffusion possibles moins nombreux. Cette étape de désorption met en évidence un changement au niveau de la diffusion (sorption pseudo-fickienne et désorption fickienne) aussi bien qu'au niveau des comportements. Cela peut être expliqué par une modification de la microstructure du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS. L'analyse des propriétés physico-chimiques au cours des phases de sorption et désorption va nous permettre de préciser cette hypothèse.

IV. L'évolution des propriétés physico-chimiques au cours du cycle de vieillissement

Dans cette partie, nous allons présenter l'évolution des différentes propriétés physico-chimiques du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS lors du cycle de vieillissement hygrothermique. Une comparaison avec le système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS va nous permettre de mettre en avant l'influence du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur l'évolution des propriétés physico-chimiques.

1. Evolution de la température de transition vitreuse

Afin d'étudier le phénomène de plastification par l'eau au cours du cycle de vieillissement des réseaux époxy avec VRS, des mesures de températures de transition vitreuse sont réalisées régulièrement à l'aide de la DSC. Le protocole de suivi est le même que celui présenté dans le paragraphe (IV.2) du chapitre (III). La figure (IV-13) présente les évolutions de T_g pour la résine DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à 30°C lors du cycle de sorption - désorption.

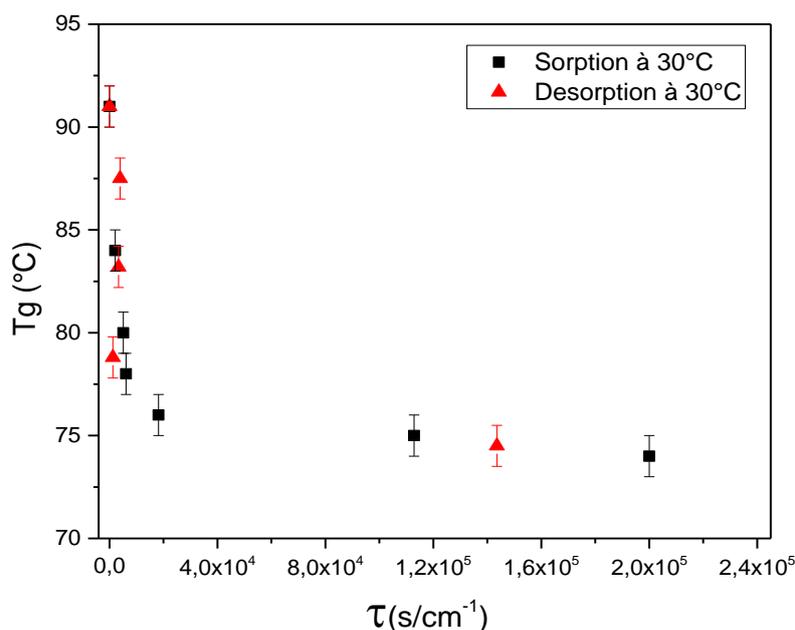


Figure IV-13 : Evolution de la Tg du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS lors de la sorption et la désorption à 30°C.

Nous avons toujours le même comportement quel que soit le système sans ou avec VRS (cf figure (III.15) du chapitre (III)). L'évolution de la Tg lors du vieillissement hygrothermique se compose de deux étapes : une diminution rapide de la Tg, et une stabilisation aux alentours de 74°C pour le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS, qui est une valeur légèrement supérieure à celle du système sans VRS (72°C).

La figure (IV-13) montre aussi une ré-augmentation de la Tg jusqu'à sa valeur initiale lors de la désorption à 30°C. Ce résultat montre la réversibilité de la plastification. Les molécules d'eau ayant brisé les liaisons secondaires de notre réseau polymérique sont sorties, et ces liaisons se reforment, ce qui explique le retour à la Tg initiale. Aucune modification de la microstructure n'est visible ici.

Afin de vérifier que la Tg dépend uniquement de la quantité d'eau présente dans la matrice, l'évolution de la Tg en fonction de la teneur en eau à 30°C est tracée et présentée dans la figure (IV-14) pour un système avec VRS.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

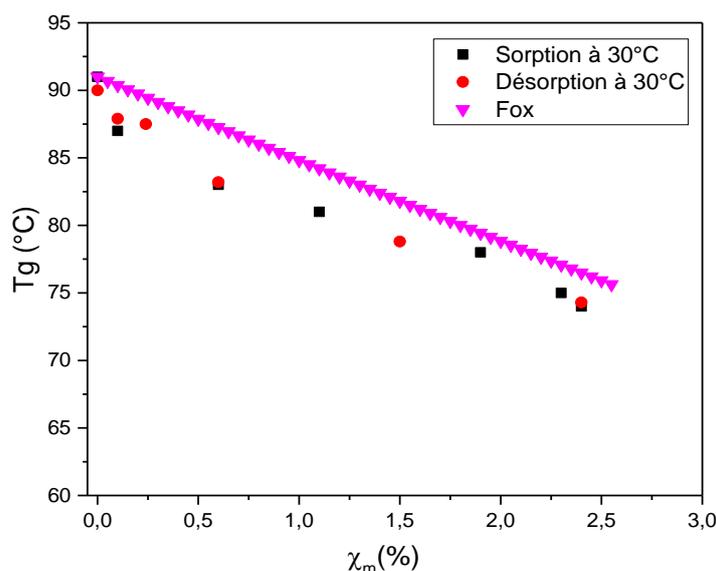


Figure IV-14 : Evolution de la Tg du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS au cours du cycle de vieillissement à 30°C

Une évolution quasi-linéaire de l'évolution de la Tg en fonction de la quantité d'eau absorbée est observée. Cette évolution obéit toujours à la loi de Fox (cf chapitre (III) équation (III-13)).

Nous remarquons que lors de la sorption, le minimum de la Tg est atteint pour une prise en eau d'environ 2,38%, et est de 74°C.

Afin de mettre en avant l'impact du VRS sur l'évolution de la Tg, les teneurs massiques en eau à l'équilibre et les valeurs de Tg à l'état initial et à l'état saturé à 30°C sont présentées dans le tableau (IV-8) pour les deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Tableau (IV-8) : Teneurs massiques en eau à l'équilibre et Tg à l'état initial et saturé des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS à 30°C

	X_{exp}	X_m^e (%)	Tg initial (°C)	Tg saturation (°C)	Plastification (°C)
Sans VRS	1,56	2,97±0,09	92±1	72±1	20±1
Avec VRS	1,61	2,38±0,02	92±1	74±1	18±1

Comme nous pouvons le remarquer, les films libres sans VRS présentent un phénomène de plastification légèrement plus important, dû certainement au fait que ce système absorbe plus d'eau^{33,34}. La même observation avait été réalisée dans la partie (IV.2) du chapitre (III) lors de la comparaison des trois microstructures (DGEBA/TETA, DGEBA/DAMP et DGEBA/Jeffamine230). Le phénomène de plastification augmente avec la quantité d'eau absorbée qui dépend elle-même de la densité de réticulation et de la distance entre les sites polaires (comme nous avons pu montrer dans le chapitre (III)) mais aussi de la disponibilité des sites polaires existants au sein de la matrice polymérique.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

2. Evolution de la structure chimique

Afin de s'assurer que la structure chimique de notre système n'a effectivement pas été modifiée par le cycle de vieillissement, des analyses par spectroscopie IRTF sont réalisées sur des films libres vieillis, et comparées au spectre d'un film non-vieilli (figure (IV-15)). Le protocole d'analyse est le même que celui décrit dans le paragraphe (II.1) du chapitre (II).

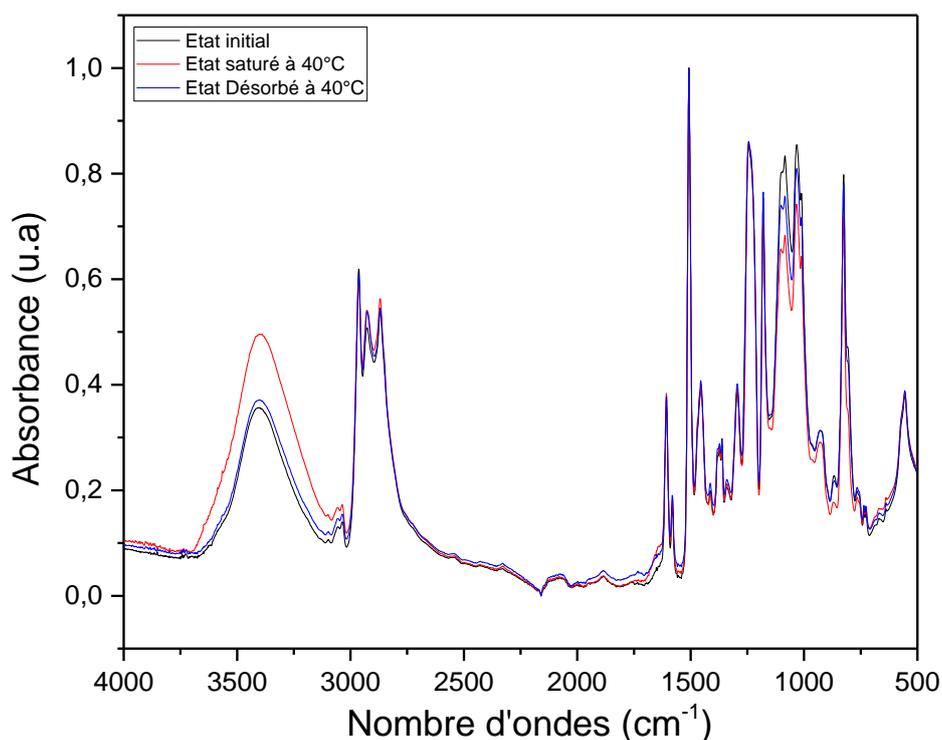


Figure IV-15 : Spectres IRTF du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à différents états (initial, saturé et désorbé)

L'évolution des spectres DGEBA/Jeffamine230 avec VRS est identique à celle constatée sur les spectres DGEBA/Jeffamine230 sans VRS (figure (III-15) du chapitre (III)). A l'état saturé, nous avons toujours une augmentation de l'absorbance de la bande vers 3400cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des fonctions OH, due à la présence de l'eau au sein du polymère. Puis, à l'état désorbé, l'absorbance de cette bande retrouve sa valeur initiale et le spectre du film libre à l'état désorbé se superpose avec celui à l'état initial. En ce qui concerne le reste du spectre, nous n'avons ni apparition, ni disparition, ni décalage de pics : aucune dégradation des réseaux n'est alors observée au cours du cycle de vieillissement.

3. Les relaxations structurales

Bien que les propriétés physico-chimiques étudiées jusque-là soient visiblement identiques, des analyses microstructurales de notre système à l'état désorbé sont utiles pour analyser et expliquer la diminution des paramètres thermodynamiques observée dans la partie (III.4) de ce chapitre. Pour cela,

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

des analyses DMA sont réalisées sur le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à l'état désorbé. Le même protocole que celui décrit dans le paragraphe (IV.3) du chapitre (III) est utilisé. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (IV-16).

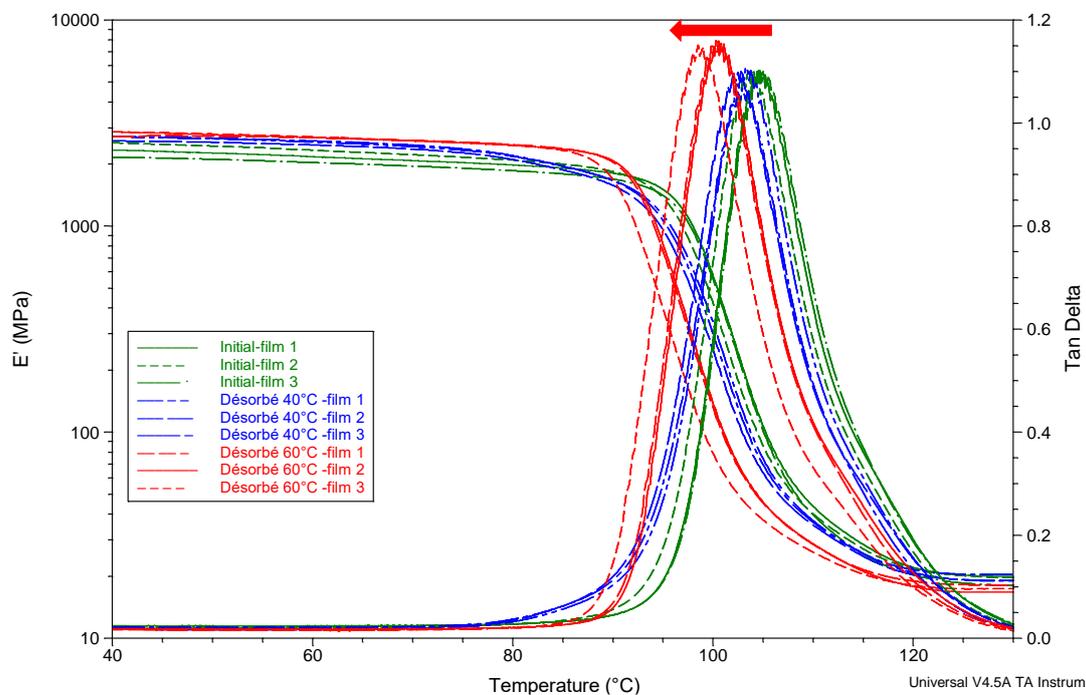


Figure IV-16 : Evolution du module de conservation E' et du facteur d'amortissement $\tan\delta$ du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à l'état initial, désorbé à 40°C et 60°C pour différents échantillons.

Le tableau (IV-9) regroupe les différents paramètres obtenus.

Tableau (IV-9) : Comparaison de différentes grandeurs pour les films libres à l'état initial et désorbé 40 et 60°C

Etat	T° relaxation (°C)	Largeur à mi-hauteur (°C)	Amplitude max
Initial	105,4±1,5	11,2±0,2	1,08±0,01
Désorbé 40°C	103,1±0,9	11,8±0,6	1,07±0,02
Désorbé 60°C	99,8±1,1	11,5±0,1	1,14±0,01

Contrairement au système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS (cf .tableau (III.10)) du chapitre (III), le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS montre une légère différence entre l'état initial et l'état désorbé. Cette différence est de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la température de vieillissement.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

La température de relaxation principale diminue entre l'état initial et l'état désorbé. Lors de la sorption, les molécules d'eau brisent les liaisons secondaires polymère-polymère pour former des liaisons eau-polymère. Lors de la désorption, le phénomène inverse se produit, et les liaisons polymère-polymère se reforment. La diminution de la $T\alpha$ pourrait être expliquée par la présence d'eau au sein de la matrice, mais les mesures de gravimétrie lors de la désorption (partie (III.2) de ce chapitre) ont montré l'absence d'eau résiduelle. Cette diminution peut aussi être associée à une modification de la microstructure.

Une diminution de la largeur à mi-hauteur est aussi enregistrée à l'état désorbé. La largeur à mi-hauteur traduisant l'homogénéité de la phase amorphe, ceci laisse à penser que le cycle de vieillissement rend le système moins homogène comparé à celui à l'état initial.

Lors de la désorption, nous avons une relaxation des portions de réseau contraint d'où le changement du comportement de diffusion (sorption pseudo-fickienne et désorption fickienne). Dans le cas du système avec VRS, des modifications/dégradations de la microstructure ont lieu. Ces dernières semblent plus importantes avec l'augmentation de la température de vieillissement. Ces modifications peuvent expliquer la diminution des paramètres thermodynamiques observés dans la partie (III.4) de ce chapitre.

La densité de réticulation expérimentale des systèmes DGEBA/Jeffamine230 avec VRS a été calculée à l'état désorbé grâce à la théorie de l'élasticité caoutchoutique^{35,36}. Les résultats sont présentés Tableau (IV-10).

Tableau IV-10 : Densité de réticulation du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à l'état initial et désorbé.

	Etat initial	Etat désorbé 40°C	Etat désorbé 60°C
ν (mol/m ³)	1893±132	1852±108	1725±70
X_{exp} (mol/kg)	1,61	1,57	1,47

Les valeurs de densités de réticulation semblent diminuer entre l'état initial et l'état désorbé, notamment à 60°C.

Afin de visualiser les relaxations secondaires, des balayages à basse températures ont été effectués (annexe (V)). Les thermogrammes montre que les systèmes DGEBA/Jeffamine230 avec VRS ne présentent aucun changement significatif des transitions β après les cycles de vieillissement à 40°C.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

4. Calcul de la fraction du volume libre

Les fractions de volume libre des deux systèmes sans et avec VRS sont calculées à l'état initial et désorbé, et présentées dans le Tableau (IV-11).

Tableau IV-11 : Paramètre C_1 et fraction de volume libre des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS à l'état initial et désorbé.

Etat	C_1	f_0 (%)
Initial sans VRS	9,0±0,7	4,8±0,4
Désorbé sans VRS	8,8±0,8	4,9±0,4
Initial avec VRS	10,6±0,9	4,1±0,4
Désorbé avec VRS	10,4±1,3	4,2±0,9

D'après le tableau (IV-11), suite à un cycle de vieillissement, les fractions de volume libre reste inchangées, pour les deux systèmes, donc elles sont indépendantes de l'état du système, initial ou désorbé à toutes les températures.

IV. Synthèse

L'impact du vieillissement par relaxation structurale sur les propriétés physico-chimiques et les mécanismes de sorption de l'eau a été mis en avant en comparant un système refroidi rapidement (sans VRS) et un refroidi lentement (avec VRS) et nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- Le VRS modifie la microstructure du système par une réorganisation des chaînes moléculaires. Cette réorganisation permet d'obtenir un système plus dense, un renforcement /création des liaisons faibles (observation IRTF) et une réduction de la fraction de volume libre (observation DMA).
- Le VRS ne modifie pas le comportement global de sorption de l'eau : l'absorption est pseudofickienne et la désorption purement fickienne.
- Le VRS impacte la valeur de la quantité d'eau à saturation : elle est moins importante que celle d'un système sans VRS. La quantité d'eau à saturation est influencée par la conformation du système polymérique
- Lors du cycle de vieillissement hygrothermique, les coefficients de diffusion du système sans VRS sont plus importants. Ceci a été expliqué par la densification du système suite à l'introduction du VRS et le renforcement des liaisons polymère-polymère qui ont bloqué certains sites actifs, et donc une diminution de la diffusivité de l'eau.
- Pour les paramètres thermodynamiques, les résultats ont montré que l'enthalpie de diffusion et le facteur pré-exponentiel dépendent de la réactivité des sites polaires. Le blocage des sites

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

d'attraction d'eau par le VRS, permet de diminuer l'enthalpie de diffusion et de réduire les chemins de diffusion d'où une diminution du facteur pré-exponentiel.

Pour l'évolution des propriétés initiales des films libres du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS, nous avons constaté les mêmes phénomènes que ceux trouvés dans le chapitre (III) : un phénomène de plastification réversible mis en évidence par une diminution de la T_g puis le retour à la valeur initiale. Ce phénomène de plastification était plus important pour le système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS ce qui a été expliqué par l'augmentation de la quantité d'eau absorbée. Les spectres IRTF ont montré, que pour les deux systèmes, nous n'avons pas de dégradation de la structure. Les liaisons qui ont été brisées par l'eau lors de la sorption sont reformées en fin de désorption. Nous avons fini la caractérisation par des analyses DMA, qui ont montré une modification des paramètres de la relaxation α et de la densité de réticulation, laissant entrevoir une modification de la microstructure voire une dégradation de cette dernière. Aucune évolution n'a été cependant noté sur la fraction de volume libre.

Après avoir établi les relations structure-propriétés des films libres DGEBA/Jeffamine230, la suite de ce travail est d'étudier le comportement des revêtements époxy modèle déposés sur des plaques en aluminium. Une comparaison entre le comportement revêtement/film libre nous permettra de comprendre l'influence de l'interface entre le substrat et le revêtement.

Références bibliographiques

- (1) G.'Sell, C.; McKenna, G. B. Influence of Physical Ageing on the Yield Response of Model DGEBA/Poly(Propylene Oxide) Epoxy Glasses. *Polymer* **1992**, *33* (10), 2103–2113.
- (2) Struik, L. C. E. PHYSICAL AGING IN AMORPHOUS GLASSY POLYMERS. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1976**, *279* (1 The Glass Tra), 78–85.
- (3) Barral, L.; Cano, J.; Lopez, J.; Lopez-Bueno, I.; Nogueira, P.; Abad, M. J.; Ramirez, C. Physical Aging of an Epoxy/Cycloaliphatic Amine Resin. *Eur. Polym. J.* **1999**, *35* (3), 403–411.
- (4) Svoboda, R. Novel Equation to Determine Activation Energy of Enthalpy Relaxation. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *121* (2), 895–899.
- (5) Liu, G.; Zhao, D.; Zuo, Y. Modified Adam–Gibbs Models Based on Free Volume Concept and Their Application in the Enthalpy Relaxation of Glassy Polystyrene. *J. Non-Cryst. Solids* **2015**, *417–418*, 52–59.
- (6) Lin, Y. G.; Sautereau, H.; Pascault, J. P. Epoxy Network Structure Effect on Physical Aging Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32* (4), 4595–4605.
- (7) Thomas, L. C.; Instruments, T.; Drive, L.; Castle, N. Modulated DSC® Paper #2 Modulated DSC® Basics; Calculation and Calibration of MDSC® Signals. 9.
- (8) Thomas, L. C.; Instruments, T.; Drive, L.; Castle, N. Modulated DSC® Paper #3 Modulated DSC® Basics; Optimization of MDSC® Experimental Conditions. 10.
- (9) Thomas, L. C.; Instruments, T.; Drive, L.; Castle, N. Modulated DSC® Paper #5 Measurement of Glass Transitions and Enthalpic Recovery. 9.
- (10) Thomas, L. C. Modulated DSC® Paper #8 Use Of Quasi-Isothermal Mode for Improved Understanding of Structure Change. 9.
- (11) Introduction à la DCS modulée, limites de la DSC et avantages de la DSC modulée, TA instrument
- (12) Jo PEREZ, *Physique et mécanique des polymères amorphes*; 5 novembre 1999, p 384
- (13) Lionel, V. Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation. Thèse Institut National des sciences appliquées de Lyon 198.
- (14) Odegard, G. M.; Bandyopadhyay, A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49* (24), 1695–1716.
- (15) Kovacs, A. J. La contraction isotherme du volume des polymères amorphes. *J. Polym. Sci.* **1958**, *30* (121), 131–147.
- (16) Paeng, K.; Richert, R.; Ediger, M. D. Molecular Mobility in Supported Thin Films of Polystyrene, Poly(Methyl Methacrylate), and Poly(2-Vinyl Pyridine) Probed by Dye Reorientation. *Soft Matter* **2012**

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

- (17) Bradshaw, R. D.; Brinson, L. C. Physical Aging in Polymers and Polymer Composites: An Analysis and Method for Time-Aging Time Superposition. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37* (1), 31–44.
- (18) Piasecki, F. Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées, Université Bordeaux 1, 2013.
- (19) Malajati, Y. Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, Université Blaise Pascal, 2009.
- (20) Ngono, Y.; Maréchal, Y.; Mermilliod, N. Epoxy–Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H₂O Molecules. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (24), 4979–4985.
- (21) Ngono, Y.; Maréchal, Y. Epoxy-Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. III. Modifications of the Structure and Hydration Abilities after Irradiation in a Humid Atmosphere: Epoxy-Amine Reticulates. III. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2001**, *39* (11), 1129–1136.
- (22) Berens, A. R. Diffusion and Relaxation in Glassy Polymer Powders: 1. Fickian Diffusion of Vinyl Chloride in Poly(Vinyl Chloride). *Polymer* **1977**, *18* (7), 697–704.
- (23) Berens, A. R.; Hopfenberg, H. B. Diffusion and Relaxation in Glassy Polymer Powders: 2. Separation of Diffusion and Relaxation Parameters. *Polymer* **1978**, *19* (5), 489–496.
- (24) Coniglio, N.; Nguyen, K.; Kurji, R.; Gamboa, E. Characterizing Water Sorption in 100% Solids Epoxy Coatings. *Prog. Org. Coat.* **2013**, *76* (9), 1168–1177.
- (25) Adamson M.J. *Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites*, Journal of Material Science.; J M Hodgkinson, 1980.
- (26) Zhou, J.; Lucas, J. P. Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part II: Variations of Glass Transition Temperature. *Polymer* **1999**, *40* (20), 5513–5522.
- (27) Zhou, J.; Lucas, J. P. Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy. *Polymer* **1999**, *40* (20), 5505–5512.
- (28) Kong, E. S.-W. Physical Aging in Epoxy Matrices and Composites. In *Epoxy Resins and Composites IV*; Dušek, K., Ed.; Benoit, H., Cantow, H.-J., Dall'Asta, G., Dušek, K., Fujita, H., Gordon, M., Henrici-Olivé, G., Heublein, G., Höcker, H., Kausch, H.-H., et al., Series Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986; Vol. 80, pp 125–171.
- (29) Marais, S.; Bureau, E.; Gouanvé, F.; Ben Salem, E.; Hirata, Y.; Andrio, A.; Cabot, C.; Atmani, H. Transport of Water and Gases through EVA/PVC Blend Films—Permeation and DSC Investigations. *Polym. Test.* **2004**, *23* (4), 475–486.
- (30) Jelinski, L. W.; Dumais, J. J.; Cholli, A. L.; Ellis, T. S.; Karasz, F. E. Nature of the Water-Epoxy Interaction. *Macromolecules* **1985**, *18* (6), 1091–1095. <https://doi.org/10.1021/ma00148a008>.

Chapitre IV : Impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur les mécanismes d'absorption d'eau

- (31) Ellis, T. S.; Karasz, F. E. Interaction of Epoxy Resins with Water: The Depression of Glass Transition Temperature. *Polymer* **1984**, 25 (5), 664–669.
- (32) Fayolle, B.; Verdu, J. Vieillissement physique des matériaux polymères. In *Techniques de l'ingénieur*; p 20.
- (33) Chateauminois, A.; Chabert, B.; Soulier, J. P.; Vincent, L. Dynamic Mechanical Analysis of Epoxy Composites Plasticized by Water: Artifact and Reality. *Polym. Compos.* **1995**, 16 (4), 288–296.
- (34) Marais, S.; Metayer, M.; Labbe, M.; Legras, M. T.; Saiter, J. M. Water Diffusion in Unsaturated Polyester Films. Effect of Plasticization on the Glass Transition. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, 39 (8), 1508–1516.
- (35) Verdu, J. *Elasticité Caoutchoutique*, in: C. G'Sell, J.M. Haudin (Eds.) *Introduction à La Mécanique Des Polymères*; Institut national polytechnique de Lorraine, 1994.
- (36) Etienne, S.; David, L. *Introduction à La Physique Des Polymères - 2e Éd*; Dunod, 2012.

Chapitre V :
**Influence du vieillissement par relaxation structurale sur la prise
en eau des revêtements DGEBA/Jeffamine 230**

Table des matières

<u>I. Préparation des revêtements et caractérisation initiale</u>	135
1. <u>Mise en œuvre des revêtements DGEBA/Jeffamine230</u>	135
2. <u>Caractérisation des propriétés initiales</u>	135
a. <u>Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</u>	135
b. <u>Température de transition vitreuse (MDSC)</u>	137
c. <u>Relaxations structurales (DMA)</u>	138
<u>II. Mesure de la prise en eau des revêtements par SIE</u>	139
1. <u>Protocole de mesure</u>	139
2. <u>Courbes de sorption</u>	142
3. <u>Analyse thermodynamique de la diffusion</u>	147
<u>III. Evolution dimensionnelle</u>	150
1. <u>Gonflement par microscopie électrochimique à balayage (SECM)</u>	150
2. <u>Prise en compte du gonflement dans les calculs de SIE</u>	154
3. <u>Analyse des paramètres thermodynamique : prise en compte du gonflement</u>	156
<u>IV. Synthèse</u>	159
<u>Références bibliographiques</u>	160

Ce chapitre est axé sur l'étude des revêtements DGEBA/Jeffamine230 et permet une comparaison avec les films libres, afin d'évaluer l'influence de la mise en forme.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première partie présente la caractérisation initiale des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec vieillissement par relaxation structurale (VRS). La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'influence du VRS sur la prise en eau des revêtements évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), et la troisième partie porte sur l'étude du gonflement des revêtements réalisée par microscopie électronique à balayage (SECM).

I. Préparation des revêtements et caractérisation initiale

Dans cette partie, nous allons décrire le protocole de production des revêtements, puis nous allons comparer les propriétés initiales des films libres et des revêtements des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

1. Mise en œuvre des revêtements DGEBA/Jeffamine230

La mise en œuvre des revêtements est effectuée de la même manière que les films libres (partie (I.3) du chapitre II). Le mélange stœchiométrique est cette fois-ci déposé sur des plaques d'aluminium Q-Panel A-46, qui sont ensuite disposées entre deux moules d'aluminium revêtus de film Teflon, avant de subir le même cycle de polymérisation que les films libres, soit sans ou avec VRS. L'épaisseur obtenue pour les revêtements varie de 60 à 200 μ m.

2. Caractérisation des propriétés initiales

Les propriétés initiales sont évaluées sur des revêtements décollés des plaques aluminium. Cette partie présente les résultats obtenus par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (structure chimique), DSC (température de transition vitreuse) et DMA (relaxations structurales).

a. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Des analyses par spectroscopie IRTF sont réalisées à l'interface des revêtements décollés (entre le substrat et le revêtement). Le protocole d'analyse est le même que celui décrit dans le paragraphe (II.1) du chapitre (II). Les figures ((V-1) et (V-2)) présentent respectivement les résultats obtenus pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Les spectres des revêtements sont semblables à ceux des films libres que ce soit pour les systèmes sans ou avec VRS. Il n'y a ni disparition ni apparition ni décalage des bandes d'absorption. Les fonctions chimiques de notre système ne sont à priori pas modifiées par la présence du substrat. Les résultats obtenus confirment une microstructure similaire des films libres et des revêtements pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

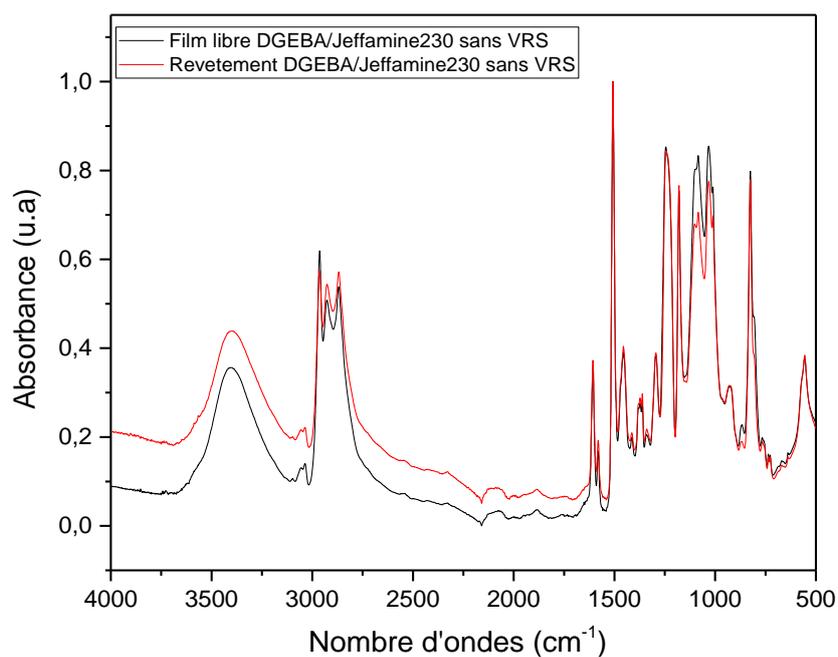


Figure V-1 : Spectres IRTF des films libres et des revêtements décollés DGEBA/Jeffamine230 sans VRS.

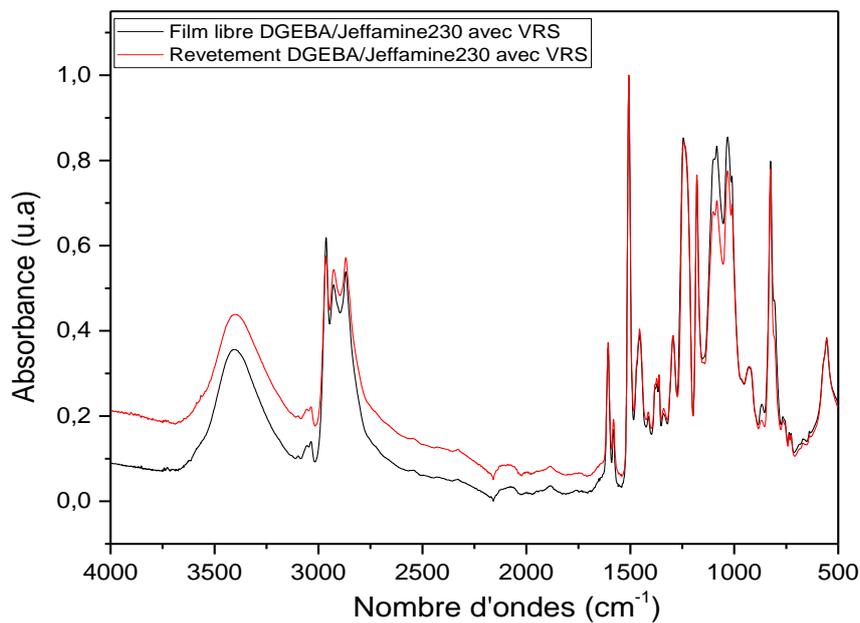


Figure V-2 : Spectres IRTF des films libres et des revêtements décollés DGEBA/Jeffamine230 avec VRS.

b. Température de transition vitreuse (MDSC)

La Tg des revêtements sans et avec VRS ainsi que la quantification du VRS (figure (V-3) et (V-4)) ont été mesurées par MDSC selon le même protocole que celui utilisé dans la partie (II.2) du chapitre (IV).

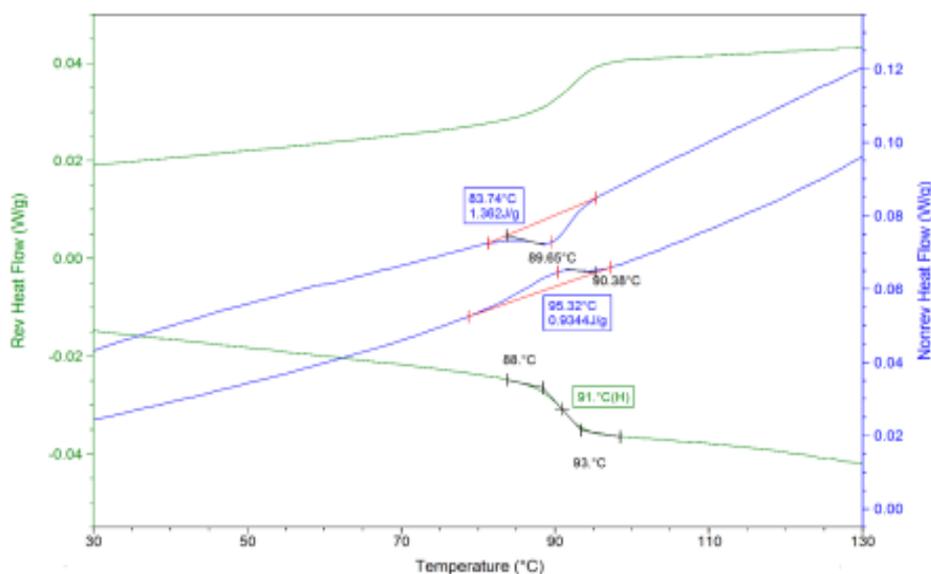


Figure V-3 : Thermogramme MDSC obtenu pour des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans VRS.

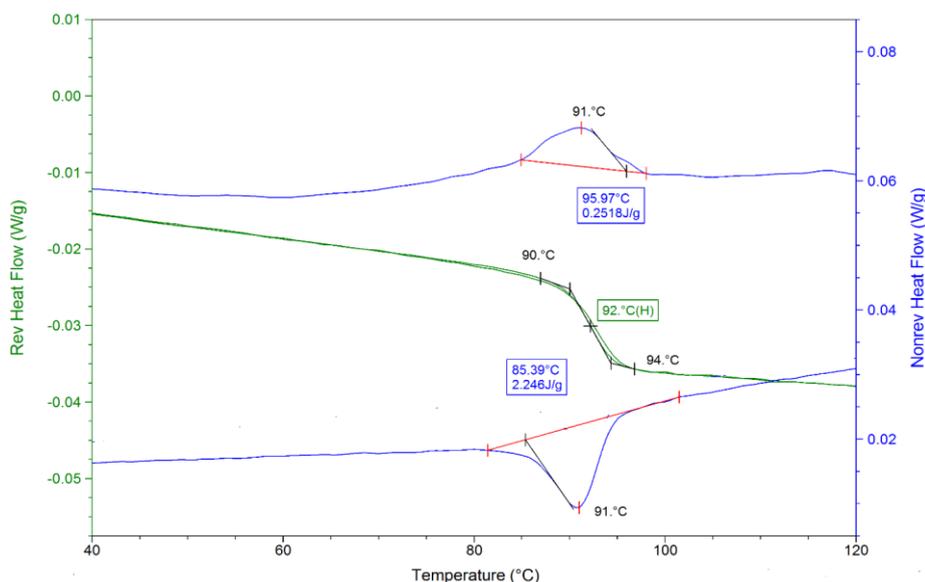


Figure V-4 : Thermogramme MDSC obtenu pour des revêtements DGEBA/Jeffamine230 avec VRS.

Le tableau (V-1) regroupe les valeurs de Tg et la quantité de VRS obtenus pour les films libres et les revêtements sans et avec VRS.

Tableau (V-1) : Valeurs de Tg du système DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

DGEBA/Jeffamine230	Sans VRS		Avec VRS	
	Film libre	Revêtement	Film libre	Revêtement
Tg (°C)	92±1	91±1	92±1	92±1
Quantité de vieillissement (J/g)	0,40±0,03	0,41±0,02	1,98±0,04	1,99±0,08

D'après le tableau (V-1), pour les deux systèmes (sans et avec VRS), nous n'avons pas d'évolution de la Tg avec la mise en forme. Il semble donc que la mise en forme n'a pas d'influence sur la mobilité des chaînes macromoléculaires du réseau. Les valeurs identiques des Tg des films libres et des revêtements montrent qu'il n'y a pas d'évolution de la structure chimique, comme par exemple suite à une réaction entre le substrat et le revêtement qui pourrait conduire à une évolution de la Tg¹. De plus, le VRS ne semble pas avoir d'influence sur la Tg.

Les quantités de VRS des revêtements et des films libres sont similaires, que ce soit pour le système sans ou avec VRS.

c. Relaxations structurales (DMA)

Des balayages en température, suivant le même protocole que celui effectué sur les films libres (partie (II.4) du chapitre (II)), sont réalisés sur des revêtements décollés afin de mettre en évidence les relaxations structurales. Les figures (V-5) et (V-6) présentent une comparaison des résultats obtenus sur des films libres et sur des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

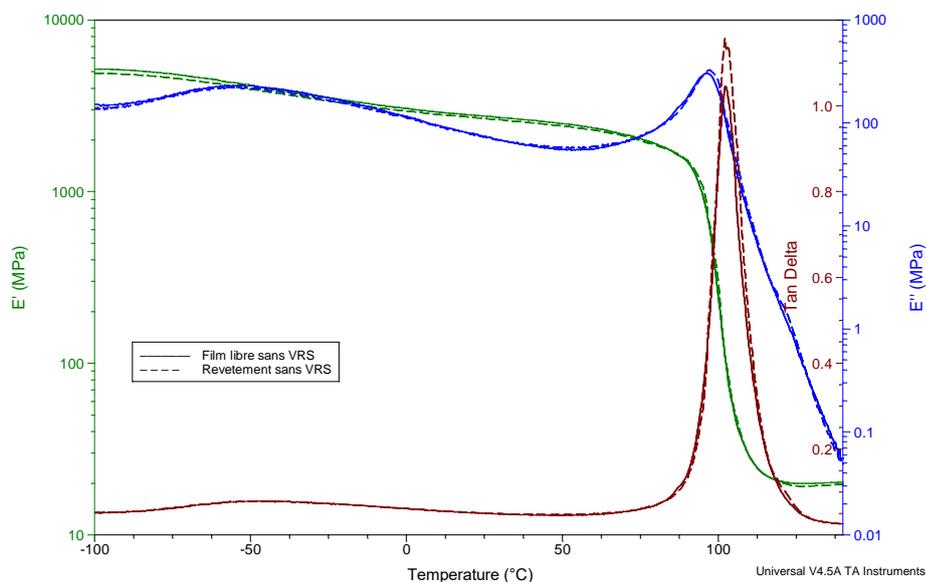


Figure V -5 : Evolution des modules de conservation E', de perte E'' et du facteur d'amortissement tan δ pour des films libres et des revêtements décollés DGEBA/Jeffamine230 sans VRS.

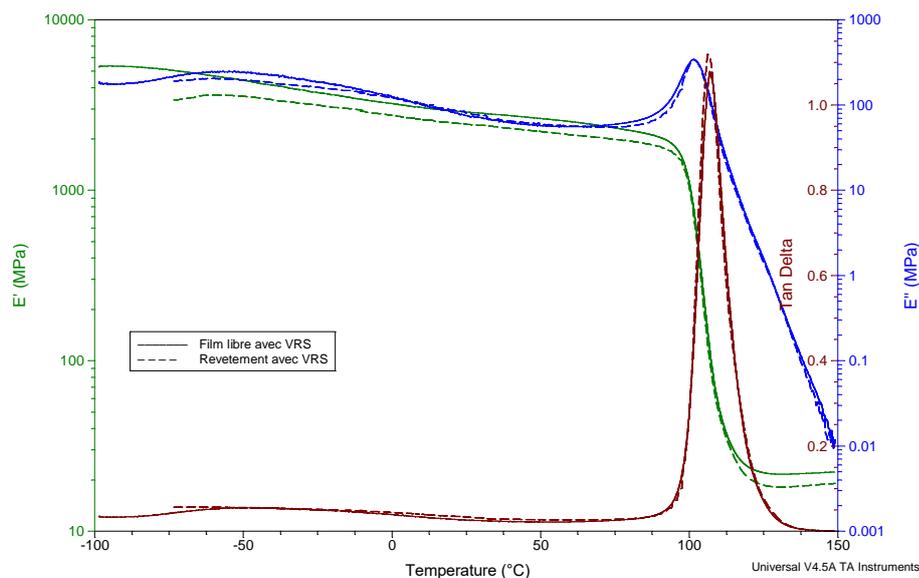


Figure V -6 : Evolution des modules de conservation E' , de perte E'' et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ pour des films libres et des revêtements décollés DGEBA/Jeffamine230 avec VRS.

Les thermogrammes des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS ne montrent aucune différence au niveau des relaxations principales et secondaires et secondaires ainsi qu'au niveau de l'allure des pics. Ces thermogrammes indiquent une valeur de T_g identique à celle des films libres aux alentours de 105°C .

II. Mesure de la prise en eau des revêtements par SIE

1. Protocole de mesure

Le suivi du vieillissement hygrothermique par la méthode gravimétrique ne peut pas s'appliquer dans le cas des revêtements déposés sur une plaque d'aluminium, la masse du polymère étant négligeable devant la masse de la plaque. Pour cela, le suivi de la prise en eau est effectué à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), en utilisant des cellules GAMRY en verre (figure (V-7)), qui permettent de créer un contact entre le revêtement et une solution saline NaCl 3%. La surface de contact est de 16cm^2 . Les montages sont placés dans des étuves MEMMERT à différentes températures de vieillissement (30°C , 40°C , 50°C et 60°C). Ces étuves jouent également le rôle de cage de Faraday afin de limiter les perturbations extérieures. Pour chaque température, nous avons utilisé plusieurs échantillons afin de garantir la reproductibilité des résultats.

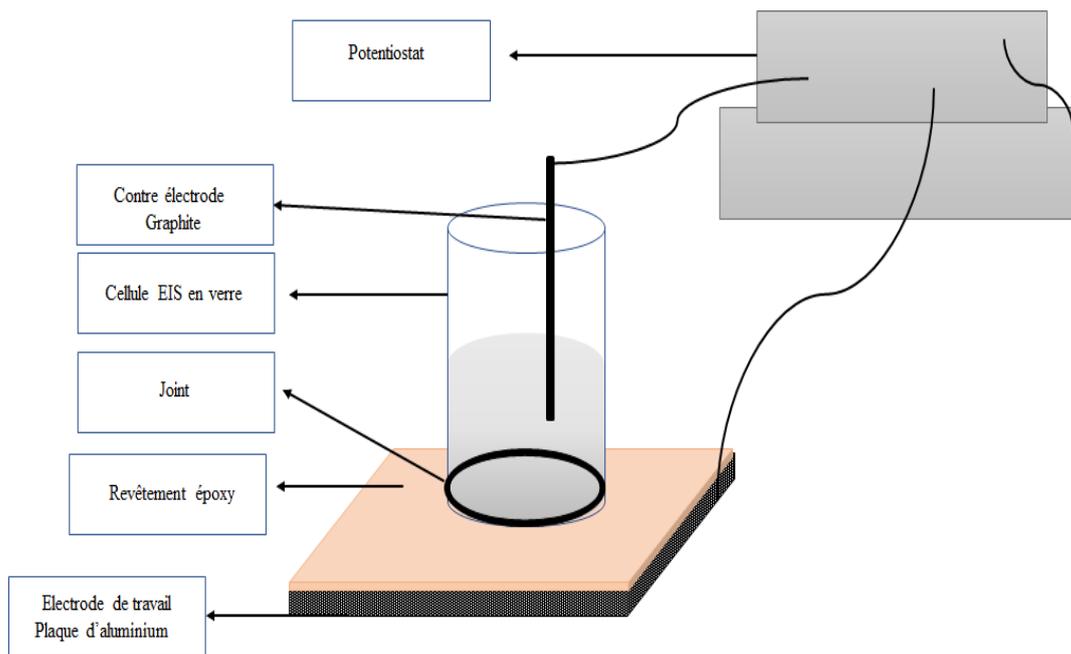


Figure (V-7) : Montage de la réalisation des mesures de SIE.

Le montage utilisé est constitué de deux électrodes : la plaque d'aluminium revêtue du système DGEBA/Jeffamine230, qui représente l'électrode de travail, et une contre électrode de graphite. Les mesures sont réalisées au potentiel d'abandon et à température de vieillissement. Les mesures sont effectuées sur trois appareils GAMRY (Femtostat FAS-1, Référence-600 et Référence 600+) pour 4 différentes températures 30°C, 40°C, 50°C et 60°C. Le tableau (V-2) présente les conditions de mesures, selon les possibilités des appareils.

Tableau (V-2) : Paramètres de mesure utilisés

	Perturbation	Nombre de points	Domaine spectral
Femtostat FAS-1	30 mV r,m,s	12 points/décade	100mHZ-100kHz
Reference-600 et 600+	30 mV r,m,s	12 points/décade	100mHZ-1MHz

La figure (V-8) présente un exemple de résultat de spectroscopie d'impédance électrochimique sous forme de diagramme de Bode.

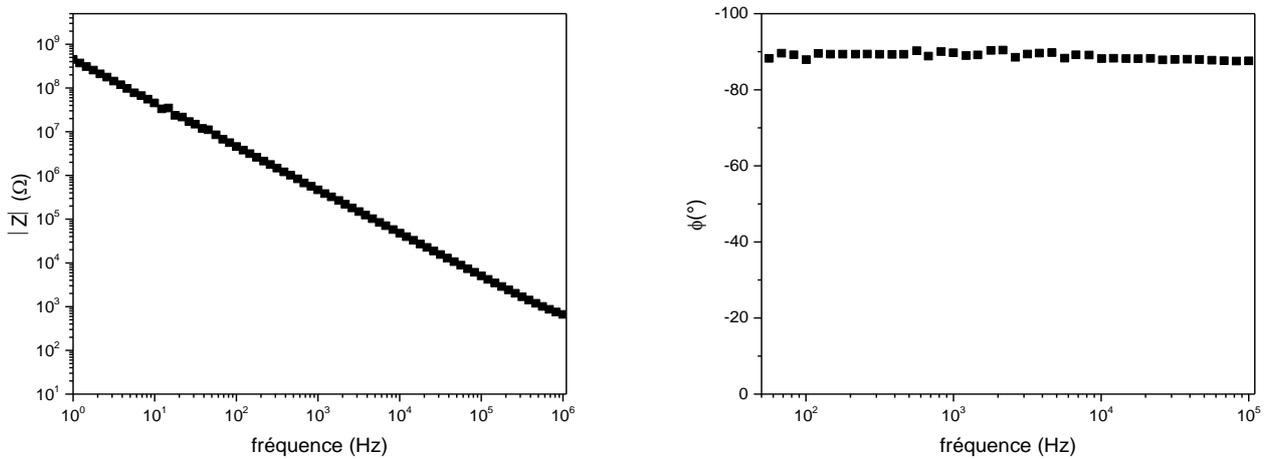


Figure V-8 : Exemple de spectre d'impédance électrochimique d'un revêtement DGEBA/Jeffamine230 vieilli en solution saline NaCl 3% massique à 30°C.

La figure (V-8) présente un comportement capacitif caractéristique avec une évolution linéaire de pente -1 du module d'impédance $|Z|$ et une phase ϕ égale à -90° sur tout le domaine fréquentiel dans le diagramme de Bode^{2,3}. Au cours de l'immersion, le milieu liquide va néanmoins pénétrer le revêtement et conduire peu à peu à la dégradation de l'effet barrière, ce qui va se traduire par une diminution du module d'impédance et une rupture de la pente pour les basses fréquences, accompagnées d'une diminution de la phase dans le diagramme de Bode⁴⁻⁸, le tout étant associé au développement d'un caractère résistif à la place du caractère capacitif initial.

Néanmoins, la partie haute fréquence reste dominée par la réponse capacitive du revêtement⁹, ce qui permet de quantifier l'évolution de ses propriétés en calculant la capacité haute fréquence C_{HF} . La capacité à haute fréquence, typiquement déterminée à 10kHz, est déterminée à l'aide de l'équation (V-1) et à partir des spectres d'impédance en utilisant les parties réelles $Re(Z)$ et imaginaires $Im(Z)$ de l'impédance^{6,7,10} :

$$C_{HF} = \frac{-Im(Z)}{2\pi \cdot f \cdot (Re(Z)^2 + Im(Z)^2)} \quad (V-1)$$

Avec f la fréquence, $Im(Z)$ la partie imaginaire de l'impédance à la fréquence f et $Re(Z)$ la partie réelle.

Afin de déterminer par SIE la quantité d'eau absorbée, nous nous basons sur la relation de Brasher et Kingsbury^{5,6,8,10-15}. Cette relation (équation (V-1)) relie la quantité volumique d'eau absorbée et l'évolution de la capacité du revêtement telle que :

$$\chi_v(t) = 100 \cdot \frac{\log\left(\frac{C_{HF}^t}{C_{HF}^0}\right)}{\log(\epsilon_w(T))} \quad (V-2)$$

Avec C_{HF}^t et C_{HF}^0 : les capacités du revêtement initial sec et au temps t ; ϵ_w : la constante diélectrique relative de l'eau (fonction de la température).

L'ordonnée à l'origine des courbes des capacités en fonction du temps réduit τ lors du vieillissement hygrothermique permet d'obtenir la capacité du revêtement initial sec C_{HF}^0 . La constante diélectrique relative de l'eau ϵ_w dépend de la température du vieillissement ¹⁶, comme le présente le tableau (V-3).

Tableau (V-3) : Valeurs des constantes diélectriques de l'eau aux températures étudiées.

Température	30°C	40°C	50°C	60°C
ϵ_w	76,60	73,17	69,88	66,73

2. Courbes de sorption

A partir des mesures de SIE et en se basant sur l'équation (V-2), nous pouvons tracer l'évolution de la teneur volumique en eau χ_v dans le système DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS en fonction du temps réduit τ (où τ est la racine carrée du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon) pour les quatre températures de vieillissement (figures (V-9) et (V-10)).

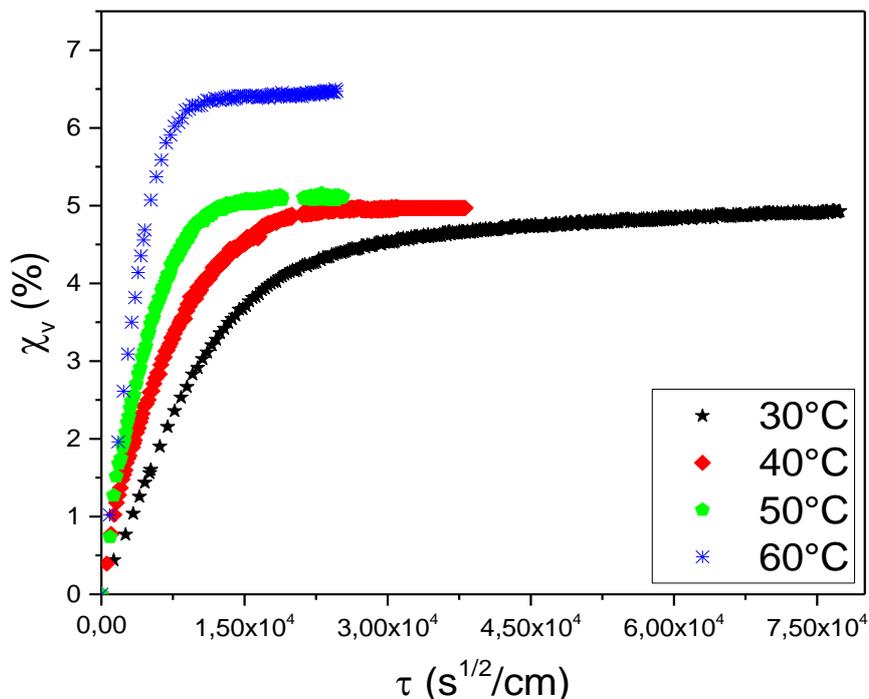


Figure V-9 : Courbes de sorption du système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS immergés dans une solution saline NaCl 3% massique à différentes températures.

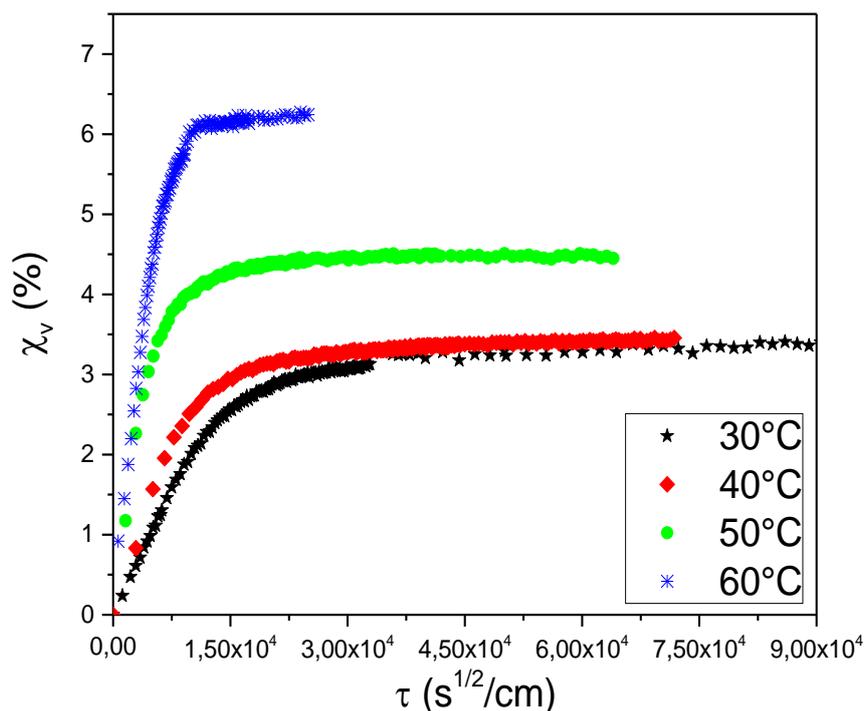


Figure V -10 : Courbes de sorption du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS immergés dans une solution saline NaCl 3% massique à différentes températures.

Nous constatons que l'évolution de la prise en eau des revêtements sans et avec VRS se compose, entre 30 et 50°C, de trois étapes caractérisant une diffusion pseudo-fickienne. Les courbes à 60°C, sans et avec VRS présentent une absorption d'eau bien supérieure et un comportement fickien pur. Cette dernière température de vieillissement est certainement très proche de la Tg humide (72°C) ce qui modifie considérablement le réseau DGEBA/Jeffamine 230 et donc le mécanisme d'absorption d'eau par rapport aux températures inférieures. Le tableau (V-4) regroupe les résultats des teneurs volumiques en eau des deux systèmes sans et avec VRS.

Tableau (V-4) : Teneurs volumiques en eau à l'équilibre des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS pour les différentes températures.

Système	30°C	40°C	50°C	60°C
X_v^{sat} DGEBA/Jeffamine230 sans VRS (%)	4,8±0,1	4,9±0,1	5,0±0,1	6,5±0,2
X_v^{sat} DGEBA/Jeffamine230 avec VRS (%)	3,1±0,1	3,3±0,1	4,4±0,1	6,2±0,2

D'après le tableau (V-4), nous constatons que, comme les films libres, les revêtements DGEBA/Jeffamine230 avec VRS absorbent moins d'eau aux différentes températures. Le VRS a les mêmes effets sur l'absorption d'eau à saturation des revêtements que sur les films libres, et les

interprétations présentées dans la partie (III.1) du chapitre (IV) peuvent à nouveau être formulées. En traçant les valeurs du tableau précédent, on peut nettement visualiser la différence de comportement à 60°C pour les deux types de revêtements, sans et avec VRS (figure (V-11)).

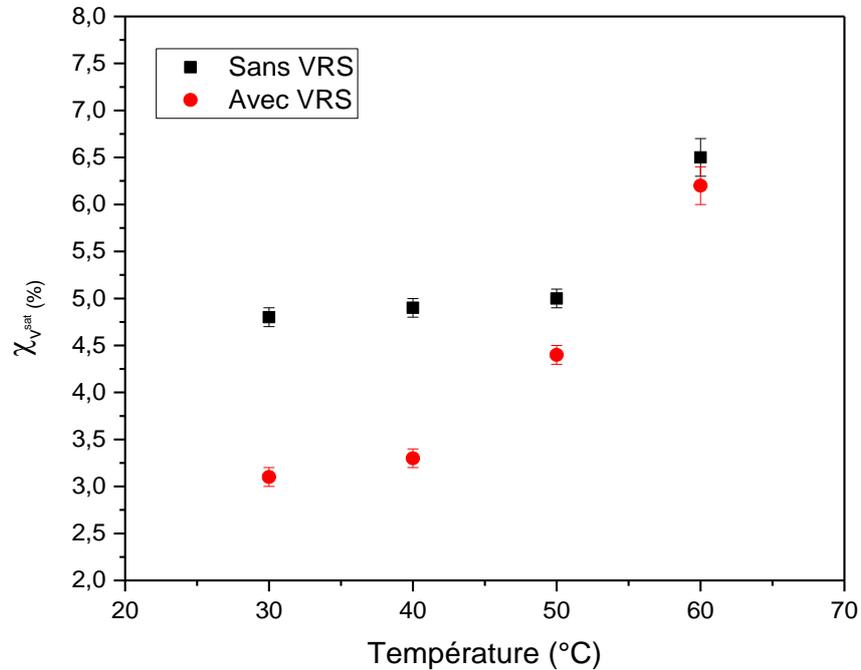


Figure V -11 : Teneurs volumiques en eau à saturation en fonction de la température pour les deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

On peut alors supposer que le VRS entraîne une modification initiale du réseau DGEBA/Jeffamine 230 avant même le mécanisme de prise en eau. Cela peut être vérifié en calculant la permittivité du revêtement sec, obtenue par extrapolation à l'origine des courbes de la capacité haute fréquence C_{HF} obtenue grâce à l'équation (V-1), tel que représenté sur la figure (V-12). Ainsi, la permittivité du revêtement sec est calculée selon la relation (V-3) :

$$\varepsilon_r(t = 0) = \frac{C_{HF}(t = 0) \cdot e}{\varepsilon_0 \cdot S} \quad (V-3)$$

Où e est l'épaisseur du revêtement sec, S est la surface testée et ε_0 est la permittivité du vide.

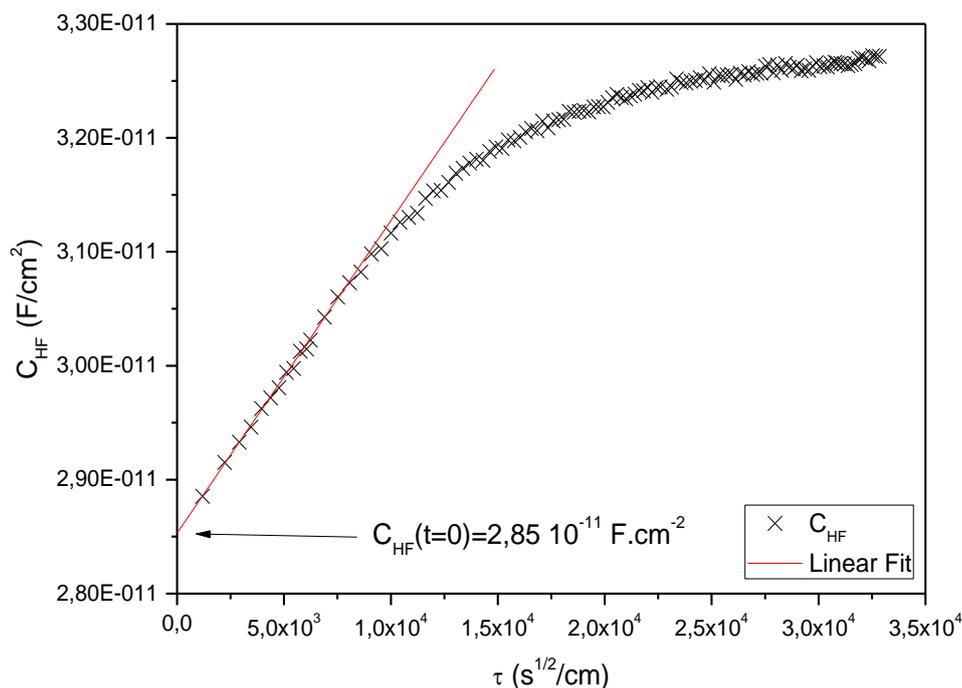


Figure V -12 : Extrapolation à l'origine de la courbe de capacité haute fréquence déterminée à 10kHz pour un revêtement avec VRS vieilli à 30°C en solution NaCl 30g/L.

La figure suivante (V-13) présente les permittivités relatives des revêtements secs, sans et avec VRS, en fonction de la température, calculées pour deux fréquences différentes (10 et 100kHz) pour s'assurer que dans ce domaine de fréquences, la réponse obtenue par SIE est gouvernée par le revêtement. La similitude des valeurs de permittivité relative obtenues pour ces deux fréquences permet de valider cette dernière hypothèse. Les valeurs obtenues sont des moyennes calculées à partir d'au moins trois revêtements identiques mais d'épaisseurs différentes. Pour les revêtements sans VRS, la permittivité est constante entre 30 et 60°C. En présence de VRS, la permittivité des revêtements secs augmente entre 30 et 60°C. Ainsi, la réponse diélectrique du réseau est bien modifiée en présence de VRS (valeurs de permittivité plus faibles) ce qui indique que moins de groupes polaires sont disponibles pour répondre à la sollicitation en fréquence. Ceci rejoint les hypothèses évoquées précédemment sur l'influence du VRS sur le réseau macromoléculaire (partie (III.4) du chapitre (IV)). Cependant, la plus grande absorption d'eau à 60°C ne semble pas être liée à la présence de VRS et peut donc être reliée à l'action de l'eau sur les deux réseaux sans et avec VRS, proches de la Tg humide.

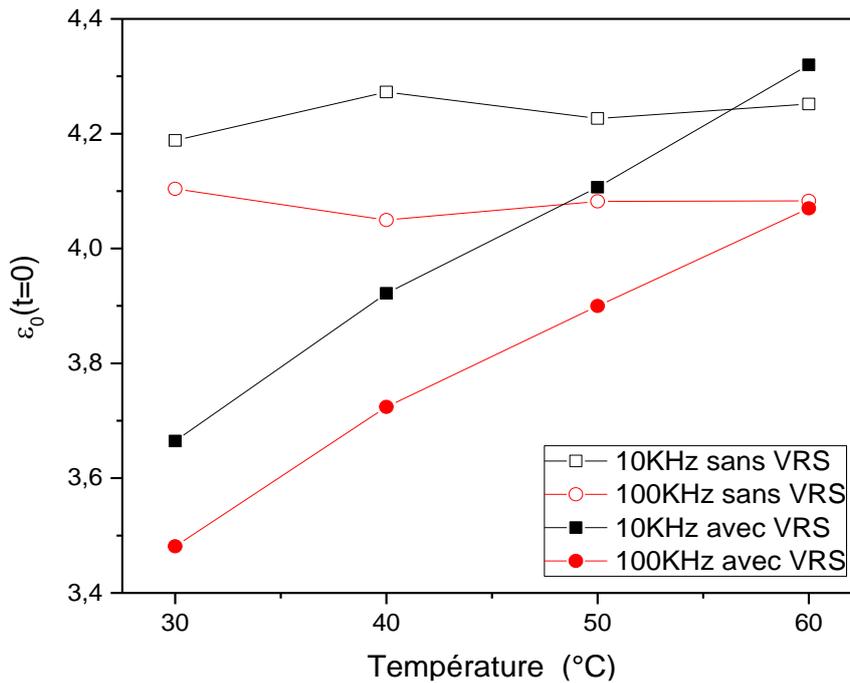


Figure V -13 : Evolution de la permittivité relative des revêtements secs sans et avec VRS en fonction de la température.

Pour pouvoir comparer la prise en eau des revêtements et des films libres, nous avons calculé les teneurs massiques en eau à l'équilibre des revêtements à partir des teneurs volumiques en eau à l'équilibre, issues de la relation de Brasher et Kingsbury (Eq. V-2), selon l'équation (V-4) :

$$\begin{aligned} \chi_m(\%) &= 100 \cdot \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de revêtement}} = 100 \cdot \frac{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{V_{\text{revêtement}} \cdot \rho_{\text{revêtement}}} \\ &= \chi_v \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{\text{revêtement}}} \end{aligned} \quad (V-4)$$

D'après les travaux de Tcharkhtchi et al. ¹¹, nous pouvons faire l'hypothèse que la masse volumique du revêtement reste constante au cours du vieillissement car la masse d'eau absorbée est négligeable devant la masse du revêtement sec. De même, nous considérons que la variation de la masse volumique de l'eau en fonction de la température est négligeable. La masse volumique des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS est égale respectivement à 1176,9 kg.cm⁻³ et à 1176,0 kg.cm⁻³ et celle de l'eau est égale à 995,6 kg.cm⁻³. Le tableau (V-5) regroupe les valeurs des teneurs massiques calculées.

Chapitre V : Influence du vieillissement par relaxation structurale sur la prise en eau des revêtements DGEBA/Jeffamine 230

Tableau (V-5) : Teneurs massiques en eau à l'équilibre pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS pour les différentes températures.

DGEBA/Jeffamine230	Température	30°C	40°C	50°C	60°C
Sans VRS	X _m revêtements (%)	4,06±0,08	4,15±0,08	4,23±0,08	5,50±0,17
	X _m films libres (%)	2,97±0,09	2,93±0,03	2,93±0,13	2,89±0,01
Avec VRS	X _m revêtements (%)	2,62±0,08	2,79±0,08	3,73±0,08	5,25±0,17
	X _m films libres (%)	2,38±0,02	2,48±0,02	2,69±0,03	2,71±0,05

D'après le tableau (V-5), nous remarquons une différence de teneurs massiques entre les films libres et les revêtements, sans et avec VRS. Ces différences entre ces deux méthodes de mesure de prise en eau ont déjà été observées dans la littérature^{10,12,14}. Pour certains auteurs, la méthode gravimétrique suppose que la structure chimique n'évolue pas au cours du vieillissement, or dans certains cas, le matériau peut se dégrader avec l'eau, ce qui provoque des mesures erronées^{10,12,14,17,18}. D'autres auteurs^{3,6,9,10,12-15,18-20} contestent la validité de la relation de Brasher et Kingsbury, par une surestimation des teneurs en eau suite à l'invalidité de certaines hypothèses comme l'homogénéité de la distribution de l'eau dans le matériau, l'absence d'interactions eau-polymère ou de gonflement, etc...

D'après le tableau (V-5), nous remarquons que cette différence massique de teneur en eau entre les revêtements et les films libres du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS est beaucoup moins importante que celle du système sans VRS. Ainsi, si l'influence de la mise en forme semble importante pour le système sans VRS, elle est bien moindre pour le système avec VRS.

3. Analyse thermodynamique de la diffusion

Comme nous l'avons vu précédemment, le système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS présente un comportement de diffusion pseudo-fickien, la modélisation est donc réalisée par les lois de Fick. Dans le cas des revêtements, il faut prendre en considération la présence du substrat, et du fait qu'une seule face du revêtement est en contact avec l'environnement. La fraction volumique en eau est alors donnée selon l'équation (V-5), en considérant à nouveau deux processus de diffusion simultanés :

$$\chi_v(\tau) = \sum_{i=\{1,2\}} \left[\chi_{v,i} \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_i \cdot \tau^2}{4}\right) \right) \right] \quad (V-5)$$

où $\chi_{v,i}$ est la teneur volumique en eau maximale pour le processus de diffusion i , associé au coefficient de diffusion D_i et τ est le temps réduit ($\tau = \sqrt{t}/e$).

A l'aide du protocole utilisé précédemment (partie (III.3) du chapitre (III)), nous avons calculé les coefficients de diffusion des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS (tableau (V-6)),

Chapitre V : Influence du vieillissement par relaxation structurale sur la prise en eau des revêtements DGEBA/Jeffamine 230

à partir des courbes de sorption obtenues par SIE. Seules les températures de 30 à 50°C sont considérées puisqu'elles présentent un comportement non-fickien différent de celui obtenu à 60°C.

Tableau (V-6) : Coefficients de diffusion D_1 et D_2 des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS pour les différentes températures.

	DGEBA/Jeffamine230 sans VRS		DGEBA/Jeffamine230 avec VRS	
	D_1	D_2	D_1	D_2
30°C	$5,8 \times 10^{-9}$	$6,5 \times 10^{-10}$	$4,8 \times 10^{-9}$	$7,7 \times 10^{-10}$
40°C	$1,8 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-9}$
50°C	$7,2 \times 10^{-8}$	$8,9 \times 10^{-9}$	$3,0 \times 10^{-8}$	$5,3 \times 10^{-9}$

Les coefficients de diffusion des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans VRS apparaissent plus élevés que ceux obtenus pour les revêtements avec VRS, comme le montre la figure (V-14).

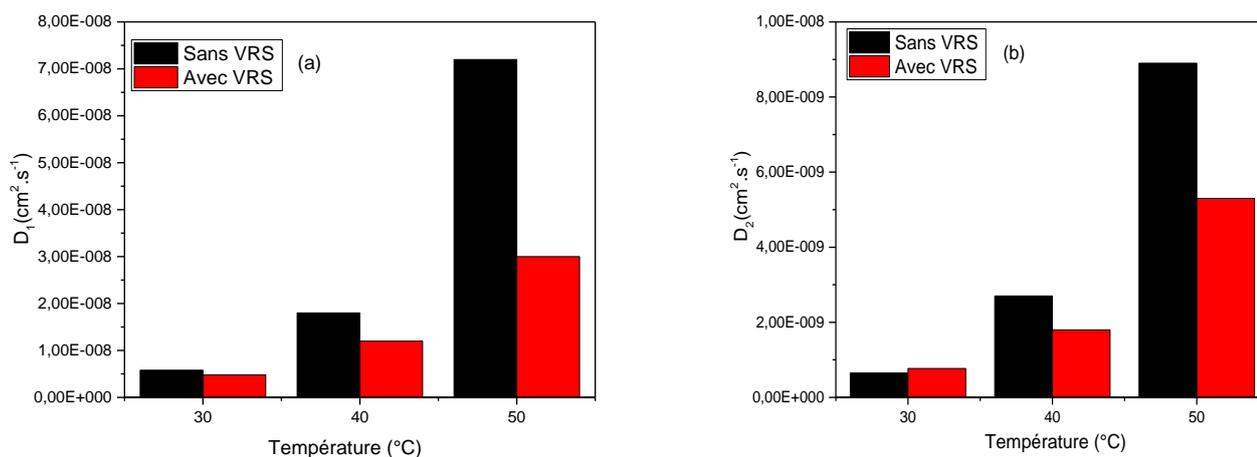


Figure V-14 : Evolution des coefficients de diffusion D_1 (a) et D_2 (b) des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus pour les films libres (partie (III.4) du chapitre (IV)) et confirment l'effet du VRS sur le réseau polymérique : le VRS permet de renforcer les liaisons polymère-polymère, par rapprochement des sites polaires et donc blocage de certains sites actifs, d'où la diminution de la cinétique de diffusion de l'eau²¹.

Pour vérifier l'évolution arrhéniennienne de ces coefficients avec la température, et afin de calculer les paramètres thermodynamiques de la diffusion, le logarithme népérien des valeurs de D_i est tracé en fonction de l'inverse de la température absolue (Figure (V-15)).

Chapitre V : Influence du vieillissement par relaxation structurale sur la prise en eau des revêtements DGEBA/Jeffamine 230

Ces courbes permettent de calculer les paramètres thermodynamiques associés à la diffusion et qui sont donnés dans le tableau (V-7).

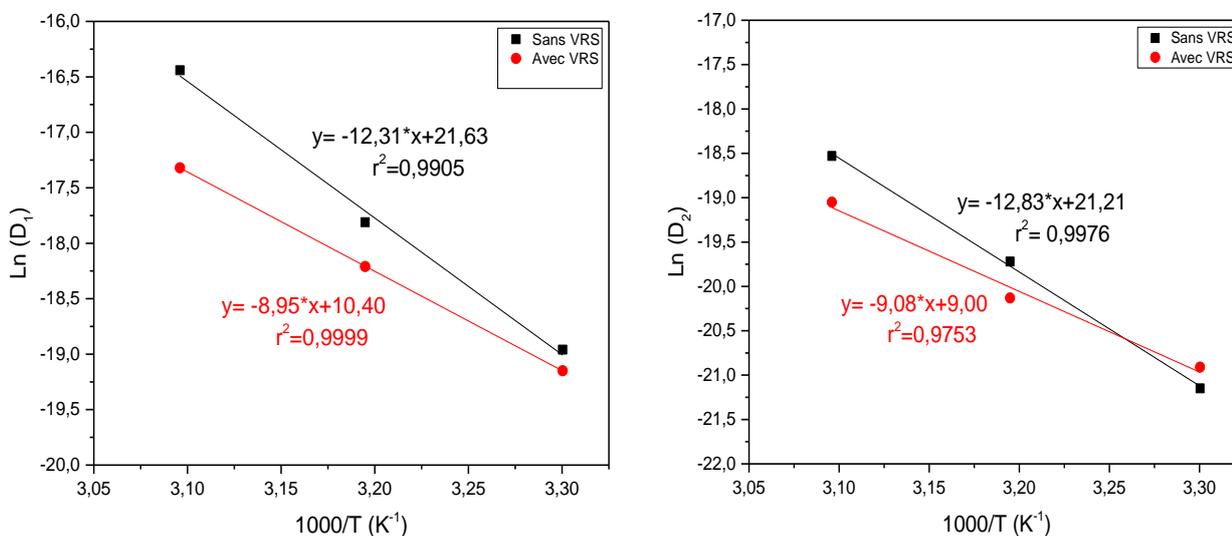


Figure V-15 : Evolution des coefficients de diffusion D_1 (a) et D_2 (b) en fonction de l'inverse de la température pour les revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

Tableau (V-7) : Paramètres d'Arrhenius appliqués aux coefficients D_1 et D_2 pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

DGEBA/Jeffamine230	Paramètres d'Arrhenius			
	D_1		D_2	
	ΔH (kJ/mol)	D_0 (cm ² /s)	ΔH (kJ/mol)	D_0 (cm ² /s)
sans VRS (Revêtement)	102	$2,4 \times 10^9$	107	$1,7 \times 10^9$
sans VRS (Film libre)	39	$1,0 \times 10^{-2}$	9	$5,3 \times 10^{-12}$
avec VRS (Revêtement)	49	$2,9 \times 10^{-1}$	112	$6,14 \times 10^8$
avec VRS (Film libre)	35	$2,1 \times 10^{-3}$	46	$5,8 \times 10^{-3}$

En comparant les résultats obtenus pour les revêtements et ceux pour les films libres, nous pouvons remarquer que les paramètres d'Arrhenius sont très différents. Les ordres de grandeur sont bien supérieurs, même de ceux obtenus avec d'autres réseaux polyépoxy^{3,22}. On peut alors se demander si la méthode utilisée est convenable.

Dans les travaux antérieurs au laboratoire, il a été montré que le gonflement d'un revêtement est bien différent de celui d'un film libre²³ et dépend des contraintes internes²⁴. De plus, des travaux effectués par Vosgien-Lacombe et al²⁰, sur la modification de l'équation de Brasher et Kingsbury par les valeurs expérimentales du gonflement (mesurées par SECM) ont permis de faire coïncider les résultats obtenus par les deux techniques (gravimétrie et SIE). Pour cela, la prise en compte du phénomène du gonflement dans les calculs paraît nécessaire.

III. Evolution dimensionnelle

1. Gonflement par microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Afin d'étudier et analyser les résultats des paragraphes précédents, nous avons réalisé des mesures de gonflement des revêtements de deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS. Le gonflement présente l'évolution du volume du revêtement au cours du vieillissement et correspond à l'équation (V-6) :

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right) = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \varepsilon_{33} \quad (\text{V-6})$$

avec ε_{ii} déformation suivant la direction i . On considère en effet que le revêtement ne peut gonfler que dans la direction normale à la surface (ε_{33}), le gonflement dans les autres directions étant bloqué en raison de l'adhésion au substrat ($\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 0$).

Le suivi du gonflement au cours du temps est effectué grâce à la microscopie électrochimique à balayage (SECM) de modèle M470 de la marque Biologic. Le principe de fonctionnement consiste à approcher une ultramicroélectrode (UME) du substrat revêtu, l'ensemble étant immergé dans une solution contenant une espèce rédox^{23,25,26}. Afin d'obtenir la topographie de l'interface, on réalise un balayage de la sonde avec des vitesses suffisamment faibles (figure (V-16)).

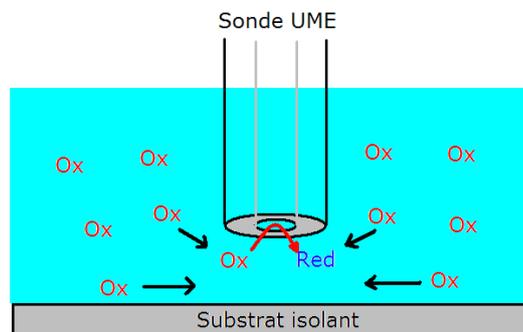


Figure V-16 : Fonctionnement du SECM en mode « negative feedback ».

Pour une surface isolante, nous n'avons pas une régénération de l'espèce Red oxydée à l'UME. De plus, la diffusion des espèces vers la sonde est moins importante car elle est gênée par la surface isolante, engendrant une diminution du courant collectée à l'UME : c'est le mode « negative feedback » (figure (V-17)). Il existe alors une relation entre le courant de la sonde et la distance au substrat (équation (V-7))²⁷ :

$$I_{norm} = \frac{\frac{2,08}{RG^{0,358}} \cdot \left(L - \frac{0,145}{RG}\right) + 1,585}{\frac{2,08}{RG^{0,358}} \cdot (L + 0,0023 \cdot RG) + 1,57 + \frac{\ln(RG)}{L} + \frac{2}{\pi \cdot RG} \cdot \ln\left(1 + \frac{\pi \cdot RG}{2 \cdot L}\right)} \quad (V-7)$$

Avec I_{norm} : courant de la sonde normalisé avec celui mesuré à une très grande distance sonde-substrat, RG un facteur géométrique dépendant de la sonde, et L la distance substrat-sonde, c'est-à-dire la distance revêtement-sonde.

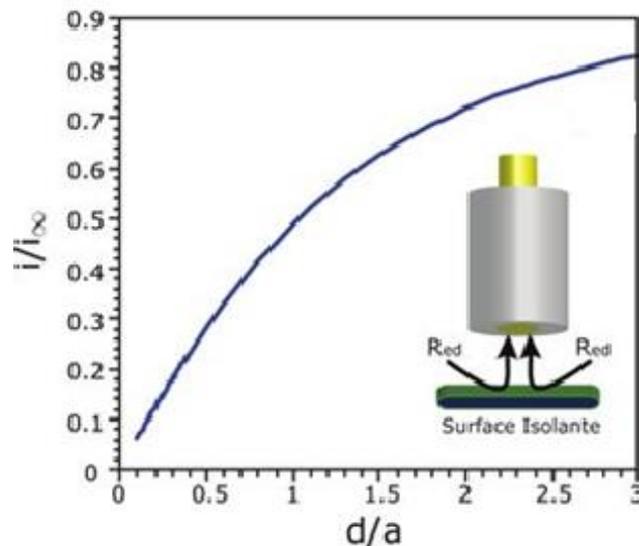


Figure V-17 : Courbe d'approche représentant le courant mesuré à l'UME en fonction de la distance entre la sonde et le substrat isolant.

La solution aqueuse utilisée est $Fe(CN)_6^{4-} / Fe(CN)_6^{3-}$ 10 mol/L + KCl 0,1mol/L. Le couple $Fe(CN)_6^{4-} / Fe(CN)_6^{3-}$ joue le rôle de médiateur rédox. Les courbes d'approche sans contact de la surface, réalisées toujours à partir du même point de départ, permettent de tracer les courbes distance sonde-revêtement au cours du temps. L'évolution de la distance entre le revêtement et la sonde est directement liée à l'évolution de l'épaisseur du revêtement \mathcal{E}_{33} (cf. équation (V-6)). La vitesse de

réalisation des courbes d'approche est de $1\mu\text{m/s}$, dans un bain thermostaté aux différentes températures de vieillissement (figure (V-18)).

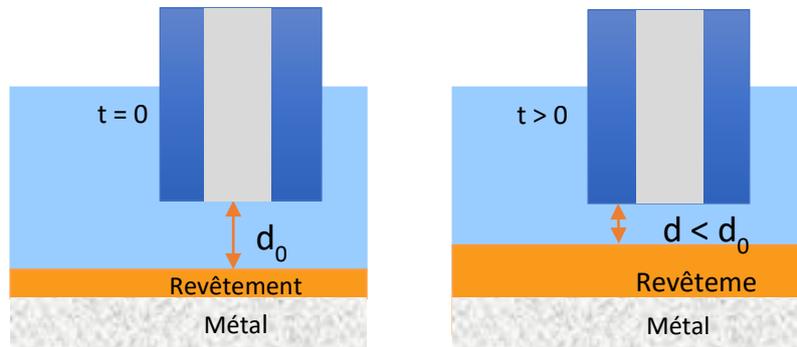


Figure V-18 : Mesure de l'épaisseur du revêtement au cours de l'immersion.

Afin de comparer l'évolution dimensionnelle entre les revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS, l'évolution de l'épaisseur au cours du vieillissement hygrothermique à 40°C des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS est présentée sur la figure (V-19).

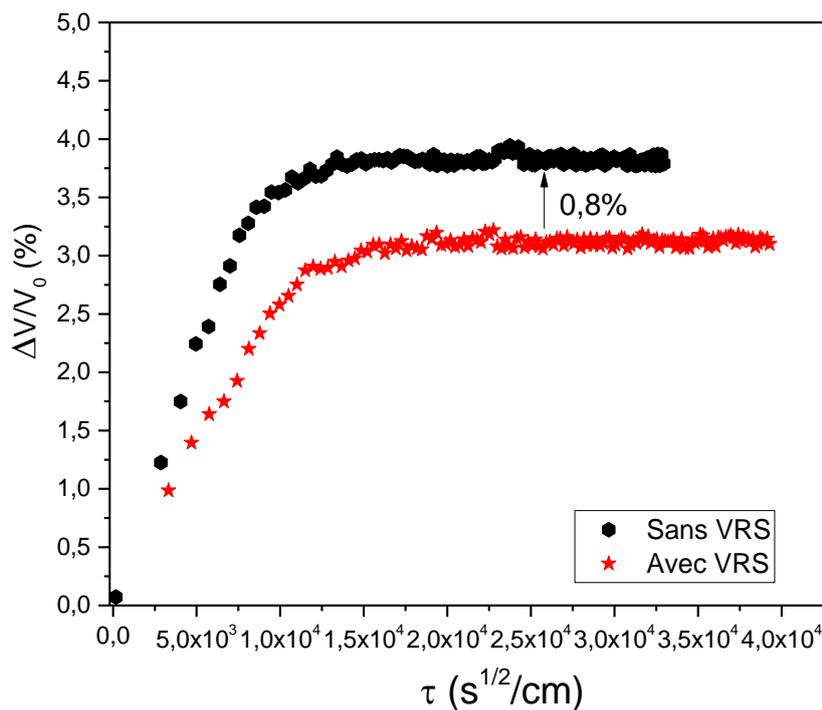


Figure V-19 : Evolutions respectives de la prise de volume relative du revêtement DGEBA/Jeffamine230 avec et sans VRS au cours de l'immersion à 40°C .

Pour les mesures de gonflement à 40°C des deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS, l'allure des courbes est identique à celle de la sorption, ce qui peut être lié au phénomène d'absorption d'eau. La saturation présente le gonflement maximal du revêtement. Le système

DGEBA/Jeffamine230 sans VRS présente un gonflement plus important que celui du système avec VRS. Bouvet²² a montré dans ces travaux un écart significatif de la prise de volume relative entre les revêtements et les films libres. Cet écart a été expliqué par la présence de contraintes internes résiduelles au sein du revêtement sur le substrat¹, qui ne peut se déformer que dans le plan normal à la surface en raison de l'adhésion au substrat. Ces contraintes peuvent néanmoins être relaxées lors de l'immersion, lors de la pénétration des molécules d'eau dans le réseau.

Cela nous permet de penser que la présence/force de ces contraintes dans le revêtement DGEBA/Jeffamine230 avec VRS est plus importante que dans le revêtement sans VRS. Comme nous l'avons expliqué précédemment, le VRS permet de rapprocher les chaînes polymères les unes des autres et donc favorise la création des liaisons polymère-polymère. Par conséquent, pour le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS, l'effet des contraintes internes peut être maintenu plus durablement en raison des interactions polymère-polymère, difficilement accessibles aux molécules d'eau et donc, à un phénomène de plastification. Le phénomène de relaxation est donc moins important en présence de VRS d'où un gonflement plus faible. De plus, le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS absorbe moins d'eau, ce qui peut aussi expliquer son plus faible gonflement.

Nous allons étudier l'influence de la température sur le gonflement de deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans (figure (V-20)) et avec VRS (figure (V-21)).

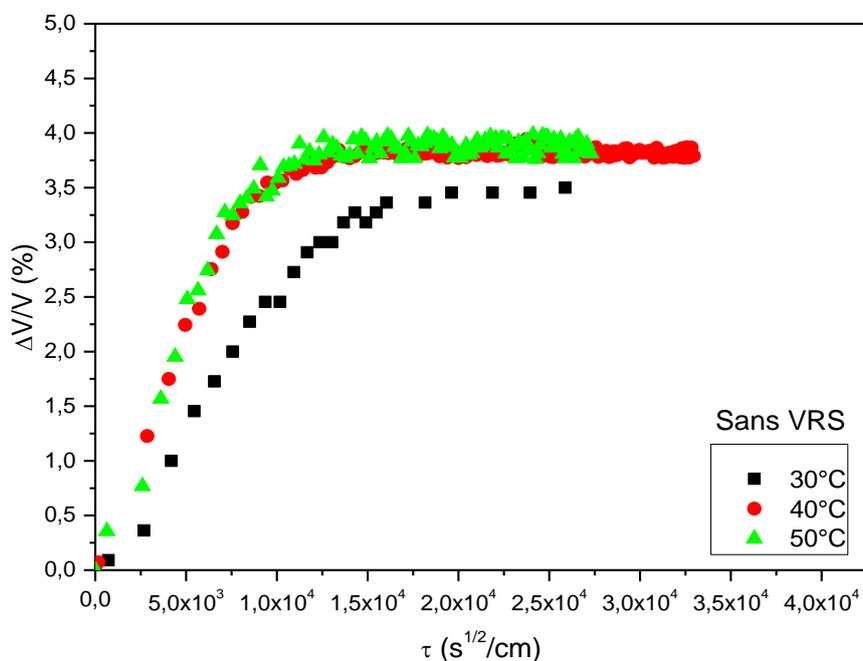


Figure V-20 : Evolutions respectives de la prise de volume relative du revêtement.

DGEBA/Jeffamine230 sans VRS au cours de l'immersion à différentes températures

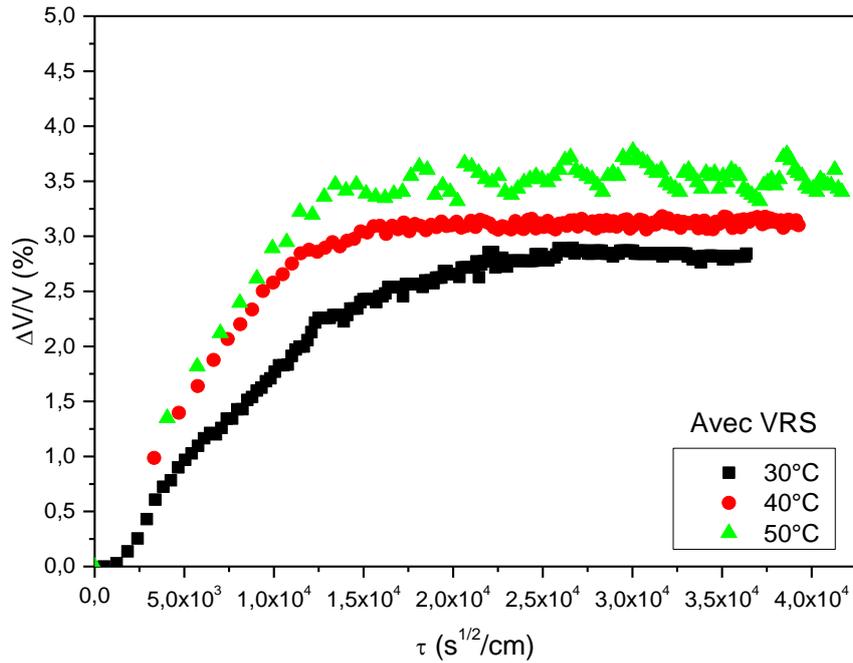


Figure V-21 : Evolutions respectives de la prise de volume relative du revêtement DGEBA/Jeffamine230 avec VRS au cours de l’immersion à différentes températures.

Les figures (V-20) et (V-21) montrent que la saturation dépend de la température de vieillissement, ainsi que la cinétique de gonflement.

2. Prise en compte du gonflement dans les calculs de SIE

Grâce à ces évolutions dimensionnelles, et l’équation de Brasher and Kingsbury²⁰ modifiée par l’évolution de l’épaisseur selon (Equation V-8) et (Equation V-9), il est alors possible de corriger les courbes de sorption obtenues par SIE (Figures (V-22) et (V-23)) afin d’expliquer les différences de la prise en eau entre les films libres et les revêtements.

$$\chi_v = \frac{100 \cdot \log\left(\frac{C_{HFcorr}(t)}{C_{HF}(0)}\right)}{\log \varepsilon_w} \quad (V-8)$$

$$\text{Avec } C_{HFcorr}(t) = \frac{S \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r(t) d(0)}{d(t)} = C_{HF}(t) \cdot d(0) / d(t) \quad (V-9)$$

Avec $d(0)$ l’épaisseur initiale du revêtement, $d(t)$ l’épaisseur réelle mesurée par la SECM et S la surface du revêtement.

Seules les courbes de vieillissements hygrothermiques réalisées aux températures comprises entre 30 et 50°C seront considérées puisque les vieillissements à 60°C ont montré des mécanismes d'absorption différents (fickiens).

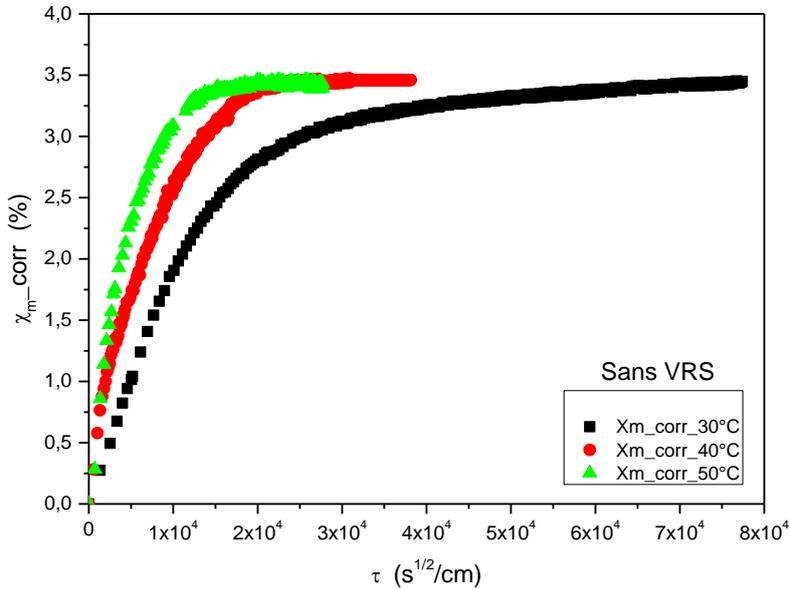


Figure V-22 : Courbes de sorption corrigées des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans VRS immergés dans une solution saline NaCl 3% massique à différentes températures.

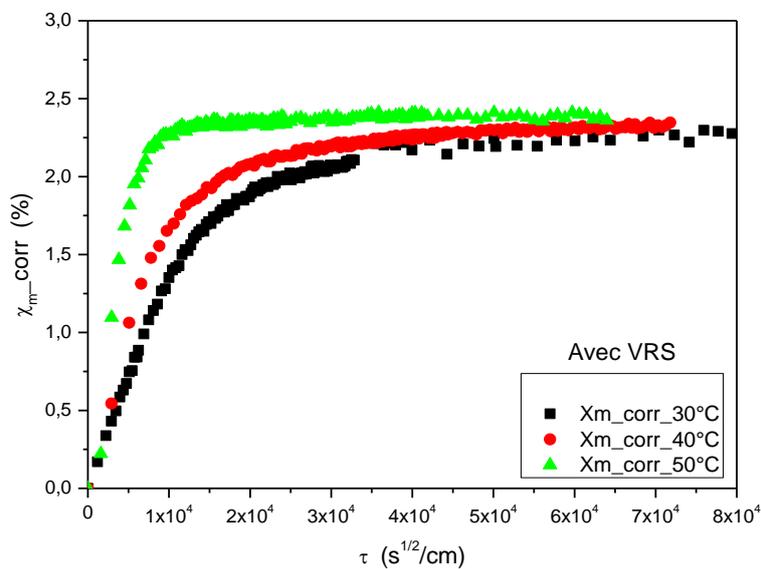


Figure V-23 : Courbes de sorption corrigées des revêtements DGEBA/Jeffamine230 avec VRS immergés dans une solution saline NaCl 3% massique à différentes températures.

Les courbes de sorption corrigées présentent des valeurs tout à fait similaires à celles obtenues pour les films libres aux plus faibles températures (cf. tableau (V-5)). Pour le système

DGEBA/Jeffamine230 sans VRS, la valeur à saturation est proche de 3% alors qu'en présence de VRS, cette valeur est plus faible est proche de 2,35 %.

Ces résultats montrent à nouveau que la gravimétrie et la SIE peuvent donner des résultats identiques si les mesures électrochimiques sont corrigées par l'évolution de l'épaisseur au cours de l'immersion.

3. Analyse des paramètres thermodynamique : prise en compte du gonflement

Nous avons mis en évidence le gonflement des revêtements par SECM et il apparait alors raisonnable de considérer plutôt les courbes de prises en eau modifiées par le gonflement obtenues précédemment (figures (V-22) et (V-23)). L'obtention de nouvelles valeurs de coefficients de diffusion, proches de ceux obtenus avec les courbes de sorption non modifiées, n'apportent pas de modification significative des paramètres thermodynamiques de diffusion.

Les courbes ajustées obtenues montrent cependant une allure différente de celles obtenues sans correction du gonflement (figures (V-9) et (V-10)). Le premier processus de diffusion (courbe Fick1 associée à D_1) semble rapide mais faible quand le second processus de diffusion (courbe Fick2 associée à D_2) apparait plus lent, mais conduisant à une prise en eau plus importante. Cela pourrait être un artéfact dû à la méthode de calcul et l'analyse des courbes de sorption, corrigées ou non par le gonflement, à l'aide de l'équation (V-5) contenant deux coefficients de diffusion paraît alors compromise. Il reste donc à revenir à une modélisation simplement fickienne (un seul coefficient de diffusion), moins précise, mais qui donne une valeur approchée du coefficient de diffusion. En suivant cette nouvelle méthode, les valeurs moyennes d'un coefficient de diffusion unique sont obtenues pour chaque température pour les revêtements sans et avec VRS (tableau (V-8)). Les valeurs du coefficient de diffusion obtenues avec et sans modification par le gonflement des courbes de sorption sont présentées.

Dans cette analyse, les coefficients de diffusion du système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS semblent légèrement plus importants que ceux du système avec VRS pour les différentes températures, ce qui a été observé pour les films libres (partie (III.4) du chapitre (IV)). Même si les valeurs brutes sont sujettes à caution, étant donné la prise en compte d'un seul coefficient de diffusion, les tendances restent les mêmes. Un résultat remarquable cependant est que la prise en compte du gonflement ne modifie pas sensiblement ces valeurs brutes.

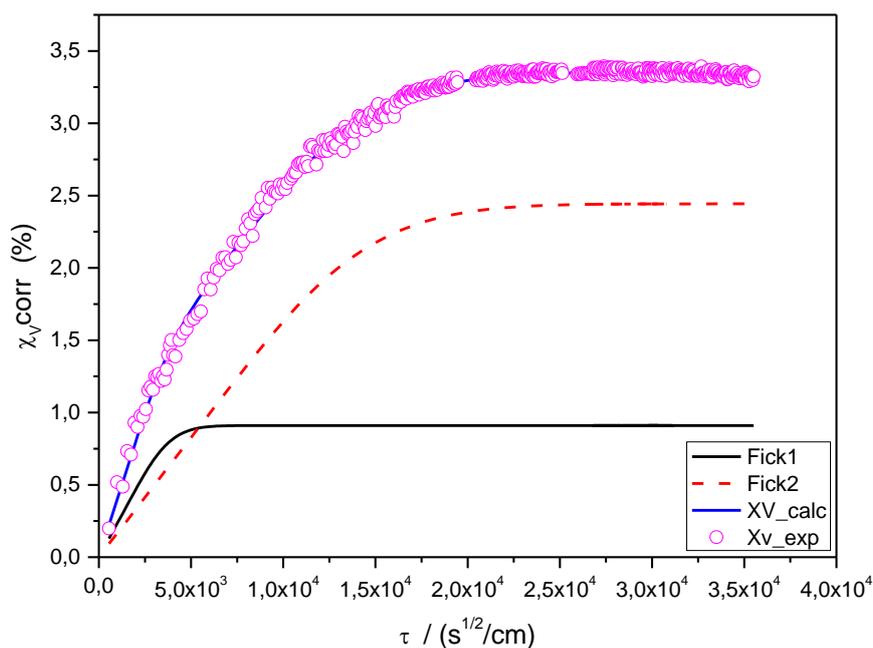


Figure V-24 : Exemple d’ajustement de paramètres de la courbe de sorption corrigée par le gonflement pour un revêtement sans VRS à 40°C.

Tableau (V-8) : Valeurs moyennes du coefficient de diffusion (unique) de deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS.

		30°C	40°C	50°C
Courbes de sorption brutes (cm ² /s)	Sans VRS	2,0x10 ⁻⁹	5,6x10 ⁻⁹	13,2x10 ⁻⁹
	Avec VRS	2,1x10 ⁻⁹	4,4x10 ⁻⁹	10,7x10 ⁻⁹
Courbes de sorption modifiées par le gonflement (cm ² /s)	Sans VRS	2,1x10 ⁻⁹	5,0x10 ⁻⁹	13,3x10 ⁻⁹
	Avec VRS	1,9x10 ⁻⁹	4,4x10 ⁻⁹	12,4x10 ⁻⁹

Afin de calculer les paramètres thermodynamiques de la diffusion, le logarithme népérien des valeurs des D est tracé en fonction de l’inverse de la température absolue (figure (V-25)).

Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le tableau (V-9).

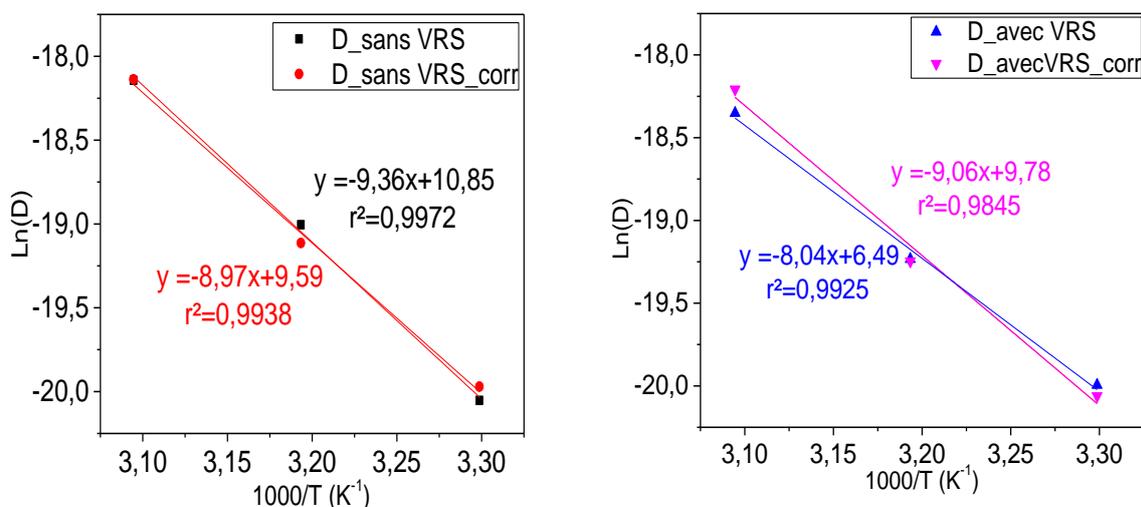


Figure V-25 : Evolution des coefficients de diffusion D en fonction de l'inverse de la température pour les revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS à 40°C corrigés ou non par le gonflement.

Tableau (V-9) : Paramètres thermodynamiques des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS (corrigés ou non par le gonflement).

DGEBA/Jeffamine230	Paramètres d'Arrhenius	
	ΔH (kJ/mol)	D_0 (cm ² /s)
Revêtement sans VRS	78	$5,1 \times 10^4$
Revêtement sans VRS/correction gonflement	75	$1,5 \times 10^4$
Revêtement avec VRS	69	$1,5 \times 10^3$
Revêtement avec VRS/correction gonflement	72	$5,1 \times 10^3$

En comparant les valeurs des paramètres thermodynamiques des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS, nous pouvons remarquer que comme les films libres, le système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS présente des valeurs d'enthalpie plus importantes que celles avec VRS. Ainsi, les mêmes conclusions peuvent être avancées (partie (III.4) du chapitre (IV)) : le VRS permet d'obtenir une nouvelle conformation²⁸ avec un rapprochement des liaisons polymère-polymère²⁹⁻³² et un blocage des sites actifs d'où une diminution de l'interaction des groupes polaires vis-à-vis des molécules d'eau diffusantes. Les molécules d'eau ont alors besoin de moins d'énergie pour bondir d'un site polaire à un autre. Ceci diminue le nombre de chemins de diffusion possibles pour une molécule d'eau et donc entraîne une diminution du facteur pré-exponentiel du système avec VRS.

IV. Synthèse

Une étude sur les revêtements époxy DGEBA/Jeffamine230 a été présentée dans ce chapitre. En premier lieu, nous avons présenté le protocole de mise en œuvre des revêtements et les propriétés physico-chimiques ont été caractérisées. Une comparaison entre les films libres et les revêtements de deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS a montré que la mise en forme n'a pas d'influence sur les propriétés et que les deux microstructures sont similaires.

Le vieillissement hygrothermique, suivi par spectroscopie d'impédance électrochimique, des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS a montré que le comportement des revêtements est le même que celui des films libres, avec un comportement pseudo-fickien pour 30°C, 40°C et 50°C et fickien à 60°C. Ce changement de comportement a été attribué à une température de vieillissement proche de la T_g humide.

Les calculs des coefficients de diffusion ont montré que le vieillissement a le même effet sur les revêtements que sur les films libres. Le VRS permet de densifier le réseau par un renforcement des liaisons polymère-polymère ce qui bloque certains sites actifs et entraîne une diminution de la cinétique de diffusion. Néanmoins, les valeurs des paramètres thermodynamiques (enthalpie et facteur pré-exponentiel) étaient très différentes des valeurs trouvées pour les films libres. Ceci a été attribué à la méthode de détermination. La modification de l'équation de Brasher et Kingsbury par la prise en compte de l'évolution de l'épaisseur du revêtement était nécessaire.

Pour cela et à l'aide de la SECM, nous avons pu calculer le gonflement de deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS. Les résultats obtenus ont montré que le gonflement du système avec VRS est moins important, ce qui revient au renforcement des liaisons polymère-polymère et donc l'effet des contraintes internes qui est maintenu plus durablement.

Les courbes de sorption obtenues par SIE ont été corrigées par la prise en compte du gonflement. Les valeurs de prise en eau à saturation des revêtements se rapprochent de celles des films libres. Aux plus basses températures, la gravimétrie et la SIE donnent des résultats identiques. Le gonflement apparaît comme un paramètre très important qui doit être pris en considération dans les calculs des nouveaux coefficients de diffusion. Ces nouvelles valeurs de coefficients de diffusion, n'ont pas apporté une modification significative des paramètres thermodynamiques de diffusion. Une modélisation simplement fickienne, a été appliquée et les résultats obtenus ont montré que les revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans VRS présentent une diffusion avec des paramètres thermodynamiques plus importants que ceux avec VRS. Le VRS permet d'obtenir un système plus dense et un blocage des sites actifs, ce qui rend ces sites actifs non disponibles pour la diffusion des molécules d'eau et donc une diminution de la cinétique de diffusion

Références bibliographiques

- (1) Aufray, M. Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants, Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- (2) Nguyen, D. D. Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, Thèse Université de La Rochelle, 2012.
- (3) VosgienLacombre, C. Influence du taux de pigment sur la dégradation de revêtements polymères anticorrosion sous contraintes environnementales couplées, Thèse Université de La Rochelle, 2018.
- (4) Castela, A. S.; Simões, A. M. Water Sorption in Freestanding PVC Films by Capacitance Measurements. *Prog. Org. Coat.* 2003, 46 (2), 130–134.
- (5) Amirudin, A.; Thieny, D. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer-Coated Metals. *Prog. Org. Coat.* 1995, 26 (1), 1–28.
- (6) Beiro, M.; Collazo, A.; Izquierdo, M.; Nóvoa, X. R.; Pérez, C. Characterisation of Barrier Properties of Organic Paints: The Zinc Phosphate Effectiveness. *Prog. Org. Coat.* 2003, 46 (2), 97–106.
- (7) González-García, Y.; González, S.; Souto, R. M. Electrochemical and Structural Properties of a Polyurethane Coating on Steel Substrates for Corrosion Protection. *Corros. Sci.* 2007, 49 (9), 3514–3526.
- (8) Oliveira, C. G.; Ferreira, M. G. S. Ranking High-Quality Paint Systems Using EIS. Part I: Intact Coatings. *Corros. Sci.* 2003, 45 (1), 123–138.
- (9) Fredj N. Vieillissements de Peintures Marines Anticorrosion Sous Contraintes Physico-Chimiques Couplées et/Ou Cycliques, Thèse Université de La Rochelle, 2008.
- (10) Nguyen, V. N.; Perrin, F. X.; Vernet, J. L. Water Permeability of Organic/Inorganic Hybrid Coatings Prepared by Sol–Gel Method: A Comparison between Gravimetric and Capacitance Measurements and Evaluation of Non-Fickian Sorption Models. *Corros. Sci.* 2005, 47 (2), 397–412.
- (11) Barranco, V.; Carpentier, J.; Grundmeier, G. Correlation of Morphology and Barrier Properties of Thin Microwave Plasma Polymer Films on Metal Substrate. *Electrochimica Acta* 2004, 49 (12), 1999–2013.
- (12) Brasher, D. M.; Kingsbury, A. H. Electrical Measurements in the Study of Immersed Paint Coatings on Metal. I. Comparison between Capacitance and Gravimetric Methods of Estimating Water-Uptake. *J. Appl. Chem.* 2007, 4 (2), 62–72.
- (13) Bonora, P. L.; Deflorian, F.; Fedrizzi, L. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion. *Electrochimica Acta* 1996, 41 (7–8), 1073–1082.

- (14) Cao-Paz, A.; Covelo, A.; Fariña, J.; Nóvoa, X. R.; Pérez, C.; Rodríguez-Pardo, L. Ingress of Water into Organic Coatings: Real-Time Monitoring of the Capacitance and Increase in Mass. *Prog. Org. Coat.* 2010, 69 (2), 150–157.
- (15) Chauffaille, S.; Devos, O.; Jumel, J.; Shanahan, M. E. R. Liquid Diffusion in Polymeric Adhesives by Electrochemical-Impedance Spectroscopy (EIS). *Int. J. Adhes. Adhes.* 2010, 30 (7), 602–608.
- (16) Lide, D. R.; Baysinger, G.; Chemistry, S.; Berger, L. I.; Goldberg, R. N.; Kehiaian, H. V. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* 2661.
- (17) Destreri, M. D. G.; Vogelsang, J.; Fedrizzi, L. Water Up-Take Evaluation of New Waterborne and High Solid Epoxy Coatings. Part I: Measurements by Means of Gravimetric Methods. *Prog. Org. Coat.* 1999, 11.
- (18) Fredj, N.; Cohendoz, S.; Mallarino, S.; Feugas, X.; Touzain, S. Evidencing Antagonist Effects of Water Uptake and Leaching Processes in Marine Organic Coatings by Gravimetry and EIS. *Prog. Org. Coat.* 2010, 67 (3), 287–295.
- (19) Castela, A. S.; Simões, A. M. An Impedance Model for the Estimation of Water Absorption in Organic Coatings. Part II: A Complex Equation of Mixture. *Corros. Sci.* 2003, 45 (8), 1647–1660.
- (20) Vosgien Lacombe, C.; Bouvet, G.; Trinh, D.; Mallarino, S.; Touzain, S. Water Uptake in Free Films and Coatings Using the Brasher and Kingsbury Equation: A Possible Explanation of the Different Values Obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Gravimetry. *Electrochimica Acta* 2017, 231, 162–170.
- (21) Marais, S.; Bureau, E.; Gouanvé, F.; Ben Salem, E.; Hirata, Y.; Andrio, A.; Cabot, C.; Atmani, H. Transport of Water and Gases through EVA/PVC Blend Films—Permeation and DSC Investigations. *Polym. Test.* 2004, 23 (4), 475–486.
- (22) Bouvet, G. Relations Entre Microstructure et Propriétés Physico-Chimiques et Mécaniques de Revêtements Époxy Modèles, Thèse Université de La Rochelle, 2016.
- (23) Bouvet, G.; Trinh, D.; Mallarino, S.; Feugas, X.; Touzain, S. In Situ Monitoring of Organic Coating Swelling by Dynamic Mechanical Analysis and Scanning Electrochemical Microscopy. *Prog. Org. Coat.* 2016, 96, 13–18.
- (24) Vosgien Lacombe, C.; Bouvet, G.; Trinh, D.; Mallarino, S.; Touzain, S. Effect of Pigment and Temperature onto Swelling and Water Uptake during Organic Coating Ageing. *Prog. Org. Coat.* 2018, 124, 249–255.
- (25) Dao, T. Développement de la technique microscopie électrochimique à balayage en mode courant alternatif: mécanismes et cinétiques réactionnels, Thèse Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

- (26) Bedioui, F.; Griveau, S.; Pailleret, A. Microscopie électrochimique. 2009, 25.
- (27) Cornut, R.; Lefrou, C. A Unified New Analytical Approximation for Negative Feedback Currents with a Microdisk SECM Tip. *J. Electroanal. Chem.* 2007, 608 (1), 59–66.
- (28) Fayolle, B.; Verdu, J. Vieillissement physique des matériaux polymères. In *Techniques de l'ingénieur*; p 20.
- (29) Ngono, Y.; Maréchal, Y.; Mermilliod, N. Epoxy–Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H₂O Molecules. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103 (24), 4979–4985.
- (30) Ngono, Y.; Maréchal, Y. Epoxy-Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. III. Modifications of the Structure and Hydration Abilities after Irradiation in a Humid Atmosphere: Epoxy-Amine Reticulates. III. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2001, 39 (11), 1129–1136.
- (31) Odegard, G. M.; Bandyopadhyay, A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2011, 49 (24), 1695–1716.
- (32) Struik, L. C. E. PHYSICAL AGING IN AMORPHOUS GLASSY POLYMERS. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1976, 279 (1 The Glass Tra), 78–85.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse s'est donné pour premier objectif de caractériser les mécanismes de prise en eau dans des systèmes DGEBA/Jeffamine230, et de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matrices polymères au cours du vieillissement hygrothermique. Le but était d'interroger le rôle de la microstructure du réseau polymère sur ces phénomènes de prise en eau et de comparer nos résultats avec des travaux antérieurs réalisés au laboratoire. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'impact du vieillissement physique par relaxation structurale sur ces mêmes mécanismes de prise en eau.

Pour ce faire, la méthodologie que nous avons adoptée a été articulée autour de plusieurs axes.

Dans un premier temps, la mise en œuvre a été optimisée en étudiant la stœchiométrie et les conditions de réticulation du système DGEBA/Jeffamine230. Une comparaison de la structure du système DGEBA/Jeffamine230 avec les deux autres systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP, à l'aide de la spectroscopie infra-rouge, a montré que les trois systèmes possèdent les mêmes fonctions chimiques. A l'aide de différentes techniques d'analyses (DMA, DSC...), nous avons quantifié les propriétés physico-chimiques et mécaniques du système DGEBA/Jeffamine230 à l'état initial. Une comparaison de ces propriétés avec les systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP a mis en évidence des relations microstructure-propriétés. Ces analyses ont montré une diminution de la T_g avec la diminution de la densité de réticulation. Le système DGEBA/Jeffamine230 est le système le moins dense avec une fraction de volume libre plus importante.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié par gravimétrie le vieillissement hygrothermique et ses effets sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de films libres DGEBA/Jeffamine230. En se basant sur les relations microstructure-propriétés dégagées lors de la première partie, nous avons pu étudier et comprendre les mécanismes de prise en eau. Comme les deux autres systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP, le système DGEBA/Jeffamine230 a mis en évidence un comportement de sorption pseudo-fickien avec une évolution des coefficients de diffusion. Cependant, les paramètres régissant la diffusion (teneur en eau à l'équilibre, coefficients de diffusion) ont enregistré une différence par rapport aux deux premiers systèmes. En considérant que la diffusion de l'eau au sein du réseau se fait par déplacement de bonds de site polaire en site polaire, elle est alors dépendante de plusieurs paramètres liés à la microstructure tel que la nature polaire du réseau, la densité de réticulation et la concentration en groupes polaires. Par conséquent, la densité de réticulation moins importante du système DGEBA/Jeffamine230 entraîne une diminution de la concentration en groupes polaires et implique une diminution des interactions entre les molécules d'eau et les chaînes macromoléculaires. Ainsi, cette diminution des interactions eau-groupe polaire entraîne une plus faible quantité d'eau absorbée et des coefficients de diffusion plus élevés. Nous avons étudié aussi l'influence du vieillissement hygrothermique sur l'évolution des paramètres structuraux des films libres

Conclusions et perspectives

DGEBA/Jeffamine230. Le suivi de la T_g au cours du vieillissement hygrothermique (à l'aide d'analyses DSC réalisées avec des capsules hermétiques) a mis en avant un phénomène de plastification, impliquant une diminution de la T_g . Ce phénomène est totalement réversible avec la désorption totale de l'eau traduisant l'absence de dégradation chimique du réseau. Les molécules d'eau rompent des liaisons de faible énergie lors de la sorption mais ces dernières sont reformées en fin de désorption.

Dans la troisième partie, nous avons étudié l'impact du vieillissement par relaxation structurale (VRS) sur les propriétés initiales et sur les mécanismes de sorption d'eau. Dans un premier temps, nous avons présenté le protocole de génération du VRS et l'importance de la maîtrise des conditions de cuisson. Ensuite, une comparaison des propriétés initiales des deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VRS, a montré que le VRS modifie la microstructure par une réorganisation des chaînes macromoléculaires par un renforcement des liaisons polymère-polymère de faible énergie. Par conséquent, on obtient une microstructure plus dense avec un volume libre moins important. Des caractérisations à l'état initial par spectroscopie IR, ont montré que le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS ne présente pas de dégradation au niveau de la microstructure.

Lors du vieillissement hygrothermique, nous avons montré que le système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS présente le même comportement que celui sans VRS, nous avons toujours une sorption pseudo-fickienne et une désorption fickienne. Néanmoins, la quantité d'eau à saturation de système avec VRS était moins importante que celle sans VRS. Cette diminution a été attribuée à l'effet du VRS. En effet, la quantité d'eau à saturation est influencée par la conformation du système polymérique. La densification du système suite à l'introduction du VRS et le renforcement des liaisons polymère-polymère a bloqué certains sites actifs, et donc une diminution de la diffusivité de l'eau. L'analyse des paramètres thermodynamiques a montré que l'enthalpie de diffusion et facteur pré-exponentiel dépendent aussi de la disponibilité des sites polaires. Le blocage des sites d'attraction d'eau par le VRS, permet de diminuer l'enthalpie de diffusion et de réduire les chemins de diffusion d'où une diminution du facteur pré-exponentiel.

L'évolution des propriétés lors de l'immersion des films libres du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS, montre les mêmes phénomènes trouvés pour celui sans VRS, nous avons un phénomène de plastification réversible. Ce phénomène de plastification était plus important pour le système DGEBA/Jeffamine230 sans VRS ce qui a été liée à la quantité d'eau absorbée plus importante.

Enfin, la prise en eau des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sur aluminium, sans et avec VRS a été suivie par SIE. Cette étude a montré une différence entre les résultats obtenus par gravimétrie sur films libres et par SIE sur revêtements. Comme pour l'étude de Bouvet, le gonflement des revêtements a été mis en cause. Afin de vérifier l'influence de ce paramètre, le gonflement a été mesuré par SECM

Conclusions et perspectives

et a été pris en compte dans les calculs de courbes de sorption des revêtements. Les courbes de prise en eau corrigées par le gonflement montrent qu'elles sont similaires à celles obtenues par gravimétrie, ce qui met en évidence la nécessité de tenir compte du paramètre de gonflement dans la relation de Brasher et Kingsbury.

Ce travail, lui-même dans la continuité de différents travaux conduits au laboratoire, ouvre de nouvelles perspectives :

- Dans notre travail, seules deux quantités de vieillissement par relaxation structurale ont été étudiées (0,4J/g et 1,9 J/g). D'autres quantités pourraient être envisagées (une intermédiaire et une maximale), afin de préciser l'influence du VRS sur le système DGEBA/Jeffamine230 ;
- Le VRS pourrait être généré dans les systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP pour voir si les mêmes tendances que celles de notre système se dégagent ;
- Le VRS influe sur les propriétés mécaniques que nous avons peu regardées. Il serait donc intéressant de quantifier l'impact du VRS sur les propriétés initiales et leurs évolutions au cours d'un vieillissement hygrothermique ;
- Pour finir, il serait intéressant de coupler contrainte mécanique et VRS lors du vieillissement hygrothermique pour étudier des synergies éventuelles.

Annexes

Table des matières

<u>I. Techniques de caractérisation :</u>	169
1. <u>Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) :</u>	169
2. <u>Pycnomètre à Hélium</u>	169
3. <u>Méthode manométrique de sorption</u>	170
<u>II. Spectres IRTF des résines DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP</u>	171
<u>III. Analyse calorimétrique différentiel du film libre DGEBA/Jeffamine230 avec un maximum de VRS</u>	172
<u>IV. Analyse calorimétrique différentiel du film libre DGEBA/Jeffamine230 étuvé 24h à 60°C</u>	172
<u>V. Balayage en température de la résine DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à l'état initial et après un cycle de vieillissement à 40°C</u>	173

I. Techniques de caractérisation :

1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Des spectres infrarouges en mode Réflexion Totale Atténuée ATR sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Nicolet iS50. Le domaine de nombres d'ondes étudié s'étend de 4000 à 500 cm^{-1} . L'acquisition des spectres est réalisée avec 128 balayages et une résolution de 8 cm^{-1} . Le background (spectre de l'enceinte de mesure sans échantillon, réalisé pour chaque analyse) est automatiquement soustrait au spectre de l'échantillon.

2. Pycnomètre à Hélium

Un pycnomètre sert à mesurer à température déterminée la masse volumique des solides (massif, divisé ou poreux) ou des poudres. Le principe de cette technique consiste à mesurer la variation de la pression d'Hélium dans un volume connu permettant d'obtenir de façon précise la masse volumique d'un échantillon solide. La Figure (1) présente l'appareil : l'échantillon est placé dans une chambre échantillon et une valve relie cette cellule à une chambre d'expansion.

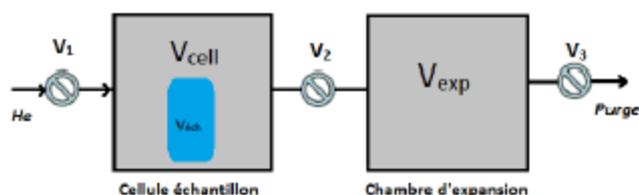


Figure 1 : Schéma de principe du pycnomètre à hélium.

avec V_{cell} : volume de la chambre échantillon

$V_{éch.}$: volume de l'échantillon

V_{exp} : volume de la chambre d'expansion

Avant de commencer la manipulation, des cycles de purge sont lancés permettant de remplacer l'air emprisonné dans la cellule par de l'hélium et permet aussi de débarrasser les échantillons de l'eau absorbée et des éventuels composés volatils. Lorsque la pression dans la chambre n'évolue plus (signe que le dégazage de l'échantillon est terminé), la série de mesures (une vingtaine) est activée. Avant chaque mesure, la cellule échantillon et la chambre d'expansion sont calibrées.

La cellule échantillon et la chambre d'expansion sont initialement à la même température et pression (ambiante), en ouvrant la vanne V_2 (les vannes V_1 et V_3 fermées). Puis, la cellule échantillon est chargée avec de l'hélium en ouvrant la vanne V_1 (les vannes V_2 et V_3 sont fermées). La pression augmente pour se stabiliser à une nouvelle valeur de pression P_1 . Les relations (1) et (2) présente

l'équation des gaz parfaits dans la chambre échantillon (équation (1)) et dans la chambre d'expansion (équation (2)).

$$P_1 (V_{cell.} - V_{éch.}) = n_c R T_a \quad (01)$$

$$P_a V_{exp} = n_e R T_a \quad (02)$$

avec P_1 : pression dans la chambre échantillon

P_a : pression ambiante

n_c : nombre de moles de gaz dans la cellule échantillon

n_e : nombre de moles de gaz dans la cellule d'expansion

R : constante des gaz parfaits

T_a : température ambiante

Ensuite, Quand la vanne V2 est ouverte (V1 fermée), la pression chute et s'équilibre à une valeur intermédiaire P2. L'équation des gaz parfaits dans le pycnomètre est (03).

$$P_2 (V_{cell.} - V_{éch.} + V_{exp}) = n_c R T_a + n_e R T_a \quad (03)$$

avec P_2 : pression d'équilibre

L'évolution des pressions est enregistrée et le volume réel de l'échantillon est calculé à partir de l'équation, la relation (04) est établie.

$$V_{éch.} = V_{cell.} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (04)$$

3. Méthode manométrique de sorption

Les isothermes de sorption sont réalisées au laboratoire avec un appareil de mesure d'adsorption de vapeur de la marque Belsorp Aqua-3. Le principe est basé sur des mesures de pression à des humidités relatives variables dans un volume constant.

Dans un premier temps, un dégazage sous vide permet de désorber toute impureté se trouvant à la surface. Ensuite, les échantillons secs sont placés dans des tubes de volume connu. Un volume de gaz de température et de pression connues est envoyé sur l'échantillon préalablement dégazé (azote ou hélium) jusqu'à stabilisation permet de déterminer le volume dit « mort » du tube qui correspond à la différence entre le volume total et le volume occupé par l'échantillon. La seconde étape de la mesure consiste à injecter de la vapeur d'eau pour obtenir une humidité relative contrôlée dans le tube. L'absorption de cette vapeur par le polymère implique une diminution de la pression dans le tube, Par conséquent une nouvelle injection pour maintenir l'humidité relative constante et ce jusqu'à

stabilisation. Pour la suite de l'isotherme, une nouvelle injection de vapeur d'eau permet d'obtenir une nouvelle valeur d'humidité relative et la seconde étape est renouvelée. Les pressions à l'équilibre pour chaque humidité relative donnent accès à la teneur massique en eau dans le matériau pour tracer les isothermes de sorption.

II. Spectres IRTF des résines DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP

Les spectres IRTF des systèmes DGEBA/TETA¹ et DGEBA/DAMP² obtenus par Nguyen¹ et Bouvet² sont présentés dans la Figure (1) :

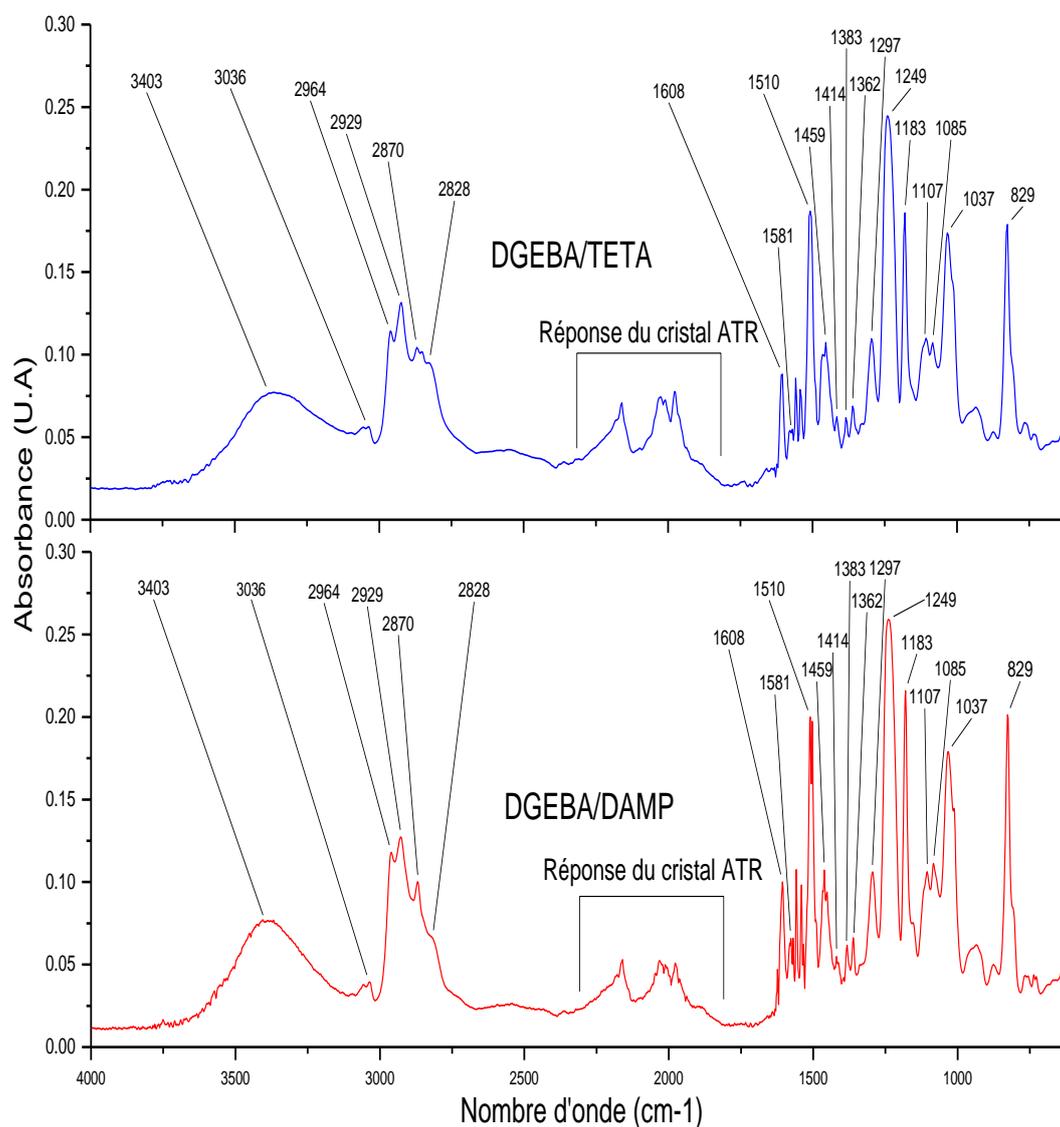


Figure 1 : Spectres IRTF des systèmes DGEBA/TETA¹ et DGEBA/DAMP²

¹ Nguyen Dang D. 2012. *Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées*. Thèse. Université de la Rochelle, La Rochelle. 172 pp

² Bouvet G. 2014. *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles*. Thèse. Université de La Rochelle, La Rochelle. 237 pp

III. Analyse calorimétrique différentiel du film libre DGEBA/Jeffamine230 avec un maximum de VRS

La figure (2) présente le thermogramme obtenu pour un film libre du système DGEBA/Jeffamine230 avec un maximum de VRS :

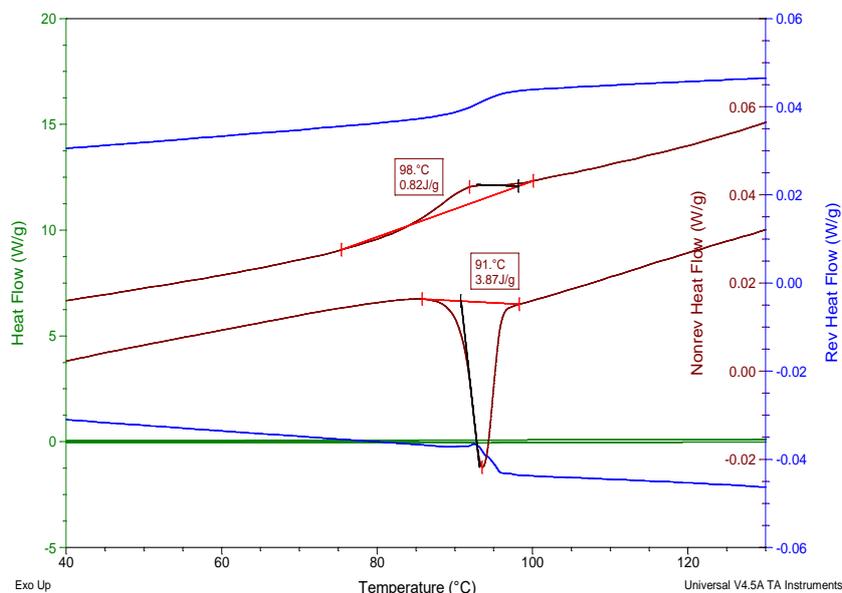


Figure 2 : Thermogramme du film libre DGEBA/Jeffamine230 avec un maximum de VRS

IV. Analyse calorimétrique différentiel du film libre DGEBA/Jeffamine230 étuvé 24h à 60°C

Le thermogramme obtenu pour un film libre du système DGEBA/Jeffamine230 étuvé 24h à 60°C est présenté dans la figure (3) :

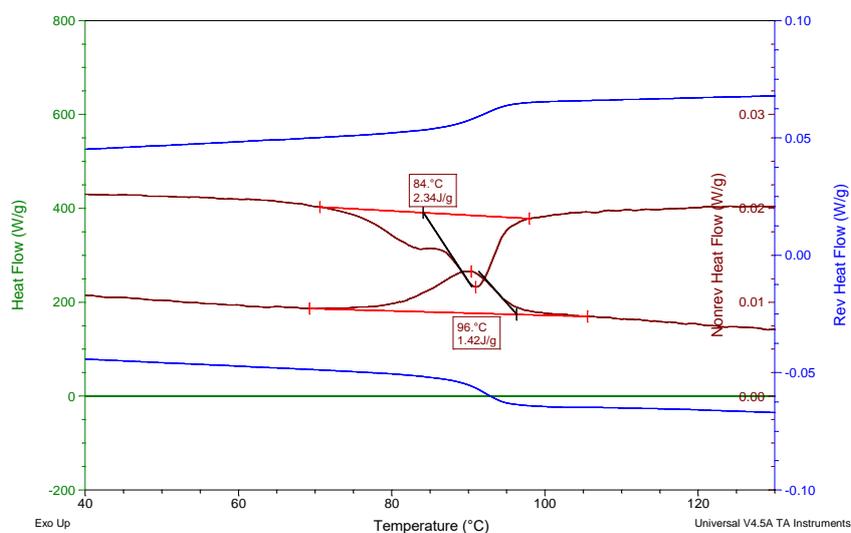


Figure 3 : Thermogramme du film libre DGEBA/Jeffamine230 étuvé 24h à 60°C

V. Balayage en température de la résine DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à l'état initial et après un cycle de vieillissement à 40°C

La figure (4) présente l'évolution des modules de conservation, de perte et du facteur d'amortissement du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à l'état initial et à l'état désorbé à 40°C

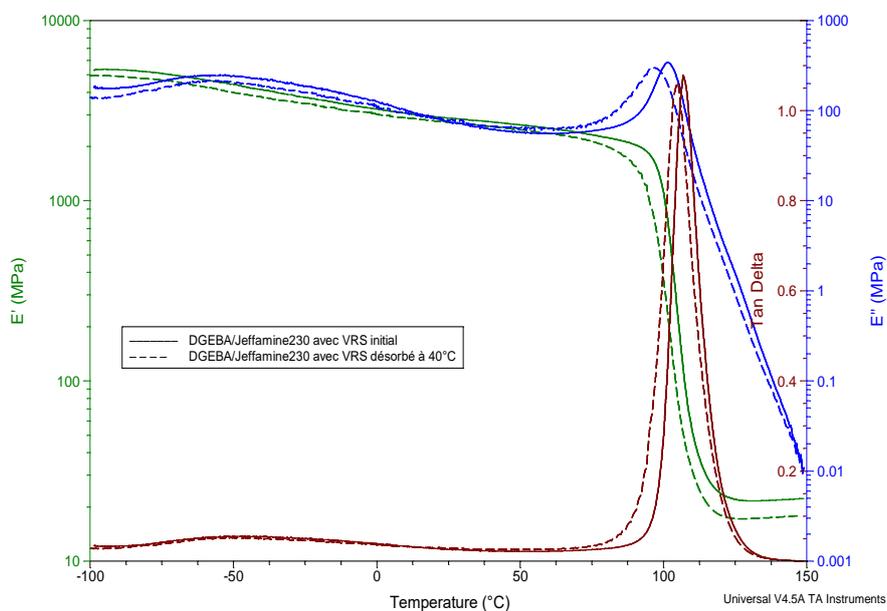


Figure 4 : Evolution du module de conservation E' , du module de perte E'' et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ du système DGEBA/Jeffamine230 avec VRS à l'état initial et après un cycle de vieillissement à 40°C.

Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes

Résumé

Les peintures polyépoxydes sont largement utilisées dans le domaine anticorrosion en raison de leur forte adhésion au substrat et de leurs bonnes propriétés physicochimiques et mécaniques. Elles restent néanmoins sensibles aux agents de dégradations environnementaux dans les conditions de service et leur durabilité est régie par l'organisation du réseau polymère. Ce réseau est construit en fonction de la nature des résines et durcisseurs utilisés mais peut aussi être modifié par les étapes de mise en forme.

Dans notre étude, nous nous intéressons au rôle de la microstructure, puis du vieillissement par relaxation structurale de systèmes époxydes modèles complètement réticulés sur les propriétés initiales et leurs évolutions lors de vieillissement hygrothermique, ainsi que sur les mécanismes d'absorption d'eau. Les résultats obtenus pour des films libres du système DGEBA/Jeffamine230 sont comparés aux résultats des travaux antérieurs sur les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA et montrent la prépondérance des interactions polaires dans les mécanismes de sorption d'eau. Par ailleurs, le vieillissement par relaxation structurale permet de diminuer la quantité d'eau à l'équilibre ainsi que le gonflement des revêtements. Ce vieillissement par relaxation structurale semble donc un élément important à considérer pour la durabilité des revêtements organiques.

Mots clés : réseau polyépoxyde, relations microstructure-propriétés, vieillissement par relaxation structurale, mécanismes d'absorption d'eau.

Impact of microstructure and physical ageing onto the water uptake process in epoxy resin

Abstract:

Because of their good adhesion properties to metallic substrates and their good physicochemical and mechanical properties, polyepoxide paints are widely used in the anticorrosive field. However, they remain sensitive to environmental degradation agents under service conditions. Their durability is governed by the polymer network which is built according to the resin and hardener natures. The network can also be modified during the shaping process.

In our study, we focus our interest on the role of the microstructure and that of the ageing by structural relaxation of fully crosslinked model epoxide systems onto the initial properties and their evolutions during hydrothermal ageings with a highlight on the water absorption mechanisms.

The gathered results for the DGEBA/Jeffamine230 free film are compared with the results of previous works on the DGEBA/DAMP and DGEBA/TETA systems and show the preponderance of the polar interactions in the water sorption mechanisms.

In addition, the ageing by structural relaxation reduces the amount of water at equilibrium and the swelling of the coatings. Therefore, this ageing by structural relaxation seems an important parameter to consider for the durability of organic coatings.

Keywords : polyepoxyde network, microstructure-property relationships, ageing by structural relaxation, water absorption mechanisms



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

UMR-CNRS 7356

17042 LA ROCHELLE CEDEX

