Formulation et caractérisation physico-chimique d'un adhésif à double réticulation pour réparations peintures sur structure avion

Nicolas Merlinge

▶ **To cite this version:**

Nicolas Merlinge. Formulation et caractérisation physico-chimique d'un adhésif à double réticulation pour réparations peintures sur structure avion. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2020. Français. NNT : 2020INPT0028 . tel-04165769

HAL Id: tel-04165769
https://theses.hal.science/tel-04165769

Submitted on 19 Jul 2023

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. NICOLAS MERLINGE

le jeudi 12 mars 2020

Titre :

Formulation et caractérisation physico-chimique d'un adhésif à double réticulation pour réparations peintures sur structure avion

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie de Productions de l'ENIT (E.N.I.T-L.G.P.)

Directeur(s) de Thèse :

MME VALERIE NASSIET

MME BOUCHRA HASSOUNE-RHABBOUR

Rapporteurs :

M. LAZHAR BENYAHIA, UNIVERSITE DU MANS

Mme NATHALIE MIGNARD, UNIVERSITE DE SAINT-ETIENNE

Membre(s) du jury :

M. PHILIPPE OLIVIER, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président

M. FREDERIC LEONARDI, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L ADOUR, Membre

Mme BOUCHRA HASSOUNE-RHABBOUR, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Membre

Mme VALERIE NASSIET, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Membre

M. SEBASTIEN ROY, CORSO MAGENTA, Invité

La vérité scientifique sera toujours plus belle que les créations de notre imagination et que les illusions de notre ignorance.

Claude Bernard (1813-1878)

REMERCIEMENTS

Je souhaiterais en premier lieu remercier mon encadrement, Madame Valérie NASSIET, Madame Bouchra HASSOUNE-RHABBOUR et Madame Tiphaine MERIAN pour leur suivi assidu de ce travail de thèse. Elles ont toutes trois fait preuve de beaucoup de pédagogie et de patience, afin de s'assurer que toutes les notions scientifiques vues durant la thèse étaient bien acquises. J'ai, grâce à elles, acquis de la maturité scientifique. De plus, toutes trois ont œuvré pour le bon déroulement de la thèse, aussi bien d'un point de vue financier que logistique et humain.

Il est aussi important de remercier Monsieur Sébastien ROY et Mr Stanislas CHEVALLIER de Corso Magenta pour la direction du projet ainsi que le bon déroulement de celui-ci. Les partenaires du projet, Madame Elisa CAMPAZZI et Monsieur Stephane Suel d'Airbus, Monsieur Christophe COLIN d'AirFrance et Monsieur Didier BARREAU de la DGA ont été des maillons importants du projet SYSCO et ont fortement œuvré pour son bon déroulement.

Je souhaite aussi remercier tout particulièrement Jade, Guillaume, Arthur et Laurence pour leur amitié, qui m'a accompagné durant toute la thèse. C'est grâce à ce genre d'amis que l'on arrive souriant au travail, et que l'on repart le soir d'aussi bonne humeur que le matin. Ils ont pu m'apporter un soutien aussi bien moral que scientifique et ceci est inestimable durant les périodes difficiles de la thèse.

En parlant d'amis, il est aussi nécessaire de remercier tout le groupe de doctorants, Camille, Marie, ma « sœur Margot», Maël, Martin (s), Danilo, Yacin, Ferhat, Rabab et Yves, pour les excellentes soirées passées ensemble et pour la découverte de la vie nocture de Tarbes.

Bien sûr, cette thèse n'aurait pas pu être ce qu'elle est aujourd'hui sans le soutien des techniciens, je pense bien sûr à Amandine, et de tous mes collègues, qui ont pu me donner un coup de main sur les manipulations. L'entraide au sein des équipes et entre les équipes est primordiale afin d'assurer le succès d'un projet aussi long qu'une thèse.

Pour finir, je souhaite énoncer ma famille, mes parents, grands-parents, frère et sœur, sans qui je ne serais jamais arrivé au niveau d'un doctorat. Merci pour leur soutien sans faille,

sans qui tout cela n’aurait pas été possible. Je souhaiterais tout particulièrement énoncer ma mère, qui a eu la gentillesse et la patience de relire ce manuscrit.

Table des matières

Table des matières

REMERCIEMENTS 5

INTRODUCTION GENERALE 10

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 13

I) Introduction 13

I.1) Contexte de l'étude 13

I.2) Cahier des charges 15

I.3) Choix des matériaux pour le réseau interpénétré 16

II) Polymérisation des systèmes époxydes+amines et acrylates 17

II.1) Le système époxy/amine : réticulation thermique 17

II.2) Le système acrylate : réticulation UV 19

II.3) Copolymérisation et homopolymérisation du monomère hybride lors de la réticulation UV 20

III) Création et caractérisation d'un réseau interpénétré (IPN) époxyde acrylate à polymérisation séquentielle 23

III.1) Définition de l'IPN 23

III.2) Cinétique de réticulation et de ségrégation de phase d'un IPN séquentiel 24

III.3) Thermodynamique de ségrégation de phase 28

III.4) Effet de l'ajout d'un monomère hybride sur la ségrégation de phase 34

IV) Rhéologie 36

IV.1) Rhéologie des émulsions : adhésif avant réticulation UV 37

IV.1.a) Généralités sur la rhéologie 37

IV.1.b) Modèle de Palierne 38

IV.2) Rhéologie des IPN : après réticulation UV et thermique 41

V) Enjeux scientifiques 43

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES 45

I) Introduction 45

II) Matériaux 45

III) Réalisation de l'adhésif à double réticulation 51

III.1) Mélange des monomères de l'adhésif 51

III.2) Mise en place de la réticulation UV de l'adhésif 52

IV) Procédés de caractérisation de l'adhésif 55

IV.1) Analyse calorimétrique 55

IV.2) Analyse rhéologique 56

IV.3) Caractérisation Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) 61

V) Conclusion 63
CHAPITRE III : RETICULATION UV ET THERMIQUE DE L'ADHESIF 64
I) Introduction 64
II) Réticulation UV 66
II.1) Observation de la réaction d'homopolymérisation UV pour la PEGDA et l'AGE 66
II.2) Réticulation UV et variation du ratio « r » 73
II.3) Réticulation UV et variation du taux d'hybride 77
III) Réticulation thermique 83
III.1) Observation de la réticulation thermique du système TETM+IPDA 83
III.2) Effet de la variation du ratio r sur la réticulation thermique (φ=0%) 88
III.3) Influence de la variation du taux d'hybride sur la réticulation thermique 92
IV) Conclusion 95
CHAPITRE IV : INHIBITION DE LA REACTION DE RETICULATION THERMIQUE 97
I) Introduction 97
II) Etude de la réaction de condensation et d'hydrolyse pour le système IPDA + MEC 99
II.1) Suivi Cinétique de réaction de condensation par IRTF 99
II.2) Suivi au cours du temps de la réaction d'hydrolyse par IRTF 101
II.3) Etude thermique de l'hydrolyse des fonction imines 102
II.4) Conclusion 107
III) Observation de la réaction de condensation et d'hydrolyse pour le système complet 107
III.1) Cinétique de la réaction de condensation par IRTF 107
III.2) Cinétique d'hydrolyse par IRTF 110
III.3) Conclusion 112
IV) Influence de l'ajout de MEC sur la réticulation thermique 112
V) Conclusion 115
CHAPITRE V : ESSAIS RHEOLOGIQUES AVANT ET APRES UV - CONTRAINTES INTERNES 116
I) Introduction 116
II) Essais viscosimétriques : Influence de la PEGDA 119
III) Influence de la concentration d'hybride sur la morphologie et la stabilité de l'émulsion 123
III.1) Structure de l'adhésif avant UV pour r=0,2 et φ=0% 123
III.2) Structure de l'adhésif avant UV en fonction de la composition en AGE 126
III.3) Stabilité de la structure de l'adhésif avant UV en fonction de la composition en AGE 129
IV) Rhéologie après UV : influence de la concentration d'hybride sur la morphologie et la stabilité de l'adhésif 134
IV.1) Comparaison de la structure avant et après UV 134
IV.2) Comparaison de la structure de l'adhésif en fonction de la composition en AGE, après UV 136

V) Dilatation thermique de l'adhésif pendant et après la réticulation thermique 142
V.1) Introduction 142
V.2) Cinétique de réticulation thermique à 80°C 144
V.3) Essais de dilatation thermique différentielle pour un assemblage collé aluminium/adhésif : contraintes internes d'origine chimique et thermique 148
V.4) Essais de dilatométrie durant la réticulation thermique : contraintes internes d'origine chimique 150
V.5) Essais de dilatation thermique après réticulation thermique de l'adhésif 155
VI) Conclusion 169
CONCLUSION GENERALE 172
ANNEXES 178
ANNEXE I : Caractérisation IRTF de l'IPDA et des photoamorceurs 178
ANNEXE II : Présentation et caractérisation du système d'application de l'adhésif et de réticulation UV 180
ANNEXE III : Caractérisation IRTF avant et après UV pour le système r=0,2 φ=70% (Zoom sur la bande à 911cm^{-1}, normalisation sur la bande à 2870cm^{-1}) 183
ANNEXE IV : Calcul du coefficient de solubilité pour la PEGDA 184
ANNEXE V : DSC isotherme pour r=0,4 φ=0% à T=-20°C (Avant UV) 185
ANNEXE VI : Temps de mesure d'un point en fonction du nombre de points (rhéologie, balayage fréquentiel de 100 à 0,001 rad/s) 186
ANNEXE VII : Modélisation des flux de chaleur intervenant durant la réticulation thermique au niveau du fuselage et du patch SYSCO 187
BIBLIOGRAPHIE 190

INTRODUCTION GENERALE

Qu'ils soient civils ou militaires, les avions doivent être peints. La mise en peinture finale fait partie des dernières étapes du cycle de production et est tout aussi cruciale que les étapes de l'assemblage, car le rendu extérieur doit être parfait. Après la mise en service des aéronefs, aussi bien civils que militaires, il est nécessaire, dans le but de maintenir une esthétique irréprochable ainsi qu'une bonne protection du fuselage, de réaliser des opérations de peinture dans des zones ciblées lors de la maintenance/réparation. Or le cycle de maintenance peinture sur les avions comporte plusieurs étapes consommatrices de temps.

Le projet SYSCO (SYstème de peinture Sec COllé), qui est un programme RAPID (Régime d'Appui Pour l'Innovation Duale) mis en place avec les partenaires Corso Magenta, Airbus et Air France, va porter sur l'étude d'une solution innovante permettant de réduire le cycle de maintenance de plus de 90%. Ce travail va donc consister à étudier la faisabilité du collage de film sec de peinture, technologie mise au point par l'entreprise Corso Magenta, pour des applications en réparation/maintenance, définies comme cruciales sur les avions. Grâce à cette technologie, il serait possible d'apporter en une seule couche, les caractéristiques de plusieurs couches de peinture. Le gain de temps considérable, en utilisant cette technologie, est dû à la suppression de l'étape de masquage, dans le cas de systèmes comprenant plusieurs couleurs et/ou types de peinture, et du temps de séchage de chaque couche de peinture. Cette technologie permet aussi d'améliorer la qualité et le contrôle de la finition ainsi que de minimiser l'impact sur l'environnement en protégeant la santé des employés, lors de la maintenance/réparation.

Ce travail de thèse, effectué en collaboration avec l'entreprise Corso Magenta, située à Nanterre, va consister à développer et à étudier un patch de réparation des peintures d'avion, composé d'un adhésif et d'un feuil de peinture sèche. Le système feuil de peinture/adhésif devra posséder de nombreuses propriétés : application facile, réduction des COV (Composé Organique Volatil), bonnes propriétés mécaniques sous des contraintes de cyclage thermique et de pression. L'interface entre peinture/adhésif devra être fiable et pérenne.

Le premier chapitre aura pour but de présenter le cahier des charges du projet ainsi que les réponses apportées aux demandes des industriels. L'adhésif utilisé pour cette étude est un adhésif à double réticulation Ultraviolets (UV) et thermique, mettant en jeu un système polymérique Epoxy/amine et un système acrylate. Ensuite, les connaissances théoriques, nécessaires à la compréhension des chapitres expérimentaux suivants, seront détaillées. Dans un premier temps, les mécanismes de polymérisation des deux différents systèmes polymériques présents dans l'adhésif, seront présentés. Ensuite, la création d'un réseau polymère interpénétré (IPN) ainsi que les mécanismes de ségrégation de phase associés seront analysés. L'intérêt de l'ajout d'un monomère hybride, jouant le rôle de compatibilisant thermodynamique, sera motivé. Dans une dernière sous partie, les bases de la rhéologie ainsi que les modèles théoriques permettant de caractériser les mélanges de polymères thermodynamiquement incompatibles seront posés.

Le choix et la caractérisation Infra Rouge par Transformée de Fourrier (IRTF) des constituants de l'adhésif est détaillée dans le second chapitre. Les paramètres de réticulation UV sont déterminés dans le but d'optimiser le taux de réticulation du premier réseau acrylate et d'éviter l'amorçage de la réticulation thermique. Les moyens de caractérisation IRTF, Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et rhéologiques sont présentés à la fin de ce second chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude et à la caractérisation de l'influence par IRTF de la quantité d'acrylate et de monomère hybride sur la réticulation UV de l'adhésif dans un premier temps, et sur la réticulation thermique dans un second temps.

Le quatrième chapitre fait suite au constat que l'adhésif réticule à température ambiante, ce qui ne permet pas un stockage du patch à température ambiante. Afin de pallier ce challenge, un inhibiteur de réticulation a été ajouté à l'adhésif afin de bloquer les fonctions amines réactives, responsables avec les fonctions oxiranes de l'époxyde, de la réticulation thermique de l'adhésif. La réaction réversible responsable du blocage des fonctions amines a été observée par IRTF pour le système simple amine en présence de l'inhibiteur et pour le système complet Epoxy+Amine/Acrylate/Inhibiteur.

Le dernier chapitre est dédié à la caractérisation rhéologique de l'adhésif avant et après réticulation thermique. Ainsi, la stabilité du mélange biphasique après mélange des monomères et réticulation UV sera étudiée. Ensuite, durant et après réticulation thermique, les contraintes internes présentes dans l'adhésif seront qualifiées à l'aide d'essais de dilatométrie, pour deux proportions de monomère hybride.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I) Introduction

I.1) Contexte de l'étude

Les travaux de maintenance peinture des avions se décomposent en différentes étapes consommatrices de temps. En plus du décapage mécanique, de la protection des joints de mastic, du dégraissage et de l'application d'un primaire de protection, la mise en peinture classique se décompose de la même manière que lors de la première mise en peinture, à savoir :

- Un primaire extérieur d'accroche qui permet l'adhésion entre le primaire anticorrosion et les couches supérieures extérieures,
- Une couche intermédiaire éventuelle,
- Une couche de finition ou une base suivie d'un vernis qui apporte la brillance, la couleur et la durabilité.

L'application se fait avec des pistolets de peinture électrostatiques. Elle est réalisée successivement avec des temps d'attente nécessaire à la dé-solvatation entre chaque couche. Le temps nécessaire à la réparation peut atteindre 48h.

L'application des peintures liquides présente de nombreux inconvénients et contraintes aussi bien du point de vue HSE (Hygiène Sécurité Environnement), que du point de vue économique. Avec sa nouvelle approche dans les systèmes de peinture secs, Corso Magenta crée une rupture technologique. En effet, au-delà de sa forme liquide, la peinture peut aussi être considérée comme une couche de finition sèche conditionnée en bobines, fabriquée en usine dans des conditions contrôlées, puis appliquée par encollage comme un revêtement décoratif et comportant l'ensemble des couches du système de peinture. Ces systèmes de peinture secs peuvent être collés sur de larges surfaces (bobines de 1,30 m x 100 m) ou sous forme de patchs sur des petites surfaces.

La finalité du projet est de mettre au point un système de peinture sec collé pouvant remplacer, lors des maintenances des avions, les finitions actuelles dans certaines zones spécifiques.

Ainsi, les travaux et études qui vont être effectués ont pour objectif la maîtrise de la qualité du revêtement de finition et de son adhésion au substrat, en assurant au système de peinture sec/colle/substrat les performances requises.

Le revêtement de finition proposé par Corso Magenta se compose de (cf. Figure 1) :

- Une colle qui permet l'adhésion entre le substrat et le système de peinture sec,
- Un système de peinture sec qui intègre les différentes couches d'une finition classique à savoir un primaire (P), une couche intermédiaire (CI) et un Top Coat (TC) ou un Base Coat (BC)/Clear Coat (CC) (cf. Figure 2).

La solution du patch va permettre un gain considérable au niveau du temps, soit 46h.

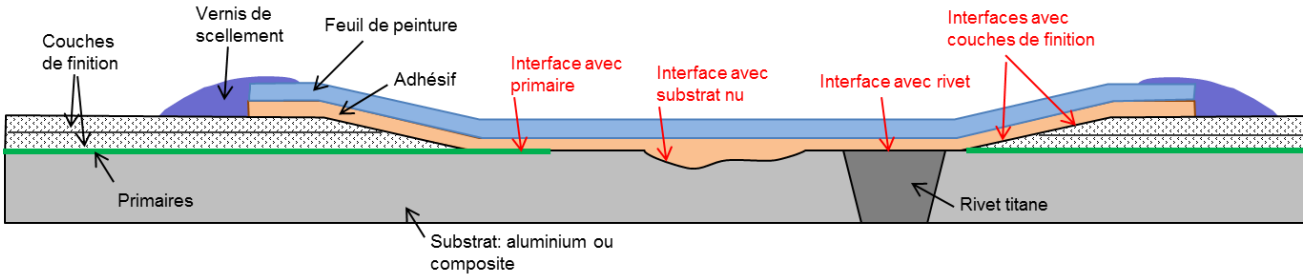


Figure 1: Présentation schématique du patch SYSCO.

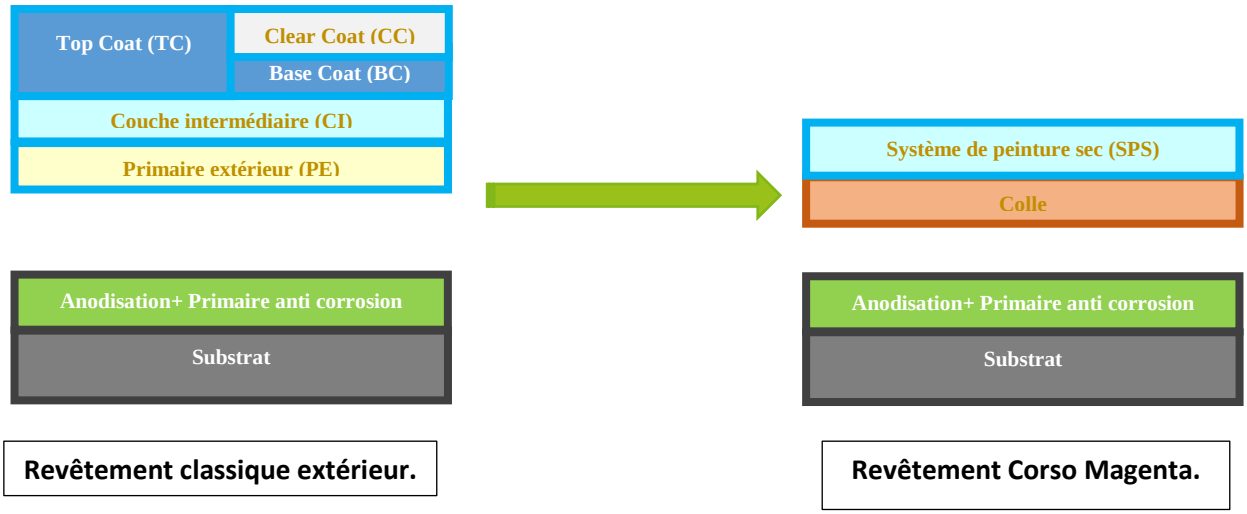


Figure 2: Composition du patch SYSCO (à droite) comparé au système de peinture actuel (à gauche).

I.2) Cahier des charges

Afin de mettre en œuvre cette solution, un cahier des charges concernant l'adhésif a été mis en place avec les différents partenaires du projet.

- La réticulation de l'adhésif doit être rapide (de l'ordre de quelques heures) et s'effectuer à des températures inférieures ou égales à 80°C,

- La réticulation de l'adhésif ne doit pas être enclenchée durant le temps de stockage (6 mois) à température ambiante,

- L'adhésif doit montrer une bonne adhérence avec les substrats en aluminium ou composites (pour le fuselage) et avec le feuil de peinture polyuréthane.

- L'épaisseur du joint de colle doit être de l'ordre de 100µm et rester constante durant le stockage du patch, avant son application sur le fuselage. Cette exigence du cahier des charges implique que l'adhésif ne doit pas fluer lors du stockage.

- L'adhésif complétement réticulé doit montrer une stabilité thermique pour un gradient de température de -70°C à 100°C.

- Les composants de l'adhésif doivent respecter la réglementation européenne REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals).

La réalisation du patch implique donc que l'adhésif doit être suffisamment liquide pour pouvoir l'étaler sur le feuil de peinture et assez visqueux pour avoir une stabilité dimensionnelle lors du stockage et pouvoir le manipuler sur le fuselage pendant la réparation/maintenance. L'idée est donc de réaliser un patch avec un adhésif partiellement réticulé, pour avoir la viscosité suffisante pour répondre au cahier des charges. Une fois le patch positionné sur le fuselage, la réticulation doit se poursuivre pour obtenir un réseau tridimensionnel ayant les caractéristiques mécaniques optimales.

La solution envisagée est inspirée de la technologie des prepregs. En effet, afin de préserver la viscosité du prepreg assez élevée, la réticulation de la matrice est stoppée à un taux de réticulation assez faible afin d'assurer une réticulation thermique optimale par la suite[1]. Pour cela, le prepreg est stocké à des températures inférieures à 5°C, le plus souvent à -20°C [2], afin de réaliser une trempe de la résine. Ce genre de stockage à froid n'est pas acceptable dans le cadre du projet, le patch devant être stocké à température ambiante.

Nous nous sommes donc inspirés de cette technologie pour réaliser le patch, sauf que pour la réticulation de l'adhésif, deux modes de réticulation différents seront mis en place. Un premier stimulus UltraViolet (UV) permettra d'obtenir un adhésif suffisamment visqueux pour garder sa stabilité dimensionnelle lors du stockage et un second stimulus thermique complètera sa réticulation lors de la réparation/maintenance. Le choix s'est porté sur l'utilisation de deux systèmes polymères mettant en œuvre des mécanismes de réticulations distincts, mais donnant au final un réseau interpénétré avec de bonnes propriétés mécaniques.

I.3) Choix des matériaux pour le réseau interpénétré

Un adhésif à double réticulation implique l'utilisation de différents stimuli afin d'enclencher les deux réticulations. Ceci implique l'utilisation de monomères possédant des fonctions réactives différentes, et qui sont donc non miscibles, mais donnant une structure finale IPN. Dans le domaine des adhésifs à double réticulation, trois combinaisons principales de types de monomères sont utilisées[3]:

- Epoxydes/acrylates,
- Uréthanes/acrylates,
- Vinylesters.

On peut tout d'abord observer que les monomères possédant des doubles liaisons en fin de chaîne (fonctionnalités acrylates, allyles ou vinyles), sont utilisés dans la plupart des adhésifs à double réticulation. En effet, leur polymérisation en chaîne (radicalaire, anionique ou cationique selon l'initiateur utilisé[4,5]) permet une réticulation rapide et la création d'un réseau à haute densité de nœuds de réticulation. Un avantage certain du système acrylate polymérisé par irradiation UV est la possibilité d'atteindre rapidement un taux de réticulation final élevé, en comparaison aux systèmes allyles par exemple[6]. En effet, une réticulation UV ne dure pas plus qu'une dizaine de secondes et des taux de réticulation de l'ordre de 80% sont atteints. De plus, les procédés de réticulation UV sont largement utilisés dans l'industrie et seront ainsi faciles à mettre en oeuvre par Corso Magenta lors de l'industrialisation du patch. Le système acrylate a donc été choisi pour ce travail.

Il est à noter qu'il est possible d'allier au système acrylate un autre système thermodurcissable de type époxyde ou uréthane. Notre choix s'est porté sur le système

époxy/amine pour plusieurs raisons. Les adhésifs à base de résine époxyde sont largement utilisés dans l'industrie aéronautique et ont montré une bonne adhérence sur tout type de substrat, car ils sont considérés comme des adhésifs structuraux pouvant transmettre les contraintes externes à la structure sans rompre[7]. De plus, de nombreux projets de recherches ont été réalisés au Laboratoire du Génie de Production[8,9,10] (LGP) et, ainsi, notre expérience et nos connaissances sur les systèmes époxy/amine et leur mécanisme de réticulation va nous permettre de centrer l'étude sur les phénomènes physico-chimiques qui auront lieu au sein de l'adhésif lors de la double réticulation . Le couple époxy/amine offre une large gamme de monomères disponibles, qui permettent, en fonction de leur structure (aliphatique, aromatique…) de modifier les propriétés finales de l'adhésif[11].

Le système époxy/amine répond aussi à d'autres exigences du cahier des charges. Grâce à une température de transition vitreuse plus élevée que celle des uréthanes [7], la stabilité thermomécanique de l'adhésif devrait être assurée sur toute l'amplitude du gradient thermique imposé à celui-ci. De plus, ces systèmes polymères montrent un faible retrait lors de la réticulation thermique[12], ce qui devrait assurer la stabilité géométrique du joint de colle, durant la réticulation finale sur le fuselage. Ce faible retrait évitera une éventuelle délamination entre le substrat aluminium et l'adhésif, du fait de la différence de coefficient de dilatation thermique. Enfin, ces polymères montrent une bonne résistance à la pénétration d'eau[13], ce qui est un atout majeur pour un adhésif utilisé sur un aéronef, et évite l'utilisation de primaires anti-corrosion.

Toutes ces considérations expliquent le choix d'un adhésif à double réticulation époxy/acrylate.

II) Polymérisation des systèmes époxydes+amines et acrylates

II.1) Le système époxy/amine : réticulation thermique

Il existe un large choix de résines époxydes et de durcisseurs amines disponibles dans le commerce. Selon la structure aliphatique, aromatique du monomère époxyde et de l'amine, les propriétés finales de l'adhésif ainsi que les températures et le temps de réticulation peuvent être adaptés selon les propriétés souhaitées du produit final[14]. Par exemple, la plage

de température de réticulation, en quelques heures, pour une amine aliphatique comme la Diethylenetriamine (DTA) avec une DGEBA varie de la température ambiante à 100°C, alors qu'avec une amine aromatique comme la Diaminodiphenylsulfone (DDS), la réticulation nécessitera des températures allant jusqu'à 200°C. Dans le cadre de ce projet, un système TETM+IPDA a été choisi. La résine TETM montre une bonne tenue mécanique en température et est couramment utilisée en aéronautique[15]. Ce système résine/durcisseur montre une température de réticulation adaptée au projet (de l'ambiante à 175°C). De plus, les deux monomères choisis respectent la réglementation REACH, point important du cahier des charges.

Le mécanisme de réticulation thermique d'un système époxy/amine est bien connu dans la littérature (cf. Figure 3)[16]. Celui-ci met en jeu une réaction de polyaddition entre une amine primaire (cf. Figure 3, (1)) et un groupement oxirane afin de créer une amine secondaire (cf. Figure 3,(2)). Celle-ci pourra réagir à nouveau avec un autre groupement oxirane afin de donner une amine tertiaire. Du fait de la fonctionnalité de l'amine supérieure à deux, le réseau formé sera en trois dimensions.

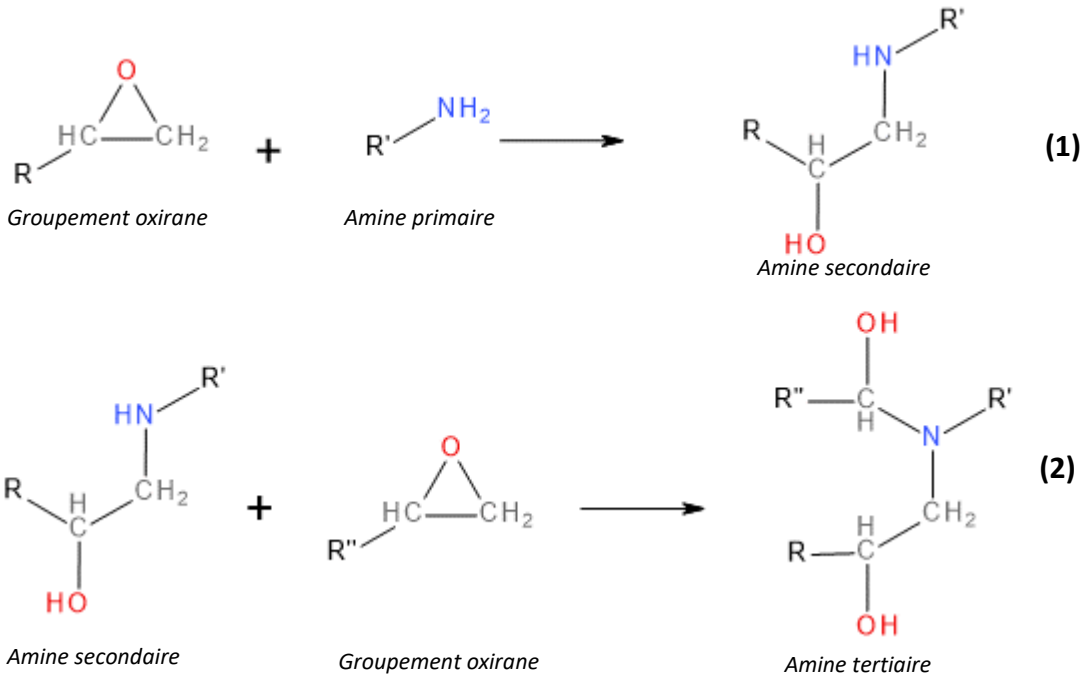


Figure 3: Réaction de polyaddition entre une amine et une époxyde.

Cependant, les amines permettant une réticulation pour une température ne dépassant pas 80°C (température de réticulation thermique maximale imposée par le cahier

des charges) peuvent enclencher la réaction (1) à température ambiante, ce qui pose un problème pour un stockage à température ambiante. Afin d'éviter une réticulation précoce de l'adhésif, un inhibiteur de réticulation doit être ajouté à la formulation de celui-ci. L'inhibiteur choisi est un solvant composé d'une fonction cétone qui réagira avec la fonction amine primaire et secondaire selon une réaction de condensation[17] (cf. Figure 4), afin de créer une fonction imine (1) et énamine (2). Ce processus va inhiber la réaction de réticulation. Sachant que cette réaction de condensation est réversible, en chauffant l'adhésif à des températures supérieures à la température ambiante et en présence d'eau, les fonctions énamines et imines sont hydrolysées, l'amine retrouve sa structure ainsi que sa réactivité initiale et pourra donc réagir avec les cycles oxiranes de la résine époxyde.

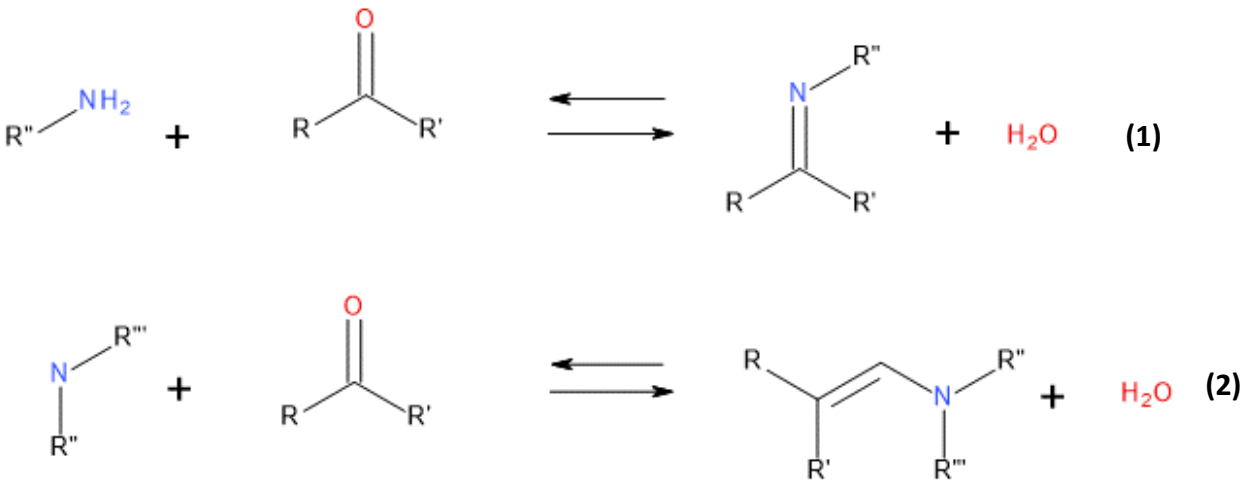


Figure 4: Réaction de condensation entre amine primaire (1) et une fonction cétone; entre amine secondaire (2) et une cétone.

II.2) Le système acrylate : réticulation UV

Le réseau acrylate est formé par homopolymérisation radicalaire des monomères acrylates sous rayonnement ultraviolet. Le groupement acrylate –O-CO-CH=CH_2, actif dans la réaction radicalaire, est composé d'une fonction ester –O-CO- et d'une fonction vinyle -CH=CH_2. Cette réaction d'homopolymérisation est rapide et se déroule en plusieurs étapes [18]:

- Une première **étape d'amorçage** (équations 1 et 2) durant laquelle un radical $R^{\cdot}$ sera formé à partir d'un initiateur, appelé ici photoamorceur, sous l'excitation par rayonnement UV. Ensuite, les radicaux sont transférés au monomère M pour donner un monomère activé :

$$I \rightarrow^{(hv)} 2R^{\cdot} \qquad \text{Eq. 1)}$$

$$R^{*} + M \rightarrow R\text{-}M^{\cdot} \qquad \text{Eq. 2)}$$

- Une **étape de propagation** (équation 3) : qui correspond à une addition de monomères activés sur la chaîne en croissance :

$$R\text{-}M_n^{*} + M \rightarrow R\text{-}M_{n+1}^{\cdot} \qquad \text{Eq. 3)}$$

- La propagation peut être stoppée par une **étape de terminaison** (équations 4, recombinaison, et 5, dismutation), qui s'effectue par la rencontre de deux radicaux, provenant soit de monomères acrylates, soit de l'initiateur radicalaire.

$$R\text{-}M_n^{\cdot} + R\text{-}M_p^{\cdot} \rightarrow R\text{-}M_{n+p}R \qquad \text{Eq. 4)}$$

$$R\text{-}M_n^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R\text{-}M_nR \qquad \text{Eq. 5)}$$

Comme il a été spécifié auparavant, l'étape d'initiation (cf. Equation 1) nécessite l'utilisation d'un photoamorceur, afin de créer un radical et de débuter la réaction en chaîne. Les photoamorceurs se scinderont de manière homolytique afin de former deux radicaux[19].

II.3) Copolymérisation et homopolymérisation du monomère hybride lors de la réticulation UV

Les monomères acrylates et époxydes ne sont pas compatibles d'un point de vue thermodynamique, ce qui va induire une ségrégation de phase au sein de l'adhésif. Afin de réduire cette ségrégation de phase, il est nécessaire d'introduire un monomère hybride qui jouera le rôle de compatibilisant entre la phase époxyde et la phase acrylate. Le monomère hybride, utilisé pour cette étude, comporte une fonction oxirane, pouvant réagir lors de la réticulation thermique de l'adhésif et d'un groupement fonctionnel allyle $-CH_2\text{-}CH{=}CH_2$, réagissant durant la réticulation UV de l'adhésif. La fonction allyle est composée d'une fonction vinyle et d'une fonction CH_2.

Du fait de l'introduction dans l'adhésif à double réticulation époxy/acrylate de monomères hybrides, deux réactions peuvent avoir lieu lors de la réticulation UV : une

réaction d'homopolymérisation radicalaire des fonctions allyles du monomère hybride et une réaction de copolymérisation radicalaire entre ces fonctions allyles du monomère hybride et les fonctions acrylates. Les mécanismes de la polymérisation radicalaire, vus dans la partie précédente, sont aussi valables pour les réactions de copolymérisation et d'homopolymérisation du monomère hybride[20]. La différence entre l'homopolymérisation des monomères allyles et des fonctions acrylates est la constante de vitesse des étapes de propagation et de terminaison, qui sont quasiment identiques pour les monomères allyles, ce qui implique qu'il est difficile d'obtenir des longueurs de chaîne (DPn) élevées. Une constante de vitesse aussi élevée peut-être expliquée par un mécanisme de transfert de chaîne au monomère, qui résulte en la création d'un radical stabilisé par conjugaison, ne permettant plus la propagation du radical.

Plusieurs études ont démontré la faisabilité d'une réaction de copolymérisation radicalaire entre des monomères allyles et acrylates[21,22,23]. Des travaux ont porté sur le taux de conversion final de l'acrylate [cf. référence 20]. Différents monomères allyles bifonctionnels et trifonctionnels sont mélangés avec des monomères acrylates. Un catalyseur, du cobalt, a été ajouté afin de favoriser la réaction de copolymérisation entre l'acrylate et le monomère allyle. Les auteurs ont démontré que le taux de conversion final de copolymérisation des fonctions allyles avec les fonctions acrylates est autour de 55-60%, en présence du catalyseur.

Ainsi, il est difficile de prévoir la structure du réseau après la réticulation UV d'un système avec des monomères éther allyles et acrylate, sans catalyseur. Deux réactions sont possibles : homopolymérisation du monomère allyle et la copolymérisation du monomère allyle avec le monomère acrylate. Cependant, il est impossible de prévoir la proportion d'une réaction par rapport à l'autre. Donc, après réticulation UV, pour les compositions comportant le monomère hybride, celui-ci sera présent sous trois formes : des monomères hybrides non réagis ; des monomères hybrides ayant homopolymérisé et créant une succession de fonctions oxiranes pendantes ; et, pour finir, des monomères hybrides ayant copolymérisé avec le réseau acrylate et créant aussi des fonctions pendantes oxiranes.

Le but du monomère hybride allyle est de jouer à la fois le rôle de **compatibilisant chimique** et de **compatibilisant physique**[24]. Du fait de sa capacité à réagir avec le monomère acrylate, il créera des liaisons covalentes entre le réseau époxyde et acrylate. Cependant, cette

réaction de copolymérisation n'est pas complète, il restera donc des monomères allyles non réagis ou homopolymérisés. On peut supposer que les fonctions vinyles réagies de l'acrylate et non réagies du monomère hybride possèdent une bonne affinité. Ceci est confirmé par le calcul des paramètres de solubilité δ_{i} , calculés à l'aide de la loi d'additivité des contributions élémentaires, développée par Van Krevelen[25] (cf. Annexe IV):

$$\delta_x = \sqrt{\frac{\sum_i E_{coh,i}}{\sum_i V_i}} \quad \text{Eq. 6)}$$

Avec $E_{coh,i}$ l'énergie de cohésion du groupement chimique i,

V_i Le volume molaire du groupement chimique i.

Une fois les paramètres du polymère et du liquide calculés, l'affinité entre les deux fonctions sera jugée d'autant plus importante que l'écart entre les paramètres de solubilité $\left|\delta_p - \delta_s\right|$ est faible[26].

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 pour les fonctions -CH_2- (aliphatique) et -CH=CH_2 (allyle).

Tableau 1: Paramètres de solubilité des fonctions CH_2 alyphatiques et des fonctions allyles.

Fonction	**Paramètre de solubilité (MPa$^{1/2}$)**	$(\boldsymbol{\delta_{-CH_2-}} - \boldsymbol{\delta_{-CH=CH2}})^2$ **(MPa)**
-CH_2- (aliphatique)	17,5	9,61
-CH_2=CH_2 (allyle)	14,4	

A partir du Tableau 1, on observe que $(\delta_{-CH_2-} - \delta_{-CH2=CH2})^2$ est assez faible. Ceci démontre que les fonctions -CH_2- (aliphatique) et -CH_2=CH_2 (allyle) possèdent une bonne compatibilité thermodynamique et que le monomère allyle pourra jouer le rôle de compatibilisant physique après la réticulation UV de l'acrylate, qui aboutit à la formation de fonctions éthyles.

III) Création et caractérisation d'un réseau interpénétré (IPN) époxyde acrylate à polymérisation séquentielle

III.1) Définition de l'IPN

Lors d'un mélange de deux polymères thermodurcissables de natures différentes (dans le cadre de cette étude, les systèmes époxyde+amine et acrylate, après réticulation UV et thermique des deux composants, deux types de structures peuvent être obtenues :

- Un **IPN complet** (cf. Figure 5) : les deux réseaux s'interpénètrent sans aucune liaison covalente entre eux,

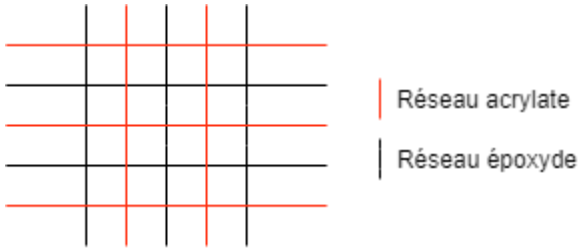


Figure 5: Représentation schématique d'un IPN complet.

- Un **graft-IPN** (cf. Figure 6): du fait de l'introduction dans le mélange d'un monomère hybride pouvant réagir avec les deux réseaux, des liaisons covalentes et faibles sont créées entre les deux réseaux.

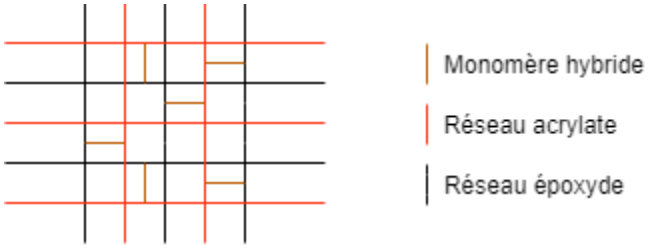


Figure 6: Représentation schématique d'un Graft-IPN.

Il est aussi possible de différentier les IPNs selon l'ordre de création des deux réseaux :

- Si les réseaux sont polymérisés en même temps, l'IPN est alors dit **simultané**,
- Si les deux réseaux sont créés l'un après l'autre, l'IPN est alors désigné comme **séquentiel**. Dans notre cas, le réseau acrylate est créé en premier, après rayonnement UV, et ensuite le réseau époxyde est polymérisé thermiquement.

Dans le cadre de ce travail, un IPN séquentiel complet époxyde/acrylate sera étudié et comparé à un graft-IPN (IPN créé lors de l'ajout d'un monomère hybride, pouvant réagir avec les deux systèmes).

L'influence des deux paramètres suivants r et φ, sur la cinétique de réticulation et sur la structure de l'IPN, sera étudiée :

- La proportion molaire de fonctionnalités vinyles et époxydes. Pour cela, nous introduisons le ratio « r » (cf. Equation 7) :

$$r = \frac{N_{vinyles}}{N_{oxiranes}} \qquad \text{Eq. 7)}$$

  Avec $N_{vyniles}$, le nombre de moles des fonctions vinyles contenues dans le mélange ; $N_{oxiranes}$, le nombre de moles des fonctions oxiranes contenues dans le mélange.

- La proportion molaire φ de fonctions acrylates provenant du monomère hybride (cf. Equation 8) :

$$\varphi = \frac{N_{fonctions\ vyniles\ \ du\ monomère\ hybride}}{N_{vinyles}} * 100 \qquad \text{Eq. 8)}$$

  Avec $N_{fonctions\ vyniles\ \ du\ monomère\ hybride}$, le nombre de moles des fonctions vinyles provenant du monomère hybride.

III.2) Cinétique de réticulation et de ségrégation de phase d'un IPN séquentiel

Afin d'estimer la structure finale de l'adhésif, il est important de connaître les cinétiques de réticulation des différents systèmes de l'IPN et de les comparer à celles de ségrégation de phase, induite par la réticulation.

De manière générale, lorsque l'on compare les cinétiques de réticulation des différents systèmes de l'IPN séquentiel aux systèmes seuls, des différences sont observées. Des études ont mis en évidence les phénomènes suivants (dans notre système, polymère I correspond au système acrylate comparées au polymère II, le système époxy/amine).

Influence des proportions des différents systèmes sur la cinétique de formation des réseaux et sur le taux de conversion final :

- Du fait de la dilution des monomères du polymère I dans le système du polymère II, le taux de conversion final de la réticulation du premier réseau

formé est plus élevé que lorsque celui-ci est réticulé seul (cf. Figure 7). Ceci peut être expliqué par la diffusion qui est facilitée par la dilution car les monomères du polymère II non réagis agissent comme un plastifiant pour les monomères du polymère I. Cependant, la cinétique de réticulation du réseau du polymère I est diminuée. En effet, les probabilités de rencontre entre les monomères et les radicaux du polymère I sont largement diminuées du fait de l'effet de dilution. Cet effet de dilution influence donc les constantes de réaction de la réaction radicalaire de l'acrylate, et dépend de la fraction volumique du système du polymère II et de la différence de densité entre le système Polymère I et le système Polymère II[27].

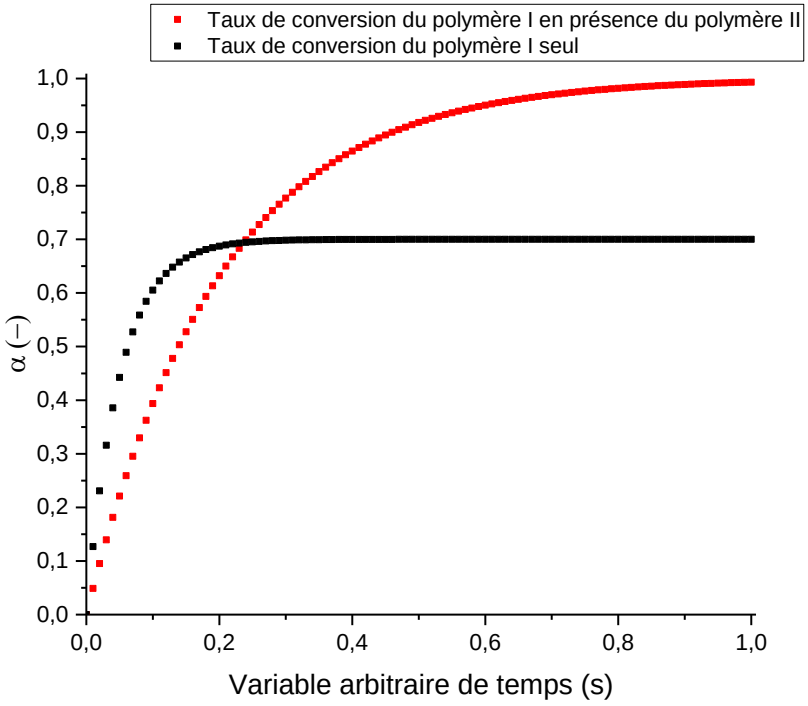


Figure 7: Représentation schématique du taux de conversion en fonction d'une variable temporelle arbitraire pour deux cas : polymère I seul (en noir) et polymère I en solution avec le polymère II (en rouge).

- En outre, plus la proportion massique de polymère I augmente dans le mélange, plus la vitesse maximale de réaction de réticulation augmente car on augmente les probabilités de rencontre entre les radicaux créés par l'étape d'initiation.
- La cinétique de réticulation du second réseau du polymère II, ainsi que le taux de conversion finale diminuent aussi, avec l'augmentation du taux massique de polymère I dans le mélange. Ceci est expliqué par la gêne stérique occasionnée

par le premier réseau acrylate formé, qui réduit la mobilité des monomères époxydes. De plus, la présence du premier réseau acrylate augmente la température de transition vitreuse (T_g) du mélange, conduisant à la vitrification du matériau, avant la fin de la réticulation de l'époxyde. Cependant, K.Dean et al.[28] ont démontré qu'une post-cuisson à des températures supérieures aux T_g des réseaux constituant l'IPN (Vinyle ester//DGEBA/DDM), permettait d'atteindre un taux de conversion final proche de 100%.

Présence de réactions secondaires :

Il a été aussi démontré que des réactions secondaires non souhaitées pouvaient avoir lieu entre les constituants du mélange et peuvent donc affecter les cinétiques de réticulation. Par exemple, à partir de 70°C, Claus-Peter Klages et al.[29] ont démontré que les fonctions vinyles pouvaient réagir avec les amines secondaires selon la réaction de Mannich. Cependant, cette réaction n'est plus possible si le réseau acrylate est réticulé en premier à des températures inférieures à 70°C, ce qui est le cas pour notre système.

Séparation de phase :

La séparation de phase est, d'un point de vue cinétique, déterminée par la capacité des monomères à diffuser dans le système non réticulé. Ainsi, afin de prévoir la morphologie d'un IPN simultané après réticulation de ses deux systèmes, il faut comparer la cinétique de réticulation et le temps de gel du premier réseau avec ceux du second réseau. Suthar et al.[30] rapportent, pour des IPN simultanés, que si les temps de gel et les cinétiques de réticulation des deux systèmes sont similaires, la ségrégation de phase est moins prononcée et la taille des inclusions est minimale. Cependant, ces considérations doivent être adaptées pour un IPN dit séquentiel, le premier réseau étant formé avant le second. Des essais de diffusion de la lumière ont été réalisés par K. Yamanaka et al[31] sur un semi-IPN thermoplastique (Polyéthersulfone, matrice) /thermodurcissable (époxy/amine, phase dispersée) durant la polymérisation du système époxy/amine. La morphologie du réseau époxy/amine n'évolue plus une fois le temps de gel du réseau époxy/amine atteint. Cette expérience démontre aussi l'importance de la température choisie pour la réticulation. En effet, si on augmente la température de réticulation, la mobilité des chaînes est améliorée mais le temps de gel sera atteint plus rapidement, du fait de l'augmentation de la cinétique de la réaction chimique. Ainsi, grâce à des images prises au MEB (Microscope Electronique à Balayage), les auteurs

démontrent qu'une augmentation de la température de réticulation augmente la taille de la phase époxy/amine. De même, il a été montré qu'une montée en température rapide favorise la ségrégation de phase et augmente donc la taille des domaines de la phase dispersée époxy/amine.

En étudiant un mélange thermoplastique (Polyétherimide)/ thermodurcissable (époxy/amine), A. Bonnet et al. [27], ont réussi à déterminer la cinétique de réticulation du système époxy/amine après ségrégation de phase (cf. Figure 8). L'effet de dilution n'étant pas le même dans les zones riches en époxyde (phase α) ou dans la phase riche en thermoplastique (phase β), les cinétiques de réticulation diffèrent selon la zone du polymère observée. Il est donc logique d'observer une cinétique de réticulation plus rapide dans la phase α que dans la phase β, du fait de la probabilité de rencontre plus grande entre l'amine et l'époxyde dans la phase riche en époxy/amine que dans la phase riche en thermoplastique.

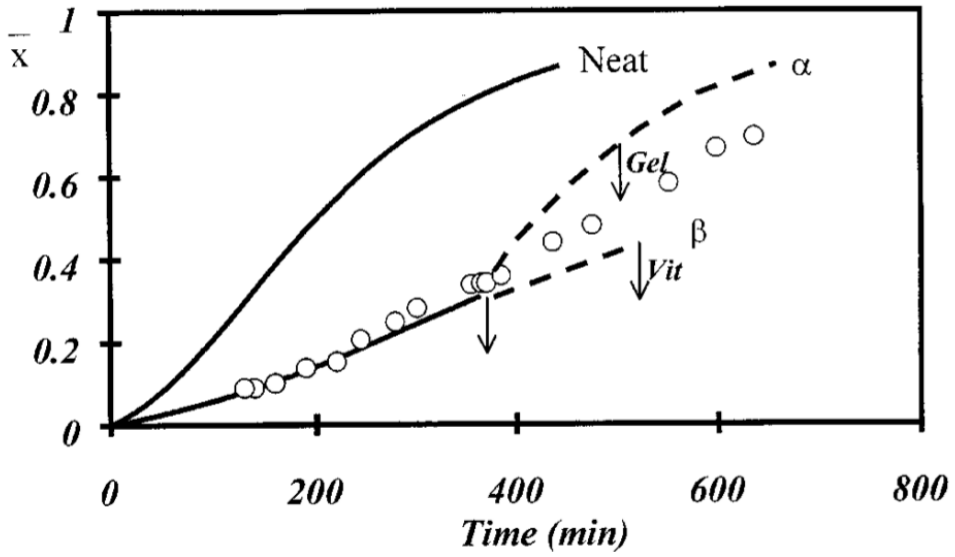


Figure 8: Taux de réticulation du système époxy/amine seul (trait continu) et dans le mélange thermoplastique/thermodurcissable (trait en pointillés).

Ainsi, pour résumer cette partie III.2, la cinétique de réticulation des deux systèmes dans un IPN séquentiel est influencée par l'effet de dilution des monomères dans le système complet, et par la cinétique de ségrégation de phase. Tout d'abord, l'effet de dilution permettra au premier réseau d'atteindre les taux de réticulation élevés mais diminuera sa cinétique. Son effet sur la cinétique du second réseau sera le même mais des taux de réticulation moins élevés seront atteints du fait de la gêne stérique par le premier réseau. A cet effet de dilution doit être ajoutée la ségrégation de phase, due à l'augmentation de la masse molaire lors de la réticulation des deux systèmes. Ainsi, cette ségrégation de phase

s'arrête lors de la gélification du réseau. Or, la ségrégation de phase crée des zones riches en monomère I et d'autres zones riches en monomère II. Du fait de l'hétérogénéité de l'échantillon, les cinétiques de réticulation de chaque composant se trouveront changées selon la phase dans laquelle il se trouvera.

III.3) Thermodynamique de ségrégation de phase

Afin de prédire la morphologie finale d'un IPN, il est important de s'intéresser à la thermodynamique de ségrégation de phase.

Pour le cas de polymères totalement non miscibles, il a été démontré[32] qu'à l'équilibre thermodynamique, pour une fraction volumique Φ inférieure à la fraction volumique de percolation Φ_{perc}=0,16, une organisation en sphère de la phase dispersée peut être observée. Cependant, pour des fractions volumiques supérieures à Φ_{perc}, la phase dispersée sera co-continue.

Dans le cas de polymères miscibles sous certaines conditions (température, composition) il est intéressant d'établir des diagrammes de phase qui servent à prédire la structure de l'IPN final en fonction des proportions volumiques de chacun des constituants.

Afin de déterminer un diagramme de phase d'un mélange binaire (sans réaction entre les composants du mélange), il faut s'intéresser à la variation de l'énergie libre du mélange ΔF_{mix} en fonction de la température et des proportions volumiques de chaque constituant, donnée par l'équation de Flory-Huggings (cf. équation 9)[33]:

$$\Delta F_{mix} = kT\left[\frac{\Phi}{N_A}\ln(\Phi) + \frac{1-\Phi}{N_B}\ln(1-\Phi) + \chi\Phi(1-\Phi)\right] \quad \text{Eq. 9)}$$

Avec k la constante de Bolzmann,

T la température,

Φ la proportion volumique d'un des deux constituants ($1-\Phi$ étant celle du second constituant),

N_A et N_B le nombre de sites occupés par les composants A et B,

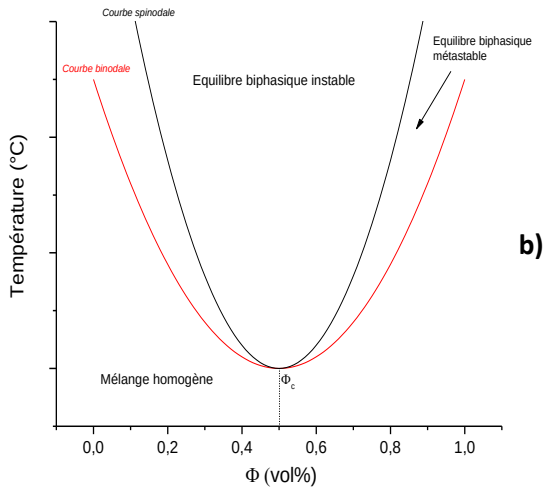
χ le paramètre d'interaction de Flory.

Le **paramètre d'interaction de Flory** prend en compte les paramètres de solubilité des composants A et B et donne donc une idée sur la compatibilité chimique des deux composants. Lorsque χ tend vers 0, les deux substances A et B sont miscibles et forment donc un mélange homogène. A l'inverse, plus χ est grand, moins A et B sont miscibles et plus la ségrégation de phase sera importante.

Afin de déterminer le diagramme de phase d'un mélange binaire de polymères, on se place à température constante, et on observe les variations de l'énergie libre du mélange en fonction de Φ. Lorsque $\frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial \Phi} = 0$, on détermine un point limite nommé **binodal**. Ce point est la limite entre un mélange avec une seule phase et un mélange biphasé. Pour $\frac{\partial^2 \Delta F_{mix}}{\partial \Phi^2} = 0$, le point **spinodal** délimite la séparation entre un équilibre métastable et un équilibre instable du mélange biphasé. On réitère le protocole précédant en faisant varier la température. On détermine le point critique Φ_c comme le point de contact entre les courbes spinodales et binodales. Deux cas peuvent apparaître (cf. Figure 9) :

- 1er cas : l'équilibre biphasique instable se situe à des températures supérieures à celle du mélange homogène, on parle alors de Lower Critical Solution Temperature (LCST) (cf. Figure 9a),
- 2nd cas : l'équilibre biphasique instable se situe à des températures inférieures à celle du mélange homogène, on parle alors de Uper Critical Solution Temperature (UCST)(cf. Figure 9b).

a)



b)

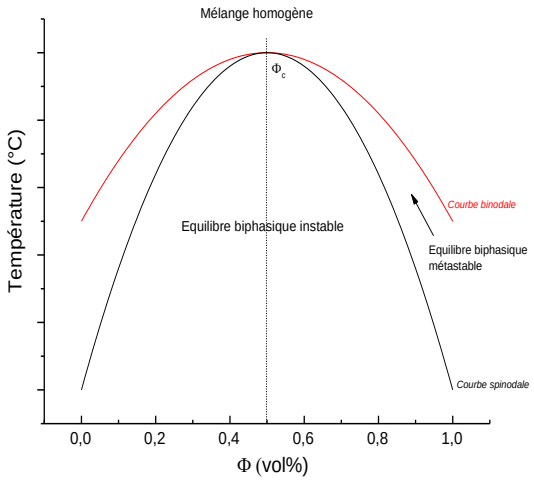


Figure 9: Représentation schématique d'un diagramme de phase d'un mélange bicomposant de type LCST (a) et de type UCST (b).

Ainsi, selon le couple (Température, Pourcentage volumique) choisi, le mélange de polymères peut se trouver dans différents états thermodynamiques et ainsi former des morphologies différentes. L'état biphasique métastable (entre les courbes binodales et spinodales) induira la nucléation et l'expansion de gouttelettes de la phase dispersée dans la matrice. Par contre, l'état diphasique instable induira une décomposition spinodale et ainsi une morphologie co-continue de la phase dispersée. Ces deux mécanismes de ségrégation de phase (nucléation et expansion, et décomposition spinodale) sont des états métastables.

La décomposition spinodale et le phénomène de nucléation/croissance de la phase dispersée sont des phénomènes de ségrégation de phase ayant lieu peu de temps après le mélange de deux polymères non miscibles[34]. Si on laisse le système au repos suffisamment longtemps, celui-ci tend à réduire sa tension de surface en minimisant sa surface de contact entre la phase dispersée et la matrice. Deux phénomènes peuvent avoir lieu :

1. **Le phénomène de coalescence** [31] : Cet effet peut avoir comme origine une contrainte mécanique extérieure ou des liaisons internes au mélange, qui rassemblent les clusters (agglomérat de monomères d'une même nature, acrylate dans notre cas) de petite taille et les fait coalescer, afin de former des clusters de diamètres plus importants. La coalescence d'une phase dispersée à comportement Newtonien comporte quatre étapes. Les particules vont tout d'abord se rapprocher (étape 1, cf. Figure 10) jusqu'à faire disparaître le film (étape 2, cf. Figure 10) de matrice entre elles et créer un « pont ». Ce « pont » entre les deux particules devient de plus en plus important (étape 3, cf. Figure 10) jusqu'à ce que les deux particules soient indiscernables l'une de l'autre et fusionnent pour donner une nouvelle particule de diamètre plus important (étape 4, cf. Figure 10). La cinétique de coalescence dépend de la fraction volumique de la phase dispersée. Pour $\Phi<0,1$, la cinétique de coalescence est dirigée par l'étape de collision entre les particules. Cependant, pour $\Phi>0,1$, l'étape prédominante est celle de déformation des particules et de création du « pont » entre elles.

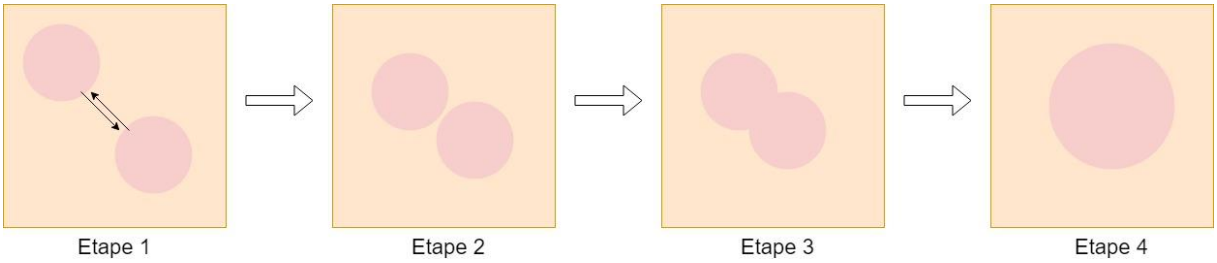


Figure 10: Représentation schématique des quatre étapes de la coalescence (matrice en orange, phase dispersée en rouge).

2. **Le mûrissement d'Ostwald (cf. Figure 11):** le système tend à vouloir diminuer la tension interfaciale entre les clusters de sa phase dispersée et la matrice. Or, les clusters, dont le rayon est inférieur à un rayon critique R_c, possèdent une tension interfaciale plus élevée que les clusters de grande taille. Ainsi, les macromolécules de ces petits clusters vont diffuser dans la matrice (flèche rouge, cf. Figure 11) vers les clusters de taille $R>R_c$. De cette manière les petits clusters vont disparaître au profit des clusters de plus grande taille. La cinétique d'augmentation du rayon des clusters, due à cet effet d'Ostwald, a été relatée par D.W. Park et al.[35] et est résumée par l'équation suivante (cf. équation 10) :

$$R^3 = \left(\frac{4}{9}\right) D\xi t \qquad \text{Eq 10)}$$

Avec t le temps,

D le coefficient de diffusion des macromolécules des clusters dans la matrice,

ξ un coefficient déterminé par l'équation suivante :

$$\xi = \frac{2\gamma_0,}{\Delta C^2(\frac{\partial \mu}{\partial C})} \qquad \text{Eq 11)}$$

Avec γ_0, la tension interfaciale,

ΔC, la différence de concentration du polymère de la phase dispersée contenu dans les clusters et la matrice,

$\frac{\partial \mu}{\partial C}$, le gradient de potentiel chimique en fonction de la concentration.

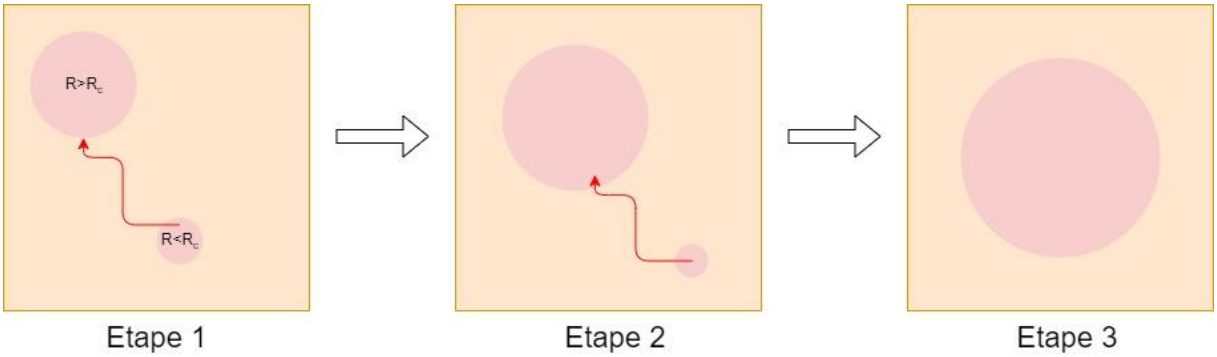


Figure 11: Représentation schématique du mûrissement d'Ostwald en trois étapes (matrice en orange, phase dispersée en rouge).

Les diagrammes de phase présentés précédemment sont valables seulement dans le cas d'un mélange de deux polymères qui ne subissent aucune réticulation et pour lesquels la masse molaire est constante. La réticulation thermique ou par radiation UV augmente la masse molaire du polymère et change ainsi le diagramme de phase. L'évolution du diagramme de phase de type LCST durant la polymérisation a été déterminée pour un IPN époxy/amine//Polyéthersulfone (PES) (cf. Figure 12)[36]. On observe ainsi qu'avec l'augmentation de la masse molaire, même si la température de réticulation est choisie afin d'avoir un mélange homogène à t_0, la courbe binodale (trait continu) se translate vers des températures plus basses et donc vers des compositions plus importantes en PES. Ceci conduit à une ségrégation de phase durant la réticulation.

Le même constat a été réalisé pour un diagramme de phase de type UCST [31].

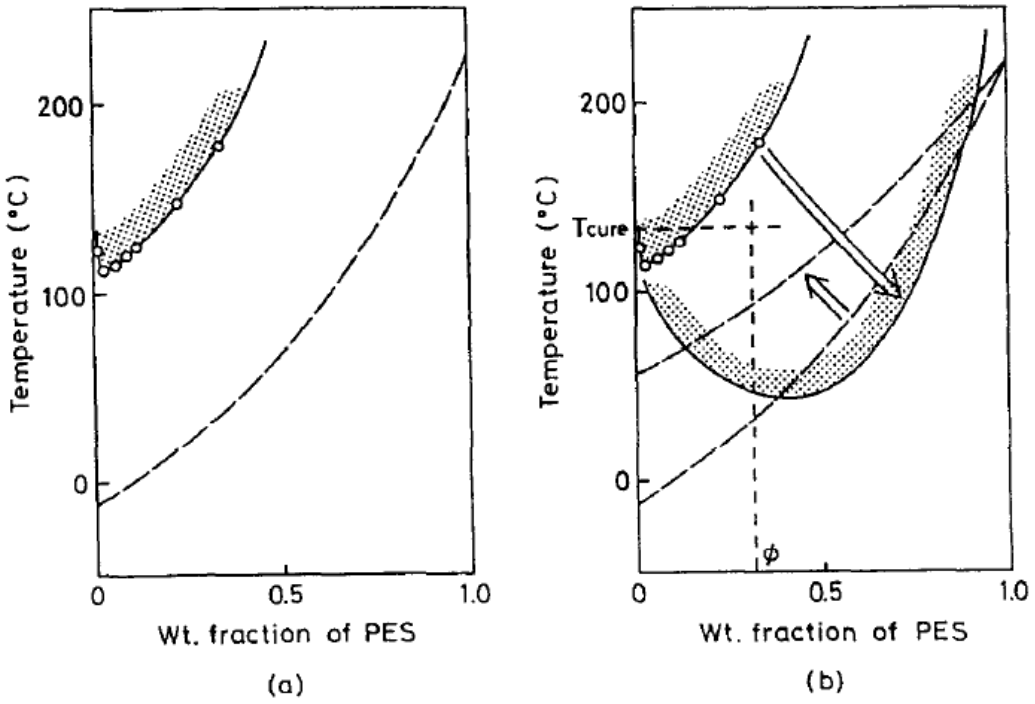


Figure 12: Evolution du diagramme de phase du système époxy/amine//Polyéthersulfone durant la réticulation du système époxy/amine (Trait continu : ligne spinodale, trait discontinu : température de transition vitreuse ; (a) avant la réticulation, (b) après la réticulation) [31].

Après avoir déterminé le type de morphologie associé à un couple (température, composition), il est intéressant d'estimer la taille de la phase dispersée. A partir de considérations thermodynamiques, il est possible de prédire la taille des domaines du polymère II dans un réseau de polymère I. A. A. Donatelli et al.[37] ont réussi à déterminer la taille des clusters du polymère II linéaire dans un réseau de polymère I. Cette approche est aussi généralisable pour des IPN complets.

Pour conclure, lorsque l'on mélange des monomères, deux cas sont à prévoir :

- ***Soit ils ne sont absolument pas miscibles et seule la proportion volumique de la phase dispersée doit être prise en compte afin de prédire la morphologie du mélange pour des temps longs de ségrégation de phase,***
- ***Soit les deux systèmes sont miscibles pour certaines conditions de températures et de compositions et alors, selon le couple Température/Composition, le mélange sera homogène ou hétérogène. Dans le cas hétérogène, deux processus sont possibles : nucléation et croissance de clusters ou décomposition spinodale. Ces deux processus mènent à un***

équilibre instable et deux autres phénomènes prennent le pas pour des temps plus longs : la coalescence et la mûrissement d'Ostwald.

III.4) Effet de l'ajout d'un monomère hybride sur la ségrégation de phase

Il a été démontré par plusieurs publications, que la création d'un graft-IPN diminue la ségrégation de phase au sein de l'IPN[38] et améliore ainsi les propriétés mécaniques du matériau[39,40], par rapport à un IPN complet ou à un semi-IPN (Polymère thermoplastique au sein d'un polymère thermodurcissable). On peut citer comme exemple Edward F. Cassidy et al. [40], qui ont étudié un IPN époxy/polyuréthane. Le Tableau 2 rassemble les différentes propriétés thermiques et mécaniques des semis, complet et graft IPN PU/époxy :

Tableau 2: Comparaison des propriétés mécaniques et thermiques entre un IPN complet et un graft IPN PU/époxy.

Echantillon	**Dureté (shore A)**	**Elongation à la rupture (%)**	**Contrainte à la rupture (MPa)**	**Température de transition vitreuse (K)(Nombre de T_g)**
IPN complet	85	289	28,2	260 (1)
Graft IPN	88	232	29,7	295 (1)

Les propriétés mécaniques élevées du graft-IPN sont expliquées par un enchevêtrement permanent entre les deux réseaux grâce au nombre élevé de liaisons covalentes liant le système PU au système époxyde, et aussi par une meilleure adhésion entre les deux phases. L'amélioration de la compatibilité entre les deux réseaux est démontrée par la présence d'une seule T_g, supérieure à celle des deux autres types d'IPN. Des observations au MEB ont permis de déterminer une micro dispersion de phase de l'époxyde dans le PU et aucune ségrégation de phase n'a été observée pour le graft IPN.

Il existe deux types de compatibilisants [24] :

- Les compatibilisants dits **physiques**, comme les copolymères à bloc, souvent utilisés afin de compatibiliser des mélanges de thermoplastiques. Ils se placent à l'interface entre les deux phases et créent des liaisons faibles avec la matrice et la phase dispersée.

- Les compatibilisants dits **réactionnels**, qui réagissent avec les monomères du mélange et créent ainsi des liaisons covalentes entre les deux réseaux.

Dans ces travaux, nous utiliserons un compatibilisant de type réactionnel et physique, le monomère « hybride », qui nous permettra de créer des liaisons covalentes et faibles entre le réseau acrylate et époxyde.

La diminution de la taille de la phase discontinue, observée pour les travaux d'Edward F. Cassidy et al. [40], peut être expliquée par la diminution de la tension interfaciale entre les particules et la matrice, due à l'ajout d'un compatibilisant[41]. Cependant, des explications complémentaires peuvent être avancées afin d'expliquer la diminution de la taille de phase. En effet, le phénomène de coalescence entre les différents clusters de la phase dispersée est largement diminué voire même supprimé. La suppression de l'effet de coalescence peut être expliquée de deux manières [40] :

- Le fait de rapprocher deux clusters force le compatibilisant à migrer hors de l'espace compris entre les deux clusters et crée ainsi un gradient de concentration de compatibilisant. La contrainte de Marangoni ainsi générée stabilise l'interface entre les deux clusters et empêche ainsi leur coalescence.
- La seconde théorie affirme que le compatibilisant est mis en compression par le rapprochement de deux clusters, ce qui diminue le nombre de configurations du compatibilisant. On peut donc l'assimiler à un ressort comprimé, placé à l'interface matrice/phase dispersée. Ainsi, une répulsion élastique est créée et repousse les deux clusters.

T. Tang et al.[42] ont déterminé, à partir de la thermodynamique et de l'équation de Gibbs de l'énergie libre de mélange, une équation reliant le rayon moyen R des clusters en émulsion et la concentration C en compatibilisant. Cette équation comporte une exponentielle décroissante, ce qui est en accord avec les observations expérimentales (cf. équation 12) :

$$R = (R_0 - R_s)e^{-KC} + R_s \qquad \text{Eq. 12)}$$

Avec R_0 le rayon de la phase dispersée en l'absence de compatibilisant,

R_s le rayon de la phase dispersée quand le compatibilisant est mis à saturation,

K une constante positive.

Pour résumer, l'ajout d'un compatibilisant réactionnel ou physique a comme effet majeur de diminuer la taille de la phase dispersée et donc d'améliorer l'homogénéité du matériau. Ceci a pour effet une amélioration des propriétés mécaniques macroscopiques. Pour cela, plusieurs mécanismes sont proposés : diminution de la tension interfaciale et de l'effet de coalescence des clusters.

IV) Rhéologie

L'adhésif à double réticulation développé dans cette étude passe par différents états de la matière : après le mélange des monomères et avant réticulation UV, l'adhésif est à l'état liquide et peut être considéré comme une émulsion avec des clusters d'acrylate dans une matrice liquide époxy/amine. Une fois la première réticulation par irradiation UV réalisée, l'adhésif est composé d'un réseau acrylate entouré par une matrice époxy/amine toujours à l'état liquide. L'état physique de l'adhésif à partir de cette première étape de réticulation dépend de sa composition. Après la réticulation thermique, l'adhésif devient solide et il y a création d'un IPN entre le réseau acrylate et le réseau époxy/amine.

Cependant, quelle que soit l'étape du processus de création de l'adhésif, on observe l'apparition d'une interphase, qui sera plus ou moins importante selon la compatibilité des composants du mélange. L'équation 13[43] relie la taille de l'interphase l au coefficient d'interaction de Flory χ, pour un mélange de deux polymères à l'état liquide (cf. équation 13):

$$l = \frac{2a}{\sqrt{6\chi}} \qquad \text{Eq. 13)}$$

Avec a, longueur bout à bout des chaînes de polymère.

Cette équation n'est valable que pour des mélanges de polymères non miscibles ($\chi > 0$) et des valeurs de χ assez basses. Ainsi, moins les composants du mélange seront miscibles, plus la taille de l'interphase sera faible. Cependant, même pour des polymères hautement incompatibles (χ positif), une interphase de l'ordre de la taille d'un monomère est créée[44].

Or l'étude rhéologique d'un mélange de polymères est particulièrement adaptée à l'étude de cette interphase entre la phase dispersée et la matrice. En effet, en faisant varier la fréquence d'excitation, il est possible de balayer l'ensemble des temps de relaxation présents dans l'échantillon et ainsi accéder à différentes échelles de morphologie du mélange. Cette

interphase entre les deux composants de l'adhésif possède une influence prépondérante sur les propriétés de l'adhésif (T_g, adhérence, résistance aux chocs).

IV.1) Rhéologie des émulsions : adhésif avant réticulation UV

IV.1.a) Généralités sur la rhéologie

La rhéologie est une méthode de caractérisation permettant d'observer le caractère viscoélastique des polymères. Ainsi, sous l'effet d'une déformation en cisaillement sinusoïdale $\gamma^*(\omega)$ impliquant une contrainte de cisaillement $\sigma^*(\omega)$, il est possible de remonter au module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ (cf. équation 14) :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad \text{Eq. 14)}$$

Avec $G'(\omega)$, le module de stockage d'énergie, caractéristique du caractère élastique du polymère,

$G''(\omega)$, le module de perte, caractéristique du caractère visqueux du polymère.

Afin d'accéder aux propriétés viscoélastiques du matériau, il est nécessaire de travailler dans le domaine linéaire de l'échantillon. En effet, il faut imposer une contrainte mécanique assez importante pour mesurer G' et G'' mais pas assez importante pour changer la structure du polymère. C'est pourquoi, il est nécessaire avant tout essai fréquentiel de réaliser des balayages en déformation, à fréquence constante, et de choisir soigneusement la déformation utilisée pour le balayage en fréquence. Les modules de stockage et de perte dépendent de la fréquence, il est aussi important de s'assurer que le régime linéaire est respecté pour toutes les fréquences balayées lors du balayage fréquentiel.

Une fois que les considérations citées précédemment sont respectées, il est possible de réaliser un balayage fréquentiel sur une large plage de fréquences. L'amplitude importante de balayage permet de solliciter un large panel de temps de relaxation τ (ω=1/τ) et d'échelles d'observation. Cependant, afin d'atteindre des fréquences difficiles à atteindre lors d'essais rhéologiques, il est possible d'utiliser le principe de superposition Temps-Température et de tracer des courbes maîtresses du matériau polymère. Ainsi, pour un matériau viscoélastique, il est possible de déterminer trois zones de comportements différents.

Ces trois zones peuvent être définies de la manière suivante :

- **La zone terminale (fréquences faibles)** : G''>G', $G' \propto \omega^2$ et $G' \propto \omega$. La zone terminale est caractéristique d'un écoulement visqueux et est présente dans tous les matériaux.
- **La zone caoutchoutique (fréquences intermédiaires)** : Du fait que G'>G'', le comportement élastique de l'échantillon prédomine. De plus, G' reste constant. Cette zone n'apparaît que si des enchevêtrements ou des nœuds de réticulation sont présents dans l'échantillon.
- **La zone vitreuse (hautes fréquences)** : G'>G''. Prédominance du comportement élastique du matériau par rapport à sa partie visqueuse.

Le modèle de Maxwell généralisé peut permettre de modéliser les modules de stockage et de perte pour la zone terminale et le début de la zone caoutchoutique. Les modules G' et G'' peuvent être exprimés de la manière suivante (cf. équations 15 et 16) :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^{i=M} \frac{G_i {\lambda_i}^2 \omega^2}{1+{\lambda_i}^2 \omega^2} \qquad \text{Eq. 15)}$$

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^{i=M} \frac{G_i \lambda_i \omega}{1+{\lambda_i}^2 \omega^2} \qquad \text{Eq. 16)}$$

La modélisation des modules à l'aide des équations 15 et 16 permet déterminer un spectre de temps de relaxation. Le plus grand temps de relaxation (correspondant au croisement entre G' et G'' en représentation fréquentielle) est appelé le temps moyen du polymère.

IV.1.b) Modèle de Palierne

Lorsque l'on mélange deux types de monomères à l'état liquide, on peut assimiler ce mélange à une émulsion avec une matrice et une phase dispersée sous forme de gouttelettes. Ainsi, sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, la phase dispersée va se déformer et ne sera plus à l'équilibre thermodynamique. La rhéologie permet donc d'observer le retour du système à l'équilibre entre les forces viscoélastiques entourant la phase dispersée et la pression de Laplace, due à la tension de surface des gouttelettes. Plusieurs modèles ont été développés afin de modéliser de tels systèmes, dont le modèle de Palierne. Quelques soient les théories développées, les déformations microscopiques imposées au mélange sont reliées au comportement macroscopique du mélange à partir des caractéristiques suivantes :

- Les modules complexes G_i^* et G_m^* des composants du mélange (avec G_i^*, le module complexe des inclusions et G_m^*, le module complexe de la matrice),
- La fraction volumique ϕ de la phase dispersée,
- Le rayon R des gouttes de la phase dispersée,
- La tension interfaciale γ_0 entre les deux constituants,
- Les conditions d'écoulement (fréquence, déformation).

Le modèle de Palierne a été développé dans le cas d'un mélange de polymères viscoélastiques et incompressibles en émulsion[45]. La phase dispersée doit être sous forme sphérique à l'équilibre et ne doit pas dépasser une proportion volumique de 0,16, afin d'éviter une morphologie co-continue. Le modèle de Palierne a été développé pour les phases dispersées polymoléculaires en taille et afin de prendre en compte les interactions entre particules. Ce modèle permet une relation entre le module complexe du mélange G* et le module complexe de la matrice G_m* et des inclusions G_i* :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega)\frac{1+3\sum_i \varphi_i H_i(\omega)}{1-2\sum_i \varphi_i H_i(\omega)} \qquad \text{Eq. 17)}$$

$$\text{Avec} \quad H_i(\omega) = \frac{4\frac{\gamma_0}{R_i}[2G_m^*(\omega)+5G_i^*(\omega)]+[G_i^*(\omega)-G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega)+19G_i^*(\omega)]}{40\frac{\gamma_0}{R_i}[G_m^*(\omega)+G_i^*(\omega)]+[2G_i^*(\omega)+3G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega)+19G_i^*(\omega)]} \qquad \text{Eq. 18)}$$

Avec ω la fréquence,

$\gamma_0$la tension interfaciale entre la matrice et les inclusions,

R_i le rayon de l'inclusion i,

φ_i la fraction volumique de l'inclusion i.

Il est possible de simplifier l'équation 18 pour une répartition de rayons resserrée de la phase dispersée en supprimant la sommation sur i. Cela donne l'équation 19:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega)\frac{1+3\varphi H(\omega)}{1-2\varphi H(\omega)} \qquad \text{Eq. 19)}$$

$$\text{Avec} \quad H(\omega) = \frac{4\frac{\gamma_0}{R}[2G_m^*(\omega)+5G_i^*(\omega)]+[G_i^*(\omega)-G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega)+19G_i^*(\omega)]}{40\frac{\gamma_0}{R}[G_m^*(\omega)+G_i^*(\omega)]+[2G_i^*(\omega)+3G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega)+19G_i^*(\omega)]} \qquad \text{Eq. 20)}$$

L'équation 19 est la généralisation de plusieurs modèles plus anciens:

- Si on annule la tension interfaciale, on retrouve l'étude de Dickie[46]. L'équation 21 devient alors :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega)\frac{1+\frac{3}{2}M}{1-M} \qquad \text{Eq. 21)}$$

Avec $M = \sum \phi_i \frac{2(G_i^*(\omega)-G_m^*(\omega))}{2G_i^*(\omega)+3G_i^*(\omega)}$

On constate que, si la tension interfaciale est annulée, le modèle de Dickie est une approximation convenable pour les fréquences supérieures à celles de la remontée élastique (cf. Figure 13). Ainsi, ceci démontre que la remontée élastique est principalement due à la tension interfaciale entre les deux polymères.

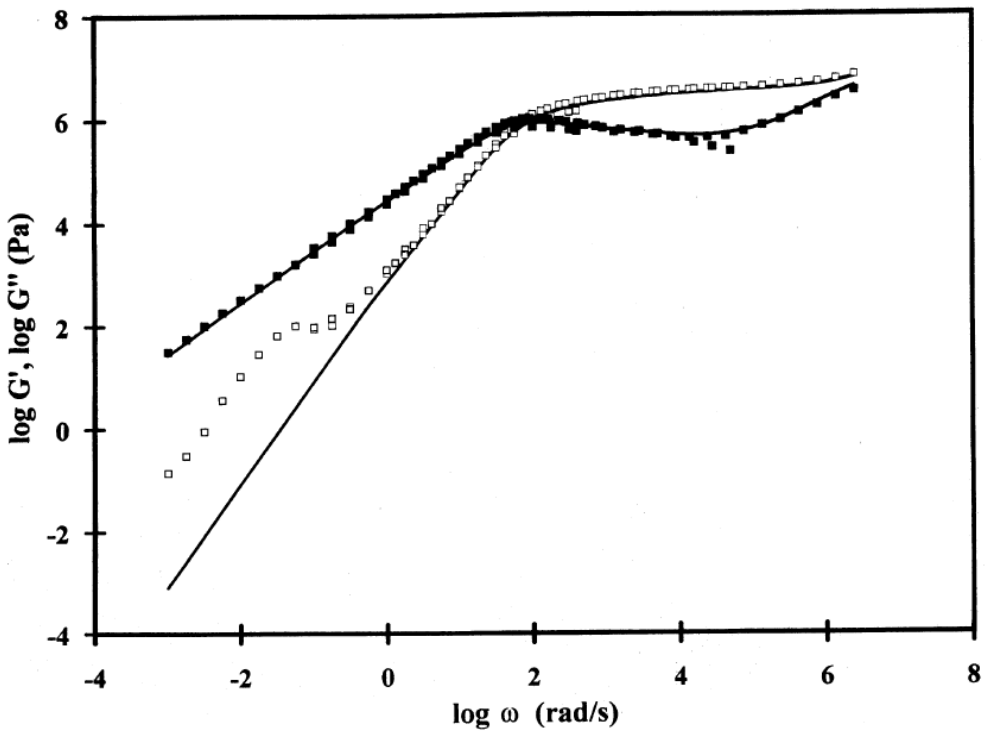


Figure 13: Comparaison entre le modèle de Dickie (trait continu) et le modèle de Palierne (carrés remplis et vides=)[47] Les carrés vides correspondent à G' et remplis, à G''.

- Si la phase dispersée est considérée comme purement élastique et la matrice purement visqueuse, alors le modèle de Palierne est analogue à l'étude de Fröhlich et Sack[48], pour un mélange monodisperse à faible concentration de phase dispersée,
- Dans les cas où la phase dispersée et la matrice sont considérées comme purement visqueuses, on rejoint la théorie d'Olroyd[49], mise en place pour des solutions diluées, en tenant compte de la tension interfaciale,
- Si la phase dispersée sont des billes de module infini, on trouve l'équation suivante :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega)\frac{1+\frac{5}{2}\phi}{1-\phi} \qquad \text{Eq. 22)}$$

Pour de faibles concentrations de la phase dispersée, on retrouve la loi d'Einstein[50] :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega)(1 + 2.5\phi)$$ Eq. 23)

La relation d'Einstein prédit une pente de 2.5 ϕ pour de faibles concentrations en phase dispersée mais ne prédit aucune remontée élastique. Ceci démontre que l'accroissement d'élasticité est dû à la relaxation de la phase dispersée, impossible lorsque celle-ci est considérée comme infiniment rigide.

Cependant, même si le modèle de Palierne est une généralisation de modèles plus anciens, il possède aussi ses propres limites. La limite la plus importante dans le cas de cette thèse est l'absence de prise en compte des interactions entre les clusters de la phase dispersée. Or, la bibliographie [31][35] a démontré que la structure du mélange n'est pas stable avec le temps et que les clusters se rapprocheront afin de former de plus gros clusters (phénomènes de coalescence et de mûrissement d'Ostwald). Il y aura donc forcément des interactions inter-clusters. Ceci implique aussi que la taille des clusters n'est pas constante avec le temps. De plus, l'ajout d'un compatibilisant à l'interface des deux phases, devrait augmenter les interactions entre celles-ci, du fait de la présence de fonctions allyles, compatibles avec les fonctions acrylates, et de fonctions oxiranes, possédant une bonne affinité avec les fonctions oxiranes de la matrice.

IV.2) Rhéologie des IPN : après réticulation UV et thermique

Un moyen pour observer la ségrégation de phase d'un graft-IPN ou d'un IPN complet, une fois les deux réseaux totalement réticulés[51], est la détermination de tanδ en fonction de la température. Ce paramètre permet d'estimer la capacité d'un matériau à évacuer l'énergie viscoélastique et donne ainsi une idée de la compatibilité entre deux réseaux polymériques. Le paramètre tanδ est défini de la manière suivante :

$$tan\delta = \frac{G''}{G'}$$ Eq 24)

Ce paramètre permet d'observer la capacité d'un IPN à évacuer les contraintes mécaniques induites par une contrainte externe (dans le cas de la rhéologie, une contrainte de cisaillement) et permet ainsi de remonter à la structure du matériau. En effet, il est communément admis que lorsque tanδ montre un maximum, la température de transition vitreuse du système est atteinte. Le maximum de tanδ dépend de la composition du mélange[52]. Ainsi, dans le cas d'IPN, si une ségrégation de phase importante a lieu dans le cas d'un mélange de polymères totalement incompatibles, plusieurs T_g (Température de

transition vitreuse) sont observables. La présence de deux T_g distinctes démontre une mauvaise compatibilité entre les deux réseaux de polymères et ainsi une ségrégation de phase importante ; par exemple, deux morphologies co-continues ou des tailles importantes de cluster de la phase dispersée dans une matrice.

Afin de quantifier la ségrégation de phase au sein d'IPN, plusieurs publications utilisent la demie température ($T_{1/2}$) comme paramètre discriminant. Ce paramètre représente la température se situant à la moitié de la largeur du pic tanδ [41]. Ainsi, lorsque deux composants sont compatibles, la mobilité des chaînes de polymères est diminuée, rendant la relaxation principale α, associée à la T_g, plus difficile et élargissant ainsi le pic de tanδ. Ce phénomène a été vérifié par D. Klemper et al.[53], sur un système IPN époxy/PU. Lors de l'insertion de polyesters insaturés dans le mélange PU/Epoxy, jouant le rôle de compatibilisants entre les deux réseaux, le pic de tanδ observé à l'aide d'essais rhéologiques fréquentiels a été élargi.

Ces phénomènes sont aussi observables dans un système IPN étudié par B.J.P. Jansen et al.[54]. Dans cette publication, différents systèmes IPN époxy aliphatique/amine aliphatique//méthacrylate ont été étudiés par rhéologie fréquentielle. Les résultats présentant tanδ en fonction de la température sont présentés :

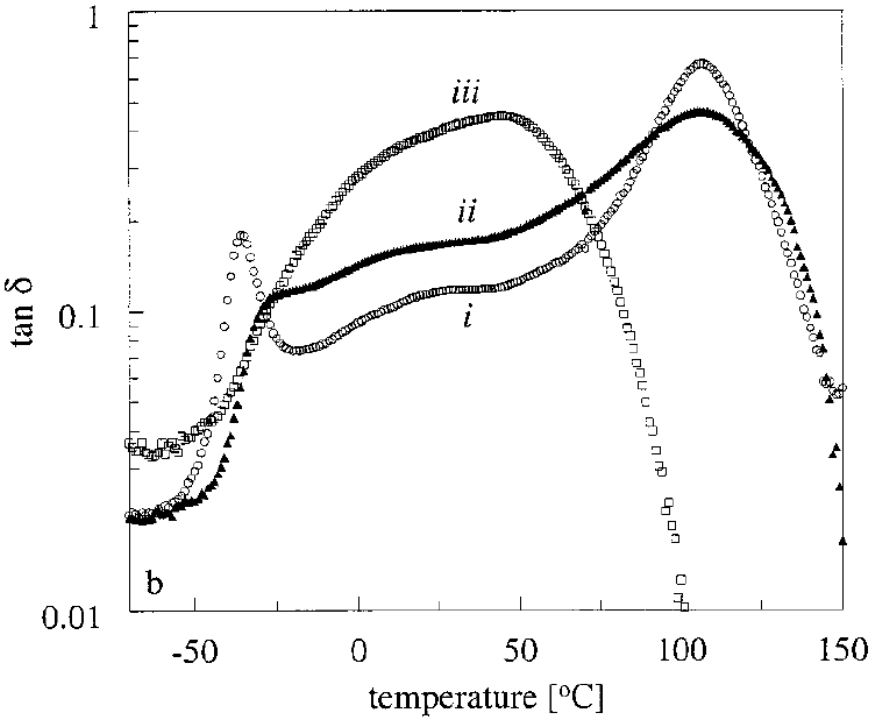


Figure 14: tanδ en fonction de la température pour le système IPN époxy aliphatique/amine aliphatique//méthacrylate [54]

La courbe *i* est caractéristique d'un mélange biphasique de polymères incompatibles : deux maxima locaux sont visibles, à T=-35°C et T=115°C, correspondant aux Tg des systèmes époxydes et méthacrylates respectivement. Dans ce cas précis, seul un semi IPN a été formé, le système méthacrylate est resté non réticulé. Une fois le système méthacrylate réticulé (création d'un IPN complet, courbe ii), la ségrégation de phase diminue et le pic associé à la T_g du système époxy disparaît et celui de la phase méthacrylate devient plus large. Lorsque le monomère hybride est ajouté afin de créer des liaisons covalentes entre les deux réseaux et ainsi créer un graft IPN, il n'est plus possible de dissocier les deux T_g et un seul pic très large apparaît. Cela signifie que les deux réseaux ne sont plus dissociables l'un de l'autre, du fait de la création de liaisons covalentes entre les deux systèmes polymériques.

V) Enjeux scientifiques

L'adhésif à double réticulation sera composé de monomères acrylates et époxydes, thermodynamiquement incompatibles. Afin de compatibiliser le mélange, un monomère hybride comportant une fonction oxirane et une fonction allyle sera ajoutée au mélange.

La couche d'adhésif déposée sur le feuil de peinture ne doit pas excéder 100 µm, il a donc fallu mettre au point un appareillage incluant à la fois un système d'application et de réticulation par UV, pour réaliser le patch.

Une fois ce système mis au point, la caractérisation de la réticulation UV et thermique sera donc réalisée pour différentes compositions en acrylate et monomères hybrides de l'adhésif. Du fait du mélange de monomères de différentes natures chimiques, constaterons-nous la présence de réactions secondaires ? Sera-t-il possible de quantifier la copolymérisation et l'homopolymérisation du monomère allyle hybride durant la réticulation UV ? Quelle sera l'influence de la création d'un réseau acrylate et de la ségrégation de phase, après réticulation UV, sur la cinétique de réticulation thermique ?

Afin d'assurer un stockage à température ambiante du patch, il sera nécessaire d'ajouter un inhibiteur de réticulation. Celui-ci sera-t-il effectif en présence des monomères choisis pour l'adhésif à double réticulation ? Quel sera son effet sur la réticulation thermique de l'adhésif ?

La dernière partie de ce travail portera sur l'étude de la compatibilité thermodynamique des différents composants des deux systèmes polymères avant et après réticulation UV, en analysant la morphologie de l'adhésif par rhéologie. La capacité de l'adhésif à relaxer les contraintes durant et après réticulation thermique sera aussi étudiée. Quel sera le rôle du monomère hybride avant, après réticulation UV sur la morphologie de l'adhésif et sur la relaxation des contraintes après réticulation thermique ?

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES

I) Introduction

Dans cette présente partie, les monomères ont été caractérisés par InfraRouge à Transformé de Fourrier (IRTF), afin d'observer les bandes caractéristiques des différents groupements présents dans chaque monomère et de faciliter l'analyse des spectres après mélange des monomères. Ensuite, le procédé de réticulation UV sera détaillé et caractérisé. Le montage de ce procédé a été réalisé dans le cadre de ce projet par Mr Arthur VISSE, ingénieur d'étude à l'ENIT.

Enfin, les procédés de caractérisation (DSC, rhéomètre, IRTF) seront présentés et détaillés à la fin de cette partie. Les principales notions nécessaires à la compréhension des essais réalisés avec ces moyens de caractérisation seront transmises dans ce chapitre, afin de faciliter la lecture des chapitres suivants.

II) Matériaux

Dans le but de réaliser un adhésif sensible à des stimuli différents (UV et thermique), des monomères possédant des fonctionnalités réactives différentes (vinyles et oxiranes) ont été choisis. Ainsi, pour la réticulation par irradiation UV, le Poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA), fourni par SIGMA ALDRICH, a été utilisé (cf. Figure 15). A température ambiante, il se présente sous forme d'un liquide transparent avec une viscosité de 57 mPa.s. Sa masse molaire moyenne annoncée par le fournisseur est M_n=575g/mol. Comme nous l'avons spécifié auparavant (cf. chapitre I), afin d'enclencher la réticulation par UV, nous avons besoin de photoamorceur. Deux photoamorceurs ont été choisis : 2-Hydroxy-2-methylpropiophénone (2H2M ; Nom commercial : Darocur 1173 ; cf. Figure 16) et 1-Hydroxycyclohexyl phényl cétone (1HPC ; Nom commercial : Irgacure 184 ; cf. Figure 17). Les deux photoamorceurs sont utilisés ensemble afin de limiter le jaunissement du polymère réticulé après de longues expositions aux rayonnements UV du soleil, ce qui est souhaitable dans notre application afin d'assurer une esthétique extérieure du patch irréprochable[55]. Le mélange de ces deux photoamorceurs

permet aussi d'assurer une réticulation en surface optimale, et ainsi d'éviter des gradients de réticulation au sein de l'adhésif, dus à l'inhibition de la réticulation par l'oxygène[56].

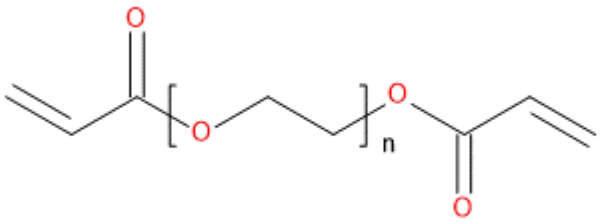


Figure 15:Poly(éthylène glycol) diacrylate (Mn=575g/mol, n=10.2)

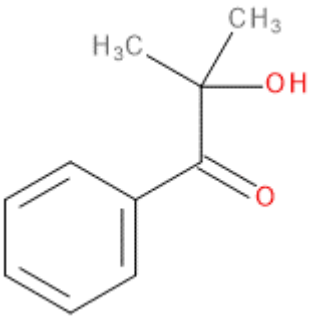


Figure 16: 2-Hydroxy-2-methylpropiophénone

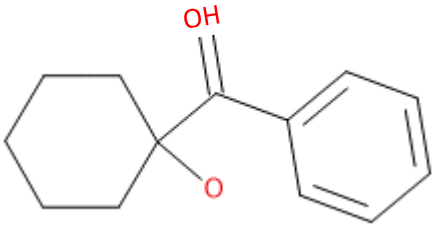


Figure 17: 1-Hydroxycyclohexyl phényl cétone

Le système polymère utilisé pour la réticulation thermique est constitué de la résine Tris(4-hydroxyphenyl) méthanetriglycidyl ether (TETM) et du durcisseur isophorondiamine (IPDA) (Sigma Aldrich, cf. Figure 18). La TETM est sous forme cristalline à la température ambiante et donc son chauffage est nécessaire pour la fluidifier avant l'étape de mélangeage avec les autres constituants de l'adhésif. Sa masse molaire est égale à 478g/mol et celle de l'IPDA, qui est à l'état liquide à température ambiante, à 170g/mol. Le monomère jouant le rôle de compatibilisant physique et chimique est l'Allyl glycidyl ether (AGE, cf. Figure 19), de

masse molaire égale à 114g/mol. Il se présente sous forme d'un liquide transparent à la température ambiante, de viscosité de 1.2 mPa.s.

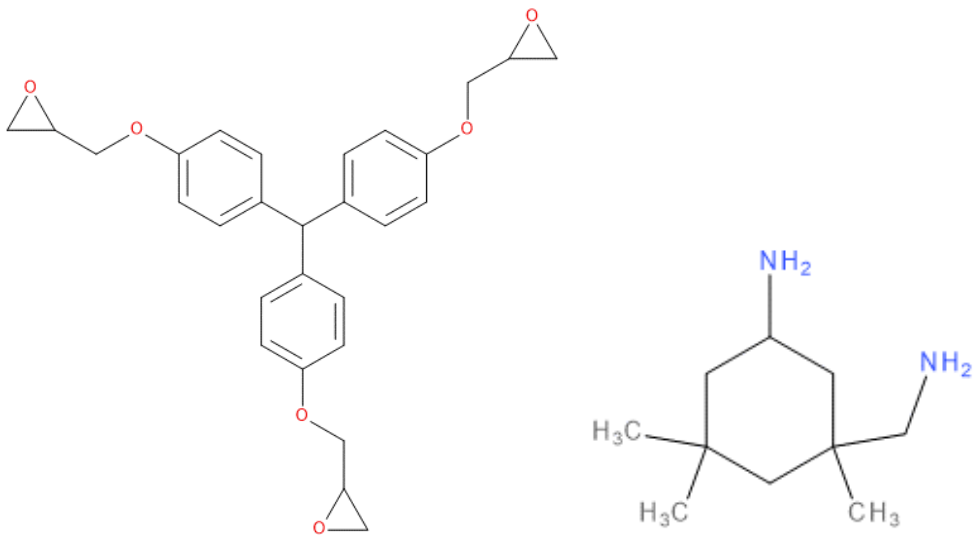


Figure 18 : Système époxy/amine (TETM à gauche M_n=478g/mol, IPDA à droite M_n=170g/mol)

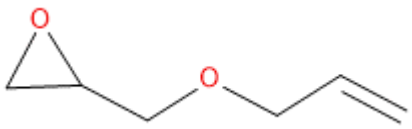


Figure 19: Allyl glycidyl ether (Mn=114g/mol)

Caractérisation IRTF des matériaux à réception :

Pour la réalisation du patch, les différents produits doivent être mélangés en respectant les paramètres r et φ avant de subir tout d'abord la réticulation par UV. Cette réticulation doit mettre en œuvre seulement les liaisons vinyles de la PEGDA et de l'AGE et ne doit en aucun cas, enclencher la réticulation thermique. Le processus de réticulation de l'adhésif sera étudié par spectroscopie IRTF en suivant les bandes caractéristiques des différents matériaux. Pour effectuer ce travail, une caractérisation IRTF des matériaux purs est réalisée en premier lieu. Les bandes d'absorption identifiées sur les spectres IRTF pour chaque matériau, sont présentées dans les Tableau 3, Tableau 4 et Tableau 5 suivants.

Les matériaux purs précédemment présentés ont été caractérisés à la réception par IRTF (8 spectres, résolution : 2cm^{-1}). Pour chaque substance, les bandes caractéristiques ont été relevées et attribuées à des fonctionnalités chimiques.

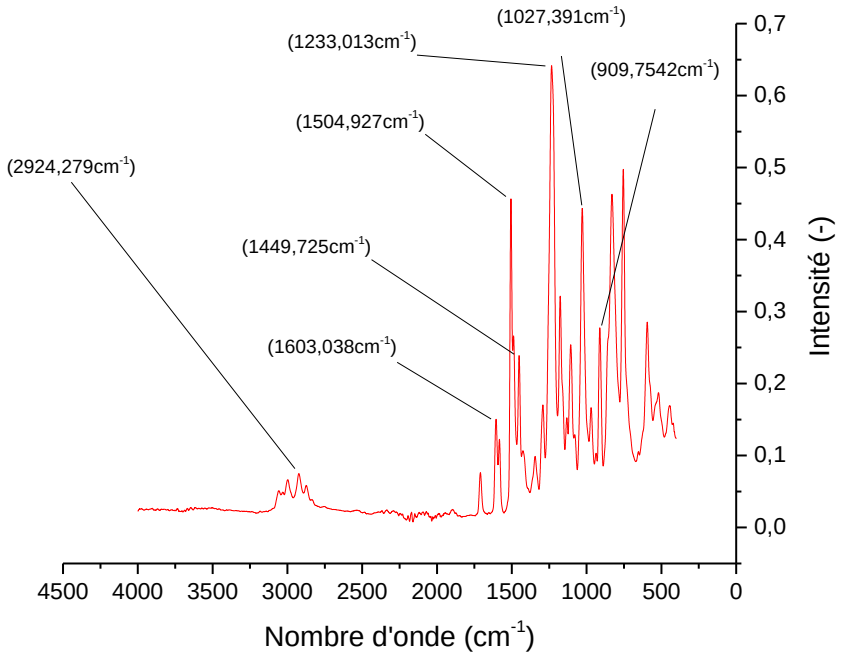


Figure 20: Spectre IRTF de la TETM.

Tableau 3: Attribution des principales bandes d'absorption de la TETM.

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nature
2924	Elongation asymétrique (ν_a)	CH_2 aliphatique
1603	Elongation (ν)	=C-H aromatique
1449	Elongation (ν)	CH_2 aliphatique
1504	Elongation (ν)	CH_2 aliphatique
1233	Elongation C-O (ν)	Ether (-C-O-C-)
1027	Elongation C-O (ν)	Ether (CH_2-O-C)
909	Elongation C-O (ν)	Ether cyclique (oxirane)

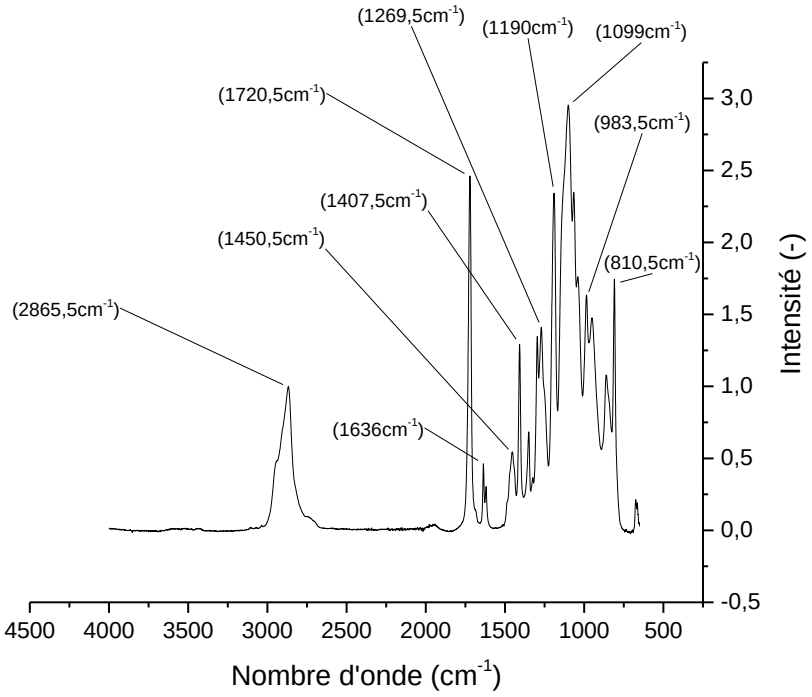


Figure 21: Spectre IRTF de la PEGDA

Tableau 4:Attribution des principales bandes d'absorption de la PEGDA.

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nature
1720	C=O élongation (ν)	Ester (-CO-O-)
1636	C=C élongation (ν)	Vinyles (=CH_2)
1407	=C-H élongation (ν)	Vinyle (=CH_2)
1269	C-O élongations (ν)	Ester (-CO-O-)
1190	Elongation C-O (ν)	Ethers (C-O-C)
1099	Elongation C-O (ν)	Ether (CH2-O-C)
983	=C-H déformation hors plan (δ)	Vinyle (=CH_2)

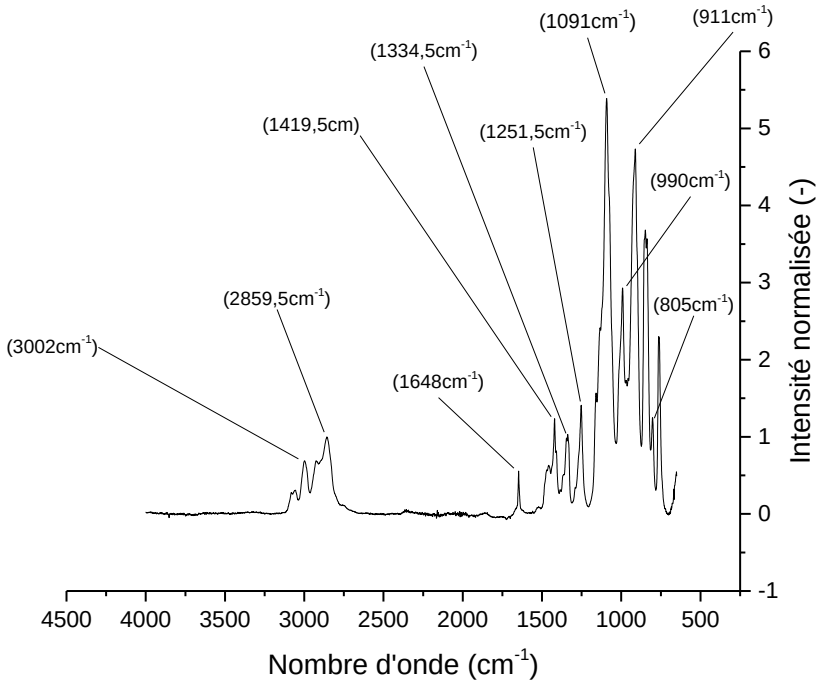


Figure 22: Spectre IRTF de l'AGE

Tableau 5: Attribution des principales bandes d'absorption de l'AGE

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nature
3002	=C-H élongations (ν)	Vinyles (=CH_2)
2859	Elongations symétriques (ν_s)	CH_2 aliphatique
1648	C=C élongation (ν)	Vinyles (=CH_2)
1419	=C-H élongation (ν)	Vinyle (=CH_2)
1334	Elongation C-O (ν)	Ether (-C-O-C-)
1251	Elongation C-O (ν)	Ether (-C-O-C-)
1091	Elongation C-O (ν)	Ether (CH2-O-C)
990	=C-H déformation hors plan (δ)	Vinyle (=CH_2)
911	Elongation C-O (ν)	Ether cyclique (oxirane)

Le spectre IRTF de la TETM (Figure 20, Tableau 3) met en évidence la bande à 911cm^{-1} qui est caractéristique d'un éther cyclique, donc de la fonctionnalité oxirane. Cette bande sera utilisée pour le suivi de la réticulation thermique de l'adhésif.

L'attribution des bandes visibles sur le spectre IRTF de la PEGDA (Figure 21, Tableau 4) permet de déterminer trois bandes relatives aux fonctionnalités vinyles (1636, 1407 et 811 cm^{-1}), qui pourront être utilisées afin de s'assurer que la réticulation UV a bien été effectuée totalement.

L'attribution des bandes IRTF de l'AGE (cf. Figure 22) montre la présence de fonctionnalités vinyles, aux mêmes nombres d'onde que pour la PEGDA (1648, 1419 et 805cm^{-1}), et des fonctions oxiranes (911cm^{-1}).

Les spectres IRTF de l'IPDA et des photoamorceurs sont présentés Annexe I.

III) Réalisation de l'adhésif à double réticulation

III.1) Mélange des monomères de l'adhésif

Comme il a été évoqué dans le chapitre I, les valeurs de *r* et φ vont conditionner la cinétique de réticulation de l'adhésif et la structure de réseau polymère obtenu. Rappelons que le premier donne le ratio entre les fonctionnalités vinyles et oxiranes présentes dans le mélange et, le second, donne la proportion de fonctionnalités allyles, provenant du monomère AGE, sur l'ensemble des fonctionnalités vinyles présentes dans le mélange.

$$r = \frac{2*\frac{m_{PEGD}}{M_{PEGD}} + \frac{m_{AGE}}{M_{AGE}}}{3*\frac{m_{TETM}}{M_{TETM}} + \frac{m_{AGE}}{M_{AGE}}} \qquad \text{Eq. 25)}$$

$$\varphi = \frac{\frac{m_{AGE}}{M_{AGE}}}{2*\frac{m_{PEGD}}{M_{PEGD}} + \frac{m_{AGE}}{M_{AGE}}} * 100 \qquad \text{Eq. 26)}$$

Avec m_{PEGD}, la masse de PEGD dans l'échantillon,

M_{PEGD}, la masse molaire de la PEGD,

m_{TETM}, la masse de TETM dans l'échantillon,

M_{TETM}, la masse molaire de la TETM.

Dans les équations 25 et 26, la variable est la masse du monomère $m_{monomère}$ qui peut être reliée au nombre de moles de celui-ci, comme présentées dans les équations du premier chapitre (Cf. chapitre I, équations 7 et 8). Le lien entre les deux est le suivant :

$$n_{Monomère} = \frac{m_{monomère}}{M_{monomère}} \qquad \text{Eq. 27)}$$

Avec $n_{Monomère}$ le nombre de mol du monomère considéré (ici, PEGDA, AGE ou TETM),

$m_{monomère}$ la masse du monomère considéré,

$M_{monomère}$ la masse molaire du monomère considéré.

Les masses des monomères TETM, PEGDA et AGE découlent de celle de l'IPDA, introduite en proportion stœchiométrique avec la TETM et l'AGE. La masse des photoamorceurs, ajoutée au mélange, est égale à 2% de la masse totale du mélange (donnée techniques du fournisseur Sigma Aldrich).

Le mélange des monomères est réalisé, dans un récipient ambré, à 70°C, afin de fluidifier la TETM, et d'assurer une bonne homogénéisation avec les autres constituants du mélange (PEGDA, AGE et photoamorceurs). Une fois la température du mélange revenue a température ambiante, l'IPDA est ajoutée. Les composants sont ensuite mélangés durant 10 min. L'adhésif est dégazé pendant 20 min afin de retirer toutes les bulles d'air présentes dans le mélange, dues à l'action mécanique du mélangeur.

Dans ce travail, le ratio r a été fixé à 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5 afin de pouvoir déterminer une tendance dans les propriétés de l'adhésif en fonction de sa composition. Pour r=0,2, la quantité de monomère AGE a été changée en faisant varier le paramètre . Deux proportions différentes de monomère AGE ont été réalisées : $\varphi = 40\%$ et $\varphi = 70\%$. Ces deux proportions correspondent à des proportions massiques d'AGE de 5 et 10%, sur la masse totale de l'adhésif. Ces proportions massiques sont communéments utilisées dans les études traitant de la compatibilisation de mélanges polymériques [8].

III.2) Mise en place de la réticulation UV de l'adhésif

Afin de réaliser la réticulation UV de l'adhésif, il est nécessaire de créer des radicaux à partir de photoamorceurs. Les photoamorceurs 2H2M et 1HPC sont des substances qui créent des radicaux sous un rayonnement UV de type A[57] (longueur d'onde comprise entre 320 et 400nm). La longueur d'onde choisie est donc de 365nm. Ensuite, il est nécessaire que la densité d'énergie (en J/cm²) soit suffisamment élevée afin de transformer tous les photoamorceurs en radicaux qui pourront initier la réticulation radicalaire de la PEGDA et de l'AGE. Dans la bibliographie, C.H.Park et al. utilisent une densité d'énergie de 4200mJ/cm² afin d'initier la réticulation de leur système acrylate. Afin de déterminer la densité d'énergie nécessaire à notre système, le taux de réticulation α atteint après réticulation UV en fonction de la densité d'énergie a été déterminé pour le système r=0,2, φ=0% par IRTF, en observant l'évolution de la bande à 1407cm^{-1}, caractéristique des fonctionnalités acrylates de la PEGDA.

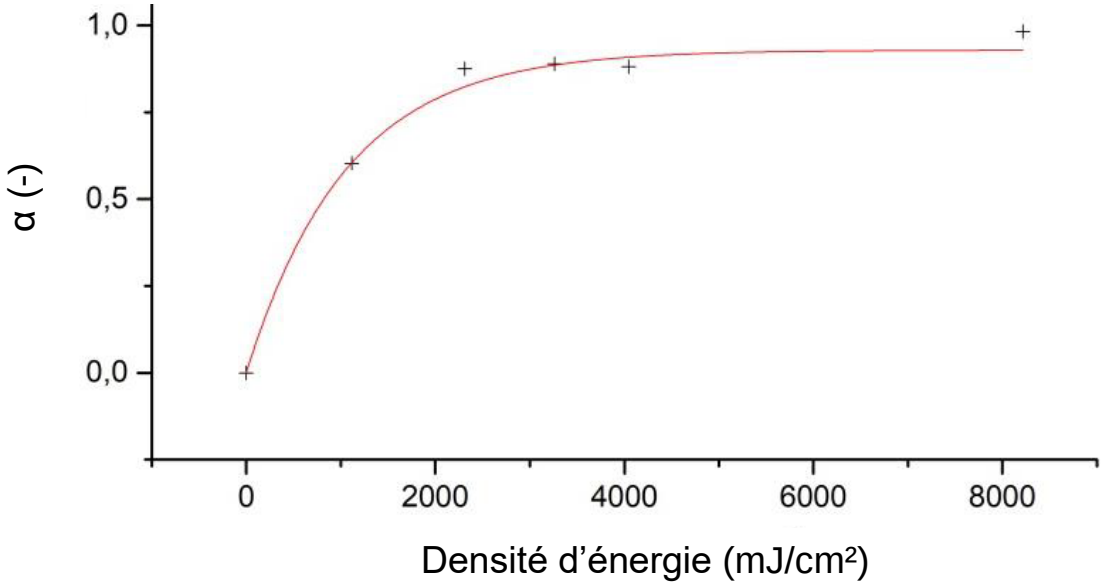


Figure 23: Taux d'avancement atteint par l'échantillon en fonction de différentes densités d'énergie.

Ainsi, on peut observer Figure 23 que le taux d'avancement, obtenu après exposition aux UV, atteint une valeur élevée (de l'ordre de 0,9) pour une densité d'énergie de l'ordre de 2500 mJ/cm². L'ordre de grandeur de cette densité d'énergie déterminée expérimentalement est en accord avec celle de la bibliographie. Ainsi la densité d'énergie utilisée dans ce travail est de 2500mJ/cm².

Ensuite, il a été nécessaire de s'assurer que la réticulation soit homogène sur l'épaisseur de l'adhésif. Pour cela, il a fallu contrôler de manière précise l'épaisseur et la reproductibilité de l'application de l'adhésif sur le substrat. Dans ce but, un système de doctor blade mis en mouvement par un bras mécanique a été réalisé par Arthur Visse, ingénieur d'étude à l'ENIT. Le doctor blade est un procédé d'étalement, composé de vis micrométriques qui permettent d'ajuster l'entrefer entre la lame et le substrat, défini dans le cadre de ce projet à 125µ afin d'assurer une épaisseur de 100 ±5µm après réticulation UV et thermique de l'adhésif. Un bras mécanique permet d'assurer un mouvement de translation à vitesse constante au doctor blade. Le système d'application et de réticulation UV de l'adhésif est détaillé en annexe II.

Dans un dernier temps, il a été nécessaire de s'assurer que la chaleur émise par la lampe UV n'initiait pas la réticulation thermique de l'adhésif. Ainsi, à l'aide d'un thermocouple de type T, la température atteinte en fonction de la densité d'énergie a été estimée (cf. Figure 24).

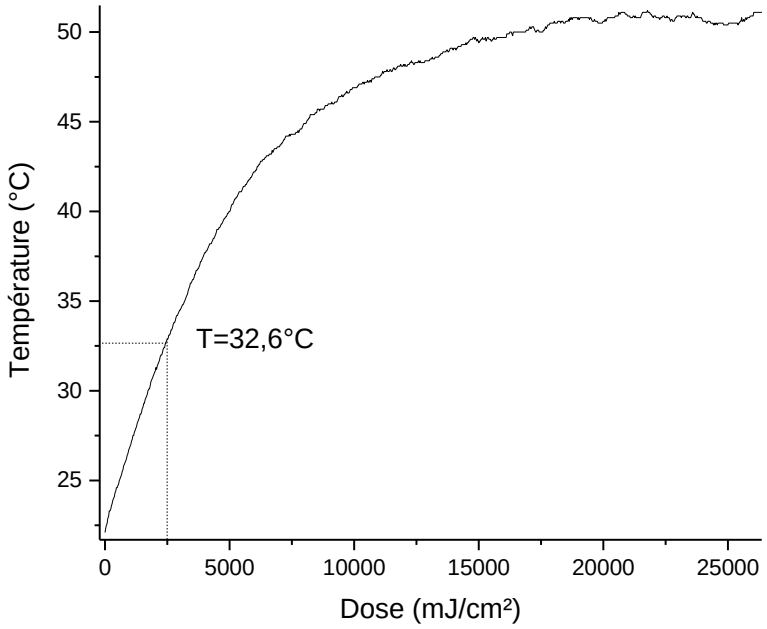


Figure 24: Température atteinte par l'échantillon en fonction de la densité d'énergie.

On peut observer que la température atteinte est de 32,6 °C pour une densité d'énergie de 2500mJ/cm². Ceci correspond à un temps d'exposition de 9 secondes pour une puissance de 288mW/cm². Les thermogrammes réalisés en DSC anisotherme (rampe de 5°C/min, cf chapitre III, partie III.3) sur le système r=0,2 $\varphi = 0\%$ démontrent que la température de 40±1°C est le début du pic exothermique. De plus, la réticulation UV étant très rapide comparée à la réticulation thermique, celle-ci n'a pas le temps d'être enclenchée. Cette affirmation a été vérifiée sur le système r=0,2 $\varphi = 0\%$ par IRTF, en suivant l'évolution de la bande 911cm^{-1}, caractéristique des fonctions oxiranes, avant et après UV. On peut ainsi observer Figure 25, que cette bande ne montre aucune évolution avant et après UV. Les résultats pour r=0,2 $\varphi = 70\%$ sont montrés en annexe III.

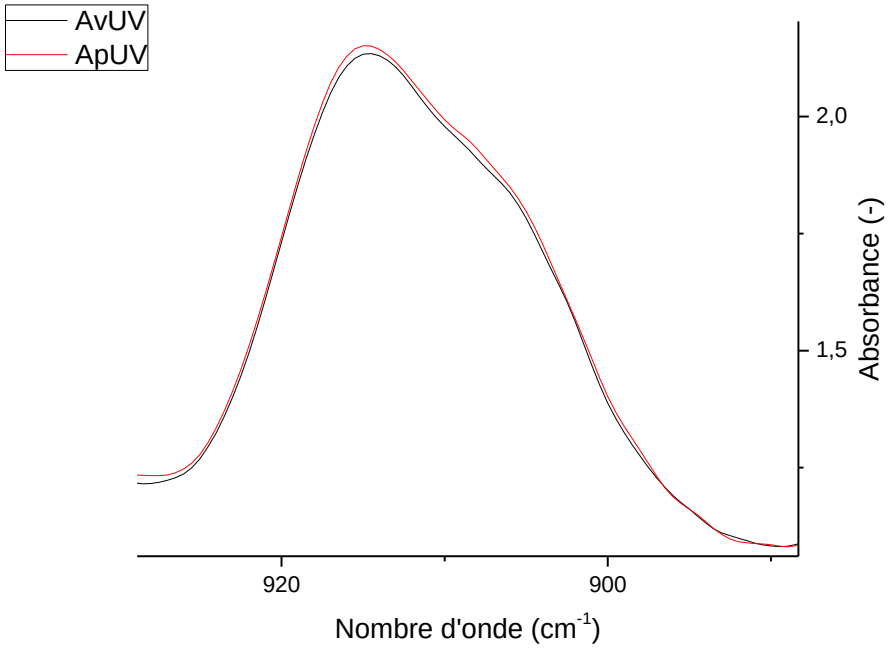


Figure 25: Spectre IRTF d'un échantillon r=0,2 φ=0%, zoom sur la bande 1911cm^{-1} caractéristiques des fonctions oxiranes.

IV) Procédés de caractérisation de l'adhésif

Une fois l'adhésif créé et appliqué sur un substrat en verre, celui-ci doit être caractérisé à l'aide de procédés de caractérisation physico-chimique. Le but de cette caractérisation est de connaître les mécanismes de réticulation UV et thermiques, la structure de l'adhésif à chaque étape du processus de création du patch est d'observer la ségrégation des phases acrylates et époxydes durant le processus.

IV.1) Analyse calorimétrique

L'analyse calorimétrique par DSC permet d'observer les flux de chaleur émis (exothermiques) ou absorbés (endothermiques) par un échantillon, en fonction du temps ou de la température. Dans cette thèse, la DSC (Mettler Toledo) est utilisée dans le but d'observer la réticulation thermique de l'adhésif. Le principe de base de la caractérisation par DSC est le suivant : une masse d'échantillon, comprise entre 5 et 10mg, est placée dans une capsule dont le couvercle est percé. Une autre capsule de référence est laissée vide, toutes deux sont placées dans un four dont l'environnement (température, flux d'azote) est contrôlé. La différence de température entre les deux capsules est mesurée à l'aide de thermocouples, placés sous celles-ci, et à partir de cette différence de température et en supposant que la pression reste constante durant l'essai, les variations d'enthalpie ΔH (J/g) de l'échantillon, proportionnelles au flux de chaleur (W/g), peuvent être calculées. De cette manière, des

transitions de matériaux du premier ordre, comme la fusion, ou du second ordre, comme une transition vitreuse, peuvent être observés.

Dans le cas des systèmes époxy-amines, la réaction de condensation des fonctionnalités oxiranes et amines primaires ou secondaires émet de l'énergie, dont la quantité d'énergie est proportionnelle au nombre de fonctions oxiranes ou amines réagies. Les essais anisothermes permettent, à l'aide d'une rampe en température, d'estimer l'enthalpie totale émise lors de la réticulation thermique, accessible grâce à la mesure de l'aire sous le pic exothermique. La forme du pic exothermique (épaulement, largeur du pic) donne aussi des informations sur les mécanismes de réticulation ainsi que sur la polymolécularité des monomères de l'échantillon[58].

La DSC sera utilisée dans cette étude dans le but d'observer la réticulation thermique de l'adhésif en fonction de la température et du temps, pour différentes compositions en PEGDA et AGE. Ceci nous permettra de déterminer des températures de début de réticulation thermique ainsi qu'une cinétique de réticulation thermique. Nous pourrons ainsi observer le mécanisme de réticulation thermique de l'adhésif.

IV.2) Analyse rhéologique

La rhéologie est une branche de la mécanique qui étudie les rapports entre la viscosité, la plasticité et l'élasticité de la matière, ainsi que le comportement de celle-ci sous l'action de contraintes. C'est une science qui étudie l'écoulement et les déformations des matériaux.

Caractérisation de l'adhésif avant et après réticulation UV :

Cette technique va nous permettre l'étude de la structure de l'adhésif avant et après réticulation UV, par la détermination de grandeurs rhéologiques de fluides complexes. Pour réaliser les essais rhéologiques, l'appareillage utilisé est un rhéomètre à contrainte imposée (MCR 302, Anton Paar). Dans ce travail de thèse, tous les essais ont été faits en géométrie coupelle/plan. La température est contrôlée à l'aide d'un pelletier.

L'adhésif, à l'état liquide est versé dans une coupelle (diamètre de 50 mm). Afin d'assurer une épaisseur d'échantillon constante entre les différents essais et inférieure à 200µm, une quantité identique d'adhésif est insérée dans la coupelle à chaque essai. Ensuite, dans le cas des essais avant réticulation UV, la coupelle est placée dans le rhéomètre et le contact avec le plateau supérieur (diamètre de 40mm) est réalisé à température ambiante. Pour les essais après réticulation UV, l'échantillon est réticulé à l'aide de la lampe UV puis

placé dans le rhéomètre, le contact avec le plateau est aussi effectué à température ambiante. La température est ensuite abaissée à -20°C pour les essais avant UV et à -10°C pour les essais après UV. Les essais sont réalisés à froid afin d'éviter la réticulation thermique du système époxy/amine.

Ensuite, dans les deux cas, le régime linéaire est déterminé en fonction de la déformation imposée et de la force normale. Pour cela, le module de stockage G' et le module de perte G'' sont déterminés en fonction de la déformation γ, pour une fréquence ω (1rad/s) et une force normale F_N imposée. Pour les échantillons liquides (avant UV), une force normale très faible comprise entre -0,1N et +0,1N, est imposée afin d'assurer un contact constant entre l'échantillon et le plateau.

Des balayages en déformations sont présentés pour les trois valeurs de φ (cf. Figure 26) afin de choisir une déformation dans le régime de viscoélasticité linéaire qui sera prise à 0,5%.

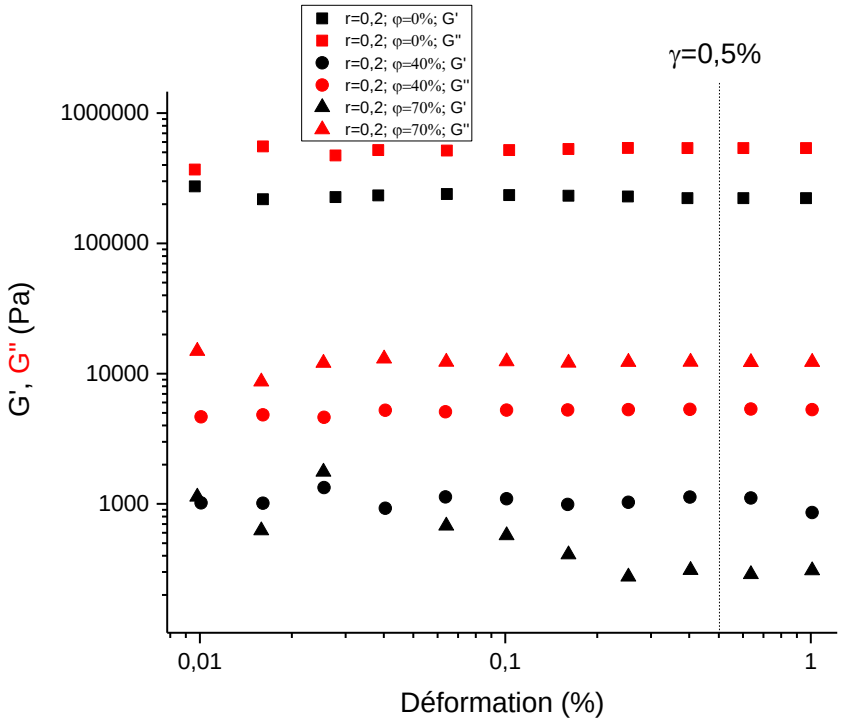


Figure 26: Balayage en déformations pour r=0,2 et ϕ=0%, ϕ=40% et ϕ=70% (T=-20°C).

Il a été remarqué que la force normale appliquée sur l'échantillon possède une influence importante sur la répétabilité des résultats. L'échantillon étant avant UV à l'état liquide quelle que soit sa composition, la force normale a été imposée entre -0,1N et +0,1N, afin d'assurer un maintien du contact optimal entre le plateau supérieur mobile et la surface

de l'échantillon, le contact entre l'échantillon et le plateau supérieur ayant été réalisé avant le début de l'essai et à température ambiante. La mesure a été réalisée une minute après que l'appareil a atteint la température de -20°C. L'entrefer est donc déterminé par le programme afin de maintenir la force normale imposée. Il a été nécessaire de vérifier que les variations de l'entrefer ne sont pas trop importantes pour r=0,2 φ=0% durant le balayage en déformation (cf. Figure 27).

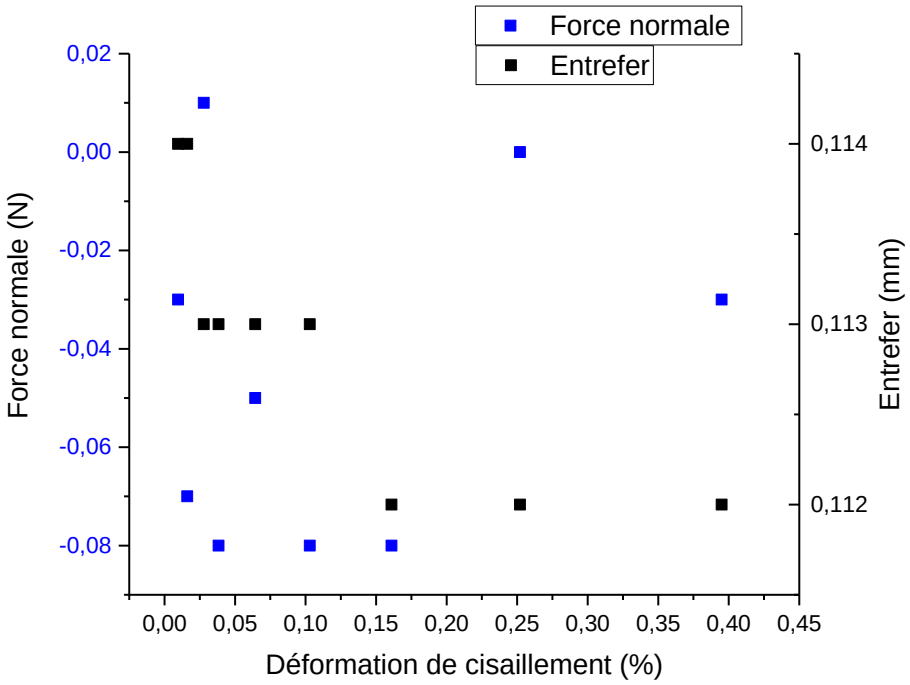


Figure 27: Variation de la force normale et de l'entrefer au cours du balayage en déformation pour r=0,2 et ϕ=0% (T=-20°C).

Ainsi on peut observer que la force normale est bien maintenue dans l'intervalle +0.1N et -0.1N et que la variation maximale d'entrefer n'est que de -1,8% durant la totalité de l'essai. Donc, le maintien de la force normale à une valeur constante n'entraînera pas de modification importante des propriétés de l'adhésif durant le balayage en déformation et la détermination du régime linéaire.

Un protocole identique a été utilisé pour la réalisation des balayages fréquentiels. La force normale a aussi été maintenue entre -0,1N et +0,1N, et la variation de l'entrefer au cours de l'essai peut aussi être observée Figure 28.

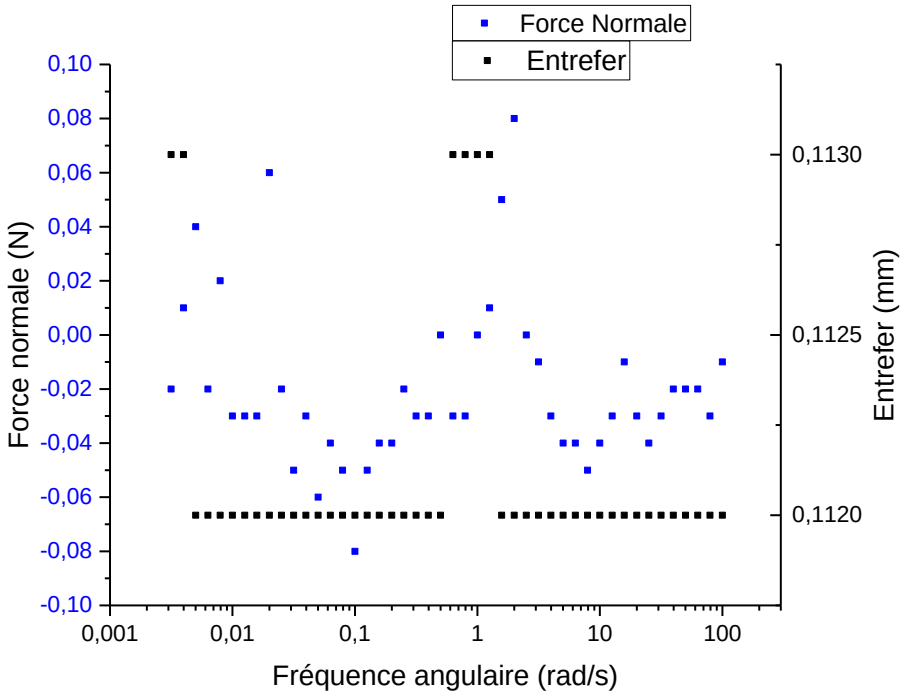


Figure 28: Evolution de la force normale et de l'entrefer au cours du balayage fréquentiel pour r=0,2 et ϕ=0% (T=-20°C).

Durant l'essai fréquentiel, la force normale est donc bien maintenue entre -0,1N et +0,1N,et la variation de l'entrefer inférieur à 1%.

Pour les échantillons liquides après UV (pour r=0,2 φ=40% et φ=70%), une force normale très faible (entre -0,1 et +0,1N,) est imposée, comme avant UV. Cependant, pour les échantillons solides après UV (pour r=0,2 φ=0%), les essais de balayage en déformation sont réitérés avec la même fréquence mais en faisant varier la force normale appliquée. De cette manière la force normale maximale qui n'induit aucune modification pour G' et G'' est choisie. Ainsi, un couple (γ, F_N) est déterminé et est utilisé pour les balayages fréquentiels. Par exemple, Figure 29, G' et G'' ont été déterminés en fonction de la déformation pour différentes forces normales (1N, 4N et 8N). Le régime linéaire est donc visible pour γ=0,1% jusqu'à γ=0,7% (cadre bleu). Ainsi, la déformation choisie est γ=0,3%. On observe aussi qu'appliquer une force normale de 1N ou de 4N change très peu la valeur de G' et G'' dans le domaine linéaire, contrairement aux essais réalisés avec F_N=8N. Le couple (γ=0,3% ; F_n=4N) a donc été choisi afin de réaliser les essais fréquentiels pour les échantillons r=0,2 sans hybride après UV.

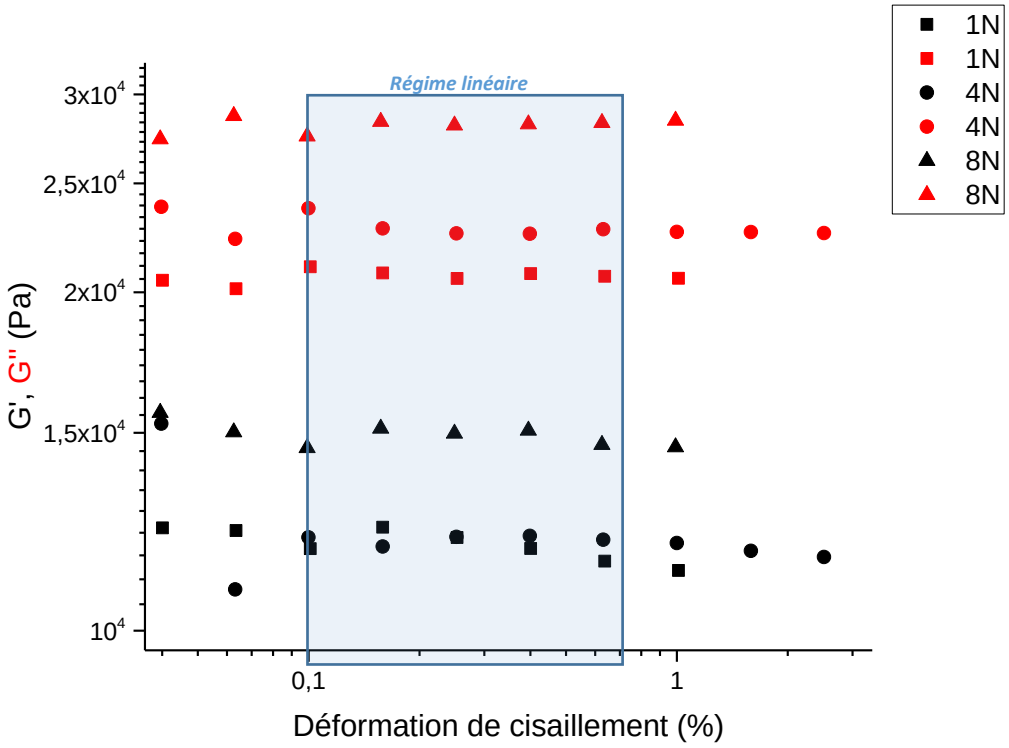


Figure 29: Module de stockage (en noir) et de perte (en rouge) pour différentes forces normales appliquées sur l'échantillon (r=0.2 sans hybride) à T=-10°C.

L'influence de la force normale sur l'entrefer durant le balayage fréquentiel pour r=0,2 φ=0% est montrée Figure 30:

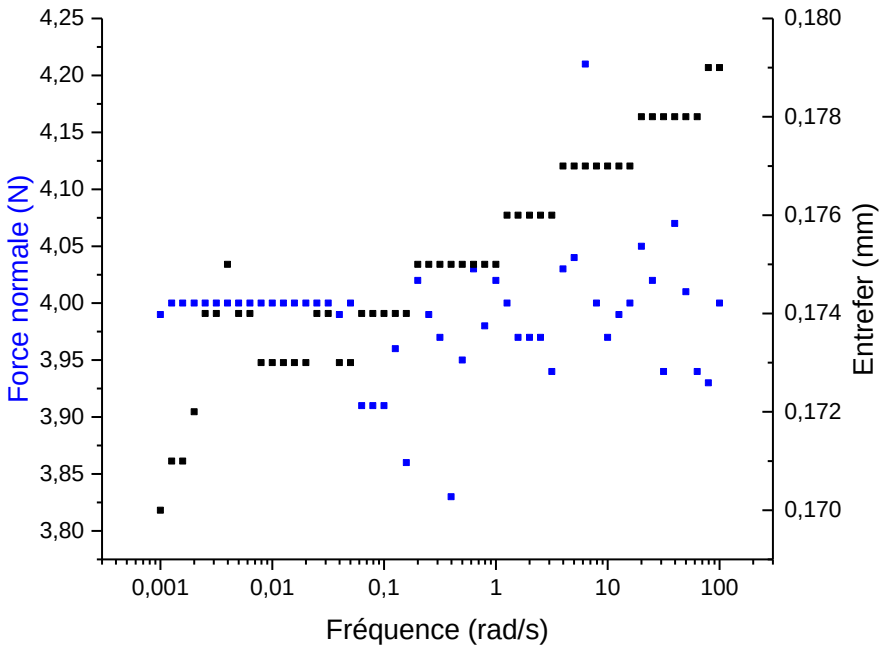


Figure 30: Force normale et entrefer durant le balayage fréquentiel pour r=0,2 ϕ=0% à T=-10°C

La variation d'entrefer est 5,3% entre le début de l'essai et la fin de celui-ci, ce qui est assez faible pour supposer que les propriétés de l'adhésif resteront inchangées durant l'essai.

Caractérisation de l'adhésif après réticulation thermique :

La torsion rectangulaire est la mieux adaptée pour la caractérisation des polymères à l'état vitreux. Des mesures en sollicitation dynamique permettent d'observer pour le polymère les transitions thermomécaniques grâce à l'évolution des modules G' et G'' et la mesure de relaxation α qui représente le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cette relaxation α intervient à une température T_α d'autant plus élevée que le réseau formé est rigide et dense.

Pour réaliser ce travail, il faut fabriquer des films d'adhésifs. L'adhésif doit d'abord être étalé sur un support et subir une réticulation UV avant la réticulation thermique. Puis le film doit pouvoir être retiré par pelage. Certains traitements de surface n'ont pas permis d'obtenir des films d'épaisseur contrôlée à cause de la rétraction de l'adhésif lors de son étalement mais ont permis le pelage du film d'épaisseur hétérogène. A l'inverse d'autres traitements de surface ont permis un bon contrôle de l'épaisseur mais ont abouti à l'adhérence du film sur le support.

Dans ce travail, la rhéologie sera donc utilisée seulement pour la caractérisation avant et après UV. Elle permettra d'observer la structure de l'adhésif en fonction de sa composition en PEGDA et AGE. Nous pourrons ainsi en déduire une répartition des temps de relaxation au sein de l'adhésif, au fur et à mesure de la création du patch (Avant réticulation UV et après réticulation). La stabilité de cette structuration de l'adhésif avant et après réticulation UV sera aussi analysée.

IV.3) Caractérisation Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

La caractérisation par IRTF permet d'analyser la structure chimique d'un matériau, sur une épaisseur de 25µm. Ainsi chaque groupement chimique possède une signature spectrale spécifique à un nombre d'onde caractéristique. La mesure est réalisée à l'aide d'un appareil Perkin Elmer par réflexion (ATR).

L'IRTF est utilisé dans ce travail de thèse afin de caractériser les monomères de base, utilisés pour la création de l'adhésif à double réticulation. Dans un second temps, la

caractérisation par IRTF a permis d'observer les réticulations UV et d'assurer que la réaction de réticulation UV a bien été effectuée. Ensuite, la faisabilité de l'inhibition de la réticulation thermique par le MEC sera confirmée par IRTF.

Afin de pouvoir comparer les spectres obtenus entre eux, il est nécessaire de corriger la ligne de base et de normaliser les spectres par rapport à une bande, caractéristique d'une fonctionnalité chimique non impliquée dans la réaction chimique observée. Une fois ces corrections des spectres réalisées, l'amplitude des bandes caractéristiques des réactions observées peut être évaluée. Ainsi, grâce à la loi de Beer Lamber, il est possible de déterminer le nombre de fonctionnalités chimiques présentes dans l'échantillon. En effet, l'absorbance étant proportionnelle à la concentration de la fonctionnalité observée, il est possible de suivre l'évolution de la concentration de fonctionnalités chimiques au fur et à mesure de l'avancement d'une réaction. En réalisant un spectre à différents temps (donc différents taux d'avancement) d'une réaction chimique, il est donc possible de calculer le taux d'avancement $\alpha(t)$ en fonction du temps t, à l'aide des formules suivantes :

$$\alpha(t) = 1 - \frac{A_t}{A_0} \qquad \text{Eq. 28)}$$

$$\alpha(t) = \frac{A_t}{A_{final}} \qquad \text{Eq. 29)}$$

Avec A_t l'aire de la bande au temps t,

A_0 l'aire de la bande au temps t=0s,

A_{final} l'aire de la bande à la fin de la réaction.

L'équation 28 est utilisée lorsque la fonctionnalité chimique disparaît durant la réaction chimique et l'équation Eq. 29 est utilisée lorsque la fonctionnalité chimique est créée. Ainsi, la réaction d'inhibition de la réticulation thermique ont été déterminée de cette manière.

L'analyse IRTF des échantillons avant et après réticulation UV permettra d'assurer que les deux réticulations ont bien été réalisées et que les mécanismes mis en valeur par la bibliographie s'appliquent bien dans le cadre de cet adhésif. La réaction de condensation entre une amine et une cétone ainsi que la réaction inverse, d'hydrolyse, qui permettent l'inhibition de la réticulation thermique à température ambiante seront aussi observées par IRTF. De cette manière, une cinétique de condensation sera proposée.

V) Conclusion

La réalisation d'un adhésif à double réticulation nécessite le mélange de monomères époxydes et acrylates. Les deux systèmes précédemment cités nécessitent respectivement l'utilisation d'un durcisseur et de photoamorceurs afin de pouvoir réticuler thermiquement et par UV. Dans le but d'assurer la compatibilité thermodynamique, un monomère hybride participant aux deux réticulations thermique et UV est ajouté à la formulation de l'adhésif.

Les monomères PEGDA, AGE, TETM, et IPDA ont été caractérisés par IRTF. Les paramètres, contrôlant la composition de l'adhésif, r et φ ont été définis.

La densité d'énergie, nécessaire à la réticulation UV optimale de l'acrylate, a été déterminée par IRTF et fixée à 2500mJ/cm² pour l'ensemble des systèmes adhésifs étudiés par la suite. La stabilité chimique du système TETM+IPDA durant la réticulation UV a aussi été vérifiée et confirmée.

La caractérisation par IRTF sera utilisée afin de déterminer les changements au niveau de la chimie de l'adhésif, avant et après UV. La DSC permettra d'étudier les flux de chaleur intervenant durant la réticulation thermique de l'adhésif. Pour finir, la rhéologie permettra d'accéder à la structure de l'adhésif avant et après réticulation UV. Il est important de signaler qu'un film d'adhésif auto-supporté n'a pu être réalisé, empêchant toute caractérisation post réticulation thermique de l'adhésif seul.

CHAPITRE III : RETICULATION UV ET THERMIQUE DE L'ADHESIF

I) Introduction

L'adhésif à double réticulation, UV et thermique, est composé de monomères possédant des groupements acrylates (vinyle + ester ; H2C=CH-C(=O)O), portés par la PEGDA (cf. Figure 31), et allyles (H_2C=CH-CH_2-), portées par l'AGE (cf. Figure 31 et Figure 32) et , qui réticuleront dans un premier temps par photopolymérisation radicalaire (cf. Figure 31). Dans un second temps, la réticulation thermique par polyaddition est assurée par les fonctions oxiranes de la TETM et de l'AGE, et les fonctions amines primaires de l'IPDA (cf. Figure 32). Les mécanismes impliqués dans les constructions des différents réseaux polymères correspondent à des réactions en chaîne et à des réactions par étapes pour la réticulation UV et thermique, respectivement.

Il est important de noter que les monomères TETM, PEGDA et AGE sont trifonctionnels, difonctionnels et monofonctionnels, respectivement. Ainsi, une molécule de TETM comporte trois fonctions oxiranes, celle de PEGDA a deux groupements acrylates, celle d'AGE a un groupement allyle ainsi qu'une fonction oxirane (= glycidyl).

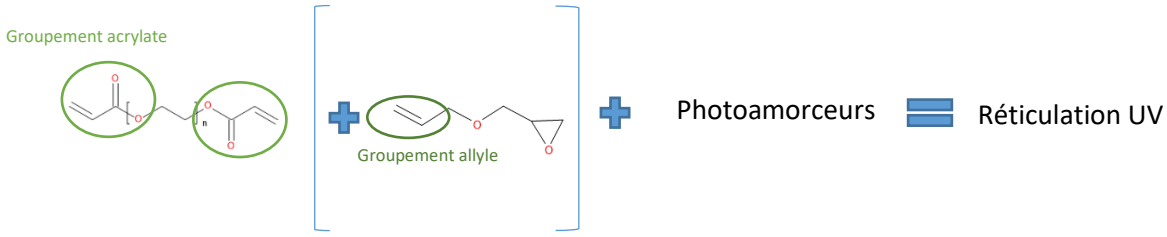


Figure 31: Monomères responsables de la réticulation UV [respectivement PEGDA+ AGE + photoamorceurs]

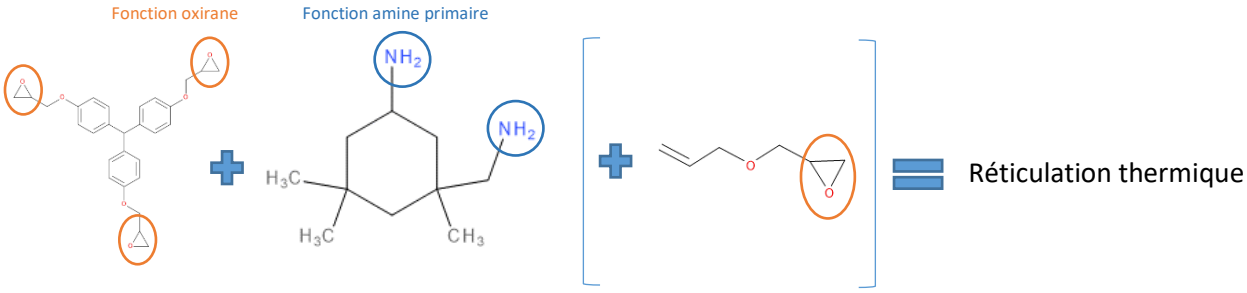


Figure 32: Monomères responsables de la réticulation thermique (respectivement TETM+ IPDA + AGE)

Tout au long de ce chapitre, nous allons, à l'aide de la caractérisation par IRTF et DSC, vérifier les différents mécanismes de réticulation UV et thermique et ainsi s'assurer que ceux-ci s'effectuent en accord avec la bibliographie. Tout d'abord les monomères sélectionnés (PEGDA, AGE et TETM+IPDA) seront homopolymérisés seuls. Le but de cette première analyse est de s'assurer que les mécanismes de polymérisation radicalaire et d'addition, énoncés par la bibliographie, s'appliquent aux composants choisis. Ensuite, l'influence de la composition du mélange époxyde/acrylate sur les deux réticulations UV et thermique sera étudiée en faisant varier le ratio « r », défini par l'équation 30. Trois valeurs de « r » seront utilisées : 0,2 ; 0,3 et 0,4.

$$r = \frac{N_{vinyles}}{N_{oxiranes}} \quad \text{Eq. 30)}$$

Avec $N_{vyniles}$, le nombre de moles de fonctions vinyles contenues dans le mélange ;

$N_{oxiranes}$, le nombre de moles de fonctions oxiranes contenues dans le mélange.

Enfin, le monomère hybride AGE sera ajouté au mélange pour r=0,2 et son influence sur les deux réticulations sera aussi observée pour deux proportions : $\varphi = 40\%$ et $\varphi = 70\%$ (cf. équation 31).

$$\varphi = \frac{N_{fonctions\ vyniles\ \ du\ monomère\ hybride}}{N_{vinyles}} * 100 \quad \text{Eq. 31)}$$

Avec $N_{fonctions\ vyniles\ \ du\ monomère\ hybride}$, le nombre de moles de fonction vinyles provenant du monomère hybride.

II) Réticulation UV

II.1) Observation de la réaction d'homopolymérisation UV pour la PEGDA et l'AGE

Pour rappel, la lampe UV (LEDcure VZ) utilisée émet un rayonnement UV de type A pour une longueur d'onde de 365nm, la densité de puissance utilisée est de 2500mJ/cm².

Tout d'abord, les monomères PEGDA et AGE, ont été étudiés indépendamment avec les deux photoamorceurs sélectionnés, 2H2M et 1HPC, par IRTF afin de mettre en évidence les changements chimiques intervenant suite à la réticulation UV pour la PEGDA (bifonctionnel : deux fonctions acrylates) et à la polymérisation UV pour l'AGE (monofonctionnel : une fonction allyle).

Nous allons maintenant analyser les changements observables par IRTF, en comparant l'évolution des différentes bandes caractéristiques avant et après UV. Les paramètres IRTF par ATR sont les mêmes pour tous les spectres montrés dans ce chapitre : acquisition de 8 spectres et résolution de $2cm^{1}$.

Etude de la réticulation UV de la PEGDA :

Les spectres de la PEGDA mélangée avec les photoamorceurs 2H2M et 1HPC, ont été normalisés sur la bande d'absorption située à 1720 cm^{-1} des fonctions carbonyles des groupements esters du monomère (cf. Figure 33). Les bandes caractéristiques, montrant des variations d'intensité avant et après UV, sont rassemblées dans le Tableau 6 et attribuées à une fonctionnalité chimique. En effet, l'attribution des principales bandes d'absorption caractéristiques des différents produits utilisés est traitée dans un chapitre précédant (cf. Chapitre II, partie I). Toutes les attributions de ce chapitre ont été réalisées à partir d'articles scientifiques et de deux ouvrages : « The Infra-red Spectra of Complex Molecules » de L.J. Bellamy[59] et « Structure Determination for Organic Compounds » de Ernö Pretsch, Philippe Bühlmann et Martin Badertscher[60].

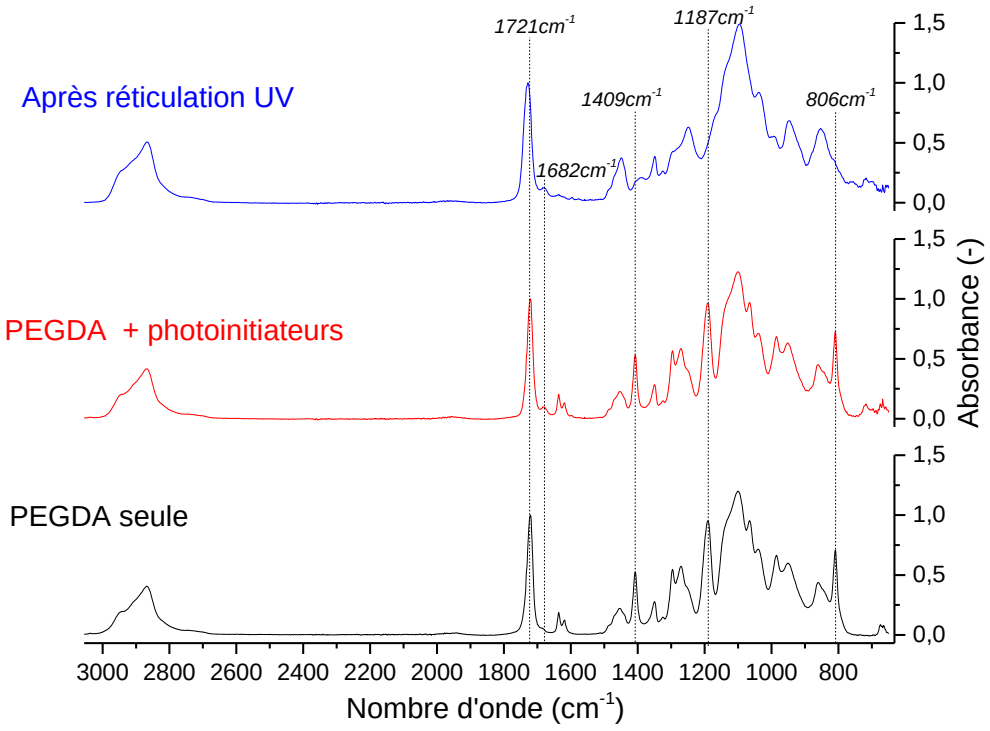


Figure 33: Spectre IRTF de la PEGDA seule (en noir), mélangée avec les photoamorceurs 2H2M et 1HPC (en rouge) et après UV (en bleu).

Tableau 6: Attribution des bandes observées pour la réticulation de la PEGDA.

Longueur d'onde (cm^{-1})	**Attribution**	**Nature**
3354	Elongation O-H	Liaisons intermoléculaires
1721	C=O élongation	Ester (CO-O)
1682	C=O élongation	Cétone (CO-O) avec insaturation en α ou β
1636	C=C élongation	Vinyles ($=CH_2$)
1409	=C-H déformation dans le plan	Vinyle ($=CH_2$)
1187	C-O élongations	Ester (-CO-O-) insaturée en α ou β (fonction acrylate)
806	=CH déformation hors plan	Vinyle ($=CH_2$)

Il est ainsi possible de diviser ces bandes en deux catégories : les bandes directement liées à la disparition des fonctionnalité vinyles de la PEGDA (1636cm^{-1}, 1409cm^{-1}, et 806 cm^{-1}) ; et les bandes dues aux changements d'environnement de la fonctionnalité ester (1721cm^{-1} et 1187cm^{-1}).

La disparition des bandes d'absorption caractéristiques des groupements acrylates (1636cm^{-1}, 1409cm^{-1}, et 806 cm^{-1}) démontrent que la réaction en chaîne à partir des

fonctionnalités vinyles du groupement acrylate de la PEGDA a bien lieu et permet la création d'un réseau acrylate 3D, après UV (cf. Figure 34). Chaque monomère PEGDA possède deux groupements acrylates et peut se lier de façon covalente avec quatre autres monomères et ainsi de suite, formant ainsi un réseau réticulé. Ici, le réseau polymère formé présente un fort taux de conversion puisqu'aucun groupement acrylate résiduel n'est identifiable sur les spectres IRTF après UV (cf. Figure 33). Une preuve empirique additionnelle de la réticulation de la PEGDA est le passage de l'état liquide avant UV à un état solide après exposition aux UV.

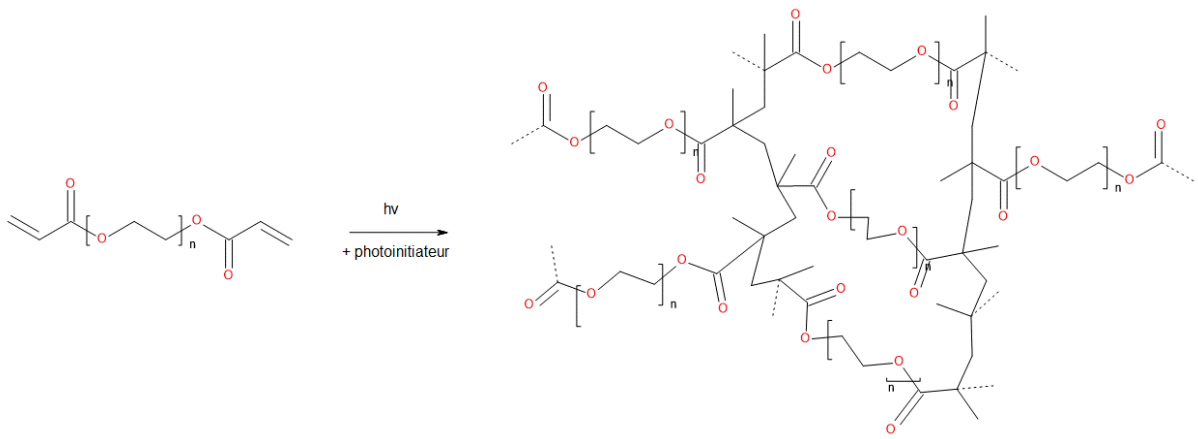


Figure 34: Création du réseau 3D de la PEGDA après exposition aux UV.

Ainsi, on remarque que les spectres IRTF montrent un shift de la bande carbonyle C=O de la fonction ester (-COO-) de 1720 cm^{-1} vers des nombres d'onde plus élevés, 1728 cm^{-1}, après traitement UV. En effet, la polymérisation radicalaire est initiée suite à la formation de radicaux à partir des photoamorceurs sous l'action du rayonnement UV. Le monomère PEGDA présente une fonction carbonyle (C=O) conjuguée avec une double liaison C=C adjacente qui est transformée en liaison simple C-C lors des réactions d'addition radicalaire entre les (macro)radicaux et les fonctions vinyles des groupements acrylates conduisant à la croissance du réseau (cf. Figure 34). Par conséquent, les fonctions carbonyles ne sont plus conjuguées ce qui explique ce shift. Enfin, l'apparition de la bande à 1682 caractéristique des fonctions cétones avec insaturation en α ou β est due à l'ajout de photoinitiateurs au sein de l'adhésif.

Etude de l'homopolymérisation UV de l'AGE :

Le monomère hybride AGE ne possédant pas une fonctionnalité acrylate mais allyle, son mécanisme de réticulation UV est différent comparé à celui de la PEGDA. Les monomères AGE peuvent homopolymériser sous action des UV pour former une chaîne carbonée comportant des groupements pendants glycidyl ether (cf. Figure 35).

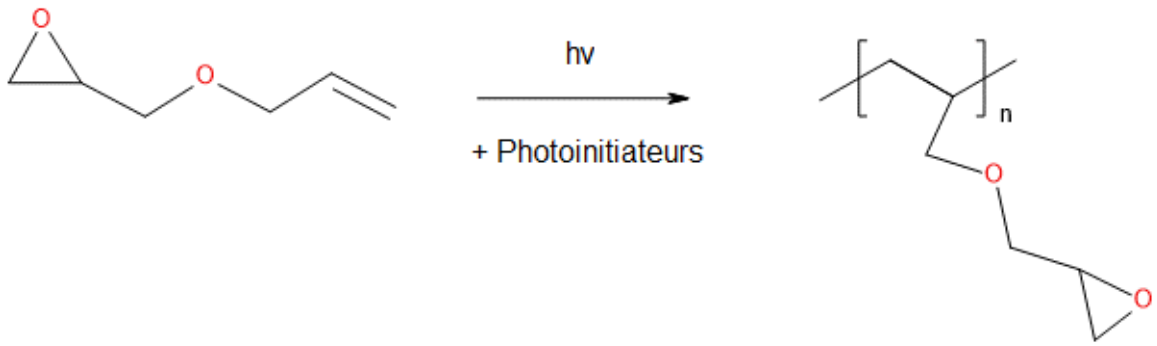


Figure 35: Homopolymérisation de l'AGE après exposition aux UV.

Les spectres IRTF sont rassemblés Figure 36 et l'attribution des bandes évoluant au fur et à mesure des trois étapes de mélange et de réticulation, est résumée Tableau 7. Les spectres IRTF sont normalisés à partir de la bande 911cm^{-1}, caractéristique des fonctions oxiranes de l'AGE, non réactives durant la réticulation UV.

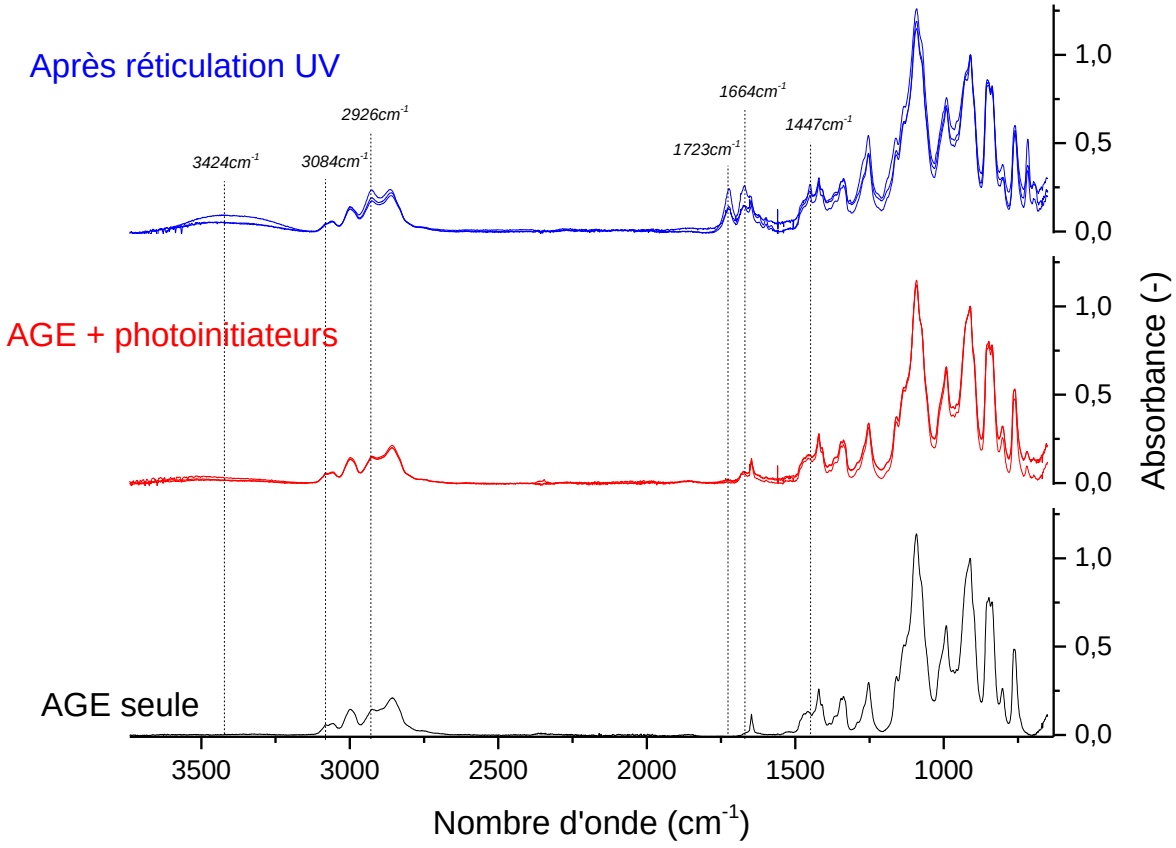


Figure 36: Spectre IRTF de l'AGE seule (en noir), mélangée avec les photoamorceurs 2H2M et 1HPC (en rouge) et après UV (en bleu).

Tableau 7: Attribution des bandes montrant un changement entre avant et après UV pour la réticulation de l'AGE

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nature
3084	C=C-H élongation	Aryles (-CH_2-CH=CH_2)
2926	CH_2 élongation asymétrique	CH_2 aliphatiques
1723	C=O élongation	Ester (CO-O)
1664	C=O élongation	Cétone (-CO-) avec insaturation α, β et α',β'
1447	CH_2 déformation dans le plan	CH_2 aliphatiques

L'attribution des bandes permet de mettre en évidence la disparition des fonctionnalités aryles (diminution de la bande 3084cm^{-1}, cf. Figure 38) au profit de l'augmentation de la taille de la chaîne carbonée (augmentation des CH2 aliphatiques, 2926cm-1, cf. Figure 38 et 1447cm^{-1}, cf. Figure 37). La réaction d'homopolymérisation des groupements allyles a bien lieu et crée une chaîne aliphatique avec des fonctions pendantes oxiranes.

L'apparition après mélange, de la bande 1664cm^{-1} est liée aux fonctionnalités cétones, contenues dans les deux photoamorceurs (cf. Figure 37). Son augmentation après UV, comme l'augmentation de la bande située à 1723cm^{-1}, peut être expliquée par la dismutation du radical créé après irradiation UV. En effet, un effet « cage »[61] retient les deux radicaux créés par irradiation UV et les oblige à s'échapper pour pouvoir activer des monomères d'AGE. S'ils ne peuvent pas diffuser dans l'échantillon, alors les deux radicaux peuvent subir plusieurs mécanismes de terminaison (cf. Figure 39), comme la dismutation ou la recombinaison (réarrangement en une molécule inactive, isomère du photoamorceur initial). Ceci peut expliquer la création de fonctionnalités cétones après réticulation UV.

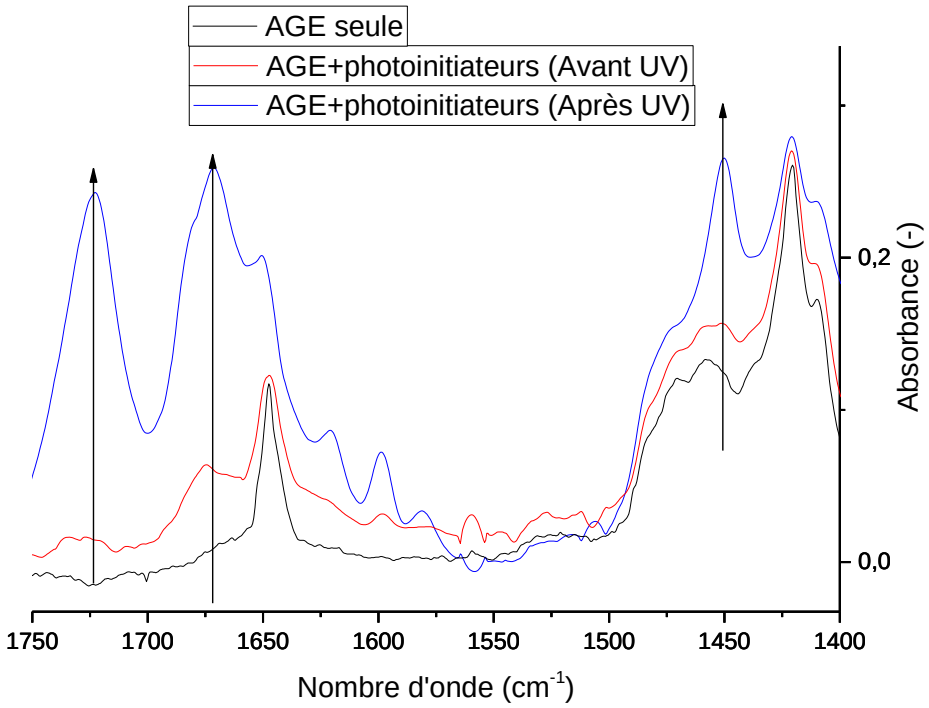


Figure 37 : Zoom sur la plage de nombres d'onde 1750cm^{-1} à 1400cm^{-1}(monomère AGE seul en noir, AGE + photoamorceurs en rouge, AGE + photoamorceurs après UV en bleu)

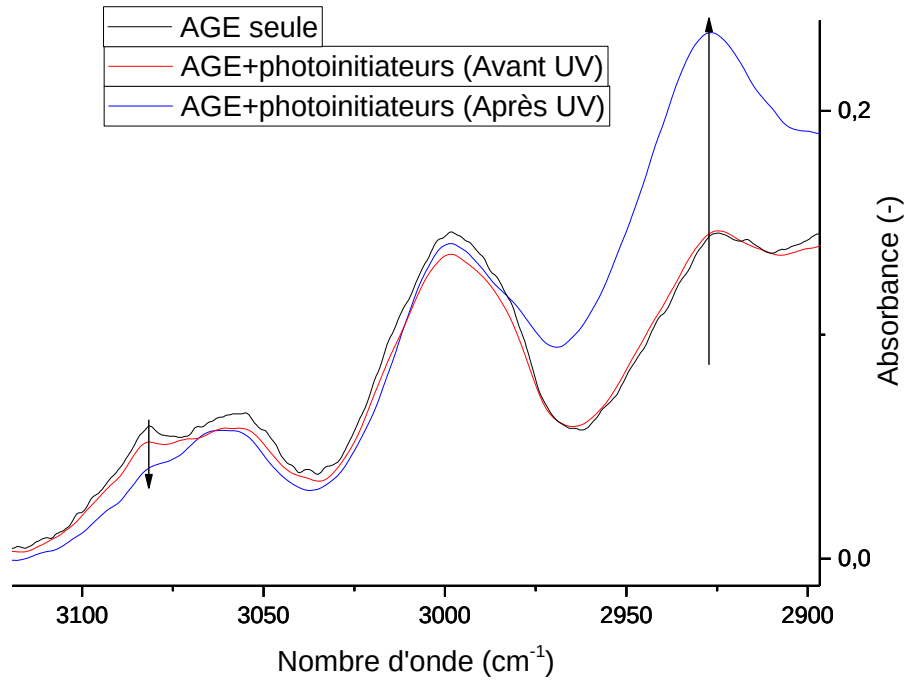


Figure 38: Zoom sur la plage de nombres d'onde 3100cm^{-1} à 2900cm^{-1}(monomère AGE seul en noir, AGE + photoamorceurs en rouge, AGE + photoamorceurs après UV en bleu)

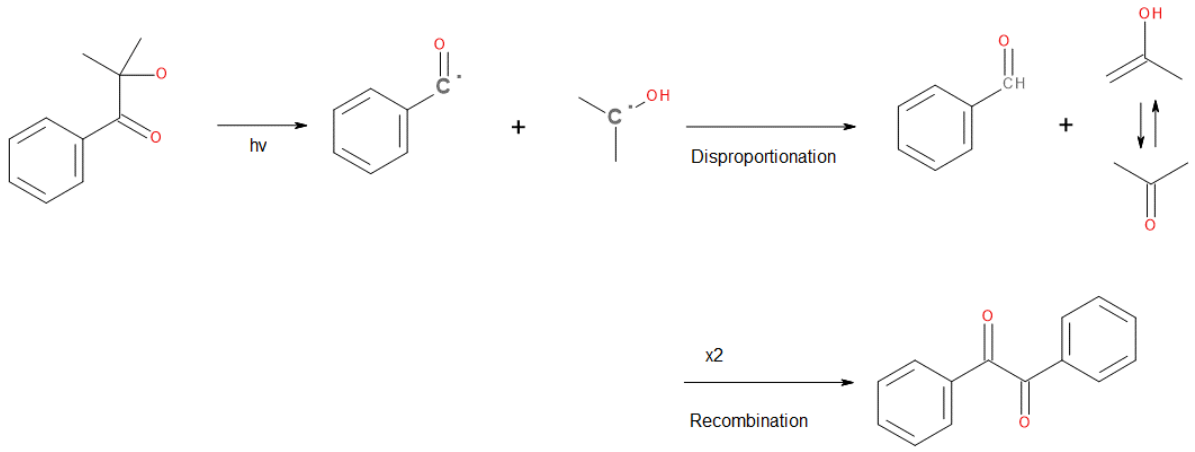


Figure 39 : Réaction de terminaison des radicaux issus de la 2H2M.

II.2) Réticulation UV et variation du ratio « r »

Une fois les mécanismes de réticulation vérifiés pour chacun des monomères AGE et PEGDA participant à la réticulation UV, il a été nécessaire de vérifier la faisabilité de la réticulation UV pour l'adhésif complet (TETM+IPDA/PEGDA+photoamorceurs), sans monomère hybride, pour trois proportions d'acrylate : r=0,2 ; r=0,3 et r=0,4. Ainsi, l'objectif de cette partie est de confirmer la composition des systèmes étudiés , que la réticulation UV est toujours effective dans l'adhésif final et qu'aucune réaction secondaire entre les composants du mélange n'a lieu. L'objectif est de vérifier que lors de l'irradiation UV, seulement les composants participant à la réticulation UV vont réagir et que les fonctions oxiranes ne seront pas « touchées ».

Grâce aux spectres IRTF avant UV (cf. Figure 40) des mélanges pour r=0,2, r=0,3 et r=0,4, il est possible de vérifier de manière quantitative les proportions des monomères PEGDA et TETM introduits dans l'échantillon. Trois bandes permettent la vérification quantitative : 1721cm^{-1}, 1192cm^{-1} et 983cm^{-1}. Ces trois bandes sont, respectivement, caractéristiques des fonctions C=O et C-O-C de l'ester et C=CH du vinyle, trois fonctionnalités qui ne font partie que de la structure chimique de l'acrylate et d'aucune autre molécule composant le mélange. On peut observer sur la Figure 40 que l'intensité de ces bandes augmente quand r augmente, ce qui indique bien que la concentration des fonctions associées augmente quand r augmente. En effet, en augmentant r, on augmente le nombre de fonctions esters et de vinyles, portées par la PEGDA. Hors d'après la loi de Beer-Lambert[62], l'intensité d'une bande caractéristique d'une fonction chimique est proportionnelle à sa concentration au sein du mélange. Ainsi, il est normal que l'intensité de ces trois bandes 1721cm^{-1}, 1192cm^{-1} et 983cm^{-1} augmentent quand r augmente.

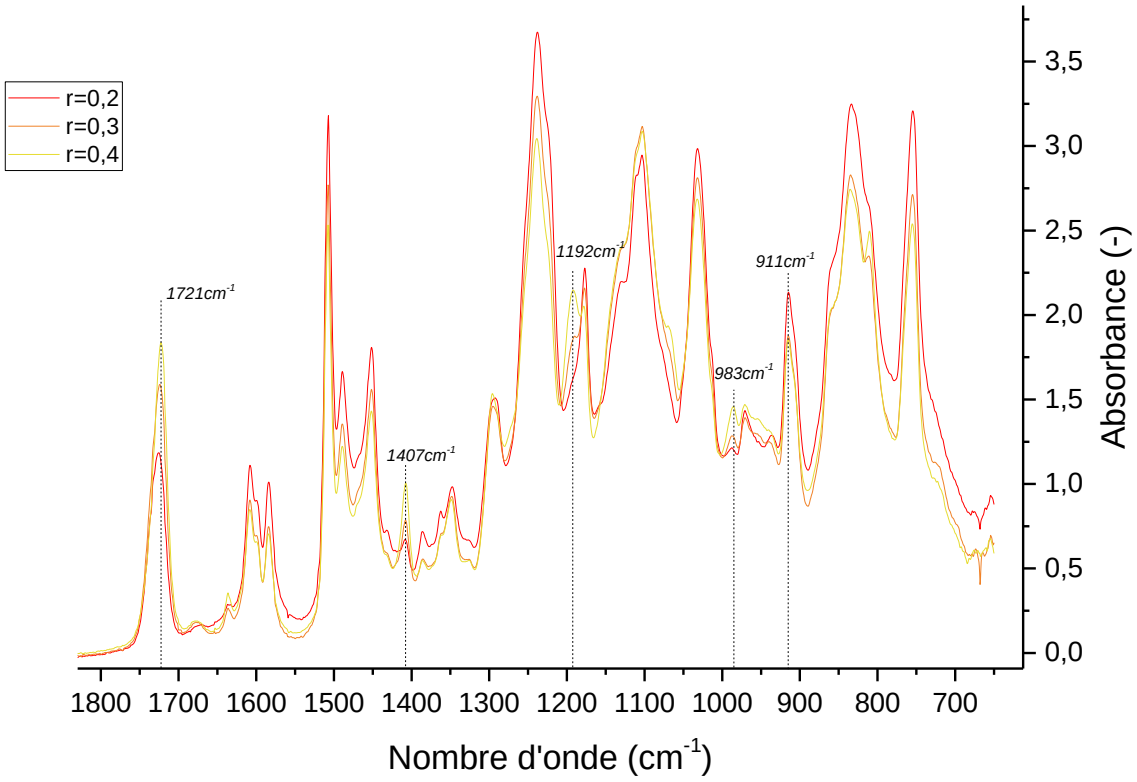


Figure 40 : Spectres IRTF des mélanges r=0,2; r=0,3 et r=0,4 après le mélange des composants du mélange.

Il est aussi possible de quantifier la concentration des fonctionnalités vinyles et oxiranes dans le mélange pour chacun des mélanges, d'après la loi de Beer-Lambert. En faisant le ratio entre les aires des bandes à 1407cm^{-1} et à 911cm^{-1}, il est possible de retrouver le ratio « r » défini par (cf. équation 32) :

$$r = \frac{N_{vinyles}}{N_{oxiranes}} = \frac{A_{1407cm^{-1}}}{A_{911cm^{-1}}} \qquad \text{Eq 32)}$$

Avec $N_{vyniles}$, le nombre de fonctions vinyles contenues dans le mélange ;

$N_{oxiranes}$, le nombre de fonctions oxiranes contenues dans le mélange.

$A_{1407cm^{-1}}$, l'aire de la bande à 1407cm^{-1},

$A_{911cm^{-1}}$, l'aire de la bande à 911cm^{-1}.

Les résultats sont présentés dans le tableau (cf. Tableau 8) ci-dessous :

Tableau 8: Calcul du ratio "r" à partir des spectres IRTF pour les mélange r=0,2 ; r=0,3 et r=0,4.

$r_{théorique}$ (-)	$r_{expérimental}$ (-)
0,2	0,192 ±0,013
0,3	0,332 ±0,001
0,4	0,394 ±0,002

Ainsi, les estimations théoriques des différents ratio « r » démontrent que le mélange a été réalisé dans les proportions souhaitées. Ceci donne aussi une information supplémentaire, quant à l'attribution des bandes à 1407cm^{-1} et 911cm^{-1}. Cette évaluation expérimentale du ratio « r » démontre qu'aucune autre bande caractéristique n'est confondue dans ces deux bandes et qu'elles sont bien liées aux fonctions oxiranes et vinyles contenues dans le mélange. Cette observation est importante et justifie l'utilisation de ces deux bandes pour l'observation quantitative des réticulations UV et thermiques.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la réticulation UV sur la chimie de l'adhésif ainsi qu'à la présence de potentielles réactions secondaires après UV (cf. Figure 41). Tout d'abord, les bandes présentant des modifications d'intensité avant et après UV pour les ratios r=0,2 ; r=0,3 et r=0,4 ont été mises en exergue et attribuées à des fonctionnalités chimiques dans le Tableau 9.

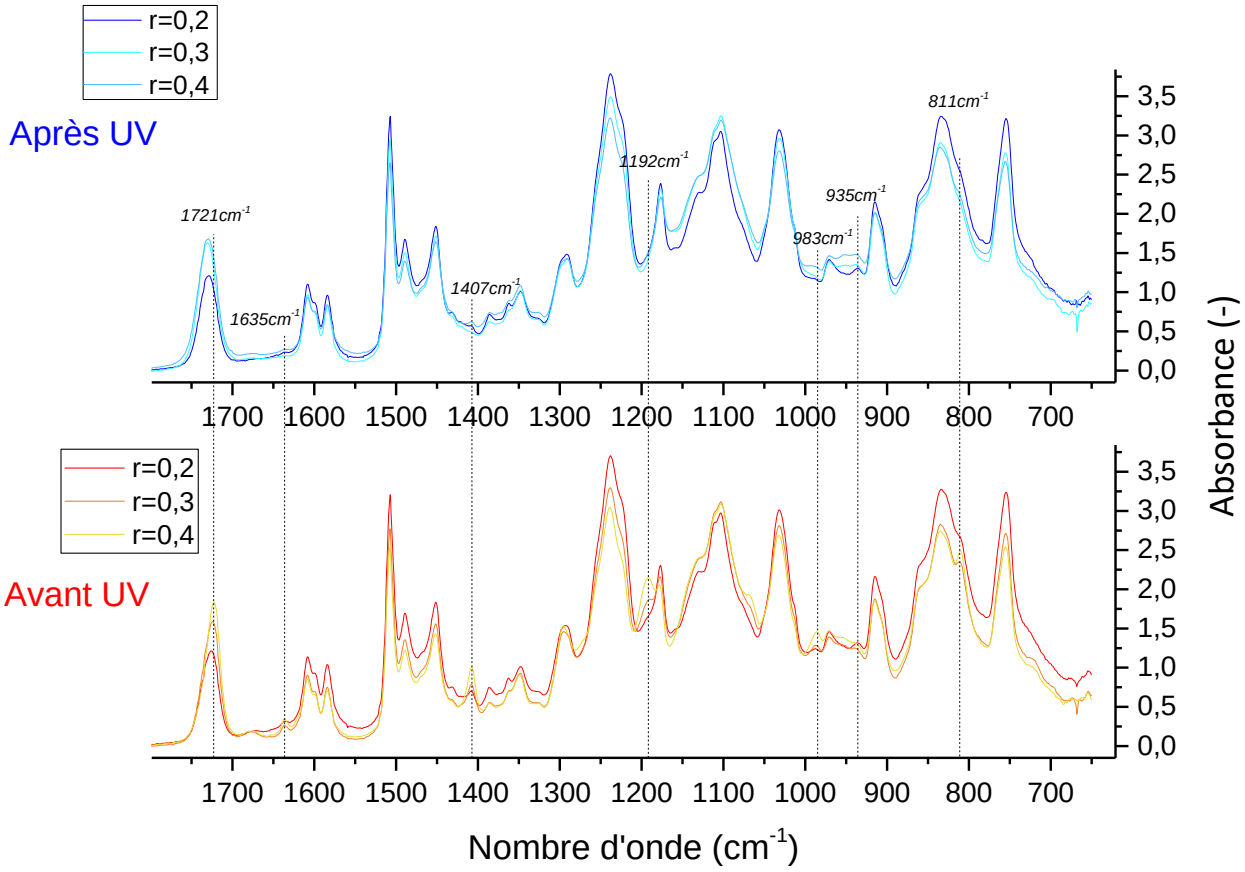


Figure 41: Spectres IRTF des mélanges r=0,2; r=0,3 et r=0,4 après le mélange des composants du mélange (graphique inférieur) et après UV (graphique supérieur).

Tableau 9: Attribution des bandes montrant un changement avant et après UV pour les mélanges r=0,2; r=0,3 et r=0,4

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nature
1721	C=O élongation	Ester (CO-O)
1636	C=C élongation	Vinyles ($=CH_2$)
1409	=C-H déformation dans le plan	Vinyle ($=CH_2$)
1187	C-O élongations	Ester (-CO-O-) insaturée en α ou β (fonction acrylate)
1062	Elongation C-O	Ether alkyles
990	=C-H déformation hors plan	Vinyle ($=CH_2$)

On peut tout d'abord observer que les bandes montrant un changement d'intensité sont visibles pour les trois mélanges présentés Figure 41, avec pour seule différence l'amplitude de la bande résiduelle après UV. De plus, les bandes mises en valeur pour la réticulation UV de la PEGDA (1636cm^{-1}, 1409 cm^{-1}, 1721 cm^{-1} et 1187 cm^{-1}, cf. Tableau 6) montrent aussi pour ces trois adhésifs une diminution (Pour 1409cm^{-1}, cf. Figure 42). Ceci

démontre que la réaction de polymérisation en chaîne se produit, de manière identique dans le mélange qu'avec l'acrylate pure.

Pour résumer, la caractérisation IRTF des mélanges r=0,2 ; r=0,3 et r=0,4 démontre que les mécanismes de réticulation UV de l'acrylate dans l'adhésif sont identiques à ceux de la réticulation radicalaire en chaîne du monomère seul, quelques soient les proportions d'acrylate dans l'adhésif. Les proportions acrylate/époxyde (ratio « r ») du mélange ont pu être déterminées quantitativement et sont en accord avec les valeurs théoriques. Aucune réaction secondaire n'a pu être mise en évidence.

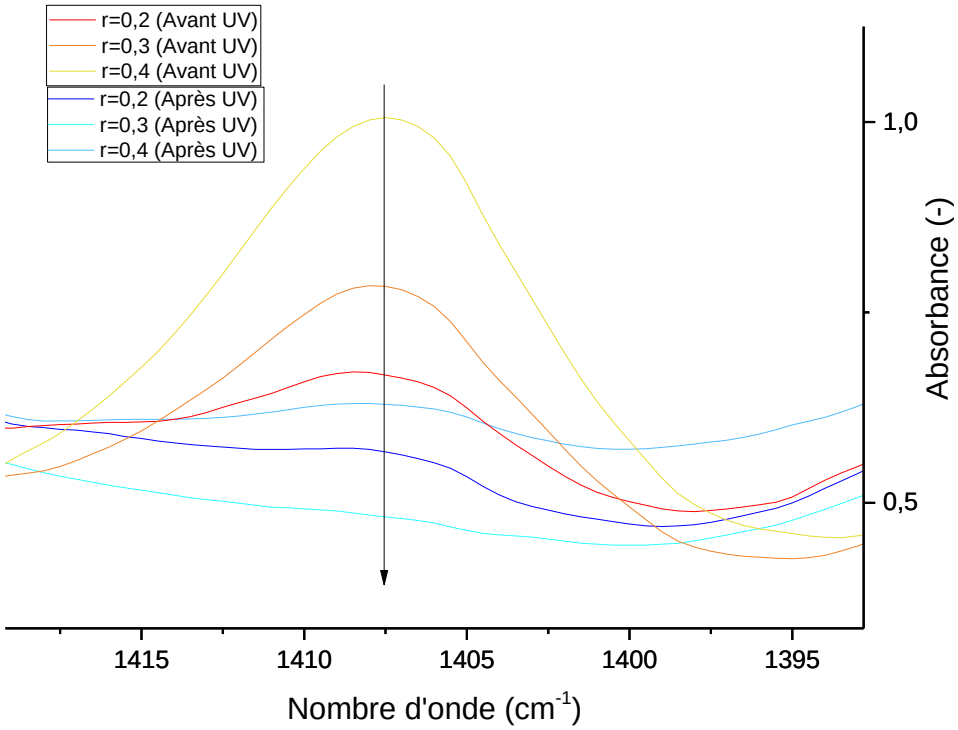


Figure 42: Zoom sur la bande à 1407cm^{-1} pour les mélanges r=0,2; r=0,3 et r=0,4 après le mélange des composants du mélange et après UV.

II.3) Réticulation UV et variation du taux d'hybride

Après avoir caractérisé par IRTF les monomères acrylates PEGDA, allyles AGE seuls et les mélanges r=0,2, r=0,3 et r=0,4, il est nécessaire de connaître l'influence du monomère hybride AGE sur le mélange complet (TETM+IPDA/AGE/PEGDA+photoamorceurs). Pour cela, nous avons choisi de fixer le ratio « r » à 0,2 et de faire varier le taux d'hybride AGE incorporé au mélange.

Les résultats pour trois valeurs de φ ($\varphi = 0; 40\%\ et\ 70\%$) sont présentés ci-dessous, Figure 43, Figure 44 et Figure 45, pour trois prélèvements réalisés à différents endroit de trois échantillons.

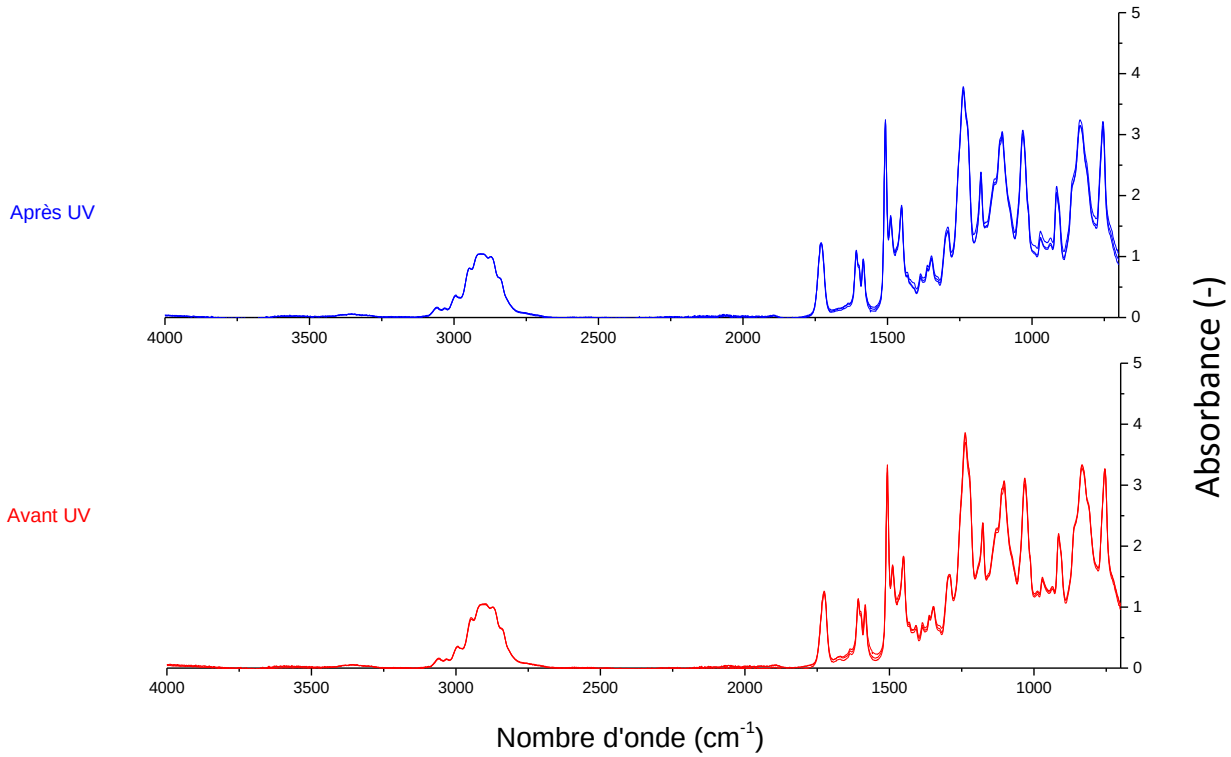


Figure 43: Résultats IRTF pour r=0,2 sans hybride avant et après UV.

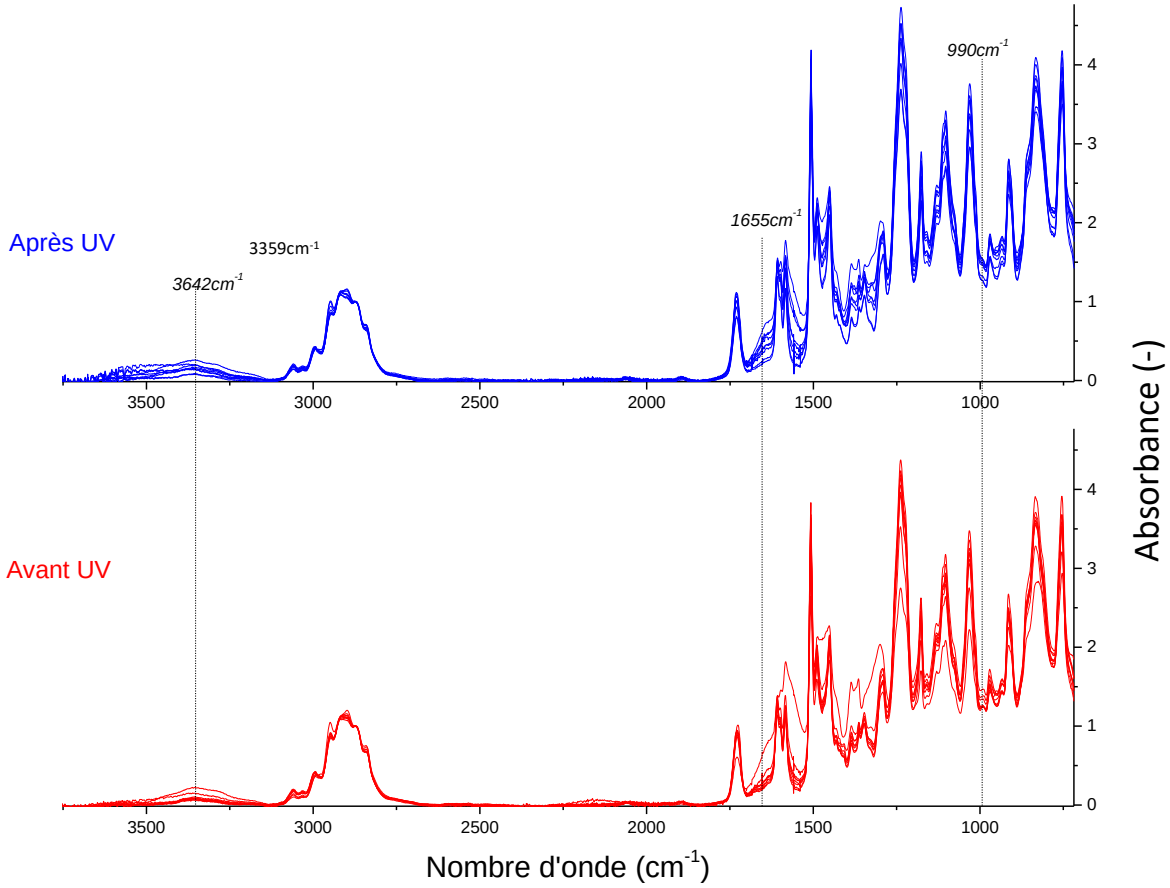


Figure 44: Résultats IRTF pour r=0,2 φ=40% avant et après UV.

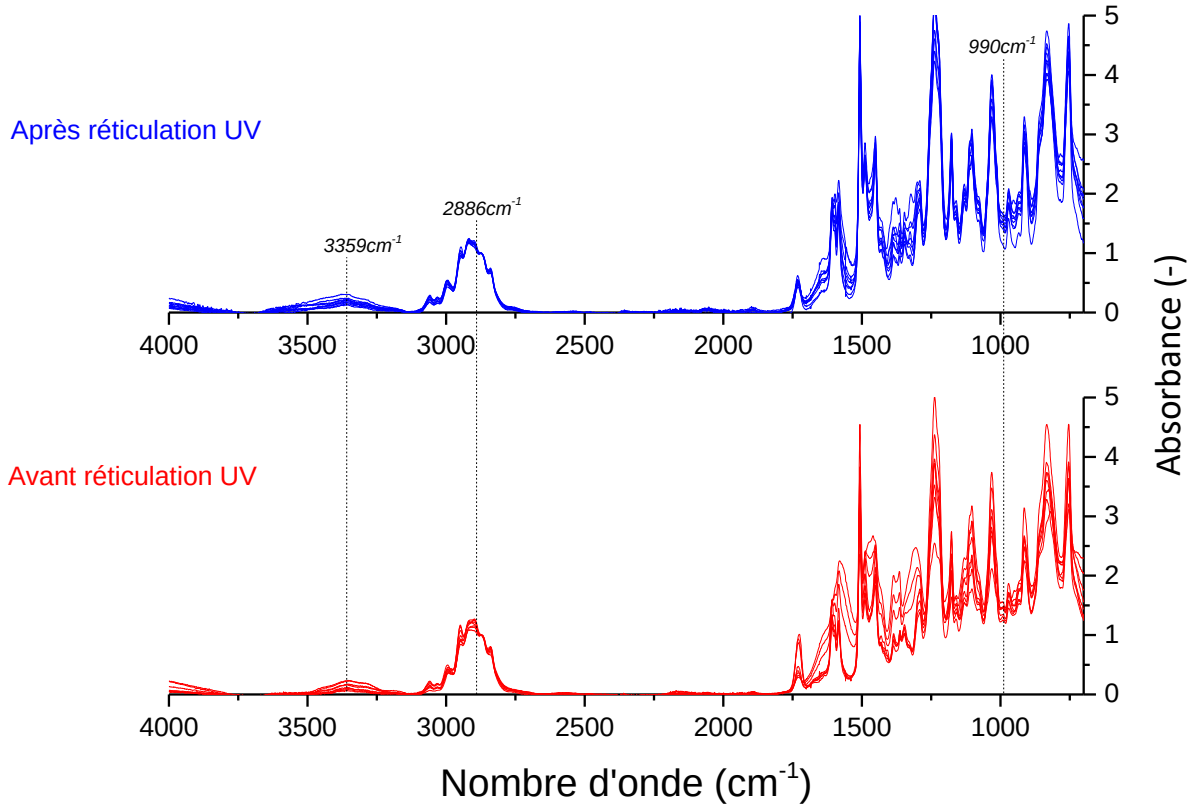


Figure 45: Résultats IRTF pour r=0,2 φ=70% avant et après UV

Il est à noter qu'avec l'insertion d'AGE dans le mélange, la reproductibilité des spectres IRTF est diminuée. Du fait de ce manque de reproductibilité, il est difficile de recenser avec certitude les bandes caractéristiques, montrant une évolution avant et après UV. Seules trois bandes varient de manière répétable avant et après UV (cf. Tableau 10), pour les deux mélanges avec le monomère hybride.

Tableau 10 : Attribution des bandes montrant un changement entre avant et après UV pour les mélanges $\varphi = 0; 40\%$ *et* 70%

Mélange	**Longueur d'onde (cm^{-1})**	**Attribution**	**Nature**	**Evolution**
φ=40% et φ=70%	3359	Elongation O-H	Liaisons intermoléculaires	Augmentation et shift vers des nombres d'onde inférieurs 3406cm^{-1}
φ=70%	2886	Non attribuée	Non attribuée	Non attribuée
φ=40% et φ=70%	990	=C-H déformation hors plan	Vinyle (=CH_2)	Diminution

Deux des trois bandes, montrant une variation après UV ont déjà été répertoriées pour le mélange sans hybride (990cm^{-1}, cf. Figure 48) ou pour la réticulation UV de l'hybride seul (3420 et 1664cm^{-1}), ce qui laisse supposer que les mêmes mécanismes ont lieu pour le mélange avec hybride (homopolymérisation de l'AGE, homopolymérisation de la PEGDA et peut être la copolymérisation de l'AGE et de la PEGDA). Il est difficile de faire la distinction entre l'homopolymérisation des monomères PEGDA et AGE et leur copolymérisation, mais il a été démontré par la bibliographique que cette réaction est possible[63]. Seule la diminution de la bande à 2886cm^{-1} (cf. Figure 46) n'a pas encore été observée jusque maintenant. D'après la bibliographie[64], les fonctionnalités aldéhyde peuvent montrer des bandes caractéristiques entre 2900 et 2800cm^{-1} correspondant à la résonnance de Fermi de la liaison C=O.Du fait de la résonnance de Fermi, cette première bande est couplée avec une seconde bande à 1730 cm^{-1}, observable sur le spectre du mélange avec φ=70%.

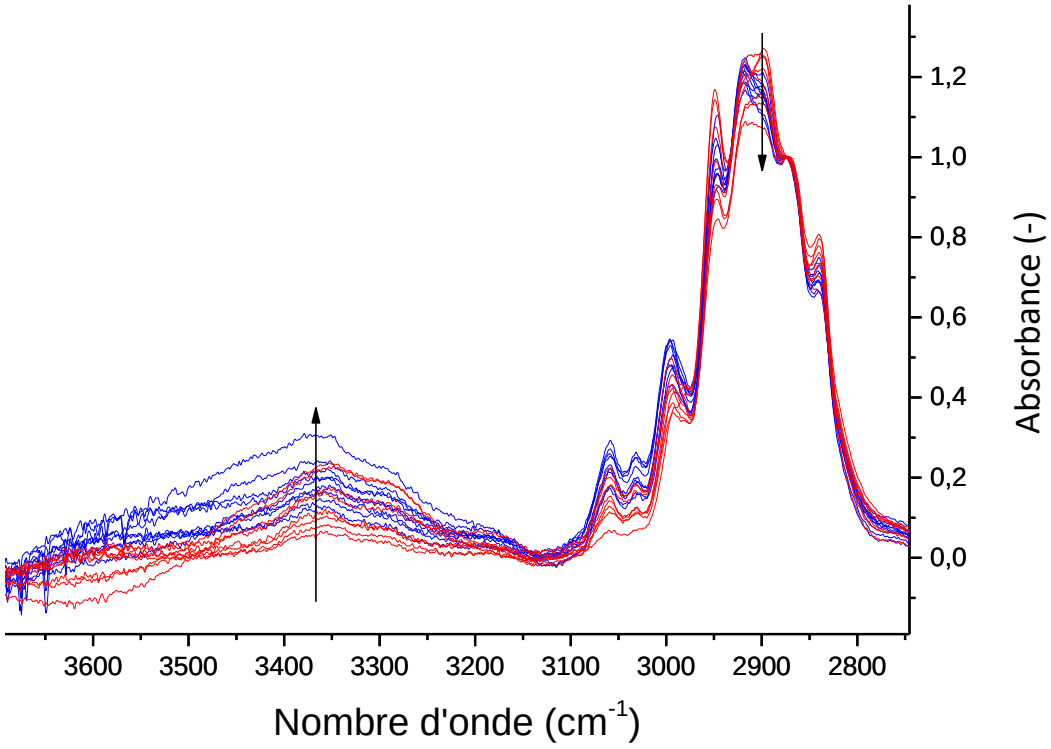


Figure 46: Zoom sur les bandes à 3370cm^{-1} et 2900cm^{-1}, en rouge avant UV et en bleu après UV, pour le mélange φ=70%

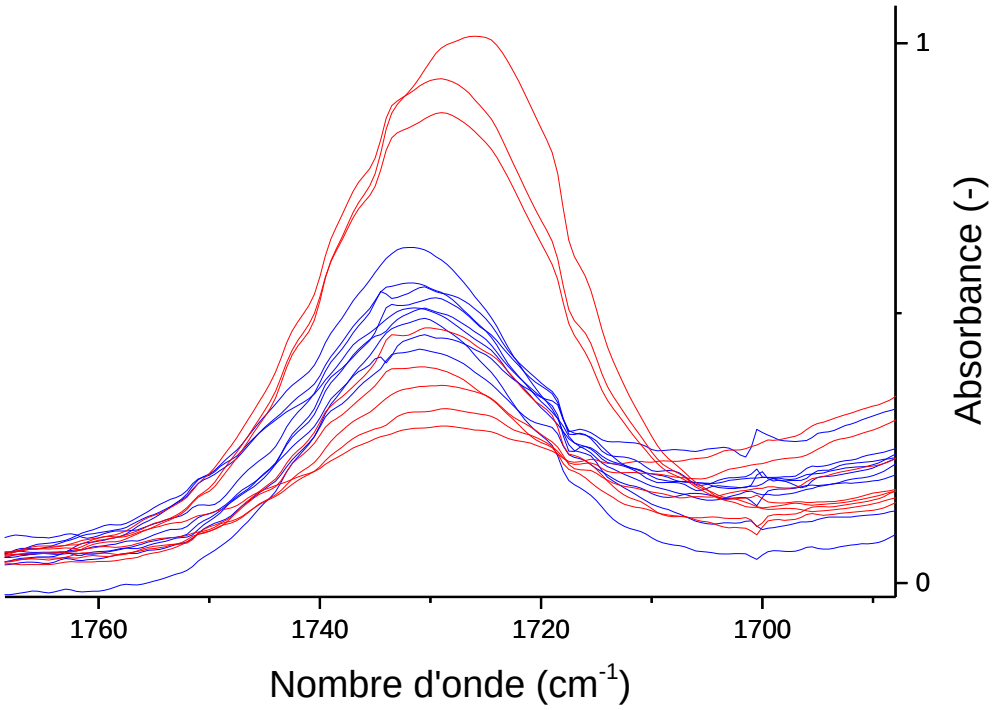


Figure 47: Zoom sur les bandes à 1728cm^{-1}, en rouge avant UV et en bleu après UV, pour le mélange φ=70%

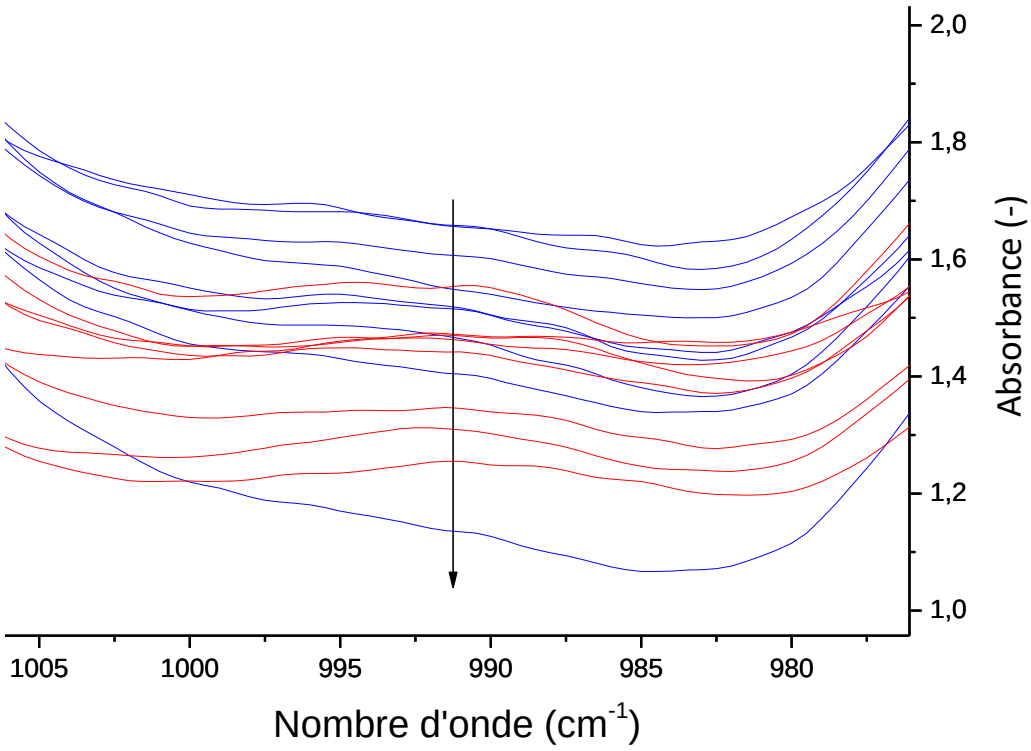


Figure 48: Zoom sur les bandes à 991cm^{-1}, en rouge avant UV et en bleu après UV, pour le mélange φ=70%

Pour résumer, l'ajout du monomère hybride AGE dans le mélange époxy/acrylate diminue la répétabilité des spectres IRTF, avant et après UV. Après UV, ceci peut être expliqué par la variété importante des macromolécules présentes dans le mélange : des oligomères, résultats de l'homopolymérisation des fonctionnalités allyles de l'AGE, le réseau acrylate, résultant de l'homopolymérisation des monomères acrylates, avec quelques fonctionnalités allyles présentes dans le réseau, résultant de la copolymérisation entre les fonctionnalités allyles et acrylates. Cette dernière assertion n'a pas pu être vérifiée directement par IRTF mais résulte de la bibliographie, réalisée à propos du mécanisme de réticulation radicalaire des fonctionnalités allyles et de leur copolymérisation possible avec les fonctionnalités acrylates. Cependant, la proportion entre les réactions d'homopolymérisation et de copolymérisation n'est pas connue.

III) Réticulation thermique

Une fois l'adhésif réticulé par irradiation UV sur le feuil de peinture, celui-ci sera réticulé thermiquement à 80°C sur le fuselage. L'objectif de cette partie est d'observer par IRTF et DSC la réticulation par polyaddition des fonctions amines primaires de l'IPDA avec les fonctions oxiranes de la TETM, afin de créer des fonctionnalités amines secondaires puis tertiaires. Pour cela, les échantillons ont été tout d'abord réticulés par UV, comme présenté dans la partie précédente, puis réticulés thermiquement en étuve à 80°C pendant 24h, temps de réticulation choisi en excès afin d'assurer une réticulation totale de l'adhésif. Nous présenterons tout d'abord les résultats pour les systèmes TETM+IPDA seuls, puis les mélange avec variation du ratio « r » et enfin l'influence de l'AGE sur la réticulation thermique des mélanges, pour r=0,2.

III.1) Observation de la réticulation thermique du système TETM+IPDA

La réticulation thermique de la TETM avec l'IPDA, en proportions stœchiométriques, a été suivie par DSC, pour trois vitesses de chauffe différentes : 3°C/min, 5°C/min et 10°C/min. Le flux de chaleur normalisé sur la masse de l'échantillon peut être observé sur la Figure 49.

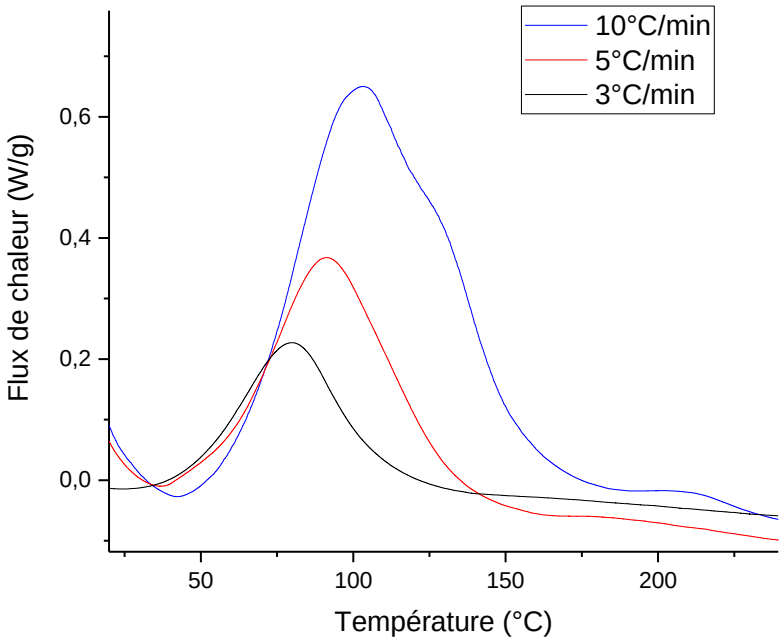


Figure 49: Flux de chaleur en fonction de la température pour le système TETM+IPDA

Les essais de DSC anisotherme ont été réalisés sur une plage de température permettant la symétrisation du pic exothermique.

Tout d'abord, l'augmentation de la rampe en température a pour effet de décaler les courbes vers des températures plus élevées. Ceci permet aussi, pour une vitesse de chauffe égale à 10°C/min, l'apparition d'un épaulement au pic exothermique. Des auteurs[65] ont relié l'épaulement à l'amine cyclique de l'IPDA, qui est moins réactive du fait de sa proximité avec le cycle.

Pour chaque vitesse de chauffe, le Tableau 11 rassemble les enthalpies totales de réticulation ΔH_{Totale} ainsi que les informations liées au pic exothermique : les températures initiales, T_i et finales, T_f du pic exothermique ainsi que les températures du premier maximum ,T_{Max1}, et de l'épaulement, T_{Max2}. ΔH_{Totale} est calculée de la manière suivante :

$$\Delta H_{Totale} = \int_{T_0}^{T_f} \frac{dH}{dt} dT \qquad \text{Eq. 33)}$$

Avec T_f, la température de fin de réaction,

$\frac{dH}{dt}$ la dérivée temporelle de l'enthalpie.

Tableau 11: Paramètres caractéristiques du pic exothermique lors de la réaction TETM+IPDA.

Vitesse (°C/min)	ΔH_{Totale} (J/g)	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{Max1} (°C)	T_{Max2}(°C)
3	227 ±3	25	240	85 ±1	-
5	250 ±3	26	245	91 ±1	-
10	269 ±3	41	246	103 ±1	125 ±1

On observe que pour une rampe en température croissante, l'enthalpie de réticulation émise par l'échantillon ΔH_{Totale} augmente. Ceci démontre que la réaction de réticulation entre l'IPDA et la TETM est thermo-activée. Ainsi, plus on augmente la rampe en température, donc la puissance thermique, un nombre plus important de fonctions oxiranes pourront être ouvertes. Pour les trois rampes en température utilisée, l'enthalpie de réticulation augmente sans se stabiliser. Afin d'optimiser la réticulation thermique de l'adhésif et de s'assurer qu'un maximum de fonctions oxiranes ont bien été ouvertes, il est d'usage de choisir une rampe de température pour laquelle l'enthalpie totale de réticulation thermique montre un maximum[66]. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi comme rampe de température commune à tous les essais de DSC anisotherme, 5°C/min. Des études préliminaires ont démontré qu'une rampe de 5°C/min permettait l'ouverture de toutes les fonctions oxiranes contenues dans le mélange[67].

A partir des essais DSC, il est possible de tracer le taux d'avancement α en fonction de la température (Figure 50), en intégrant l'enthalpie de réaction H, due à la réaction de réticulation thermique de l'époxyde, par rapport à la température, selon la formule suivante (Equation 34) :

$$\alpha(T) = \frac{1}{\Delta H_{Totale}} \int_{T_0}^{T} \frac{dH}{dt} dT \qquad \text{Eq. 34)}$$

Avec ΔH_{Totale} l'enthalpie totale de réaction calculée selon l'équation 33.

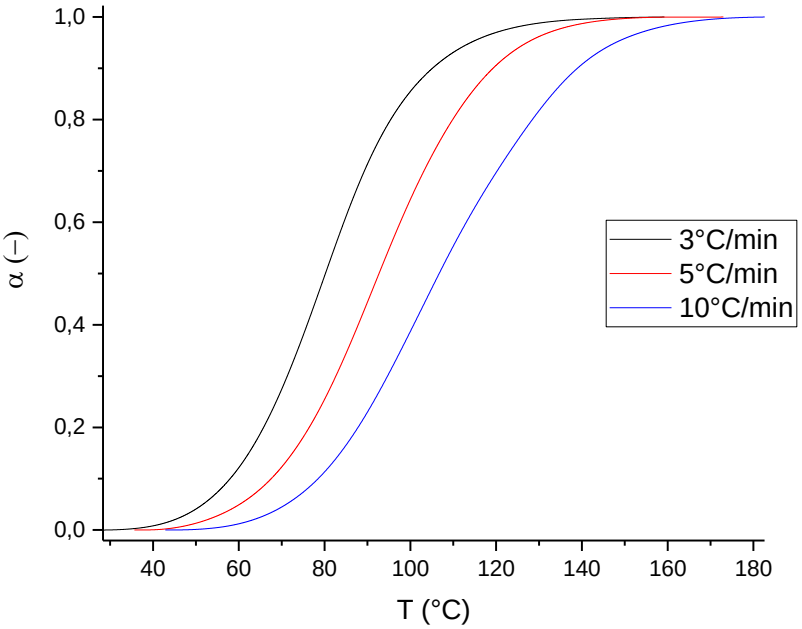


Figure 50: Taux de conversion en fonction de la température pour le système TETM+IPDA

La forme sigmoïde des courbes présentant α en fonction de la température prouve, en accord avec la bibliographie[68], que la réaction de réticulation est autocatalytique, du fait de la création des fonctionnalités hydroxyles, catalysant la réaction d'addition de l'oxirane et de l'amine. De plus, les courbes se déplacent vers des températures élevées lorsque la vitesse de chauffe augmente, ce qui est caractéristique d'une réaction de réticulation thermiquement activée.

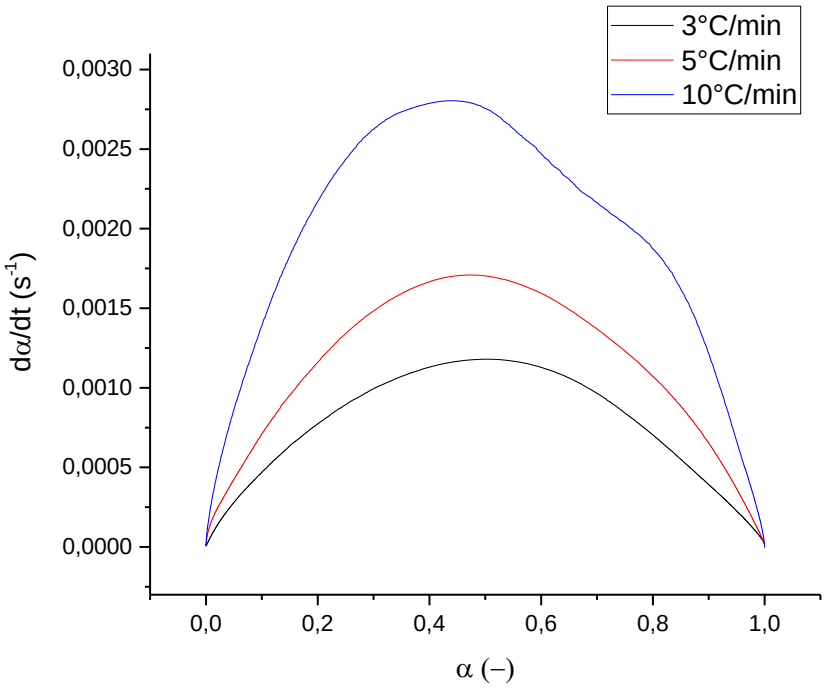


Figure 51: Vitesse de réticulation en fonction du taux de conversion pour le système TETM+IPDA

La Figure 51 montre l'évolution de la vitesse de la réaction en fonction du taux de conversion α. La vitesse de réaction augmente en fonction du taux de conversion jusqu'à atteindre un maximum, puis décroit ensuite pour s'annuler pour des taux de conversion élevés. Pour la première partie de la courbe, la vitesse de la réaction est contrôlée par la chimie, prédominante sur la diffusion des monomères.

Pour la deuxième partie de la courbe, la vitesse de réaction diminue pour α>0,43 (pour 10°C/min), α>0,47 (pour 5°C/min) et α>0,5 (pour 3°C/min). Cette diminution est reliée à la formation du réseau réticulé. Grâce à l'équation de Flory-Stockemayer[69], il est possible d'estimer le taux de conversion α_{gel} atteint lors de la réticulation thermique de l'échantillon :

$$\alpha_{gel} = \left(\frac{1}{(f_a-1)(f_e-1)}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq 35)}$$

Avec f_a la fonctionnalité de l'amine,

f_e la fonctionnalité de l'époxy.

Dans notre cas, f_a = 4 (l'IPDA peut se lier à quatre fonctions oxiranes différentes) et f_e=3 (la TETM possède 3 fonctions oxiranes), ce qui donne $\alpha_{gel,théorique}$=0,41. Afin de déterminer α_{gel} de manière expérimentale et ainsi confirmer $\alpha_{gel,théorique}$, il eut été

nécessaire de réaliser des essais de balayage en température durant la réticulation thermique de l'adhésif. Cependant, par manque de temps, nous utiliserons pour la suite de cette étude la valeur théorique de $\alpha_{gel,théorique}$. Cette valeur théorique de $\alpha_{gel,théorique}$ est inférieure aux valeurs de α relevées sur la Figure 51. Nous sommes donc au-delà de l'état de gel du système polymère. Or il est connu qu'à partir de l'état de gel, la réticulation des systèmes polymères est gouvernée par la diffusion des monomères[70]. En effet, lors de la formation du réseau, le taux de conversion α augmente, la mobilité des chaines est alors diminuée et l'encombrement stérique devient plus important, conduisant à la diminution de la vitesse de réaction. Il faut alors apporter plus d'énergie pour assurer la mobilité des macromolécules lors de la densification du réseau. Dans cette deuxième partie de la courbe, la cinétique de diffusion des macromolécules devient prédominante sur la réaction chimique.

III.2) Effet de la variation du ratio r sur la réticulation thermique (φ=0%)

Afin d'étudier l'influence des proportions d'acrylate sur la réticulation thermique de l'adhésif, différents essais ont été réalisés pour trois « r » différents, 0,2 ; 0,3 et 0,4, après la réticulation UV des monomères acrylates (cf. Figure 52). Ces essais ont été réalisés à 5°C/min, de 0 à 300°C.

Ci-dessous sont présentés les résultats pour les trois mélanges r=0,2 ; r=0,3 et r=0,4 (cf. Figure 52 et Tableau 12):

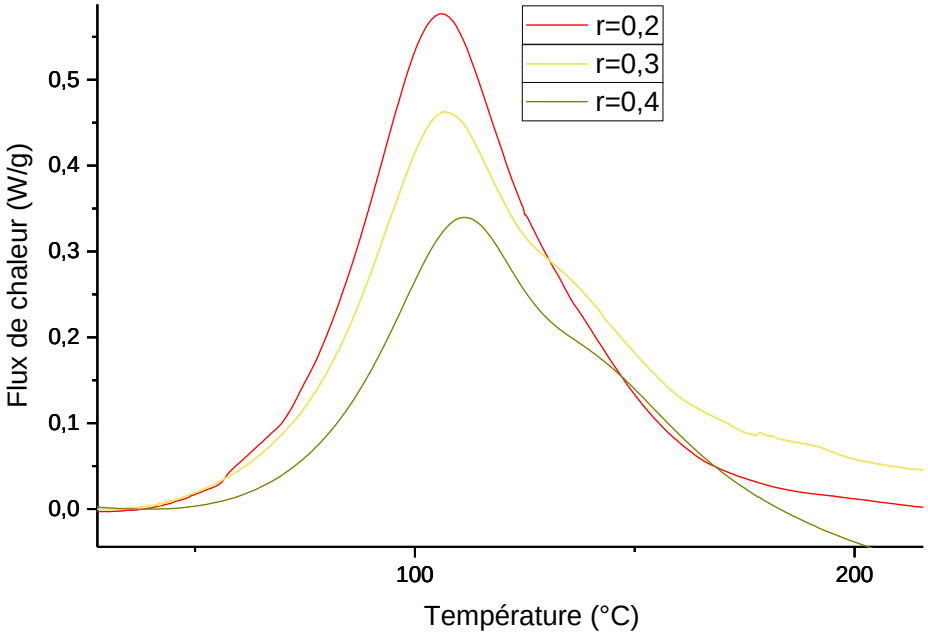


Figure 52: Figure présentant les thermogrammes DSC pour les systèmes r=0,2 ; r=0,3 et r=0,4

Tableau 12 : Paramètres caractéristiques du pic exothermique lors de la réticulation thermique pour r=0,2 ; r=0,3 et r=0,4:

r (-)	ΔH_{Totale} (J/g)	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{Max1} (°C)	T_{Max2}(°C)
0,2	385±20	40±1	220±0.5	108±2	-
0,3	292 ±28	42 ±2	225 ±2	109 ±2	139 ±4
0,4	271 ±8.22	39 ±0,5	227 ±3	112 ±1	141 ±2

Toutes les courbes sont décalées vers des températures supérieures montrant ainsi que les systèmes ont besoin de plus d'énergie pour que leur réticulation démarre. Un second maximum local apparaît pour r=0,3 et r=0,4, à des températures supérieures à 139°C (cf. Figure 52). Ce second maximum, attribué aux amines non délocalisée de l'IPDA, apparaît car il est nécessaire de fournir plus d'énergie afin de faire réagir ces amines non-délocalisée pour r=0,3 et r=0,4, que pour r=0,2. Ces deux observations peuvent être expliquées par la gêne stérique de plus en plus importante avec un r croissant, du fait de la création d'un réseau acrylate après réticulation UV.

On peut aussi remarquer la diminution de l'enthalpie totale avec un « r » croissant (cf. Tableau 12). Ceci est expliqué par la diminution de la quantité d'époxy/amine au sein de

chaque échantillon. Plus le ratio « r » augmente, moins de fonctionnalités époxy/amines sont présentes au sein du mélange et donc moins d'énergie sera évacuée durant la réaction.

Du fait de la création d'un réseau dense acrylate après la réticulation UV, il serait légitime de s'interroger sur le taux maximal de réticulation atteint après réticulation thermique. En effet, il est possible que des fonctionnalités époxydes ou amines soient piégées dans le réseau acrylate et ne puissent plus réagir ensemble. Pour répondre à cette problématique, il a été décidé de déterminer l'enthalpie par mole de fonctionnalités amines réagies pour chaque mélange (cf. équation 36).

$$\Delta \mathrm{H}_{\text{amines réagies}} = \frac{\Delta H_{Totale}}{C_{Amines\ totales}} \qquad \text{Eq. 36)}$$

Avec $C_{Amines\ totales}$, la concentration d'amines totales présentes dans le mélange par unité de masse de mélange.

Pour mener le raisonnement basé sur ce calcul, deux hypothèses ont été avancées :

- Les fonctionnalités amines, qu'elles soient primaires ou secondaires, ont la même réactivité
- La réaction de réticulation est totale, ce qui signifie que toutes les fonctionnalités amines sont consommées à la fin de la réaction.

Ainsi, en comparant les enthalpies de réaction par mole d'amine des différents mélanges, on pourra conclure sur l'éventuelle influence du réseau acrylate formé sur la réticulation thermique. En effet, l'enthalpie de réaction par mol d'amine ne varie pas si nous avons la même vitesse de réaction et que la chimie des composants **participant à la réticulation thermique** est identique. Les résultats obtenus sont regroupés sur le Tableau 13.

Tableau 13: $\Delta H_{amines\ réagies}$ en fonction de « r ».

r (-)	$\Delta \mathrm{H}_{\text{amines réagies}}$ (kJ/mol)
0,0	283 ±3,0
0,2	471 ±20
0,3	424 ±40
0,4	434 ±13

Les résultats montrent que l'enthalpie de réaction par mol d'amine augmente quand on rajoute de l'acrylate. L'augmentation de $\Delta H_{\text{amines réagies}}$ signifie qu'avec ΔH_{Totale} qui diminue vue l'explication donnée ci-dessus, $C_{Amines\ totales}$ ne peut que diminuer plus rapidement. Ceci montre qu'une concentration effective d'amines inférieure à la concentration d'amines totale ont réagi. Donc quand on rajoute un réseau acrylate, on piège des fonctions amines ou oxiranes, les empêchant ainsi de réagir.

Les courbes Figure 53 présentant la vitesse de réaction pour r=0,2 ; r=0,3 et r=0,4 en fonction du taux d'avancement sont présentées ci-dessous :

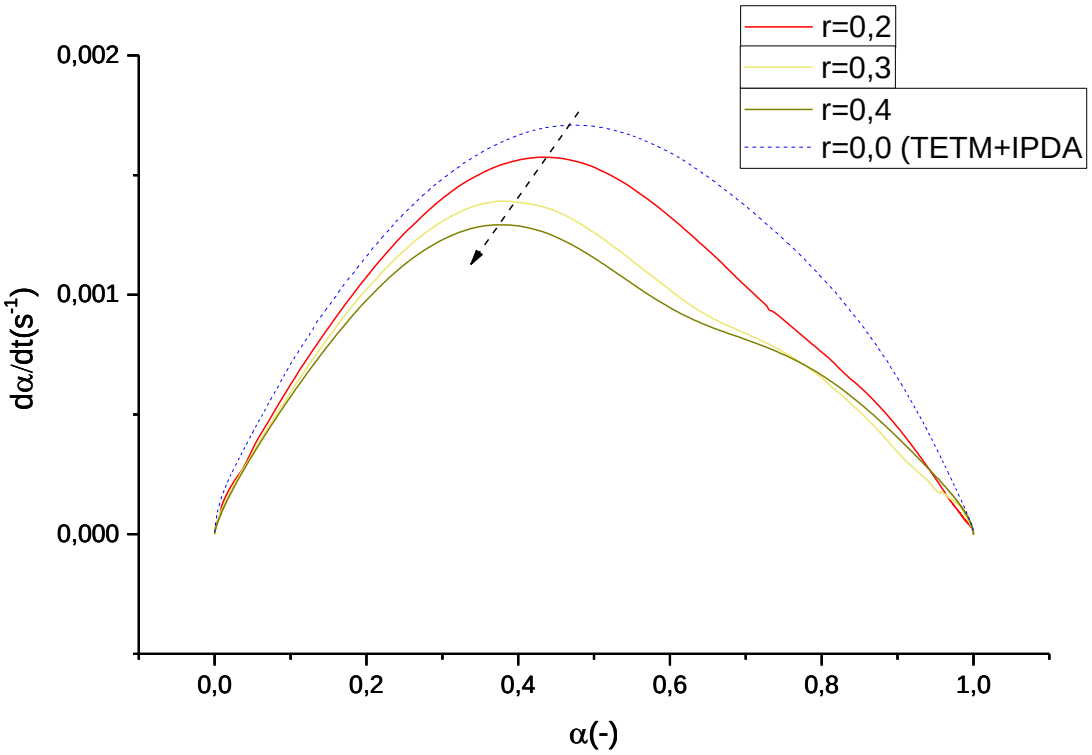


Figure 53: Vitesse de réticulation en fonction du taux de réticulation pour les systèmes r=0,2 ; r=0,3 et r=0,4

Les courbes montrent qu'à partir de α> 0,1, la vitesse de réaction est supérieure pour les mélanges contenant moins d'acrylates pour un même taux de conversion α. De plus, on peut observer que quand r augmente, la vitesse maximale est atteinte pour des taux de réticulation inférieurs. Pour r=0,0, le maximum est atteint pour α = 0,47, pour r=0,2, il est atteint pour α=0,42 et pour r=0,3 et r=0,4, il est obtenu pour α=0,39. Ceci montre que plus r est élevé, plus rapidement la réaction est contrôlée par la diffusion. De plus, dans la deuxième partie de la courbe, la vitesse de réaction diminue pour tous les mélanges est supérieure pour les mélanges contenant moins d'acrylates. Pour les mélanges r=0,3 et r=0,4 présente une

légère stabilisation suivie d'une diminution. Ce changement de cinétique peut être attribué à la réaction de l'amine non déportée. Toutes ces observations montrent que la présence du réseau acrylate modifie la cinétique de réaction du réseau époxyde. En effet, nous sommes en présence de réseaux avec de plus en plus d'encombrement stérique quand r augmente. La mobilité des chaînes est diminuée et donc la vitesse de réaction aussi.

L'analyse DSC des mélanges r=0,3 et r=0,4 et r=0,2 a mis en exergue la gêne du premier réseau acrylate pour la création du second réseau époxyde par réticulation thermique entre l'IPDA et la TETM. En effet, la cinétique de diffusion devient prédominante pour des taux de conversion inférieurs à celui du système TETM+IPDA seul. De plus, l'enthalpie par mol d'amine réagies augmente quand on rajoute de l'acrylate montrant ainsi le piégeage des fonctions amines.

III.3) Influence de la variation du taux d'hybride sur la réticulation thermique

Nous allons maintenant étudier l'influence de l'ajout du monomère hybride AGE sur la réticulation thermique de l'adhésif par DSC. Le même protocole (rampe de 5°C/min, réalisation de l'adhésif juste avant l'essai DSC), établi pour l'étude de l'influence du ratio « r » a été utilisé. Le flux de chaleur en fonction de la température est présenté Figure 54 pour trois mélanges avec des concentrations en monomère hybride différentes φ=0%, φ=40% et φ=70% pour r=0,2. Les trois mélanges contiennent donc le même nombre de fonctions amines primaires et oxirane. Pour chaque mélange, deux échantillons ont été réalisés.

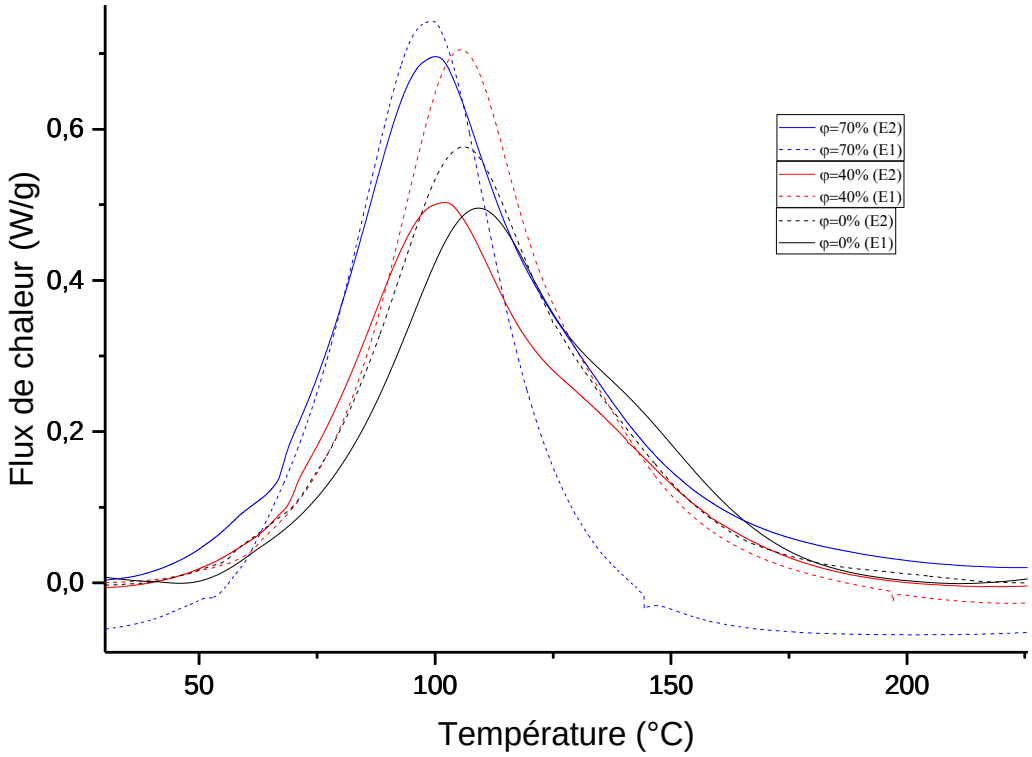


Figure 54: Thermogrammes DSC pour les systèmes φ=0%, φ=40% et φ=70%

Tableau 14: Paramètres caractéristiques du pic exothermique lors de la réticulation thermique pour φ=0%, φ=40% et φ=70% :

φ (%)	ΔH_{Totale} (J/g)	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{Max1} (°C)	T_{Max2}(°C)
0	385±20	40±1	220±0.5	180	107±2
40	391±27	29±5	216±1	186	102±2
70	432±14	32±3	224±6	191	101±1

La reproductibilité des résultats pour φ=0%, φ=40% et φ=70% est représentée Figure 54. Le manque de reproductibilité des résultats pour les trois compositions peut être mis en relation avec la disparité des résultats, observée après UV par IRTF (cf.chapitre III, partie II.3). Ce manque de reproductibilité est d'autant plus visible de par la présence ou l'absence de l'épaulement, dû aux amines non-déportées de l'IPDA, pour une même composition en AGE. Ainsi, lors du prélèvement de l'échantillon pour DSC, nous ne sommes plus à iso-morphologie. Ceci nous empêchera de réaliser une analyse fine des thermogrammes DSC.

Il est intéressant de remarquer que l'enthalpie totale de réaction augmente avec φ croissant (cf. Tableau 14). Si on suppose que l'enthalpie ne dépend que de la quantité de fonctionnalités amines ou oxiranes réagies, cette augmentation laisse supposer que les fonctionnalités oxiranes de l'AGE possèdent une réactivité supérieure comparées à celles de la TETM. Cette différence de réactivité est peut-être due à l'environnement chimique des fonctionnalités oxiranes différent dans la TETM par rapport à l'AGE. Les vitesses de réaction de réticulation thermique pour les trois compositions en AGE sont présentées Figure 55 :

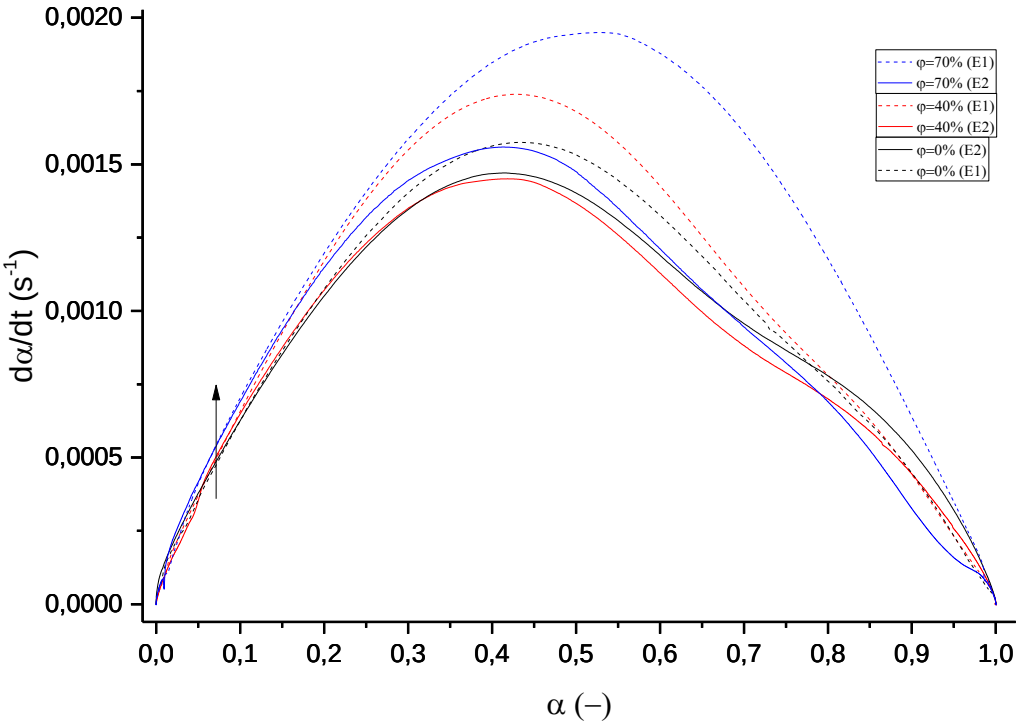


Figure 55: Vitesse de réticulation en fonction du taux de réticulation pour les systèmes φ=0%, φ=40% et φ=70%

La Figure 55 montre que pour un α inférieur à 0,17, la vitesse de début de réaction est à peu près égale pour φ=0% et φ=40% mais elle est supérieure pour φ=70%. Pour la première partie de la courbe, la réaction de réticulation est prédominée par la chimie des composants. En effet, l'augmentation de la concentration d'hybride modifie la chimie des mélanges et accélère la réaction de réticulation. Ces constatations démontrent à nouveau le rôle d'accélérateur de réaction de réticulation thermique de l'hybride.

IV) Conclusion

Après l'étude des systèmes PEGDA+photoamorceurs et AGE+photoamorceurs avant et après UV, les mécanismes de réticulation en chaîne radicalaire ont été confirmés pour les deux systèmes. Ces mécanismes sont aussi présents pour les mélanges avec différentes concentrations en PEGDA, et pour les systèmes avec différentes concentrations en AGE. Un effet de cage, empêchant certains radicaux d'initier la polymérisation radicalaire, a été mis en exergue. Cet effet de cage implique une étape de terminaison des radicaux par disproportionnation et recombinaison, rendant le radical inactif. Cet effet est supposé plus important pour l'AGE que pour la PEGDA. Cependant, il a été impossible de vérifier la copolymérisation de l'AGE avec la PEGDA. Ceci peut être expliqué par un manque de reproductibilité des spectres IRTF après réticulation UV. Ce manque de reproductibilité, avant UV, peut avoir comme origine une hétérogénéité de morphologie au sein de l'adhésif. Après réticulation UV, la non réproductibilité des résultats peut être expliquée par la grande diversité des macromolécules au sein de l'adhésif. En effet, l'homopolymérisation de l'acrylate et de l'AGE ont été vérifiées par IRTF et leur copolymérisation a été supposée possible grâce à la bibliographie [21][22].

La réticulation thermique des fonctionnalités oxiranes de la TETM et de l'AGE avec les fonctions amines de l'IPDA a été observée par DSC. La DSC a permis de mettre en évidence l'augmentation de la gêne stérique du premier réseau acrylate sur la cinétique de réticulation thermique, avec différents ratios « r » croissants, aussi démontrée par la bibliographie [28]. Ceci se traduit par une baisse des vitesses de réaction et une prédominance de la cinétique de diffusion sur la cinétique de réticulation, intervenant pour des taux de conversion inférieurs avec un r croissant. La non-reproductibilité des résultats DSC avec l'ajout de l'AGE a été à nouveau observée pour les adhésifs comportant le monomère hybride. L'état initial de la réticulation thermique étant la morphologie de l'adhésif après UV, il est logique de retrouver cette non-répétabilité des résultats pour les résultats DSC de l'adhésif comportant de l'AGE. Cette non-reproductibilité des résultats DSC peut être mise en relation avec la référence [27], qui a démontré que, selon les zones de l'adhésif riches en époxy/amine ou pauvres en époxy/amine observées, la cinétique de réticulation thermique du système epoxy est différente. Cette absence de reproductibilité des résultats DSC et IRTF démontre une hétérogénéité morphologique importante de l'adhésif après UV et durant la réticulation thermique.

Cependant, il a été tout de même possible de mettre en évidence une augmentation de l'enthalpie totale de réaction avec une composition en AGE croissante. Du fait d'une concentration identique en fonction oxirane au sein des adhésifs pour r=0,2 et pour φ=0%, φ=40% et φ=70%, il a été supposé que la réactivité des fonctions oxiranes de l'AGE est supérieure à celle de la TETM, du fait d'un environnement chimique différent. Ceci s'est traduit par une vitesse au début de la réticulation thermique supérieure pour les adhésifs contenant de l'AGE.

CHAPITRE IV : INHIBITION DE LA REACTION DE RETICULATION THERMIQUE

I) Introduction

Le but du projet SYSCO est de créer un patch prêt à l'emploi et d'assurer la stabilité de celui-ci sur une période de plusieurs mois, dans les conditions de stockage prévues par le cahier des charges. Les monomères TETM, AGE et IPDA ont été choisis afin d'assurer la réticulation thermique ainsi que son adhésion sur le fuselage, à des températures assez basses, comme présenté lors du choix du système (cf. chapitre I, partie II). La réticulation du système TETM+IPDA a été étudiée par DSC isotherme à deux températures différentes (cf. Figure 56): 5°C, qui équivaut à un stockage au réfrigérateur et 20°C, qui équivaut à un stockage à température ambiante.

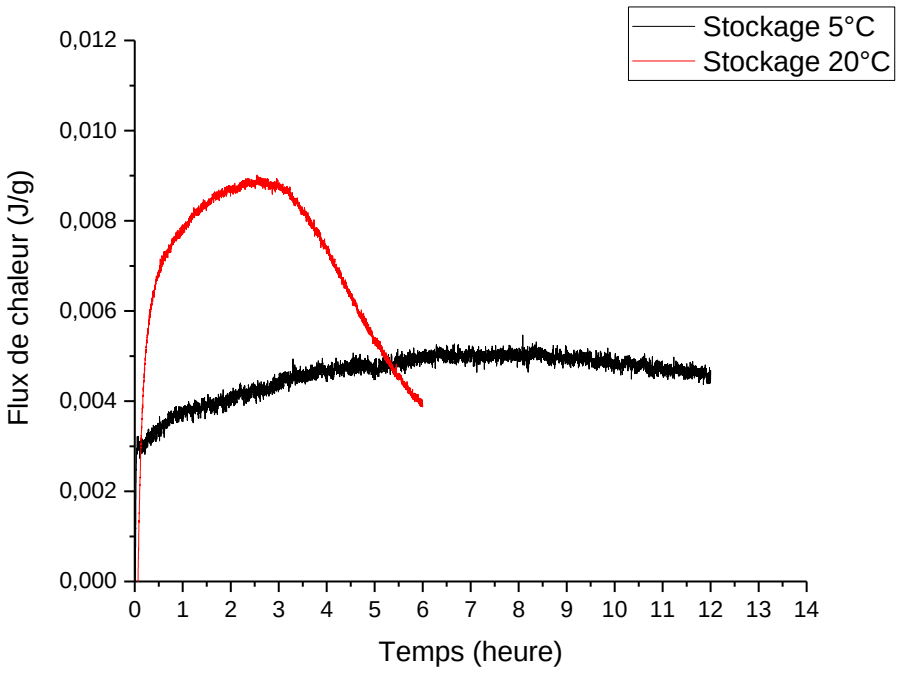


Figure 56: Thermogrammes isothermes pour le système TETM+IPDA à deux températures, 5 et 20°C.

Les courbes montrent la présence d'un pic exothermique, sur les deux thermogrammes, caractéristique de la réaction de réticulation. Celui-ci est plus prononcé pour la température de 20°C qu'à 5°C, du fait de l'apport plus important d'énergie thermique à 20°C qu'à 5°C. Le système TETM+IPDA réagit donc aux deux températures étudiées. Ainsi, ce système réticule à température ambiante ainsi que lors de son stockage dans un réfrigérateur,

ce qui ne permet donc pas son stockage à ces températures. On peut donc aussi supposer que le système TETM+IPDA/PEGDA/AGE réagira aussi à 5°C et à 20°C, seulement plus lentement, dû à l'effet de dilution des autres monomères non impliqués dans la réticulation thermique [27].

Ainsi, afin d'assurer la stabilité chimique du patch lors de son stockage, un inhibiteur de réticulation thermique a été ajouté à la composition de l'adhésif. Cet inhibiteur est un solvant réactif, le méthyl éthyle cétone (MEC). Dans la littérature, le MEC est désigné comme un agent bloquant, quand il est mélangé avec des molécules comportant des amines. En effet, la fonction cétone, portée par le MEC, subit une addition nucléophile avec les fonctions amines primaires portées par l'IPDA, conduisant à la formation d'imines (bases de Schiff) et d'eau, d'où le nom de réaction de condensation utilisé dans ce chapitre (sens 1 de la réaction présentée Figure 57). Ainsi les fonctions amines consommées ne peuvent plus réagir avec les fonctions oxiranes de la TETM et de l'AGE. Cependant, afin de ne pas inhiber la réticulation thermique de manière irréversible, les fonctions imines peuvent être hydrolysées et conduire à la régénération de l'IPDA et du MEC (sens 2 de la Figure 57). Le MEC, ainsi régénéré, pourra ensuite être évaporé afin d'éviter de piéger des molécules volatiles lors de la réticulation thermique de l'adhésif sur le fuselage. Ces deux réactions de condensation et d'hydrolyse sont généralement réalisées en milieu acide, afin d'améliorer le rendement, mais ce n'est pas une nécessité absolue[71].

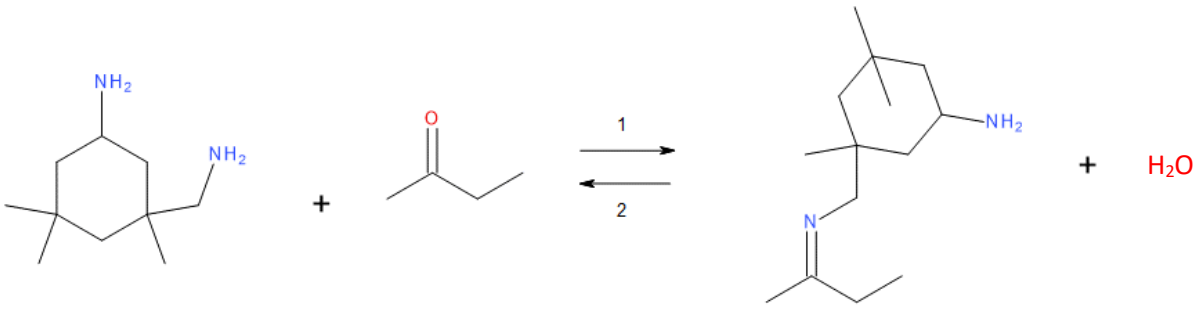


Figure 57: Réaction de condensation (sens 1) entre une des amines primaires de l'IPDA et la fonction cétone du MEC et régénération des réactifs de départ par réaction d'hydrolyse (sens 2).

La réaction présentée Figure 57 est une réaction inversible qui peut donc se faire dans le sens 1 et le sens 2, elle peut donc être utilisée pour inhiber la réaction de réticulation thermique puisqu'elle « bloque » les fonctions amines de l'agent de réticulation tant que la

réaction inverse, la réaction d'hydrolyse n'a pas eu lieu. Le taux d'avancement de la réaction de condensation (sens 1) est influencé par plusieurs facteurs : le pH, la température et la stoechiométrie[72]. Dans le cas où le taux d'avancement est inférieur à un, un équilibre chimique est atteint entre les réactifs (IPDA et MEC) et les produits formés (imines et eau). L'équilibre peut être modifié et ainsi favoriser un sens de réaction par rapport à l'autre par le Principe de Le Chatelier[73]. Ainsi en augmentant la proportion d'un des réactifs ou en diminuant la quantité d'un des produits formés, ou encore en jouant sur la température, on peut déplacer l'équilibre et favoriser un sens plutôt que l'autre et donc augmenter le rendement. Dans notre cas l'évaporation du MEC régénéré et une augmentation de la température favorisent le sens 2.

Cette partie se concentre sur l'utilisation du MEC comme moyen d'inhiber la réaction de réticulation pour l'adhésif TETM+AGE+IPDA/PEGDA utilisé pour le patch SYSCO. Dans ce but, nous étudierons tout d'abord la réaction de condensation puis d'hydrolyse par IRTF et DSC prenant place dans le système IDPA + MEC, afin de souligner le rôle de l'agent bloquant seul, puis étudierons ces réactions dans le système complet ainsi que l'influence du MEC sur la réticulation thermique.

II) Etude de la réaction de condensation et d'hydrolyse pour le système IPDA + MEC

II.1) Suivi Cinétique de réaction de condensation par IRTF

Tout d'abord, la réaction de condensation des amines primaires de l'IPDA et la cétone du MEC (sens 1, Figure 57) a été suivie au cours du temps par IRTF. L'IPDA et le MEC ont été introduits et mélangés en proportion stœchiométrique (présence dans le mélange d'autant de fonctions cétones que de fonctions amines). Ensuite, ce mélange a été placé sur le prisme ATR de l'IRTF et protégé de l'environnement à l'aide d'une capsule, limitant ainsi la compétition entre l'évaporation du MEC (T=70°C) et la réaction de condensation. Les différents spectres IRTF obtenus après différents temps de réaction sont présentés Figure 58 et Figure 59. La réaction de condensation a été suivie jusqu'à la stabilisation de la bande caractéristique des fonctions imines, pour un temps de 300min. Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande située à 2870cm^{-1}, caractéristique des fonctions méthyles

CH_3 ($\nu_{s,\,CH_3}$; pour rappel ν_s signifie élongation symétrique), non impliquées dans la réaction étudiée.

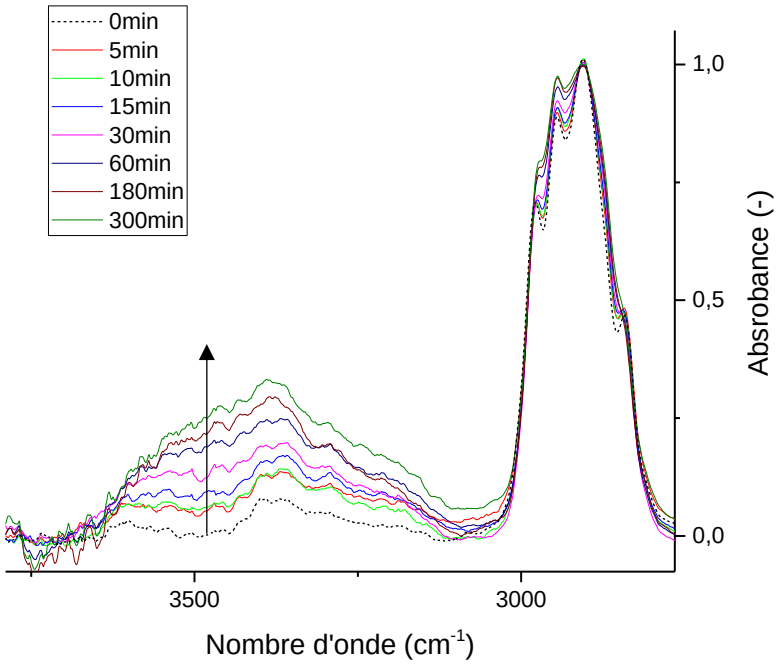


Figure 58: Evolution temporelle de la bande comprise entre 3100 et 3600cm^{-1}

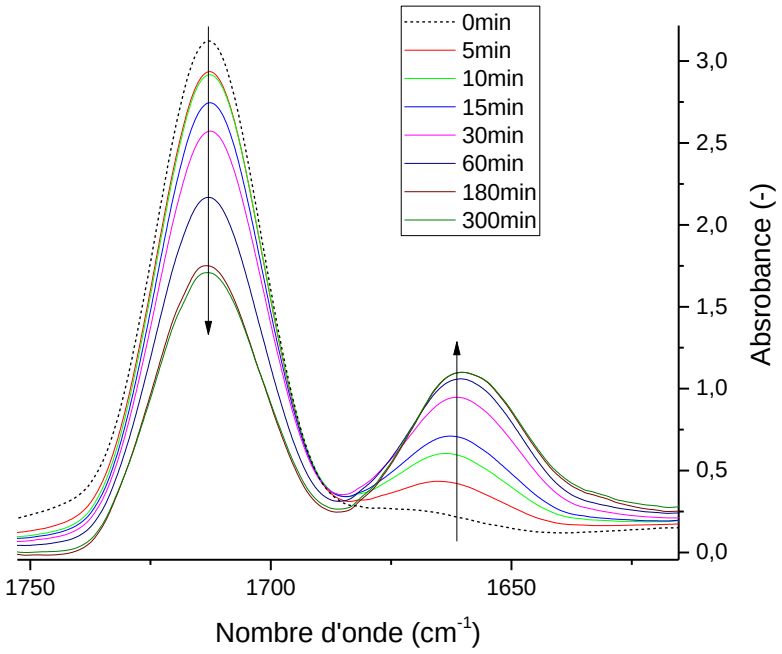


Figure 59: Evolution temporelle de la bande comprise entre 1550 et 1750cm^{-1}

On peut observer que la bande d'absorption visible en début de réaction à environ 3450 cm^{-1}, qui correspondent aux vibrations d'élongation symétrique de la liaison N-H des amines primaires de l'IPDA, n'est plus visible après une heure de réaction. En effet, elle est dissimulée par la large bande apparue au cours du temps entre 3100 et 3600 cm^{-1} caractéristique de la présence d'eau (ν_{OH}). On constate que la bande d'absorption à 1715 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), caractéristique des fonctions cétones diminue au cours du temps. Rapidement, une bande apparaît à 1659cm^{-1} ($\nu_{C=N}$) associée aux fonctions imines. La formation d'eau et d'imines au cours du temps tend à montrer que la réaction de condensation entre les amines primaires et la cétone prend bien place pour le système MEC/IDPA.

II.2) Suivi au cours du temps de la réaction d'hydrolyse par IRTF

Afin d'observer l'hydrolyse des fonctions imines, la platine de l'IRTF sur laquelle est déposé l'échantillon, a été chauffée à T=80°C, température assez élevée pour assurer la dégradation des fonctionnalités imines (sens 2, cf. Figure 57) et l'évaporation du MEC[74] (température d'évaporation de 70°C). C'est aussi la température à laquelle sera réticulé l'adhésif sur le fuselage. Du fait de la réaction secondaire entre l'amine et la platine aluminium de l'IRTF[75] (réaction qui a pour produit des organométalliques), l'hydrolyse des fonctions imines a été observée durant 10 min afin d'éviter de dégrader l'appareil. Les spectres ont été

normalisés par rapport à la bande située à 2870cm^{-1}, caractéristique des fonctions méthyles CH_3, non impliquées dans la réaction étudiée. Les résultats sont présentés Figure 60:

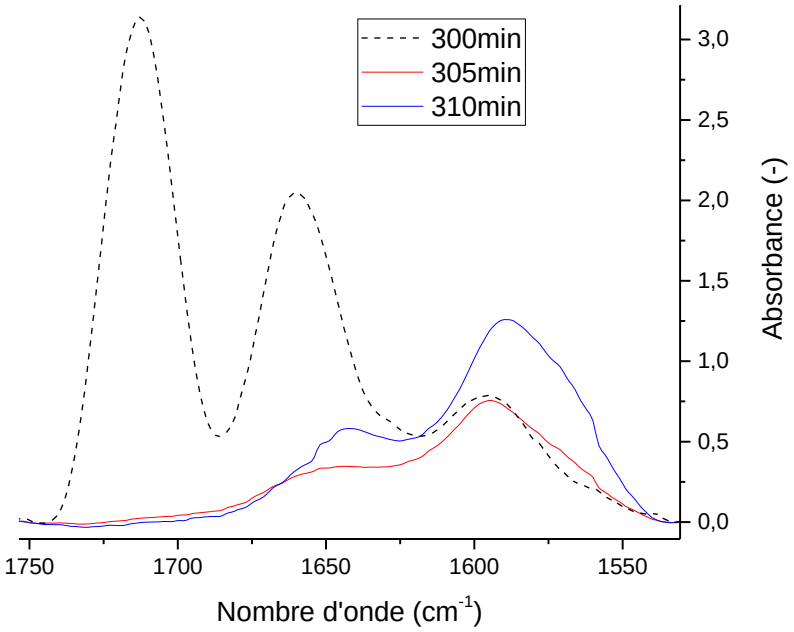


Figure 60: Evolution des bandes caractéristiques des fonctions imines, amines et cétones durant la réaction d'hydrolyse à 80°C.

On observe la diminution de l'intensité de la bande liée aux fonctionnalités imines à 1659cm^{-1}, en même temps qu'une augmentation de la bande caractéristique des fonctions amines primaires à 1594cm^{-1}. Ceci démontre l'hydrolyse des fonctions imines ainsi que la régénération des fonctions amines de l'IPDA. De plus, la bande caractéristique des fonctions cétones du MEC à 1715cm^{-1} disparaît, du fait de l'évaporation du solvant.

Ces trois bandes démontrent que la réaction de condensation d'une amine avec une cétone est réversible et que les amines sont à nouveau formées après hydrolyse des fonctions imines.

II.3) Etude thermique de l'hydrolyse des fonction imines

Pour rappel, le MEC est utilisé comme inhibiteur de réticulation thermique, dans le but de rendre inactif les fonctions amines en créant des fonctions imines. Une étude par DSC sera réalisée afin de mettre en évidence les phénomènes, qui auront lieu lors de la réticulation thermique de l'adhésif complet. Pour ce faire, nous allons, dans ce cas, étudier la réaction d'hydrolyse du MEC avec l'IPDA en absence des autres produits. En parallèle, des essais de

TGA seront réalisés pour déterminer les différents phénomènes d'évaporation du solvant n'ayant pas réagi avec l'IPDA et du solvant reformé après la réaction d'hydrolyse.

Pour ces essais TGA et DSC, une quantité de MEC (10% en masse en plus que les proportions stœchiométriques) en excès a été mélangée avec l'IPDA et ensuite, une goutte du mélange a été insérée dans une capsule, dont le couvercle est percé. Pour être en proportion stœchiométrique, il est nécessaire de mélanger une fonction cétone, provenant du MEC, avec une fonction amine, provenant de l'IPDA.

L'introduction en excès du solvant permet d'assurer un taux d'avancement final plus élevé que dans le cas d'un mélange stœchiométrique, afin de favoriser le sens 1 de la réaction (cf. Figure 57) [71]. Trois essais DSC anisothermes ont été réalisés avec une rampe de température de 5°C/min de 0 à 300°C (cf. Figure 63). Avant le début des essais, un temps de réaction d'une heure à température ambiante a été assuré, afin que la réaction de condensation entre les amines primaires de l'IPDA et la cétone du MEC ait lieu. Une difficulté de ces essais DSC est que la masse de l'échantillon évolue durant l'essai, du fait de l'évaporation des constituants du mélange. Il a donc été nécessaire de réaliser des essais de TGA (cf. Figure 61) en parallèle afin de connaître l'évolution de la masse de l'échantillon au cours de l'essai DSC. Pour cela, le même protocole expérimental a été utilisé avec des paramètres d'essai identiques (5°C/min de 0 à 300°C). Ensuite, le flux de chaleur, mesuré à partir de la DSC, a été divisé par la masse de l'échantillon en tout temps t, données expérimentales de la TGA. Des essais identiques ont été faits pour l'IPDA et le MEC seuls, afin d'observer les températures d'évaporation des constituants du mélange pur.

Une difficulté supplémentaire des essais avec un solvant aussi volatile que le MEC est la différence d'état initial de l'échantillon inséré dans la DSC ou la TGA. En effet, il est impossible d'assurer que la même quantité de MEC est présente au début de l'essai à cause de sa cinétique d'évaporation rapide, ce qui explique une certaine difficulté à avoir des résultats répétables. Cependant, l'introduction en excès du MEC a permis d'obtenir une meilleure répétabilité.

Afin de faciliter l'analyse des courbes de TGA, la proportion massique théorique initiale des différents constituants du mélange a été reportée sur la Figure 61 ($\Delta m_{MEC\ en\ excès}$=6% ; $\Delta m_{MEC\ réagi}$=59% ; Δm_{IPDA}=35%). Ainsi, en analysant les courbes TGA (cf. Figure 61 et Tableau 15), on peut observer que trois cinétiques d'évaporation différentes ont lieu durant la montée

en température du mélange IPDA+MEC (sens 2 de la réaction, cf. Figure 57). Le premier pic, correspondant à 25% de perte de masse, peut être attribué à l'évaporation du MEC n'ayant pas réagi avec l'IPDA. La pente de cette première perte de masse correspond à -1,25°C^{-1}. Il est possible de relier le second minimum local de la vitesse de dégradation, qui est autour de T=140,9 ±2°C, à la cinétique d'évaporation du MEC formé durant la réaction d'hydrolyse de l'amine. La seconde perte de masse représente 43% de la masse totale initiale avec une pente maximale correspondant à -1,25°C^{-1}. Cela signifie que la réaction d'hydrolyse a lieu pour des températures inférieures à 140,9 ±2°C. Ensuite, l'échantillon ne comportant plus de MEC, l'amine commence à s'évaporer pour des températures supérieures à 150,6 ±2°C, correspondant à la troisième cinétique d'évaporation. La pente de cette dernière perte de masse est égale -0.5°C^{-1}.

En comparant les vitesses d'évaporation pour les trois pertes de masses présentées précédemment, on se rend compte que les deux premières sont identiques (-1,25°C^{-1}), car dans les deux cas, il s'agit de l'évaporation du MEC. La troisième vitesse est largement inférieure aux deux précédentes, du fait du poids moléculaire supérieur de l'IPDA comparé à celui du MEC (M_{IPDA}=170g/mol, M_{MEC}=72g/mol). Ceci confirme l'attribution des différentes pertes de masse.

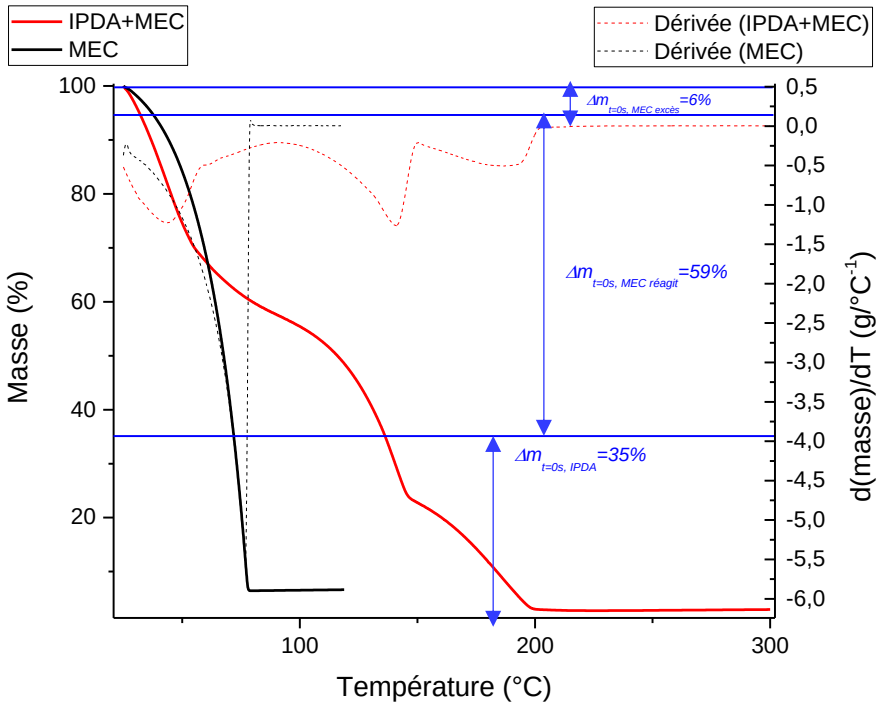


Figure 61: Essai TGA sur le mélange IPDA + MEC et MEC seul

Tableau 15 : Température de début, de minimum local et de fin des pics visibles Figure 61, pour la TGA.

Mélange	$T_{1,i}$ (°C)	$T_{Min,1}$ (°C)	$T_{1,f}$ (°C)	$T_{2,i}$ (°C)	$T_{Min,2}$ (°C)	$T_{2,f}$ (°C)	$T_{3,i}$ (°C)	$T_{Min,3}$ (°C)	$T_{3,f}$ (°C)
MEC	26,8 ±1	77,1 ±1,5	78,8 ±1,5	-	-	-	-	-	-
MEC+IPDA	26,8 ±1	43,1 ±1	88,5 ±1,5	88,5 ±1,5	140,9 ±2	150,6 ±2	150,6 ±2	189,8 ±2,5	203,9 ±2,5

Les résultats des essais DSC sur les substances pures MEC (Figure 62 et Tableau 16) et IPDA (cf. Figure 63 et Tableau 16) montrent un pic endothermique dont le minimum est à $T_{Min,1}$= 79,8 ±0,2°C pour le MEC et à $T_{Min,2}$= 238,4 ±6,5°C pour l'IPDA. Donc pour cette vitesse de chauffe de 5°C/min, on peut en déduire que la température d'ébullition du MEC est de 79,8 ±0,16°C, et que celle de l'IPDA est de 238,4 ±6,5°C. De plus, pour l'IDPA, on observe la présence d'un pic endothermique à basse température, qui démarre à $T_{1,i}$=11,4 ±1,0°C et se termine à $T_{1,f}$=126,1 ±4,3°C. A température ambiante, l'IPDA contient des parties sous forme cristalline. Ainsi, ce pic endothermique peut être attribué à la fusion des cristallites formées au sein de l'IPDA.

Les thermogrammes présentés Figure 63 sont difficiles à analyser. En effet, une multitude de pics sont visibles et il est difficile de les désigner comme exothermiques ou endothermiques. Grâce aux essais avec les substances du mélange pur, il est tout de même possible d'assigner deux pics endothermiques, ceux pour lesquels $T_{Min,1}$=56,1 ±1,4°C et $T_{Min,3}$=180,5 ±2,1°C. Le premier pic est attribué à l'évaporation du MEC et le second, à l'évaporation de l'IPDA. En effet, même si ces valeurs sont différentes de celles pour les produits purs, elles se trouvent cependant dans les plages de températures ($T_{1,i}$= 10 ±0,01°C pour le MEC et $T_{2,i}$=126,1 ±4,3°C pour l'IPDA) où démarre l'évaporation des deux produits seuls.

Un pic endothermique est aussi visible pour des températures comprises entre $T_{2,i}$=75,8 ±5,8 et $T_{2,f}$=90,2 ±1,4°C. A partir de la TGA, on a observé que l'évaporation du MEC réagi se faisait pour des températures comprises entre 90 et 145°C. On peut donc supposer

que ce pic endothermique correspond à la réaction d'hydrolyse des fonctions imines, qui permet la reformation du solvant et donc l'évaporation de celui-ci.

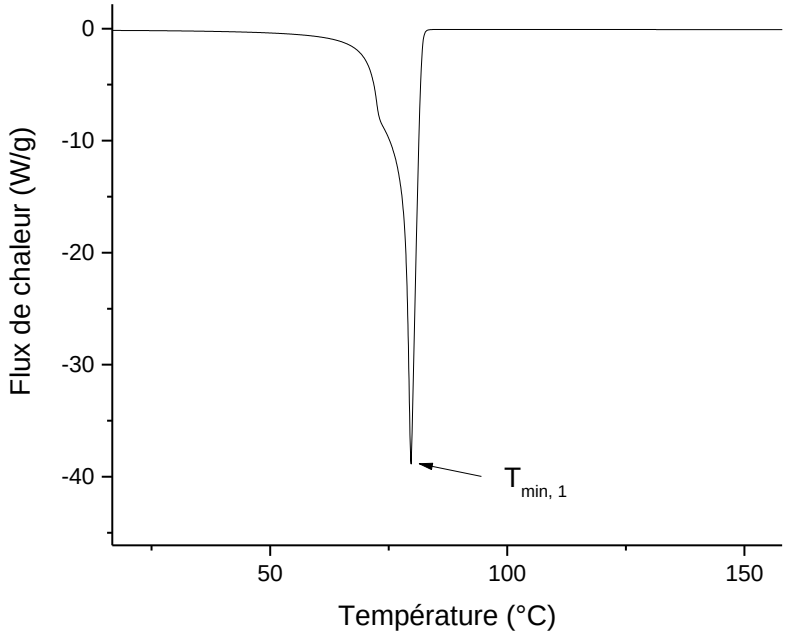


Figure 62: Thermogrammes DSC anisotherme du MEC pur.

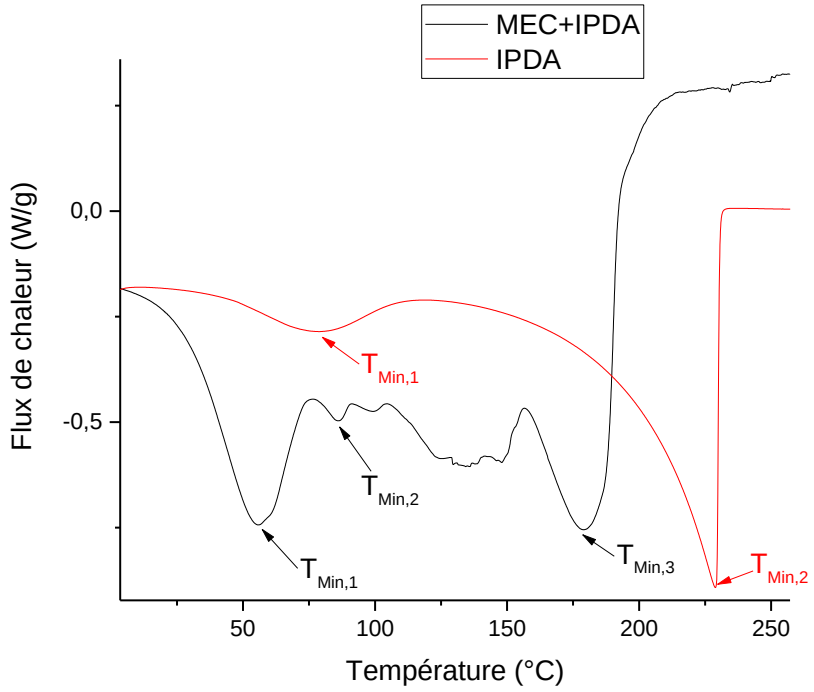


Figure 63: Thermogrammes DSC anisotherme de la réaction d'hydrolyse du système IPDA+MEC et de l'IPDA pure.

Tableau 16: Température de début, de minimum local et de fin des pics visibles Figure 63 pour la DSC.

Mélange	$T_{1,i}$ (°C)	$T_{Min,1}$ (°C)	$T_{1,f}$ (°C)	$T_{2,i}$ (°C)	$T_{Min,2}$ (°C)	$T_{2,f}$ (°C)	$T_{3,i}$ (°C)	$T_{Min,3}$ (°C)	$T_{3,f}$ (°C)
IPDA	11,4 ±1,0	86,5 ±5,3	126,1 ±4,3	126,1 ±4,3	238,4 ±6,5	240,0 ±5 -	-	-	-
MEC	10,0 ±1,0	79,8 ±0,2	83,42 ±1,0	-	-	-	-	-	-
IPDA+MEC	25,6 ±0,4	56,1 ±1,4	75,8 ±5,8	75,8 ±5,8	80,0 ±6,3	90,2 ±1,4	146,7 ±9,4	180,5 ±2,1	204,9 ±9,3

II.4) Conclusion

Tout au long de cette première sous-partie, les réactions de condensation et d'hydrolyse des fonctions amines avec les fonctions cétones ont pu être observées à l'aide de trois moyens de caractérisation : l'IRTF, la TGA et la DSC. L'IRTF a permis d'observer la création des fonctions imines ainsi que la diminution des fonctions cétones, confirmant le schéma réactionnel. Les analyses DSC et TGA ont mis en évidence des températures d'évaporation du MEC non réagi et du MEC reformé après hydrolyse des fonctions imines, respectivement de 56,1 ±1,4°C et 140°C, pour une rampe de température de 5°C/min. Entre ces deux températures, le MEC en excès s'évapore très rapidement ; les fonctions imines commencent à s'hydrolyser pour une température supposée de $T_{Min,2}$=80,0 ±6,3 et le MEC régénéré peut ainsi commencer à s'évaporer.

III) Observation de la réaction de condensation et d'hydrolyse pour le système complet

III.1) Cinétique de la réaction de condensation par IRTF

Afin de s'assurer que la réaction de condensation entre les amines de l'IPDA et la cétone du MEC s'effectue de manière identique dans le système complet et ainsi valider l'utilisation du MEC comme inhibiteur, cette étude a été réalisée sur un système r=0,2 TETM+IPDA+MEC/PEGDA sans ajout d'AGE. Les spectres (cf. Figure 64, Figure 65 et Figure 66)

ont été normalisés par rapport à la bande située à 2870cm^{-1}, caractéristique des fonctions méthyles CH_3, non impliquées dans la réaction étudiée.

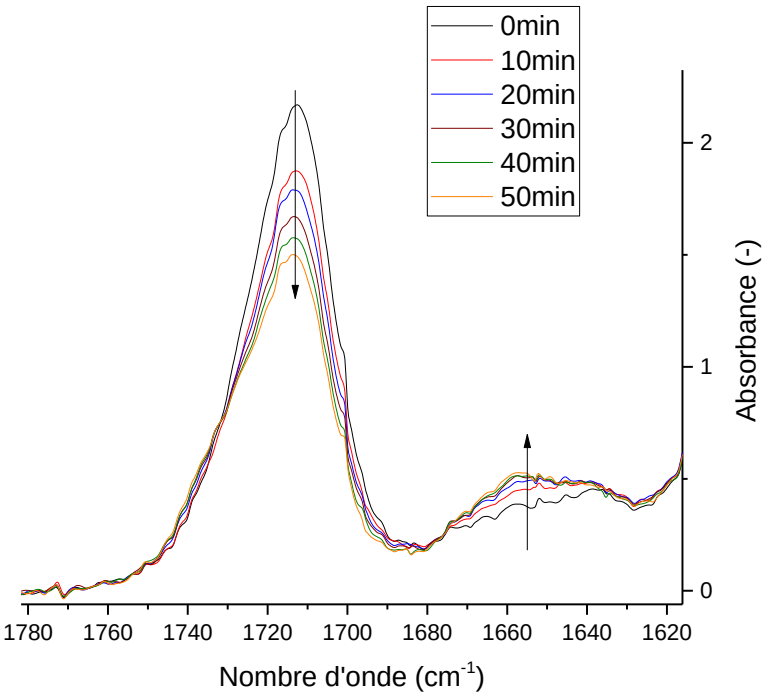


Figure 64: Evolution de la réaction de condensation pour le système complet (r=0,2, φ=0%) à température ambiante (Zoom 1620cm^{-1}à 1780cm^{-1})

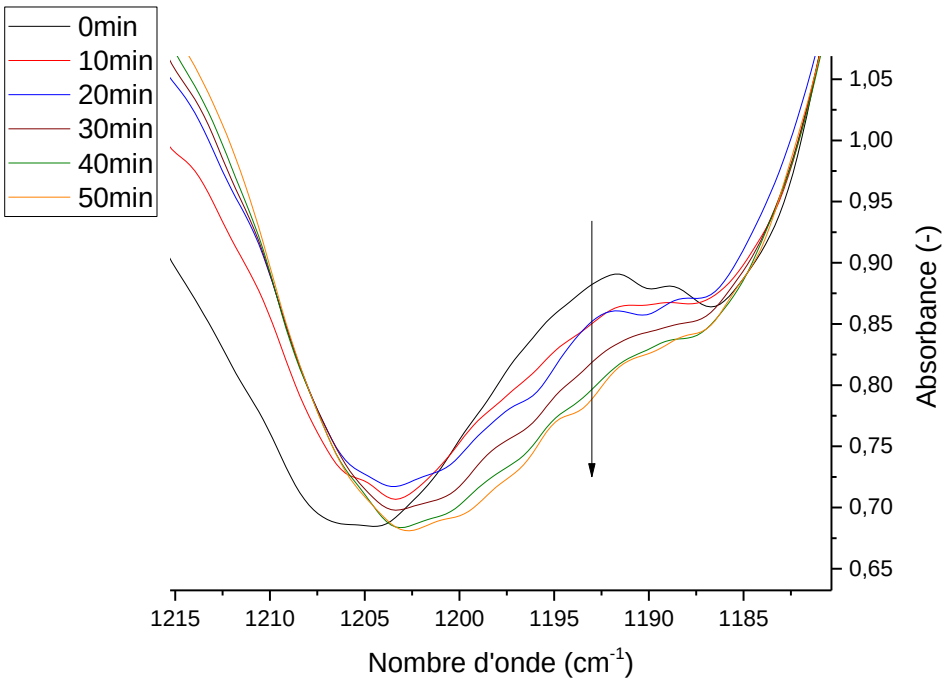


Figure 65: Evolution de la réaction de condensation pour le système complet (r=0,2, φ=0%) à température ambiante (Zoom 1185cm^{-1}à 1215cm^{-1})

Comme pour les essais avec le système MEC+IPDA seuls, on observe (cf. Figure 64), la diminution des bandes caractéristiques des fonctionnalités cétones (1720cm^{-1}) et amines primaires (1190cm^{-1}, cf. Figure 65) et l'augmentation très faible de la bande associée aux fonctionnalités imines (1659cm^{-1}). Ceci tend à montrer que la réaction de condensation entre l'amine et la cétone a bien lieu dans le système complet.

Il a aussi été nécessaire de vérifier que la réticulation thermique de l'adhésif n'ait pas été enclenchée durant la réaction de condensation entre l'amine et la cétone. Pour cela, la bande caractéristique des fonctions oxiranes à 911cm^{-1} a été observée durant les essais précédents (Figure 66). On peut ainsi remarquer que l'aire de cette bande n'évolue pas durant la réaction de condensation à 24°C. L'avancement de la réaction de réticulation est donc négligeable par rapport à celui de la réaction de condensation dans le laps de temps étudié.

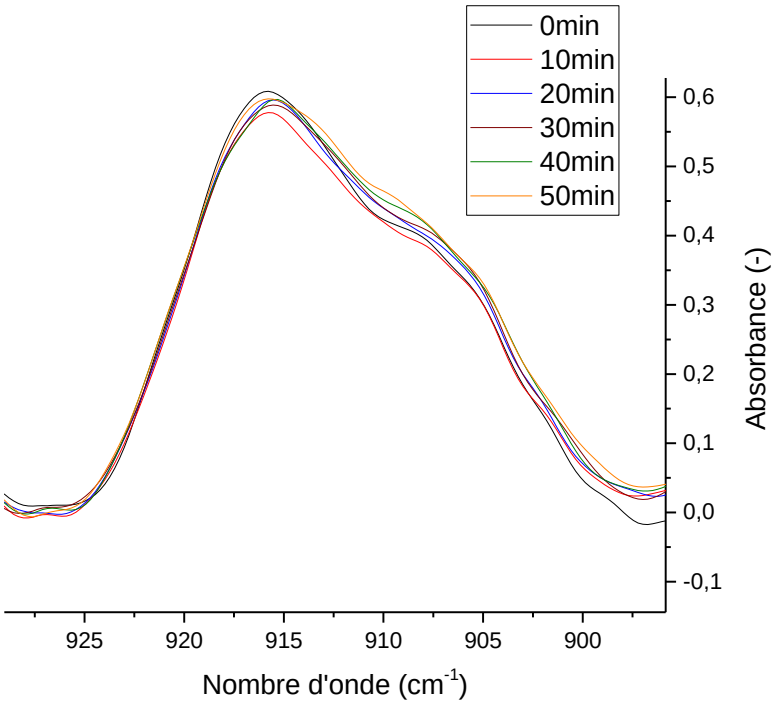


Figure 66: Evolution de la bande caractéristique des oxiranes durant la réaction de condensation de l'amine et de la cétone à 25°C.

La cinétique de condensation a été déterminée pour le système complet à 25°C (cf. Figure 67), en utilisant l'équation 37. Le taux d'avancement α_t a été calculé de la manière suivante, à partir de l'aire de la bande caractéristique des fonctions imines :

$$\alpha_t = \frac{I_{t=0min} - I_t}{I_{t=0min}} \qquad \text{Eq. 37)}$$

Avec $I_{t=0min}$, l'intensité de la bande à 1659cm^{-1} au début de la réaction,

I_t, l'intensité de la bande à 1659cm^{-1} au temps t de la réaction.

Il est intéressant de remarquer que la réaction de condensation atteint des taux de conversion de 0,9 au bout de 50min. Ainsi, lors du mélange des composants de l'adhésif, il sera nécessaire de laisser réagir les fonctions cétones du MEC et les fonctions amines de l'IPDA pendant au moins une heure afin de s'assurer que la réticulation thermique n'aura pas lieu durant les étapes suivantes du protocole (Etalement, réticulation UV puis stockage).

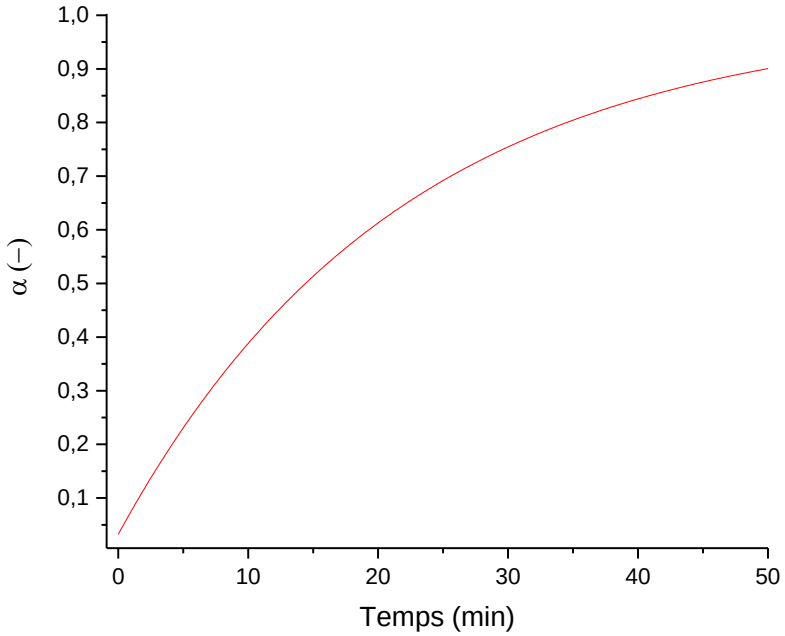


Figure 67: Taux de conversion en fonction du temps pour la réaction de condensation dans le système complet r=0,2 TETM+IPDA+MEC/PEGDA.

III.2) Cinétique d'hydrolyse par IRTF

A la suite de l'essai de condensation entre l'amine et la cétone pour le système r=0,2 TETM+IPDA+MEC/PEGDA, la température de l'échantillon a été augmentée à 80°C afin de favoriser la réaction d'hydrolyse et de simuler une réticulation thermique de l'adhésif sur le fuselage. Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande située à 2903cm^{-1}, caractéristique des fonctions méthyles CH_3, non impliquées dans la réaction étudiée. L'essai a été réalisé sur la platine chauffante du IRTF (cf. Figure 68 et Figure 69).

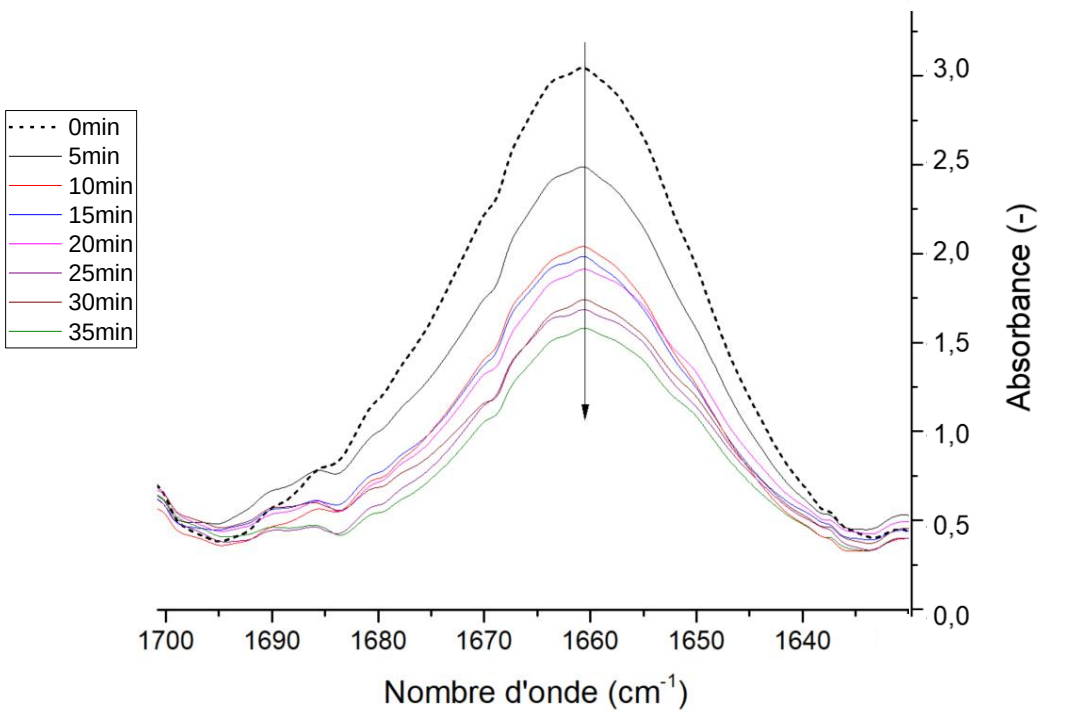


Figure 68: Analyse IRTF de la réaction d'hydrolyse des fonctionnalités imines.

On peut tout d'abord remarquer une décroissance de la bande caractéristique des fonctions imines à 1660cm^{-1} (cf. Figure 68) et de la bande caractéristique des fonctions oxiranes à 911cm^{-1} (cf. cf. Figure 69). A 80°C, la réticulation thermique peut prendre place avec les amines qui n'ont pas réagi. Lorsque l'hydrolyse a lieu, de nouvelles fonctions amines font leur apparition, les amines bloquées sont donc débloquées. Afin de démontrer que les fonctionnalités amines primaires sont restituées et possèdent toujours la même réactivité avec les fonctionnalités oxiranes, la bande caractéristique des fonctionnalités oxiranes à 911cm^{-1} (cf. Figure 69) a été analysée et une décroissance de l'aire de la bande a pu être constatée, en même temps que la disparition des fonctionnalités imines (cf. Figure 68). Ceci montre que la réaction de réticulation a bien été enclenchée une fois les fonctions amines reconstituées.

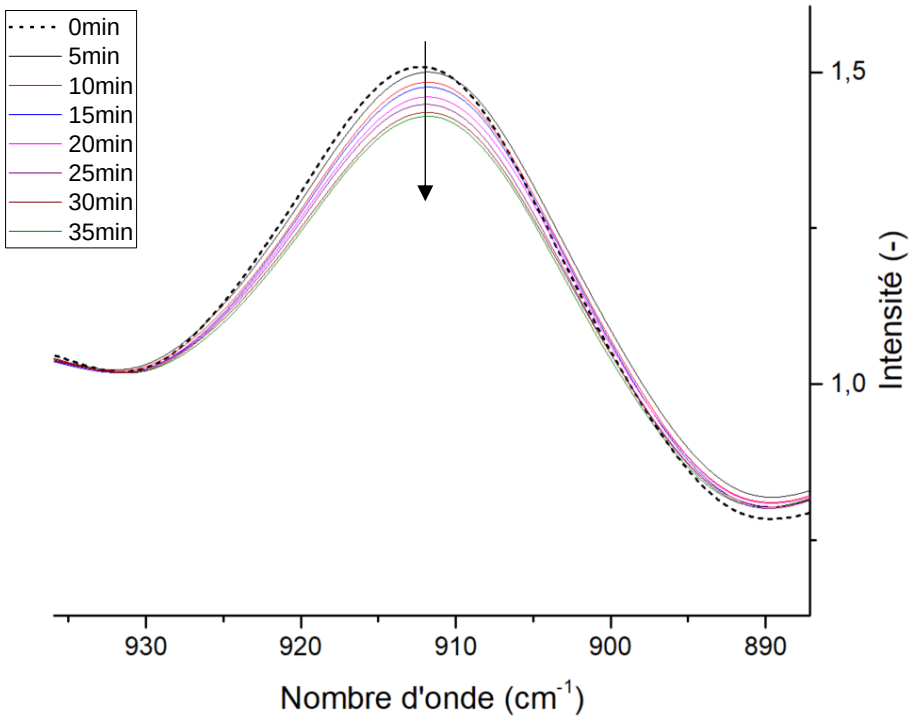


Figure 69: Analyse IRTF de la réticulation durant le réaction d'hydrolyse des fonctions imines.

III.3) Conclusion

La réaction de condensation des fonctions amines et cétones s'effectue de manière identique dans le système complet r=0,2 TETM+IPDA+MEC/PEGDA et dans le système IPDA+MEC. Elle nécessite cependant un temps de 50min afin d'atteindre un taux de conversion égale à 0,9. La hausse de la température à 80°C permet par la suite de régénérer les fonctions amines de l'IPDA et ainsi de débuter la réticulation thermique de l'adhésif.

IV) Influence de l'ajout de MEC sur la réticulation thermique

Afin d'étudier la réticulation thermique de l'adhésif, les mélanges TETM+IPDA/PEGDA(+AGE) ont été mis dans une capsule DSC puis maintenus à température ambiante pendant une heure afin de permettre à la réaction de condensation d'atteindre des taux de conversion élevés. Ainsi nous étudierons dans cette partie la compétition entre la libération des fonctions amines et la réticulation due à la réaction des fonctions oxiranes avec les fonctions amines, avec l'évaporation du MEC. Un essai anisotherme avec une rampe en température de 5°C/min de 0 à 300°C a été réalisé sur les échantillons r=0.2, φ=0% et r=0.2,

φ=40%. Les thermogrammes sont présentés Figure 70 et les informations relatives aux pics, Tableau 17.

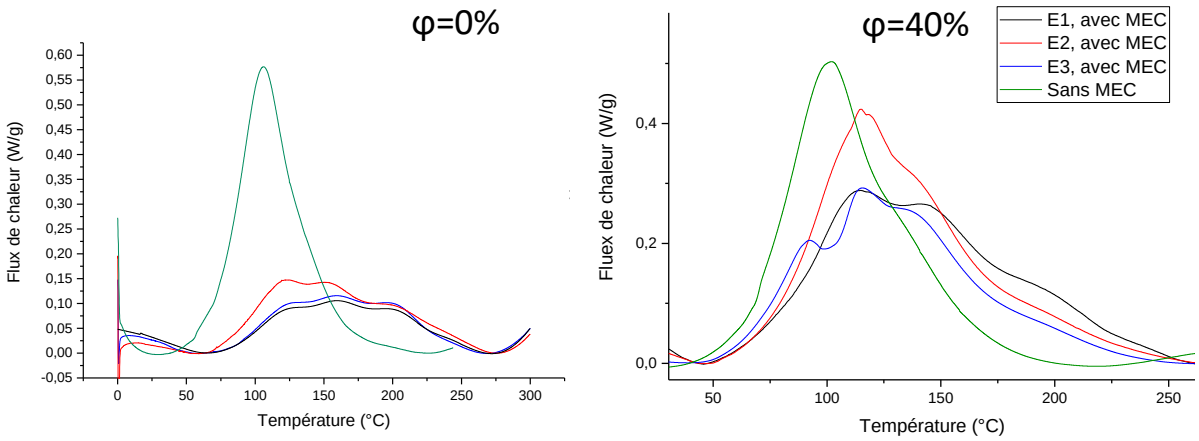


Figure 70 : Thermogrammes pour le systèmes TETM+IPDA+MEC/PEGDA r=0.2, φ=0% (à gauche) et φ=40% (A droite)

Tableau 17: Paramètres caractéristiques des pics exothermiques pour les systèmes R=0.2 φ=0% et φ=40%.

Systèmes	**φ (%)**	**ΔH_{Totale} (J/g)**	**T_i (°C)**	**T_f (°C)**	**T_{Max1} (°C)**	**T_{Max2}(°C)**	**T_{Max3}(°C)**
Avec MEC	0	170±23	60±2	270±2	124±2	156±3	199±0
Sans MEC	0	385±20	40±1	220±0.5	108±2	138±2	-
Avec MEC	40	340±29	46±1	262±4	107±10	124±10	137±4
Sans MEC	40	391±27	29±5	216±1	102±2	134±1	-

Il est tout d'abord nécessaire d'énoncer que le manque de reproductibilité des thermogrammes, surtout pour r=0.2 et φ=40%, est dû à l'évaporation du MEC avant et durant la mesure. Ceci peut être expliqué par le manque de reproductibilité déjà observé par IRTF et DSC, lors du chapitre précédent (Chapitre III, partie II.3), du fait de l'ajout de l'AGE au sein de l'adhésif. De plus, l'évaporation du MEC durant la mesure peut déclencher des flux gazeux, perturbant la mesure du flux de chaleur. Cependant, on peut observer qu'un troisième maximum local apparaît pour les échantillons contenant du MEC, pour φ=0% et φ=40%, ce qui signifie qu'au moins un phénomène supplémentaire intervient pour ces systèmes. Cependant, il est difficile de relier un phénomène à un des maximas visibles sur les thermogrammes. Pour rappel, les thermogrammes réalisés durant la réticulation thermique de l'adhésif sans MEC ne montrent que deux maxima locaux, attribués à l'amine proche du cycle aliphatique (pour l'épaulement visible à hautes températures) et à l'amine déportée

(pour le maximum à basse température) (cf. chapitre III, partie III). Ainsi le phénomène supplémentaire visible sur les thermogrammes de l'adhésif comportant du MEC peut être attribué aux phénomènes suivants : évaporation du MEC en excès (phénomène endothermique), hydrolyse des fonctionnalités imines et évaporation du MEC régénéré (phénomène endothermique). En effet, l'enthalpie totale de réaction est diminuée quand on rajoute le MEC, car, comme l'évaporation du solvant est endothermique, elle vient donc « soustraire » de l'énergie à la réaction de réticulation. Ceci montre que nous avons bien un phénomène endothermique supplémentaire. Par contre, on peut affirmer que la largeur à mi-hauteur du pic exothermique, pour les deux mélanges, augmente avec l'ajout du solvant, du fait de l'augmentation de la polymolécularité du mélange [58] et de l'ajout d'une molécule de masse molaire faible à l'adhésif. Il est à noter que l'ajout d'un solvant réactif a eu pour effet d'augmenter la température de début de réaction, on passe de T_i=40±1°C à T_i=60±2°C pour φ=0%, et de T_i=29±5°C à T_i=46±1°C pour φ=40% (cf. Tableau 17), montrant ainsi qu'il faut plus d'énergie pour commencer la réticulation thermique. En effet, il faut tout d'abord hydrolyser les fonctionnalités imines afin de libérer les fonctions amines. La vitesse de réaction de réticulation thermique est diminuée quand on rajoute le MEC pour les deux compositions comme le montre la Figure 71. Ceci est dû à l'effet de dilution apporté par le solvant.

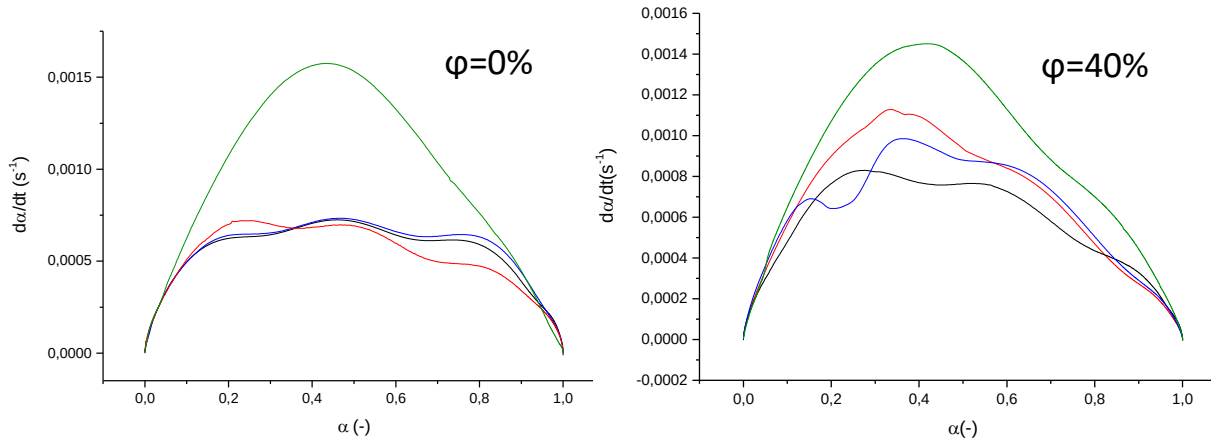


Figure 71 : Vitesse de réaction en fonction du taux de conversion pour le systèmes TETM+IPDA+MEC/PEGDA r=0.2, φ=0% (à gauche) et φ=40% (A droite)

V)Conclusion

Pour conclure, la faisabilité de la réaction de condensation entre la fonction amine de l'IPDA et la fonction cétone du MEC a été démontrée tout d'abord sur le système simple IPDA+MEC, puis pour deux compositions du système complet TETM+IPDA/AGE/PEGDA pour r=0,2 φ=0% et pour r=0,2 φ=40%. La cinétique de réaction de condensation a aussi été déterminée à l'aide de la caractérisation par IRTF pour le système TETM+IPDA/AGE/PEGDA r=0,2 φ=0%, permettant de préciser un temps de réaction d'une heure à température ambiante. L'influence de l'ajout du solvant sur la réticulation thermique de l'adhésif a aussi été observée par DSC. Les essais DSC du système IPDA+MEC ont permis d'observer la présence de nombreux phénomènes (évaporation du MEC régénéré et en excès, hydrolyse des fonctions imines), difficilement discernables sur les thermogrammes, durant la réaction d'hydrolyse des fonctions imines. Ainsi, il est difficile d'attribuer chacun des maximas locaux visibles sur les thermogrammes du système complet à un phénomène. Cependant, l'enthalpie totale de réticulation pour les systèmes r=0,2 φ=0% et φ=40% est largement inférieure à celle mesurée pour les mêmes systèmes sans MEC, mettant en évidence ainsi l'évaporation du solvant.

La non-reproductibilité des résultats DSC pour l'adhésif contenant de l'AGE a été à nouveau constatée, confirmant les analyses du chapitre III. Nous pouvons supposer que l'hétérogénéité de la morphologie de l'adhésif sera exacerbée par la présence du MEC, du fait de la solubilité plus ou moins importante des composants de l'adhésif dans le solvant. Le coefficient de solubilité du MEC[76] est de 19,3 $MPa^{1/2}$. Ainsi, en comparant cette valeur aux valeurs des coefficients de solubilité calculés pour la TETM, la PEGDA et l'IPDA ($\delta_{\mathrm{PEGDA}} = 24{,}2\ MPa^{1/2}$, $\delta_{\mathrm{TETM}} = 15{,}3\ MPa^{1/2}$, $\delta_{\mathrm{IPDA}} = 19{,}6\ MPa^{1/2}$; cf. Tableau 18), le système époxy/amine sera plus soluble que la PEGDA, dans le MEC. Ainsi, la présence du solvant change totalement les probabilités de rencontres entre l'IPDA et la TETM ainsi que la diffusion des monomères. Ce qui explique les changements majeurs de cinétique de réticulation thermique, visibles par DSC.

CHAPITRE V : ESSAIS RHEOLOGIQUES AVANT ET APRES UV - CONTRAINTES INTERNES

I) Introduction

Dans le cadre de cette étude, un adhésif à double réticulation UV et thermique a été réalisé. Pour formuler ce type d'adhésif, il est nécessaire de mélanger des monomères époxy/amine et acrylate, non compatibles thermodynamiquement. Un paramètre permet d'évaluer cette incompatibilité thermodynamique entre deux monomères : le paramètre de Flory χ. Celui-ci fait en partie intervenir les coefficients de solubilité de chacun des deux monomères δ_1 et δ_2, selon l'équation suivante (cf. équation 38) :

$$\chi = \frac{v_0}{k_b T}(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Eq. 38)}$$

Avec v_0 le volume par site dans le modèle de Flory-Huggings,

k_b constante de Boltzmann,

T la température,

δ_i le paramètre de solubilité du monomère i (avec i=1 ou 2).

Ainsi, pour une température constante, $\frac{v_0}{k_b T}$ peut être considéré comme constant et le paramètre de Flory ne dépend donc plus que de $(\delta_1 - \delta_2)^2$. Il est donc nécessaire de calculer δ_i (avec i=1 ou 2) pour chacun des monomères composant l'adhésif, afin donner une idée de la compatibilité thermodynamique au sein du mélange. Les δ_i ont été évalués à l'aide de la loi d'additivité des contributions élémentaires, développée par Van Krevelen [25]. Ainsi, Le coefficient de solubilité est estimé en sommant les contributions élémentaires de chacun des groupements chimiques présents dans la structure du monomère, selon l'équation suivante (cf. équation 39) :

$$\delta_x = \sqrt{\frac{\sum_i E_{coh,i}}{\sum_i V_i}} \quad \text{Eq. 39)}$$

Avec $E_{coh,i}$ l'énergie de cohésion du groupement chimique i,

V_i Le volume molaire du groupement chimique i.

Une fois les paramètres du polymère et du liquide calculés, l'affinité entre les deux milieux sera jugée d'autant plus importante que l'écart entre les paramètres de solubilité $\left|\delta_p - \delta_s\right|$ est faible[77].

Un exemple de calcul de δ_i est détaillé en annexe IV. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 18 pour les monomères PEGDA, IPDA et TETM.

Tableau 18: Paramètres de solubilité de la PEGDA, de la TETM et de l'IPDA.

Monomères	**Paramètre de solubilité (MPa$^{1/2}$)**	$(\boldsymbol{\delta_{\mathrm{PEGDA}} - \delta_{\mathrm{TETM}}})^2$ **(MPa)**	$(\boldsymbol{\delta_{\mathrm{TETM}} - \delta_{\mathrm{IPDA}}})^2$ **(MPa)**	$(\boldsymbol{\delta_{\mathrm{PEGDA}} - \delta_{\mathrm{IPDA}}})^2$ **(MPa)**
PEGDA	24,2	80,0	-	21,3
TETM	15,3		18,8	
IPDA	19,6	-		

A titre d'exemple, les paramètres de solubilité du styrène et du benzène, considéré comme un bon solvant pour le styrène[78], sont respectivement de 17.4MPa$^{1/2}$ et de 18.8MPa$^{1/2}$, ce qui donne $\left(\delta_{\mathrm{Benzène}} - \delta_{\mathrm{Styrène}}\right)^2 = 1{,}96$. On peut constater que la différence des coefficients de solubilité pour la PEGDA et la TETM est largement supérieure à celle du benzène et du styrène, considérés comme compatibles thermodynamiquement. Il est donc possible de conclure que la TETM et la PEGDA sont incompatibles et qu'une ségrégation de phase aura lieu lors du mélange des monomères. La différence de solubilité entre la TETM et l'IPDA et la PEGDA et l'IPDA est inférieure pour la TETM par rapport à l'IPDA. Ainsi la matrice sera bien constituée du système TETM+IPDA.

Ce calcul de paramètres de solubilité et de coefficient de Flory n'est valable que lorsque l'adhésif est à l'état liquide et qu'aucune polymérisation UV ou thermique n'a eu lieu. Ainsi, l'adhésif à double réticulation subira deux types de ségrégation de phase : l'une due à l'incompatibilité des monomères lors du mélange de ceux-ci avant les réticulation UV et thermiques ; et l'autre due à l'augmentation de la masse molaire lors des deux réticulations. Afin de démontrer théoriquement la ségrégation de phase due à la réticulation UV de l'adhésif, le coefficient de solubilité de la PEGDA δ_{PEGDA} et la différence entre ce coefficient

de solubilité et celui de la TETM $\delta_{\mathrm{PEGDA}} - \delta_{\mathrm{TETM}}$ a été calculée en fonction du taux de réticulation α (cf. Figure 72), toujours en se basant sur la théorie de Van Krevelen - le calcul est détaillé en annexe IV. $\delta_{\mathrm{PEGDA}} - \delta_{\mathrm{TETM}}$ augmente avec un taux de réticulation croissant, signe d'une diminution de la compatibilité thermodynamique entre le réseau PEGDA et la TETM. Cependant, il est nécessaire d'être précautionneux quant à l'utilisation de la théorie de Van Krevelen ; par exemple, elle prend très peu en considération la gêne stérique due aux groupements environnants. Ainsi, cette théorie ne peut que démontrer une tendance croissante du coefficient de solubilité de la PEGDA. Ce chapitre est focalisé, dans sa première partie, sur la réponse viscoélastique des adhésifs avant et après réticulation UV afin d'appréhender l'évolution de sa morphologie.

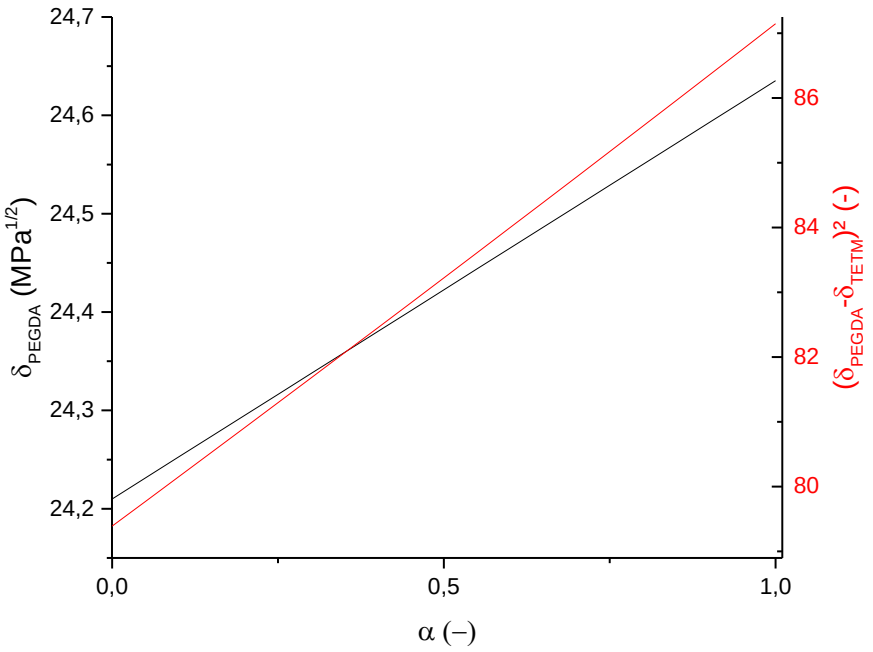


Figure 72: Coefficient de solubilité (en noir) et $(\delta_{PEGDA} - \delta_{TETM})^2$ (en rouge) en fonction du taux de réticulation.

La bibliographie[79] [34] (cf. chapitre I) a montré que la structure obtenue après le mélange de monomères incompatibles était métastable et que la coalescence et le mûrissement d'Ostwald peuvent avoir lieu dans les mélanges de monomères incompatibles. La rhéologie nous permettra donc aussi de suivre l'évolution temporelle de la structure du polymère avant et après réticulation UV.

Afin de diminuer la ségrégation de phase entre la phase acrylate et époxy/amine, un monomère hybride AGE est ajouté à la composition. Nous pourrons ainsi observer l'effet de

la proportion en monomère AGE sur la ségrégation de phase avant UV et après UV et sur la stabilité temporelle de la structure de l'adhésif durant ces deux étapes.

Au préalable, une étude a été menée sur l'influence de la quantité de PEGDA sur la viscosité de l'adhésif avant UV afin de choisir un système d'étude. Le paramètre « r » a été fixé à différentes valeurs (0,1 ;0,2 ;0,3 ;0,4 et 0.5) et l'évolution de la viscosité en fonction de la proportion massique en PEGDA a été observée. Ensuite, une fois le système à étudier choisi, la proportion de monomère AGE a été fixée pour trois valeurs de φ (0%, 40% et 70%). Pour chacune de ces valeurs, des balayages fréquentiels ont été réalisés avant et après UV. La stabilité morphologique de l'échantillon avant et après UV a été suivie en réalisant trois balayages fréquentiels consécutifs sur le même échantillon.

II) Essais viscosimétriques : Influence de la PEGDA

Nous avons étudié l'influence du temps de stockage sur la morphologie de l'adhésif par représentation de la variation du module élastique G' et de perte G'' en fonction d'un balayage en déformation.

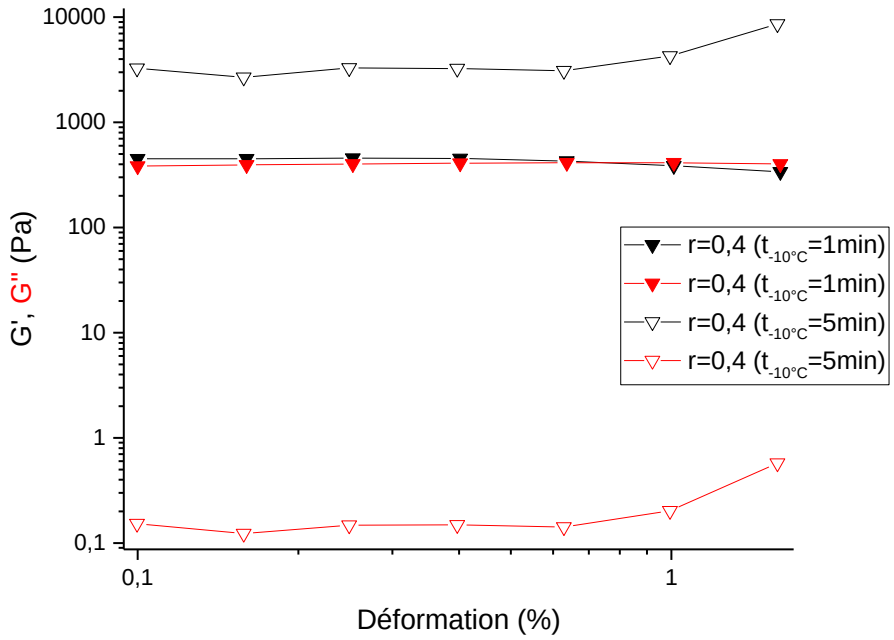


Figure 73: G' et G'' pour r=0,4 et différents temps de stockage à -10°C.

A titre d'exemple, pour un mélange r=0,4 (cf. Figure 73), après cinq minutes de stockage à -10°C, les modules élastiques évoluent avec le temps, lorsque le temps de stockage passe de une à cinq minutes.

Du fait de l'instabilité des mélanges, nous avons déterminé la viscosité à partir des essais de balayage en déformations, réalisés après un temps de stockage à -10°C d'une minute et pour une déformation 0,3%, valeur se situant dans le régime linéaire, commun aux cinq mélanges. Le module de la viscosité complexe $|\eta^*|$ des mélanges en fonction de la proportion massique ϕ_m sont présentés Figure 74, pour r=0,1 ; r=0,2 ; r=0,3 ; r=0,4 et r=0,5 :

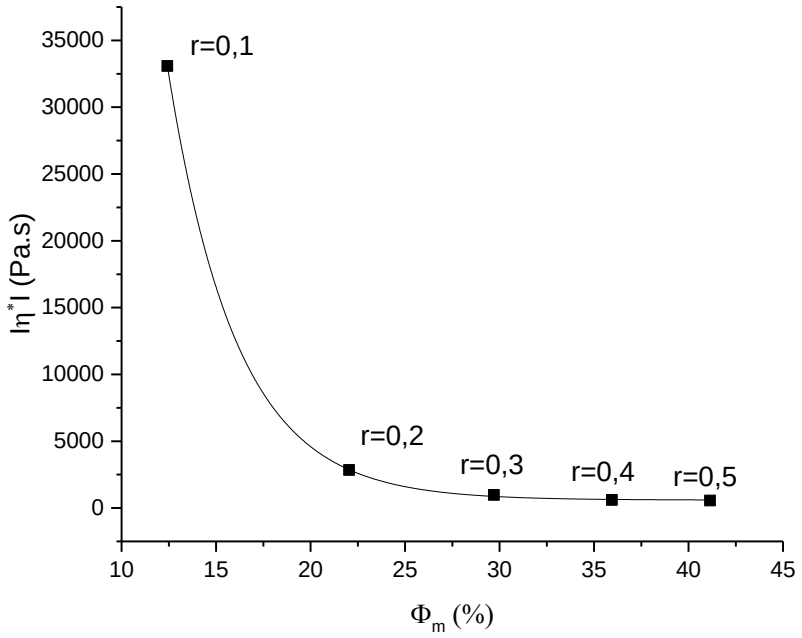


Figure 74: Evolution de la viscosité du mélange, pour différents r, en fonction de la concentration massique en PEGDA (T=-10°C).

Avant réticulation UV, l'augmentation de la concentration massique de PEGDA a pour effet de diminuer la viscosité, à T=-10°C. Ceci s'explique par la viscosité basse de la PEGDA (57mPa.s, à température ambiante) comparée à celle de la TETM, qui est solide à température ambiante. La Figure 75 montre l'évolution en logarithme base 10 de la viscosité en fonction du logarithme base 10 de la proportion massique.

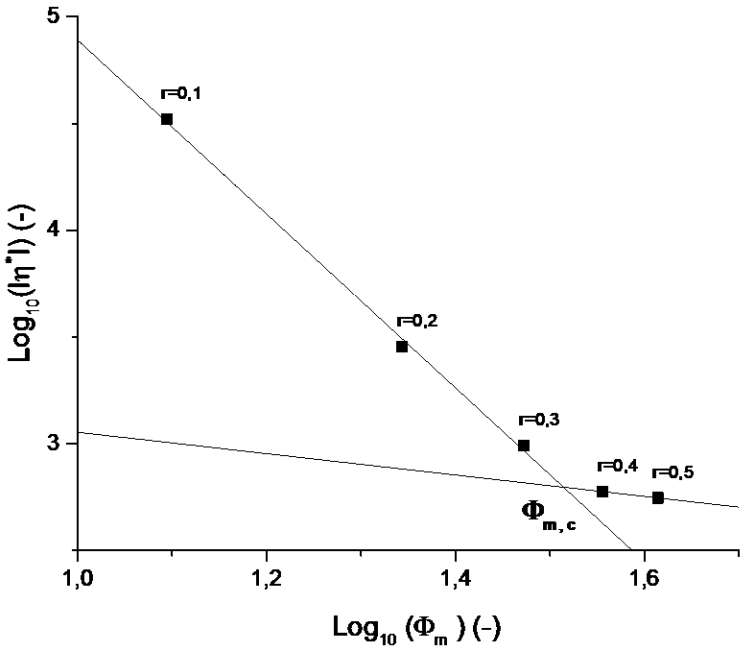


Figure 75: Evolution du logarithme base 10 de la viscosité en fonction du logarithme base 10 de la proportion massique en acrylate (T=-10°C).

En représentation logarithmique, la viscosité complexe n'est pas linéaire avec la proportion massique, pour l'ensemble des ratios « r » considérés. Le changement de coefficient directeur apparaît pour une proportion $\phi_{m,c}$, caractéristique d'un changement du type d'interactions entre les monomères de la phase acrylate[80]. Chu et al. ont démontré, dans le cas de l'ajout de copolymère en block, un changement de coefficient directeur qui apparaît lorsque les interactions ne sont plus entre les copolymères et le solvant mais entre les copolymères eux-mêmes, et ont attribué ce changement au passage d'un système dilué ($\phi_m < \phi_{m,c}$) à un système semi dilué ($\phi_m > \phi_{m,c}$). Le cas de notre étude est différent, au premier abord, puisqu'il s'agit d'un mélange de molécules de faible masse molaire. La situation est donc plutôt l'organisation d'un solvant dans un autre solvant. Cependant, la forte immiscibilité entre le pré-polymère époxy/amine (solvant 1) et acrylate (solvant 2) crée préférentiellement des interactions de Van Der Waals entre molécules d'un même monomère. Le changement de pente correspond à une valeur de « r » égale à 0,33. Il semble donc que ce changement de régime correspond à l'apparition d'un gel physique. Effectivement, nous venons de commenter que pour 0,4 et 0,5, la présence d'un gel physique est visible pour les faibles déformations, quel que soit le temps de stockage.

A partir de la détermination de $\phi_{m,c}$, il est possible de déterminer un rayon de giration R_g du monomère de la phase dispersée, ici la PEGDA (cf. équation 40):

$$\phi_{m,c} = \frac{M_w}{\rho N_A \left(\frac{4}{3}\right) \pi R_g^3} \qquad \text{Eq. 40)}$$

Avec M_w la masse molaire en poids,

ρ la densité,

N_A le nombre d'Avogadro ($6.022*10^{23}$)

Ainsi, pour un ratio r=0.33 équivalent à la proportion massique $\phi_{m,c}$, la masse molaire en poids $M_w = 0{,}575 kg/mol$ d'acrylate et la densité $\rho = 1120 kg/m^3$, on trouve un rayon de giration de 5,8 nanomètres. Afin de donner une signification à cet ordre de grandeur, nous avons regardé dans la littérature. Ainsi, Alain Lapp et al.[81] ont déterminé le rayon de giration pour un mélange de PDMS deutéré avec du PDMS non deutéré. Pour leur rayon de giration par diffusion de la lumière, certaines chaînes de PDMS de haut poids moléculaire M_w = 267000 g/mole et M_n = 178000 g/mole- ont été deutérées afin d'augmenter le contraste avec des chaînes non deutérées de faible poids moléculaire (M_w = 14600g/mol et M_n = 9300 g/mol). De cette manière, les auteurs ont pu évaluer un rayon de giration moyen de 3,4 nanomètres pour les chaînes deutérées. Obtenir un rayon de giration du même ordre de grandeur, alors que la masse molaire moyenne en masse des chaînes de PDMS deutérées est 464 fois plus importante que celles de la PEGDA, contenue dans notre adhésif, prouve clairement une attraction des monomères acrylates entre eux pour former des clusters.

Par la suite, nous étudierons des échantillons de ratio « r » égal à 0,2 afin de mieux appréhender l'influence du monomère hybride sur la morphologie du matériau observable par analyse rhéologique avant et après réticulation UV. De plus le paramètre φ a été fixé à trois valeurs : φ=0%, φ=40% et φ=70%.

III) Influence de la concentration d'hybride sur la morphologie et la stabilité de l'émulsion

Afin d'étudier la réponse rhéologique fréquentielle des différents mélanges acrylate/(époxy/amine) avant UV, les formulations ont été placées dans le rhéomètre, équipé d'une géométrie coupelle/plan. Un balayage fréquentiel de ω=100rad/s à ω=0,001rad/s a été réalisé à la température de -20°C, afin d'éviter toute préréticulation du système époxy/amine (cf. Annexe V), pour une déformation de 0,5%. En effet, la réticulation du système époxy/amine étant enclenchée thermiquement, il est nécessaire de réaliser une trempe de l'adhésif durant l'essai de balayage fréquentiel, dans le but d'observer seulement la morphologie due à la présence d'une phase dispersée acrylate dans une matrice époxy/amine, et non pas l'évolution de cette morphologie du fait de la réticulation thermique de la TETM et de l'IPDA.

III.1) Structure de l'adhésif avant UV pour r=0,2 et φ=0%

Le résultat pour un balayage fréquentiel est présenté pour r=0,2 et φ=0% ci-dessous :

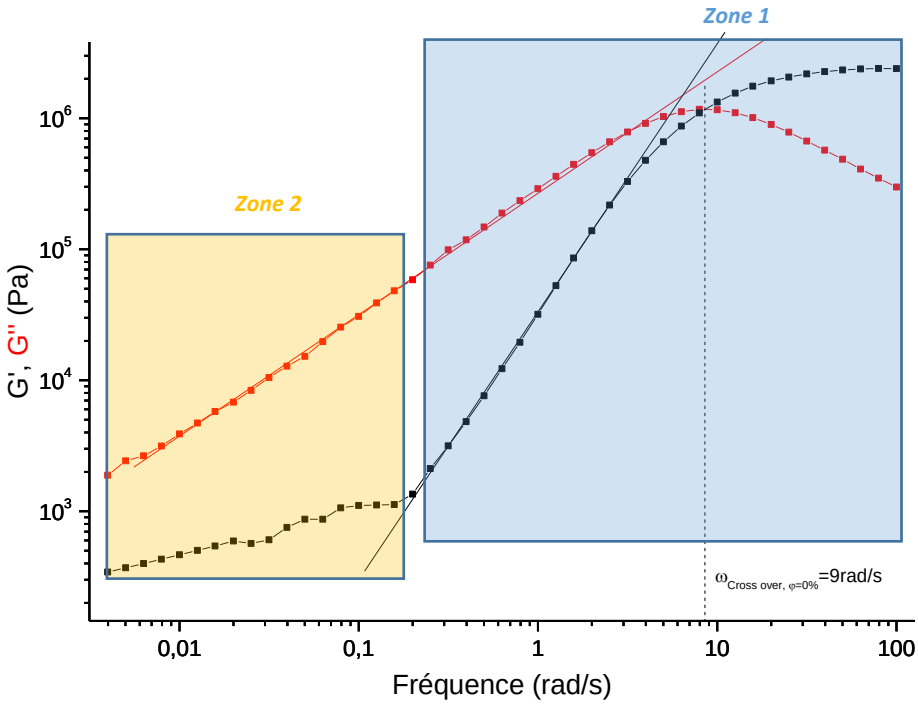


Figure 76: Balayage fréquentiel pour r=0,2 et φ= 0% (T=-20°C).

La réponse rhéologique de l'adhésif au balayage fréquentiel, Figure 76, peut être divisée en deux zones distinctes : la **zone 1**, pour des fréquences supérieures à 0,2rad/s, et la **zone 2**, pour des gammes de fréquences inférieures à 0,2rad/s.

Dans la **zone 1** (cf. Figure 76), apparaît un cross-over suivi d'un plateau à hautes fréquences pour lequel G' est supérieur à G'', que nous ne pouvons pas attribuer à un plateau caoutchoutique puisqu'il n'existe pas d'enchevêtrement. Ensuite, pour une gamme de fréquence de l'ordre de 9 à 0,2 rad/s, une phase d'écoulement apparaît, pour laquelle G'' est supérieur à G'. Les modules G' et G'' peuvent être approchés par un modèle de Maxwell généralisé, dont les formules sont rappelées ci-dessous :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^{i=M} \frac{G_i {\lambda_i}^2 \omega^2}{1+{\lambda_i}^2 \omega^2} \qquad \text{Eq. 41)}$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^{i=M} \frac{G_i \lambda_i \omega}{1+{\lambda_i}^2 \omega^2} \qquad \text{Eq. 42)}$$

Des essais de balayage fréquentiel avec le même mélange r=0,2 mais sans amine (Figure 77) montrent toujours la présence du cross-over, qui ne peut donc pas être imputable à une réaction de réticulation entre les fonctions amines de l'IPDA et les fonctions oxyranes de la TETM, potentiellement rendue possible par réaction exotherme même faible, de par la présence d'une masse plus importante d'adhésif dans le rhéomètre comparativement aux essais par DSC.

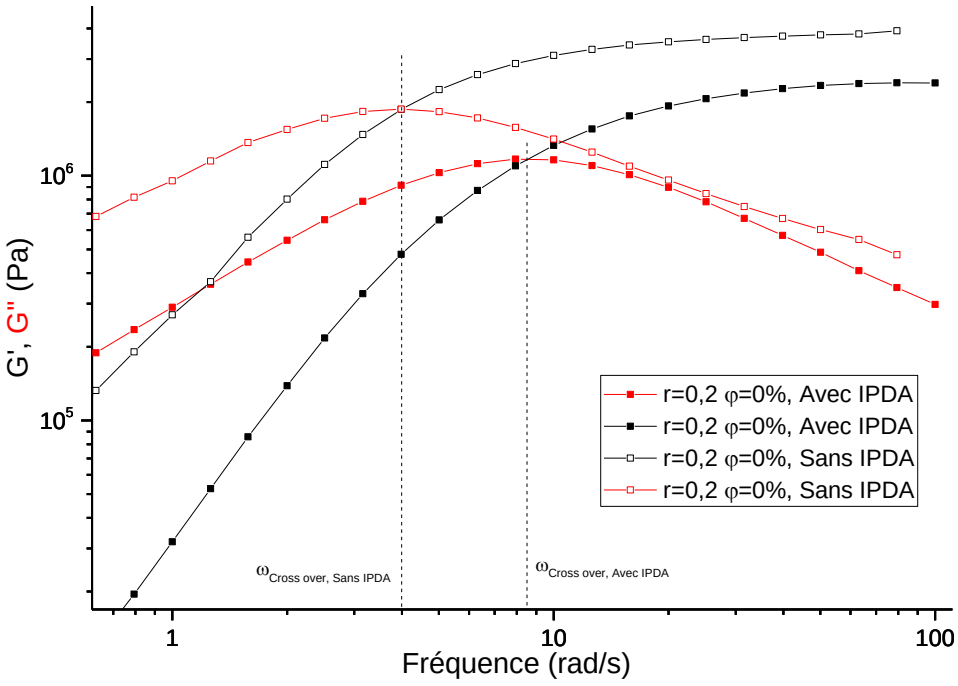


Figure 77: Balayage fréquentiel pour un système r=0,2 et φ= 0%, sans et avec IPDA (T=-20°C).

L'ajout de l'IPDA (cf. Figure 77) a pour effet de diminuer les modules G' et G'' et de translater le cross-over vers des fréquences plus élevées. L'ajout de molécules de faible masse molaire (M_{IPDA}=170g/mol ; $\overline{M_{r=0,2,\varphi=0\%,SANS\ IPDA}} = 500 g/mol$; $\overline{M_{r=0,2,\varphi=0\%,AVEC\ IPDA}} = 379 g/mol$) a pour conséquence logique une phase d'écoulement qui débute pour des temps de relaxation plus faibles. La diminution des modules est aussi due à la diminution de la viscosité du mélange par ajout d'un durcisseur de faible viscosité (19mPa.s à T=23°C).

La représentation du module de viscosité complexe en fonction de la fréquence (Figure 78) montre que la viscosité suit une loi de puissance, donc une droite en double échelle logarithmique de pente de -0,92 aux hautes fréquences, prouvant que l'adhésif se comporte comme un gel physique. Ainsi, le plateau élastique à haute fréquence a pour origine une organisation des monomères du mélange afin de donner un gel physique, dû aux interactions faibles et notamment aux ponts hydrogènes développés par l'IPDA entre azote et hydrogène.

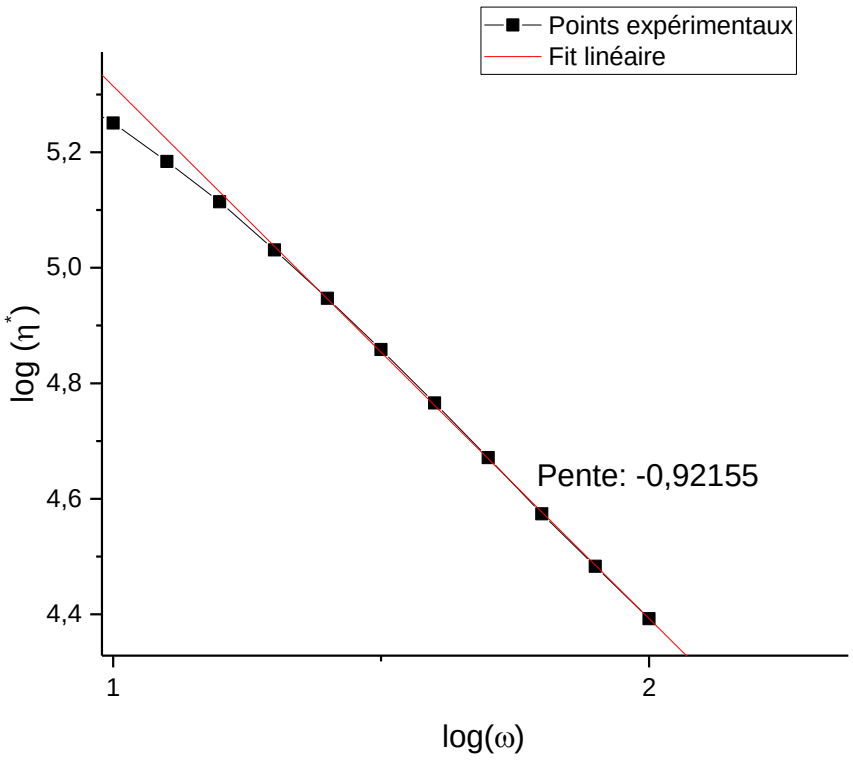


Figure 78: Logarithme de la viscosité en fonction du logarithme de la fréquence pour $\varphi = 0\%$ à T=-20°C, avant UV.

Pour des fréquences inférieures à 0,2rad/s (**Zone 2**, cf. Figure 76), G' et G'' montre une remontée essentiellement élastique, souvent appelée plateau secondaire. Cette remontée

aux basses fréquences, donc à des temps longs, témoigne d'une relaxation d'entités de grandes tailles, au sein du système monomérique époxy/amine imputable à l'organisation de la phase dispersée, à savoir des monomères d'acrylate en clusters dans une matrice époxy/amine incompatible. Comme démontré lors de la partie bibliographique sur la rhéologie des polymères en émulsion [47], la valeur du plateau de la remontée élastique à basse fréquence, ainsi que la fréquence à laquelle elle apparaît, sont dépendantes du ratio γ_0/R. La tension interfaciale γ_0 dépend de la compatibilité thermodynamique des constituants du mélange[82]. D'après la littérature[83], une augmentation de la tension interfaciale augmente la valeur du plateau, donc du module élastique et diminue son temps de relaxation.

III.2) Structure de l'adhésif avant UV en fonction de la composition en AGE

Les résultats des balayages fréquentiels pour r=0,2 φ=0%, φ=40% et φ=70% sont présentés Figure 79. Un zoom sur les hautes fréquences est présenté Figure 80.

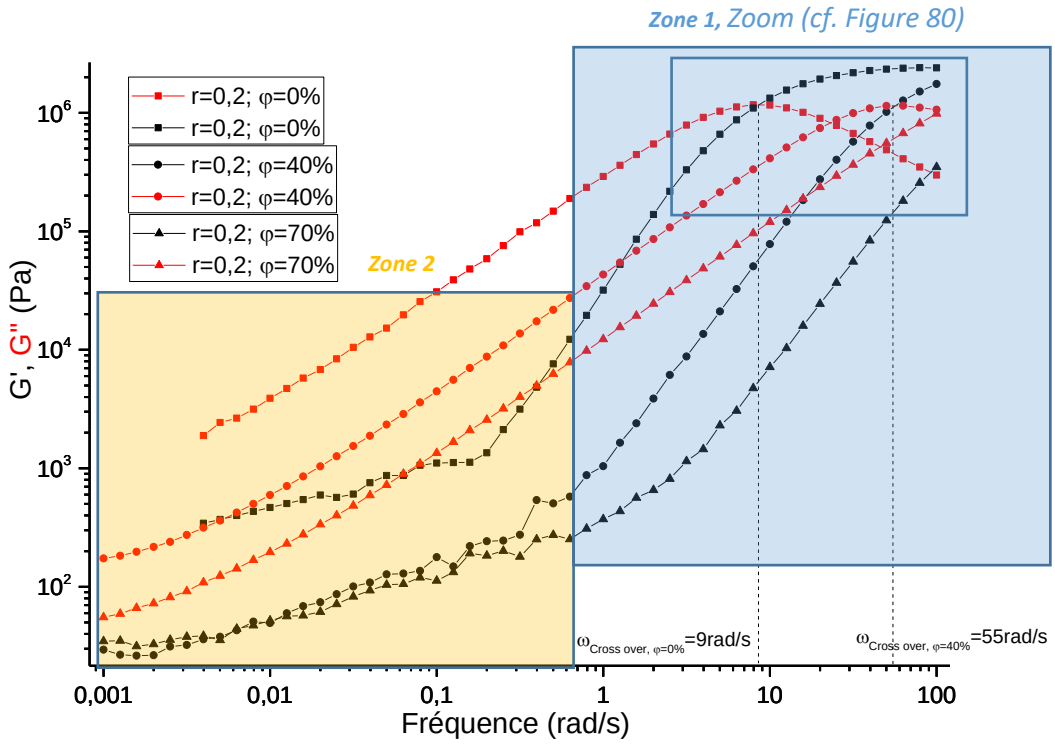


Figure 79: Balayage fréquentiel pour trois taux d'hybride différents φ= 0%, φ= 40% et φ = 70% à T=-20°C.

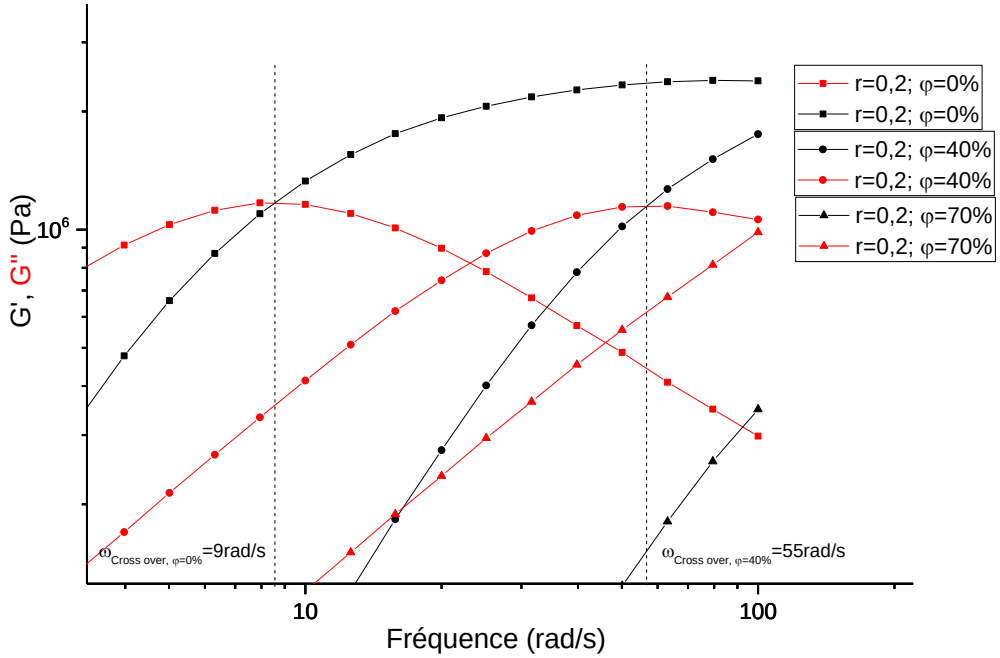


*Figure 80: Zoom sur les hautes fréquences des b*alayages fréquentiels présentés Figure 79 pour trois taux d'hybride différents φ=0%, φ=40% et φ=70% à T=-20°C.

Observation de la réponse rhéologie de la zone 1.

Dans la **zone 1**, on peut observer qu'une diminution de la concentration en AGE entraîne le décalage du point de croisement entre G' et G'' vers de plus faibles fréquences, donc des temps de relaxation plus élevés (cf. Figure 79). En effet l'ajout de molécules d'AGE de masse molaire faible (M_{AGE}=114g/mol ; $\overline{M_{r=0,2,\varphi=0\%}} = 379 g/mol, \overline{M_{r=0,2,\varphi=40\%}} = 334 g/mol$, $\overline{M_{r=0,2,\varphi=70\%}} = 301 g/mol$) tend à diminuer de manière significative le spectre de temps de relaxation.

Afin de déterminer la répartition des temps de relaxation dans la **zone 1** en fonction des temps de relaxation présents dans les trois adhésifs présentés précédemment, le modèle de Maxwell généralisé a été appliqué pour les trois compositions. Afin de pouvoir appliquer les équations du modèle de Maxwell généralisé (cf. équations 41 et 42), les pentes de G' et G'' lors de la phase d'écoulement ont été assimilées respectivement à 1Pa/rad/s et 2 Pa/rad/s. Le cross-over représente donc le maximum de la courbe de répartition des temps de relaxation (cf. Figure 81).

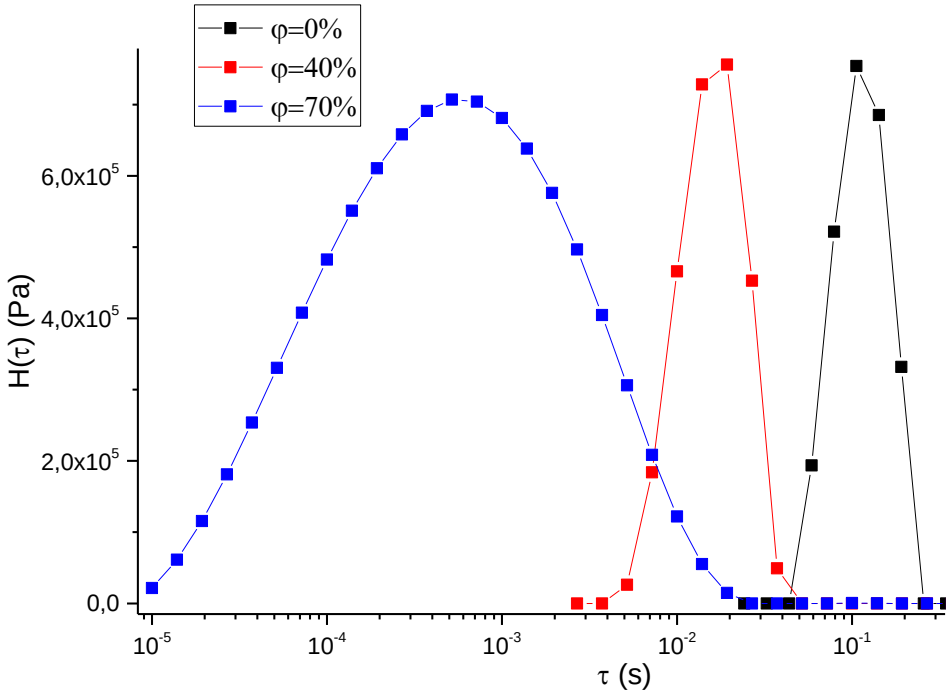


Figure 81: Répartition des temps de relaxation en fonction des temps de relaxation pour φ= 0%, φ= 40% et φ= 70% à T=-20°C

Comme attendu, le temps moyen de relaxation diminue avec l'ajout d'hybride. Il faut aussi noter que la distribution en taille varie beaucoup au-delà de 40% d'AGE. Il semble donc apparaître un changement d'évolution morphologique forte, entre 40% et 70%.

Observation de la réponse rhéologique dans la zone 2.

Notons que sans AGE, le module élastique sur la remontée à basses fréquences atteint environ 10^3 Pa. Pour φ=40% et φ=70%, ils se rejoignent et atteignent une valeur de 10^2 Pa. La plus basse valeur du module élastique s'explique par la moindre viscosité du mélange. En revanche, la remontée élastique apparaît pour des fréquences similaires avec ou sans AGE. Le temps de relaxation des plus gros clusters intervient à des fréquences faibles non mesurées, qui empêche de commenter la taille des clusters formés par la phase dispersée.

A la fois la forte dispersité en taille dans la **zone 1** des hautes fréquences et la convergence de la réponse viscoélastique à basses fréquences pour les deux formulations hybrides laissent à penser que la concentration maximale d'AGE à l'interphase entre la PEGDA et le système TETM+IPDA est atteinte pour l'hybride à 40% et qu'une troisième phase

uniquement composée de clusters d'AGE de moindre taille mais de forte polymolécularité a été créée.

En annexe VI, une augmentation du temps de mesure de chaque point a été remarquée pour totaliser 11 heures d'expérience pour chaque balayage fréquentiel de ω=100rad/S à ω=0,001 rad/s. Donc à la fin de l'essai, la mesure du dernier point nécessite deux heures. Ce long temps entraîne très certainement une évolution morphologique par agrégation des clusters [34] comme en témoigne la remontée du module élastique aux plus basses fréquences pour φ=40% et φ=70%,. Cette évolution temporelle de la morphologie du mélange sera étudiée dans la prochaine partie III.3.

III.3) Stabilité de la structure de l'adhésif avant UV en fonction de la composition en AGE

La bibliographie [34] a montré que la morphologie d'une émulsion évolue au cours du temps. Pour observer ce phénomène, un nouveau protocole d'essais a été mis en place. Ainsi, trois Balayages Fréquentiels (BF1, BF2 et BF3) ont été réalisés sur un même échantillon, entrecoupés d'étapes de repos de 3h (aucune contrainte imposée à l'échantillon, juste maintien du contact entre le plateau et l'échantillon et de la température à -20°C). Chaque balayage fréquentiel de ω=100rad/s à ω=0,001 rad/s dure 11 heures et le temps entre chaque point augmente de manière exponentielle avec le temps d'essai (6 secondes pour le premier point et 2 heures pour le dernier, cf. annexe VI). Ainsi la durée totale de l'essai est de 39 heures. Le protocole d'essais est résumé Figure 82.

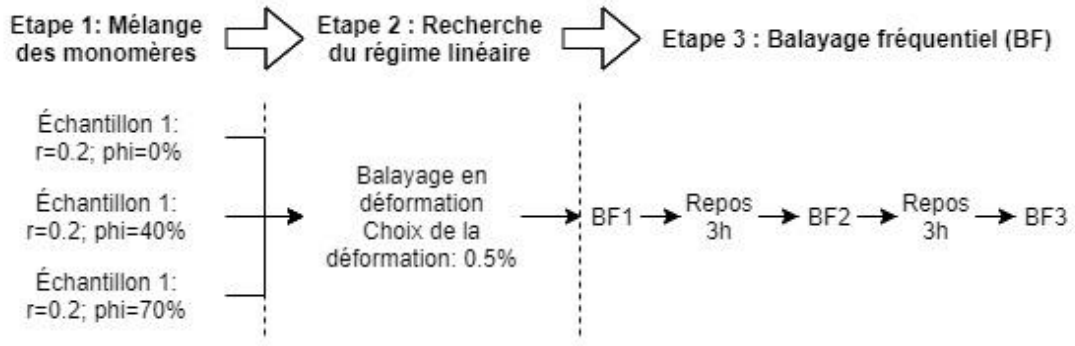


Figure 82: Protocole d'essai dans le but d'observer des phénomènes de coalescence et/ou de mûrissement d'Ostwald avant UV

Les résultats BF1, BF2 et BF3 pour φ=0%, φ=40% et φ=70% sont rassemblés Figure 83.

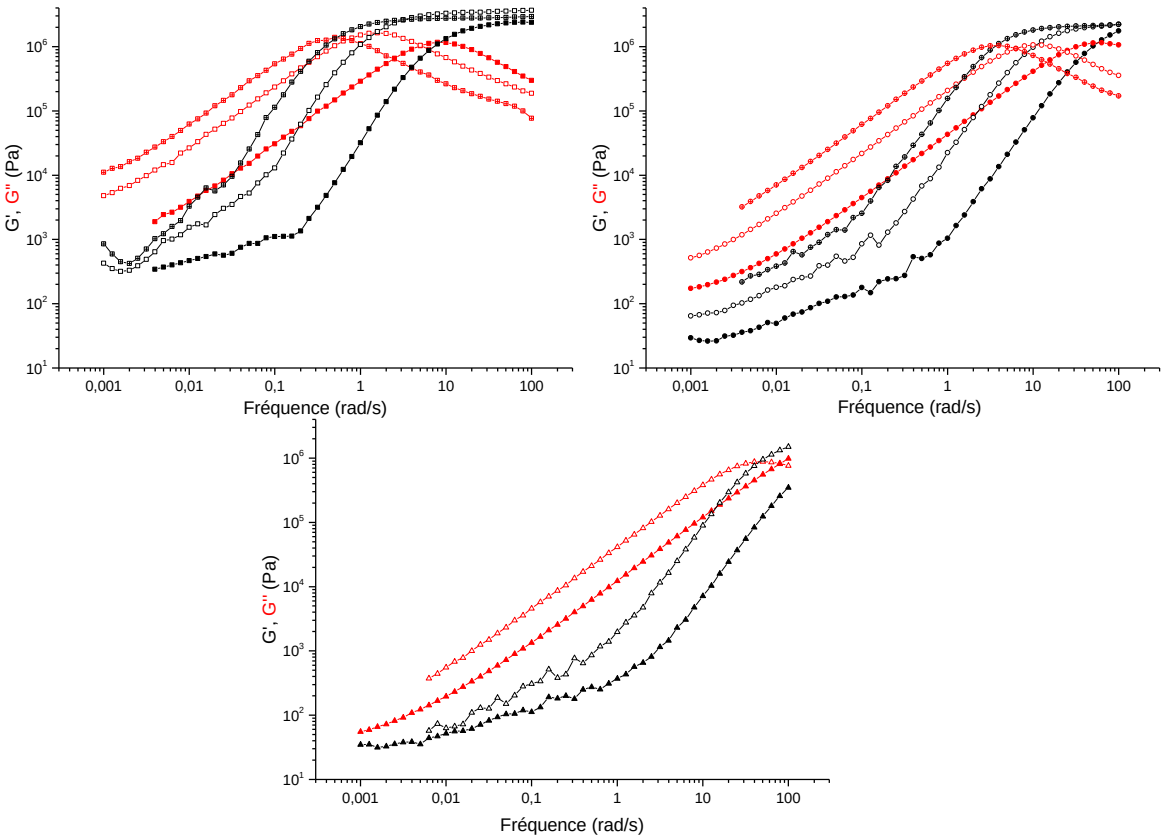


Figure 83: Balayages fréquentiels BF1, BF2 et BF3 pour $\varphi = 0\%$, φ= 40% et φ= 70% à T=-20°C

Les balayages fréquentiels sont translatés vers la gauche, vers des fréquences plus basses (cf. Figure 83) . La structure de l'adhésif avant UV n'est donc pas stable dans le temps. Il est intéressant de remarquer que le croisement entre G' et G'' se translate vers des fréquences inférieures quelle que soit la composition observée. Ainsi le temps de relaxation moyen de l'échantillon augmente avec le temps expérimental, preuve que la taille des clusters de PEGDA augmente avec le temps. La bibliographie [34] a montré que, pour ce genre de système, des phénomènes de coalescence et de mûrissement d'Ostwald sont envisageables. Cependant, il est difficile de déterminer le phénomène prédominant dans l'augmentation de la taille des clusters acrylate avant UV. La mesure rhéologique par balayage fréquentiel ne permet de constater qu'une augmentation du temps de relaxation moyen de l'échantillon et donc de la taille des clusters acrylates. De plus, les deux phénomènes cités précédemment ont pour effet d'augmenter la taille des clusters de la phase dispersée. Ainsi, uniquement à l'aide d'une étude rhéologique de l'adhésif, il est difficile de discriminer les deux phénomènes. Cependant, la littérature [82] montre que la coalescence est prédominante, pour des systèmes dont la tension interfaciale est élevée. Il est aussi possible de relier la tension interfaciale γ_0 entre deux polymères de haut poids moléculaire au coefficient de Flory χ, à

l'aide de l'équation de Roe [35] (cf. équation 43), qui démontre que la tension interfaciale augmente avec le coefficient de Flory, à la puissance ½ :

$$\gamma_0 = \frac{kT}{a^2} * \left(\frac{\chi}{6}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{Eq. 43)}$$

Avec a la longueur effective par monomère.

Du fait d'une différence importante entre les coefficients de solubilité de la TETM et la PEGDA (cf. Tableau 18) et donc d'un coefficient de Flory important, on suppose que le phénomène de coalescence est prédominant sur le phénomène de mûrissement d'Ostwald.

Il est aussi intéressant de remarquer que, pour une même fréquence, quel que soit le mélange constaté, les modules G' et G'' augmentent dans la phase d'écoulement. Les molécules de faible poids moléculaire qui relaxent dans la **zone 1** s'écoulent plus lentement en présence d'entités de grandes tailles qui relaxent dans la **zone 2**.

Le début de la remontée élastique pour des fréquences de plus en plus faibles pour les trois compositions en AGE φ=0%, φ=40% et φ=70% témoigne d'une réorganisation, confirmant un phénomène de coalescence au fur et à mesure de l'avancée de l'essai.

Une dernière observation concerne la valeur du plateau élastique aux hautes fréquences, que l'on observe inchangé durant la coalescence pour un taux donné d'hybride, mais aussi qui semble indépendant du taux d'hybride bien que, pour φ=70%, nous ne pouvons que le supposer. Le module élastique est directement reliable à la cohésion du matériau. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les trois formulations développent le même type d'interactions faibles, avec la forte influence des ponts hydrogènes générées entre les liaisons –OH du photoamorceur 2-Hydroxy-2-methylpropiophénone, et les cétones et esters de la PEGDA et de l'AGE par exemple.

En relevant la fréquence de croisement et la reportant en fonction du temps total d'essai (cf. Figure 84), il est possible de comparer des taux de coalescence en fonction de la composition de l'adhésif. Le taux de coalescence $V_{BF_n \rightarrow BF_{n+1}}$ entre le balayage fréquentiel n et (n+1) (Par exemple entre BF1 et BF2, ou BF2 et BF3) est calculé selon l'équation 44 et reportés Tableau 19. Afin de pouvoir comparer les différents essais de balayages fréquentiels avec des états morphologiques initiaux différents, il a été nécessaire de normaliser la

différence de fréquence entre $\omega_{BF_{n+1}}$ et ω_{BF_n} par la fréquence ω_{BF_1}. Ainsi, la dimension du taux de coalescence $V_{BF_n \to BF_{n+1}}$ s'exprime en s^{-1}.

$$V_{BF_n \to BF_{n+1}} = \frac{\frac{\omega_{BF_{n+1}} - \omega_{BF_n}}{\omega_{BF_n}}}{t_{BF_{n+1}} - t_{BF_n}} \quad \text{Avec n= [1,2] Eq 44)}$$

Avec $\omega_{BF_{n+1}}$ la fréquence du croisement du BF_{n+1},

ω_{BF_n} la fréquence du croisement du BF_n,

$t_{BF_{n+1}}$ le temps total d'essai nécessaire pour atteindre $\omega_{BF_{n+1}}$,

t_{BF_n} le temps total d'essai nécessaire pour atteindre ω_{BF_n}.

Ce taux de coalescence peut être assimilé à la norme d'un vecteur de translation, utilisé par exemple dans le cas de la translation temps/température. Cette translation entre les BF_n est effective à haute fréquence pour φ=0%, φ=40% et φ=70% mais est plus approximative à basse fréquence, restant tout de même acceptable. Ceci signifie que les mécanismes de coalescence sont les mêmes, quelle que soit la taille des molécules observées.

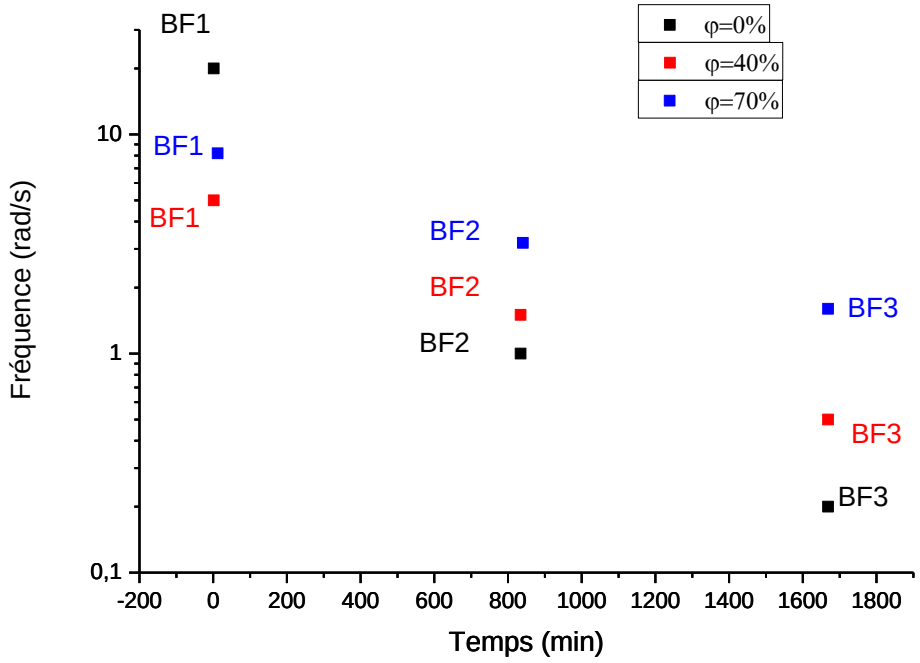


Figure 84: Fréquence du croisement en fonction du temps de l'essai pour les trois composition en AGE (T=-20°C).

Tableau 19: Vitesse de coalescence pour les trois compositions en AGE (T=-20°C)

φ (%)	$\left\|V_{BF_1 \rightarrow BF_2}\right\|$ (s^{-1})	$\left\|V_{BF_2 \rightarrow BF_3}\right\|$ (s^{-1})
0	$2,8*10^{-3} \pm 1,7*10^{-3}$	$9.6*10^{-4}$
40	$1,5*10^{-5} \pm 5,8*10^{-7}$	$1,27*10^{-5} \pm 2,3*10^{-7}$
70	$1,35*10^{-5} \pm 1,5*10^{-6}$	$1,0*10^{-5}$

On peut ainsi observer que la vitesse de coalescence (cf. Tableau 19) diminue avec l'augmentation de la concentration en monomère hybride AGE. Ceci est consistant avec la bibliographie [41] qui affirme que l'interphase des clusters de la phase dispersée est plus stable mécaniquement et que le phénomène de coalescence est plus difficile avec l'ajout de compatibilisant, qui augmente l'élasticité de l'interphase. Ce résultat confirme que le monomère hybride AGE se place bien à l'interphase entre la phase dispersée et la matrice. Le Tableau 19 montre aussi une stabilisation de la structure à long terme. En effet, les vitesses de coalescence ont tendance à diminuer avec le temps. Le système tend donc vers un équilibre thermodynamique, pour lequel la stabilité de la taille de la phase dispersée sera atteinte.

Pour résumer, la présence d'un gel physique a été démontrée avant la réticulation UV pour les trois compositions en AGE de l'adhésif. Ce gel est visible à hautes fréquences, de par la présence d'un plateau et d'un cross-over. La relaxation des clusters acrylates est visible à basses fréquences, du fait de la présence d'un plateau secondaire. La fréquence d'appartion de ce plateau est contrôlée par le rapport γ_0/R.

L'ajout d'AGE avant UV a pour effet de diminuer le temps de relaxation moyen de l'adhésif, tout en modifiant fortement la répartition de relaxation, pour un φ supérieur à 40%. L'AGE diminue aussi les modules de perte et de stockage, dans la zone d'écoulement. Ceci démontre que l'hybride joue le rôle de plastifiant, en facilitant l'écoulement de la matrice époxy/amine. En effet, les chaînes de TETM et IPDA ont plus de facilité à s'écouler en présence de clusters de petites tailles avec AGE, qu'en présence de clusters de grandes tailles sans AGE. L'AGE a aussi le rôle de compatibilisant en diminuant la taille de la phase dispersée, comme prévu par la bibliographie [42].

A partir de φ=70%, la concentration d'AGE ne semble plus avoir d'influence sur la morphologie des clusters acrylates. Cela pourrait être dû à une saturation de monomères d'AGE à l'interphase matrice/inclusion et donc à la création d'une troisième phase composée d'AGE.

Le rôle de compatibilisant de l'AGE a aussi été mis en exergue par la diminution de la vitesse d'augmentation des clusters acrylates avant UV, comme prévu par la bibliographie [41]. Il a été supposé que la tension interfaciale est élevée entre la phase acrylate et la phase époxyde, de par un coefficient de Flory élevé [35]. Il est ainsi permis de supposer que la coalescence est prédominante sur le mûrissement d'Ostwald [81].

IV) Rhéologie après UV : influence de la concentration d'hybride sur la morphologie et la stabilité de l'adhésif

La réticulation UV a permis la création d'un réseau acrylate au sein de la matrice TETM+IPDA et donc l'augmentation de la masse molaire de la phase acrylate. La bibliographie[84] (cf. chapitre I) a montré que la réticulation UV augmente la ségrégation de phase. La rhéologie va maintenant permettre d'observer cette nouvelle ségrégation de phase ainsi que la stabilité de la morphologie de l'adhésif après cette première réticulation.

IV.1) Comparaison de la structure avant et après UV

Afin de comparer la structure de l'adhésif, avant et après réticulation UV, des balayages fréquentiels ont été réalisés avec un protocole identique à celui présenté chapitre II partie IV.2. Pour rappel, pour les échantillons solides après UV, une force normale est appliquée et maintenue constante sur le plateau en contact avec l'échantillon. La température est de -20°C pour tous les balayages fréquentiels présentés Figure 85. L'essai de balayage fréquentiel après UV a été commencé après un temps de stockage à -20°C de 1 min.

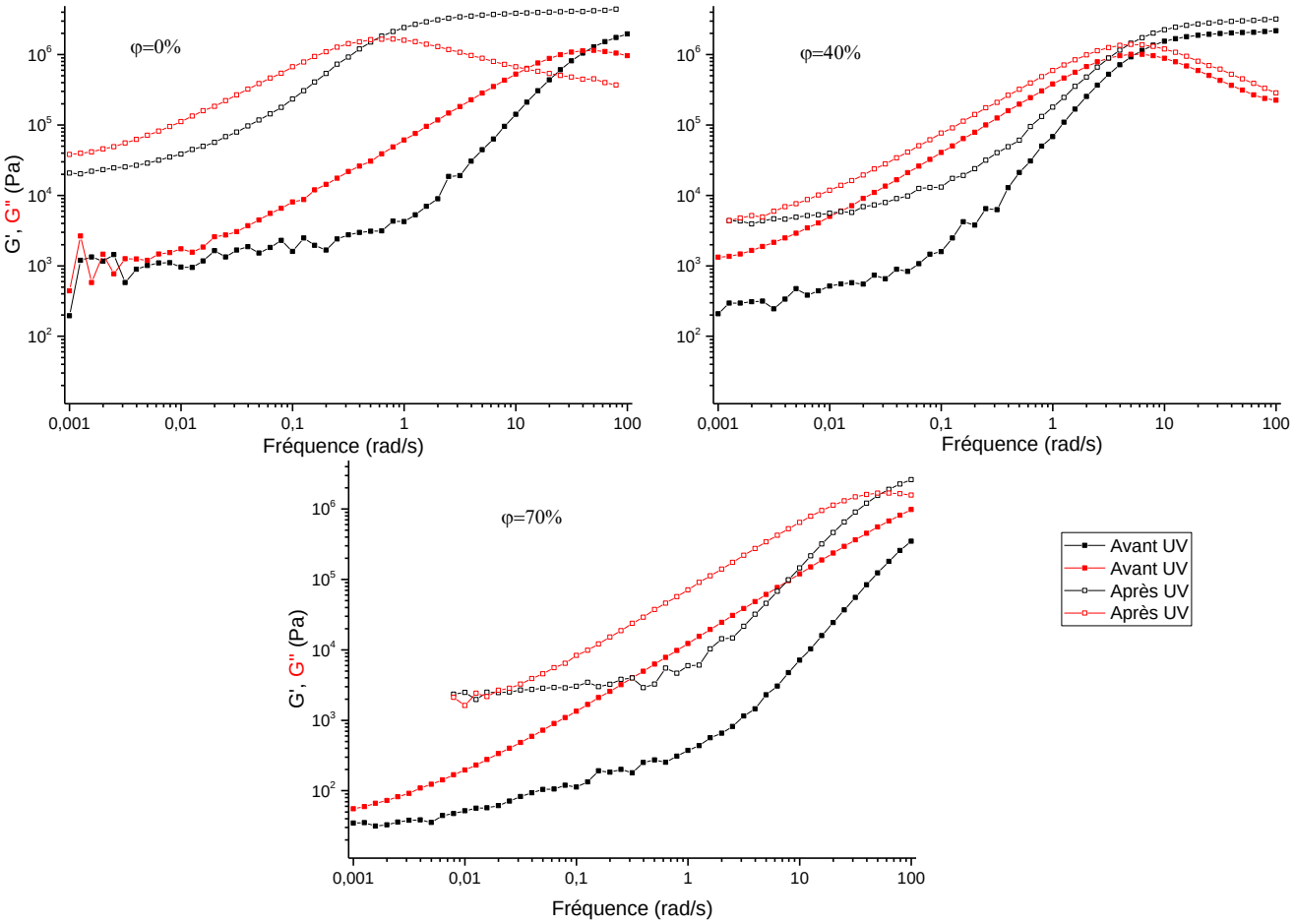


Figure 85: Balayages fréquentiels avant et après UV en fonction de la composition en AGE pour T=-20°C.

On peut tout d'abord remarquer que la fréquence du cross over à hautes fréquences diminue après la réticulation UV. Ainsi les entités créées après UV sont de tailles supérieures à celles présentes dans le mélange avant UV. De plus, les fréquences des cross over sont plus rapprochées pour φ=40% et φ=70% que pour φ=0%. Ceci laisse supposer qu'un phénomène de coalescence a pu aussi avoir eu lieu durant la réticulation UV, fortement diminué en présence de l'AGE, comme démontré dans la partie précédente.

De plus G' et G'' sont plus élevés après UV qu'avant UV, dans la zone d'écoulement due à l'augmentation de la viscosité du mélange, du fait de la création d'un réseau acrylate au sein de l'adhésif.

Enfin la remontée élastique apparaît à des fréquences plus hautes, gage d'une augmentation de ségrégation de phase après UV.

IV.2) Comparaison de la structure de l'adhésif en fonction de la composition en AGE, après UV

La structure de l'adhésif après réticulation UV a été étudiée de la même manière qu'avant UV : après la détermination du régime linéaire à T=-10°C, un balayage fréquentiel a été réalisé à la même température. Afin de pouvoir observer le plateau à haute fréquence, des balayages fréquentiels ont été réalisés à des températures plus basses (T=-20°C et T=-30°C) et le principe de superposition temps/température a été appliqué, en prenant les essais réalisés à T=-10°C comme température de référence. Les résultats pour les trois compositions sont rassemblés Figure 86.

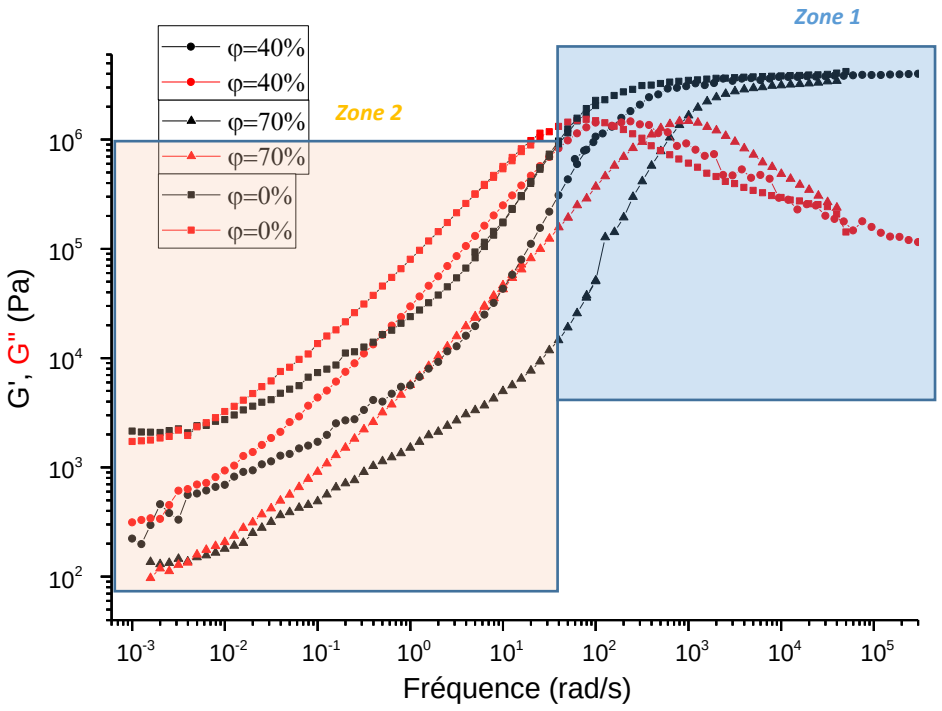


Figure 86: Influence de la composition en AGE après UV sur les balayages fréquentiels (T=-10°C).

Des observations identiques aux balayages fréquentiels avant UV sont réalisables pour les essais après UV :

La zone 1 (cf. Figure 86) est caractéristique d'un gel comme l'indique, pour le mélange r=0,2, phi=0, la dépendance linéaire de la viscosité complexe en fonction de la fréquence (cf. Figure 87) en double échelle logarithmique pour une pente égale à -0,93.

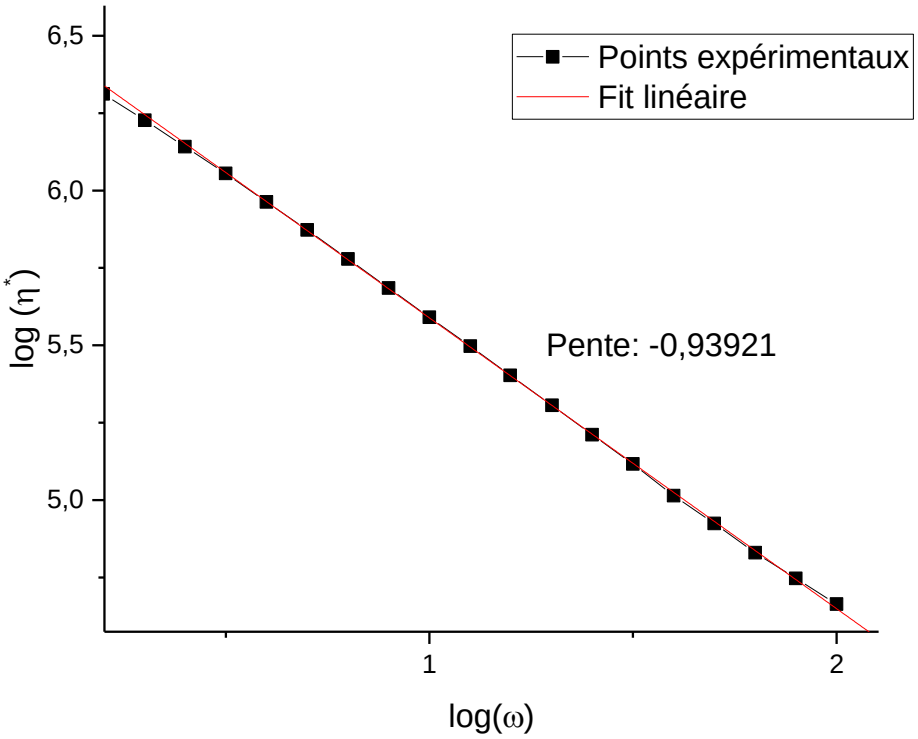


Figure 87: Logarithme de la viscoristé en fonction du logarithme de la fréquence pour $\varphi = 0\%$ à T=-20°C, après UV.

Un croisement entre G' et G'' (**Zone 1**, cf. Figure 86) apparaît pour des fréquences plus fortes avec l'ajout d'AGE , preuve d'une diminution de la taille des phases acrylates avec l'augmentation de compatibilisant AGE, car le temps entre le mélange et l'essai est identique pour les trois compositions.

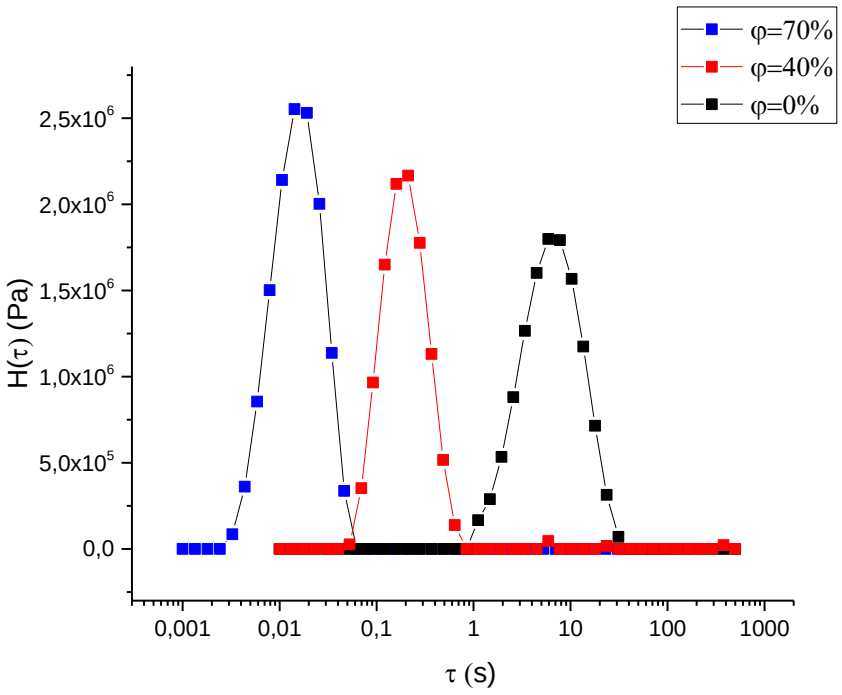


Figure 88: Répartition des temps de relaxation en fonction du temps de relaxation pour les trois compositions en AGE (T=-10°C).

De plus, la répartition des temps de relaxation (Cf. Figure 88) ne montre aucune différence de polydispersité entre les trois compositions en AGE pour les entités relaxant dans la **zone 1**. Il est donc très clair que la relaxation des monomères de la matrice époxy/amine est uniquement mesurée dans cette zone fréquentielle dans un environnement plus ou moins encombrant et donc de viscosité moyenne variable selon la présence ou l'absence d'hybride. Par conséquent, on peut émettre l'hypothèse que la grande majorité des molécules d'AGE ait migré vers la phase acrylate.

A très basses fréquences vers 0,005 rad/s, on observe un second croisement entre G' et G'' qui indique que, après UV le mélange est un solide viscoélastique. Il est intéressant de remarquer que la remontée élastique (**Zone 2**, cf. Figure 86) intervient à des fréquences proches pour les trois mélanges comme pour la réponse fréquentielle des adhésifs avant réticulation UV. Cependant, contrairement à l'adhésif non réticulé, l'adhésif après UV voit son second plateau diminuer avec le taux d'hybride. La différence fondamentale entre les compositions avant et après réticulation UV est la présence d'un réseau d'acrylate réticulé avec ou sans copolymérisation avec les monomères d'hybrides.

Ce réseau est faiblement déformable comparativement à des clusters de monomères d'acrylate. Le mélange est alors assimilable à une matrice époxy/amine de bas poids

moléculaire, donc très fluide, contenant des particules relativement rigides à l'interface desquelles viennent se greffer des fonctions allyles par copolymérisation, ou viennent s'adsorber des monomères d'AGE de longueur plus ou moins grande, obtenus par homopolymérisation.

Bousmina et al [83] ont montré qu'une augmentation du rapport α/R signifiait une montée du plateau et un décalage de l'apparition du plateau secondaire à plus hautes fréquences. On sait que la taille de la phase dispersée diminue avec l'ajout de compatibilisant. Donc, puisque le début du plateau ne varie pas, on en conclut que la tension interfaciale diminue avec le compatiblisant, ce qui est attendu.

Pour conclure, la rhéologie de l'adhésif après réticulation UV a démontré une diminution de la taille de la phase dispersée, accompagnée de la diminution de la viscosité de l'adhésif, avec l'ajout d'AGE. Le monomère AGE joue donc le rôle de compatibilisant, conformément à la bibliographie, en diminuant la tension interfaciale entre les clusters et la matrice [42], et aussi de « plastifiant », en modifiant l'écoulement des chaînes de polymères au sein de l'adhésif. La présence d'un gel, dû à des interactions faibles au sein de l'adhésif, a été observée après UV, comme avant UV (cf. chapitre V, partie III.2), pour les hautes fréquences.

La zone 2, à basses fréquences, donne des informations sur la relaxation des clusters de la phase dispersée acrylate au sein de la matrice époxy/amine. Ces clusters sont composés d'un réseau acrylate faiblement déformable. La copolymérisation du monomère AGE avec l'acrylate, ou l'adsorption de monomères AGE homopolymérisés (cf. Figure 89) mène à une diminution du plateau secondaire, caractéristique de la relaxation de ces clusters.

Ainsi, (cf. Figure 89), après réticulation UV, il est possible de distinguer trois différentes structures au sein de la matrice TETM+IPDA. Tout d'abord un réseau acrylate dense, modifié à certains endroits par la copolymérisation entre la PEGDA et l'AGE. Dans ce cas, l'AGE joue le rôle d'extenseur de chaîne. Cette extension de chaîne ne dépend que de n, le nombre de monomère AGE ayant homopolymérisé avant de copolymériser avec la PEGDA. Ensuite, l'AGE ayant homopolymérisé et n'ayant pas réagi avec la PEGDA, joue le rôle de « plastifiant » au sein de la matrice époxyde. En effet, cette homopolymérisation crée un polymère thermoplastique avec des fonctions pendantes oxiranes au sein de la matrice. Il

est permis de supposer, du fait du faible taux de conversion final prévu par la bibliographie [20], que ces chaînes thermoplastiques d'AGE possèdent une masse molaire inférieure à la masse molaire critique entre enchevêtrements et ne créeront donc pas d'enchevêtrements entre elles.

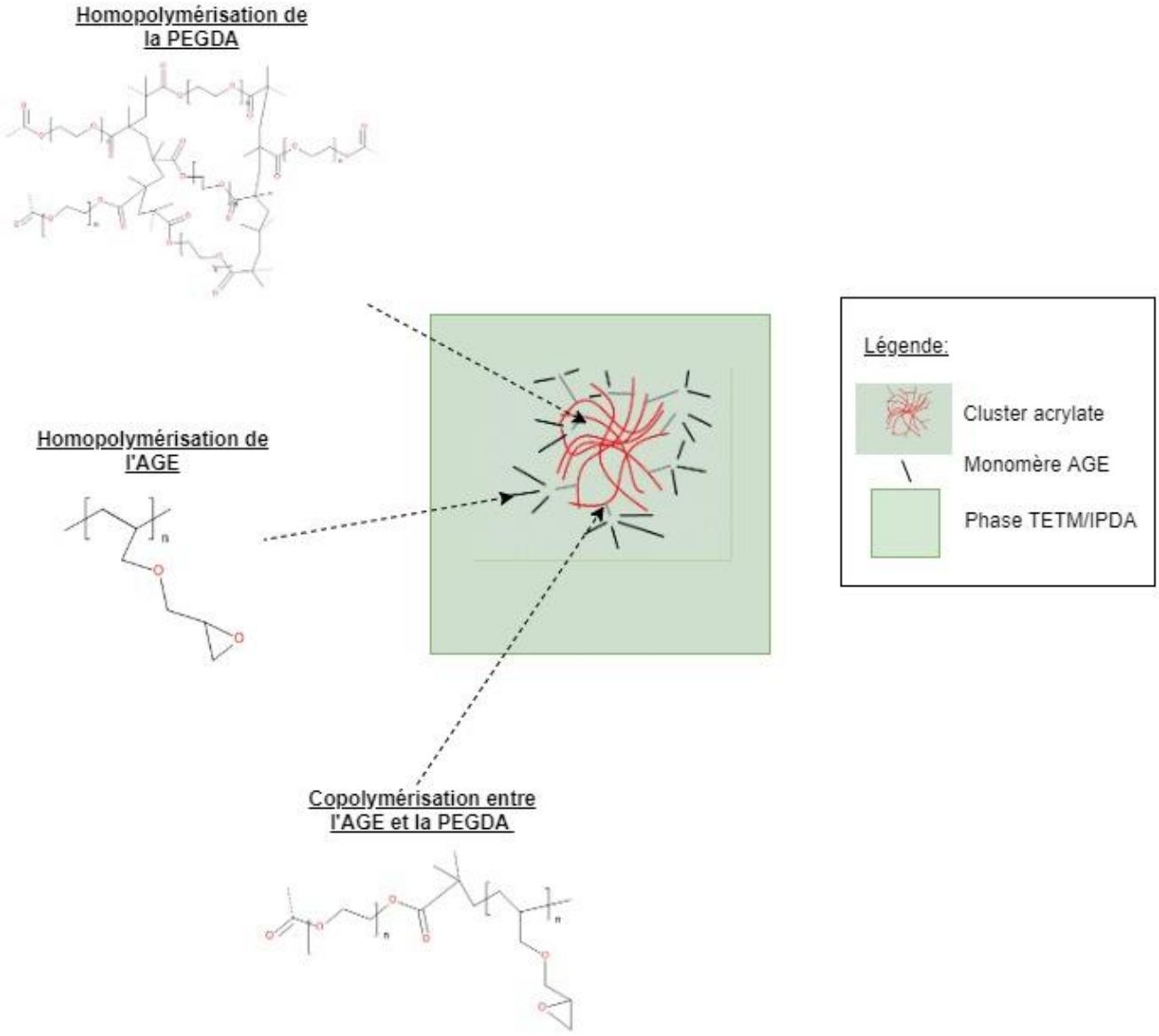


Figure 89: Représentation shématique de la structure après UV pour les adhésifs comportant de l'AGE ($n \in N^+$)

Afin d'analyser la stabilité de la structure après UV, un protocole analogue à celui établi avant UV a été utilisé.

Comme pour l'analyse de la stabilité de la structure avant UV, il est possible de déterminer un taux d'agrégation selon l'équation 44.

Tableau 20: Taux d'agrégation pour $\varphi = 0\%$ et $\varphi = 70\%$ après UV à T=-10°C.

φ (%)	$\left\|V_{BF_1 \rightarrow BF_2}\right\|$ (s^{-1})	$\left\|V_{BF_2 \rightarrow BF_3}\right\|$ (s^{-1})
0	$1{,}91*10^{-5}$ ±$1{,}7*10^{-7}$	$1{,}89*10^{-5}$
70	$1{,}88*10^{-5}$ ±$6{,}5*10^{-8}$	$1{,}84*10^{-5}$ ±$4{,}7*10^{-7}$

L'existence d'une vitesse dite de coalescence prouve que les clusters d'acrylate réticulés s'accumulent afin de former des clusters de taille supérieure. Ce phénomène ressemble à de la coalescence mais il est difficile d'utiliser ce terme après UV car il est impossible que deux clusters d'acrylate réticulé n'en deviennent qu'un seul, indiscernable des deux initiaux. Ainsi, le terme adapté est « agrégation ».

D'après le Tableau 20, le taux d'agrégation après UV est constant quelle que soit la composition de l'adhésif. Il semblerait que l'hybride ne possède plus aucune influence sur la vitesse de coalescence après UV.

Pour r=0,2 et φ=0%, le taux d'agrégation est largement inférieur au taux de coalescence avant UV ($\left|V_{BF_1 \rightarrow BF_2}\right|_{\varphi=0\%}$=$2{,}8*10^{-3}$ ±$1{,}7*10^{-3}$ s^{-1}). Pour φ=70%, même avec une différence de température de 10°C pour le calcul des vitesses de coalescence présentées avant UV (cf. Tableau 19) et après UV, on note une vitesse de coalescence identique ($\left|V_{BF_1 \rightarrow BF_2}\right|_{\varphi=70\%,\ \text{avant UV}}$=$1{,}35*10^{-5}$ ±$1{,}5*10^{-6}$ s^{-1}) est faible.

La réticulation UV pour φ=70% n'influence donc pas la vitesse de coalescence/agrégation, ce qui n'est pas le cas pour φ=0%. La diminution de la vitesse d'agrégation après UV pour φ=0% peut être expliquée du fait de l'augmentation de la taille des clusters acrylates après UV. Ils ont donc plus de difficultés pour se mouvoir au sein de la matrice époxy/amine.

V) Dilatation thermique de l'adhésif pendant et après la réticulation thermique

V.1) Introduction

Les contraintes au sein d'un joint collé peuvent avoir plusieurs origines [12] (Cf. Figure 90): origine mécanique, lors d'un essai de traction par exemple, ou être interne au matériau. Ces contraintes internes peuvent être, par exemple, d'origine chimique, durant la réticulation de l'adhésif, ou thermique, durant un cyclage thermique.

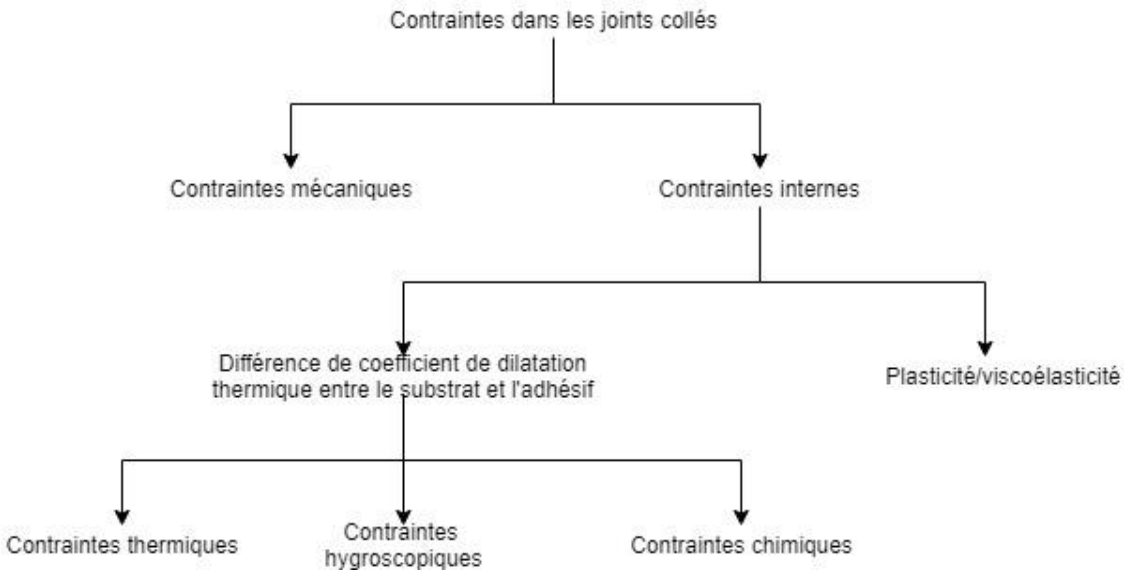


Figure 90: Présentation de l'origine des contraintes au sein d'un matériaux polymère

Si la réticulation thermique du patch sur le fuselage de l'avion est à l'origine des contraintes internes, tout au long du cycle de vie de l'adhésif et du fait des nombreux gradients thermiques dus à l'atterrissage et au décollage de l'avion, des contraintes internes supplémentaires contraindront l'adhésif et pourront potentiellement mener à un délaminage de celui-ci. Ces contraintes internes d'origine thermique ont pour origine l'assemblage d'un adhésif (cf. Figure 91), avec un coefficient de dilatation élevé, de l'ordre de 10^{-4} K^{-1}, et d'un substrat aluminium avec un coefficient de dilatation beaucoup plus faible, égal à $22.9*10^{-6}K^{-1}$. Ainsi, l'adhésif se dilatant (ou se rétractant) plus que le substrat, il sera contraint en tension à l'interface adhésif/substrat aluminium.

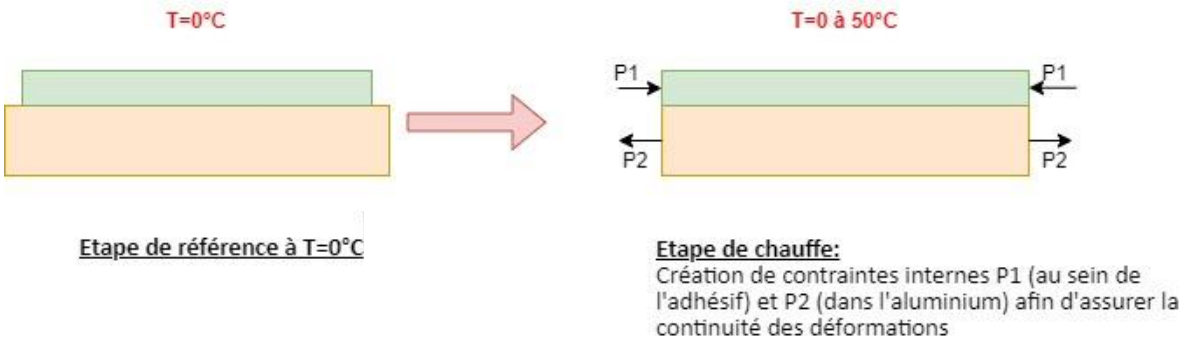


Figure 91: Création de contraintes internes dues à la dilatation thermique différentielles [12].

Dans la littérature[85], plusieurs types d'essais expérimentaux non-destructifs peuvent permettre d'évaluer les contraintes internes d'un matériau polymère. Une première classe d'essais utilise le changement d'une propriété intrinsèque du matériau sous l'action des contraintes internes. Typiquement, la photo-élasticité utilise le changement d'indice de réfraction d'un matériau amorphe transparent sous l'effet d'une contrainte interne. Ainsi, il est possible de quantifier les contraintes internes en évaluant la différence de phase entre deux rayons lumineux incidents. Un autre type de techniques expérimentales, permettant l'évaluation des contraintes internes au sein d'un polymère, consiste à insérer un capteur directement dans la masse du polymère. Ces capteurs peuvent être des capteurs de force (ou de déplacement) ou des fibres optiques de type Bragg. Un troisième type d'essais rassemble les essais évaluant la déformation hors plan d'un assemblage asymétrique. En utilisant un substrat très fin dont, par exemple, le coefficient de dilatation thermique est assez distinct de celui du polymère, et en soumettant l'assemblage collé à une contrainte thermique, il est possible de remonter aux contraintes internes piégées dans le polymère par l'évaluation du rayon de courbure (ou de la flèche) apparaissant durant l'essai [12]. Un autre moyen de remonter à ces contraintes internes est de réaliser des essais de fluage avec incrémentation de la contrainte de fluage sur le polymère[86]. En effet, Rutherford et al. ont démontré qu'avec l'augmentation de la contrainte de fluage, la vitesse de fluage, évaluée durant le régime stationnaire, diminuait dans un premier temps puis augmentait par la suite. Ainsi, la contrainte pour laquelle on observe un passage de vitesses de fluage décroissantes à croissantes, a été considérée comme la valeur des contraintes internes du polymère.

Dans le cadre de cette étude, dans le but d'évaluer les contraintes internes piégées durant et après réticulation thermique de l'adhésif, deux types d'essais ont été réalisés :

- Dans un premier temps, la réalisation d'un assemblage collé entre une plaque mince d'aluminium (100µm d'épaisseur), sur laquelle l'adhésif a été appliqué,
- Dans un second temps, des essais de dilatométrie à l'aide du rhéomètre ont été réalisés afin d'évaluer l'influence des contraintes internes durant la réticulation thermique de l'adhésif et durant un cyclage thermique. L'utilisation du rhéomètre permet d'accéder à la mesure des déformations de l'adhésif avec une précision de ±1µm.

V.2) Cinétique de réticulation thermique à 80°C

Le but de cette étude est d'étudier les contraintes internes au sein de l'adhésif. La bibliographie [12] a démontré que ces contraintes internes sont d'origine chimique ou thermique. Il a été important, dans le cadre du projet, de tenir compte de la réalisation industrielle de la réticulation de l'adhésif sur le fuselage aluminium des aéronefs. Pour cela, des essais de modélisation des flux de chaleur intervenant durant une réticulation thermique à 80°C retenue dans le cahier des charges, au niveau du fuselage et du patch SYSCO ont été réalisés sur des tôles d'aluminium 2024T3, présentés en annexe VII. Les résultats de cette étude ont démontré que la température de 80°C pouvait être maintenue à l'aide d'une couverture chauffante et d'une isolation passive, lors de la réticulation du patch sur le fuselage, sans effet de « puits thermique » provenant du fuselage.

Le cyclage thermique utilisé lors des essais de dilatométrie est présenté Figure 92.

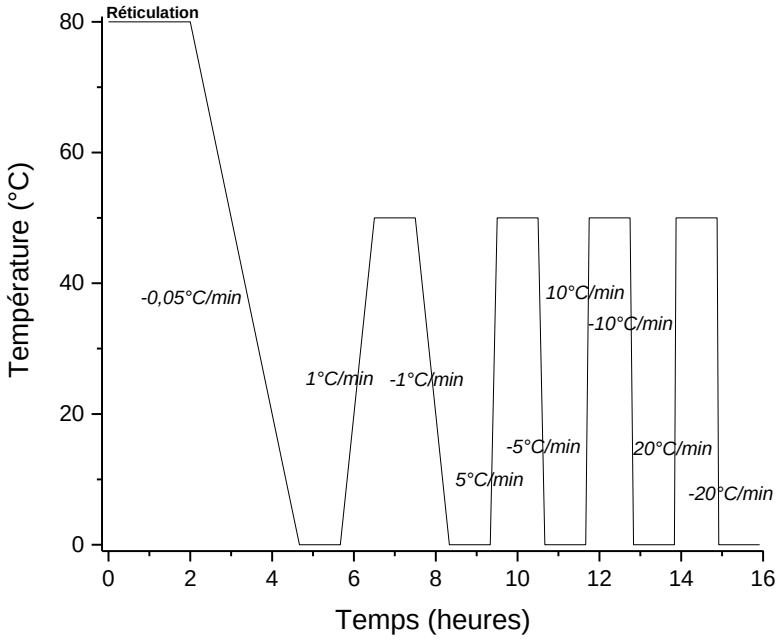


Figure 92: Profil de température utilisé pour les essais de dilatométrie post réticulation thermique.

Afin de déterminer le taux de conversion final de ce protocole de réticulation, des essais DSC isothermes[87,88] ont été réalisés à 80°C pendant deux heures, sur les échantillons r=0,2 et φ=0% et φ=70% (cf. Figure 93):

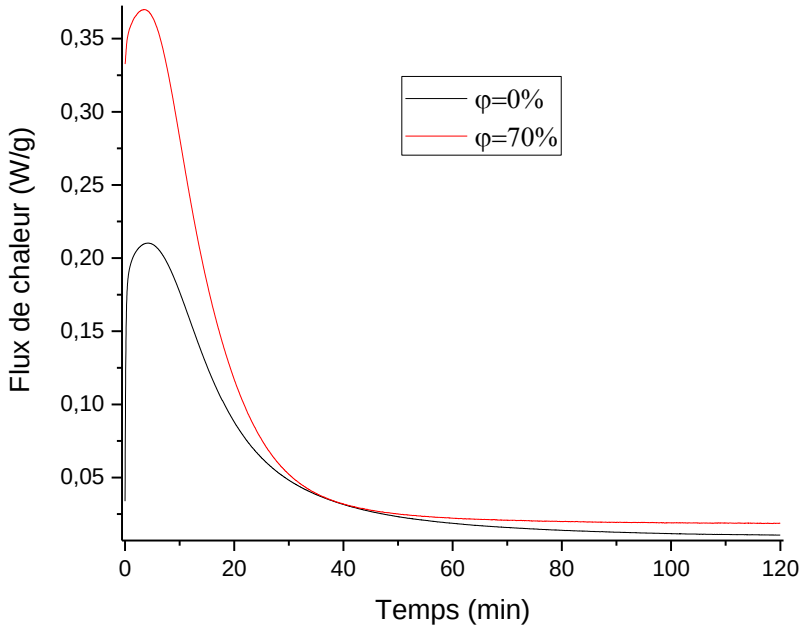


Figure 93: Flux de chaleur en fonction du temps pour les essais isothermes à 80°C pour les adhésifs (r=0,2 $\boldsymbol{\varphi = 0\%}$ et $\boldsymbol{\varphi = 70\%}$).

Tableau 21: Enthalpie résiduelle pour deux adhésif (r=0,2 φ=0% et φ=70%) après une réticulation à 80°C pendant 2h.

r (-)	φ (mol%)	Enthalpie émise pendant 2h à 80°C (W/g)
0.2	0	257
0.2	70	361

L'enthalpie émise durant l'essai isotherme (cf. Tableau 21 et Figure 93) est supérieure pour l'échantillon possédant de l'AGE. Cette observation est consistante avec celles réalisées dans le chapitre III (cf. Chapitre 3, Tableau 14), dans lequel nous avions mis en valeur une réactivité supérieure des fonctions oxiranes de l'AGE comparées à celles de la TETM. Ceci se manifeste par une enthalpie totale de réticulation supérieure pour $\varphi = 70\%$ à celle de $\varphi = 0\%$.

La Figure 93 montre que le flux de chaleur en fonction du temps n'évolue plus pour des temps supérieurs à 110min. Ceci démontre qu'aucune évolution chimique n'a lieu après un temps de réticulation de 110min à 80°C.

A la suite des essais isothermes, sur les mêmes échantillons, un essai anisotherme de 0 à 300°C à 5°C/min a été effectué, afin d'estimer l'enthalpie de réticulation résiduelle $\Delta H_{Résiduelle}$ (cf. Figure 94). Auparavant, l'enthalpie maximale de réticulation ΔH_{Totale} émise par l'échantillon lors de la réticulation thermique a été mesurée (cf. Chapitre 3, Tableau 14). Ainsi, grâce à l'équation 45, il est possible d'estimer le taux d'avancement α atteint au bout de 2h à 80°C [89]:

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H_{Résiduelle}}{\Delta H_{Totale}} \quad \text{Eq 45)}$$

Avec α le taux d'avancement,

$\Delta H_{Résiduelle}$ l'enthalpie résiduelle après réticulation pendant 2h à 80°C,

$\Delta H_{Maximale}$ l'enthalpie maximale émise lorsque la réticulation thermique est complète.

L'enthalpie totale ΔH_{Totale} (cf. chapitre III, partie III.3) et les taux de conversion calculés à partir de l'équation 45 sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 22: Enthalpie résiduelle, enthalpie maximale et taux de conversion pour deux adhésifs (r=0,2 $\varphi = 0\%$ et $\varphi = 70\%$):

r **(-)**	**φ** **(mol%)**	ΔH_{Totale} **(J/g)**	**α après 2h à 80°C** **(-) (Eq. V.2.a)**
0.2	0	385±20	0,90 ±0,06
0.2	70	432±14	0,83 ±0,03

Le taux de conversion atteint après une réticulation thermique à 80°C pendant deux heures est donc très proche pour les deux formulations au regard des incertitudes (cf. Tableau 22). Le thermogramme anisotherme, Figure 94, démontre que, pour atteindre des taux de réticulation plus élevés, il faut augmenter la température au-delà de 100°C pour les deux adhésifs. Dès lors, un cyclage thermique (cf. Figure 92) de température maximale de 50°C ne contribuera pas à la réticulation.

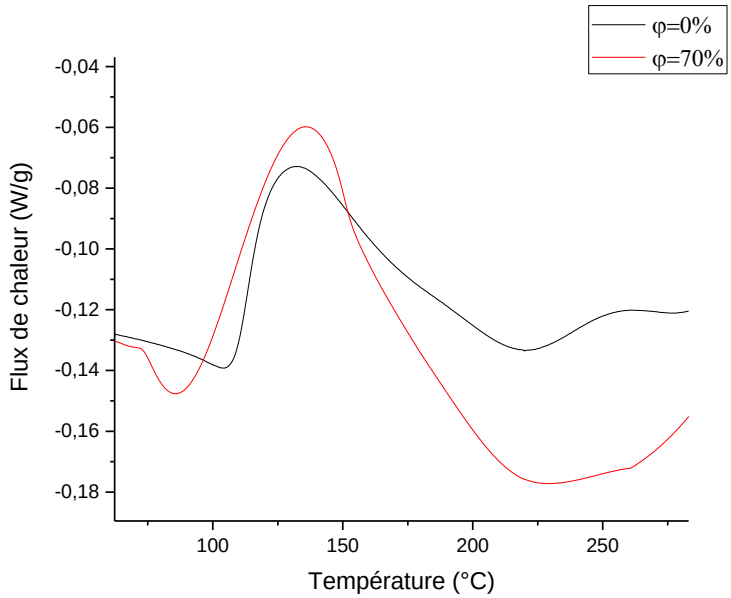


Figure 94: Flux de chaleur en fonction de la température pour les essais anisothermes réalisés après les essais isothermes, sur des échantillons identiques (cf. Figure 93)

V.3) Essais de dilatation thermique différentielle pour un assemblage collé aluminium/adhésif : contraintes internes d'origine chimique et thermique

Les essais décrits dans cette partie se basent sur les travaux d'Aschroft et al. [12]. Deux compositions d'adhésif ont été appliquées sur une feuille d'aluminium 1017 T3 (épaisseur de l'adhésif : 200µm ; épaisseur de l'aluminium : 100µm) : un système de référence simple composé d'un mélange TETM+IPDA et un système contenant une phase acrylate réticulé et du système TETM+IPDA (r=0,2 ; φ=0%). Une fois l'assemblage réalisé, celui-ci est réticulé par UV à température ambiante puis réticulé à 80°C en enceinte, selon le protocole de réticulation thermique déterminé lors de la partie précédente (cf. Chapitre V, Partie V.2). Une fois les deux heures de réticulation thermique à 80°C réalisées, la température est abaissée à la température ambiante. La rampe de température est de -0.3°C/min. Cette étape de refroidissement permet de piéger au sein de l'adhésif des contraintes internes d'origine thermique et chimique. Durant ces deux phases de l'essai, le profil transversal de l'assemblage est filmé à l'aide d'une caméra. Les résultats sont montrés Figure 95 et Figure 96. L'image du haut a été prise à la fin de la période de réticulation thermique à 80°C de 2 heures. L'image du bas présente l'état de l'éprouvette après un temps passé à la température ambiante d'une heure. De par l'analyse de la flèche entre ces deux états, il est possible de déterminer de manière qualitative les contraintes internes piégées dans les deux assemblages. **Ainsi, plus la différence entre la flèche de l'état de référence (juste après la réticulation thermique) et la**

flèche apparaissant à la fin de l'étape isotherme à température ambiante est importante, plus les contraintes internes piégées seront importantes.

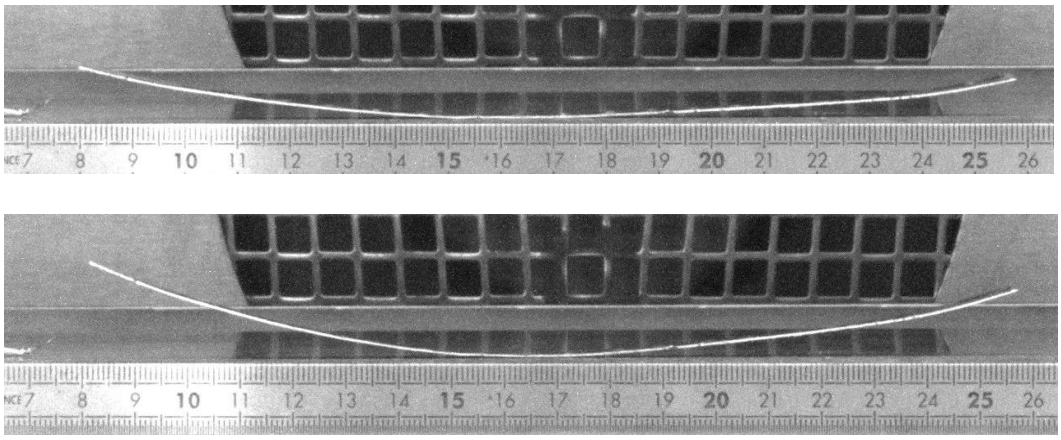


Figure 95: Profil transversal de l'assemblage Alu/TETM+IPDA (Image du haut, à la fin de la réticulation thermique de 2h ; image du bas, au bout d'une heure passée à température ambiante).

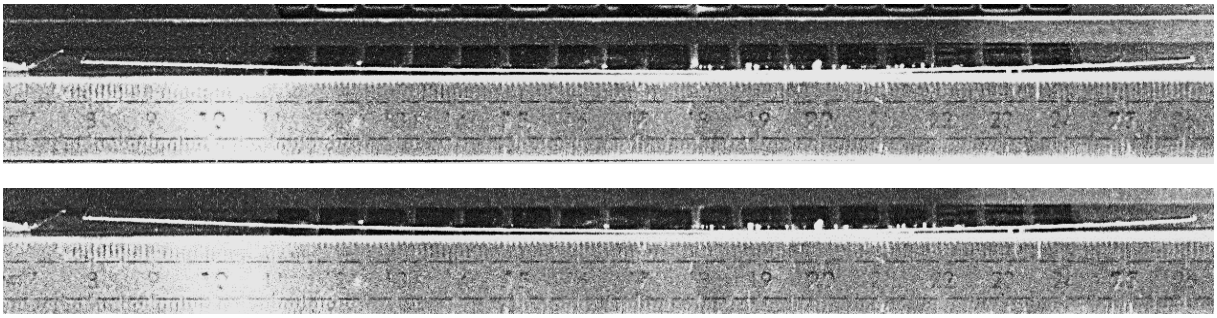


Figure 96: Profil transversal de l'assemblage Alu//TETM+IPDA/PEGDA (Image du haut, à la fin de la réticulation thermique de 2h ; image du bas, au bout d'une heure passée à température ambiante).

On peut observer que l'amplitude de la flèche passe de 9 ±1mm à 17 ±1mm pour le système TETM+IPDA, entre la fin de la réticulation thermique et la fin de l'essai. Cependant, pour le système TETM+IPDA/PEGDA, aucune variation (2 ±1mm à t=2h et 2 ±1mm à t=3h) de la flèche ne peut être observée de manière visuelle. La flèche est inférieure pour le système TETM+IPDA/PEGDA par rapport au système TETM+IPDA. Ainsi, on peut supposer que l'introduction d'un réseau acrylate au sein de l'adhésif réduit les contraintes internes piégées durant la réticulation thermique de l'adhésif et durant le refroidissement.

Cependant, cette technique de caractérisation qualitative des contraintes internes ne semble pas assez discriminative et n'a pas permis de faire la différence entre les différents grades d'adhésif dès l'ajout d'AGE. En effet, il est possible de supposer que l'AGE, du fait de son rôle de compatibilisant et de « plastifiant », diminuera les contraintes internes au sein de l'adhésif. Or, l'ajout de la PEGDA diminue déjà fortement les contraintes internes de l'adhésif,

à un niveau qui rend l'observation de la flèche très difficilement détectable durant l'essai. C'est pourquoi nous nous sommes dirigés vers un essai plus discriminatif, la dilatométrie.

V.4) Essais de dilatométrie durant la réticulation thermique : contraintes internes d'origine chimique

Les essais de dilatométrie ont été réalisés à l'aide du rhéomètre Anton Paar. Ainsi, en géométrie coupelle/plan, après réticulation UV de l'adhésif dans la coupelle, le plateau supérieur est mis en contact avec l'adhésif et une force normale faible comprise entre -0,1N et 0,1N est appliquée (cf.Figure 97).

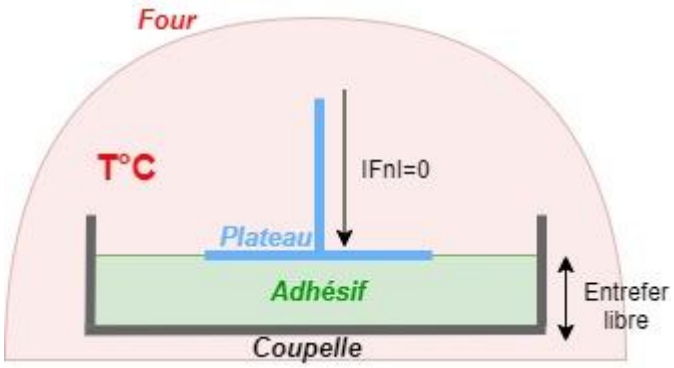


Figure 97: Montage expérimental des essais de dilatométrie.

Ainsi, le logiciel du rhéomètre va maintenir cette force normale et ainsi compenser l'extension ou la contraction de l'échantillon en adaptant l'entrefer. Nous avons alors suivi les variations d'épaisseur de l'adhésif durant sa réticulation thermique puis, durant le programme de températures, représenté Figure 92. A partir de la mesure de l'entrefer en fonction du temps, nous avons calculé la déformation en fonction du temps de réticulation, pour les adhésifs $\varphi = 0\%$ et $\varphi = 70\%$ (cf. Figure 98), qui correspondent respectivement à une fraction en fonctions oxiranes provenant du monomère AGE égale à 0% et 14%.

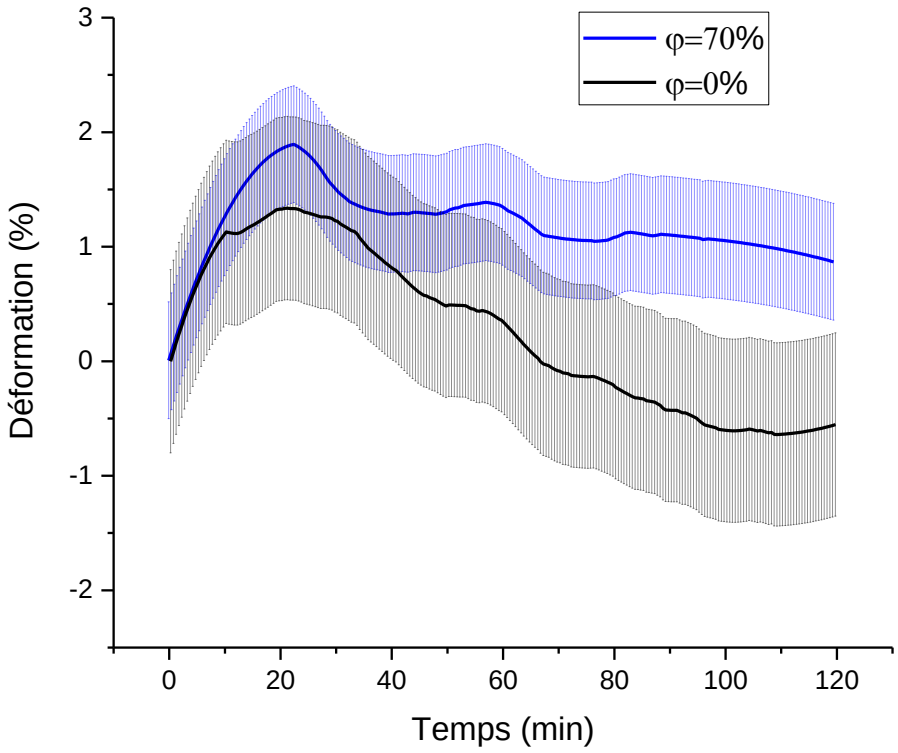


Figure 98: Déformation en fonction de temps de réticulation à 80°C pour les deux compositions en AGE.

Cependant, afin de représenter l'évolution d'un processus de réticulation, il est préférable d'utiliser le taux de réticulation plutôt que le temps. C'est pourquoi la déformation a été représentée en fonction du taux de réticulation α, pour r=0,2 $\varphi = 0\%$ et $\varphi = 70\%$ (cf. Figure 100), déterminé à partir des essais de DSC isothermes présentés partie V.2.

A partir des essais isothermes à 80°C pour les deux compositions en AGE φ=0% et φ=70%, il est possible de déterminer une cinétique de réticulation thermique et donc de représenter le taux d'avancement de la réaction en fonction du temps (cf. Figure 99):

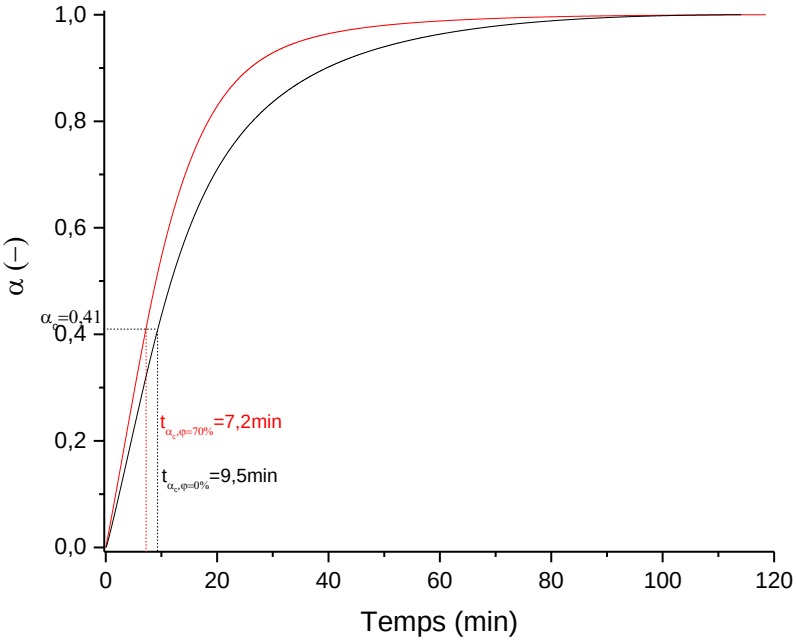


Figure 99: Taux d'avancement en fonction du temps pour deux adhésifs (r=0,2 $\boldsymbol{\varphi = 0\%}$ et $\boldsymbol{\varphi = 70\%}$) durant les essais isothermes à 80°C.

Nous supposons que l'ajout de la PEGDA pour r=0,2 $\varphi = 0\%$ ne changera pas la valeur théorique de α_{gel}, déterminée égale à 0,41 pour le système TETM/IPDA d'après l'équation de Flory-Stockmayer[90] (chapitre III, équation 35), car les fonctions acrylates ne participent pas à la réticulation thermique de l'adhésif. Il est aussi intéressant de remarquer que l'équation ne prend pas en compte les monomères dont la fonctionnalité est inférieure à 2, car ceux-ci ne participent pas à la création du réseau. Ainsi, l'ajout de l'AGE, ne comportant qu'une seule fonctionnalité oxirane, ne devrait pas impacter la valeur de α_{gel} déterminée à 0,41 pour le système TETM/IPDA. Cette hypothèse est confirmée par la littérature[91], α_{gel} pour un système époxy/amine ne dépend que des fonctionnalités supérieures ou égales à deux de la résine et du durcisseur ; ainsi que de la réactivité des amines primaires et secondaires de l'amine.

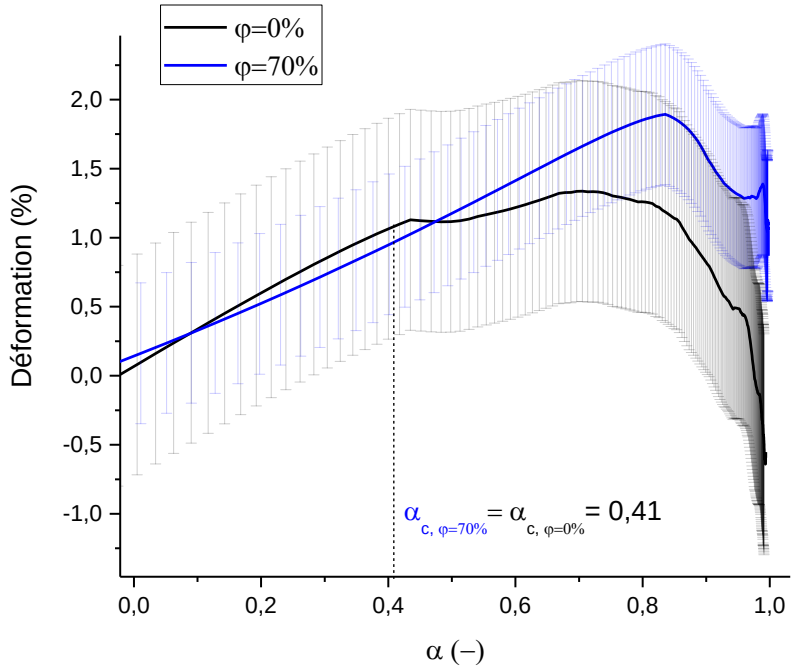


Figure 100: Déformation en fonction de alpha à 80°C pour r=0,2 $\boldsymbol{\varphi = 0\%}$ et $\boldsymbol{\varphi = 70\%}$.

Durant la réticulation thermique de l'adhésif, deux phases pourront être observées (cf. Figure 98 et Figure 100), quel que soit l'adhésif r=0,2 ; $\varphi = 0\%$, et $\varphi = 70\%$: tout d'abord une augmentation de la déformation suivie d'une contraction de l'adhésif. Dans la phase de dilatation, l'adhésif sera donc contraint en compression en situation d'assemblage collé qui implique le maintien d'une épaisseur. A l'inverse, un retrait impose un chargement en tension pour l'adhésif. Lors de la première phase de dilatation de l'adhésif, l'adhésif subit tout d'abord une fluidification du fait de la hausse de la température ambiante à 80°C. Ensuite, durant cette même phase d'expansion, l'adhésif entre dans son état de gel. A partir de cet état de gel, l'adhésif commencera à piéger des contraintes internes en compression d'origine chimique. Ensuite, lors de la phase de rétractation, la création d'un réseau 3D lors de la réticulation, devient le phénomène prédominant et l'adhésif continue de piéger des contraintes internes en traction. **Plus la contraction de l'adhésif sera importante, plus des contraintes internes auront été piégées durant la réticulation[92].**

Il est possible de calculer la contrainte d'origine chimique de la manière suivante :

$$\sigma_{chimique} = \sigma_{gélification} + \sigma_{post\ gélification} \qquad \text{Eq. 46)}$$

$$\sigma_{chimique} = E(t)_{gélification} * \varepsilon(t)_{gélification} + E(t)_{postgélification} * \varepsilon(t)_{post\ gélification} \quad \text{Eq. 47)}$$

Comme indiqué au chapitre II, il est impossible de réaliser des films d'adhésifs autosupportés afin d'évaluer leur réticulation par suivi cinétique des modules élastiques et de perte. Nous ne pouvons donc pas accéder à $E(t)_{gélification}$. Par contre $E(t)_{postgélification}$ est assimilable au module après réticulation thermique à 80°C pendant 2 heures et a été mesuré par nanoindentation. Nous avons donc fait le choix d'estimer uniquement les contraintes piégées lors de la phase de rétractation dont les valeurs sont regroupées dans le Tableau 23.

Tableau 23: Module d'élasticité, déterminé par nano-indentation, et contrainte thermique induite durant la réticulation thermique en fonction de la composition en AGE.

φ (%)	$\varepsilon_{retrait}$ (%)	$E(t)_{postgélification}$ (GPa)	$\sigma_{chimique}$ (MPa)
0	0,45 ±0,15	3,7 ±0,2	16,7
70	0,11 ±0.06	3,7 ±0,7	4,1

On observe, à partir du Tableau 23, que le retrait, et donc la contrainte thermique, est moins importante au sein de l'adhésif comportant de l'AGE. Cette diminution de la contrainte thermique démontre que l'AGE augmente la capacité du polymère à piéger moins de contraintes internes durant la réticulation thermique. Cette observation est consistante avec la rhéologie, qui a permis de démontrer que l'AGE joue le rôle de plastifiant en diminuant la viscosité de l'adhésif, après UV (cf. Figure 86).

Malgré l'absence de calcul de contrainte dans la phase de pré-gélification et gélification, notons sur la Figure 100 que la déformation en dilatation est bien moins importante pour l'adhésif sans hybride qu'avec hybride à partir du taux de gel, étape d'évolution du réseau macromoléculaire à partir de laquelle la cinétique de variation du module de viscoélasticité diminue fortement. On peut donc émettre à partir de ce seuil, des variations de modules proches pour les deux adhésifs. De plus, sachant que le module élastique maximum est le même pour les deux adhésifs, il est possible de supposer que les évolutions du module en fonction du taux de conversion sont quasi superposables pour les deux adhésifs.

Il apparaît donc que la contrainte de compression, entre le taux de conversion au point de gel et celui à déformation maximale, est bien moindre pour l'adhésif sans hybride et participe d'autant moins à l'atténuation de la contrainte en traction imputable à la rétractation de l'adhésif.

Nous confirmons donc le piégeage de plus fortes contraintes chimiques par l'adhésif sans hybride.

V.5) Essais de dilatation thermique après réticulation thermique de l'adhésif

Afin d'observer le comportement de l'adhésif réticulé lors d'un cyclage thermique observable en vol, un programme de température a été réalisé (cf. Figure 92). Après réticulation thermique, l'adhésif est refroidi à 0°C avec une vitesse très lente de 0,5°C/min, suivi d'un temps de repos d'une heure à 0°C. Ce refroidissement lent a pour but d'éviter de piéger des contraintes internes supplémentaires. Le temps de repos à 0°C permet de relaxer au maximum les contraintes internes d'origine chimique piégées durant la réticulation thermique, afin d'observer par la suite uniquement les contraintes d'origine thermique. Ensuite, après le temps de repos à 0°C, la température est élevée à 50°C avec une vitesse de 1°C/min. La température de 50°C est à nouveau maintenue pendant une heure, puis rabaissée à 0°C avec une vitesse identique. Chaque temps de repos d'une heure à 0°C et 50°C permet aux composants de l'assemblage d'atteindre sa stabilité dimensionnelle et donc son expansion ou sa contraction maximale. Ce protocole de chauffe et de refroidissement entre 0 et 50°C est répété trois fois avec des vitesses de chauffe et de refroidissement différentes (5, 10 et 20°C/min), pour chaque composition en AGE φ=0%, φ=40% et φ=70%. Notons qu'une température de 50°C n'apporte pas assez d'énergie thermique pour parfaire la réticulation de l'adhésif comme montré sur la Figure 94.

L'entrefer expérimental, mesuré durant l'essai, l_{exp} a pour origine la dilatation de l'adhésif $l_{adhésif}$ et la dilatation de la coupelle et du plateau aluminium l_{alu}. Il est ainsi nécessaire de poser (cf. équation 48) :

$$l_{exp} = l_{alu} + l_{adhésif} \qquad \text{Eq. 48)}$$

Nous cherchons à déterminer la grandeur $l_{adhésif}$. l_{alu} est déterminé lors d'un essai à vide, la plateau étant en contact avec la coupelle et en appliquant un cyclage thermique identique à celui de l'essai avec l'adhésif. La force normale utilisée pour maintenir le plateau en contact avec la coupelle est de 1 ±0,1N, lors de l'essai à vide. Ensuite, l'entrefer mesuré durant l'essai à vide est soustrait à celui mesuré durant l'expérience l_{exp} avec l'adhésif, et nous pouvons ainsi remonter à la déformation de l'adhésif $\varepsilon_{Adhésif}$, à l'aide de la formule suivante :

$$\varepsilon_{Adhésif} = \frac{l_{adhésif} - l_0}{l_0} \quad \text{Eq. 49)}$$

Avec l_0 l'entrefer initial de l'adhésif.

Le coefficient de dilatation thermique $\alpha_{Thermique}$ est défini par l'équation 50 :

$$\alpha_{Thermique} = \frac{\frac{d_{T_1} - d_{T_2}}{d_{T_2}}}{T_1 - T_2} \qquad \text{Eq. 50)}$$

Avec d_{T_1} la déformation à la température T_1,

d_{T_2} la déformation à la température T_2.

A partir de la loi de Hooke, il est possible de remonter à la contrainte thermique σ_{therm} induite par un changement de température ΔT=$T_1 - T_2$ (en supposant E constant pour le ΔT=50°C considéré):

$$\sigma_{therm} = E * \alpha * \Delta T \quad \text{Eq. 51)}$$

Avec E le module d'élasticité de l'adhésif.

l_{exp} et $l_{adhésif}$ sont représentés en fonction du temps, pour l'adhésif r=0,2 ; φ=70%, Figure 101 :

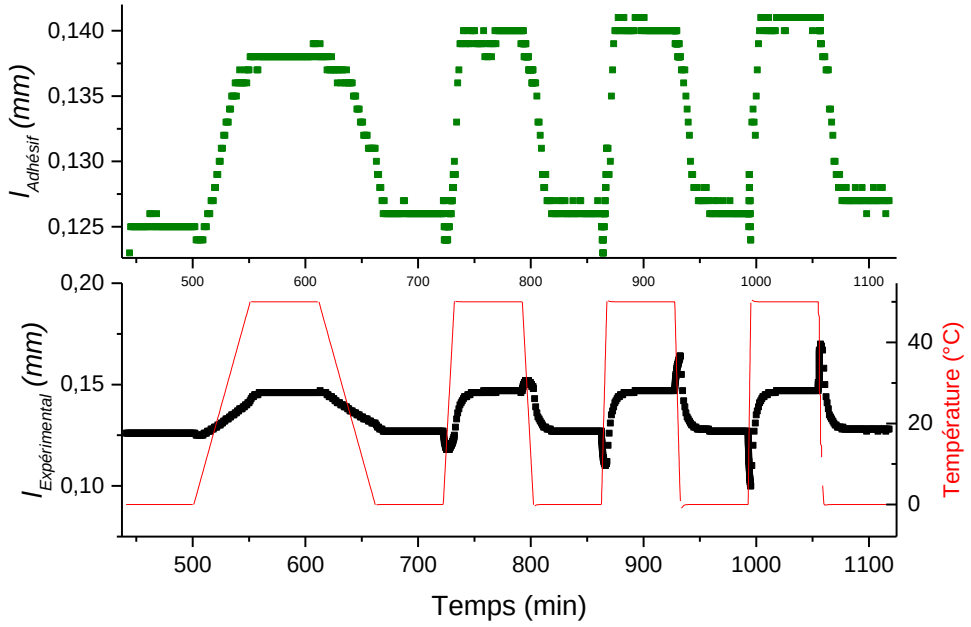


Figure 101: Entrefer expérimental, de l'aluminium et de l'adhésif en fonction du temps pour r=0,2 et ϕ=70%

Lorsqu'on observe la déformation expérimentale associée au profil de température, on peut remarquer que des « overshoots » sont présents au début de chacune des rampes en température, quelle que soit la vitesse de chauffe ou de refroidissement. L'« overshoot » se divise en deux phases, pour les étapes de chauffe par exemple: une première phase de décroissance de la déformation suivie d'une phase d'augmentation de la déformation. De plus, la hauteur de l'« over shoot » augmente avec une rampe croissante en température. Ces « over shoots » sont dus à la différence de cinétique entre la dilatation du plateau et de l'adhésif. En effet, lors d'une rampe positive ou négative de température, le plateau en aluminium se dilate plus rapidement que l'adhésif, du fait de sa conductivité thermique plus élevée que celle de l'adhésif. Ainsi, il applique une compression importante sur l'adhésif lors des débuts de montée en température (cf. Figure 102, étape 2) et une traction importante, lorsque la température est diminuée. De plus, la régulation du programme n'est pas instantanée. Ceci explique les « overshoots » de plus en plus importants de l'entrefer avec la vitesse de chauffe ou de refroidissement croissante.

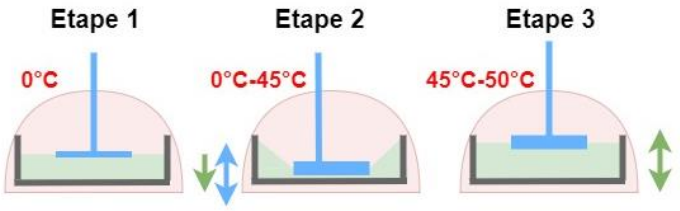


Figure 102: Schéma explicatif de la dilatation différentielle entre le plateau et l'adhésif lors d'une étape de chauffe

Le profil de déformation de l'adhésif en fonction du temps pour une rampe en température de 5°C/min et de repos d'une heure à 0°C est le suivant, pour r=0,2 et φ=70% (cf. Figure 103):

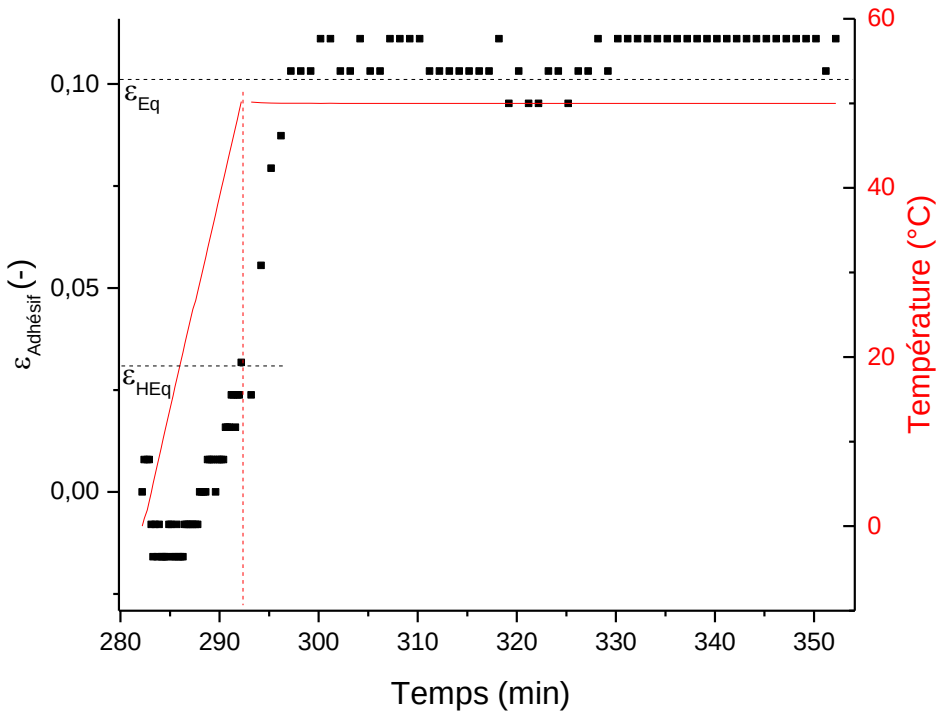


Figure 103: Profil de déformation pour r=0.2 φ=70% (rampe = 5°C/min, étape de chauffe)

On peut remarquer que la déformation atteinte à la fin de la descente en température n'est pas une déformation à l'équilibre de l'échantillon. En effet, la rampe en température a été trop rapide pour l'échantillon, qui n'a pas eu le temps d'atteindre sa déformation maximale. C'est pourquoi on peut observer un régime transitoire une fois la température de 0°C atteinte et un régime permanent après une heure. Ce profil de déformation se retrouve pour tous les échantillons et toutes les rampes de température. Nous définissons ainsi la

déformation **hors équilibre ε_{HEq}**, la déformation atteinte à la fin de la rampe en température et, **la déformation à l'équilibre ε_{Eq}**, la déformation atteinte une fois la géométrie de l'adhésif stabilisée

Dans la suite de cette étude, nous allons analyser la déformation hors équilibre ε_{HEq} et à l'équilibre ε_{Eq} ainsi que la différence $\Delta\varepsilon$ entre ε_{Eq} et ε_{HEq}, pour différentes compositions en AGE, en fonction de la vitesse de chauffe ou de refroidissement. Afin de bien analyser les résultats (cf. Figure 104 et Figure 105), il est nécessaire de comprendre qu'à chaque rampe en température, pour les étapes de chauffe, l'état initial est la déformation à l'équilibre à 0°C. Ensuite, l'échantillon atteint sa déformation hors équilibre, une fois la rampe en température finie. Enfin, une étape de retour à la stabilité dimensionnelle permettra à l'échantillon d'atteindre sa déformation ε_{Eq}(50°C) pour les étapes de chauffe. Le même raisonnement peut être appliqué pour les étapes de refroidissement (On débute à ε_{Eq}(50°C), l'adhésif passe par ε_{HEq} pour arriver à ε_{Eq}(0°C)). A partir des déformations à l'équilibre pour T=0°C et T=50°C, nous pourrons ainsi en déduire un coefficient de dilatation thermique.

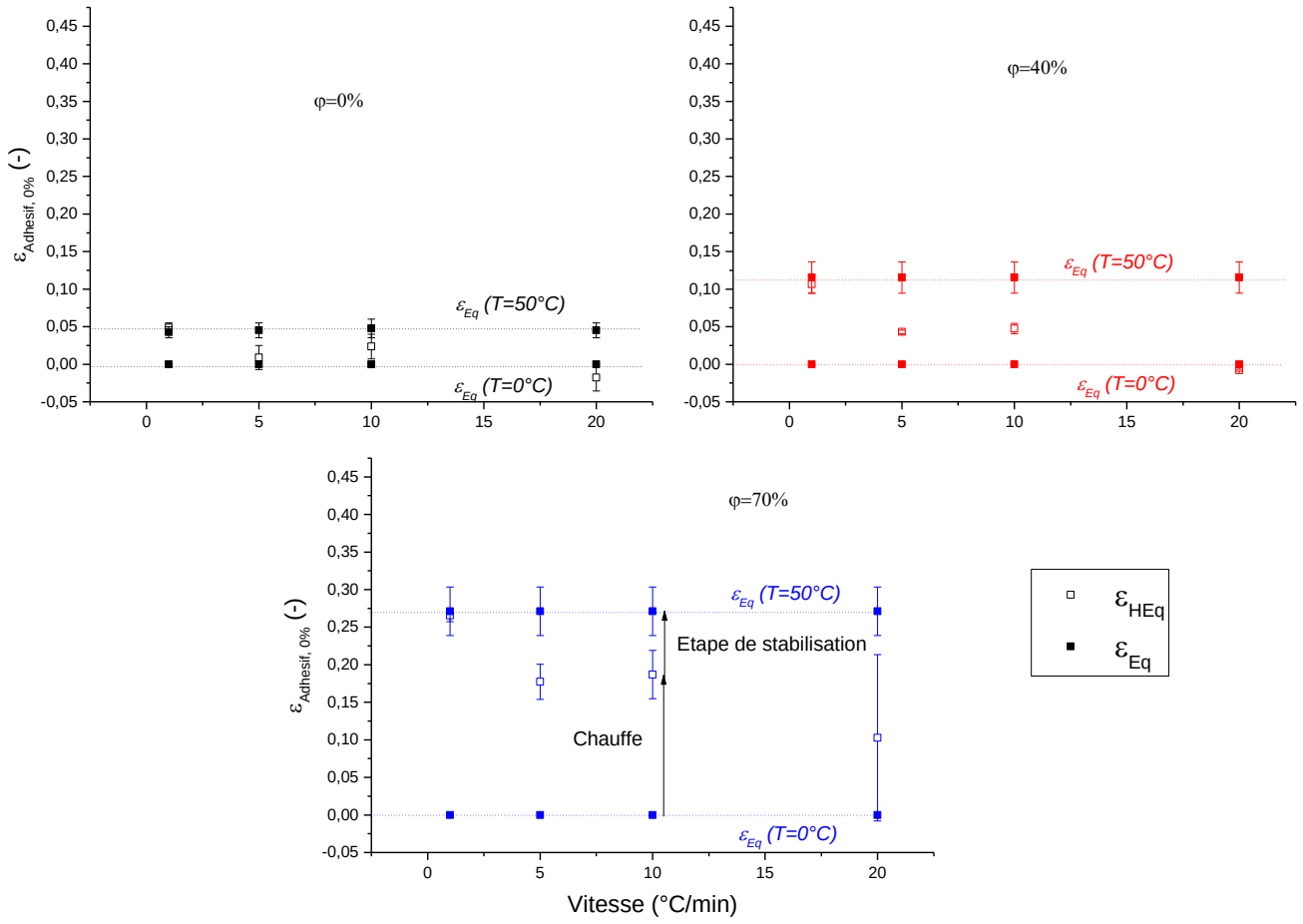


Figure 104: Déformation à l'équilibre et hors équilibre pour les trois compositions en AGE, lors de l'étape de chauffe.

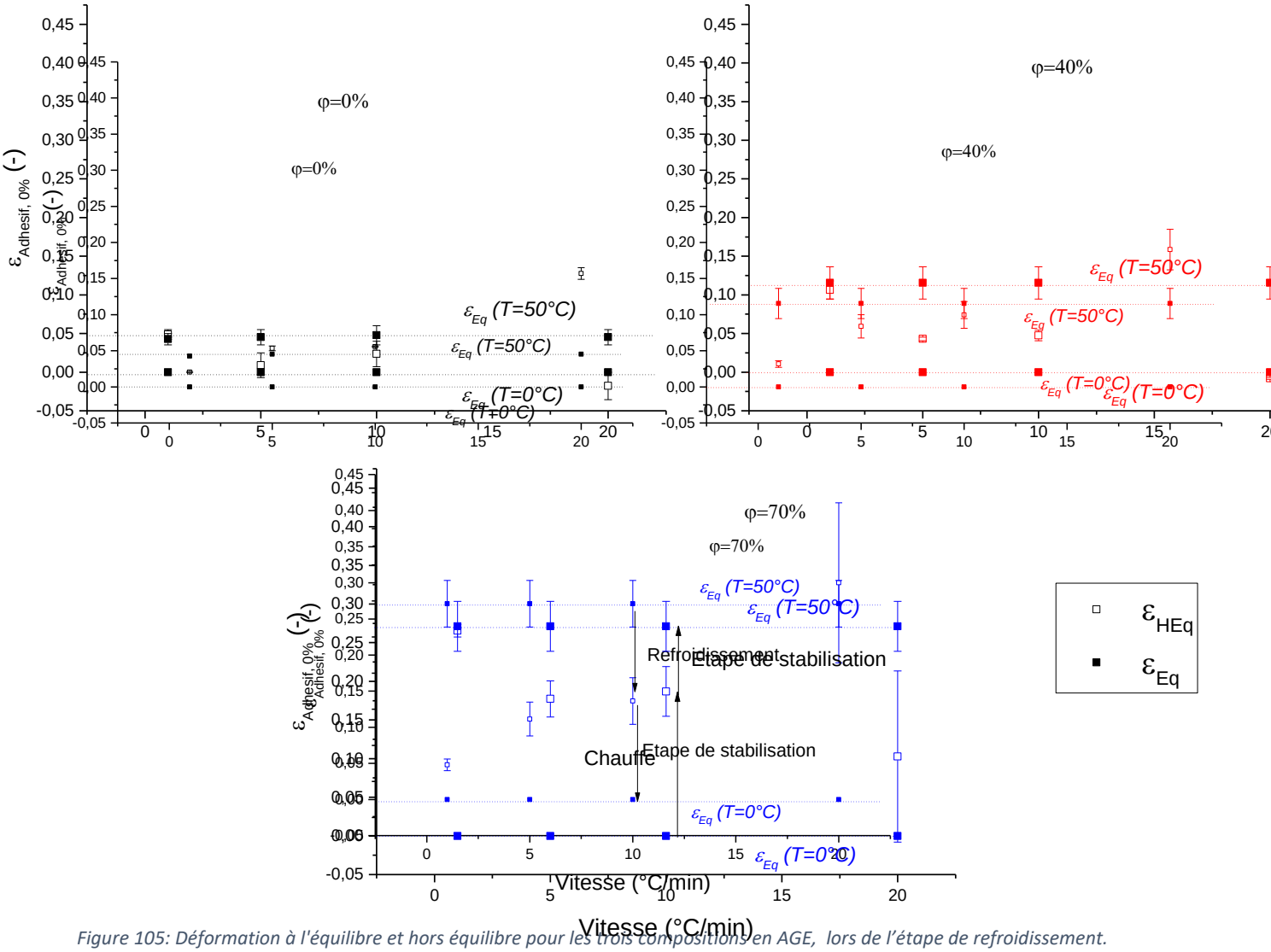


Figure 105: Déformation à l'équilibre et hors équilibre pour les trois compositions en AGE, lors de l'étape de refroidissement.

La déformation à l'équilibre à 0°C ou à 50°C, en fonction de la rampe de température (cf. Figure 104, Figure 105), est constante pour un même échantillon. En effet, la dilatation thermique à l'équilibre dimensionnel d'un échantillon ne dépend pas de la vitesse de sollicitation. Cependant, on peut observer que la différence entre la déformation à l'équilibre à 0°C et à 50°C est plus importante pour φ=70% que pour φ=0%. Une augmentation de la proportion en AGE augmente donc la dilatation thermique de l'adhésif. Le coefficient de dilatation thermique vaut $8*10^{-4} \pm 3.9*10^{-5}$ K^{-1} pour r=0,2 φ=0%, de $2.1*10^{-3} \pm 1.2*10^{-4}$ K^{-1} pour r=0,2 φ=40% et de $4.5*10^{-3} \pm 6.8*10^{-4}$ K^{-1} pour r=0,2 φ=70% (cf. Figure 106). L'hybride apporte de la mobilité aux macromolécules, en jouant le rôle de plastifiant et de compatibilisant. Cependant, les valeurs de coefficient thermique présentées Figure 106 sont élevées, comparées à celles attendues pour un polymère (de l'ordre de 10^{-4} K^{-1})[93]. Ces valeurs élevées peuvent être dues à la conformation de l'essai, pour laquelle l'adhésif ne peut pas se dilater

sur les côtés de la coupelle. Ainsi, la déformation normale est plus importante que pour une conformation libre de l'adhésif.

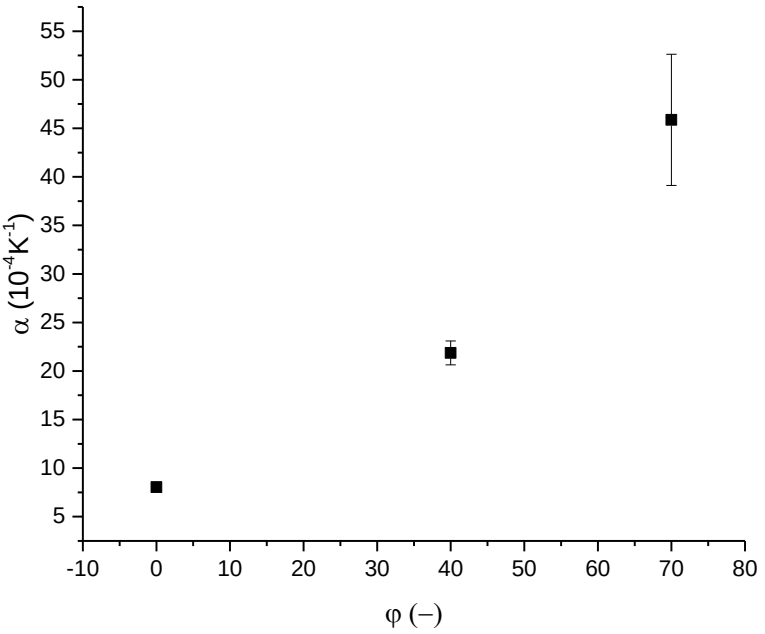


Figure 106: Coefficient de dilatation thermique pour les trois compositions en AGE.

A partir des essais de nano-indentation dynamique (ω=75Hz) , les propriétés viscoélastiques des adhésifs r=0,2 φ=0% et φ=70%, et tout particulièrement le paramètre tanδ, ont été déterminés (cf. Tableau 24). On peut observer que l'adhésif, possédant le plus d'AGE, montre un même module élastique mais un tanδ plus élevé impliquant une meilleure aptitude à la relaxation viscoélastique.

Tableau 24: Module d'élasticité et paramètre d'amortissement en fonction de la composition en AGE.

φ (%)	Modulé d'élasticité (GPa)	tanδ (-)
0	3,7 ±0,2	0,06 ±0,001
70	3,7 ±0,7	0,09 ±0,004

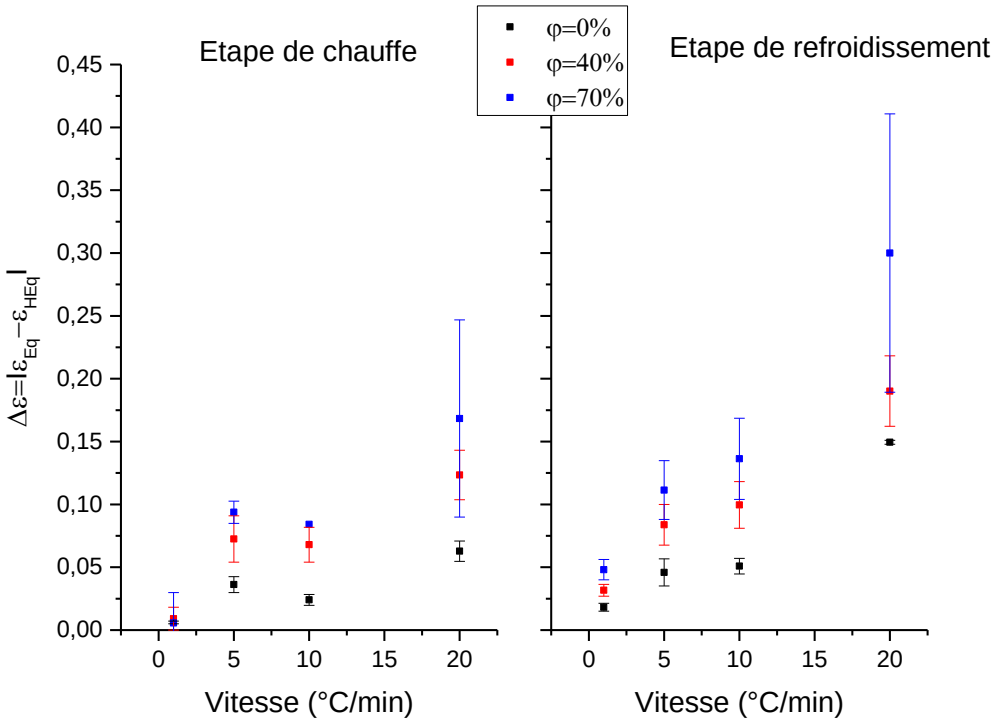


Figure 107: Δε en fonction de la vitesse, pour les étapes de chauffe (à gauche) et de refroidissement (à droite)

Afin de déterminer Δε, la valeur absolue de la différence entre la déformation à l'équilibre et hors équilibre a été utilisée. Le choix de la représentation de l'écart en valeur absolue s'explique car, pour les phases de chauffe, la déformation hors équilibre est inférieure à la déformation à l'équilibre, situation inversée pour les étapes de refroidissement. Donc, afin de définir un même paramètre pour les étapes de chauffe et de refroidissement, et dans le but d'étudier la distance entre les deux valeurs, la valeur absolue a été utilisée.

La représentation de $\Delta\varepsilon = \left|\varepsilon_{Eq} - \varepsilon_{HEq}\right|$ en fonction de la vitesse pour les étapes de refroidissement et de chauffe de l'adhésif (cf. Figure 107), permet d'observer une croissance de la différence entre ε_{Eq} et ε_{HEq}. Cette augmentation avec des rampes en température croissante peut être expliquée par la diminution du temps de sollicitation thermique, pour une même sollicitation thermique de ΔT=50°C. Ainsi, l'adhésif a moins de temps pour s'adapter à l'ambiance thermique pour une vitesse élevée et une déformation plus importante sera nécessaire pour revenir à sa stabilité géométrique. Ceci peut être mis en relation avec les temps de relaxation des chaînes de polymères. Ainsi, lorsque la sollicitation thermique (ou mécanique) est trop rapide comparée au temps de relaxation du polymère, les macromolécules seront dans un état hors équilibre de plus en plus éloigné de leur état d'équilibre. Dans notre cas, les macromolécules, après une rampe de 20°C/min, doivent se

déformer de manière plus importante, que pour une rampe de 5°C/min, afin de retourner à leur état d'équilibre thermodynamique.

Il peut aussi être remarqué que $\Delta\varepsilon\,(\varphi = 70\%)$ est toujours supérieur à $\Delta\varepsilon\,(\varphi = 40\%)$; lui-même toujours supérieur à $\Delta\varepsilon\,(\varphi = 0\%)$. Cette classification est une conséquence directe d'une augmentation du coefficient de dilatation thermique avec φ.

A partir de la déformation ε(t) et de la connaissance des modules d'élasticité des adhésifs (cf. Tableau 24), supposés indépendants de la température sur la plage de température de 0 à 50°C, le profil de contrainte σ(t)= ε(t)*E a pu être déterminé. La variation expérimentale de la déformation durant la rampe de chauffe est linéaire quelque soit la valeur de la rampe. La contrainte durant la rampe de chauffe a donc été supposée affine en fonction du temps (Equation 52). Ensuite, le retour à la contrainte d'équilibre $\sigma_{Eq} = \varepsilon_{Eq} * E$ de l'adhésif à 50°C a été approché par une courbe de tendance de type exponentielle (Equation 53). L'équation utilisée est analogue à la solution de l'équation différentielle, modélisant le modèle de Zener[94] :

- $\forall t \in (0, t_{HEq}),\qquad \sigma(t) = \frac{E*\varepsilon_{Heq}}{t_{HEq}}t$ Eq. 52)
- $\forall t \in (t_{HEq},\ t_{Eq}),\quad \sigma(t) = E * \varepsilon_{Heq} + A(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau}})$ Eq. 53)

Avec τ, A et t_0 des paramètres déterminés numériquement,

t_{HEq} et t_{Eq} le temps nécessaire pour atteindre ε_{HEq} et ε_{Eq}, respectivement.

A partir des conditions aux limites suivantes et de l'équation 53 : $\sigma_{HEq}(t_{HEq}) = E * \varepsilon_{Heq}$ et $\sigma(\infty) = E * \varepsilon_{Eq}$, il est possible de déterminer A et t_0 :

$$t_0 = t_{HEq} \qquad \text{Eq. 54)}$$

$$A = E * (\varepsilon_{Eq} - \varepsilon_{Heq}) \text{Eq. 55)}$$

Il est compliqué de comparer les résultats de relaxation de la contrainte en fonction du temps, durant l'isotherme à 50°C entre les deux compositions d'adhésif, car la contrainte thermique établie après la rampe en température n'est pas identique pour les deux adhésifs pour la même rampe de température considérée (cf. Figure 108). En effet, elle dépend de ε_{HEq}, lui-même dépendant de φ. De plus, la contrainte imposée à l'adhésif n'est pas constante avec le temps, durant la phase isotherme à 50°C. L'adhésif va se déformer afin d'atteindre sa

contrainte d'équilibre $\sigma_{Eq}(\mathrm{T} = 50°\mathrm{C}) = \varepsilon_{Eq}(T = 50°C) * E$. Cette dépendance de la contrainte avec le temps durant la phase isotherme est fortement liée au gradient de température au sein de l'adhésif, du fait de la faible conductivité thermique de celui-ci. Il en résulte un gradient de contraintes thermiques jusqu'à l'équilibre thermique pour l'ensemble du volume d'adhésif. A chaque incrément de température le polymère va se conformer à la température environnante par fluage.

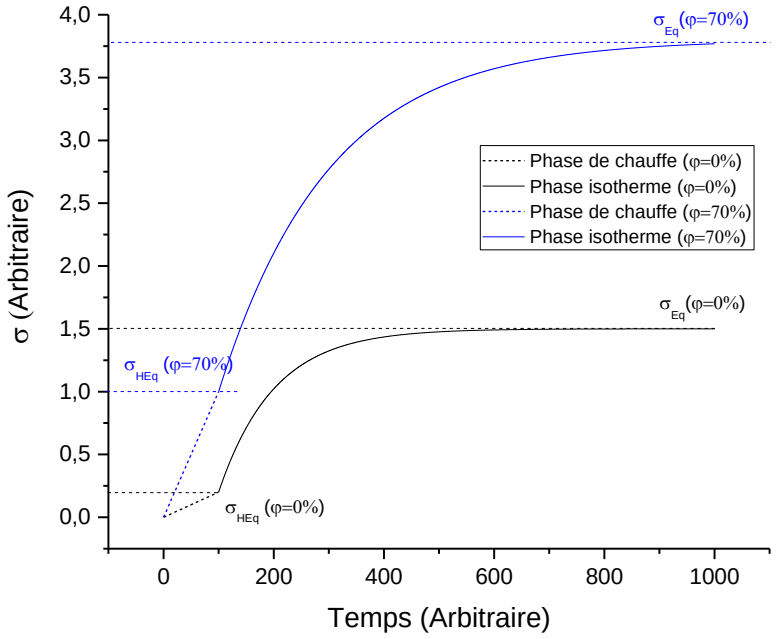


Figure 108: Représentation shématique de l'évolution de la contrainte en fonction du temps pour $\varphi = 0\%$ et $\varphi = 70\%$, pour une même vitesse de chauffe.

C'est pourquoi, il est nécessaire d'établir un critère permettant de comparer les deux adhésifs. Ce critère est la vitesse de relaxation de la contrainte $\frac{d\sigma}{dt}$, déterminée sur deux intervalles, en dérivant les équations 52 et 53:

- $\forall t \in (0, t_{HEq}), \quad \frac{d\sigma}{dt} = \left|\frac{E*\varepsilon_{Heq}}{t_{HEq}}\right|$ Eq. 56)
- $\forall t \in (t_{HEq},\ t_{Eq}), \quad \frac{d\sigma}{dt} = E * \frac{E*(\varepsilon_{Eq}-\varepsilon_{Heq})}{\tau} e^{-\frac{t-t_{HEq}}{\tau}}$ Eq. 57)

Les vitesses d'établissement de la contrainte hors équilibre, pour $\forall t \in (0, t_{HEq})$, durant la rampe en température, sont présentées Figure 109 en fonction de la rampe en température pour $\varphi = 0\%\ et\ \varphi = 70\%$.

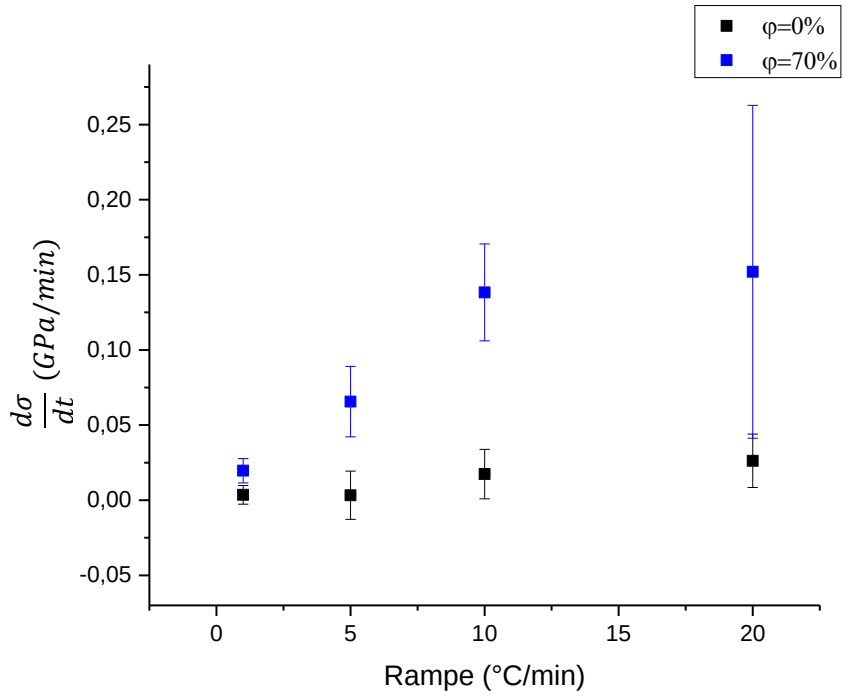


Figure 109: Vitesse d'établissement de la contrainte hors équilibre pour $\varphi = 0\%$ et $\varphi = 70\%$ en fonction de la rampe en température, lors des étapes de chauffe.

La Figure 109 montre que la vitesse d'établissement de la contrainte hors équilibre ne varie pas pour les vitesses de chauffe de 1, 5 et 10°C/min, pour φ=0%. Cependant, pour φ=70%, cette vitesse d'établissement de la contrainte hors équilibre augmente continuellement avec la rampe.

De plus, elle est supérieure pour $\varphi = 70\%$ que pour $\varphi = 0\%$. Ceci peut être expliqué par une relaxation viscoélastique de l'adhésif $\varphi = 70\%$ supérieure à celle de l'adhésif $\varphi = 0\%$ (cf. Tableau 24).

L'augmentation de la différence de vitesse d'établissement de la contrainte hors équilibre entre les deux adhésifs en fonction de la vitesse de chauffe militerait pour une meilleure conductivité thermique pour $\varphi = 70\%$ que pour $\varphi = 0\%$. En effet, pour $\varphi = 70\%$, la déformation de l'adhésif s'adapte mieux à l'ambiance thermique imposée durant la rampe en température, ce qui n'est pas le cas pour $\varphi = 0\%$. Cette amélioration de la conductivité thermique avec l'ajout d'AGE peut être expliquée par une meilleure compatibilité thermodynamique entre le réseau acrylate et époxyde. En effet, le flux thermique se propage préférentiellement le long des chaînes de polymère[95]. Ceci laisse supposer qu'une

discontinuité entre les réseaux acrylates et époxy/amine, dans le cas d'un IPN complet pour le cas de l'adhésif sans hybride, conduirait moins bien la température que dans le cas d'un graft-IPN (adhésif avec AGE).

Sachant que le module est constant pour les deux adhésifs, la cinétique de variation de contrainte correspond à la cinétique de variation de déformation. Il apparaît que l'adhésif sans hybride n'a pas le temps de se déformer. La Figure 110 présente le temps de retard τ en fonction de la rampe en température pour $\varphi = 0\%$ et $\varphi = 70\%$.

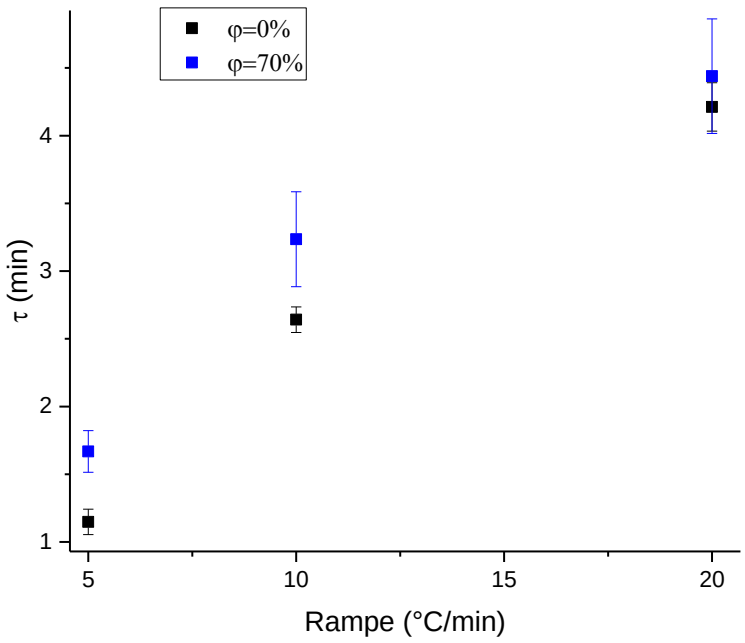


Figure 110: Temps de retard en fonction de la rampe en température pour $\varphi = 0\%$ et $\varphi = 40\%$.

Les temps de retard pour $\varphi = 0\%$ et $\varphi = 70\%$ augmentent avec la vitesse de chauffe. Par formulation, l'augmentation du temps de retard est logiquement relié au gradient de température dans l'épaisseur, qui est d'autant plus fort que la vitesse de chauffe est importante. En d'autres termes pour un même temps de déformation, la température moyenne du polymère sera plus faible aux hautes vitesses de chauffe, impliquant un temps de retard plus grand. Pour une rampe de température donnée, il n'est pas possible de comparer les temps de retard pour les deux formulations d'adhésif car la contrainte hors équilibre est différente.

Il est donc nécessaire de « réduire » la contrainte atteinte durant le temps de retard par le temps de retard. Le paramètre τ est la valeur du temps nécessaire pour atteindre 63% de A, donc de $E * (\varepsilon_{Eq} - \varepsilon_{Heq})$. Ainsi, on définit une vitesse moyenne sur l'intervalle de temps τ :

$$v_{moyenne} = \frac{0{,}63 * E * (\varepsilon_{Eq} - \varepsilon_{Heq})}{\tau} \quad \text{Eq. 58)}$$

Pour 1°C/min, du fait que $\varepsilon_{HEq}=\varepsilon_{Eq}$, $v_{moyenne}$ ne peut pas être représentée. $v_{moyenne}$ est présenté en fonction de la rampe en température Figure 111:

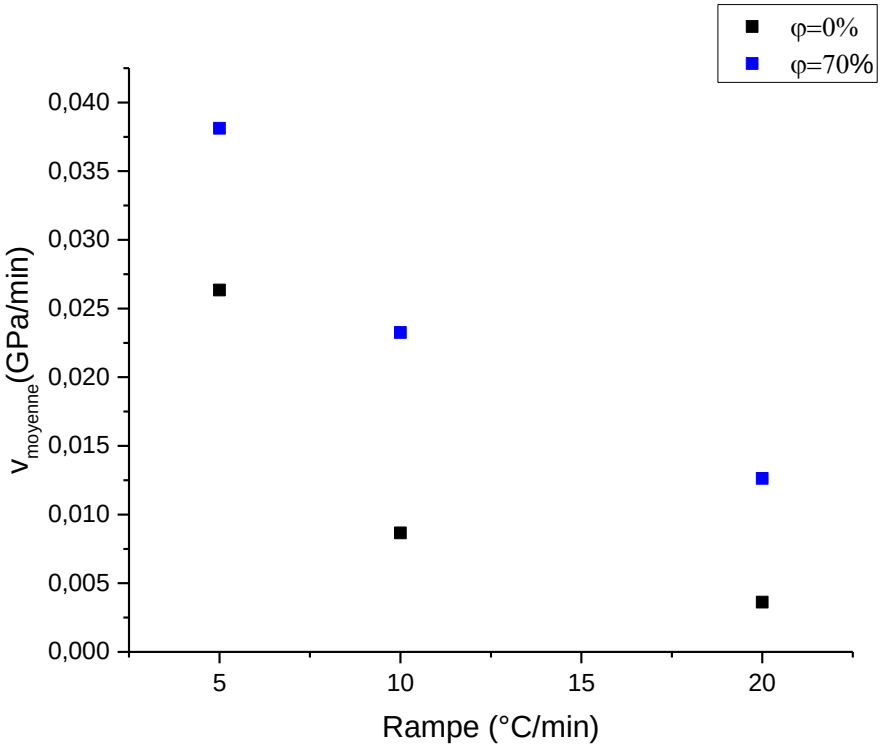


Figure 111: Vitesse moyenne en fonction de la rampe en température pour $\varphi = 0\%$ et $\varphi = 70\%$.

La vitesse moyenne est plus importante pour φ=70% que pour φ=0%. On peut donc en déduire, que pour une même contrainte initiale, l'adhésif possédant de l'AGE recouvrira sa contrainte d'équilibre plus rapidement comme en témoigne la représentation de la cinétique de variation de contrainte, dont le profil lors du chargement thermique à 50°C est représentée (cf. Figure 112).

Ce profil a été tracé en fonction du temps à l'exception de 1°C/min pour laquelle la vitesse est nulle durant la phase de chauffe isotherme, puisque la déformation équilibre est identique à la déformation hors équilibre. Pour chacune des rampes et pour φ=0% et φ=70%, la contrainte thermique hors équilibre σ_{HEq} et équilibre σ_{Eq} est calculée, représentée sur

chaque graphique et regroupée dans le Tableau 25 pour les quatre vitesses de chauffe et les deux formulations d'adhésifs.

Tableau 25: σ_{HEq} et σ_{Eq} pour les cinq rampes de chauffe et les deux compositions d'adhésif

	φ=0%		φ=70%	
	σ_{HEq} (MPa)	σ_{Eq}(MPa)	σ_{HEq} (MPa)	σ_{Eq}(MPa)
1°C/min	180 ±23	180 ±23	981 ±30	981 ±117
5°C/min	33 ±7		654 ±86	
10°C/min	85 ±22		691 ±119	
20°C/min	155 ±33		379 ±360	

Pour une rampe de 1°C/min, le temps de diffusion de la température est inférieur au temps de de sollicitation thermique. Ainsi, une fois t_{HEq} atteint, la vitesse de d'établissement de la contrainte est nulle et la contrainte σ_{Eq} est atteinte directement à la fin de la rampe de chauffe.

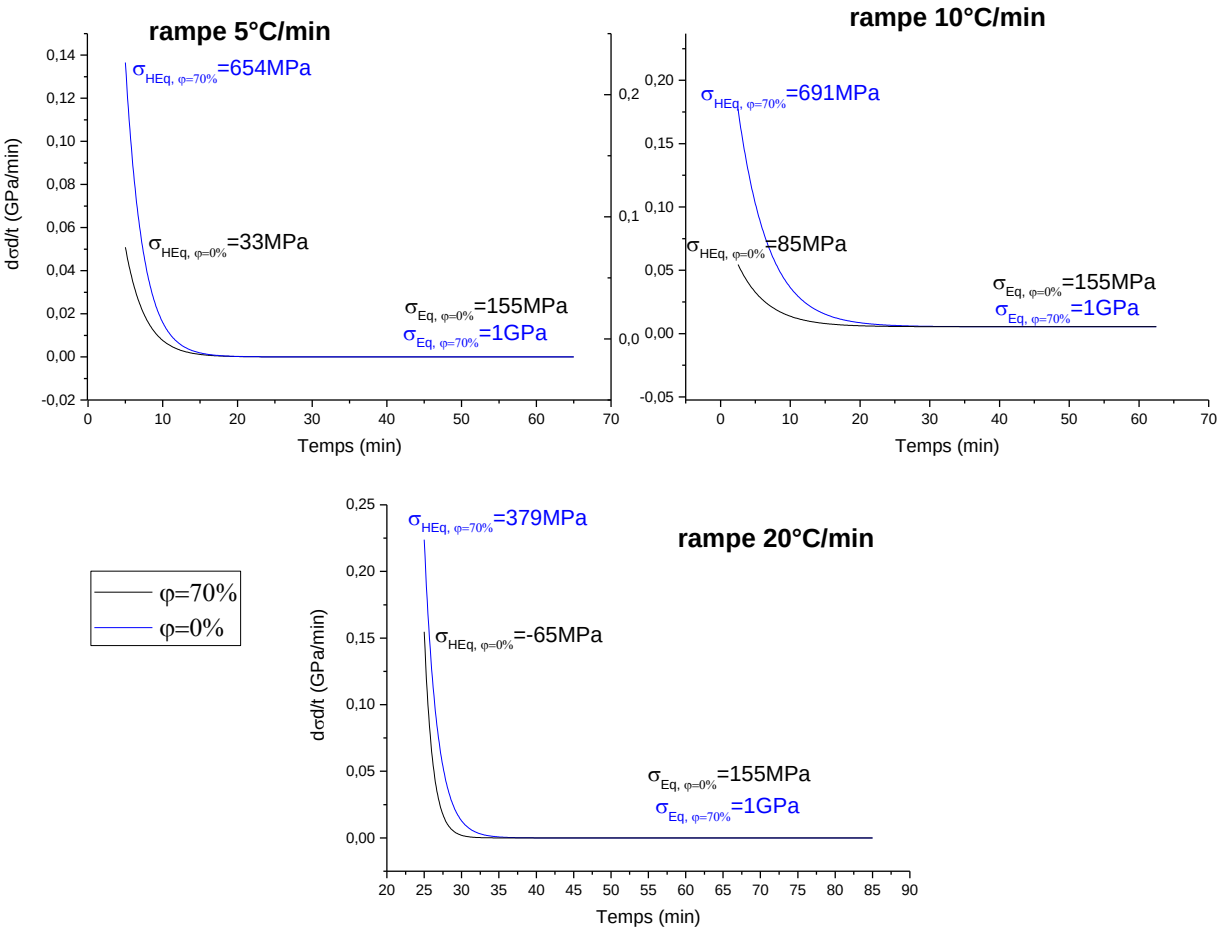


Figure 112 : $\frac{d\sigma}{dt}$ en fonction du temps pour une rampe de 5, 10 et 20°C/min ($\frac{d\sigma}{dt}$ pour des temps inférieurs à t_{HEq} est à lire à gauche, et pour des temps supérieurs à t_{HEq}, à droite).

Pour 5°C/min, 10°C/min et 20°C/min, une phase dépendante du temps est observée après l'établissement σ_{HEq} avec une vitesse décroissante pour les deux compositions en AGE. De plus, la vitesse d'établissement de la contrainte σ_{Eq} est supérieure pour φ=70% que pour φ=0%. Ceci est consistant avec les observations réalisées sur $v_{moyenne}$ (cf. Figure 111).

VI) Conclusion

Tout au long de ce chapitre, le rôle de l'hybride sur la morphologie de l'adhésif a été analysé. La rhéologie a mis en exergue le rôle de compatiblisant physique de l'AGE avant UV. En effet, il se place à l'interphase acrylate/epoxy et diminue la taille de la phase dispersée. Il permet aussi de réduire la vitesse de coalescence avant UV, augmentant ainsi le temps de processabilité de l'adhésif lors de son application. Du fait de sa basse viscosité, l'AGE joue aussi le rôle de plastifiant, avant et après UV.

Une augmentation de la taille de la phase dispersée a été observée entre avant et après UV. Une cinétique d'agrégation a aussi été mise en exergue après UV.

Des essais préliminaires de dilatation thermique différentielle entre un substrat aluminium et l'adhésif ont été réalisés pour les systèmes TETM+IPDA et TETM+IPDA/PEGDA (r=0,2). Leur analyse fait ressortir une diminution des contraintes internes du fait de l'ajout d'un réseau acrylate au sein de l'adhésif. Afin d'affiner ces premiers résultats, des essais de dilatométrie ont été réalisés pour des adhésifs avec des quantités d'AGE (φ=0% et φ=70%) différentes, durant la réticulation thermique à 80°C pendant deux heures. L'AGE diminue les contraintes internes piégées durant la réticulation thermique grâce aux rôles de plastifiant et de compatibilisant de l'AGE, déterminés par rhéologie. L'écart type important relevé pour les valeurs du retrait durant la réticulation thermique peut être corrélé avec le phénomène d'agrégation, observé après la réticulation UV par rhéologie, et modifiant la morphologie initiale de la réticulation thermique. Cet écart type important a aussi été noté pour l'analyse IRTF après UV (cf. chapitre III, partie III.3), du fait d'une forte hétérogénéité de la morphologie de l'adhésif.

L'étude du cyclage thermique a permis de mettre en évidence une augmentation de la dilatation thermique de l'adhésif avec un φ croissant. Cette étude a permis la détermination d'une position hors équilibre à la fin de rampe de chauffe ou de refroidissement, et d'une position à l'équilibre à la fin de l'isotherme à 50 ou 0°C. La différence entre ces deux déformations augmente avec la rampe et la concentration en AGE. Ensuite, la vitesse d'établissement de la contrainte hors équilibre puis de la contrainte d'équilibre a été déterminée pour deux adhésifs φ=0% et φ=70%. Il a été démontré que l'adhésif φ=70% relaxe plus rapidement les contraintes internes que l'adhésif φ=0%. Il a aussi été mis en exergue que ,au regard de l'évolution des déformations hors équilibre, nous avons fait l'hypothèse d'une diminution du gradient thermique au sein de l'adhésif lors de la rampe de chauffe ou de refroidissement expliquée par une conductivité thermique de l'adhésif φ=70% plus élevée que celle de l'adhésif φ=0%.

L'adhésif r=0,2 φ=70% de facteur de perte tanδ plus important devrait normalement piéger moins de contraintes internes que l'adhésif r=0,2 φ=0%. Cependant, en condition de confinement, cette considération vient en contradiction avec la hausse du coefficient de dilatation thermique avec φ. En effet, dans une situation de confinement de l'adhésif (par

exemple, dans les essais de dilatométrie, on maintient l'entrefer à une valeur fixe et on réalise un cyclage thermique identique), l'adhésif avec l'AGE se dilatera plus que l'adhésif sans AGE, et donc piègera plus de contraintes internes du fait des modules d'élasticité identiques. Cet effet est contre-balancé par une vitesse de relaxation de la contrainte supérieure pour l'adhésif comportant de l'AGE, que pour celui qui n'en comporte pas.

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail de thèse a été de concevoir un adhésif à double réticulation, adapté à la création d'un patch de réparation des peintures d'avion. Ce patch doit être prêt à l'emploi, et donc directement réticulé sur le fuselage après ouverture. De plus, le stockage du patch doit être réalisé à température ambiante et l'adhésif doit posséder une viscosité assez élevée, afin d'éviter de fluer durant cette période de stockage.

Afin de répondre à ces problématiques, un adhésif à double réticulation UV et thermique a été choisi. Formuler cet adhésif à double réticulation, a nécessité de mélanger des monomères possédant des fonctions vinyles, afin d'assurer une première réticulation UV, et des monomères possédant des fonctions oxiranes et amines, afin de réaliser la réticulation thermique. La morphologie finale de l'adhésif est un IPN époxy/acrylate. La PEGDA a été utilisé comme monomère acrylate, responsable de la réticulation par UV, et le système TETM+IPDA sera responsable de la réticulation thermique.

Il a été démontré, par la théorie de Van Krevelen [25], que la TETM est incompatible thermodynamiquement avec la PEGDA. Afin d'assurer une meilleure compatibilité thermodynamique, il a été nécessaire d'ajouter un monomère hybride AGE. Ce monomère hybride possède une fonction oxirane et une fonction allyle. Il jouera le rôle à la fois de compatibilisant physique et chimique. En effet, la bibliographie a démontré [5] que l'homopolymérisation des monomères acrylates et allyles était prédominante à la copolymérisation des deux monomères. Cependant, il a été aussi démontré, à l'aide de l'évaluation des coefficients de solubilités par la théorie de Van Krevelen, que la fonction allyle non réagie possède une affinité forte pour les fonctions acrylates réagies. Ainsi, la copolymérisation de l'AGE avec la PEGDA créera un graft-IPN. Dans ce cas, l'AGE copolymérisée joue le rôle de compatibilisant chimique. Les monomères AGE non réagis ou homopolymérisés joueront quant à eux le rôle de compatibilisant physique. Le but de l'AGE est donc d'améliorer les propriétés finales de l'adhésif, en créant une plus grande affinité entre les réseaux acrylates et époxydes.

Un système d'application et de réticulation in situ a été mis en place en premier lieu. La densité de puissance nécessaire à la réticulation UV de l'adhésif a été déterminée par IRTF. Une densité de 2500mJ/cm² a été utilisée tout au long de ce travail. Par la suite, la stabilité

chimique du système TETM+IPDA de l'adhésif durant la réticulation UV a été vérifiée et confirmée, en observant l'évolution des fonctions oxiranes avant et après réticulation UV, par IRTF.

Le choix du procédé d'application et de réticulation UV de l'adhésif a été en partie motivé par une simplification du procédé de production en série du patch SYSCO. Le procédé de réticulation UV est déjà utilisé dans l'industrie et permettra une réalisation continue de l'application de l'adhésif sur le feuil, puis de la réticulation UV de l'adhésif. Ensuite, le patch pourra être découpé à la taille souhaitée et conditionné pour un stockage de longue durée et une utilisation rapide sur le fuselage de l'avion.

Dans le but d'observer les changements chimiques occasionnés par la réticulation UV, les systèmes PEGDA+photoamorceurs et AGE+photoamorceurs ont été, dans un premier temps, étudiés à l'aide de l'IRTF. Pour la PEGDA, une diminution importante des fonctions acrylates a été constatée, démontrant une réticulation UV du réseau acrylate. Pour l'AGE, une diminution des fonctions allyles a été remarquée, permettant de conclure une homopolymérisation de ces fonctions. Pour ce dernier, des phénomènes de recombinaison et disproportionnation ont été aussi mis en exergue, menant à une désactivation des radicaux. Par la suite, la chimie de l'adhésif, avant et après UV, a été étudiée par IRTF pour trois ratios r=0,2 ; r=0,3 et r=0,4 et φ=0%. La disparition des fonctions acrylates après réticulation UV pour les trois formulations a permis de conclure que la réticulation UV prend bien place pour ces trois systèmes. Dans un dernier temps, l'influence de la proportion du monomère hybride AGE sur la chimie de l'adhésif après réticulation UV a été analysée en fixant le ratio « r » à 0,2. Il a été observé que l'ajout d'AGE diminue la reproductibilité des spectres avant et après UV, empêchant de conclure quant à la proportion d'AGE copolymérisée ou homopolymérisée. Cette diminution de la reproductibilité des résultats avec l'ajout d'AGE sera à nouveau observée pour les essais de DSC, empêchant de réaliser des interprétations approfondies des thermogrammes présentés.

La réticulation thermique du système TETM+IPDA a été étudiée en présence de proportions « r » croissantes de PEGDA. La gêne stérique du réseau acrylate a été mise en exergue par la baisse de la vitesse de réaction avec un ratio r croissant. Il a été aussi montré que les fonctions oxiranes de l'AGE possèdent une réactivité supérieure à la TETM, du fait de

leur environnement chimique différent. Ceci a pour effet d'augmenter la vitesse de réaction au début de la réticulation thermique.

Cette augmentation de la vitesse de réaction peut être un avantage pour l'utilisation du patch par le client final. En effet, le but du patch SYSCO est de diminuer le temps de maintenance et d'immobilisation des aéronefs, durant les étapes de maintenance de peinture. Une réticulation thermique s'effectuant rapidement contribue donc grandement à l'attrait du patch SYSCO.

Il a été démontré par DSC isotherme, que le stockage de l'adhésif à température ambiante n'est pas possible, du fait d'une réticulation thermique rapide de celui-ci à 20°C. C'est pourquoi un solvant réactif, le MEC, a été ajouté à la composition. Les fonctions cétones du MEC réagissent avec l'amine de l'IPDA par une réaction de condensation, afin de créer des fonctions imines. Cette réaction de condensation est réversible et la régénération des fonctions imines par hydrolyse peut être favorisée en augmentant la température. Ces deux réactions de condensation et d'hydrolyse ont été mises en évidence par IRTF, pour le système IPDA+MEC et le système TETM+IPDA/AGE/PEGDA r=0,2 et φ=0%. Dans le système r=0,2 et φ=0%, la réaction de condensation est réalisée à température ambiante et la réaction d'hydrolyse débute pour des températures supérieures à 75°C.

L'utilisation d'un solvant aussi volatile que le MEC pose le problème du conditionnement du patch. Il est indispensable que la réaction d'hydrolyse ne s'effectue pas durant le stockage du patch. Du fait de la nécessité de la présence d'eau pour que la réaction d'hydrolyse s'effectue, différents brevets[96,97] conseillent de préserver l'adhésif monocomposant inhibé dans une atmosphère anhydre. Ensuite, il sera nécessaire d'évacuer le MEC avant la pose et la réticulation thermique de l'adhésif sur le fuselage, dans le but d'éviter la présence de bulles de MEC au sein de l'adhésif après réticulation. Une préchauffe du patch en condition non confinée sera donc obligatoire, afin de faire évaporer tout le solvant. Cette étape impose le port d'Equipements de Protection Individuelle (EPI) supplémentaires, pour les opérateurs.

L'ajout de MEC implique une nouvelle organisation des phases acrylate et époxy/amine. Il aurait été intéressant d'observer cette nouvelle ségrégation de phase ,ainsi que sa stabilité temporelle, par rhéologie. Les premiers résultats ont montré une faible reproductibilité des modules élastique et de perte, surtout aux basses fréquences, imputable

en partie à l'évaporation rapide du solvant lors de la préparation des échantillons et pendant les expériences

Dans le dernier chapitre, l'influence de la proportion de PEGDA sur la viscosité a été quantifiée à T=-10°C. A partir de r=0,3, on passe d'un régime dilué à un régime semi-dilué. Pour des proportions d'acrylate supérieures à r=0,3, on observe une instabilité importante de la morphologie du mélange ainsi que la présence d'un gel physique dit « faible », pour des déformations faibles. L'influence de la proportion d'AGE a été étudiée à partir de balayages fréquentiels à T=-20°C, avant UV. Deux rôles de l'hybride ont été démontrés : son rôle de compatibilisant, du fait de la diminution de la taille de phase dispersée PEGDA avec l'ajout d'AGE, et son rôle de « plastifiant », en réduisant la viscosité du mélange. Des phénomènes de coalescence ont été observés avant réticulation UV, impliquant une augmentation de la taille de la phase PEGDA/AGE en fonction du temps de stockage à T=-20°C. Il a été démontré que l'ajout de l'AGE diminue la vitesse de coalescence. Après réticulation UV, à T=-20°C, la viscosité de l'adhésif augmente du fait de la création d'un réseau PEGDA/AGE au sein de la matrice TETM+IPDA. Le phénomène d'agrégation est toujours présent après réticulation UV à T=-10°C mais la vitesse d'agrégation ne dépend plus de la quantité d'AGE présente dans l'adhésif.

La problématique finale de ce travail de thèse a été de déterminer de manières qualitative et quantitative, les contraintes piégées au sein de l'adhésif, au cours de la réticulation thermique et pendant un cyclage thermique de 0 à 50°C, avec différentes rampes de chauffe et de refroidissement. Des essais préliminaires de dilatation thermique différentielle entre un substrat aluminium et l'adhésif ont été réalisés pour les systèmes TETM+IPDA et TETM+IPDA/PEGDA (r=0,2). Ils ont démontré une diminution des contraintes internes du fait de l'ajout d'un réseau acrylate au sein de l'adhésif. Afin de quantifier cette étude pour différentes proportions d'AGE, des essais de dilatométrie ont été réalisés pour des adhésifs avec des quantités d'AGE (φ=0% et φ=70%) différentes, durant la réticulation thermique à 80°C pendant deux heures. Les rôles de plastifiant et de compatibilisant de l'AGE, déterminés par les essais de rhéologie peuvent expliquer la diminution des contraintes internes piégées durant la réticulation thermique. .

L'étude du cyclage thermique a permis de mettre en évidence une augmentation de la dilatation thermique de l'adhésif avec un φ croissant. La partie innovante de cette étude est

la détermination d'une position hors équilibre à la fin de la rampe de chauffe ou de refroidissement, et d'une position à l'équilibre à la fin de l'isotherme à 50°C ou 0°C. La différence entre ces deux déformations augmente avec la rampe et la concentration en AGE. Ensuite, la cinétique d'établissement de la contrainte hors équilibre puis à l'équilibre a été déterminée pour deux adhésifs φ=0% et φ=70% possédant tous deux un module d'élasticité identique. Les résultats ont montré que l'adhésif φ=70% relaxe plus rapidement les contraintes internes que l'adhésif φ=0%.

Sur l'aéronef, l'adhésif est compris entre l'aluminium et le feuil de peinture, possédant une T_g basse à 35 ±3°C. Ainsi, les contraintes thermiques imposées par le décollage et l'atterrissage de l'avion, seront transmises par le feuil à l'adhésif. Du fait de l'assemblage entre l'aluminium et l'adhésif, des contraintes internes importantes seront développées par l'adhésif mais rapidement relaxées par celui-ci, réduisant fortement la probabilité de délaminage du patch.

Durant tout ce travail de thèse, un point bloquant pour l'analyse des résultats rhéologiques n'a pas été élucidé : la proportion de monomère AGE homopolymérisant et copolymérisant. Ces deux phénomènes, avec l'homopolymérisation de l'acrylate, déterminent la morphologie de l'adhésif après UV et donc la morphologie après réticulation thermique. Il eut été intéressant de réaliser des essais de chromatographie d'exclusion stérique, afin de déterminer la répartition des masses molaires au sein de l'adhésif en fonction de φ, et ainsi répondre à cette problématique. Cependant, il aurait été difficile de trouver le solvant adéquat, solubilisant à la fois la phase époxyde et la phase acrylate.

Il serait intéressant de tester d'autres monomères hybrides, comme un monomère comportant une fonction oxirane et une fonction acrylate. Du fait de sa réactivité identique à celle de la PEGDA, les produits de la réticulation UV seront de nature moins hétérogène et permettront potentiellement une meilleure reproductibilité des résultats. Cependant, il est important de signaler que ce genre de monomère est très corrosif et nécessite le port strict d'EPI, afin d'éviter tout contact avec la peau de l'opérateur. Il aurait tout de même été intéressant de comparer la morphologie avant et après UV avec ce type de monomère, ainsi que son influence sur la relaxation des contraintes internes durant et après la réticulation thermique.

La bibliographie[98] a montré que la coalescence et le mûrissement d'Ostwald possèdent des cinétiques d'augmentation de la taille du cluster différentes. Une future étude expérimentale, par diffraction de la lumière statique, de l'évolution de la taille de la phase dispersée acrylate au sein de la matrice TETM+IPDA pourront permettre de discriminer les deux phénomènes.

Enfin, des essais mécaniques d'adhérence après réticulation thermique apporteraient une compréhension approfondie de l'effet de l'AGE sur la morphologie de l'adhésif et du comportement de l'interphase aluminium/adhésif.

ANNEXES

ANNEXE I : Caractérisation IRTF de l'IPDA et des photoamorceurs

L'IPDA est à l'état liquide à température ambiante. L'attribution des différentes bandes caractéristiques met en valeur les fonctionnalités amines primaires du durcisseur (cf.Figure 113, Tableau 26). La molécule d'IPDA comporte une fonctionnalité méthyle (CH_3) qui ne participe ni à la réticulation UV ni à la réticulation thermique. La bande associée se trouve à 2868cm^{-1} et pourra être utilisée pour normaliser les spectres IRTF de l'adhésif.

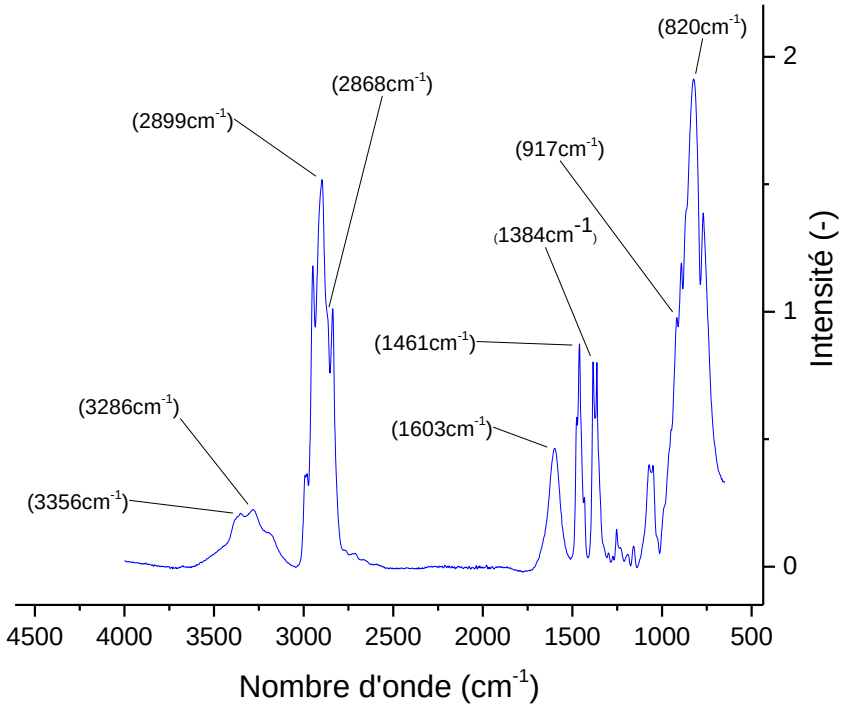


Figure 113: Spectre IRTF de l'IPDA

Tableau 26:Attribution des principales bandes d'absorption de l'IPDA.

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nature
3356	Elongation CH_3-NH_2	Amine primaire
3286	Elongation	Amine primaire
2868	Elongation symétrique	Méthyle (CH_3)
1603	Déformation dans le plan	Amine primaire
1461	Déformation de cisaillement dans le plan	CH_2 aliphatique
1384	Déformation dans le plan symétrique	Méthyle (CH_3)
820		Amine primaire

Les deux photoamorceurs présentés chapitre II partie II ont été caractérisés à la réception par IRTF. Ci-dessous sont présentés les spectres IRTF obtenus (cf.Figure 114 et Figure 115, Tableau 27, Tableau 28):

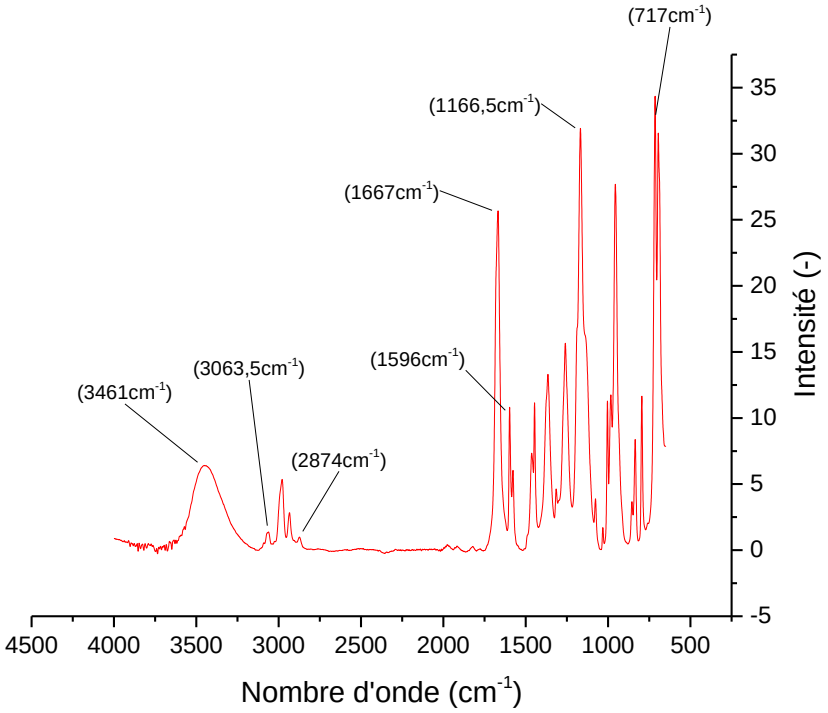


Figure 114 : Spectre IRTF de la 2H2M

Tableau 27 : Attribution des principales bandes d'absorption de la 2H2M

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nature
3461	O-H élongation	Hydroxyle (-OH)
3063	=C-H élongation	C=C aromatique
2874	CH_3 élongation symétrique	Méthyle (CH_3)
1667	C=O élongation	Cétone (-CO-)
1596	C=C élongation	C=C aromatique
1166	C-O élongation	Alcool tertiaire ($R_1R_2R_3$-OH)
717	=C-H élongation hors du plan	C=C aromatique

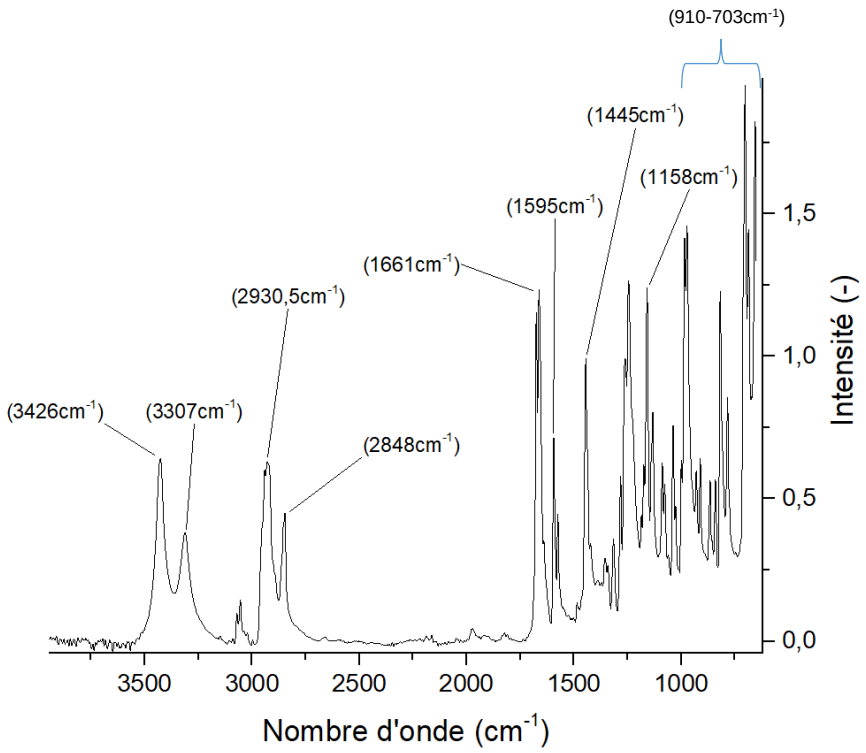


Figure 115: Spectre IRTF de la 1HPC

Tableau 28 : Attribution des principales bandes d'absorption de la 1HPC

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nature
3426	O-H élongation	Hydroxyle (-OH)
3307	O-H élongation	Hydroxyle (-OH)
2930	CH_2 élongation asymétrique	CH_2 aliphatique
2848	CH_2 élongation symétrique	CH_2 aliphatique
1661	C=O élongation	Cétone (-CO-)
1595	C=C élongation	C=C aromatique
1445	CH_2 cisaillement dans le plan	CH_2 aliphatique
1158	C-O élongation	Alcool tertiaire ($R_1R_2R_3$-OH)
703 - 910	=C-H élongation hors du plan	C=C aromatique

ANNEXE II : Présentation et caractérisation du système d'application de l'adhésif et de réticulation UV

Afin d'assurer une géométrie du patch reproductible, il est important de contrôler l'épaisseur du joint de colle, entre le feuil de peinture (peinture Polyuréthane de Mapaéro, épaisseur d'environ 60µm, fourni par Corso Magenta) et le fuselage, ainsi que sa régularité sur l'ensemble du patch. Pour parvenir à cet objectif, un procédé d'étalement nommé « doctor blade » (fourni par l'entreprise MTI Corporation) a été choisi. La largeur maximale d'étalement est de 15cm. Dans le but d'assurer un étalement à épaisseur homogène sur toute la surface du patch, un bras mécanique (cf. Figure 116), dont la vitesse de déplacement est

paramétrable à l'aide d'un arduino, permet d'imposer un mouvement de translation rectiligne à vitesse constante au « doctor blade », sur toute la longueur du patch. Une vitesse lente de 10mm/s a été choisie afin de permettre l'étalement d'adhésifs dont la viscosité avant UV est très basse. Afin d'assurer la planéité du substrat, dans ce cas, du feuil de peinture, une table à vide a été utilisée. Cette table est composée d'une cavité interne reliée à une pompe à vide et d'un tablier percé de trous espacés de 10mm, dont le diamètre est inférieur à 1mm. Le tablier a été rectifié afin d'assurer une planéité inférieure à 1µm. Grâce à une pompe à vide, une dépression peut être créée dans la cavité et permet de plaquer le substrat à la surface du tablier, et ainsi d'assurer sa planéité tout au long du procédé d'étalement et de réticulation UV.

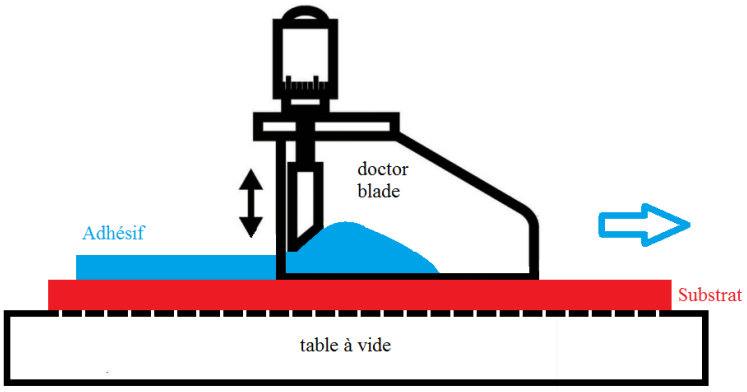


Figure 116: Procédé d'étalement de l'adhésif par doctor blade, le déplacement de celui-ci est assuré par une traverse, non représentée sur le schéma

Une fois l'adhésif étalé de manière homogène sur toute la longueur du patch, celui-ci doit être réticulé par UV. La lampe UV LEDcure VZ (cf. Figure 118), fournie par ITL UV Integration, a été choisie comme source UV de longueur d'onde principale de 365nm (catégorie des UVA, longueurs d'onde comprises entre 315 et 400nm, cf. Figure 117). D'autres types d'UV, les UVC (de 100 à 280nm) et les UVV (395 à 445nm), sont aussi présents mais ne participent pas à l'enclenchement de la réticulation UV.

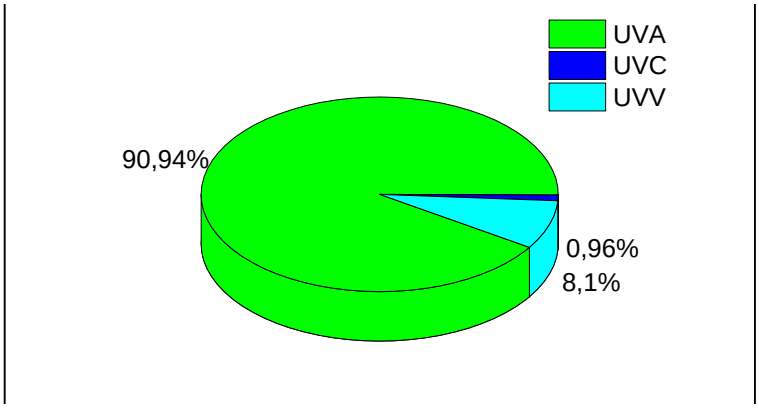


Figure 117: Répartition des longueur d'ondes des UV émis par la lampe UV.

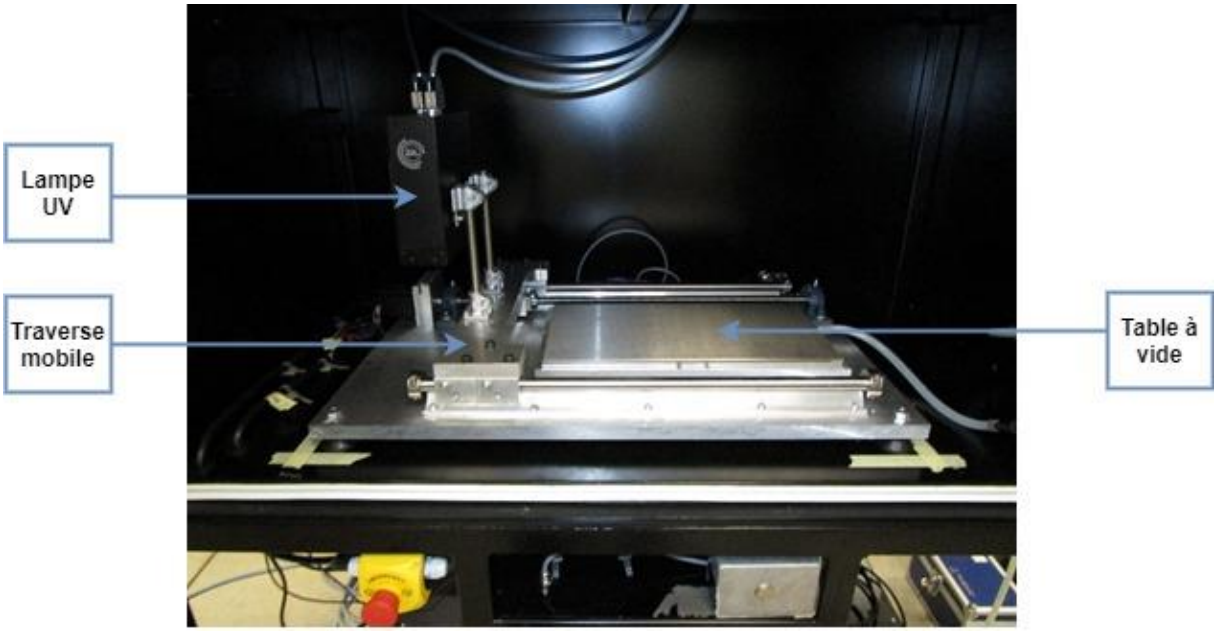


Figure 118: Procédé d'étalement et de réticulation UV de l'adhésif.

La longueur d'onde de 365nm, faisant partie de la zone de spectre des UVA, est particulièrement adaptée aux photoamorceurs présentés dans le chapitre II partie II. La répartition du rayonnement UV sur la surface de l'échantillon a été observée à l'aide d'un radiomètre UV Power Puck fourni par Equipement Scientifique (cf. Figure 119). Ainsi le radiomètre a été placé à différentes positions et la puissance des UVA a été relevée (la lampe UV est maintenue immobile durant l'essai). Ainsi, on peut observer que la puissance reçue par l'échantillon n'est pas homogène selon l'axe y. Il est donc nécessaire que l'échantillon ne soit pas trop large (60mm maximum) et soit placé au centre de la lampe.

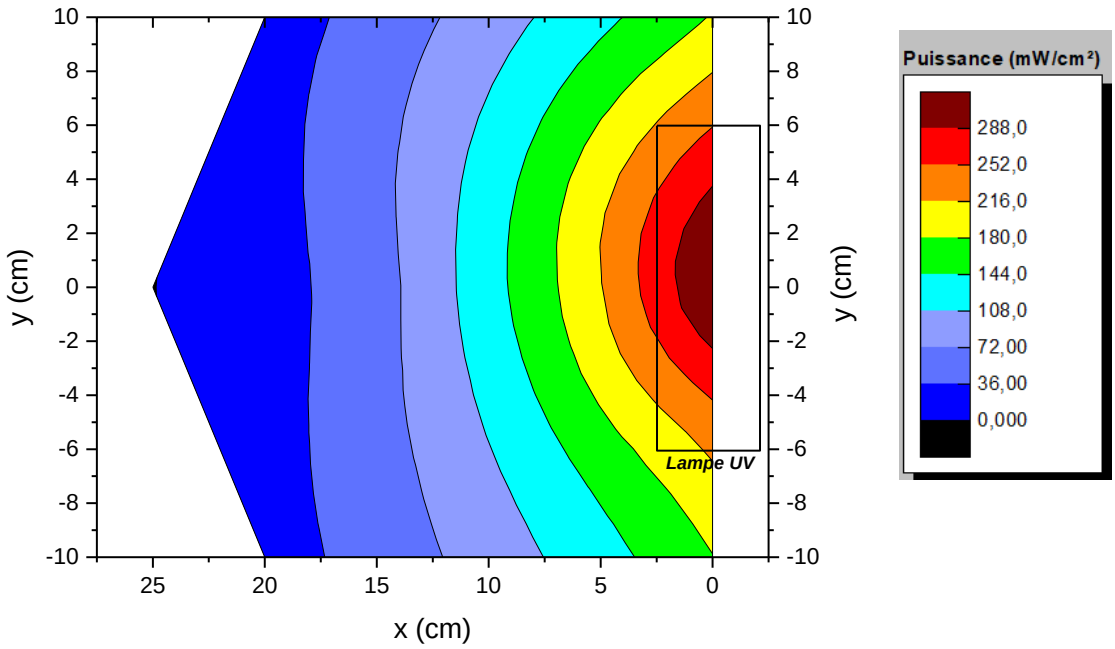


Figure 119: Répartition spatiale de la densité d'énergie d'UV à différentes distance de la lampe UV.

ANNEXE III : Caractérisation IRTF avant et après UV pour le système r=0,2 φ=70% (Zoom sur la bande à 911cm^{-1}, normalisation sur la bande à 2870cm^{-1})

Pour le système r=0,2 φ=0%, des IRTF ont été réalisés avant et après UV (cf. Figure 120). On observe que la bande caractéristique des fonctions oxiranes à 911cm^{-1} ne montre aucun changement après réticulation UV. Ceci démontre que la chaleur émise durant la réticulation UV n'a pas initié de pré-réticulation du système TETM+IPDA/AGE.

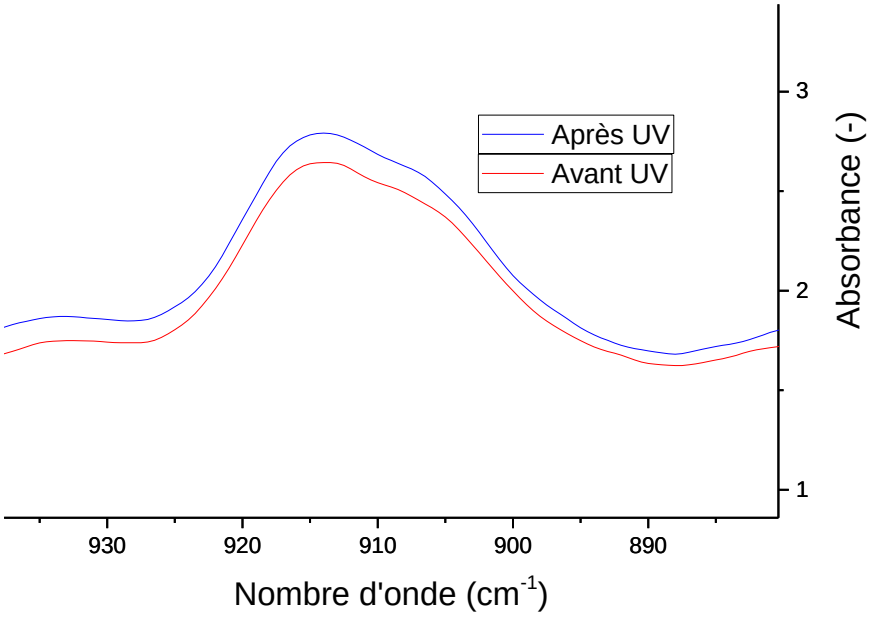


Figure 120: Spectre IRTF avant et après UV pour le système r=0,2 φ=70% (Zoom sur la bande à 911cm^{-1})

ANNEXE IV : Calcul du coefficient de solubilité pour la PEGDA

La formule utilisée pour calculer le coefficient de solubilité d'un polymère est la suivante :

$$\delta_x = \sqrt{\frac{\sum_i E_{coh,i}}{\sum_i V_i}} \qquad \text{Eq. 59)}$$

Avec $E_{coh,i}$ l'énergie de cohésion du groupement chimique i,

V_i Le volume molaire du groupement chimique i.

Les valeurs de $E_{coh,i}$ et de V_i sont visibles Tableau 29.

Tableau 29: Valeurs de $E_{coh,i}$ et de V_i pour les différents groupements chimiques présents dans la PEGDA (cf. Figure 121).

	-O-	**-CO-**	**-CH$_2$-**	**-CH-**	**=CH2**
$E_{coh,i}$ **(J/mol)**	3350	17370	4940	3430	4310
V_i **(cm^3/mol)**	3,8	10,8	16,1	-1	28,5

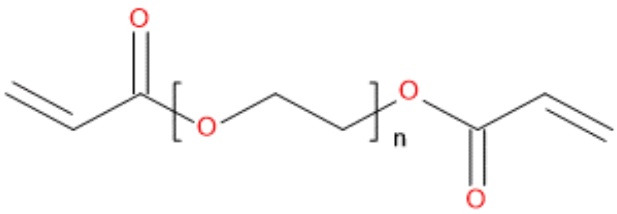


Figure 121: Structure de la PEGDA

Ci-dessous un exemple de calcul du coefficient de solubilité de la PEGDA δ_{PEGDA} non réticulée (cf. Figure 121):

$$\delta_{PEGDA} = \sqrt{\frac{2 * E_{coh,-\mathbf{CH2}-} + 2 * E_{coh,-\mathbf{CO}-} + 2 * E_{coh,-\mathbf{CH}-} + 11.2 * 2 * E_{coh,-\mathbf{O}-} + 20.4 * E_{coh,-\mathbf{CH2}-}}{2 * V_{coh,-\mathbf{CH2}-} + 2 * V_{coh,-\mathbf{CO}-} + 2 * V_{coh,-\mathbf{CH}-} + 11.2 * V_{coh,-\mathbf{O}-} + 20.4 * V_{coh,-\mathbf{CH2}-}}}$$

$$= 24.2 MPa^{\frac{1}{2}}$$

Ensuite, afin de déterminer le coefficient de solubilité de la PEGDA $\delta_{PEGDA}(\alpha)$ en fonction du taux de conversion α, on observe la différence de contribution au coefficient de solubilité Δδ entre une fonction vinyle non réagie et une fonction vinyle réagie. Ainsi, dans ce cas, Δδ=0,42. Enfin, il est possible d'appliquer l'équation suivante :

$$\delta_{PEGDA}(\alpha) = \delta_{PEGDA} + \Delta\delta * \alpha \qquad \text{Eq. 60)}$$

ANNEXE V : DSC isotherme pour r=0,4 φ=0% à T=-20°C (Avant UV)

Afin d'observer la réactivité des fonctions oxiranes et amines à T=-20°C, des essais isothermes ont été réalisés sur un mélange r=0,4 et φ=0% (cf. Figure 122). Aucun pic exothermique ne peut être observé au bout de 12 heures, la réaction de réticulation thermique entre les amines de l'IPDA et les oxiranes de la TETM n'a plus lieu pour des températures de -20°C, avant réticulation UV.

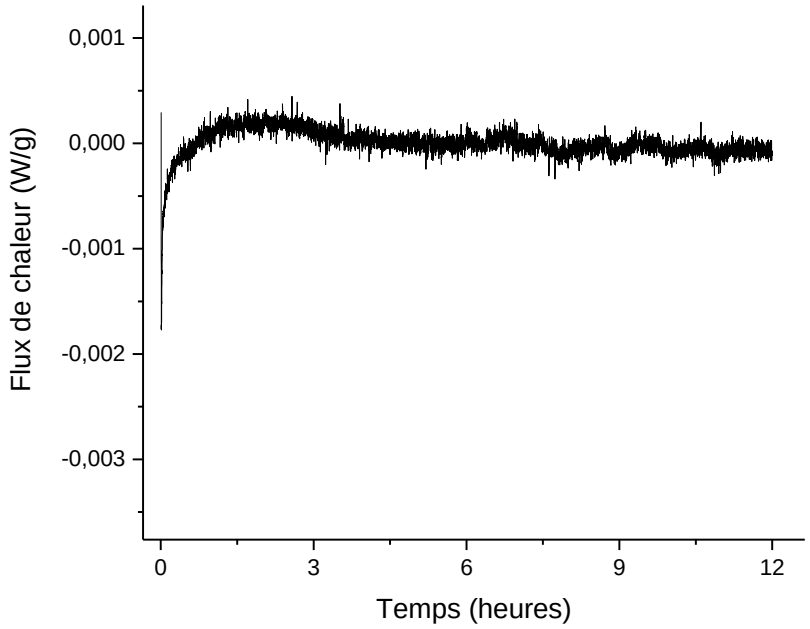


Figure 122: Thermogramme DSC pour un essai isotherme pour r=0,4 $\varphi = 0\%$ à T=-20°C

ANNEXE VI : Temps de mesure d'un point en fonction du nombre de points (rhéologie, balayage fréquentiel de 100 à 0,001 rad/s)

Le temps de mesure d'un point a été représenté en fonction du nombre de points pour un essai de balayage fréquentiel de ω=100rad/s à ω=0,001rad/s (cf. Figure 123).

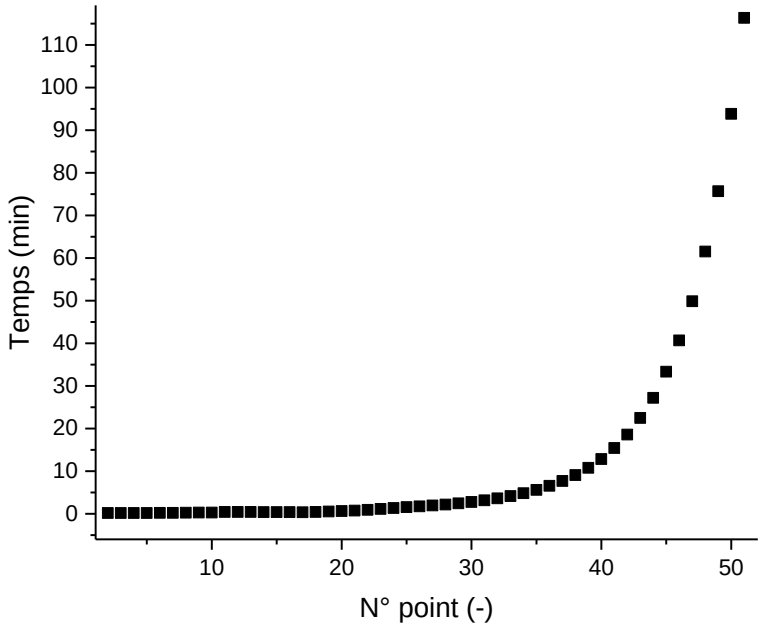


Figure 123: Temps de mesure d'un point en fonction du nombre de point pour un essai de balayage fréquentiel

ANNEXE VII : Modélisation des flux de chaleur intervenant durant la réticulation thermique au niveau du fuselage et du patch SYSCO

Afin de modéliser les flux de chaleur intervenant durant la réticulation thermique du patch SYSCO, des essais ont été réalisés sur une tôle d'aluminium 2024 T3 (1250*1250mm), durant un stage de troisième année mené par Wilfried SPLAWSKI. Au centre de cette tôle, a été placé le patch (100*100mm) sous lequel ont été positionnés des thermocouples de type T (cf. Figure 129, les points rouges présentent les positions des thermocouples). Le dispositif chauffant est une couverture chauffante (fournie par Acim Jouanin, 200*200mm), dont la température est fixée à 80°C. Les dimensions de la tôle aluminium ont été choisies largement supérieures à celles de la couverture chauffante et du patch, afin d'éviter les effets de bords.

La température des thermocouples T_1 et T_2 a été relevée Figure 125. T_1 est situé au centre de la couverture chauffante et du patch, T_2 est en dehors du patch mais toujours sous la couverture chauffante. Deux cas ont été étudiés : tout d'abord, la réticulation thermique du patch avec la couverture chauffante seule, et ensuite la réticulation thermique du patch avec la couverture chauffante sur laquelle une isolation en polystyrène expansé a été positionnée.

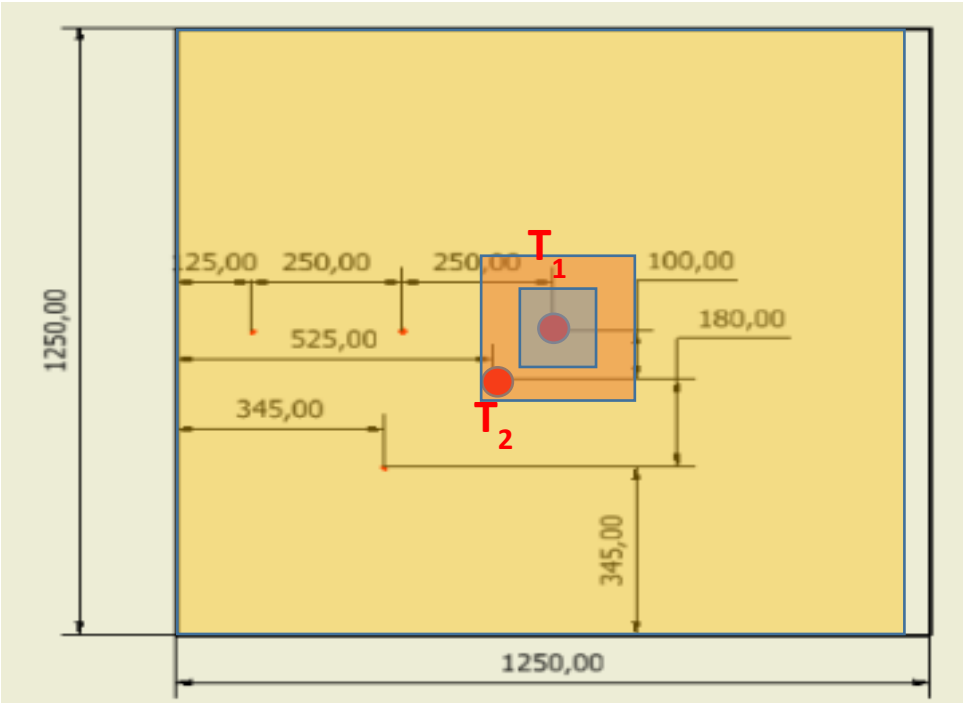


Figure 124: Montage expérimental de la modélisation des flux de chaleur intervenant durant la réticulation thermique au niveau du fuselage et du patch SYSCO (En jaune, la tôle d'aluminium ; en orange, la couverture chauffante ; en bleu, le patch SYSCO ; en rouge, les thermocouples T_1 et T_2)

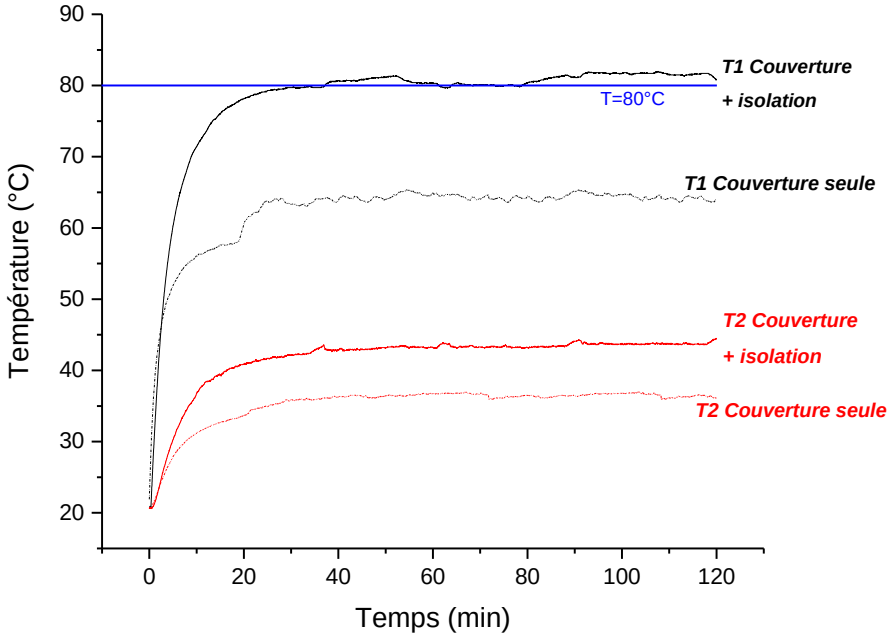


Figure 125: Relevés de température pour T_1 et T_2, avec et sans isolation.

Le relevé de températures pour le premier cas, sans isolation, montre pour T_1 un régime transitoire de 30min suivi d'un régime permanent à 65°C. Ceci démontre que la couverture chauffante ne développe pas assez de puissance thermique pour atteindre une température de 80°C. Cependant, en utilisant une isolation passive, le régime permanent est atteint en un temps identique aux essais sans isolation, mais pour une température de 80°C. Ceci met en évidence l'importance des mouvements de convexion de l'air environnant sur la température de la couverture chauffante et donc du patch. Il est intéressant de remarquer que la température de 80°C est maintenue pour un temps de 2h, temps choisi pour la réticulation thermique du patch sur le fuselage.

Le relevé de température pour T_2 est analogue à celui relevé pour T_1. Le régime permanent est atteint pour 43°C avec isolation et pour 36°C sans isolation. Ceci démontre que la décroissance de la température en s'éloignant du centre de la couverture chauffante est assez important, afin d'éviter de trop impacter thermiquement les peintures environnant le patch.

BIBLIOGRAPHIE

[1] L. T. Pappalardo, « DSC Evaluation of Epoxy and Polyimide-Impregnated Laminates (Prepregs) », *Journal of Applied Polymer Science* 21, nº 3 (1977): 809-20, https://doi.org/10.1002/app.1977.070210321.

[2] Yingfeng Yu, Huihuang Su, et Wenjun Gan, « Effects of Storage Aging on the Properties of Epoxy Prepregs », *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, nº 9 (6 mai 2009): 4340-45.

[3] « Master Bond Dual Curing Adhesive Systems | MasterBond.com », https://www.masterbond.com/products/dual-curing-adhesive-systems.

[4] V. I. Volodina, A. I. Tarasov, et S. S. Spasskii, « Polymerisation of Allyl Compounds », *Russian Chemical Reviews* 39, nº 2 (1970): 140, https://doi.org/10.1070/RC1970v039n02ABEH001947.

[5] Gerald. Oster et Nan-Loh. Yang, « Photopolymerization of vinyl monomers », *Chemical Reviews* 68, nº 2 (1 avril 1968): 125-51.

[6] Eirik S. Jensen et al., « Effect of Chemical Structure of Allyl Ethers on Polymerization and Properties of Multifunctional Acrylate Systems », *Journal of Applied Polymer Science* 42, nº 10 (1991): 2681-89.

[7] A. L. Loureiro et al., « Comparison of the Mechanical Behaviour Between Stiff and Flexible Adhesive Joints for the Automotive Industry », *The Journal of Adhesion* 86, nº 7 (16 juillet 2010): 765-87.

[8] O. Tramis et al., « Experimental investigation on the effect of nanostructuration on the adherence properties of epoxy adhesives by a probe tack test », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Special Issue on Adhesion, Surface Preparation and Adhesive Properties, 67 (1 juin 2016): 22-30.

[9] Samira El Gazzani et al., « High Temperature Epoxy Foam: Optimization of Process Parameters », *Polymers* 8, nº 6 (juin 2016): 215.

[10] Valérie Nassiet, Bouchra Hassoune-Rhabbour, et Yves Baziard, « In Situ Determination of Glass Transition Temperatures of Epoxy Adhesives in Structural Ceramic Assemblies », Applied Mechanics and Materials, 2011.

[11] Pragyan Mohan, « A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins », *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 52, nº 2 (15 janvier 2013): 107-25.

[12] Y. Yu, I. A. Ashcroft, et G. Swallowe, « An experimental investigation of residual stresses in an epoxy–steel laminate », *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26, nº 7 (1 octobre 2006): 511-19.

[13] J. B. Bajat et O. Dedić, « Adhesion and corrosion resistance of epoxy primers used in the automotive industry », *Journal of Adhesion Science and Technology* 21, nº 9 (1 janvier 2007): 819-31.

[14] Bruce Burton et al., « Epoxy formulations using Jeffamine® polyetheramines », *The Woodlands, TX: Huntsman*, 2005.

[15] EL GAZZANI, Samira. De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH. 2016. Thèse de doctorat.

[16] Fan-Long Jin, Xiang Li, et Soo-Jin Park, « Synthesis and application of epoxy resins: A review », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29 (25 septembre 2015): 1-11.

[17] Carsten Wehlack et al., « Epoxy and Polyurethane Networks in Thin Films On Metals—Formation, Structure, Properties », *Soft Materials* 5, nº 2-3 (1 décembre 2007): 87-134.

[18] OSTER, Gerald et YANG, Nan-Loh. Photopolymerization of vinyl monomers. Chemical Reviews, 1968, vol. 68, no 2, p. 125-151.
[19] Norman S. Allen, « Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 100, nº 1 (25 octobre 1996): 101-7.
[20] *VOLODINA, V. I., TARASOV, A. I., et SPASSKII, S. S. Polymerisation of allyl compounds. Russian Chemical Reviews, 1970, vol. 39, no 2, p. 140.*
[21] JENSEN, Eirik S., GATENHOLM, Paul, NANGUNERI, Srikanth R., et al. Effect of chemical structure of allyl ethers on polymerization and properties of multifunctional acrylate systems. Journal of applied polymer science, 1991, vol. 42, no 10, p. 2681-2689.
[22] MAYO, Frank R., LEWIS, Frederick M., et WALLING, Cheves. Copolymerization. VIII. The Relation Between Structure and Reactivity of Monomers in Copolymerization1. Journal of the American Chemical Society, 1948, vol. 70, no 4, p. 1529-1533.
[23] YILDIRIM, Yeliz. THE SYNTHESIS OF ALLYL GLYCIDYL ETHER COPOLYMERS AND THEIR THERMOKINETIC ANALYSIS. *Anadolu University of Sciences & Technology-A: Applied Sciences & Engineering*, 2016, vol. 17, no 2.
[24] V. MASSARDIER, « Etat de l'art concernant la compatibilité des matières plastiques. », *Macromoléculaires*, 2001.
[25] *D. W. van Krevelen et Klaas te Nijenhuis, Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions (Elsevier, 2009).*
[26] P. A. Small, « Some Factors Affecting the Solubility of Polymers », Journal of Applied Chemistry 3, no 2 (1953): 71-80.
[27] A. Bonnet et al., « Epoxy−Diamine Thermoset/Thermoplastic Blends. 1. Rates of Reactions before and after Phase Separation », *Macromolecules* 32, nº 25 (1 décembre 1999): 8517-23, https://doi.org/10.1021/ma981754p.
[28] K Dean et al., « Curing behaviour of IPNs formed from model VERs and epoxy systems I amine cured epoxy », *Polymer* 42, nº 4 (1 février 2001): 1345-59.
[29] Claus-Peter Klages et al., « Surface Functionalization at Atmospheric Pressure by DBD-Based Pulsed Plasma Polymerization », Plasmas and Polymers 5, no 2 (1 juin 2000): 79-89.
[30] B. Suthar et al., « A Review of Kinetic Studies on the Formation of Interpenetrating Polymer Networks », *Polymers for Advanced Technologies* 7, nº 4 (1996): 221-33.
[31] INOUE, Takashi. Reaction-induced phase decomposition in polymer blends. Progress in Polymer Science, 1995, vol. 20, no 1, p. 119-153.
[32] L. A. Utracki et Charles Wilkie, éd., *Polymer Blends Handbook*, 2e éd. (Springer Netherlands, 2014).
[33] Michael Rubinstein and Ralph H. Colby, « Polymer Physics », Oxford University Press Canada.
[34] RAJARARN, O. Sndhar. Quantitative image analysis and polymer blend coalescence. 1996. Thèse de doctorat. University of Toronto.
[35] Dong Won Park et Ryong Joon Roe, « Effect of added block copolymer on the phase-separation kinetics of a polymer blend. 2. Optical microscopic observations », *Macromolecules* 24, nº 19 (1 septembre 1991): 5324-29.
[36] INOUE, Takashi. Reaction-induced phase decomposition in polymer blends. Progress in Polymer Science, 1995, vol. 20, no 1, p. 119-153.
[37] A. A. Donatelli, L. H. Sperling, et D. A. Thomas, « A Semiempirical Derivation of Phase Domain Size in Interpenetrating Polymer Networks », Journal of Applied Polymer Science 21, no 5 (1977): 1189-97.

[38] Tatiana Alekseeva et al., « Reactive Compatibilization in Phase Separated Interpenetrating Polymer Networks », *Macromolecular Symposia* 210, nº 1 (2004): 291-99.
[39] M.-P. Raymond et V. T. Bui, « Epoxy/Castor Oil Graft Interpenetrating Polymer Networks », *Journal of Applied Polymer Science* 70, nº 9 (1998): 1649-59.
[40] Edward F. Cassidy et al., « Two-Component Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) from Polyurethanes and Epoxies. I. Studies on Full IPN, Pseudo-IPN, and Graft Polymer Alloys of Polyurethanes and Epoxies », *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 22, nº 8 (1984): 1839-50.
[41] Peter Van Puyvelde, Sachin Velankar, et Paula Moldenaers, « Rheology and morphology of compatibilized polymer blends », *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 6, nº 5 (1 novembre 2001): 457-63.
[42] Tao Tang et Baotong Huang, « Interfacial behaviour of compatibilizers in polymer blends », *Polymer* 35, nº 2 (1 janvier 1994): 281-85, https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90691-2.
[43] Abdellah Ajji et L. A. Utracki, « Interphase and Compatibilization of Polymer Blends », *Polymer Engineering & Science* 36, nº 12 (1996): 1574-85.
[44] Xin Jin et al., « Challenges and Solutions for Joining Polymer Materials », *Macromolecular Rapid Communications* 35, nº 18 (1 septembre 2014): 1551-70.
[45] Didier Graebling, R. Muller, et J.F. Palierne, « Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids », *Macromolecules* 26, nº 2 (1993): 320-29.
[46] Muller, R. (2007). L'apport des modèles d'émulsions en rhéologie des systèmes polyphasés. *Rhéologie*, *11*, 1-12.
[47] V. Vignaux-Nassiet, A. Allal, et J. P. Montfort, « Emulsion models and rheology of filled polymers », *European Polymer Journal* 34, nº 3 (1 mars 1998): 309-22.
[48] Albrecht Fröhlich, R. Sack, et Nevill Francis Mott, « Theory of the rheological properties of dispersions », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 185, nº 1003 (5 avril 1946): 415-30.
[49] J. G. Oldroyd et Alan Herries Wilson, « The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 218, nº 1132 (9 juin 1953): 122-32.
[50] A. Einstein, « Eine Neue Bestimmung Der Moleküldimensionen », *Annalen Der Physik* 324, nº 2 (1906): 289-306.
[51] J. J. Fay et al., « Effect of Morphology, Crosslink Density, and Miscibility on Interpenetrating Polymer Network Damping Effectiveness », *Polymer Engineering & Science* 31, nº 24 (1991): 1731-41.
[52] Mu-Shih Lin et Shin-Tien Lee, « Mechanical behaviours of fully and semi-interpenetrating polymer networks based on epoxy and acrylics », *Polymer* 38, nº 1 (1 janvier 1997): 53-58.
[53] D. Klempner, B. Muni, et M. Okoroafor, « Energy-Absorbing Multicomponent Interpenetrating Polymer Network Elastomers and Foams », in *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, vol. 395, 0 vol., ACS Symposium Series 395 (American Chemical Society, 1989), 263-308.
[54] B. J. P. Jansen et al., « Rubber-Modified Glassy Amorphous Polymers Prepared via Chemically Induced Phase Separation. 4. Comparison of Properties of Semi- and Full-IPNs, and Copolymers of Acrylate−Aliphatic Epoxy Systems », *Macromolecules* 32, nº 19 (1 septembre 1999): 6290-97.
[55] Young-Jun Park et al., « UV- and thermal-curing behaviors of dual-curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers », *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29, nº 7 (octobre 2009): 710-17.

[56] W. Arthur Green, *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide* (CRC Press, 2010).
[57] SAIKI, Naoya, KAINOU, Sayaka, SHIZUHATA, Hironori, et al. Ultraviolet/heat dual-curable film adhesives with pendant-acryloyl-functional-group-modified epoxy resin. Journal of applied polymer science, 2010, vol. 117, no 6, p. 3466-3472.
[58] Marie Chrysanthos, Jocelyne Galy, et Jean-Pierre Pascault, « Influence of the Bio-Based Epoxy Prepolymer Structure on Network Properties », Macromolecular Materials and Engineering 298, no 11 (2013): 1209-19.
[59] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (Springer Netherlands, 1980), 195-220.
[60] Ernö Pretsch, Philippe Bühlmann, et Martin Badertscher, « IR Spectroscopy », in *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data* (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009), 1-67.
[61] Igor V. Khudyakov et Nicholas J. Turro, « Laser Flash Photolysis of Photoinitiators: ESR, Optical, and IR Spectroscopy Detection of Transients », in *Carbon-Centered Free Radicals and Radical Cations* (John Wiley & Sons, Ltd, 2010), 249-79.
[62] SWINEHART, D. F. The beer-lambert law. Journal of chemical education, 1962, vol. 39, no 7, p. 333.
[63] Eirik S. Jensen et al., « Effect of Chemical Structure of Allyl Ethers on Polymerization and Properties of Multifunctional Acrylate Systems », *Journal of Applied Polymer Science* 42, nº 10 (1991): 2681-89.
[64] L. J. Bellamy, « Alkanes », in *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (Springer Netherlands, 1980), 1-23.
[65] Lena Charlotte Over et al., « Synthesis and Characterization of Epoxy Thermosetting Polymers from Glycidylated Organosolv Lignin and Bisphenol A », *Macromolecular Chemistry and Physics* 218, nº 4 (2017): 1600411.
[66] Samira El Gazzani et al., « High Temperature Epoxy Foam: Optimization of Process Parameters », *Polymers* 8, nº 6 (juin 2016): 215.
[67] Samira El Gazzani. De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH 2016. Thèse de doctorat. LGP.
[68] M. Ghaemy, M. Barghamadi, et H. Behmadi, « Cure Kinetics of Epoxy Resin and Aromatic Diamines », *Journal of Applied Polymer Science* 94, nº 3 (2004): 1049-56.
[69] HUANG, Miaoling L. et WILLIAMS, John G. Mechanisms of solidification of epoxy-amine resins during cure. Macromolecules, 1994, vol. 27, no 25, p. 7423-7428.
[70] Nicolas Sbirrazzuoli et al., « A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry », *Macromolecular Chemistry and Physics* 204, nº 15 (2003): 1815-21.
[71] Basil M. Ahmed et al., « Reaction of Amines with Aldehydes and Ketones Revisited: Access To a Class of Non-Scorpionate Tris(pyrazolyl)methane and Related Ligands », *The Journal of Organic Chemistry* 82, nº 19 (6 octobre 2017): 10549-62.
[72] AHMED, Basil M., RUDELL, Nicholas A., SOTO, Ixtlazihuatl, et al. Reaction of Amines with Aldehydes and Ketones Revisited: Access To a Class of Non-Scorpionate Tris (pyrazolyl) methane and Related Ligands. The Journal of organic chemistry, 2017, vol. 82, no 19, p. 10549-10562.
73 RAVEAU, C. Les lois du déplacement de l'équilibre et le principe de le Chatelier. J. Phys. Theor. Appl., 1909, vol. 8, no 1, p. 572-579.
[74] Carsten Wehlack et al., « Epoxy and Polyurethane Networks in Thin Films On Metals—Formation, Structure, Properties », *Soft Materials* 5, nº 2-3 (1 décembre 2007): 87-134.

[75] Jacques Cognard, *Science et technologie du collage* (PPUR presses polytechniques, 2000).
[76] MOLDENHAUER, M. G. et NAIRN, J. G. The control of ethylcellulose microencapsulation using solubility parameters. Journal of controlled release, 1992, vol. 22, no 3, p. 205-218.
[77] P. A. Small, « Some Factors Affecting the Solubility of Polymers », *Journal of Applied Chemistry* 3, nº 2 (1953): 71-80.
[78] ADAM, M. et DELSANTI, M. Light scattering by dilute solution of polystyrene in a good solvent. Journal de Physique, 1976, vol. 37, no 9, p. 1045-1049.
[79] Abdellah Ajji et L. A. Utracki, « Interphase and Compatibilization of Polymer Blends », *Polymer Engineering & Science* 36, nº 12 (1996): 1574-85.
[80] CHU, Benjamin. Structure and dynamics of block copolymer colloids. Langmuir, 1995, vol. 11, no 2, p. 414-421.
[81] Alain Lapp, Claude Picot, et Henri Benoit, « Determination of the Flory interaction parameters in miscible polymer blends by measurement of the apparent radius of gyration », *Macromolecules* 18, nº 12 (1 décembre 1985): 2437-41.
[82] I. Fortelný, A. Živný, et J. JŮza, « Coarsening of the Phase Structure in Immiscible Polymer Blends. Coalescence or Ostwald Ripening? », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 37, nº 3 (1999): 181-87.
[83] BOUSMINA, Mosto. Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions. Rheologica Acta, 1999, vol. 38, no 1, p. 73-83.
[84] INOUE, Takashi. Reaction-induced phase decomposition in polymer blends. Progress in Polymer Science, 1995, vol. 20, no 1, p. 119-153.
[85] Patricia P. Parlevliet, Harald E. N. Bersee, et Adriaan Beukers, « Residual Stresses in Thermoplastic Composites—A Study of the Literature—Part II: Experimental Techniques », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38, nº 3 (1 mars 2007): 651-65.
[86] Edward J. Hughes et John L. Rutherford, « Stress dependence of creep in bonded adhesives », *Materials Science and Engineering* 44, nº 1 (1 juin 1980): 57-62.
[87] Borchardt, Hans J. et al. (1956). « The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics ». In : *Journal of the American Chemical Society* 79, p. 41–46.
[88] Ellerstein, Stuart M (1970). « A GENERAL METHOD FOR CHARACTERIZING THERMOANALYTICAL DATA ». In : *Analytical calorimetry*. Sous ladir. de R S Porter. New Yrok : Plenum press, p. 389–395.
[89] Fuller, K. N. G. et al. (1975). « The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids ». In : *Proc. R. Soc. Lond.* 345, p. 327–342.
[90] *HUANG, Miaoling L. et WILLIAMS, John G. Mechanisms of solidification of epoxy-amine resins during cure. Macromolecules, 1994, vol. 27, no 25, p. 7423-7428.*
[91] MEYNIÉ, Laure. Evolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement. *Evolution and control of the morphology of a thermoplastic/thermosetting mixture polymerized under shear*, 2003.
[92] Allan S. Crasto, Ran Y. Kim, et John D. Russell, « In Situ Monitoring of Residual Strain Development during Composite Cure », Polymer Composites 23, no 3 (2002): 454-63.
[93] « Thermal Expansion Coefficient - an overview | ScienceDirect Topics », https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/thermal-expansion-coefficient.
[94] SALENÇON, Jean. Viscoélasticité pour le calcul des structures. Editions Ecole Polytechnique, 2009.
[95] RIVIÈRE, Lisa. Analyse des mécanismes de conduction thermique dans les composites structuraux PEEK/particules submicroniques d'argent. 2016. Thèse de doctorat.

[96] BROWNING, James, MCGINNISS, Vincent, et VIJAYENDRAN, Bhima. Method for producing single component room temperature curable low VOC epoxy coating. U.S. Patent Application No 10/627,954, 8 juill. 2004.
[97] EMMONS, William D. et FEELY, Wayne E. Ambient hydrocurable coating and adhesives compositions. U.S. Patent No 4,299,867, 10 nov. 1981.
[98] SANTOS, J., CALERO, N., TRUJILLO-CAYADO, L. A., et al. Assessing differences between Ostwald ripening and coalescence by rheology, laser diffraction and multiple light scattering. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017, vol. 159, p. 405-411.