



HAL
open science

Physico-chimie d'adhésifs polymérisés par voie non conventionnelle et adhérence sur alliage base aluminium

Sébastien Genty

► **To cite this version:**

Sébastien Genty. Physico-chimie d'adhésifs polymérisés par voie non conventionnelle et adhérence sur alliage base aluminium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2018. Français. NNT : 2018INPT0132 . tel-04218623

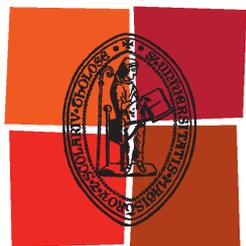
HAL Id: tel-04218623

<https://theses.hal.science/tel-04218623>

Submitted on 26 Sep 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.



Université
de Toulouse

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. SEBASTIEN GENTY

le vendredi 30 novembre 2018

Titre :

Physico-chimie d'adhésifs polymérisés par voie non conventionnelle et
adhérence sur alliage base aluminium

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

MME MAELENN AUFRAY

Rapporteurs :

M. JOCELYNE GALY, INSA LYON

Mme VERONIQUE MICHAUD, ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

Membre(s) du jury :

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

M. JULIEN JUMEL, UNIVERSITÉ DE BORDEAUX, Membre

Mme MAELENN AUFRAY, INP TOULOUSE, Membre

Mme NICOLE FRETY, UNIVERSITE MONTPELLIER 2, Membre

M. PASCAL CARRIERE, UNIVERSITE DE TOULON, Membre

M. PHILIPPE TINGAUT, SOCOMORE, Membre

« La science commence dès que le savoir, quel qu'il soit, est recherché
pour lui-même »

Éducation et sociologie (1922), **Émile Durkheim**

De convention CIFRE, cette thèse est le fruit du partenariat entre Socomore et le CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux - UMR CNRS 5085), labellisé Carnot depuis 2006. Les travaux de recherche synthétisés dans ce mémoire ont été réalisés dans le laboratoire de Socomore à Vannes et dans le laboratoire du CIRIMAT à Toulouse.



Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au CIRIMAT et en partenariat avec l'entreprise Socomore. Mes présences à Socomore (Vannes) et au CIRIMAT (Toulouse) ont rythmé ces travaux de thèse à raison de 3 semaines chez Socomore pour 1 semaine au CIRIMAT. Je suis reconnaissant de toutes ces personnes qui ont accompagné, de près ou de loin, ces travaux de thèse.

En premier lieu, je tiens à remercier grandement ma directrice de thèse Maëleonn AUFRAY. Je lui suis très reconnaissant d'avoir encadré et suivi ces travaux de thèse, toujours au plus près, sans jamais que je ne ressente de contrainte ou de solitude à cause de l'éloignement géographique. Pendant mes semaines à Toulouse, je la remercie de s'être toujours rendue disponible pour mes nombreuses sollicitations, de sa pédagogie et de ses très nombreuses idées qui ont permis de débloquent de nombreux points durs et de rassembler les pièces du puzzle de ces travaux. Mes remerciements vont ensuite à Philippe TINGAUT, mon encadrant de thèse côté Socomore et mon responsable pour mes prochaines missions dans l'entreprise : je le remercie pour ses nombreux conseils et de sa disponibilité pour assurer le bon déroulement de la thèse.

Je tiens à remercier Valérie NASSIET (Professeur à l'ENI de Tarbes) qui m'a fait l'honneur de présider ce jury et qui a observé, toujours avec grand intérêt, ces travaux au gré des conférences sur l'adhésion. Je remercie Jocelyne GALY (Directrice de Recherche à l'INSA de Lyon) et Véronique MICHAUD (Professeur à l'EPF de Lausanne) pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs et d'avoir pris le temps d'analyser de manière approfondie ce manuscrit. J'adresse mes remerciements aux membres du jury composé de Nicole FRÉTY (Professeur à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier), Pascal CARRIÈRE (Maître de conférences HDR à l'Université de Toulon) et Julien JUMEL (Maître de conférences HDR à l'Université de Bordeaux). Je les remercie tous pour leurs remarques et leurs questions intéressantes, preuve de leur intérêt pour ce travail.

Côté Toulousain

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué grandement à ces travaux. Merci à Oliver MARSAN pour les formations, les discussions et son aide précieuse pour les analyses spectroscopiques ; Pascal FLOQUET pour son soutien sur les analyses en composantes principales et les discussions des différentes analyses statistiques ; Claire TENDERO pour son aide et son implication sur les plans d'expérience et les cartographies de surface ; Diane SAMELOR pour son aide précieuse pour certaines manipulations au laboratoire ; Claudie JOSSÉ pour la préparation FIB et les analyses MEB ; Corinne DUFAURE-LACAZE, François SENOCQ et Nicolas CAUSSÉ pour les discussions techniques très intéressantes et enrichissantes. Je tiens à remercier également le personnel et les doctorants du CIRIMAT pour avoir rendu ces travaux de thèse encore plus agréables : Laura, Adeline, Pierre, Alexandre, Benoît, Thiago, Jean-Baptiste, Simon, Fouzi, Yann, Matthieu, Tom, Jordan, Annabelle, Clément, Aurélien et Dominique. Merci pour les moments passés autour du café, les discussions à l'heure du déjeuner ou en dehors du laboratoire.

Du côté Breton

J'exprime toute ma gratitude à Bernard LE TURDU de m'avoir permis de réaliser la thèse chez Socomore et pour son intérêt dans ces travaux. Merci aussi à Grégoire HERVE qui m'a laissé la liberté de choisir le sujet de thèse et le laboratoire de recherche, et qui m'a soutenu dans ces choix par la suite. Un grand merci à Chloé ALBERT (Apprentie) et Matthieu LAHARGOUE (Stagiaire) pour les mesures réalisées et à l'aide pour la réalisation de ce travail. Je remercie particulièrement Clémence, Germain, Raphaël et Aurélien (Bon vent du côté de Toulouse !) qui forment le plateau « Adhésifs & Mastics » ; merci à Lamia pour avoir maintenu la pression pendant la phase de rédaction (☺) et à Marion pour son soutien mais aussi pour nos discussions nocturnes quand nous étions encore dans le même bureau. Je remercie également tous les collègues de Socomore qui ont suivi l'avancé de ses travaux et qui m'ont soutenu dans les différentes phases de la thèse : Jean-Louis, Nadia, Clémentine, Gwenaëlle, Eléa, Aurore, Renaud, Anaïs, Benoit, Claire, Simon, Véronique, Thierry, Sébastien, Salvatore, et tous ceux qui se sont intéressés (ou inquiétés) de l'avancement de ces travaux : je m'excuse de ne pas pouvoir tous les citer. Je tiens à remercier Annie pour m'avoir aidé à organiser les déplacements à Toulouse, accompagnés de quelques imprévus (ils ont été nombreux ...) ; ainsi, je remercie *Hop !* pour les plus de 100 heures de vol qui n'aurait pas été aussi vivantes

s'il n'y avait pas eu les retards, les décollages ratés (les atterrissages ratés aussi), les foudroiements (2 fois), la fumée moteur dans la cabine, un pilote refusant de se rendre à Nantes (préférant la chaleur de Marseille), les pannes de moteurs, de batteries ou de volets, et bien d'autres encore... Je remercie chaleureusement Aline (stagiaire chez Socomore lorsque j'étais en quête d'un laboratoire de recherche pour le montage du projet de thèse) pour m'avoir orienté vers le CIRIMAT et m'avoir mis en relation avec Maëlen. Finalement, la thèse aurait été bien différente (ou inexistante !) si tu n'avais pas été là.

J'ai une pensée pour ma famille et notamment Ninie (ça y est, notre plafond de verre est brisé, à ton tour de devenir docteur), Bulette (pour nos discussions philosophiques et pour m'avoir fait découvrir de nombreux artistes musicaux qui ont accompagné certaines phases de la rédaction), Andy (pour ton aide plus que précieuse avec les corrections de mon anglais), Patate et Butternut (qui clôturent 2018 en fanfare !).

Finalement, un grand merci à Alex de m'avoir soutenu tout au long de ce projet de thèse, même si cela a impliqué 3 années à deux en pointillées et pour son aide précieuse (notamment informatique et orthographique) pour la rédaction du manuscrit. Enfin (!), nous allons pouvoir profiter d'un peu plus de temps libre.

Productions scientifiques

Articles publiés et en préparation

[A] S. Genty, J.-B. Sauvage, P. Tingaut, M. Aufray, *Experimental and statistical study of three adherence tests for an epoxy-amine/aluminum alloy system: Pull-Off, Single Lap Joint and Three-Point Bending tests*, Int. J. Adhes. Adhes. 79 (2017) 50–58.

[B] S. Genty, P. Tingaut, M. Aufray, *Fast polymerization at low temperature of an infrared radiation cured epoxy-amine adhesive*, Thermochim. Acta. 666 (2018) 27–35.

[C] (En cours d'écriture) S. Genty, M. Lahargoue, P. Tingaut, M. Aufray, *Practical adhesion of a two-part structural paste adhesive: Pull-Off, Single Lap Joint and Three-Point Bending testing*.

[D] (En cours d'écriture) S. Genty, P. Tingaut, M. Aufray, *Effects of infrared radiation on mechanical properties of an epoxy-amine adhesive by using Central Composite Design method*.

[E] (Manipulation en cours) S. Genty, P. Tingaut, C. Albert, M. Aufray, *Infrared curing of a filled and formulated epoxy adhesive*.

Posters

[A] Étude expérimentale et statistique de trois tests d'adhérence d'un adhésif époxyde-amine sur substrat aluminium : le « Pull-off », le joint à simple recouvrement et la flexion trois-points, Sébastien Genty, Philippe Tingaut, Maëlen Aufray, *19^{ème} Journées d'Étude sur l'Adhésion (JADH)*, Sainte-Maxime, le 11 octobre 2017

[B] Fast polymerization at low temperature of an epoxy-amine adhesive by Infrared radiation, Sébastien Genty, Philippe Tingaut, Maëlen Aufray, *12^{ème} European Adhesion Conference (EURADH)*, Lisbonne, le 5 septembre 2018

Communications orales

[A] Polymérisation sur demande d'un « liquid shim » par rayonnement infrarouge, Sébastien Genty, Philippe Tingaut, Maëlen Aufray, *Journées GFP Sud-Ouest*, Bordeaux, le 9 mars 2017

[B] Cure-On-Demand epoxy-amine liquid shim by using an Infrared lamp emitter: a kinetic study, Sébastien Genty, Philippe Tingaut, Maëlen Aufray, *European Polymer Federation Congress*, Lyon, le 5 juillet 2017

[C] Polymérisation sur demande d'un adhésif époxyde-amine : étude cinétique, Sébastien Genty, Philippe Tingaut, Maëlen Aufray, *19^{ème} Journées d'Étude sur l'Adhésion (JADH)*, Sainte-Maxime, le 11 octobre 2017

[D] Vulgarisation scientifique : *Intervention sur France Culture lors de l'émission « La méthode scientifique »*, le 21 février 2018

[E] Fast polymerization at low temperature of an epoxy-amine adhesive by infrared radiation, Sébastien Genty, Philippe Tingaut, Maëlen Aufray, *6th World Conference on Adhesion and Related Phenomena (WCARP)*, San Diego, le 28 février 2018

[F] Effects of infrared radiation on mechanical properties of an epoxy-amine adhesive by using Design of Experiment, Sébastien Genty, Philippe Tingaut, Maëlen Aufray, *12th European Adhesion Conference (EURADH)*, Lisbonne, le 6 septembre 2018

Sommaire

ABREVIATIONS ET SYMBOLES	1
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I . ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	11
Préambule	12
1. Les adhésifs polyépoxy.....	13
2. Interactions époxyde-amine/substrat.....	33
3. Polymérisation sur demande.....	36
4. Conclusions.....	50
CHAPITRE II . MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	53
1. Préparation des substrats et des réactifs.....	55
2. Dispositif de polymérisation par rayonnement infrarouge	58
3. Techniques de suivi de réaction	61
4. Analyses mécaniques et adhérence.....	67
5. Analyse statistique.....	72
CHAPITRE III . ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ADHÉSIF MODÈLE POLYMERISÉ THERMIQUEMENT.....	79
Préambule	80
1. Cinétique de polymérisation de l'adhésif modèle.....	81
2. Cinétique de polymérisation dans l'interphase polymère/métal..	100
3. Conclusions.....	107

CHAPITRE IV . ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ADHÉSIF POLYMERISÉ	
SOUS INFRAROUGE	109
Préambule	110
1. Présentation de la lampe infrarouge	111
2. Cinétique de polymérisation par rayonnement infrarouge	115
3. Décorrélacion du flux radiatif et de la température induite.....	138
4. Mécanisme de polymérisation sous lampe infrarouge	149
5. Conclusions.....	161
CHAPITRE V . PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES APRÈS POLYMERISATION	
SOUS INFRAROUGES	163
Préambule	164
1. Détermination du test pour la mesure de l'adhérence et de la préparation de surface adaptée	165
2. Adhérence et propriétés mécaniques de l'adhésif modèle polymérisé sous lampe infrarouge	166
3. Effet des paramètres de la lampe IR.....	173
4. Optimisation des paramètres initiaux	186
5. Conclusions.....	192
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	195
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	201
ANNEXES	215
1. Spectres infrarouges des produits purs.....	217
2. Détermination du test d'adhérence et de la préparation de surface de l'alliage AA 2024-T3	221
3. Préparation de surface sélectionnée pour les essais d'adhérence en flexion trois-points.....	235
4. Paramètre de Weibull dans le plan d'expérience.....	236

Abréviations et symboles

Abréviations

AHEW	<i><u>A</u>mine <u>H</u>ydrogen <u>E</u>quivalent <u>W</u>eight</i> : Masse équivalente en fonction amine (NH)
ANOVA	<i><u>A</u>nalysis <u>o</u>f <u>V</u>ariance</i> : Analyse de la variance
CFRP	<i><u>C</u>arbon <u>F</u>iber <u>R</u>einforced <u>P</u>olymer</i> : Polymère renforcé de fibres de carbone
D.E.H. TM 24	Durcisseur de type TETA (Nom commercial)
D.E.R. TM 332	Prépolymère époxyde de type DGEBA (Nom commercial)
DBU	1,8- <u>D</u> iaza <u>b</u> icyclo[5.4.0] <u>u</u> ndéc-7-ène
DGEBA	<u>D</u> iglycidyl <u>é</u> ther de <u>B</u> isphénol <u>A</u>
DMEDA	1,2- <u>D</u> imethylethylened <u>i</u> amine
DoE	<i><u>D</u>esign <u>O</u>f <u>E</u>xperiment</i> en Anglais. Connue en Français par « Plan d'expérience »
DSC	<i><u>D</u>ifferential <u>S</u>canning <u>C</u>alorimetry</i> : Calorimétrie différentielle à balayage
EDA	<u>É</u> thylène <u>D</u> iamine
EEW	<i><u>E</u>poxy <u>E</u>quivalent <u>W</u>eight</i> : Masse équivalente en fonction époxyde
IR	<u>I</u> nfrarouges
LIR	<u>L</u> ointains <u>i</u> nfrarouges
MIR	<u>M</u> oyens <u>i</u> nfrarouges
PE	<u>P</u> oly <u>é</u> thylène
phr	<i><u>P</u>art per <u>H</u>undred <u>R</u>esin</i> : Quantité pour 100 grammes de résine
PIR	<u>P</u> roches <u>i</u> nfrarouges
TETA	<u>T</u> ri <u>é</u> thylène <u>T</u> etramine
TETA modifiée	TETA restée 3 heures en contact avec un substrat métallique, et ayant réagi avec lui

Symboles

A	Second paramètre de la fonction $K(T)$
A^0_{1609}	Aire du pic à 1608 cm^{-1} au temps initial [s.d.]
A^0_{4530}	Aire du pic à 4530 cm^{-1} au temps initial [s.d.]
A^0_{5988}	Aire du pic à 5988 cm^{-1} au temps initial [s.d.]
A^0_{915}	Aire du pic à 915 cm^{-1} au temps initial [s.d.]
A^t_{1608}	Aire du pic à 1608 cm^{-1} à un temps t [s.d.]
A^t_{4530}	Aire du pic à 4530 cm^{-1} à un temps t [s.d.]
A^t_{5988}	Aire du pic à 5988 cm^{-1} à un temps t [s.d.]
A^t_{915}	Aire du pic à 915 cm^{-1} à un temps t [s.d.]
b	Largeur du spécimen poutre en [mm]
d	Épaisseur du spécimen poutre en [mm]
e	Épaisseur du spécimen haltère en [mm]
E	Module en traction en [GPa]
$E_{\alpha,i}$, E_{α} , E_1 ou E_2	Energie d'activation en [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
$f(\alpha)$	Terme dépendant du taux de conversion de l'équation cinétique [s.d.]
F_f	Force à rupture en flexion en [N]
F_r	Force à rupture en traction en [N]
F_{ratio} ou F	Rapport de Fisher [s.d.]
H_0	Hypothèse nulle [-]
IR- T_{Min}	Polymérisation IR dont la température induite est minimisée
IR- Φ_{Auto}	Polymérisation IR dont le flux radiatif est régulé automatiquement
IR- Φ_{Max}	Polymérisation infrarouge dont le flux radiatif est maximisé
j	Numéro de l'essai [s.d.]
k	Constante de réaction en [s^{-1}]
K	Constante d'étalonnage en [$\mu\text{V}/(\text{W}\cdot\text{m}^2)$]
$K(T)$	Terme vitesse de l'équation cinétique en [s^{-1}]
k_1	Constante de réaction catalysée en [s^{-1}]
k_2	Constante de réaction non catalysée en [s^{-1}]
k_{ref}	Premier paramètre de la fonction $K(T)$ en [s^{-1}]
l	Largeur du spécimen haltère en [mm]
L	Distance entre appuie en [mm]

Abréviations et symboles

m	Ordre partiel de réaction [s.d.]
m_w, m_1 ou m_2	Module de Weibull [s.d.]
n	Ordre partiel de réaction [s.d.]
N	Nombre d'échantillon testé [s.d.]
P	Probabilité de défaillance [s.d.]
R	Constante des gaz parfait en [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
T	Température en [K]
t	Temps en [s]
T_{C1}	Température du thermocouple 1
T_{C2}	Température du thermocouple 2
T_f	Température de fusion en [$^{\circ}\text{C}$]
T_g	Température de transition vitreuse en [$^{\circ}\text{C}$]
$T_{g\infty}$	Température de transition vitreuse maximale que peut atteindre un matériau lorsque la réaction est terminée (taux de conversion de 1) en [$^{\circ}\text{C}$]
T_{g0}	Température de transition vitreuse initiale d'un mélange époxyde-amine en [$^{\circ}\text{C}$]
$T_{g\infty}$	Température de transition vitreuse maximale que peut atteindre un matériau lorsque la réaction est totale en [$^{\circ}\text{C}$]
t_{Gel}	Temps nécessaire pour atteindre le point de gel en [Min]
T_{ref}	Température de référence en [K]
T_s	Température en [K]
$t_{\text{Vitrification}}$	Temps en minutes nécessaire pour atteindre la vitrification en [Min]
$t\alpha_i$	Temps nécessaire pour atteindre le taux de conversion considéré α à la température T_i en [s]
V	Tension V en [μV]
valeur-p	Probabilité d'observer F si l'hypothèse nulle H_0 est vérifiée
$V_{\text{IR-Non thermique}}$	Vitesse de réticulation pendant la phase où l'effet non thermique est prédominant
$V_{\text{IR-Thermique}}$	Vitesse de réticulation pendant la phase où l'effet thermique est prédominant
V_m	Volume d'échantillon dans l'équation de Weibull
V_{Max}	Vitesse de polymérisation maximale en [s^{-1}]
X_i ou X_j	Facteurs du DoE [s.d.]
Y	Réponse étudiée selon le DoE [-]

Abréviations et symboles

α	Taux de conversion [s.d.]
$\alpha_i, \alpha_{ii},$ α_{ij} OU α_0	Effet des facteurs [s.d.]
α_{Int}	Taux de conversion déterminé par analyse thermique en mode isotherme [s.d.]
α_{Max}	Taux de conversion maximal [s.d.]
α_{MIR-E}	Taux de conversion déterminé en analyse spectroscopique MIR par intégration du pic époxyde
α_{PIR-A}	Taux de conversion déterminé en analyse spectroscopique PIR par intégration du pic amine
α_{PIR-E}	Taux de conversion déterminé en analyse spectroscopique PIR par intégration du pic époxyde
α_{Polym}	Taux de conversion déterminé par analyse thermique en mode dynamique
β	Vitesse de montée en température en [K.s ⁻¹]
ΔC_{p0}	Variation de capacité calorifique à de la T _{g0} [s.d.]
$\Delta C_{p\infty}$	Variation de capacité calorifique à de la T _{g∞} [s.d.]
ΔF	Différence de force appliquée dans une gamme de déformation donnée en [N]
ΔH	Enthalpie de réaction en [J.g ⁻¹]
ΔH_r	Enthalpie de réaction résiduelle en [J.g ⁻¹]
ΔH_T	Enthalpie de réaction totale en [J.g ⁻¹]
$\Delta \varepsilon$	Déformation donnée sans dimensions [s.d.]
ε	Erreur expérimentale [s.d.]
λ	Rapport entre les capacités calorifiques [s.d.]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann en [W.m ⁻¹ .K ⁻⁴]
σ	Contrainte en [MPa]
σ_0	Facteur de normalisation en [MPa]
σ_f	Contrainte à rupture en flexion en [MPa]
σ_r	Contrainte à rupture en traction en [MPa]
σ_u	Contrainte en dessous de laquelle la probabilité de défaillance est nulle en [MPa]

Introduction

Les challenges du secteur aéronautique

La recherche et le développement dans le secteur aéronautique sont animés par plusieurs challenges. : parmi eux, les **défis environnementaux** sont le plus souvent décrits et étudiés. Il s'agit par exemple des problématiques autour de la réduction des émissions et de la consommation de carbone, ou encore de la suppression de composés dangereux pour l'homme et l'environnement, comme le remplacement du Cr^{VI} par exemple.

Dans le même temps, avec l'essentiel du paiement des avions qui effectue à la livraison, les OEM¹ se sont lancés dans une **course technologique** afin de proposer des délais de livraisons des appareils de plus en plus courts. Par exemple, en 2017, Boeing reste le leader mondial en termes d'avions livrés (763 appareils contre 710 pour son homologue Européen Airbus) malgré des commandes records pour Airbus bien supérieures (1109 commandes pour Airbus contre 912 pour Boeing en 2017). Ainsi, la bataille concurrentielle ne se situe pas forcément au nombre d'avions commandés mais plutôt à la capacité de livraison. Par conséquent, le secteur aéronautique entre dans une **ère de production en série** avec des moyens qui évoluent continuellement. Si ce challenge n'est pas directement scientifique pour les constructeurs aéronautiques (contrairement aux défis environnementaux), il le devient pour les fournisseurs de produits chimiques : comment adapter les produits chimiques, avionables ou non, à l'augmentation des cadences de production ?

¹ OEM pour Original Equipment Manufacturer. En français : Fabricant d'Équipement d'Origine (FEO).

Les adhésifs dans l'aéronautique

L'assemblage des matériaux peut être effectué de plusieurs façons : il peut être réalisé thermiquement (exemple de la soudure), mécaniquement (avec le rivetage ou le boulonnage) ou chimiquement (par l'utilisation d'adhésifs). Spécifiquement, l'assemblage chimique des matériaux, alors simplement appelé **collage**, peut être abordé scientifiquement de trois manières : avec une vision chimique, physique ou mécanique. Les sciences qui en résultent, indiquées dans la Figure 1, peuvent prendre plusieurs formes ; la **science de l'adhésion** est au centre de toutes ces approches.

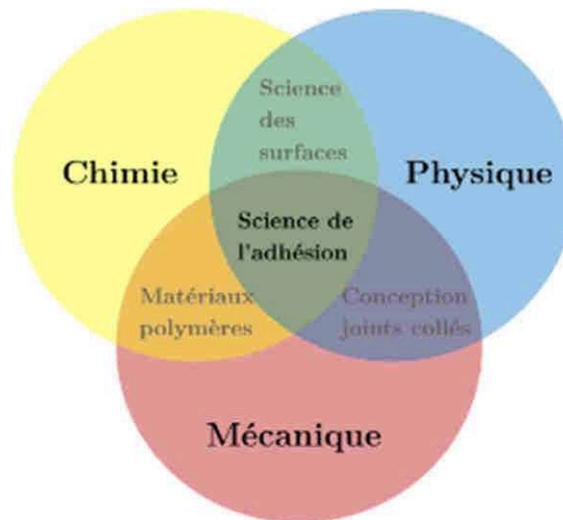


Figure 1 : Les sciences du collage.

Les adhésifs de **calages** (aussi appelés « *shims* ») sont utilisés lors des opérations d'assemblage afin de combler les interstices entre les pièces assemblées (métalliques ou composites). La nécessité du calage est particulièrement importante dans les opérations d'assemblage dans l'aéronautique et l'aérospatiale, car elle permet une redistribution des contraintes plus régulières et le transfert de charge dans le joint, ce qui réduit l'endommagement en fatigue et augmente la durée de vie de la structure. Ces adhésifs peuvent être classés en 3 catégories différentes :

- les adhésifs **solides**, qui sont la plupart du temps constitués du même matériau que les substrats ;
- les adhésifs **pelables**, qui peuvent être constitués de plusieurs couches de feuilles retirables une par une jusqu'à ce qu'un bon ajustement soit obtenu ;
- les adhésifs **liquides**, qui peuvent être utiles pour le remplissage des interfaces irrégulières ou coniques. Ceux-ci sont généralement utilisés pour combler les interstices inférieurs à 0,7 mm.

La problématique de la polymérisation

Chimiquement, les « *shim* » sont des matériaux bi-composants qui réticulent à température ambiante. Cela signifie que la polymérisation du matériau consiste en la réaction entre un prépolymère **époxyde** (la plupart du temps contenant des charges minérales et/ou métalliques) et un mélange d'**amines**. La cinétique de cette polymérisation dépend de plusieurs facteurs (température, nature des époxydes et amines, stœchiométrie du mélange, etc...) mais varie généralement d'une dizaine d'heures à plusieurs jours. Pendant la réticulation du mélange, plusieurs temps technologiques sont définis :

- Le temps de **manipulation** (*Handling time*) : Il s'agit du temps pendant lequel le mélange époxyde/amine reste manipulable et applicable. Il est généralement de quelques dizaines de minutes.
- Le temps avant **perçage** (*Drill time*) : Il s'agit du temps avant lequel le perçage de la structure au travers du « *shim* » devient impossible. Il est généralement de quelques heures.
- Le temps de **complète réticulation** (*Full cure time*) : Il s'agit du temps après lequel le matériau est considéré stable, c'est-à-dire lorsque le taux de conversion α_{Max} est constant. Il est généralement de plusieurs dizaines d'heures.

Dans l'aéronautique, l'augmentation des cadences de production amène à faire évoluer ces temps technologiques. Ainsi, les matériaux de demain devront atteindre leur complète réticulation en quelques minutes, sans pour autant réduire le temps de manipulation et de perçage. Cette antinomie ne peut être atteinte qu'en considérant une **polymérisation** époxyde/amine initialement **lente**, mais pouvant être **accélérée à tout moment** par un agent extérieur : dans ces travaux de thèse, il s'agit du rayonnement infrarouge.

Le plan de thèse

Un **premier chapitre** est consacré aux éléments bibliographiques qui seront utilisés lors des développements scientifiques des chapitres suivants. Découpé en trois parties, ce chapitre bibliographique introduira les éléments théoriques concernant les adhésifs polyépoxy (mécanismes réactionnels, modèles cinétiques et calculs associés), les interactions qui peuvent se produire lors de l'application d'un tel adhésif sur un substrat métallique (principalement les interactions époxy/métal et amine/métal), et enfin une partie concernant la polymérisation sur demande par rayonnement infrarouge sera traitée (les facteurs influents et les propriétés physico-chimiques des adhésifs après polymérisation sous lampe infrarouge).

Le **deuxième chapitre** présentera succinctement les méthodes utilisées pendant ces travaux de thèse. Après une présentation de l'adhésif modèle et du dispositif de polymérisation par rayonnement infrarouge, les techniques de suivi de réaction (DSC et spectroscopie infrarouge) et les tests de détermination des propriétés mécaniques (en traction, flexion et l'adhérence) seront détaillés. Ensuite, les outils mathématiques pour le traitement statistique seront introduits (l'analyse de Weibull et les plans d'expérience).

Dans le **troisième chapitre**, la cinétique de polymérisation (par voie thermique) de l'adhésif modèle sera étudiée : d'abord à l'échelle de l'adhésif en volume (en ne considérant que la réaction époxyde-amine), puis la cinétique dans l'interphase formée entre l'adhésif et le substrat métallique.

Le **quatrième chapitre** sera consacré à l'étude cinétique de l'adhésif sous rayonnement infrarouge (par voie non conventionnelle). Les effets induits par les infrarouges seront d'abord mis en avant puis une proposition phénoménologique du mécanisme sera présentée au travers de différentes expériences complémentaires.

Le **cinquième et dernier chapitre** sera consacré aux propriétés mécaniques (adhérence, contrainte à rupture en traction et flexion). D'abord, la simple comparaison sera proposée entre les propriétés de l'adhésif polymérisé thermiquement et par rayonnement infrarouge, puis une étude de l'influence des paramètres de la lampe et leur optimisation sera réalisée grâce à la méthode des plans d'expérience.

Pour terminer, une conclusion générale à l'ensemble de ces travaux et une ouverture vers les phénomènes qui resteraient à étudier clôtureront la synthèse de ces travaux.

Chapitre I . Éléments bibliographiques

Sommaire

Préambule	12
1. Les adhésifs polyépoxy.....	13
1.1. Les pâtes de calage dans l'aéronautique	13
1.2. Mécanisme réactionnel des mélanges époxyde-amine	18
1.3. Modèles cinétiques	21
1.4. Calcul des énergies d'activation.....	25
2. Interactions époxyde-amine/substrat	33
2.1. De l'interface à l'interphase.....	33
2.2. Empreinte de l'interphase	35
3. Polymérisation sur demande.....	36
3.1. Moyens de polymérisation sur demande	38
3.2. Techniques de polymérisation sous infrarouge	42
3.3. Facteurs influents de la polymérisation infrarouge.....	43
3.4. Propriétés des adhésifs polymérisés sous infrarouge.....	46
4. Conclusions.....	50

Préambule

Ce premier chapitre ne constitue pas un état de l'art généraliste sur les adhésifs, mais rassemble l'ensemble des données bibliographiques nécessaires à la compréhension et à la discussion des phénomènes observés pendant les travaux de thèse. Il sert donc de grille de lecture pour les chapitres de résultats ; les chapitres III, IV et V, respectivement consacrés à la polymérisation par voie conventionnelle (thermique), non conventionnelle (infrarouge) et les propriétés mécaniques après polymérisation infrarouge. Ce premier chapitre est articulé en trois parties. La première partie résume les données bibliographiques concernant les adhésifs polyépoxy et les mécanismes de polymérisation, avec un complément portant sur les modèles cinétiques et le calcul des énergies d'activation. Elle sera notamment utile pour les chapitres III et IV. La seconde partie rassemble les informations sur la formation d'interphase lorsqu'un adhésif polyépoxy est mis en contact avec une surface métallique. Elles permettront d'alimenter les discussions sur l'étude de l'interphase dans le cas de la polymérisation par voie conventionnelle (Chapitre III) et par voie non conventionnelle (Chapitre IV). Enfin, la dernière partie sera consacrée aux phénomènes décrits dans la littérature sur la polymérisation par rayonnement infrarouge. Un intérêt particulier sera apporté sur les différents moyens de polymérisation infrarouge, les facteurs influents et les propriétés des adhésifs polymérisés sous lampe infrarouge. Par conséquent, ces données bibliographiques seront particulièrement utiles lorsque seront étudiées la cinétique de polymérisation sous infrarouge (Chapitre IV) et les propriétés mécaniques de cet adhésif après polymérisation sous rayonnement infrarouge (Chapitre V).

1. Les adhésifs polyépoxy

En tenant compte des propriétés mécaniques, les adhésifs peuvent être considérés comme structuraux lorsque la résistance mécanique est proche de celle du matériau à coller lui-même (généralement au-dessus de 20 MPa), ou non structuraux quand les propriétés mécaniques sont faibles. Les adhésifs structuraux peuvent être classés suivant leur nature chimique, avec les adhésifs thermoplastiques (acrylates, cyanoacrylates, polyesters, polyamides, etc.) ou les **thermodurcissables** (polyépoxy, polyesters insaturés, polyimides, polyuréthanes, etc.). Parmi ces grandes familles chimiques d'adhésifs, les **polyépoxy** sont au cœur de cette étude du fait de leur prédominance dans le marché aéronautique. Historiquement, ils ont été utilisés dans les structures secondaires puis étendus aux assemblages structuraux, rivalisant aujourd'hui avec les autres formes d'assemblages comme la soudure, le rivetage ou le boulonnage.

Dans cette première partie consacrée à la bibliographie, après une introduction à l'utilisation des adhésifs de calage dans l'aéronautique, le mécanisme réactionnel des mélanges époxyde-amine sera présenté. Les modélisations possibles de la cinétique puis les calculs d'énergies d'activation de ce type de réaction seront par ailleurs présentés.

1.1. Les pâtes de calage dans l'aéronautique

Les réductions du poids et des coûts sont les deux principaux challenges dans l'industrie aéronautique qui ont conduit à l'augmentation de l'utilisation de matériaux composites. Par exemple, l'Airbus A 350 et le Boeing B 787 sont composés de plus de 50 % de composites (*Carbon Fiber Reinforced Plastic-CFRP*) [1–3]. Du point de vue de l'assemblage, l'emploi de ce type de matériaux conduit à des difficultés techniques supplémentaires. Par exemple, une déformation (aussi appelée *spring back* en Anglais) ou une variation de l'épaisseur peuvent se produire pendant la fabrication de composites, entraînant la formation d'un espace dans les structures composite/composite ou composite/métal [4,5]. Ces interstices sont très dangereux pour la durabilité de la structure, notamment parce que des concentrations de contraintes peuvent alors apparaître. Afin de **combler ce gap** et de réduire cette **concentration de contraintes**, des pâtes de calage (connues sous le nom de *liquid Shim* en Anglais) sont généralement appliquées. La Figure I-1 permet de schématiser leur utilisation.

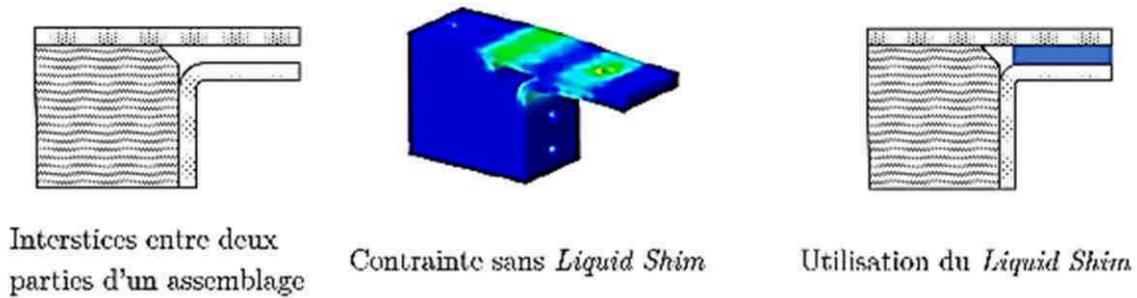


Figure I-1 : Utilisation des pâtes de calage pour réduire la concentration de contraintes¹.

Outre l'emploi dans les radômes, l'utilisation des pâtes de calage est assez importante dans la fabrication des ailes d'avion qui sont caractérisées par une structure particulière appelée « *rib-to-skin* » (Figure I-2), littéralement *squelette-peau*. Généralement, le squelette de l'aile d'avion est métallique et la peau en composite. Pour les raisons évoquées précédemment, il est possible que le contact ne soit pas parfait entre ces deux parties de la structure et que l'utilisation de pâtes de calage soit alors nécessaire. Lorsque les interstices à combler sont importants (à partir de 3 mm), des cales solides (*solid Shim*) sont utilisées ; la forme liquide, quant à elle, est préférée pour de faibles épaisseurs.

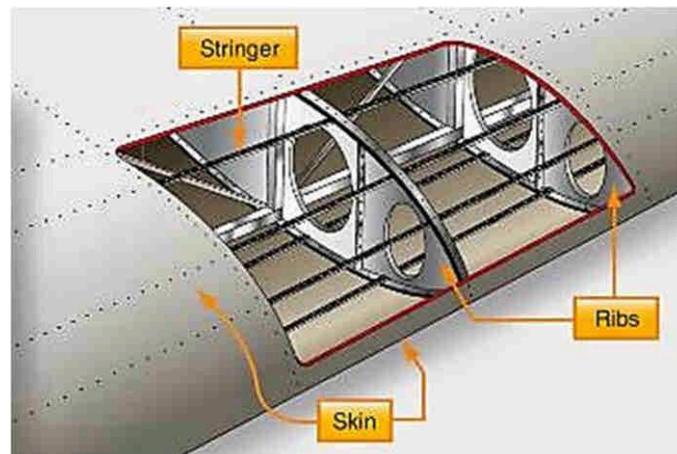


Figure I-2 : Schéma d'une structure *rib-to-skin* d'une aile d'avion².

Les pâtes de calage sont caractérisées principalement par une forte **résistance à la compression** (entre 50 et 120 MPa) et un coefficient de dilatation thermique (CTE) proche de celui des composites. Même si ces adhésifs doivent avoir une bonne adhérence sur métal et composite (notamment afin d'éviter toute délamination pendant la durée de

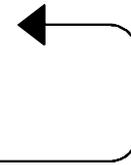
¹ Source: <https://www.linkedin.com/pulse/how-much-more-effective-3m-liquid-shim-comparison-shims-brickwood/>. Consulté en février 2016.

² Source : <http://okiqihan.blogspot.fr/p/wings-wing-configurations-wings-are.html>. Consulté en mars 2018.

vie de l'assemblage), le collage n'a pas besoin d'être structural. En effet, généralement, les pâtes de calage n'adhèrent que sur une seule surface et ne supportent pas le joint, ce rôle étant assuré par les rivets. Bien que les *liquid Shim* soient aujourd'hui largement utilisés dans l'industrie aéronautique, la démocratisation de ces produits est encore récente et le nombre de publications sur l'étude spécifique de ces matériaux reste relativement faible [6,7].

Dans les chaînes de fabrication des avions, les procédés d'application des *liquid Shim* sont plutôt longs et sont divisés en plusieurs étapes :

- Étape 1 : Mesure du gap à combler
- Étape 2 : Nettoyage et traitement de la surface
- Étape 3 : Mélange de la base et du durcisseur puis application
- Étape 4 : Polymérisation
- Étape 5 : Nettoyage, perçage de l'assemblage
- Étape 6 : Démontage de la structure / Inspection



L'une des plus longues étapes est celle de la polymérisation du *liquid Shim*. Souvent, des reprises sont nécessaires et les phases 3 à 6 sont alors renouvelées. Dans ce cas, la polymérisation lente des *liquid Shim* est la cause principale de la durée importante du procédé d'application.

Chimiquement, les *liquid Shim* sont des mélanges époxyde-amine menant à des réseaux thermodurcissables polyépoxy. Deux étapes critiques sont distinguées dans la littérature : la **gélification** et la **vitrification** [8–12]. La gélification est une **transformation irréversible** du matériau qui passe de l'état de liquide visqueux à l'état de gel viscoélastique. Illustré sur la Figure I-3, avant gélification le mélange est soluble dans un solvant approprié ; après, il coexiste une fraction soluble (sol) et une fraction insoluble (gel). Cette gélification ne peut avoir lieu que pour des réactifs dont la fonctionnalité est supérieure à deux afin de former un réseau tridimensionnel. Pendant la polymérisation, le temps de gel³ (t_{Gel}) peut être défini. Il s'agit du temps nécessaire pour atteindre le point de gel. Notons qu'il a été montré que la gélification n'entraîne pas de modification de la vitesse de réaction [13].

³ Les déterminations du temps de gel et du temps à la vitrification d'un point de vue théorique puis expérimental seront détaillées au Chapitre II, paragraphe 3.2, page 64.

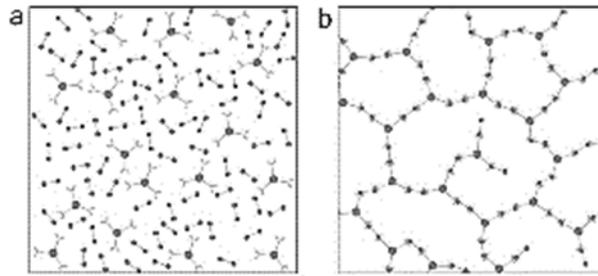


Figure I-3 : Schéma de la gélification (a→b) pendant la polymérisation d'un prépolymère époxyde [14].

Par ailleurs, la conversion au gel peut être déterminée théoriquement selon la théorie de Flory (Équation 1), où r est le ratio stœchiométrique, f et g sont les fonctionnalités respectives du prépolymère époxyde et du durcisseur.

$$\alpha_{gel} = \left[\frac{r}{(f-1) \times (g-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation 1}$$

Pour le mélange DGEBA-TETA⁴, $f=2$ et $g=6$. Ainsi, pour un mélange stœchiométrique, la conversion au gel (α_{gel}) est de 0,45.

Ensuite, la vitrification est une **transformation réversible** d'un gel viscoélastique ou d'un liquide visqueux en un solide viscoélastique vitreux. Cette transformation a lieu lorsque la température de transition vitreuse du matériau en cours de réticulation devient égale à la température de polymérisation. Pendant la polymérisation, l'augmentation de la température de transition vitreuse s'explique par l'augmentation de la masse moléculaire entraînant une diminution de la mobilité des chaînes moléculaires. Tant que la température de polymérisation reste inférieure à la température de transition vitreuse du matériau, la cinétique de réticulation est extrêmement lente. En effet, dans ces conditions, l'avancement de la réaction ralentit à cause de la diffusion lente des monomères/oligomères ayant des groupements toujours réactifs. Ainsi, afin de poursuivre la réticulation du mélange, il est alors nécessaire d'augmenter la température de polymérisation afin de dévitrifier le matériau et de permettre à nouveau la mobilité des chaînes moléculaires. À une température donnée, le temps nécessaire pour atteindre la vitrification peut être défini ($t_{vitrification}$). La réticulation complète est atteinte lorsque la température de transition vitreuse du mélange devient égale à la température de transition vitreuse infinie, notée $T_{g\infty}$. Le réseau tridimensionnel est alors considéré comme entièrement construit, bien qu'il existe toujours un certain nombre de fonctions n'ayant pu réagir [13].

⁴ Il s'agit de du mélange entre le prépolymère époxyde et le durcisseur aminé, utilisé dans ces travaux de thèse. Pour plus d'information, se référer au paragraphe 1.2, p.55.

La **température de transition vitreuse** (T_g) est un paramètre clé de compréhension des phénomènes cinétiques. Plusieurs définitions de la température de transition vitreuse peuvent être données. D'un point de vue pratique, Pascault [15] définit la température de transition vitreuse comme la limite au-dessus de laquelle un **ramollissement** très important du matériau advient. D'un point de vue thermodynamique, la température de transition vitreuse est un phénomène réversible de transition de second ordre⁵ entre deux états, l'un dit **caoutchoutique** et l'autre appelé **vitreux**. La T_g dans le cas des polymères est utilisée dans plusieurs finalités : la détermination de l'avancement de réaction, la caractérisation de la nature du réseau et de ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques. En effet, comme il existe une relation structure-propriété thermique, la T_g permet de remonter aux taux de conversion⁶. Avec la Figure I-4, Keller *et al.* fournissent un exemple de la relation entre la T_g et l'avancement de réaction pour un mélange DGEBA-DETA.

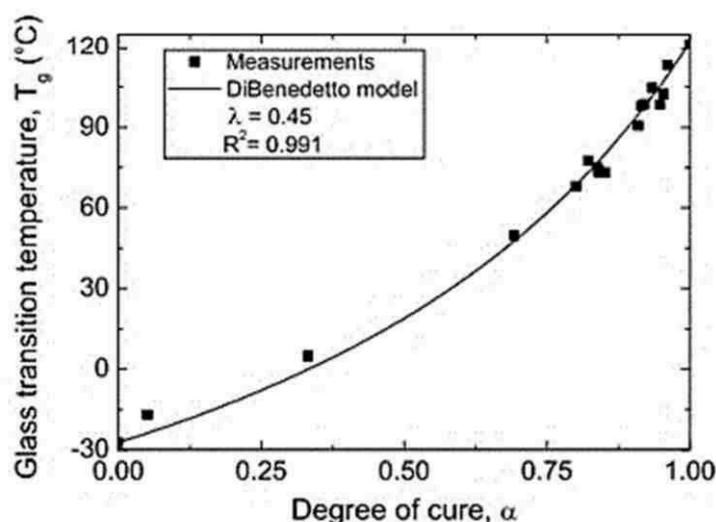


Figure I-4 : Température de transition vitreuse en fonction du taux de conversion pour un mélange stoechiométrique DGEBA-DETA [16].

Il est admis que lorsque la T_g devient égale à la température de polymérisation, la vitesse de réaction ralentit de manière très importante. La transition vitreuse peut alors être vue comme le **blocage des mouvements coopératifs** [17].

⁵ Une transformation de second ordre est caractérisée (à la température de la transformation) par la discontinuité des dérivés secondaires de l'enthalpie libre par rapport aux variables intensives. Elle est à opposer aux transformations du premier ordre, qui sont cette fois, marquées par la discontinuité des grandeurs extensives (c.à.d. les dérivés premières de l'enthalpie libre par rapport aux grandeurs intensives).

⁶ La relation température de transition vitreuse – conversion est explicitée par l'équation de Di Benedetto dans le Chapitre II au paragraphe 3.2.2, page 81.

1.2. Mécanisme réactionnel des mélanges époxyde-amine

La polymérisation entre le groupement époxyde (oxirane) et une amine primaire est une **polyaddition** avec attaque du doublet de l'azote de l'amine sur le carbone le moins substitué de la fonction époxyde. Il en résulte la formation d'un aminoalcool (Figure I-5 - Réaction A). L'amine secondaire ainsi créée ou celles déjà présentes dans le mélange réactionnel peuvent réagir avec un autre groupement époxyde, pour donner une amine tertiaire (Figure I-5 - Réaction B). Parallèlement à la réaction époxyde-amine, la réaction d'éthérification entre le groupement époxyde et un groupement hydroxyle (issu des réactions A et B ou étant déjà présent initialement dans le mélange réactionnel) peut parfois se produire (Figure I-5 - Réaction C). Cette réaction n'a lieu qu'en cas d'excès des fonctions époxydes, de catalyse ou de température élevée [18].

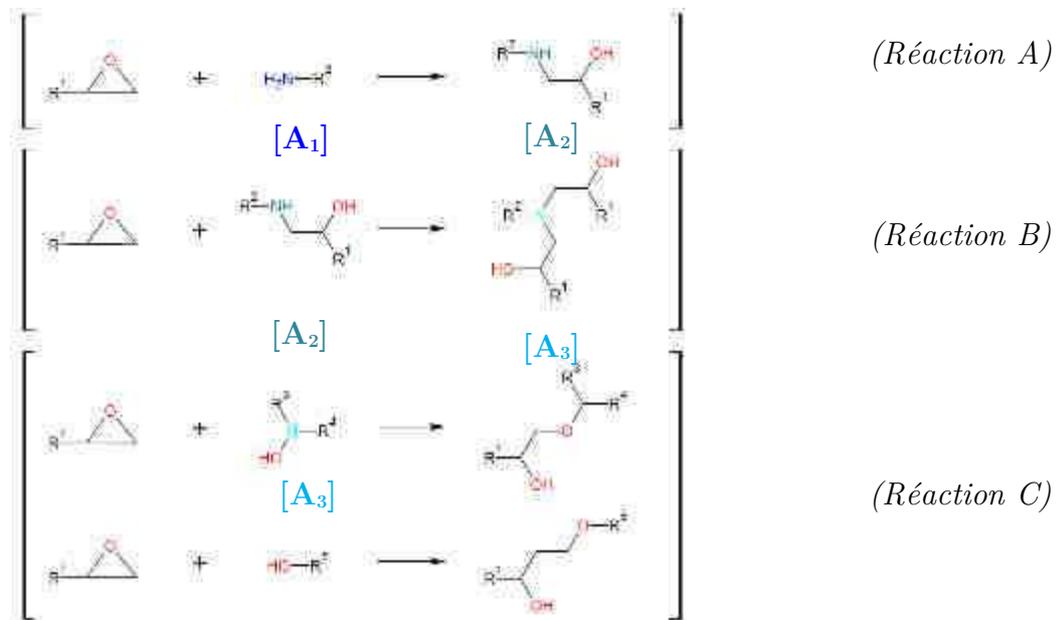


Figure I-5 : Mécanismes réactionnels des réactions époxyde-amine.

Les deux premières réactions sont en compétition, avec des constantes de réaction différentes ; elles seront nommées respectivement k_p et k_s . Pour bien comprendre les mécanismes réactionnelles, l'étude de la concentration en amine primaire $[A_1]$, en amine secondaire $[A_2]$ et en amine tertiaire $[A_3]$ au cours du temps est nécessaire. En effet, les réactions A et B n'ayant pas la même constante de réaction, la polymérisation d'un mélange époxyde-amine est plus complexe qu'il n'y paraît. Paz-Abuin *et al.* [19] proposent de réaliser cette étude en spectroscopie proche infrarouge sur un mélange DGEBA-Amine primaire. Ainsi, dans la Figure I-6, les concentrations des trois types d'amines lors d'une polymérisation à 80 °C sont déterminées.

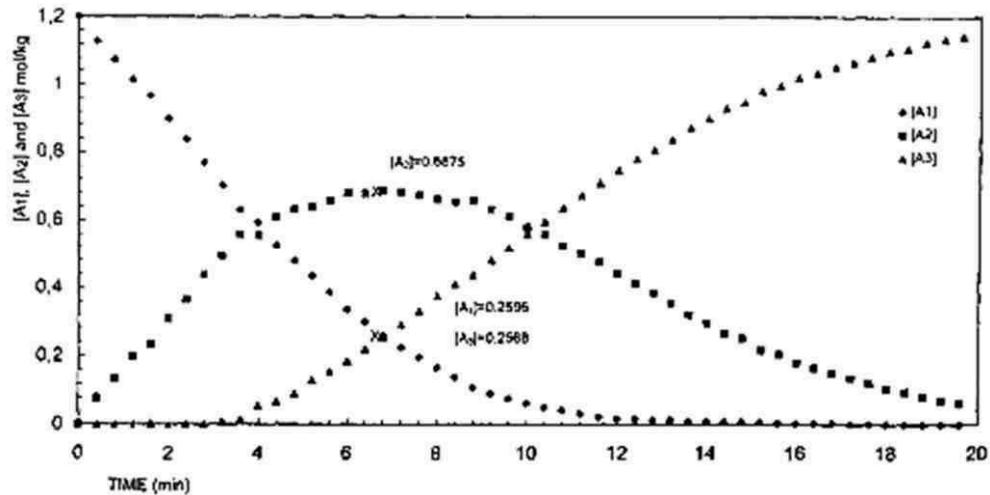


Figure I-6 : Variation de la concentration des amines primaires $[A_1]$, secondaires $[A_2]$ et tertiaires $[A_3]$ en fonction du temps pour un mélange DGEBA-mXDA, à 80 °C, d'après [19].

Dans cet exemple, le durcisseur ne présente pas d'amines secondaires ou tertiaires (les concentrations $[A_2]$ et $[A_3]$ sont initialement nulles) ; seule la réaction époxyde-amine primaire (réaction A) a lieu dès les premières minutes. Par conséquent, conformément au mécanisme réactionnel, la concentration en amines secondaires augmente. Ceci est vrai pour les 4 premières minutes uniquement ; ensuite, les amines secondaires produites lors de la réaction A réagissent avec les groupements époxydes en formant des amines tertiaires. En d'autres mots, à partir de 4 minutes $[A_2]$ devient constante avant de diminuer et $[A_3]$ devient mesurable ; $[A_3]$ augmente alors jusqu'à la fin de la réaction. L'étude des concentrations des espèces réactives n'a rarement d'autre but que de remonter à un taux de conversion afin de déterminer les cinétiques de réaction.

Par ailleurs, dans son livre dont la Figure I-7 est extraite, Vyazovkin [20] décrit très bien les trois types de cinétiques de réaction qui peuvent être observées.

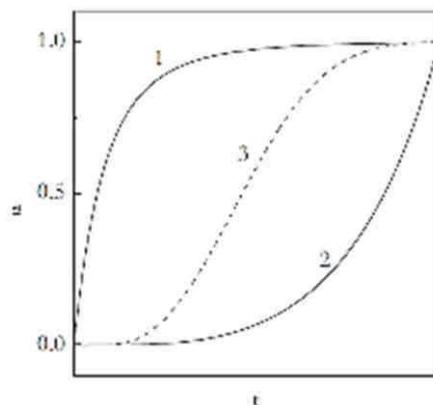


Figure I-7 : Les trois grands types de courbes cinétiques obtenues dans des conditions isothermes : réaction qui décélère (1), réaction qui s'accélère (2), réaction autocatalytique (3), issue de [20].

Les courbes typiques des réactions qui décélèrent (1) sont généralement linéaires sur les temps initiaux pour finalement ralentir et atteindre un plateau de conversion à un taux de conversion maximal (α_{Max}). Les courbes de cinétiques de réaction qui s'accélèrent (2) et de réactions autocatalytiques (3) sont caractérisées par une période d'induction pendant laquelle aucune réaction n'est observée. Au-delà de cette période, la réaction débute et s'accélère jusqu'au taux de conversion max (2) ou s'accélère puis ralentit dans le cas des réactions autocatalytiques (3). Dans ce cas, cela donne naissance à une sigmoïde, typique des réactions autocatalytiques.

Concernant les réactions époxyde-amine, dans la Figure I-8, Pascault [20] donne la cinétique typique pour différentes températures de polymérisation.

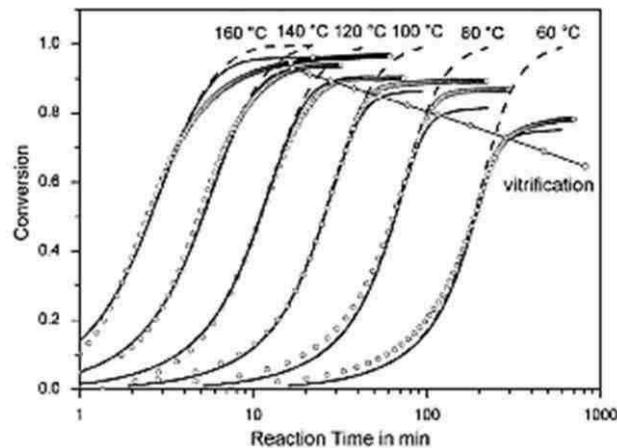


Figure I-8 : Modélisation de la cinétique époxyde-amine à différentes températures (courbes en pointillées) ; les points représentent les données expérimentales et les lignes sont les modélisations corrigées avec les données de vitrification, d'après [20].

Sur cette figure, la forme sigmoïde des cinétiques de réactions est facilement identifiable, avec un temps d'induction aux temps initiaux et un ralentissement de la cinétique de réaction aux temps finaux. Par conséquent, l'aspect autocatalytique de la réaction époxyde-amine est ainsi mis en avant. D'abord, la réaction ne débute qu'après un temps d'induction (il est d'une dizaine de minutes par exemple sur la courbe à 60 °C). Cet aspect autocatalytique de la réaction époxyde-amine s'explique par la formation des hydroxyles secondaires et les amines tertiaires lors de l'ouverture du cycle époxyde qui permet aux réactions A et B (Figure I-5) d'avoir lieu plus rapidement. Ensuite, concernant le ralentissement de la cinétique de réaction aux temps finaux, techniquement, cela se produit lorsque la T_g devient égale à la température de polymérisation (le temps à la vitrification étant clairement indiqué sur la courbe). En d'autres mots, en fonction de la température de polymérisation, la vitrification se produit à différents taux de conversion,

avec par conséquent, un taux de conversion max (α_{Max}) qui n'est pas nécessairement égal à 1. Ainsi, α_{Max} pourra être égal à 1 uniquement lorsque la température de polymérisation sera au moins égale à la $T_{g\infty}$ du mélange.

1.3. Modèles cinétiques

Les études cinétiques s'accompagnent souvent de courbes de modélisation. Elles permettent par exemple de mieux appréhender et comprendre les phénomènes qui adviennent pendant la polymérisation. Dans le cas des adhésifs polyépoxy, la modélisation est souvent présentée dans la littérature [21–26]. Généralement, les modèles cinétiques peuvent être séparés en deux catégories : les modèles **phénoménologiques** et les modèles **mécanistiques**. Les modèles phénoménologiques se basent sur les données expérimentales : ainsi, ils sont souvent exprimés de manière simple, mais sans prendre en compte tous les paramètres qui influencent la cinétique (concentration et réactivité des réactifs, encombrement stérique, phénomènes de diffusion, etc.). Les modèles mécanistiques, quant à eux, sont obtenus en exprimant mathématiquement tous les paramètres influençant la réaction. Par conséquent, ils sont plus précis, mais montrent leur limite lorsque les mélanges étudiés deviennent plus complexes (mélanges de monomères époxydes, présence de catalyseur, etc.).

Cette thèse ne portant pas sur l'étude approfondie de la modélisation de la cinétique et étant basée sur l'expérience, les modèles phénoménologiques ont été préférés aux modèles mécanistiques. Pour la cinétique des thermodurcissables, plusieurs modèles phénoménologiques existent. Halley et Mackay [22] rassemblent plus d'une dizaine de modèles utilisés dans la littérature. Parmi ces modélisations possibles, le modèle d'ordre n présenté dans l'Équation 2 ou le modèle autocatalytique disponible avec l'Équation 3 sont les deux équations les plus utilisées pour les réactions époxyde-amine.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad \text{Équation 2}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad \text{Équation 3}$$

n et m étant les ordres partiels de réaction et les paramètres k , k_1 et k_2 les constantes de réaction (respectivement de la réaction catalysée et non catalysée par les groupements hydroxyles). Tout d'abord, les ordres partiels de réaction, n et m caractéristiques des réactions autocatalytiques, peuvent être déterminés en modifiant l'Équation 2. Ainsi, en

dérivant chacun des termes par rapport à α et en divisant par l'Équation 2 elle-même, on obtient :

$$\left[\frac{d(d\alpha/dt)/d\alpha}{(d\alpha/dt)} \right] \cdot \alpha = m - n \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad \text{Équation 4}$$

Les ordres partiels de réaction sont alors obtenus grâce à la pente et à l'ordonnée à l'origine de l'expression de $\left[\frac{d(d\alpha/dt)/d\alpha}{(d\alpha/dt)} \right] \cdot \alpha$ par rapport à $\left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$ [23]. Dans la littérature, il est souvent démontré que pour les réactions époxyde-amine, la somme des ordres de réactions $n + m$ est comprise entre 2 et 3 et augmente avec la température de polymérisation [18,21,27–29]. Ensuite, les paramètres k , k_1 et k_2 peuvent s'écrire :

$$k_i = k_{0,i} e^{-E_{a,i}/RT} \quad \text{Équation 5}$$

Le modèle autocatalytique (Équation 3) est également connu sous le nom de **modèle de Kamal et Sourour** [30,31]. Dans ce modèle, la réaction est considérée comme procédant en deux étapes ; une première étape non catalysée de constante de réaction k_1 et une seconde étape catalysée, définie par la constante de réaction k_2 . Dans le cas où la réaction ne serait pas totale (une polymérisation à température ambiante par exemple), la notion de α_{Max} peut être introduite par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(\alpha_{Max} - \alpha)^n \quad \text{Équation 6}$$

La Figure I-9 présente la cinétique de polymérisation d'un mélange DGEBA-amine aliphatique à différentes températures.

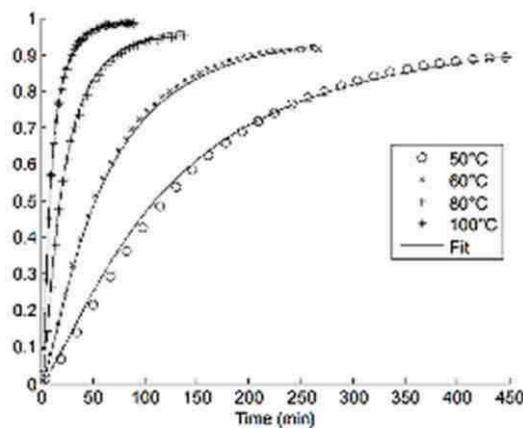


Figure I-9 : Données expérimentales et modélisation de Kamal et Sourour pour une réaction DGEBA-amine aliphatique à différentes températures, issue de [32].

La correspondance entre les données de l'expérience et le modèle est très satisfaisante ; elle est parfaite pour les faibles taux de conversion, mais diverge légèrement lorsque les taux de conversion deviennent trop importants. Cette différence s'explique par le fait que le modèle de Kamal et Sourour ne prend pas en considération les phénomènes de diffusion.

Par ailleurs, une réécriture plus généraliste de l'Équation 3 peut être proposée [33,34]. Le **modèle de Bailleul** permet la résolution de cette équation d'une manière particulière. D'un point de vue purement phénoménologique, la cinétique de réaction dépend de deux paramètres : la température et le degré d'avancement de la réaction (α). Par conséquent, $\frac{d\alpha}{dt} = f(T, \alpha)$. Ainsi, lorsque les courbes ($d\alpha/dt$) sont tracées à différentes températures, ces courbes sont homothétiques (ce n'est pas le cas pour d'autres thermodurcissables) dans le cas des adhésifs polyépoxy. En d'autres mots, le terme dépendant de la température et le terme dépendant du degré d'avancement de la réaction sont décorrélés. En définitive, l'équation cinétique peut simplement s'écrire :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \times f(\alpha) \quad \text{Équation 7}$$

où $K(T)$ est le terme vitesse dépendant de la température et $f(\alpha)$ est un facteur compris entre 0 et 100 qui dépend de l'avancement de la réaction. Ce modèle est particulièrement intéressant, car il permet de rendre compte de la forme autocatalytique de la réaction (courbe sigmoïde), mais ne traduit pas les effets de diffusion. Le premier terme $K(T)$ est un terme vitesse : il s'agit de la vitesse maximale du mélange étudié. Bailleul [33] montre que la fonction peut se mettre sous la forme Arrhénienne suivante :

$$K(T) = k_{ref} \cdot \exp \left[-A \times \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right] \quad \text{Équation 8}$$

où, k_{ref} est le premier paramètre de la fonction K en s^{-1} , A est le second paramètre de la fonction K sans unité, T_{ref} est la température de référence en Kelvin et T est la température de polymérisation l'adhésif polyépoxy en Kelvin.

Les deux paramètres de la fonction, k_{ref} et A peuvent être déterminés en traçant le logarithme de $K(T)$ en fonction de $\left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right)$. Le coefficient directeur de la droite est alors simplement $-A$ et l'ordonnée à l'origine est $\ln(k_{ref})$. Un exemple de la détermination des paramètres k_{ref} et A est donné dans la Figure I-10.

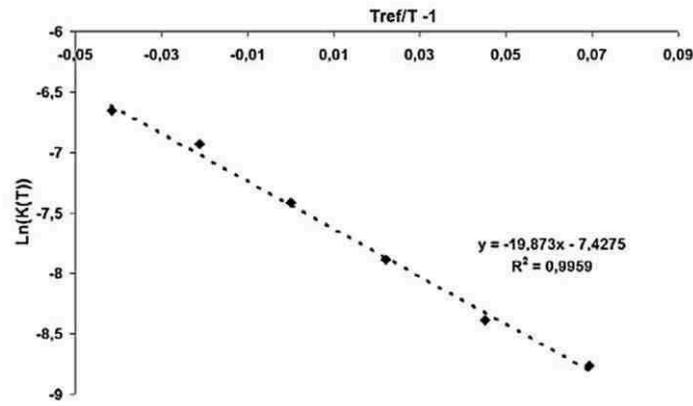


Figure I-10 : Droite d'estimation des paramètres de la fonction K, issue de [21].

Ensuite, en divisant les données expérimentales $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ par $K(T)$, il est assez aisé de déterminer les valeurs de $f(\alpha)$. La modélisation cinétique suivant le **modèle de Bailleul** est alors possible. Enfin, Bailleul propose une expression de $f(\alpha)$ par un polynôme :

$$f(\alpha) = \sum_{i=0}^n \alpha_i \alpha^i \quad \text{Équation 9}$$

Par conséquent, l'équation de Bailleul peut s'écrire :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{ref} \cdot \exp\left[-A \times \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right] \times \sum_{i=0}^n \alpha_i \alpha^i \quad \text{Équation 10}$$

Un exemple d'une cinétique de réaction d'un préimprégné avec la modélisation suivant ce modèle est présenté dans la Figure I-11. Dans ce cas, le modèle cinétique selon Bailleul correspond parfaitement aux données expérimentales obtenues. C'est ce modèle qui sera choisi pour la modélisation des cinétiques de réaction dans la suite de ces travaux.

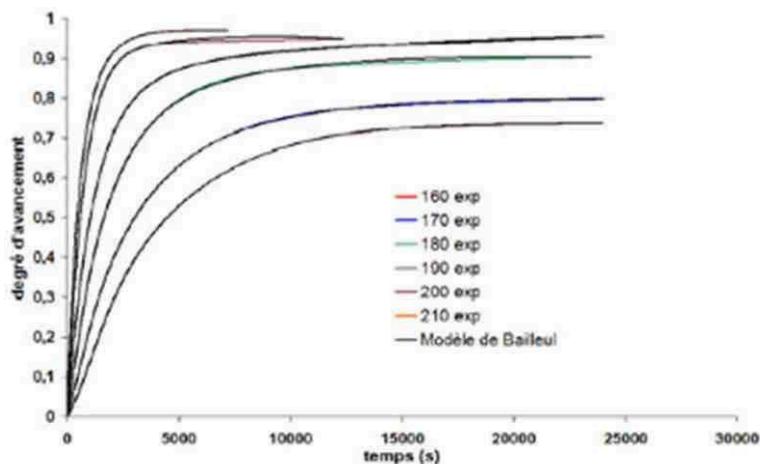


Figure I-11 : Modélisation suivant le modèle de Bailleul pour un préimprégné époxy, issue de [21].

1.4. Calcul des énergies d'activation

Lorsque la réaction époxyde-amine est considérée, le calcul de l'énergie d'activation de la réaction est un paramètre important de la compréhension du mécanisme de polymérisation. L'analyse **isoconversionnelle**⁷ [20,34–36] permet de tracer l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion α , indépendamment du modèle cinétique choisi. Pour cela, l'analyse se base sur les données expérimentales et peut être qualifiée d'analyse **phénoménologique**. Les données bibliographiques étant nombreuses, l'organisation de la synthèse présentée en Figure I-12, a été réalisée suivant deux paramètres : le nombre d'étapes qui décomposent la réaction et l'origine des données qui permettent le calcul des énergies d'activation, soit obtenues lorsque la température de polymérisation est constante (isothermes), soit lorsqu'il y a une augmentation de la température (non isothermes).

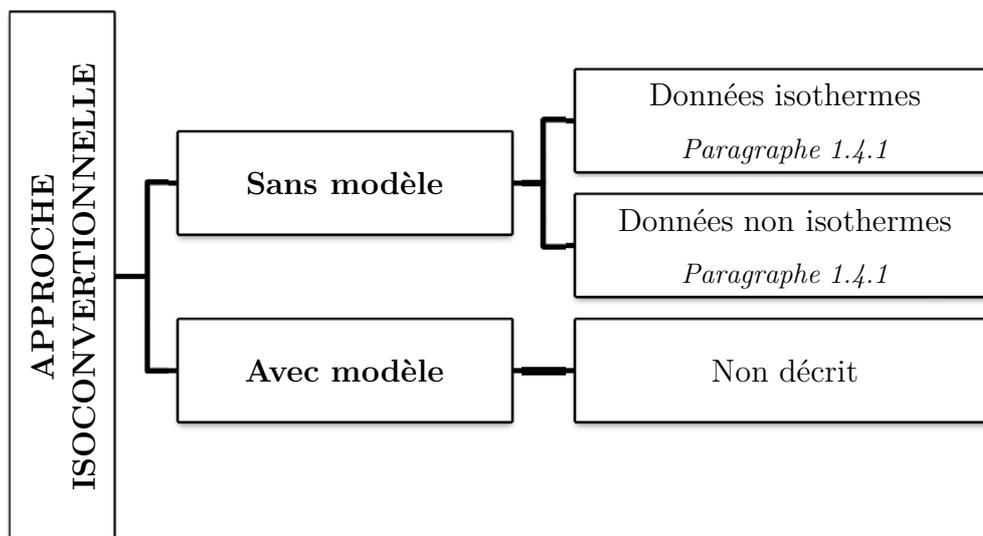


Figure I-12 : Schématisation des approches possibles pour le calcul des énergies d'activations.

Le premier critère de sélection d'une méthode pour la détermination des énergies d'activation est le choix de l'approche ; elle peut être sans modèle⁸ ou régie par un modèle cinétique comme présenté dans la section précédente. L'équation typique d'une réaction époxyde-amine est rappelée dans l'équation ci-dessous [34,37] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \times f(\alpha) \quad \text{Équation 7}$$

⁷ « Isoconversionnelle » signifie que les calculs d'énergies d'activation se feront à partir de données expérimentales pour un taux de conversion fixe.

⁸ Connu en anglais par « *model-free approach* ».

Dans ce cas, l'approche sans modèle est adaptée. Elle se base sur l'hypothèse qu'à un taux de conversion donné, la cinétique de polymérisation ne dépend que de la température [20,37–39], sans variation en fonction du taux de conversion⁹. Ainsi, à partir de l'Équation 7 et de l'Équation 5 pour l'expression de $K(T)$, on peut alors écrire :

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E}{R} \quad \text{Équation 11}$$

A partir de là, le calcul des énergies d'activation peut se faire à partir des données obtenues avec une polymérisation isothermique ou avec une variation de la température (le plus souvent avec une vitesse constante, dite non isothermique).

1.4.1. Le mode isotherme

Dans le cas d'une polymérisation en mode isotherme, l'indépendance des variables température et conversion est supposée. L'Équation 7 peut être écrite de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \times f(\alpha) \quad \text{Équation 12}$$

L'intégration et la réorganisation de l'Équation 12 par rapport au terme temps conduit à l'équation suivante :

$$\ln t_{\alpha,i} = -\ln \frac{k_0}{g(\alpha)} + \frac{E}{RT_i} \quad \text{Équation 13}$$

où $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ et $t_{\alpha,i}$ est le temps nécessaire pour atteindre le taux de conversion considéré α à la température T_i .

Cette résolution est appelée **méthode des intégrales** et conduit à la détermination de l'énergie d'activation en calculant la pente de la courbe $\ln t_{\alpha,i} = f(1/T_i)$.

⁹ Il existe des cas particuliers dans lesquels les réactions qui procèdent en plusieurs étapes ne présentent pas de variation d'énergie d'activation en fonction du taux de conversion ; elles peuvent ainsi être assimilées mathématiquement à des réactions qui procèdent en une seule étape. Par exemple, deux étapes successives dont la première à une énergie d'activation très élevée gouvernera la cinétique totale de la réaction (étape limitante en quelque sorte). Il convient donc de rester prudent sur le choix des méthodes et de l'adapter au système étudié.

Une autre méthode, plus ancienne, appelée **méthode différentielle de Friedmann** est introduite en 1964 [36]. À partir de la même Équation 12, Friedman écrit :

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{\alpha} = \ln [k_0 \cdot f(\alpha)]_{\alpha} - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad \text{Équation 14}$$

De la même manière que pour la méthode des intégrales, en traçant $\ln \frac{d\alpha}{dt} = f(1/T)$, l'énergie d'activation est calculable grâce à la pente. Dans la Figure I-13, les énergies d'activation de la réaction du mélange DGEBA-DGEBF/Jeffamine en fonction du taux de conversion, calculées à partir des méthodes des intégrales et de Friedman sont prises en exemple.

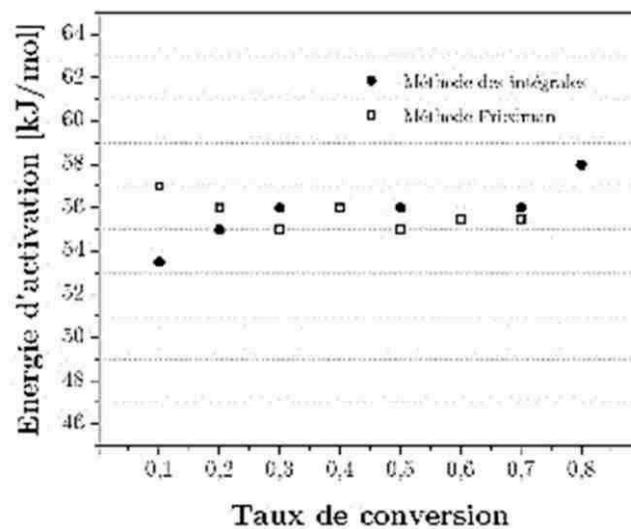


Figure I-13 : Valeurs des énergies d'activation en fonction du taux de conversion pour un mélange DGEBA/DGEBF et Jeffamine selon les méthodes des intégrales (●) et de Friedman (□), d'après [18]¹⁰.

Les énergies d'activation selon les deux méthodes sont du même ordre de grandeur, mais des différences sont observables, surtout pour les faibles taux de conversion. Dans la littérature, les méthodes différentielles, telles que celle de Friedman, sont connues pour donner des résultats avec une incertitude importante [34,40], comparativement à la méthode des intégrales. Ainsi, lorsque les données seront issues des analyses isothermes, la **méthode des intégrales** sera préférée.

¹⁰ Cette figure a été tracée depuis les Figures 39 et 40 de la référence bibliographique citée dans lesquelles Nguyen utilise les notions de taux de conversion absolu et relatif. Pour notre tracé de la Figure I-13, il est important de noter que seules les données issues des taux de conversion absolus ont été prises en compte ; uniquement parce que le concept de taux de conversion relatif n'est pas abordé dans ces travaux de thèse.

1.4.2. Le mode non isotherme

Lorsque la température varie en fonction du temps de manière continue, on nomme $\beta = \frac{dT}{dt}$, la rampe de montée en température. À partir de l'Équation 7 et en prenant $\frac{d\alpha}{dT}$, on obtient facilement :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\beta} \times e^{-E/RT} \times f(\alpha) \quad \text{Équation 15}$$

Bien que cette équation puisse parfois être utilisée pour calculer des énergies d'activation de réactions se déroulant en plusieurs étapes, de grandes variations de résultats sont soulignées [18]. Par conséquent, le calcul des énergies d'activation à partir, directement, de l'Équation 15 n'est possible que lorsque la réaction entre le prépolymère et le durcisseur procèdent en une seule étape.

En mode non isotherme, trois méthodes ont été relevées dans la littérature : la **méthode Friedman** [36]¹¹, la méthode de **Ozawa-Fynn et Wall** (OFW) et la **méthode Kissinger-Akahira-Sunose** (KAS). Simplement, pour la **méthode Friedman**, l'Équation 14 est reprise en y ajoutant la notion de l'indice i , qui représente le profil de température individuel effectué : $T_{\alpha,i}$ est par conséquent la température atteinte au taux de conversion considéré au $i^{\text{ème}}$ profil de température.

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{\alpha,i} = \ln [k_0 \cdot f(\alpha)]_{\alpha} - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad \text{Équation 14}$$

De la même manière que pour le mode isotherme, les énergies d'activation sont obtenues grâce à la pente de la courbe $\ln \frac{d\alpha}{dt} = f(1/T)$.

Ensuite, la **méthode Ozawa et Fynn et Wall** [41–44] est basée sur l'intégration de l'Équation 15, qui donne :

$$g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad \text{Équation 16}$$

¹¹ À la manière du mode isotherme, la méthode Friedman peut être utilisée également pour les données non isothermes.

En prenant $u = E/RT$, Doyle [45] réécrit :

$$g(\alpha) = \frac{k_0 E}{\beta R} \left[\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{x_0} \left(\frac{e^{-u}}{u} \right) du \right] \quad \text{Équation 17}$$

Mathématiquement, il n'existe pas de solution à cette équation. Pour cela Doyle [46] pose :

$$p(u) = \left[\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{x_0} \left(\frac{e^{-u}}{u} \right) du \right] \quad \text{Équation 18}$$

L'auteur approxime la fonction $p(u)$ par $\ln(p(u)) = -c - l \times u$. Ainsi, l'Équation 16 peut être réécrite :

$$\ln \beta \cong \ln \left(\frac{k_0}{g(\alpha)} \right) + \ln \left(\frac{E_\alpha}{R} \right) - c - l \times \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad \text{Équation 19}$$

Depuis cette nouvelle équation, les valeurs des énergies d'activation peuvent être obtenues en traçant $\ln \beta_i = f(1/T_{\alpha,i})$.

À l'instar de la méthode OFW, la **méthode Kissinger-Akahira-Sunose** (KAS) [47,48] est une méthode intégrale linéaire. Le point de départ de cette méthode est l'approximation de la fonction $p(u)$ par $p(u) = \frac{e^{-u}}{u^2}$. Avec cette approximation, l'équation de Kissinger, Akahira et Sunose est connue sous la forme :

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_\alpha^2} \right) \cong \ln \left(\frac{k_0 R}{E_\alpha} \right) - \ln g(\alpha) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad \text{Équation 20}$$

Avec la méthode KAS, les valeurs des énergies d'activation peuvent être obtenues en traçant $\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = f(1/T_{\alpha,i})$.

Même s'il ne s'agit pas de réactions époxyde-amine, Meelua [49] compare l'utilisation des trois méthodes présentées précédemment (**Friedman, KAS et OFW**), pour la détermination des énergies d'activation de la polymérisation de la ε -caprolactone : les informations sont fournies dans la Figure I-14.

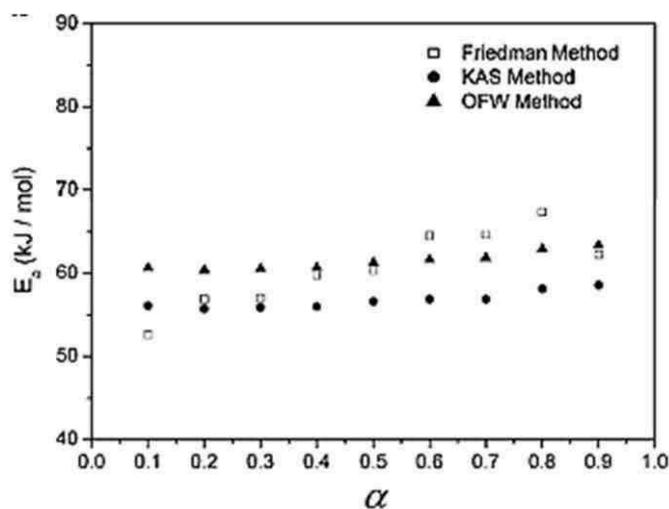


Figure I-14 : Valeurs d'énergies d'activation pour la polymérisation de ϵ -caprolactone, par les méthodes de Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose et Ozawa et Flynn et Wall, issue de [49].

Dans cet exemple, les ordres de grandeur des énergies d'activation sont les mêmes suivant les trois méthodes, avec les méthodes KAS et OFW qui semblent plus proches en matière de profil. La polymérisation de la caprolactone procédant en une seule étape, l'énergie d'activation ne devrait pas dépendre en théorie du taux de conversion ; en d'autres mots, la courbe devrait être quasiment une constante. En cela, la méthode de Friedman semble moins fiable que les deux autres méthodes.

1.4.3. Le cas particulier de la réaction procédant en plusieurs étapes

Il a été rappelé dans ce chapitre (cf. paragraphe 1.2) que du point de vue de la fonction époxyde, il existait trois réactions possibles : la réaction époxyde-amine primaire, la réaction époxyde-amine secondaire et l'éthérification. La vitesse de réaction époxyde-amine primaire est généralement plus rapide que la réaction époxyde-amine secondaire avec un ratio compris entre 0,1 et 0,5 [50,51], la réaction d'éthérification étant négligeable. Cela signifie qu'au début de la polymérisation, l'avancement de réaction est gouverné par la réaction époxyde-amine primaire, et que la réaction époxyde-amine secondaire ne devient majoritaire que pour des taux de conversion supérieurs à 0,5 (cf. Figure I-7). Souvent, la réaction époxyde-amine peut être considérée comme procédant en une seule étape (c.a.d. que l'énergie d'activation ne varie pas en fonction du taux de conversion). En revanche, dans certains cas, une divergence peut être observée pour des taux de conversion faibles ; il s'agit alors de considérer la réaction époxyde-amine comme se déroulant en deux étapes : une première étape avec une réaction époxyde-amine non catalysée puis une seconde qui est catalysée par les groupements hydroxyles formés des premières ouvertures

des cycles époxyde ; c'est l'autocatalyse (pour reprendre les éléments concernant l'autocatalyse, se référer au paragraphe 1.2, page 18). Un modèle représentatif de l'autocatalyse de la réaction époxyde-amine est celui décrit par Kamal et Sourour :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad \text{Équation 3}$$

Depuis cette expression, on peut exprimer l'énergie d'activation comme suit :

$$E_\alpha = -R \left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha = -\frac{k_1 E_1 + \alpha k_2 E_2}{k_1 + \alpha k_2} \quad \text{Équation 21}$$

À partir de cette nouvelle équation, il suit que $E_\alpha \rightarrow E_1$ lorsque $\alpha \rightarrow 0$. En outre, les énergies d'activation calculées pour de faibles taux de conversion permettent d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction non catalysée. Lorsque $\alpha \rightarrow 1$, la conclusion est plus compliquée et dépend des systèmes étudiés. En effet, si E_1 et E_2 sont assez proches, alors E_α tend vers la moyenne de E_1 et E_2 . Si, en revanche, $E_1 \ll E_2$, alors lorsque $\alpha \rightarrow 1$, le taux de conversion E_α tend vers E_2 . Pour expliciter ce cas particulier, la Figure I-15 donne l'exemple d'une réaction procédant en deux étapes avec deux énergies d'activation très différentes. Dans cet exemple, les énergies d'activation E_1 et E_2 peuvent être déterminées respectivement lorsque $\alpha \rightarrow 0$ et $\alpha \rightarrow 1$. Dans ce cas, $E_1 = 140 \text{ kJ/mol}$, et $E_2 = 65 \text{ kJ/mol}$.

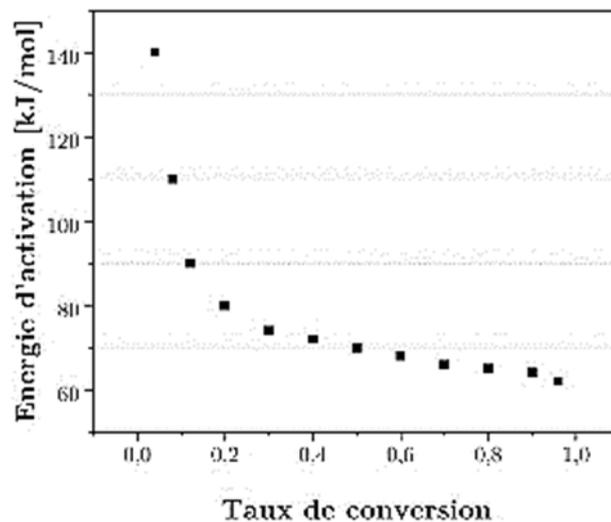


Figure I-15 : Exemple d'une réaction procédant en deux étapes avec des énergies d'activation très différentes ($E_1 > E_2$), d'après [52].

1.4.4. Le cas particulier des phénomènes de diffusion

Parfois, lorsque les taux de conversion tendent vers 1, une divergence de la courbe d'énergie d'activation en fonction du taux de conversion peut être relevée. Cette divergence peut être positive ou négative ; elle est généralement due aux phénomènes de diffusion qui gouvernent la polymérisation lorsque le matériau devient vitreux (c.a.d. lorsque T_g devient supérieur à T_{Polym}). La schématisation du principe pour l'explication du concept est fournie dans la Figure I-16.

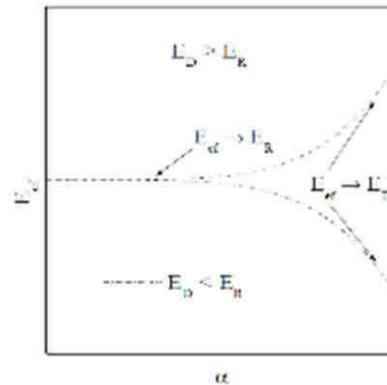


Figure I-16 : Exemples de la modification de l'énergie d'activation due aux phénomènes de diffusion, avec E_{ef} est l'énergie d'activation effective, E_R est l'énergie d'activation de la réaction et E_D l'énergie d'activation de diffusion, issu de [20],

Lorsque le taux de conversion est proche de 0, l'énergie d'activation E_{ef} est représentative de l'énergie d'activation de la réaction ($E_{ef} \rightarrow E_R$). Au fur et à mesure que la polymérisation avance, les chaînes polymères deviennent de plus en plus longues et lorsque le mélange devient vitreux, la mobilité des chaînes qui n'ont pas encore réagies diminue drastiquement. À partir de là, l'avancement de réaction est gouverné par les phénomènes de diffusion, traduisant une convergence de l'énergie d'activation de la réaction vers l'énergie d'activation de diffusion ($E_{ef} \rightarrow E_D$). Comme l'explique Vyazovkin [20], le passage à une cinétique gouvernée par la diffusion s'accompagne d'une augmentation ou d'une diminution de l'énergie d'activation selon les cas considérés. Ces deux possibilités dépendent des valeurs de E_R et E_D . Si $E_D \gg E_R$ alors l'énergie d'activation pour les forts taux de conversion augmente ; à l'inverse si $E_D \ll E_R$ la tendance est à la diminution. Dans la littérature [20], les énergies d'activation liées aux phénomènes de diffusion sont reportées avec des valeurs entre 10 et 160 kJ/mol. Le paramètre important de la valeur de E_D est le poids moléculaire des molécules en diffusion. Lorsque ces molécules sont de taille importante, l'énergie de diffusion le sera également. À l'inverse, lorsque les molécules seront très petites (souvent des monomères), les énergies d'activation du phénomène de diffusion seront très faibles.

2. Interactions époxyde-amine/substrat

Après avoir fourni les éléments bibliographiques des adhésifs polyépoxy, cette seconde partie présente l'état de l'art concernant les phénomènes se produisant lorsque l'adhésif est mis en contact avec un substrat métallique. Les théories de l'adhésion [53–58] expliquent parfaitement ces interactions qui ont lieu à l'interface substrat-polymère. Largement décrites dans la littérature, cette partie ne développera pas les données bibliographiques concernant ces théories, mais plutôt la formation d'interphase faisant appel principalement aux théories chimique [55], thermodynamique [57] et de diffusion [56]. Par conséquent, cette partie sera découpée en deux volets : après les données bibliographiques concernant la formation de l'interphase, les propriétés caractéristiques de cette dernière seront présentées.

2.1. De l'interface à l'interphase

La mise en contact d'un mélange époxyde-amine avec un substrat métallique peut conduire parfois à la formation d'une interphase. Par définition, l'interphase est une couche obtenue du contact entre deux matériaux dont les propriétés physico-chimiques ou mécaniques diffèrent de celles de chacun des deux matériaux mis en contact. Celle-ci dépend évidemment de la nature du substrat et du traitement de surface associé [59]. Dans la Figure I-17, la schématisation de cette interphase est donnée.

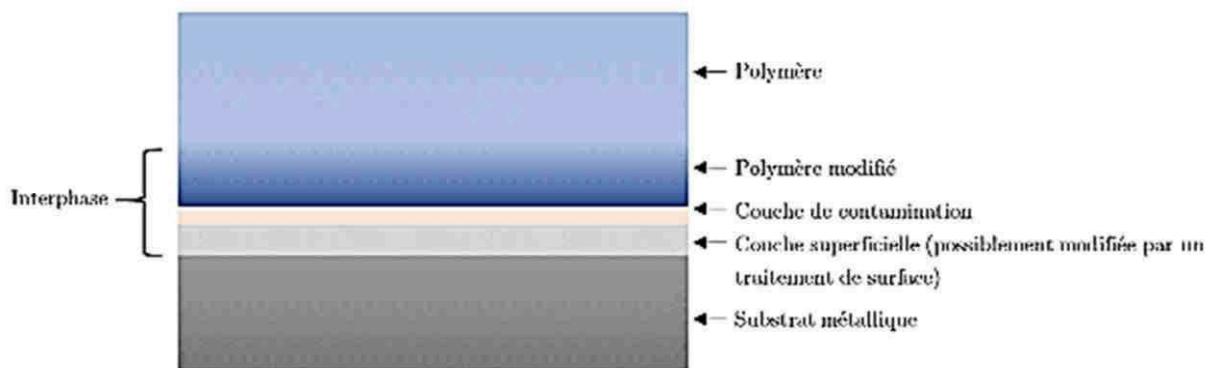


Figure I-17 : Schématisation d'une interphase, d'après [60].

Pour cette partie, seules les informations bibliographiques concernant la formation d'une interphase due à l'interaction époxyde-métal ou amine-métal sont fournies.

2.1.1. Adsorption de l'époxyde

Assez peu connu, ce phénomène a déjà été décrit il y a de nombreuses années [61,62]. Plus précisément, Kollek [61] montre par spectroscopie infrarouge que les prépolymères époxydes (de type DGEBA et Novolac) peuvent être chimisorbés à la surface du métal, conduisant probablement à la formation d'un complexe : en effet, Kollek démontre qu'il existe bien une interaction entre le groupement époxyde et le substrat mais ne démontre pas avec certitude la formation d'un complexe. Dans certains cas même (cela dépend principalement du traitement de surface utilisé), une disparition complète du pic époxyde en spectroscopie infrarouge est observée, traduisant l'ouverture du cycle et la formation d'un alkoxyde. Plus tard, Bentadjine [63] ne parvient pas à démontrer ce phénomène à la surface du titane.

2.1.2. Adsorption de l'amine

Mis en contact avec des surfaces métalliques, les composés aminés ne restent pas inertes. Ce phénomène est le plus discuté et étudié lorsque la formation de l'interphase époxyde-amine/métal est étudiée. Tout d'abord et spécifiquement au cas du mélange DGEBA/TETA, il a été démontré par analyse XPS que la TETA (ayant réagi avec le prépolymère époxyde et le substrat aluminium) a été protonée par les groupements hydroxyles présents dans la couche hydratée de l'aluminium. Ainsi, il est très bien décrit que la réaction époxyde-amine est catalysée de telle sorte que les taux de conversion sont plus importants à l'approche de la surface hydroxydée, donnant lieu à la formation d'une interphase différente de l'adhésif en volume [64]. Pour expliquer ce phénomène, la chimisorption de l'amine à la surface du métal est souvent évoquée [63,65–67]. Par exemple, Debontridder [68] définit quatre modes d'absorption, tels que présentés dans la Figure I-18.

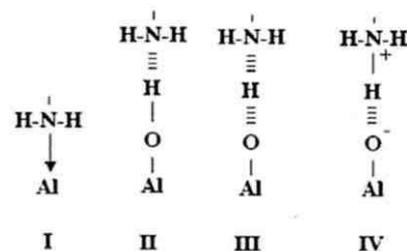


Figure I-18 : Les différents modes d'absorption d'une amine primaire à la surface d'un oxyde d'aluminium ; cas spécifique de l'éthylène diamine, d'après [68].

Pour aller plus loin dans ces interactions, il a souvent été démontré que les amines aliphatiques à la surface oxydée du métal, peuvent former des chélates ou des complexes

organométalliques [68–71]. La formation de ces composés suivie de leur diffusion dans l'interphase entraîne une dissolution partielle des composés métalliques. Pour résumer, la Figure I-19 présente l'interaction d'une amine modèle (l'éthylène diamine ou EDA) avec un substrat métallique, de la chimisorption à la diffusion des composés formés.

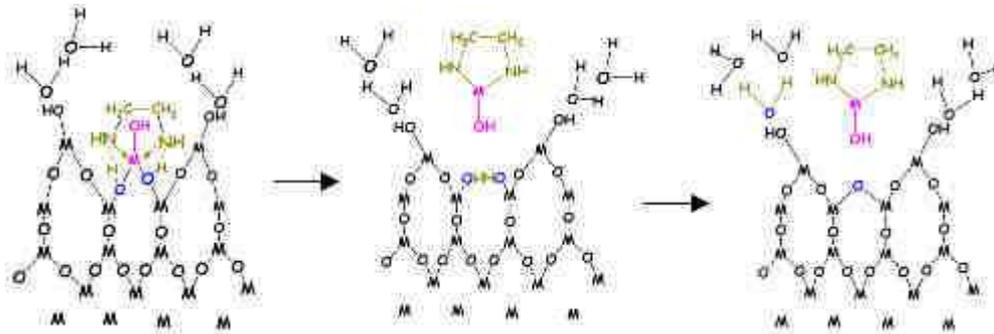


Figure I-19 : Schématisation de la chimisorption de la EDA (a); de la dissolution du métal et la formation d'un chélate organométallique (b); la diffusion de ce chélate (c) ; d'après [59].

2.2. Empreinte de l'interphase

À l'origine, la présence d'interphase a été soulignée en observant des variations des propriétés physico-chimiques ou mécaniques. Par exemple, à l'approche de l'interface métal-polymère (c'est-à-dire dans l'interphase), la température de transition vitreuse d'un mélange époxyde-amine diminue. Cette diminution de la température de transition vitreuse est souvent expliquée par un déplacement de la stœchiométrie du mélange dû à la chélation ou la complexation des composés aminés. Pour mettre en avant cette hypothèse, la Figure I-20 montre le déplacement de stœchiométrie pour un rapport a/e de 1,2 dans le cas de la modification de l'amine par l'élément aluminium, représentant ce qui peut se produire dans l'interphase.

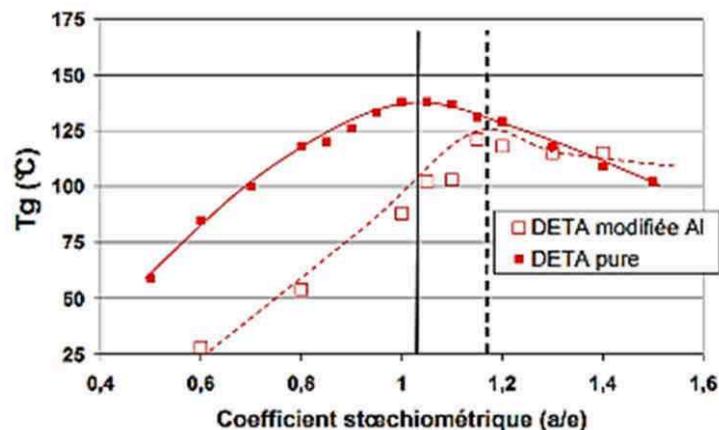


Figure I-20 : Variation des températures de transition vitreuse d'un mélange DGEBA-DETA en fonction du ratio amine/époxyde, issue de [60].

Outre la température de transition vitreuse, les propriétés mécaniques de l'interphase sont différentes de celles de l'adhésif. Par exemple, le module d'élasticité d'un mélange DGEBA-IPDA sur un alliage d'aluminium est plus élevée au sein de l'interphase que dans l'adhésif lui-même [72]. Cette observation n'est pas vraie pour tous les mélanges époxyde-amine, car cette augmentation du module est due à la formation de cristaux, uniquement possible pour certaines amines : les cristaux se formant lors de la précipitations des chélates organométalliques [60].

Pour synthétiser, dans ses travaux de thèse, la formation de l'interphase sera étudiée lors de la polymérisation sous rayonnement infrarouge. Ceci, afin d'être en mesure de différencier l'influence éventuelle du rayonnement infrarouge de celle des substrats sur les propriétés physico-chimique et mécanique.

3. Polymérisation sur demande

L'utilisation de catalyseurs permet de contrôler les vitesses de polymérisation d'adhésifs bi-composants, mais entraîne une accélération dès les premiers instants. Ainsi, des adhésifs polyépoxy qui réticulent en quelques minutes peuvent être facilement obtenus, mais ils ont, par conséquent, un temps de vie en pot (*pot life* en Anglais) extrêmement court. L'accélération de la vitesse de réticulation est donc limitée par les conditions d'utilisation des adhésifs. Dès lors, lorsque les temps de manipulation et d'application des adhésifs sont longs (par exemple dans l'aéronautique), les temps de réticulation ne peuvent pas être infiniment diminués par cette voie. L'alternative à l'ajout de catalyseur peut être l'accélération de la réaction, **sur demande**.

Il s'agit d'une polymérisation par voie externe qui peut être réalisée à n'importe quel moment (d'où le terme sur demande) et terminera la polymérisation de l'adhésif en quelques minutes. La polymérisation peut se produire soit par augmentation de la température, soit par activation de la réaction à l'aide d'un rayonnement électro-magnétique. L'augmentation de la température comme accélérateur de réaction pose plusieurs problèmes. D'abord, les surfaces collées sont souvent de géométries complexes et de très grandes tailles ; cela rend difficile l'utilisation de fours. De plus, les températures mises en jeu pour que l'accélération de la polymérisation soit suffisante sont importantes. Or,

les températures de polymérisation ne doivent pas dépasser 60 °C¹². Ainsi, de nouvelles voies de polymérisation, dites non conventionnelles¹³ sont à l'étude. Parmi les voies non conventionnelles de polymérisation, beaucoup sont basées sur le transfert de chaleur ou l'activation de réaction par rayonnement électromagnétique. Dans la Figure I-21, le spectre électromagnétique en fonction des longueurs d'onde est rappelé.

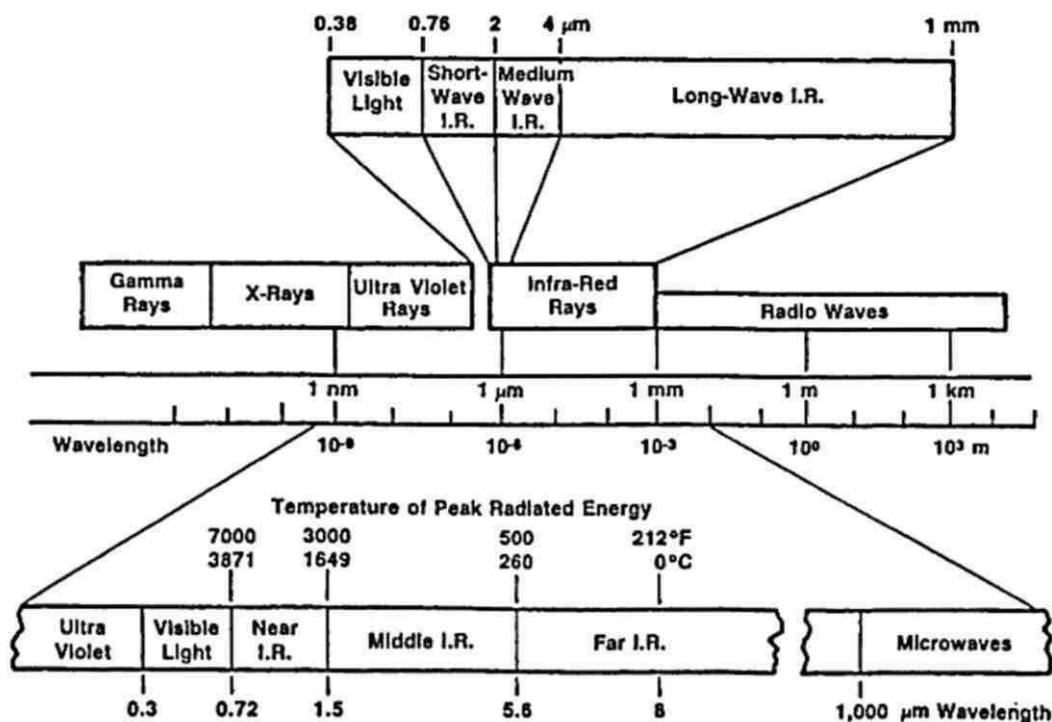


Figure I-21 : Spectre électromagnétique [73].

Dans la suite, les moyens non conventionnels de polymérisation seront présentés. Cette troisième partie bibliographique résume les données présentes dans la littérature concernant la polymérisation accélérée. Après un premier paragraphe qui introduit les UV, l'induction, les micro-ondes et les infrarouges, les différentes techniques de polymérisation sous infrarouge (technique choisie pour ces travaux de thèse) seront abordées. Ensuite, les facteurs influents de la polymérisation infrarouge puis les propriétés mécaniques des matériaux polymérisés par infrarouge seront exposés.

¹² Il s'agit d'une température imposée généralement par les donneurs d'ordres qui souhaitent ne pas trop échauffer les structures pendant le collage.

¹³ À opposer aux méthodes conventionnelles qui sont donc l'utilisation de catalyseurs ou l'augmentation de la température par voie thermique.

3.1. Moyens de polymérisation sur demande

Souvent, la polymérisation sur demande s'effectue par transfert de chaleur selon trois moyens :

- la **conduction** est un transfert d'énergie thermique sans déplacement de matière, au sein d'un même matériau ou par contact entre différents matériaux ;
- la **convection** est dû aux déplacements des molécules dans un fluide. Ces molécules se déplaçant transfèrent leur chaleur à un autre emplacement ;
- la **radiation** a lieu par rayonnement électromagnétique.

Il existe plusieurs moyens d'effectuer ce transfert de chaleur, comme la polymérisation par induction [74–76] ou micro-ondes [77–86]. L'autre voie de polymérisation très étudiée est le rayonnement ultraviolet [12,87,88]. Dans cette partie, après une courte introduction à la polymérisation par micro-ondes (ce focus a été choisi, car certains phénomènes observés sont similaires à la polymérisation infrarouge), la polymérisation sous rayonnement infrarouge sera présentée.

3.1.1. La polymérisation par micro-ondes

Les micro-ondes sont des rayonnements électromagnétiques de fréquences comprises entre 0,3 et 300 GHz, ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 1 cm et 1 m. Les micro-ondes sont utilisées dans la synthèse organique pour laquelle la température est un paramètre important du contrôle de réaction. En effet, l'augmentation de la température d'un matériau peut être réalisée par les micro-ondes, qui sont des ondes de hautes fréquences. Le champ électrique des micro-ondes interagit avec les molécules ; soit celles-ci sont mobiles dans le champ électrique et créent un courant, soit elles sont contraintes et se réorientent dans le sens du champ électrique : c'est le principe de la polarisation diélectrique. L'utilisation des micro-ondes comme alternative aux méthodes de chauffage conventionnelle a augmenté dans l'industrie et dans le domaine de la synthèse organique. Le principe de la polymérisation avec les micro-ondes réside en une activation thermique et une interaction non thermique (dite aussi athermique) entre l'onde et la matière. Jacob *et al.* [77] ont publié une revue qui synthétise les effets observés des micro-ondes, qu'ils soient thermiques ou non thermiques. Cette revue est aujourd'hui assez ancienne (1995), mais même si beaucoup de travaux ont été réalisés depuis, les causes probables de l'effet non thermique restent identiques et son existence demeure très controversée [89]. Le chauffage par micro-ondes se base sur la capacité de

certaines composés, qu'ils soient liquides ou solides, à transformer l'énergie électromagnétique en chaleur [90]. À l'inverse de la conduction et la convection pour le chauffage thermique, la transmission de cette énergie a lieu par les pertes diélectriques. Le principal problème de l'effet thermique réside dans l'augmentation de la température locale¹⁴ [78,79]. Marand *et al.* [80,81] ont montré que la vitesse de polymérisation d'un mélange DGEBA-DDS était plus importante par micro-ondes, comparativement à la polymérisation thermique à la même température, due à ces inhomogénéités.

Pour aller plus loin, les propriétés d'adhérence après polymérisation par micro-ondes sont régulièrement étudiées. Par exemple, mesurée en cisaillement, Yarlagadda [82] observe que l'adhérence est augmentée. Cette augmentation étant corrélée à la puissance des micro-ondes (plus la puissance est importante, plus l'adhérence mesurée en cisaillement augmente), elle serait due à une réduction des contraintes internes à l'interface. Cette même observation a été faite pour la cyclotrimérisation de l'urée [83] ou la synthèse d'organométalliques [84]. L'effet non thermique des micro-ondes est revendiqué initialement par Gedye *et al.* [85] et Majetich *et al.* [86] lorsqu'ils ont observé une augmentation significative de la vitesse des réactions d'estérification sous micro-ondes. Cette interaction non thermique serait probablement due à :

- Une augmentation de l'agitation des molécules : les micro-ondes permettent le mouvement très rapide des dipôles présents dans les molécules. Ceci peut être comparé à de l'agitation moléculaire ou à un mélange mécanique. Par exemple, Chen *et al.* [91] ont montré que les micro-ondes agissaient comme un mélange mécanique dans la synthèse d'acides aminés et l'ont assimilé à une interaction non thermique des micro-ondes ;
- Une augmentation de la mobilité des chaînes. Cette explication de l'effet non thermique des micro-ondes prend tout son sens lorsque les effets de diffusion sont le facteur limitant de la vitesse de réaction ; par exemple, dans le cas des réactions solide-solide. Ainsi, la diffusion de cations dans du verre Pyrex [92] ou encore de l'oxyde d'éthylène dans du Polychlorure de vinyle (PVC) est accélérée par les micro-ondes, davantage que par les méthodes de chauffage conventionnelles. Plus proche du domaine d'application de ces travaux de thèse, la vitesse de polymérisation des mélanges DGEBA-DDS et DGEBA-mPDA est augmentée avec les micro-ondes [93].

¹⁴ Connu en anglais sous le nom de *Hot Spot*.

3.1.2. La polymérisation infrarouge

Le rayonnement infrarouge est un rayonnement électromagnétique : il est donc principalement caractérisé par sa fréquence. Les infrarouges sont compris entre le visible et les micro-ondes, c'est-à-dire entre 0,75 et 1000 μm et peuvent être découpés en 3 régions distinctes :

- Le proche infrarouge : Rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 12 500 et 4 000 cm^{-1} , soit de 0,8 à 2,5 μm ;
- Le moyen infrarouge : Rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 4 000 et 400 cm^{-1} soit de 2,5 à 25 μm ;
- Le lointain infrarouge : Rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 400 et 10 cm^{-1} , soit de 25 à 1 000 μm .

La polymérisation infrarouge a été choisie comme sujet d'étude pour la thèse pour plusieurs raisons. D'abord, elle permet de s'affranchir de l'ajout de composés chimiques dans la formulation de l'adhésif et rend donc cette voie universelle. Par ailleurs, dans la littérature, sont considérés comme des avantages l'augmentation de température plus rapide (comparée aux méthodes conventionnelles telles que les fours à convection), l'inertie faible (variation de température rapide) et la consommation énergétique faible nécessaire à la production des infrarouges.

Une vitesse de chauffe rapide

La polymérisation sous infrarouge (transfert de chaleur par radiation) est souvent comparée à la polymérisation thermique dans un four (transfert de chaleur par convection). Cependant, le transfert de chaleur par radiation est plus rapide que par effet de convection : ainsi, un matériau mettra plus de temps à atteindre la température souhaitée dans un four que par radiation infrarouge. Par exemple, la température de polymérisation d'un revêtement en poudre (150 °C) est atteinte en 2 min sous rayonnement infrarouge alors qu'il faut près de 10 min pour que cette même température soit atteinte dans un four à convection conventionnel [94]. Cette différence de vitesse d'augmentation de la température s'explique par le vecteur de transmission de la chaleur. Pour rappel, dans le cas des infrarouges, le transfert de chaleur se produit par radiation alors que dans un four, c'est la convection qui gouverne la transmission d'énergie. Or, la convection est un phénomène lent : cela entraîne un retard dans le processus et, par conséquent, l'augmentation du temps de polymérisation, limitant l'effet sur demande.

Une faible inertie de l'émetteur

Outre l'augmentation rapide de la température, l'inertie avec la polymérisation infrarouge (c'est le cas pour toutes les longueurs d'onde) est très faible. Ainsi, le refroidissement en fin de polymérisation est beaucoup plus rapide lorsqu'elle est effectuée par rayonnement infrarouge. Dans la Figure I-22, les courbes typiques de température par chauffe infrarouge par rapport à un chauffage par convection sont fournies.

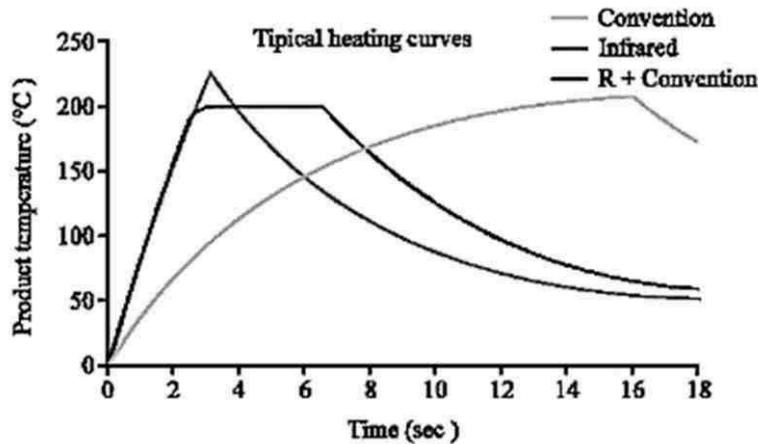


Figure I-22 : Courbes typiques de température d'un matériau chauffé par infrarouge et/ou par convection, issu de [95].

Outre la vitesse de chauffe rapide, la diminution de la température avec la polymérisation par rayonnement infrarouge est possible : cela permet de contrôler plus facilement les vitesses de polymérisation. L'utilisation de four infrarouge est par conséquent préférée lorsqu'une faible inertie est recherchée¹⁵.

Une diminution des énergies de consommation

Industriellement, les infrarouges comme moyens de chauffage sont avant tout utilisés afin de réduire la consommation (et par conséquent, le coût). La Figure I-23 montre la consommation d'énergie pour une polymérisation en moyen infrarouge (entre 3 et 8 μm) et une polymérisation thermique pour deux adhésifs différents. Dans ce cas, la consommation d'énergie est réduite de 30 à 40 % avec l'utilisation des infrarouges en fonction des systèmes considérés.

¹⁵ De manière plus industrielle, le four à infrarouge peut être éteint pendant les périodes d'inactivités, tandis que le four à convection doit fonctionner constamment à la température de consigne.

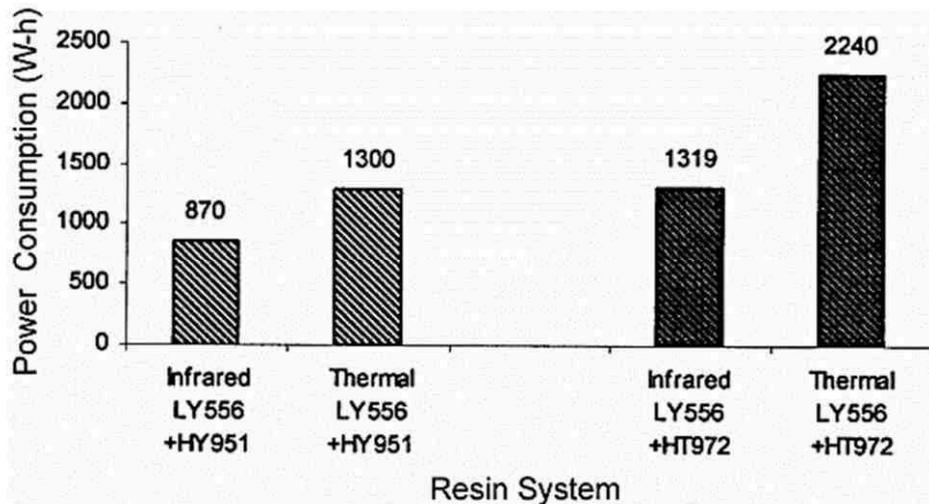


Figure I-23 : Comparaison de la consommation énergétique de la polymérisation infrarouge par rapport à la polymérisation thermique [96].

3.2. Techniques de polymérisation sous infrarouge

En fonction des besoins et des contraintes, plusieurs sources infrarouges peuvent être utilisées, comme les émetteurs à brûleur catalytique, électriques, dans la gamme des proches, moyens ou lointains infrarouges. Parmi elles, la **lampe en infrarouge moyen (MIR)** a été choisie puisqu'elle permet une émission infrarouge de plus large gamme spectrale, avec des températures de l'émetteur et induites plus faibles que les autres sources infrarouges.

Suivant les longueurs d'onde émises par l'émetteur, plusieurs interactions sont possibles avec le matériau à polymériser. Dans la Figure I-24, la pénétration et les effets des infrarouges en fonction de la longueur d'onde sont donnés.

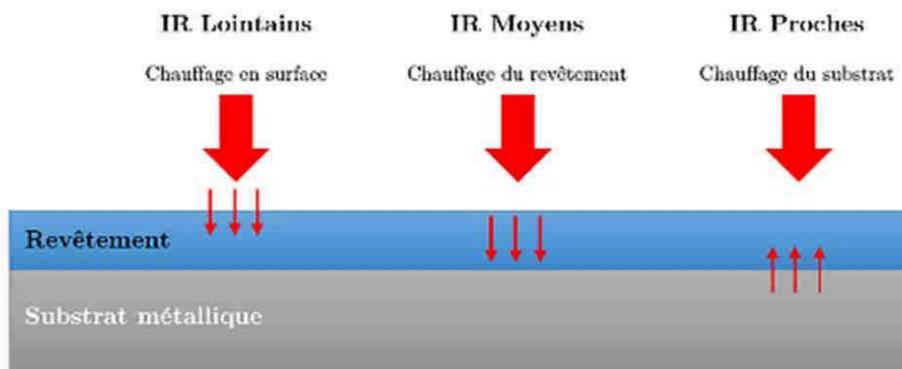


Figure I-24 : Effet des différentes longueurs d'onde sur le chauffage d'un revêtement sur substrat métallique, d'après [94].

Dans le cas d'un chauffage par infrarouge d'un revêtement, il est communément admis que les infrarouges lointains sont absorbés lentement par le revêtement, à une vitesse très proche de celle observée dans un four à convection (en d'autres mots, la radiation est équivalente à la convection). Pour les moyens infrarouges, la majorité de l'énergie est absorbée par le revêtement, avec une perte d'énergie par conduction du substrat, mais peu de perte par convection de l'air ambiant. Enfin, pour les proches infrarouges, le rayonnement pénètre tout le revêtement rapidement et chauffe également le substrat (il s'agit alors d'un chauffage par radiation et par conduction). En outre, pendant la polymérisation infrarouge, l'épaisseur de l'adhésif ou du revêtement est un paramètre important. Plus que l'épaisseur du matériau en lui-même, l'épaisseur optique¹⁶ est un critère de contrôle important lorsque la polymérisation sous infrarouges est considérée [97,98].

3.3. Facteurs influents de la polymérisation infrarouge

Certains auteurs se sont intéressés aux paramètres qui influencent la polymérisation sous rayonnement infrarouge. Pour cela, ce paragraphe bibliographique a été divisé en deux sous-ensembles : un premier lorsque les proches infrarouges sont considérés et un second focalisé sur les lointains infrarouges. Très majoritairement, les études se concentrent sur l'utilisation des proches infrarouges. Ceci n'est pas surprenant puisqu'il est connu (ceci a été rappelé dans le chapitre précédent dans la Figure I-24) que les proches infrarouges permettent un chauffage plus rapide du matériau par absorption du rayonnement et par effet de conduction du substrat. Certaines publications relatent l'utilisation de lointains infrarouges dans quelques cas particuliers [99,100], mais notons tout de même l'absence d'expérimentation, à notre connaissance, avec les moyens infrarouges.

Tout d'abord, la polymérisation par rayonnement en proche infrarouge (PIR) est principalement utilisée et décrite dans le cas des revêtements de faibles épaisseurs ($< 100 \mu\text{m}$). Cette voie de polymérisation est particulièrement performante lorsque le revêtement est relativement transparent et que l'absorption a lieu à l'interface polymère/substrat. Deux phénomènes sont importants dans la polymérisation en proche infrarouge : la réflectance et l'absorbance. Simplement, l'absorbance va permettre l'augmentation de la température du revêtement et accélérer la vitesse de polymérisation. Dans le même temps, la réflec-

¹⁶ L'épaisseur optique (sans unité) décrit la quantité de l'onde électromagnétique qui traverse le matériau considéré. Elle peut être exprimée en fonction de la transmission avec $T [\%] = 100 \times e^{-\text{épaisseur optique}}$

tance permet l'échauffement de la température à l'interface substrat-polymère. Pour illustrer ceci, la Figure I-25 représente les phénomènes de réflectance et d'absorbance en fonction de la longueur d'onde (nm).

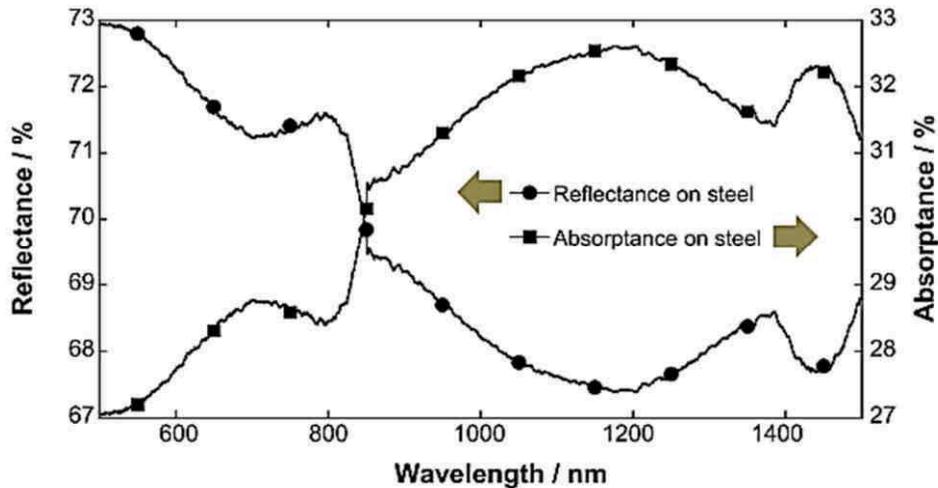


Figure I-25 : Réflectance et absorbance sur substrat acier non revêtu [101].

Mabbett *et al.* ont étudié l'ajout de pigments hautement absorbants dans la formulation des revêtements afin d'améliorer la vitesse de polymérisation [102]. Il a ainsi été constaté que le temps de polymérisation (c.a.d. le temps pour atteindre le taux de conversion maximal), initialement de 45 secondes (dans un four à convection conventionnel) était diminué à 10 secondes sous rayonnement proche infrarouge. Cependant, Mabbett nuance cet avantage en montrant que cette polymérisation, parfois trop rapide, pouvait entraîner une qualité de surface du revêtement inacceptable à cause de l'ébullition du solvant. La solution idéale proposée consisterait en un revêtement transparent aux proches infrarouges sur un substrat absorbant afin de chauffer du bas vers le haut dans un processus en deux étapes qui sépare le séchage (évaporation du solvant) de la réaction chimique (formation du film par polymérisation). Dans ce sens et pour aller plus loin, Gowenlock *et al.* ont montré que l'ajout d'absorbants infrarouge (comme le TiO_2 pour augmenter la réflexion ou le noir de carbone pour absorber le rayonnement) dans une couche primaire permettait l'augmentation de l'absorbance et entraînait une augmentation de la température beaucoup plus rapidement [103,104]. Par exemple, la température maximale du substrat est de 180 °C pour un primaire standard et monte jusqu'à 225 °C pour un primaire noir. Ces données sont obtenues pour un ajout de 5 % massique de noir de carbone dans le primaire. Par ailleurs, un mécanisme d'augmentation de la vitesse de polymérisation pour un tel système est proposé dans la Figure I-26. Les mécanismes A et A' montrent l'absorption du rayonnement par le revêtement (*Topcoat*) à différents

niveaux de pénétration en profondeur (fonction de l'absorbance du *Topcoat*). Dans le cas de revêtements transparents aux proches infrarouges, le mécanisme B décrit l'absorption du rayonnement par le primaire sur toute son épaisseur. Le mécanisme C représente le rayonnement infrarouge réfléchi et le mécanisme D, la réflectance diffuse à l'intérieur du revêtement.

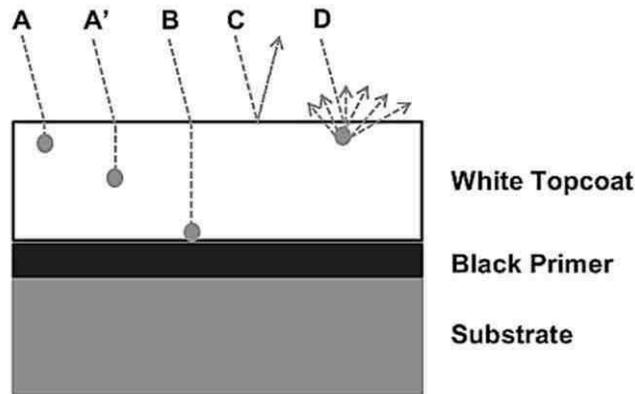


Figure I-26 : Superposition du primaire absorbant et d'un revêtement transparent (*Topcoat*) et le mécanisme proposé de l'interaction du rayonnement infrarouge avec ce système, issu de [104].

C'est bien le mécanisme B qui permet d'expliquer la puissance d'un tel système dans l'augmentation de la vitesse de polymérisation du revêtement. Ce mélange permet alors, de manière idéale, la polymérisation préférentielle sur les couches inférieures (avant les zones supérieures) permettant éventuellement aux solvants de s'échapper plus facilement par la couche supérieure et limiter son ébullition. Enfin, d'autres types de pigments absorbants des infrarouges sont parfois utilisés. Knischka *et al.* comparent ainsi l'utilisation d'absorbants céramiques de tailles nanométriques avec trois absorbants disponibles sur le marché. En particulier, les résultats étudiés sont la vitesse de polymérisation ou encore l'absorption dans le proche infrarouge [105].

Ensuite, la polymérisation en lointain infrarouge (avec des longueurs d'onde comprises entre 400 cm^{-1} et 10 cm^{-1} , soit de $25\text{ }\mu\text{m}$ à $1\,000\text{ }\mu\text{m}$) est étudiée plus rarement. Ce type de polymérisation est surtout étudié dans le cas de la synthèse de polyimides (*imidization* en Anglais). Par exemple, Yun-Hua Lu [99] étudie la synthèse des polyimides par lointains infrarouges (LIR), comparativement à une synthèse réalisée thermiquement, la Figure I-27 présente la synthèse de ses résultats. D'après cette figure, la température minimale pour réaliser la synthèse des polyimides est abaissée d'environ $20\text{ }^\circ\text{C}$ grâce à l'utilisation des LIR.

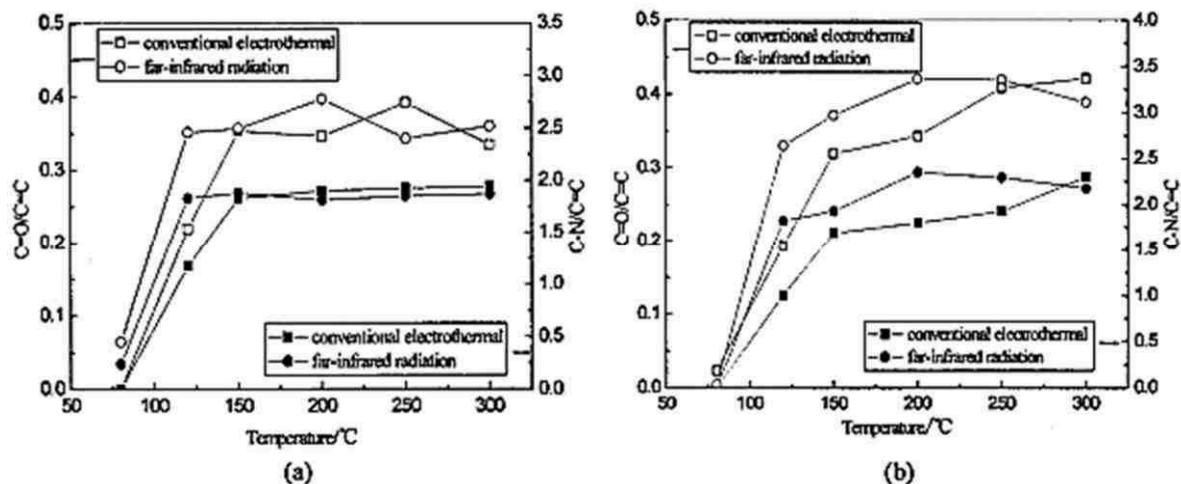


Figure I-27 : Comparaison de la synthèse de polyimide induite par LIR et par traitement électrothermique pour des polymères de poids moléculaire élevé (a) et faible (b) [99].

Comparativement à une polymérisation dans un four à convection, les lointains infrarouges permettent d'obtenir :

- Une réaction plus rapide et un rendement plus élevé [100] ;
- Un taux de conversion final plus élevé. Ceci est expliqué notamment par une température induite plus importante [99] ;
- Une vitesse de polymérisation plus importante [99].

3.4. Propriétés des adhésifs polymérisés sous infrarouge

Outre la cinétique de réaction, la polymérisation sous infrarouge peut modifier les propriétés mécaniques des adhésifs polymérisés par cette voie. Par exemple, Kiran Kumar *et al.* [96] ont étudié les propriétés en traction de deux composites différents polymérisés par rayonnement infrarouge (MIR) ou dans un four à convection. La Figure I-28 montrent les courbes de résistance à la traction pour ces deux composites polyépoxy. Ces deux composites sont fabriqués à partir de deux adhésifs polyépoxy commerciaux différents :

- Un mélange formulé à base de DGEBA-amine aromatique commercialement nommé LY 556 - HT 972, dans la Figure I-28 (A) ;
- Un mélange formulé à base de DGEBA-TETA sous l'appellation commerciale LY 556 et HY 951, dans la Figure I-28 (B).

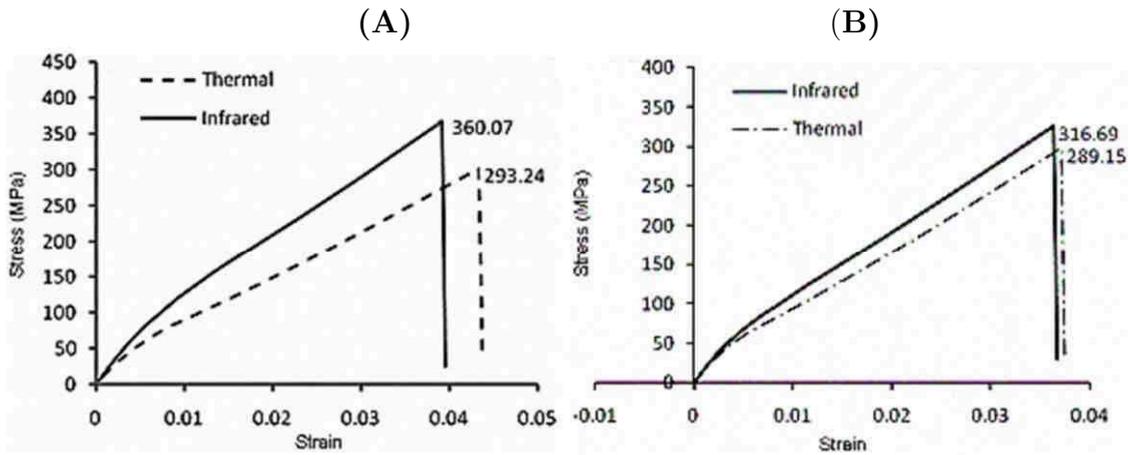


Figure I-28 : Comparaison des courbes de contraintes en fonction du déplacement pour des adhésifs polymérisés sous moyen infrarouge ou thermiquement avec (A) le mélange LY 556 - HT 972 et (B) le mélange LY 556 et HY 951 , issues de [96].

La polymérisation infrarouge permet une résistance à la rupture augmentée de 10 à 20 % suivant le mélange considéré. Il semblerait également que les modules d'élasticité de ces deux adhésifs soient différents suivant le moyen de polymérisation. Ce comportement mécanique différent signifie un réseau polymérique différent. Pour le vérifier, à partir des thermogrammes présentés dans ces travaux, les valeurs de transition vitreuse sont synthétisées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Températures de transition vitreuse obtenues pour deux mélanges à base d'époxyde après deux polymérisations différentes, d'après [96].

Mélange composite	Dans un four thermique	Polymérisation IR
LY 556 + HY 951	110 °C	118 °C
LY 556 + HT 972	161 °C	165 °C

Les températures de transition vitreuse sont plus élevées dans le cas de la polymérisation infrarouge. Kiran Kumar *et al.* expliquent ce phénomène par la polymérisation infrarouge qui est effectuée en un temps plus court et par le fait qu'il s'agit d'une méthode de chauffage volumétrique. En outre, pendant la polymérisation, la réaction a lieu de manière uniforme dans tout le volume de l'adhésif de telle sorte que le réseau réticulé est différent. D'un point de vue mécanique, une température de transition vitreuse élevée indique que le réseau est plus réticulé et explique l'amélioration des contraintes à rupture en traction.

Dans une autre étude, Kiran Kumar [106] étudie l'optimisation des paramètres de la polymérisation infrarouge afin d'obtenir les résistances à rupture de l'adhésif les plus élevées possible. Les paramètres qui sont testés sont la distance entre l'émetteur et le

matériau, le temps de polymérisation et le volume du matériau polymérisé. Avec cinq niveaux différents dans ces paramètres et deux réponses (Contrainte à rupture en traction et en flexion), un plan d'expérience (*Design Of Experiment* -DOE- en anglais) est réalisé. Dans la Figure I-29, les résultats obtenus pour la résistance en traction sont présentés.

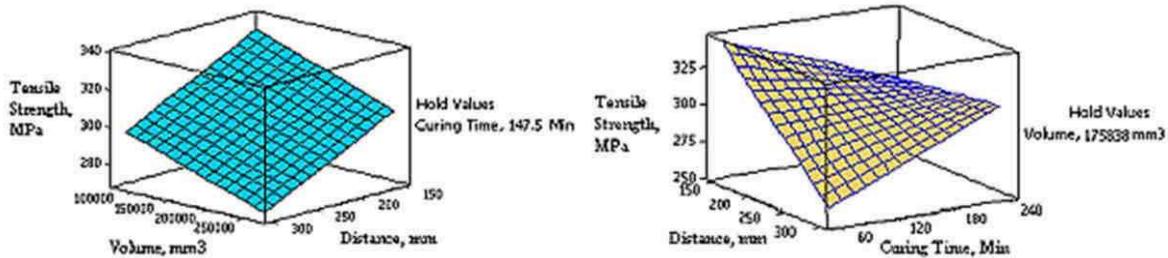


Figure I-29 : Courbe de surface de résistance à la traction en fonction du volume et de la distance (gauche) et de la distance et du temps de polymérisation à droite [106].

Dans le graphique de gauche, la surface de réponse est un plan. Cela signifie que le volume et la distance ont un effet linéaire sur la réponse et qu'il n'y a pas d'interaction entre ces deux paramètres. Dans le langage des plans d'expériences (le détail de la construction et l'interprétation des plans d'expérience est donné au Chapitre II, paragraphe 5.2 page 75), si on nommait A le volume et B la distance (dans la Figure I-30 de gauche), les termes A^2 , B^2 et AB ne seraient pas significatifs.

À mesure que la distance ou le volume augmente, la contrainte à rupture en traction diminue. Cet effet est expliqué par les conditions de la polymérisation sous infrarouges : plus le volume de l'échantillon est grand, plus la présence de défauts augmente et diminue la résistance à la rupture du matériau considéré. Ensuite, plus la distance entre l'émetteur infrarouge et l'échantillon augmente, plus la quantité d'énergie infrarouge est grande. Dans le graphique de droite, la surface curviligne montre très bien que les paramètres distance et temps de polymérisation sont corrélés. Encore une fois, si on nommait B la distance et C le temps de polymérisation, le terme BC serait cette fois significatif. Prise séparément, la distance B diminue la résistance à la rupture et toute augmentation du temps de polymérisation (C) qui revient à une augmentation du temps d'exposition aux infrarouges augmente la résistance à la rupture.

La seconde réponse étudiée dans cette publication, la résistance à la flexion, est donnée dans la Figure I-30 en fonction des paramètres distance, volume de l'adhésif et temps de polymérisation.

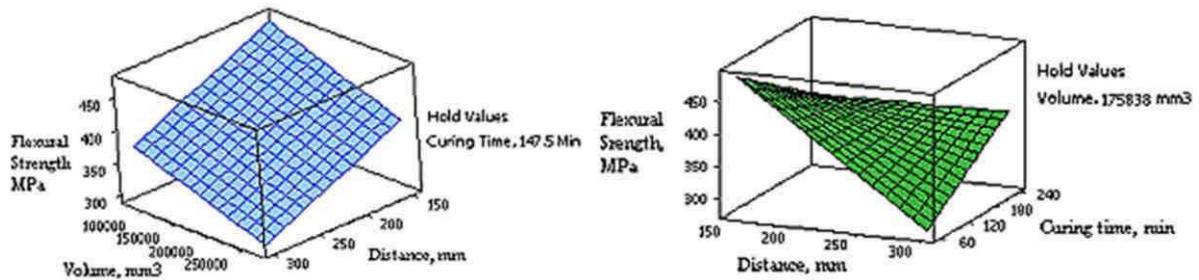


Figure I-30 : Courbe de surface de résistance à la flexion en fonction du volume et de la distance (gauche) et de la distance et du temps de polymérisation à droite [69].

La courbe de surface de gauche montre les effets de la distance et du volume sur les propriétés en flexion. La surface de réponse est plane et démontre encore une fois l'absence d'effet non linéaire et d'interaction de ces deux facteurs. Comme pour les propriétés en traction, le volume et la distance ont un effet néfaste sur la résistance en flexion de l'adhésif polymérisé par infrarouge. Le graphique de droite montre les effets des paramètres distance et temps de polymérisation. La surface curviligne démontre que ces deux paramètres sont corrélés. L'influence de ces deux paramètres est la même que pour la réponse en traction.

Pour conclure, la polymérisation par infrarouge entraîne une augmentation de la température de l'adhésif de manière volumique, ce qui permet une polymérisation homogène du matériau. Cela se traduit par une réduction de contraintes internes qui améliore les propriétés mécaniques de l'adhésif considéré. À notre connaissance, les travaux de Kiran Kumar *et al.* sont les seuls à traiter de l'effet des infrarouges sur les propriétés mécaniques. Ces travaux serviront de point de comparaison aux résultats mécaniques de cette thèse (Cf. Chapitre V.).

4. Conclusions

La première partie de ce chapitre a permis d'énoncer quelques généralités sur les adhésifs polyépoxy. Faisant écho à une application très particulière des adhésifs dans l'aéronautique (les *liquid Shim*), l'usage de ce matériau a été décrit. En complément, la réaction époxyde-amine et les phénomènes de gélification/vitrification ont été exposés brièvement. Par ailleurs, la modélisation et la détermination des énergies d'activation, importante pour la suite de ces travaux, ont été introduites avec quelques éléments bibliographiques de référence.

Afin d'appréhender les interactions polymères-substrat qui pourront avoir lieu lors de la polymérisation sur demande des adhésifs, la formation d'interphase après la mise en contact des prépolymères époxyde et des durcisseurs aminés ont été exposés. Les éléments bibliographiques concernant les caractéristiques physico-chimiques de cette interphase ont été synthétisés.

Troisièmement, une première partie a permis de présenter les éléments bibliographiques concernant la polymérisation sur demande. Après une brève introduction à l'utilisation des micro-ondes, la polymérisation par infrarouge a été exposée en détail. Bien que les références bibliographiques manquent cruellement à ce sujet, les techniques de polymérisation infrarouge ont été présentées, en rappelant notamment quelques éléments théoriques et en rappelant les sources possibles de rayonnement infrarouge. Ensuite, les facteurs importants de la polymérisation par rayonnement IR ont été rappelés. Absorbés par le matériau, les infrarouges permettent une augmentation de la température. En fonction de la longueur d'onde, la pénétration est différente et le mécanisme diffère également. Par exemple, les proches infrarouges sont gouvernés particulièrement par la capacité d'absorption du matériau. Ainsi, des particules peuvent être ajoutées afin d'améliorer l'effet des infrarouges. Le substrat est également capital dans la compréhension des mécanismes. Par ailleurs, les infrarouges lointains sont également utilisés, notamment dans la synthèse des polyimides. Il a ainsi été observé que le rendement, la vitesse et le taux de conversion final étaient plus importants sous infrarouges que par la polymérisation thermique. Un paragraphe concernant les propriétés mécaniques des adhésifs polymérisés sous infrarouges a été énoncé. Les propriétés en traction, flexion et la température de transition vitreuse sont améliorés par le rayonnement infrarouge. Les facteurs importants sont le volume du matériau considéré, le temps de polymérisation et la distance entre l'émetteur et l'adhésif.

Ce travail de thèse se consacre à la polymérisation sur demande par voie infrarouge. L'objectif principal sera donc d'étudier la vitesse de polymérisation de l'adhésif modèle sous infrarouge (Chapitre 4), comparativement à une polymérisation thermique (Chapitre 3). Pendant ces deux chapitres, les phénomènes observés seront toujours comparés aux éléments bibliographiques connus. À l'instar de certaines études, les paramètres influant du process de polymérisation sous rayonnement infrarouge seront mis en lumière grâce aux plans d'expérience (Chapitre 5).



Chapitre II . Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Sommaire

1. Préparation des substrats et des réactifs.....	55
1.1. Substrats	55
1.2. Adhésif modèle	55
2. Dispositif de polymérisation par rayonnement infrarouge	58
2.1. Présentation de la lampe.....	58
2.2. Mesure du spectre d'émission de la lampe	60
2.3. Mesure du flux radiatif absolu.....	60
3. Techniques de suivi de réaction	61
3.1. Spectroscopie infrarouge.....	61
3.2. Analyse thermique	64
3.3. Analyse rhéologique	67
4. Analyses mécaniques et adhérence.....	67
4.1. Essai de flexion trois-points (adhérence).....	67
4.2. Essai de traction (haltère).....	70
4.3. Essai de la flexion trois-points (poutre).....	71
5. Analyse statistique.....	72
5.1. Modèle de Weibull	73
5.2. Plans d'expérience (Design of Experiment)	75

1. Préparation des substrats et des réactifs

1.1. Substrats

Parmi l'ensemble des substrats utilisés dans ces travaux, l'alliage 2024-T3 est le principal. La composition chimique nominale en pourcentage en poids de cet alliage est donnée dans le Tableau II-1. Cette composition est la même pour tous les alliages, quels que soient les fournisseurs.

Tableau II-1 : Composition de l'alliage d'aluminium 2024-T3 [107].

Élément	Al	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Ti	Cr	Autres
% massique	Base	3,8-4,9	1,2-1,8	0,3-0,9	0,5	0,5	0,25	0,15	0,1	<0,15

Les plaques d'aluminium ont été reçues sous forme de panneaux de 1 dm² du fournisseur et ont ensuite été découpées en fonction des spécifications d'essai. Cet alliage a été employé pour l'étude cinétique et certains essais mécaniques. Pour la cinétique, le substrat d'aluminium est revêtu d'un film de polyéthylène (PE)¹ pour éviter la formation d'interface entre l'adhésif modèle et le substrat. Pour les essais mécaniques, l'aluminium a été approvisionné avec deux fournisseurs différents. Le substrat d'une épaisseur de 1,000 ± 0,005 mm est fourni par Rocholl GmBh (Allemagne) pour les essais préparés à Vannes et Kaiser Aluminium (États-Unis) pour les essais préparés à Toulouse. Parmi les autres substrats, le substrat verre (silice) ou le substrat composite (CFRP) ont parfois été utilisés.

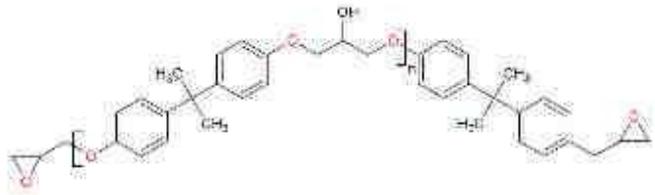
1.2. Adhésif modèle

L'adhésif considéré est un mélange du prépolymère époxyde (DGEBA ou Diglycidyl Éther du Bisphénol A) et d'un durcisseur aminé (TETA ou Triéthylène tetramine). Dans certains cas spécifiques, une modification du prépolymère époxyde ou du durcisseur pourra être effectuée. Le cas échéant, les molécules utilisées seront présentées dans le développement. Considérant l'adhésif modèle principalement utilisé, la **DGEBA**, sous la référence commerciale **D.E.R.TM 332** est fournie par DOW CHEMICAL. Les principales données techniques sont résumées dans le Tableau II-2.

¹ L'alliage revêtu d'un film PE est préféré au substrat PE directement car cela permet de conserver la conduction thermique du substrat.

Chapitre II. Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Tableau II-2: Données techniques du fournisseur de la D.E.R.™ 332.

Propriétés	Données du fournisseur
Formule chimique (CAS : 1675-54-3)	 <p>avec $n=3$</p>
Fonctionnalité	2
Epoxide Equivalent Weight	171-175 g/éq.
T _{g-onset}	-21 °C

Sous la référence commerciale **D.E.H.™ 24** de chez DOW CHEMICAL, le durcisseur est un mélange d'amines principalement composé de TETA. Les proportions des différentes amines dans la D.E.H.™ 24 sont données dans le Tableau II-3, issues de la fiche de sécurité du produit. Par ailleurs les caractéristiques techniques de la D.E.H.™ 24 sont également fournies dans le Tableau II-4.

Tableau II-3: Composition du mélange d'amines de la D.E.H.™ 24.

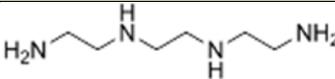
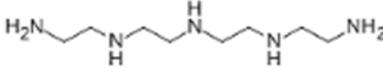
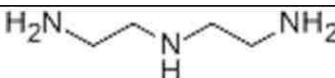
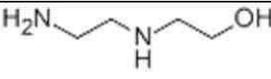
Molécule	Formule chimique	% massique
Triéthylentetramine (TETA) (CAS : 112-24-3)		> 96
Triéthylènepentamine (TEPA) (CAS : 112-57-2)		< 1,5
N-Aminoéthylpiperazine (AEP) (CAS : 140-31-8)		< 1,5
Diéthylènetriamine (DETA) (CAS : 111-40-0)		< 1,0
2-(2-Aminoéthylamino) éthanol (CAS : 111-41-1)		< 0,3

Tableau II-4 : Données techniques du fournisseur de la D.E.H.™ 24.

Propriétés	Données du fournisseur
Composition chimique	Mélange (cf. Tableau ci-dessus)
Fonctionnalité	≈ 6
Amine Hydrogen Equivalent Weight (AHEW)	24 g/éq.

Le mélange des deux précurseurs est assez simple (ils sont tous deux liquides à température ambiante) et le temps de vie en pot est suffisamment long à température ambiante pour rendre l'expérimentation aisée (>15 min). Par ailleurs, ce sont également des produits que l'on peut se procurer facilement sur le marché et qui ont souvent été étudiés jusque-là [108–112]. Le mélange entre le prépolymère époxyde et le durcisseur se fera à la stœchiométrie (1:1). Dans certains cas, les expérimentations pourront être menées sur des mélanges non stœchiométriques (excès de monomère époxyde ou de durcisseur), mais les fractions molaires seront alors indiquées. Pour effectuer le mélange dans les conditions stœchiométriques, la quantité de durcisseur à ajouter pour 100 grammes de prépolymère époxyde (fournie dans l'Équation 22) doit être calculée. Cette quantité est appelée *phr* pour Partie pour Cent de Résine, souvent définie dans sa version anglaise par *phr* pour *Parts per Hundred Resin*.

$$phr = \frac{AHEW \times 100}{EEW} \quad \text{Équation 22}$$

où le *phr*, exprimé en gramme est la quantité de durcisseur à ajouter pour 100 g d'époxyde, AHEW exprimé en g/éq. est le poids équivalent par hydrogène actif du durcisseur et EEW, exprimé en g/éq. est le poids équivalent par groupement époxyde. Pour le mélange utilisé, le *phr* est de 13,87. Une fois le mélange effectué aux proportions stœchiométriques, l'adhésif modèle subit un cycle de polymérisation. Principalement, deux cycles sont effectués dans ces travaux de thèse :

- Une polymérisation dans l'étuve préchauffée à 50 °C (ce qui correspond à une augmentation de la température de l'échantillon de 5 °C.min⁻¹). Cette polymérisation sera utilisée comme point de référence aux essais sous rayonnement infrarouge (car sous rayonnement, la température de l'adhésif sera de 50 °C). À cette température, le taux de conversion maximal (α_{Max}) est de 0,82.
- Une polymérisation par palier de 30 minutes à 60, 90 puis 150 °C. Ce cycle sera utilisé lorsqu'une comparaison avec le matériau complètement polymérisé sera recherchée. En effet, l'*onset* de la température de transition vitreuse infinie de l'adhésif modèle ($T_{g\infty}$) étant de 138 °C, une température de 150 °C permet une complète polymérisation ($\alpha=1$) sans dégradation de celui-ci. De plus, les paliers permettent d'obtenir un taux de conversion maximal en évitant une vitesse de réaction trop rapide.

2. Dispositif de polymérisation par rayonnement infrarouge

2.1. Présentation de la lampe

La technique de polymérisation accélérée du mélange modèle DGEBA-TETA a été réalisée grâce à une lampe infrarouge fournie par SUNAERO (Lyon, France). Il s'agit d'un appareil utilisé industriellement, dans l'aéronautique, pour la polymérisation accélérée de mastic ou pour la réparation des composites. Cette lampe a été initialement développée pour permettre une augmentation de la cinétique de polymérisation par transfert d'énergie par rayonnement : dans la Figure II-1, l'ensemble des éléments constitutifs de la lampe sont fournis.

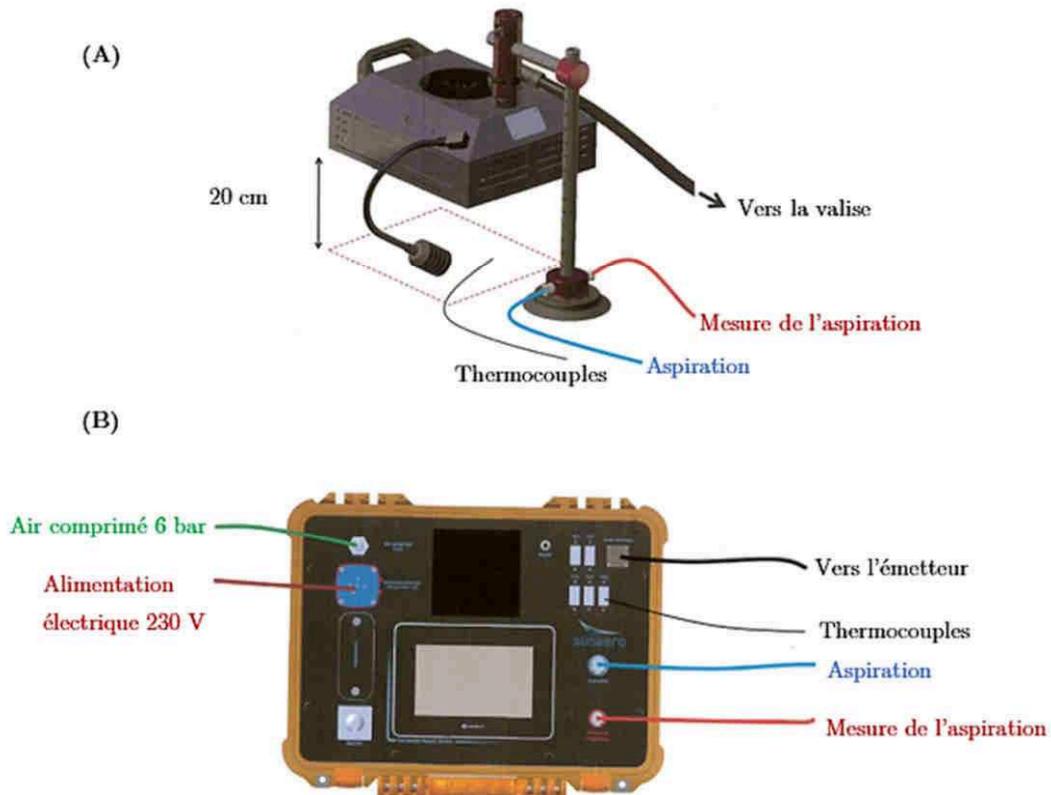


Figure II-1 : Dispositif de polymérisation sur demande, le *Rapid Curing Device* (RCD), avec l'émetteur infrarouge (A) et la valise de contrôle (B).

Elle est composée d'une valise transportable et de la lampe infrarouge. La valise permet de programmer des cycles de polymérisation et de contrôler plusieurs paramètres pendant la polymérisation : température des thermocouples (cinq au maximum) et la mesure du vide (utilisé lors de la réparation de composite). La lampe infrarouge est maintenue ho-

horizontale, à la hauteur souhaitée grâce à un trépied. Plus précisément, l'émetteur infrarouge est composé d'un filament de nature chimique inconnue, d'une mousse en fibres synthétiques afin de mieux diffuser la lumière émise et d'une grille (Figure II-2).

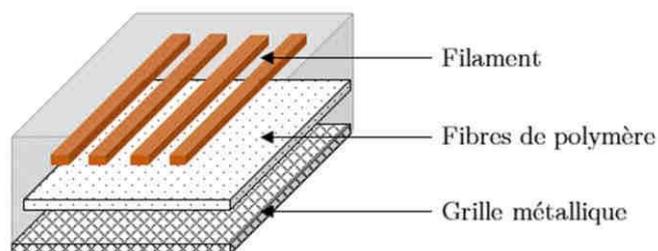


Figure II-2 : Schéma de composition de l'émetteur infrarouge.

Pour ce dispositif, la régulation du rayonnement infrarouge s'effectue en contrôlant l'augmentation de la température induite par l'absorption infrarouge de l'échantillon. En effet, des thermocouples (jusqu'à cinq) sont connectés à la valise de contrôle qui autorégule l'émission des infrarouges pour que la température mesurée corresponde au profil imposé. Dans le cadre de ces travaux de thèse, le même profil de température sera toujours utilisé, sauf indication particulière : augmentation de la température jusqu'à 50 °C à 5 °C.min^{-1} , puis un maintien continu de la température à 50 °C . Dans le cas de la polymérisation assistée par une lampe infrarouge, le transfert d'énergie se réalise par la combinaison de la **convection** et de la **radiation**. Selon les données fournisseurs, la polymérisation par rayonnement infrarouge est possible grâce au spectre d'émission large gamme de la lampe. Dans la Figure II-3, le spectre de la lampe infrarouge tel que fourni par le fabricant est représenté.

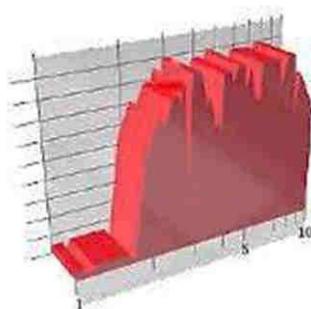


Figure II-3 : Spectre d'émission (longueur d'onde en μm) de la lampe tel que fourni par le fabricant.

Selon ce schéma très simple, il semblerait que la lampe infrarouge émette dans la gamme de 1 à 10 μm . Il est important de noter que cette information seule n'est pas suffisante pour une étude approfondie de la polymérisation avec cette lampe. Ainsi, dans le Chapitre IV consacré à l'étude cinétique sous rayonnement infrarouge, une première partie sera consacrée à l'étude du spectre d'émission de l'émetteur.

2.2. Mesure du spectre d'émission de la lampe

Par ailleurs, le spectre et le flux radiatif émis ont été déterminés. Le spectre infrarouge émis par la lampe a été mesuré et analysé grâce à un spectromètre infrarouge Bruker 80V présent au laboratoire de Thermique et Énergie de Nantes (LTN). Les mesures ont été réalisées en moyen infrarouge (de 400 à 4 000 cm^{-1}) avec une séparatrice en KBr et un détecteur en DLaTGS (Deuterated Lanthanum α -alanine-doped TriGlycine Sulfate), et en proche infrarouge (de 4 000 à 15 000 cm^{-1}) avec le même détecteur et une séparatrice en CaF_2 . Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} , avec seulement 1 balayage pour permettre une résolution temporelle plus importante.

2.3. Mesure du flux radiatif absolu

Une mesure précise de ce flux peut être réalisée en continu pendant les essais grâce à un capteur de flux radiatif provenant de chez *Captec* (Lille, France). Cet appareillage est un capteur de flux radiatif de dimension 30 x 30 mm^2 , placé sur un dissipateur en aluminium à ailettes de dimension 45 x 100 x 150 mm^3 , couplé à un thermocouple T (cf. Figure II-4).

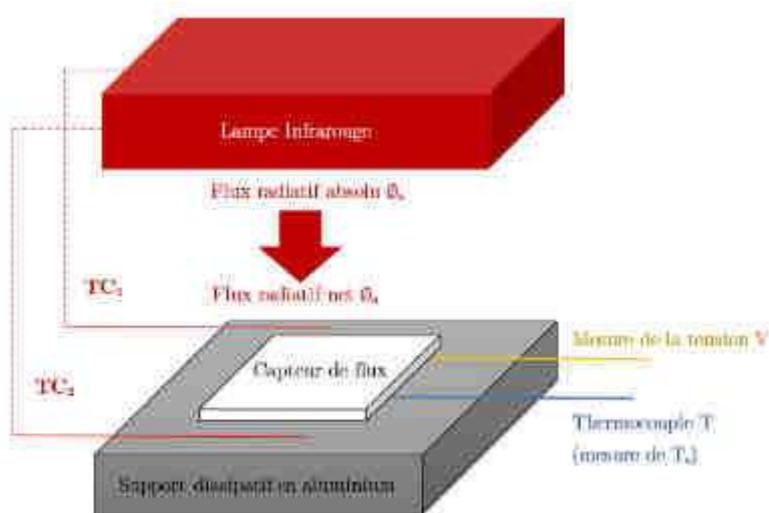


Figure II-4 : Principe de fonctionnement du capteur de flux *Captec*.

L'émission des infrarouges de la lampe est gérée automatiquement par la valise de contrôle pour que la moyenne des deux températures mesurées par TC_1 et TC_2 (Figure II-4) soit égale à 50 °C. Le capteur de flux radiatif, quant à lui, mesure une tension V (en μV) avec :

$$V = K \times \phi_n \quad \text{Équation 23}$$

où, K est la constante d'étalonnage en $\mu\text{V}/(\text{W}\cdot\text{m}^2)$ et Φ_n la densité de flux en W/m^2 . Avec les données techniques du fournisseur, la constante d'étalonnage de $6,1 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$, il est trivial de remonter au flux radiatif net Φ_n . Sachant que $\Phi_n = \Phi_a - \sigma T^4$, le flux radiatif absolu, Φ_a en W/m^2 , peut être calculé avec

$$\Phi_a = \Phi_n + \sigma T_s^4 \quad \text{Équation 24}$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$) et T_s , la température en Kelvin, mesurée par le thermocouple T (Figure II-4). Avec cet appareil, il est donc possible d'exprimer le flux radiatif net émis par la lampe infrarouge en fonction du temps.

3. Techniques de suivi de réaction

Dans cette section, les méthodes utilisées pour le suivi de la cinétique de réticulation sont exposées. Dans la littérature, il existe de nombreuses méthodes pour suivre l'évolution de la réticulation d'un mélange époxyde-amine. Deux approches expérimentales différentes peuvent se distinguer [12] :

- La mesure directe de la concentration des groupements réactifs (époxyde ou amine par exemple). Parmi les différentes voies chimiques et méthodes spectroscopiques disponibles, la concentration des groupements réactifs sera effectuée dans ces travaux avec la **spectroscopie infrarouge**.
- La mesure de l'évolution des propriétés physico-chimiques de l'adhésif polyépoxy. Elle sera effectuée dans ces travaux de thèse en mesurant les températures caractéristiques par **calorimétrie différentielle à balayage** (DSC) ou grâce à la mesure de la viscosité par **analyse rhéologique**.

3.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations moléculaires, et tout particulièrement des informations sur la nature des liaisons chimiques dans les matériaux à analyser. Il s'agit d'une méthode appréciée puisqu'elle est fiable, rapide, non destructive et permet dans le cas du suivi de la cinétique d'être utilisable jusqu'à des taux de conversion maximaux. Les analyses par spectroscopie infrarouge sont réalisées en transmission dans le proche infrarouge (ou PIR), de $4\,000$ à $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ ou dans le moyen infrarouge (ou MIR), de 400 à 4000 cm^{-1} [12].

Suivant les températures de polymérisation, deux appareillages ont été utilisés :

- Les mesures en **proche et moyen infrarouges à température ambiante** sont réalisées à l'aide d'un appareil Perkin Elmer, modèle Frontier™. Pour les mesures en moyen infrarouge, la séparatrice utilisée est en KBr et le détecteur en TGS (*Triglycine sulfate*). Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} , à partir de 16 balayages. Lorsque le rapport signal sur bruit n'est pas satisfaisant, jusqu'à 256 balayages peuvent être effectués. Pour les solutions liquides (produits purs ou mélanges non polymérisés), les spectres d'absorption sont réalisés entre deux pastilles de KBr transparent dans les moyens infrarouges ; le spectre de référence est alors réalisé sur ces deux pastilles de KBr seules, avant l'application du produit. Pour les mesures en proche infrarouge, la séparatrice est en CaF_2 et le détecteur utilisé est en DTGS (*Deuterated triglycine sulfate*). Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} , à partir de 16 balayages. Les produits testés sont appliqués entre deux plaques de verre optique transparent dans le proche infrarouge, à une épaisseur de 2 mm, maintenues grâce à une entretoise en téflon. Le spectre de référence est réalisé sur ces deux plaques de verres, sans produit. Tous les traitements des données sur cet appareil, en proche ou moyen infrarouge, se font grâce au logiciel Spectrum.
- Les mesures en **moyen infrarouge à une température supérieure à l'ambiante** sont réalisées sur un appareil FT-IR de Nicolet, Série 5700. La séparatrice est en KBr et le détecteur en DTGS. La température est contrôlée grâce à une enceinte thermique fournie par Specac. Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} , à partir de 16 balayages. Lorsque le rapport signal sur bruit n'est pas satisfaisant, jusqu'à 256 balayages pourront être effectués. Les spectres d'absorption sont réalisés entre deux pastilles de KBr transparent dans les moyens infrarouges ; le spectre de référence est alors réalisé sur ces deux pastilles de KBr seules, avant l'application du produit. Le traitement des données se fait grâce au logiciel OMNIC™ de Nicolet.

Pour le suivi de la cinétique de réticulation, il est important de pouvoir définir un ou plusieurs pics facilement identifiables et caractéristiques des groupements qui réagissent ou qui se forment. En **MIR**, il est difficilement envisageable de suivre la décroissance des pics caractéristiques des fonctions amines puisqu'ils sont très proches des pics d'absorption des groupements OH, autour de 2900 cm^{-1} . Dans la littérature, le pic d'absorption qui est étudié pour le suivi de la cinétique est le pic caractéristique du groupement

époxyde à 915 cm^{-1} [113–118]. Au cours de la polymérisation, certains phénomènes peuvent modifier la ligne de base (comme l'évolution de l'épaisseur par exemple) rendant le suivi de l'intensité du pic imprécis ; l'aire du pic d'absorption à 915 cm^{-1} est alors normalisée par une bande d'absorption caractéristique d'un groupement dont la concentration reste constante au cours de la réticulation. Dans cette thèse, le pic de référence choisi est celui des groupes C=C de l'aromatique à 1608 cm^{-1} [18,118]. Par conséquent, le taux de conversion α peut être calculé en effectuant un suivi de l'évolution de ces pics suivant l'Équation 25 [119] : le suivi de la cinétique en moyen infrarouge sera alors noté α_{MIR-E} .

$$\alpha_{MIR-E} = 1 - \left(\frac{A_{915}^t / A_{915}^0}{A_{1608}^t / A_{1608}^0} \right) \quad \text{Équation 25}$$

où A_{915}^t et A_{915}^0 sont les aires du pic à 915 cm^{-1} , caractéristique des groupements époxydes ; mesurées respectivement aux temps t et $t=0$; A_{1608}^t et A_{1608}^0 sont les aires du pic à 1608 cm^{-1} mesurées aux temps t et $t=0$ respectivement.

En **PIR**, il est possible de calculer le taux de conversion des mélanges époxyde-amine au cours du temps grâce au suivi de l'évolution des bandes d'absorption caractéristiques des groupements époxydes et amines. Pour les fonctions époxyde, la bande d'absorption étudiée pour le suivi de la cinétique en proche infrarouge est celle à 4530 cm^{-1} [119–124]. Tout comme pour le suivi de cinétique en moyen infrarouge, l'aire de cette bande est normalisée par une bande d'absorption caractéristique d'un groupement dont la concentration reste constante au cours de la réticulation. Ici, la bande à 4530 cm^{-1} sera normalisée par la bande à 5988 cm^{-1} [119,121]. Le taux de conversion (α_{PIR-E}) peut alors être calculé en effectuant un suivi de l'évolution de ces pics suivant l'Équation 26. Pour les fonctions amines, la bande d'absorption étudiée pour le suivi de la cinétique en proche infrarouge est celle à 6499 cm^{-1} [121,125], combinaison de la bande d'élongation symétrique et antisymétrique des amines primaires, avec l'harmonique de la bande d'élongation des amines secondaires. Le taux de conversion (α_{PIR-A}) peut alors être calculé en effectuant un suivi de l'évolution de ces pics suivant l'Équation 27.

$$\alpha_{PIR-E} = 1 - \left(\frac{A_{4530}^t / A_{4530}^0}{A_{5988}^t / A_{5988}^0} \right) \quad \text{Équation 26}$$

$$\alpha_{PIR-A} = 1 - \left(\frac{A_{6499}^t / A_{6499}^0}{A_{5988}^t / A_{5988}^0} \right) \quad \text{Équation 27}$$

3.2. Analyse thermique

3.2.1. Principe et mode opératoire

La calorimétrie différentielle à balayage (*DSC* pour *Differential Scanning Calorimetry*) est une analyse thermique permettant la mesure des différences d'évolution de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence inerte qui subit la même loi de chauffe ou de refroidissement. Les transitions de phases et les capacités calorifiques de l'échantillon peuvent ainsi être déterminées. Sa simplicité de mise en œuvre et la faible masse nécessaire pour réaliser une analyse en font une méthode de choix pour le suivi de cinétique. Deux appareillages² ont été utilisés :

- Le premier, celui de SOCOMORE, est un système DSC 1 de Mettler-Toledo SA, calibré avec de l'indium ($T_f = 156,6 \text{ °C}$ et $\Delta H = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$). Le logiciel STARe Evaluation Software est utilisé pour le traitement des données obtenues ;
- Le deuxième appareillage, celui du CIRIMAT, est un système DSC 204 de Netzsch, calibré avec de l'indium et 6 autres points pour couvrir une large plage de température. Le logiciel Proteus[®] est utilisé pour l'exploitation des données enregistrées.

Toutes les analyses thermiques seront réalisées sous un flux constant d'azote afin d'éviter toute réaction du matériau avec l'atmosphère (notamment des réactions d'oxydation). La référence utilisée sera un creuset en aluminium vide et l'échantillon à analyser (de 10 à 20 mg) sera placé dans un creuset en aluminium de 40 μL , puis scellé avec un couvercle percé. Lorsque plusieurs étapes réactionnelles ont lieu, le flux de chaleur total est exprimé comme étant la contribution de chaque étape de la réaction (Équation 28). Dans le cas des réactions entre un prépolymère époxyde et un durcisseur aminé, où une seule étape réactionnelle est considérée, le flux de chaleur est exprimé proportionnellement à la vitesse de réaction (Équation 29).

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \Delta H_r^i \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_i \quad \text{Équation 28}$$

$$\frac{dH}{dt} = \Delta H_r \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Équation 29}$$

² Il a été vérifié que les informations de l'un et l'autre des appareillages étaient identiques.

3.2.2. Analyse thermique en conditions non isothermes

Les analyses thermiques peuvent être réalisées en mode dynamique [12,23,126] (conditions non isothermes). Dans ces travaux, il s'agit de deux montées/descentes entre 0 °C et +250 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹. De cette analyse thermique, la température de **transition vitreuse** et l'**enthalpie résiduelle** de réaction (ΔH_R) au premier passage puis la $T_{g\infty}$ du mélange au second passage peuvent être déterminés. En ce qui concerne la transition vitreuse, elle n'a pas lieu à une température unique, mais sur une gamme de température. Dans cette étude, afin de déterminer la T_g , seule la valeur de l'*onset*³ sera prise et considérée : elle est définie comme étant l'intersection entre la ligne de base et la tangente du point d'inflexion (lui-même appelée *midpoint*). La T_g sera donnée au degré près (± 1 °C). Premièrement, la mesure de T_g permet de remonter à un taux de conversion grâce à l'équation de Di Benedetto modifiée par Pascault [127] selon l'Équation 30 :

$$T_g(\alpha) = T_{g0} + \frac{(T_{g\infty} - T_{g0})\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad \text{Équation 30}$$

où α est le taux de conversion, T_{g0} et $T_{g\infty}$ sont les températures en °C de transition vitreuse du mélange à l'état initial ($t=0$) et du mélange totalement réticulé (lorsque le taux d'avancement est infini, soit égal à 1). Pascault [127] appelle λ , le rapport entre la variation de la capacité calorifique à T_{g0} et $T_{g\infty}$ selon l'Équation 31.

$$\lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}} = \frac{T_{g\infty}}{T_{g0}} \quad \text{Équation 31}$$

Ensuite, la mesure de l'enthalpie résiduelle de réaction ΔH_R permet de déterminer le taux de conversion (alors appelée α_{polym}) grâce à l'Équation 32 :

$$\alpha_{polym} = 1 - \frac{\Delta H_R}{\Delta H_T} \quad (\text{Équation 32})$$

où ΔH_T est l'enthalpie totale de réaction. Pour exemple, la Figure II-5 représente le thermogramme obtenu après une polymérisation de 50 °C pendant 50 minutes. Sur cette figure, l'intégration du pic de post-cuisson dans la DSC donne 154 J/g soit un taux de conversion de $\alpha_{polym} = 1 - 154/496 = 0,69$.

³ L'*onset* permettant de définir la température à partir de laquelle la mobilité des chaînes est possible.

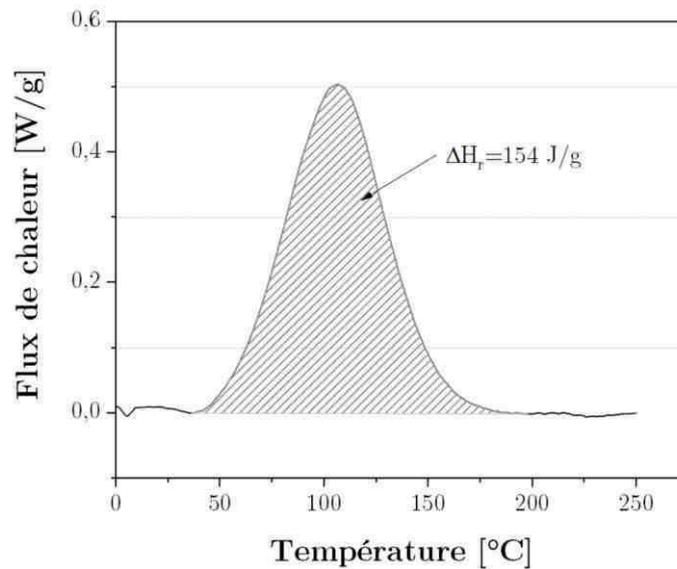


Figure II-5 : Exemple d'un thermogramme pour une polymérisation de 50 minutes à 50°C.

L'analyse thermique en mode non isotherme servira principalement à déterminer la cinétique lorsque la polymérisation sous infrarouge sera considérée.

3.2.3. Analyse thermique en mode isotherme

Selon ce mode, le flux thermique d'un échantillon placé à une température constante (entre 25 °C et 150 °C) est mesuré [30,128,129]. Le taux de conversion est considéré comme maximal lorsque le flux thermique devient constant ; il sera alors pris comme ligne de base. Le taux de conversion noté α_{Int} est calculé en intégrant le flux de chaleur entre le temps $t=0$ (intersection de la ligne de base et du signal initial) et l'instant t d'après l'Équation 33 [18].

$$\alpha_{Int} = \frac{1}{\Delta H_T} \int_0^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \quad \text{Équation 33}$$

où dH/dt , exprimé en $W.g^{-1}$ est le flux thermique mesuré, ΔH_T exprimé en $W.g^{-1}$ est l'enthalpie totale de réaction et α_{Int} est le taux de conversion à un instant t . Dans la Figure II-6, un exemple d'une analyse thermique pour une température constante de 50 °C est donné, avec le taux de conversion qui en est déduit.

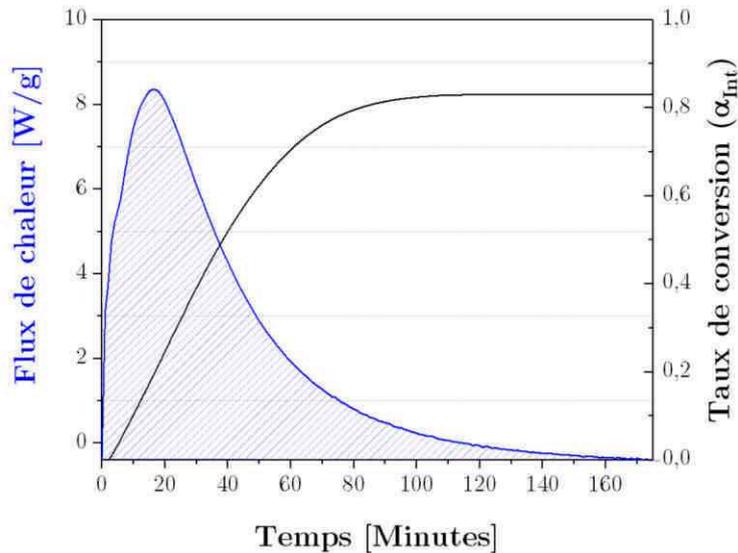


Figure II-6 : Exemple d'une analyse thermique en mode isotherme (—) avec intégration continue pour la détermination du taux de conversion (—).

3.3. Analyse rhéologique

L'analyse rhéologique a été utilisée pour déterminer les temps de gel avec un rhéomètre Kineus pro de Malvern Panalytical équipé du logiciel rSpace. Pour cela, l'augmentation de la viscosité avec l'avancement de la réaction de réticulation est mesurée grâce à la géométrie cône/plan. L'adhésif encore liquide est déposé sur le disque inférieur maintenu à 25 °C. Un cisaillement de 200 Pa est appliqué à une fréquence de 1 Hz. Les mesures fournissent la viscosité (η), et les modules de conservation (G') ou de perte (G''). Le temps de gel est déterminé au point d'intersection des courbes G' et G'' ou lorsque la viscosité complexe diverge vers l'infini.

4. Analyses mécaniques et adhérence

Pour l'analyse mécanique de l'adhésif modèle et du joint collé, plusieurs types d'essais ont été réalisés : les tests d'adhérence et les tests de résistance mécanique de l'adhésif en volume. Dans cette partie, la flexion trois-points comme test d'adhérence, ainsi que les essais de traction (haltère), flexion trois-points (poutre) sont développés.

4.1. Essai de flexion trois-points (adhérence)

L'essai de flexion trois-points a été effectué suivant la norme ISO 14679 :1997 (AFNOR), et permet de déterminer la capacité d'un matériau à adhérer sur un substrat. Initialement développé par ROCHE [130] puis décrit d'un point de vue mécanique [112,131], le test

de flexion trois-points consiste à mettre en flexion un bloc de polymère (25 mm de long et 5 mm de large) collé sur la surface d'un substrat (40 mm de long et 10 mm de large). L'épaisseur du substrat n'est pas imposée par la norme, mais a été choisie pour être de 1 mm dans tous ces travaux de thèse puisqu'à cette épaisseur, l'initiation de rupture (=adhérence) se produira dans la zone de déformation élastique du substrat. La Figure II-7 présente les dimensions des échantillons préparés pour les essais de flexion trois-points.

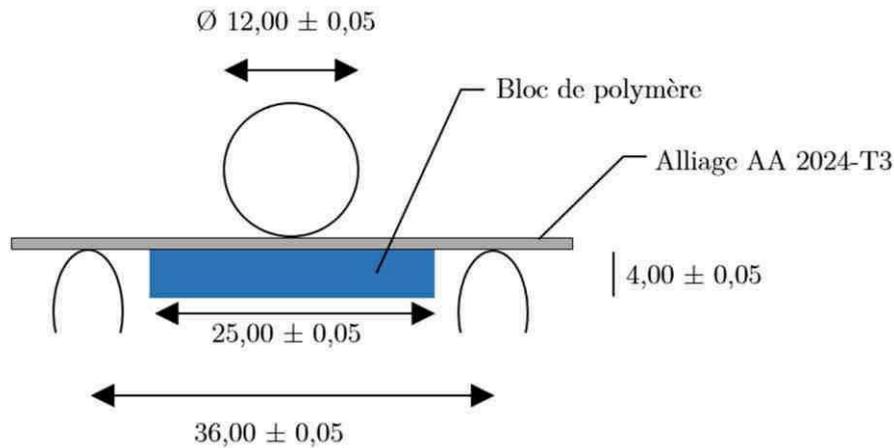


Figure II-7: Géométrie du test d'adhérence en flexion trois-points (à l'échelle, dimensions en mm).

Pour obtenir des dimensions précises et répétables d'un échantillon à l'autre, les substrats en aluminium 2024-T3, précédemment présentés, ont été découpés à l'emporte-pièce aux bonnes dimensions (de longueur $50,0 \pm 0,1$ mm, de largeur $10,0 \pm 0,1$ mm et d'épaisseur $1,0 \pm 0,2$ mm). Par la suite, un volume de 0,5 mL d'adhésif est appliqué avec une seringue dans un moule en silicone entre deux plaques de serrage pour former un bloc adhésif de $25,00 \pm 0,05 \times 5 \pm 0,005 \times 4,0 \pm 0,1$ mm³ de dimensions [152-154]. En outre, la Figure II-8 permet de présenter en détail le processus de fabrication des éprouvettes de flexion trois-points.

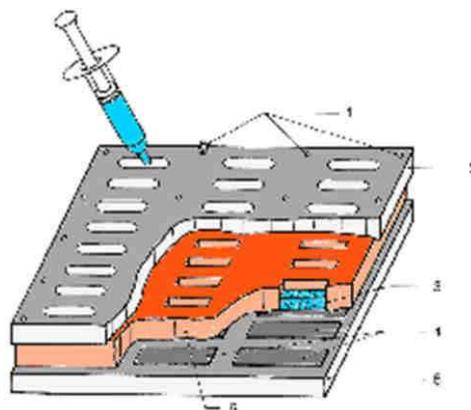


Figure II-8 : Dispositif de préparation des éprouvettes avec (1) les fixations, (2) la plaque de fixation supérieure, (3) l'adhésif, (4) les substrats, (5) la plaque inférieure, (6) le moule en silicone, issu de [132].

Les essais de flexion trois-points sont réalisés avec une machine de traction (INSTRON 3369, Élancourt, France), équipée d'un capteur de 500 N avec une sensibilité de 0,5 % des valeurs mesurées. Les essais se déroulent à température ambiante avec une vitesse de déplacement de la traverse de $0,500 \pm 0,003 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ comme préconisé dans la norme. À l'issue de l'essai de flexion trois points, la donnée récoltée, telle que défini dans la Figure II-9, est la force à rupture (F_{Max}) en Newtons.

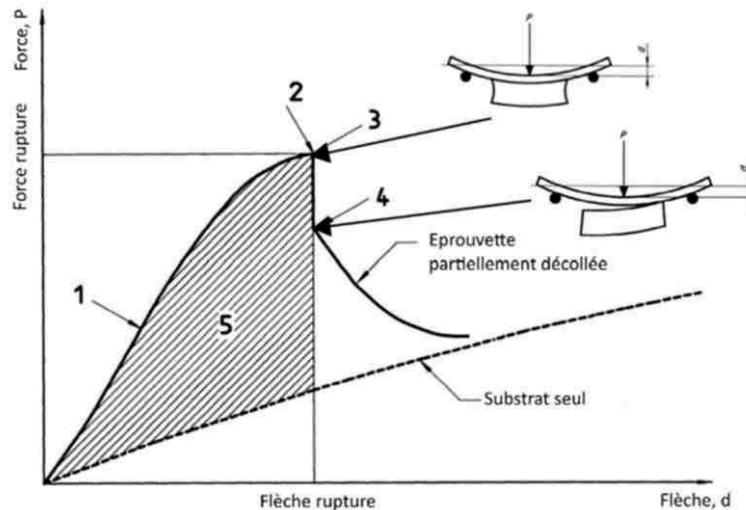


Figure II-9 : Courbe typique d'un essai de mesure d'adhérence en flexion 3 points, avec (1) la montée en charge de l'éprouvette, (2) et (3) représentent respectivement la force et la flèche maximale à rupture, et (4) la propagation de la rupture, issu de [132].

L'initiation de la rupture se produit à l'endroit où la concentration de contraintes est la plus importante, c'est-à-dire au bord du bloc adhésif. Ainsi, dans la Figure II-10, Sauvage [133] détermine par éléments finis la cartographie de la contrainte.

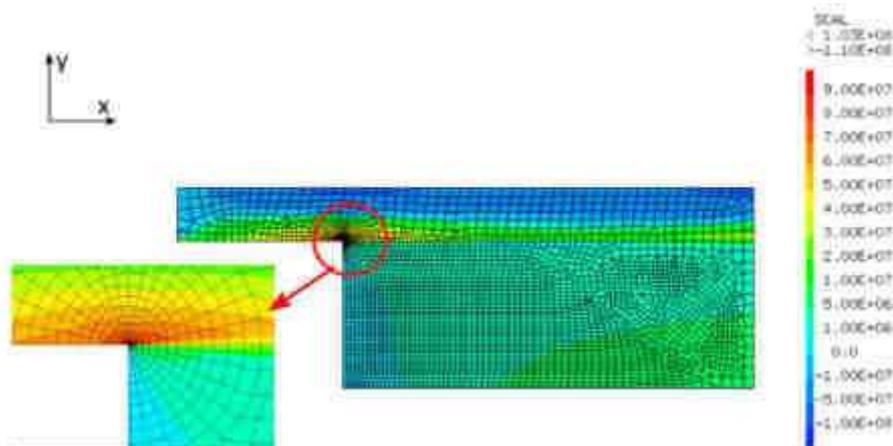


Figure II-10 : Cartographie de la contrainte σ_{xx} avec le modèle en 2D, contraintes planes, sur substrat AA 2024-T3 de 1,6 mm et une force appliquée de 125 N, d'après [133].

4.2. Essai de traction (haltère)

Les essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes de type haltère. Parmi les propriétés qui peuvent être mesurées, la contrainte à la rupture et le module élastique seront déterminés selon cette méthode. La Figure II-11 présente les dimensions des échantillons haltère réalisés.

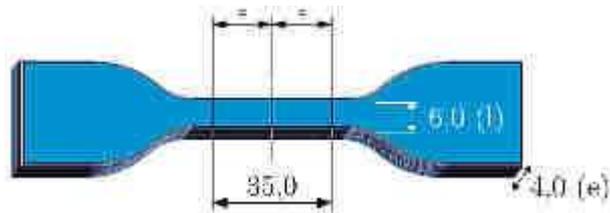


Figure II-11 : Échantillon haltère utilisé pour la détermination de la contrainte et du module en traction (à l'échelle, dimensions en mm).

Afin d'obtenir des haltères de dimensions régulières et répétables d'un échantillon à l'autre, un moule en silicone de quatre éprouvettes aux dimensions a été fabriqué. Comme pour la flexion trois-points, les essais de traction sont réalisés avec une machine de traction (INSTRON 3369, Élancourt, France), équipée d'un capteur de 500 N avec une sensibilité de 0,5 % des valeurs mesurées. Les essais se déroulent à température ambiante avec une vitesse de déplacement de la traverse de $500 \pm 3 \text{ mm.min}^{-1}$, telle que préconisée dans la norme. La contrainte à rupture (σ_r en MPa) est déterminée selon l'Équation 34. De la même manière, l'Équation 35 décrit le moyen de déterminer le module élastique (E en MPa).

$$\sigma_r = \frac{F_r}{l \times e} \quad \text{Équation 34}$$

$$E = \frac{\Delta F}{l \times e \times \Delta \varepsilon} \quad \text{Équation 35}$$

où F_r est la force à rupture (en N), l et e sont respectivement la largeur et l'épaisseur initiales de l'éprouvette (tous deux en mm) et ΔF (en N) la différence de force appliquée dans une gamme de déformation donnée $\Delta \varepsilon$ (sans dimensions).

Les valeurs de σ_r et de E peuvent être déterminées graphiquement sur les courbes de tractions, telles que décrite dans la Figure II-12.

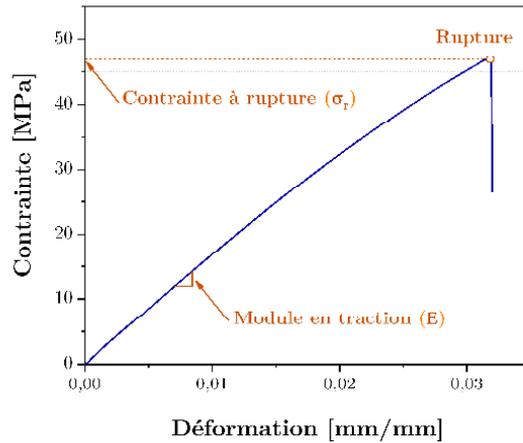


Figure II-12 : Courbe typique d'un essai de traction.

4.3. Essai de la flexion trois-points (poutre)

Les valeurs de contrainte à rupture et de module en flexion sont déterminées en utilisant un test de flexion trois-points sur des éprouvettes de type poutre, telles que décrites dans la norme ISO 178 :2010. Selon cette norme, les dimensions pour les échantillons de matériaux thermodurcissables sont des poutres de section 3,2 mm par 12,7 mm et une longueur de 127 mm.

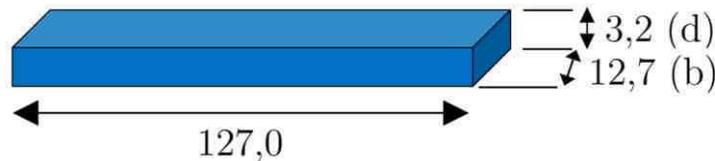


Figure II-13 : Échantillon « poutre » utilisé pour la détermination de la contrainte et du module en flexion (pas à l'échelle, dimensions en mm).

Comme précédemment, les essais de flexion sont réalisés avec une machine à traction (INSTRON 3369, Élan-court, France), équipée d'un capteur de 500 N avec une sensibilité de 0,5 % des valeurs mesurées. La distance entre appuis est de 36,0 mm. Les essais ont lieu à température ambiante avec une vitesse de déplacement de la traverse de $0,500 \pm 0,003 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, telle qu'indiquée dans la norme. La contrainte à rupture (σ_f en MPa) est déterminée selon l'Équation 39 et l'Équation 40 décrit le moyen de déterminer le module élastique (E_f en MPa).

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F_f \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad \text{Équation 36}$$

$$E_f = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3} \quad \text{Équation 37}$$

où F_f est la charge à rupture (en N), L est la distance entre appuis (en mm), b et d sont respectivement la largeur et l'épaisseur (en mm), et m est la pente de la courbe force-déformation (autrement dit, $m = |\Delta F|/|\Delta f|$, avec f la déformation en mm). Ainsi, les valeurs de σ_f et de E_f peuvent être calculées à partir de la force à rupture F_f , obtenue graphiquement sur les courbes de flexion, telles que décrites dans la Figure II-14. Il est important de noter que pour cet essai, la flèche (et par conséquent, le module en flexion) est déterminée à partir du déplacement de la traverse.

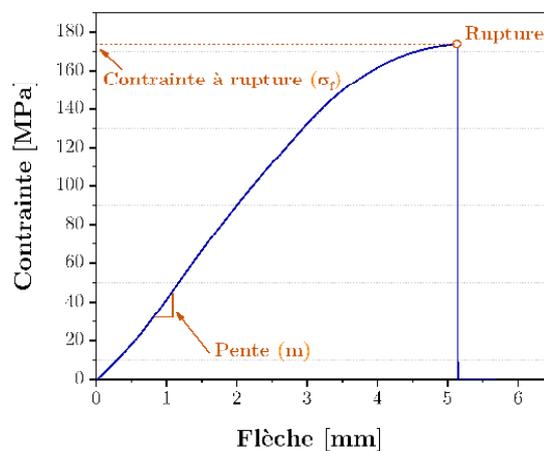


Figure II-14 : Courbe typique d'un essai de flexion trois points.

5. Analyse statistique

Dans certains cas, une étude statistique pourra être proposée afin d'obtenir des informations complémentaires aux données brutes. Par exemple, en considérant les essais mécaniques dans le Chapitre V, l'étude des données brutes peut donner des informations concernant la charge à la rupture (F_{Max}), la variabilité des résultats ou le mode de défaillance (initiation et propagation des fissures). Au-delà de cette interprétation, une analyse de Weibull permet de quantifier la dispersion du défaut critique et apporter plus d'informations quant à la mécanique de la rupture. De même, le plan d'expérience servira à étudier les paramètres influents de la lampe infrarouge sur les propriétés mécaniques et de proposer une optimisation de ces paramètres. Cette partie présente ces deux analyses statistiques.

5.1. Modèle de Weibull

Même si l'adhésif testé est macroscopiquement homogène, la fracture doit être considérée comme la conséquence d'une probabilité de défaillance. Cette observation ne peut être prise en compte que pour les matériaux fragiles. Il est à noter que ce critère s'applique aux adhésifs DGEBA-TETA car aucune déformation plastique ne se produit lors des essais mécaniques menés dans les conditions de cette thèse et la rupture a toujours lieu dans la zone élastique (cf. la Figure II-9, la Figure II-12, et la Figure II-14). Basé sur le concept que la rupture est gouvernée par le défaut le plus critique [134], la fonction de distribution cumulée de la distribution de Weibull [135] est donnée par :

$$P = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^{m_w} \right] \quad \text{Équation 38}$$

où P est la probabilité de défaillance pour la contrainte σ , σ_0 est un facteur de normalisation, σ_u est la contrainte en dessous de laquelle il n'y a aucune probabilité de défaillance, m_w est le module de Weibull et V est le volume de l'échantillon testé. Pour estimer les paramètres de distribution de Weibull, diverses méthodes sont proposées :

- la méthode des moindres carrés (LSM pour *Least Square Method*) ;
- la méthode des moindres carrés pondérés (WLSM pour *Weighted Least Square Method*) ;
- la méthode du maximum de vraisemblance (MLM pour *Maximum Likelihood Method*) ;
- et la méthode des moments (MOM pour *Method Of Moments*).

Pour un échantillon de petite taille (une dizaine), il a été démontré que la LSM et la WLSM surpassent la MLM et la MOM [136]. Compte tenu de la taille de l'échantillon de cette étude (douze) et du fait que les deux méthodes sont très simples, la LSM a été choisie pour estimer la distribution de Weibull. Selon la LSM, de nombreux estimateurs ont été proposés pour calculer P_j de la $j^{\text{ème}}$ force. Parmi tous les estimateurs proposés [134] deux sont couramment connus et utilisés :

$$P = \frac{j}{N + 1} \quad \text{Équation 39}$$

$$P = \frac{j - 0.5}{N} \quad \text{Équation 40}$$

où N est le nombre d'échantillons testés.

BERGMAN [134] a montré que le choix de l'estimateur le plus fiable est guidé par la taille de l'échantillon. Lorsque le nombre d'échantillons est assez faible (c.a.d. moins de 50), l'estimateur le plus fiable est celui de l'Équation 40. Cet estimateur a été utilisé pour l'analyse de Weibull dans cette étude. Il est assez difficile d'estimer le seuil de force en dessous dont la probabilité de défaillance est nulle (σ_u). Pour éviter une surestimation de ce facteur, il est largement recommandé de considérer $\sigma_u = 0$ pour les matériaux fragiles [134]. En considérant $\sigma_u = 0$ pour une meilleure fiabilité, le logarithme du logarithme opposé de l'Équation 38 donne le résultat comme suit :

$$\ln(-\ln(1 - P)) = m \cdot \ln(\sigma) - m \cdot \ln(\sigma_0) + \ln(V) \quad \text{Équation 41}$$

Si le terme $\ln(-\ln(1 - P))$ est tracé en fonction de $\ln(\sigma)$, on obtient une fonction linéaire dans laquelle m (c.a.d. le module de Weibull) est la pente de la meilleure relation linéaire. Le module de Weibull est utilisé pour décrire la variabilité de la résistance des matériaux fragiles. Si la défaillance est due au défaut le plus faible, le module de Weibull mesure la distribution de ces défauts. Plus le module de Weibull est élevé, plus la dispersion du défaut critique est faible.

Dans certains cas, la distribution de Weibull est bimodale, c'est-à-dire qu'elle n'est pas caractérisée par un seul module m , mais par deux modules m_1 et m_2 . L'Équation 38 s'écrit alors [137–140] :

$$P = 1 - (1 - \alpha) \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_{01}} \right)^{m_1} \right] - \alpha \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_2} \right)^{m_2} \right] \quad \text{Équation 42}$$

Dans ces travaux, l'analyse de Weibull a été utilisée à deux fins. La première utilisation consiste à déterminer la dispersion des défauts critiques (module de Weibull m_w). C'est le cas notamment pour l'analyse de Weibull des essais de répétition du plan d'expérience dans le Chapitre V. L'autre utilisation qui est faite⁴ consiste, au travers du module de Weibull m_w , en la détermination de la meilleure préparation de surface et du test le plus fiable dans la détermination de l'adhérence du mélange DGEBA-TETA.

⁴ Cf. Annexe 2, à la page 221.

5.2. Plans d'expérience (Design of Experiment)

Quand il s'agit d'étudier l'influence de certains paramètres expérimentaux sur les résultats, la méthode la plus intuitive est celle du « un facteur à la fois ». Cette méthode qui paraît simple au premier abord complexifie en réalité le problème. En effet, si plusieurs paramètres avec plusieurs niveaux doivent être étudiés, le nombre total d'expériences devient important ; par exemple, trois paramètres avec quatre niveaux reviennent à réaliser $4^3 = 64$ expériences. De plus, la corrélation entre les facteurs n'est pas évidente à identifier et l'analyse sera par conséquent incomplète voir erronée.

Le plan d'expérience résout ces problématiques. En faisant varier tous les paramètres à chaque expérience et en réalisant une étude statistique, le plan d'expérience permet d'étudier un grand nombre de facteurs et leur corrélation en un minimum d'essais. Il permet également de modéliser les réponses étudiées et de proposer une optimisation des paramètres expérimentaux à partir des modèles établis.

Il faut noter que dans cette partie dédiée aux plans d'expérience, l'objectif n'est pas de démontrer ou détailler les outils mathématiques utilisés, mais plutôt de les comprendre, afin d'être en mesure d'interpréter correctement les résultats du plan d'expérience.

5.2.1. Démarche et construction du plan d'expérience

Les facteurs

Les facteurs sont des variables, impérativement **mesurables** et **contrôlables** que l'expérimentateur suspecte d'avoir une influence sur les réponses étudiées. La notion de contrôlabilité du facteur est primordiale. Par exemple, lorsque les propriétés mécaniques seront étudiées en fonction des paramètres de la lampe infrarouge dans le Chapitre V, il aurait été intéressant de considérer la variable « flux radiatif émis » comme un facteur. Malheureusement cela n'est pas possible, car le flux radiatif est une conséquence directe de la température induite de l'adhésif et ne peut pas être contrôlé directement. Par ailleurs, les facteurs peuvent être **quantitatifs** (c.a.d. exprimés directement à l'aide de valeurs) ou **qualitatifs** (les facteurs qualitatifs sont alors remplacés par des codes numériques). Dans le cas où le plan d'expérience est utilisé pour optimiser les paramètres, les paramètres qualitatifs sont à éviter : l'analyse mathématique qui conclue que la valeur optimale du facteur « couleur » est 1,5 quand $1 = \textit{bleu}$ et $2 = \textit{rouge}$ n'a aucun sens. Par conséquent, dans ces travaux de thèse, seuls les paramètres quantitatifs seront utilisés pour la construction du plan d'expérience. Enfin, dans l'analyse de l'influence des

facteurs, la notion d'**interaction** est importante. Il s'agit de l'effet combiné de deux ou plusieurs facteurs qui s'ajoute à l'effet de chacun des facteurs. Dans l'analyse des résultats du plan d'expérience, les interactions entre facteurs seront particulièrement étudiées.

Les réponses

Les réponses sont les grandeurs qui sont observées ou mesurées pour chaque expérience. Comme pour les facteurs, les réponses doivent idéalement être des **grandeurs numériques**. Ensuite, exprimées en fonction de deux facteurs, il est possible de dessiner les surfaces de réponse. À partir de ces surfaces de réponse (c'est l'objectif du plan d'expérience), l'optimisation consiste en la recherche des extremums.

5.2.2. Plan composite faces centrées (CCD)

Parmi l'ensemble des plans d'expérience possibles [141], le plan composite faces centrées a été utilisé dans ces travaux de thèse. Il s'agit d'une combinaison de plusieurs matrices :

- Une matrice factorielle complète (trois facteurs ici) à deux niveaux dont les points sont placés aux sommets du cube (2^3 soit 8 points) ;
- Une matrice axiale, disposée symétriquement à une distance α du domaine, sur chaque axe, dont deux sont répétés une fois (soit 6 points + 2 répétitions) ;
- Un point au centre du cube, répété cinq fois, qui permet de déterminer la variabilité du phénomène et/ou de tester la validité du modèle. De plus, ce point permettra de mettre en avant les effets quadratiques (présence d'une courbure dans la réponse).

Dans la Figure II-15, la schématisation du plan d'expérience sous forme de cube est présenté. Au total, le plan d'expérience est caractérisé par 15 points et 7 répétitions, soit 22 expériences par réponses au total.

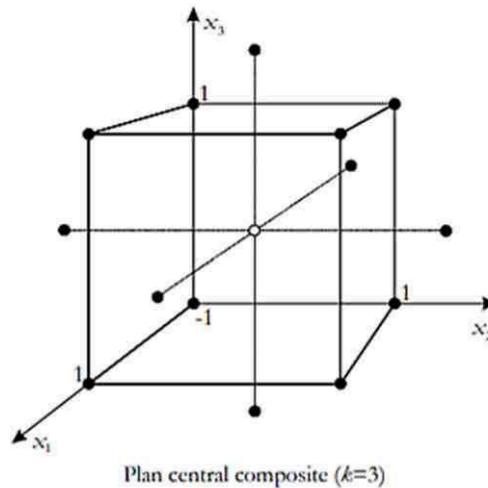


Figure II-15 : Représentation du plan composite faces centrées à trois facteurs et trois niveaux, issue de [142].

5.2.3. Détermination des facteurs influents – Analyse de la Variance

Les données du plan d'expérience ont été traitées par un logiciel : la version 10 de **Design-Expert**[®]. La détermination des facteurs influents sera réalisée directement sur le logiciel, à partir des grandeurs calculées par le logiciel. Même si ces calculs n'ont jamais été directement effectués manuellement, les éléments mathématiques concernant ces grandeurs sont rappelés dans cette partie.

Analyse de la variance (ANOVA)

Le principe de l'ANOVA est d'estimer si les effets observés sont significatifs ou s'ils proviennent soit d'autres facteurs, soit sont dus à la fluctuation de l'échantillonnage ou aux erreurs expérimentales. En d'autres mots, cela revient à déterminer si l'**hypothèse nulle**⁵ est :

- Vérifiée : alors les fluctuations de moyennes mesurées sont des fluctuations d'échantillonnage ou erreurs de mesure ; le facteur étudié n'est pas significatif.
- Rejetée : alors la différence de moyenne observée est expliquée par l'influence du facteur ; le facteur est significatif.

Pour cela, dans le logiciel Design-Expert[®], le **rapport de Fisher** (F_{ratio}) est fourni pour chaque analyse de réponse. Il correspond au rapport entre la somme des carrés du modèle et la somme des carrés des résidus, tel que décrit dans l'Équation 43.

⁵ Par définition, l'hypothèse nulle signifie que la moyenne de deux populations est exactement la même (soit $H_0 : \bar{x}_1 = \bar{x}_2$).

$$F = \frac{\sum_{i=1}^I (\hat{y}_{i,k} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^I (r_i)^2} = \frac{\text{Erreur quadratique du modèle}^6}{\text{Erreur pure}} \quad \text{Équation 43}$$

Ainsi, plus le rapport de Fisher est grand, plus la variation des réponses est due aux variations des facteurs : en d'autres mots, plus le facteur est significatif.

Ensuite, la **valeur-p**⁷ est définie par la probabilité d'observer F si l'hypothèse nulle H_0 est vérifiée (c.a.d. Prob>F). Dans ces travaux, la valeur-p a été fixée à 5 %. Pour résumer de manière simplifiée, les facteurs seront considérés comme significatifs si $p < 0,005$, c'est-à-dire s'il y a moins de 5 % de chance que l'hypothèse nulle soit vérifiée.

Évaluer l'ajustement du modèle

Pour chaque réponse, un modèle est proposé à partir des facteurs significatifs déterminés. Chaque fois, le modèle utilisé est de type quadratique, c'est-à-dire qu'il sera composé des paramètres influents X_i , de leur interaction X_iX_j et de leur effet quadratique X_i^2 , tels que définis dans l'équation suivante :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad \text{Équation 44}$$

où Y représente la réponse, X_i et X_j sont les niveaux des facteurs, a_0 est la moyenne de la réponse du modèle en entier, a_i décrit l'effet du facteur X_i , a_{ij} représente l'effet de l'interaction des facteurs X_iX_j , a_{ii} quantifie l'effet quadratique du facteur X_i et ε représente l'erreur expérimentale.

Nuage de points des résidus studentisés

Les résidus studentisés sont les estimateurs réduits des erreurs (la division d'un résidu par une estimation de son écart-type). Cette méthode est surtout utilisée pour la détermination de valeurs aberrantes. Ici, comme les diagrammes de probabilité prévoient que les résidus suivent une distribution normale (c.a.d. que les points suivent une ligne droite pour chaque cas), le tracé des résidus studentisés permettra de valider ou non le modèle établi.

⁶ Parfois décrit comme le « *Lack of Fit* » : l'erreur commise lorsque les points expérimentaux sont remplacés par les prédictions issues du modèle.

⁷ Ou *p-value* en anglais pour *probability value*.

Chapitre III . Étude cinétique de l'adhésif modèle polymérisé thermiquement

Sommaire

Préambule	80
1. Cinétique de polymérisation de l'adhésif modèle.....	81
1.1. Suivi cinétique par analyse thermique (DSC)	81
1.2. Suivi cinétique par analyse spectroscopie infrarouge.....	91
1.3. Comparaison des méthodes des analyses thermique et spectroscopique....	97
1.4. Étude de la cinétique par analyse rhéologique	99
2. Cinétique de polymérisation dans l'interphase polymère/métal..	100
2.1. Effet de la modification de l'amine sur la température de transition vitreuse du mélange DGEBA-TETA	101
2.2. Effet de la modification de l'amine sur la stœchiométrie apparente du mélange.....	102
2.3. Suivi cinétique du volume modifié par analyse thermique en condition isotherme.....	104
3. Conclusions.....	107

Préambule

Le rayonnement infrarouge est le moyen de polymérisation sur demande évalué dans ces travaux de thèse : il entraîne une augmentation de la température du matériau considéré en plus des interactions rayonnement-matière. Afin de décorrélérer les effets directs des infrarouges de ceux de la température, il convient dans un premier temps de déterminer la cinétique de polymérisation de l'adhésif lorsque la réticulation est uniquement thermique.

Ainsi, dans un premier paragraphe, le suivi cinétique thermique du mélange DGEBA-TETA est réalisé grâce à différentes techniques d'analyse : l'analyse thermique par DSC et la spectroscopie infrarouge. Par ailleurs, tout collage s'accompagne d'un traitement de surface adapté. Dans le cas des alliages d'aluminium, plusieurs traitements de surface peuvent être réalisés. À minima, ce traitement consiste en un dégraissage alcalin suivi d'une désoxydation en milieu acide. L'étape de dégraissage permet de retirer les huiles, encres et autres polluants situés sur la surface, lorsque la désoxydation permet de dissoudre la couche d'oxyde présente à la surface afin d'en former une nouvelle, de composition et d'épaisseur contrôlées. Dans certaines conditions, des interphases peuvent alors se former au contact de l'adhésif polyépoxy et du substrat base aluminium. Cette formation d'interphase entraîne une modification de la cinétique. Le deuxième paragraphe de ce chapitre sera ainsi consacré à la cinétique de l'adhésif modèle lorsqu'une interphase est formée.

Par conséquent ce chapitre permet de répondre à deux questions qui correspondent aux deux parties :

- Quelle est la cinétique du mélange DGEBA-TETA en fonction de la température ?
- La formation d'une interphase modifie-t-elle la cinétique de réaction ?

1. Cinétique de polymérisation de l'adhésif modèle

Dans ce premier paragraphe, la cinétique de réaction du mélange DGEBA-TETA est évaluée. Pour les analyses thermiques et les deux analyses spectroscopiques infrarouges (moyens et proches infrarouges), l'état initial sera tout d'abord caractérisé, c'est-à-dire le prépolymère époxyde et le durcisseur aminé pris séparément, ainsi que le mélange au temps $t=0$. Ensuite, la cinétique de réaction sera suivie pour différentes températures, de la température ambiante à 150 °C. Cette température maximale a été choisie car la $T_{g\infty}$ de l'adhésif (138 °C) correspond à la température pour laquelle l'adhésif modèle atteint un taux de conversion de 1 lorsque la réaction s'arrête ; il n'est alors pas utile de chauffer l'échantillon au-delà de $T_{g\infty}+10$ °C.

1.1. Suivi cinétique par analyse thermique (DSC)

1.1.1. Description de l'état initial

La température de transition vitreuse (T_g) et l'enthalpie de réaction (ΔH) seront particulièrement étudiées lors des analyses thermiques. Dans la Figure III-1, le résultat de la mesure du thermogramme du mélange DGEBA-TETA au temps initial ($t=0$) est présenté.

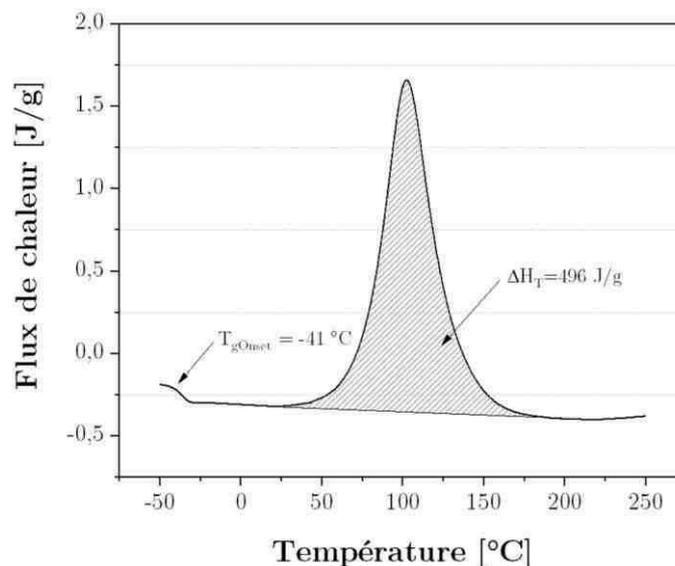


Figure III-1 : Analyse thermique du mélange DGEBA-TETA au temps initial ($t=0$).

Ce type de thermogramme permet la détermination de la température de transition vitreuse initiale (T_{g0}) et de l'enthalpie totale de réaction (ΔH_T). D'après cette courbe, la T_{g0} utilisée dans l'équation de Di Benedetto et l'enthalpie totale de réaction nécessaires

pour le calcul de la cinétique sont respectivement de $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 496 J/g . Le flux de chaleur s'écarte de la ligne de base vers $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, cela signifie que la polymérisation à température ambiante est possible, mais sera lente.

1.1.2. La cinétique par intégration continue (α_{Int})

La cinétique par intégration continue peut-être appelée également **analyse thermique en mode isotherme**. Dans cette section, le taux de conversion est déterminé en intégrant le flux de chaleur d'un mélange DGEBA-TETA lorsque la température est maintenue constante. Dans la Figure III-2, le flux de chaleur et le calcul du taux de conversion pour une température de polymérisation à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont donnés.

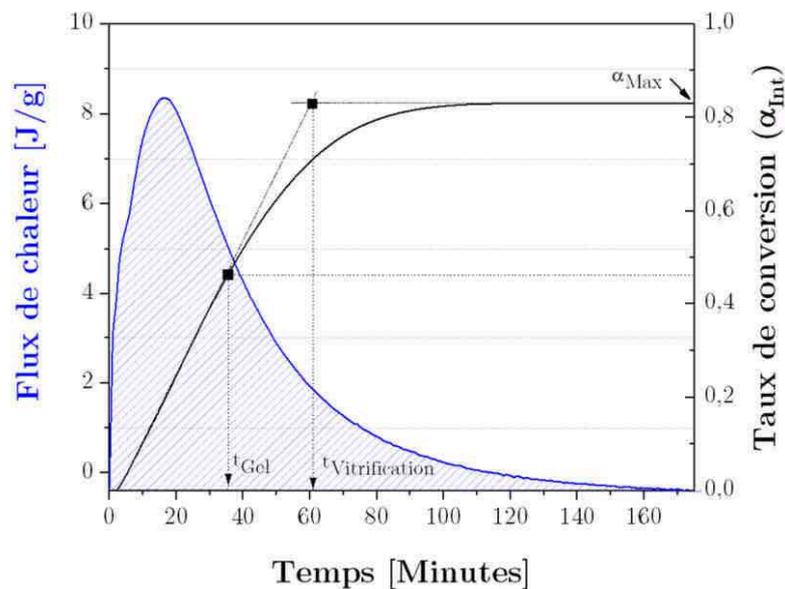


Figure III-2 : Flux de chaleur de l'adhésif modèle placé à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (—) et le calcul du taux de conversion en fonction du temps (—).

En intégration continue, une correction de la ligne de base est appliquée afin de faire correspondre le flux de chaleur au temps initial ($t=0$) et au temps final (ici $t=180\text{ min}$). La cinétique peut alors être calculée à partir de ce signal ; sur la Figure III-2, le taux de conversion présente une allure de sigmoïde, caractéristique des réactions autocatalytiques. Ensuite, les informations qui peuvent être extraites sont la vitesse maximale¹ (V_{Max}) et le temps à la vitrification ($t_{\text{Vitrification}}$), et le taux de conversion maximal (α_{Max}) lorsque la réaction est terminée. Il est important de noter que l'ensemble de

¹ La vitesse maximale n'est pas forcément la vitesse initiale. En effet, pour les températures les plus basses, l'autocatalyse de la réaction époxyde-amine est visible et la vitesse maximale est atteinte après plusieurs minutes, comme observé sur la Figure III-3. Dans ces travaux de thèse, l'autocatalyse n'est pas étudiée et la vitesse au temps $t=0$, qui pourrait être appelée V_0 n'est pas étudiée [18].

ces données peuvent être extraites directement de l'analyse de la cinétique, mais que ce n'est pas le cas pour le temps à la gélification qui n'est pas observée directement sur la courbe cinétique. D'après l'équation de Flory (cf. Équation 1 page 13), le taux de conversion à la gélification pour le mélange DGEBA/TETA est de 0,45. Par conséquent, le temps de gélification sera considéré comme étant le temps nécessaire pour atteindre un taux de conversion de 0,45. Avant de présenter ces données extraites, la même analyse est réalisée dans des conditions isothermes pour d'autres températures, de 30 à 150 °C ; les résultats sont synthétisés dans la Figure III-3.

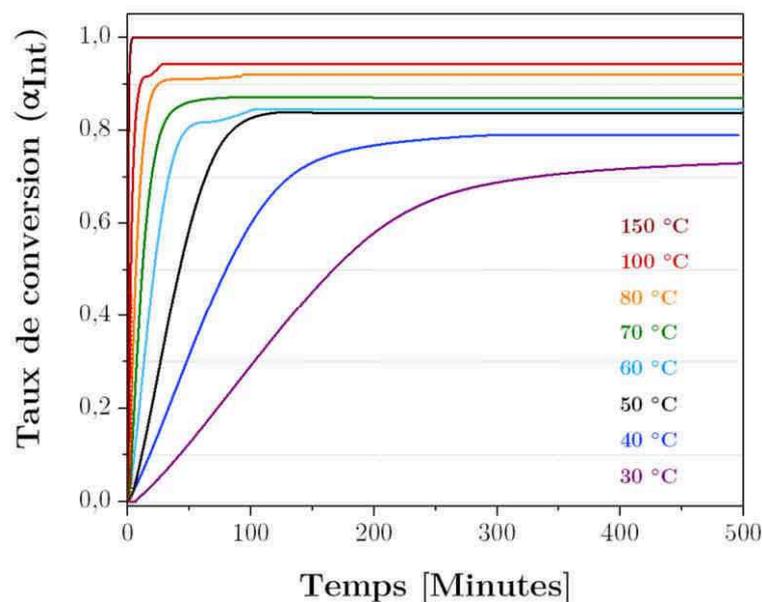


Figure III-3: Taux de conversion (α_{int}) de l'adhésif modèle obtenus en mode isotherme en DSC de 30 à 150 °C.

Le taux de conversion maximal lorsque la réaction est terminée (α_{Max}) augmente avec la température de polymérisation. Il est égal à 1 uniquement lorsque la température de polymérisation est de 150 °C puisque dans ce cas, la polymérisation a lieu à une température supérieure à la $T_{g\infty}$ (138 °C). En effet, pour des températures de polymérisation plus basses, lorsque la T_g du mélange devient égale à la température de polymérisation, la réaction ralentit drastiquement, puisque la vitrification survient². À partir de là, l'avancement de réaction est gouverné par les effets de diffusion (facteur limitant)³. Les

² La vitrification se produit lorsque la température de transition vitreuse du mélange est égale à la température de polymérisation.

³ Pour les explications concernant la diffusion, se référer à la bibliographie au Chapitre I, paragraphe 1.2, page 12.

valeurs de T_g après chaque polymérisation ont été déterminés mais seront discutées dans la partie 1.1.4 de ce chapitre.

Ensuite, d'après l'équation de Flory qui détermine le taux de conversion au gel à 0,45, le temps de gel peut être déterminé à partir des courbes de la Figure III-3. Directement depuis les données de ce graphique, le temps à la vitrification et le taux de conversion maximal peuvent être identifiés. L'ensemble de ces données sont résumées sous forme de graphique dans la Figure III-4. À noter que dans ce graphique, et tous ceux qui suivront, le temps de gel correspond à la barre verte et le temps à la vitrification à la somme des barres vertes et grises.

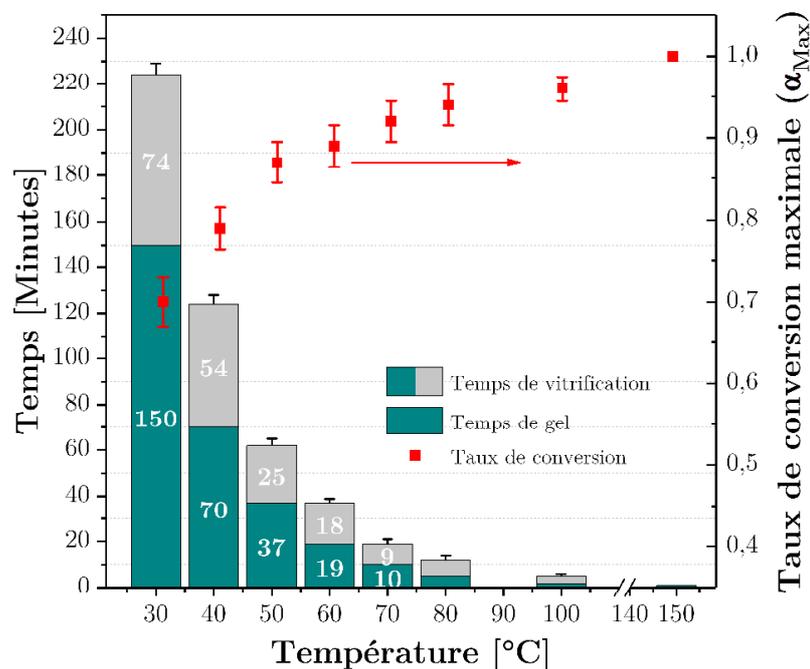


Figure III-4 : Temps à la gélification, temps à la vitrification et taux de conversion maximal à différentes températures de la réaction DGEBA/TETA, polymérisé à l'étuve (déterminés par analyses thermiques en mode dynamique).

Avec l'augmentation de la température, les temps à la gélification et à la vitrification diminuent de manière exponentielle. Ensuite, la valeur maximale de taux de conversion augmente avec la température de polymérisation et atteint une valeur de 1 (c.a.d. une polymérisation complète) uniquement lorsque la température de polymérisation est supérieure à la $T_{g-\infty}$. Ces données, très classiques pour un système DGEBA-TETA serviront de références lorsque la cinétique sous rayonnement infrarouge sera considérée.

En plus de ces données cinétiques, la vitesse maximale peut être exprimée en fonction de la température de polymérisation. Cette vitesse est déterminée en prenant la pente maximale de la courbe $\alpha = f(t)$. Dans la Figure III-5, V_{Max} est tracé en fonction de la température de polymérisation et le tracé de $\ln V_{Max} = f(1/T)$ est proposé ; ceci qui permet la détermination de l'énergie d'activation, en multipliant la pente par la constante des gaz parfaits (cf. paragraphe 1.4 du chapitre I à la page 25.)

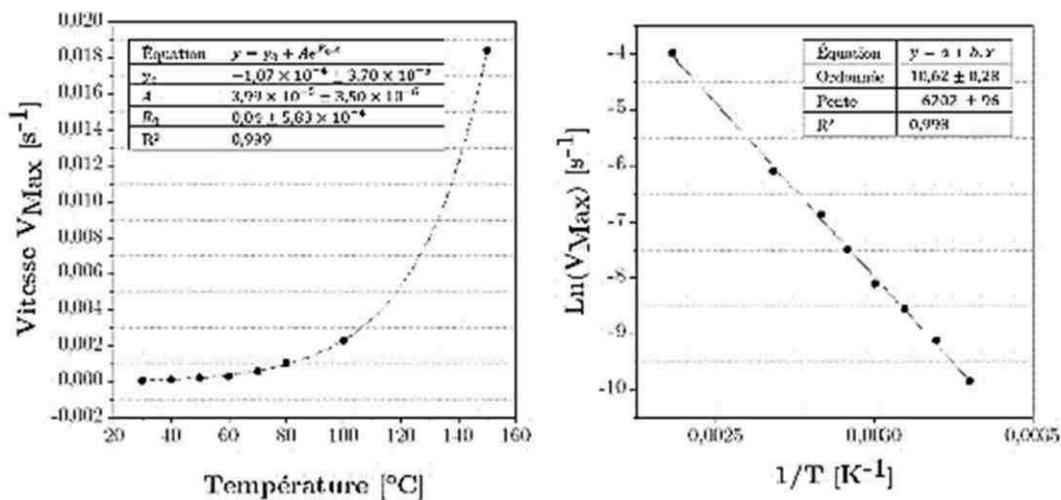


Figure III-5 : Évolution de la vitesse maximale de réticulation en fonction de la température (gauche) et l'expression du logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la température (droite).

Sur le graphique de gauche, une loi mathématique exponentielle relie la vitesse de polymérisation de l'adhésif à la température. D'après les données du graphique de droite, l'énergie d'activation $E_{\alpha} = 51,6 \pm 0,8 \text{ kJ/mol}$. Cette valeur sera comparée aux énergies d'activation obtenues suivant les autres méthodes et servira de base d'analyse lorsque les énergies d'activation seront considérées. Dans la littérature, les mélanges DGEBA-TETA sont répertoriés avec des énergies d'activation légèrement supérieures : environ 60 kJ/mol [143,144]. Cela peut s'expliquer notamment par le durcisseur utilisé (D.E.H.TM 24) qui est constitué d'un mélange d'amines (cf. Tableau II-3), dont les composés contenant des groupements hydroxyles ou amines tertiaires diminuent l'énergie d'activation totale de la réaction D.E.R.TM 332-D.E.H.TM 24.

Pour terminer cette analyse cinétique de l'adhésif modèle selon les données thermiques, les ordres de réaction n et m (déterminés grâce à l'Équation 4) sont présentés sous forme de graphique dans la Figure III-6.

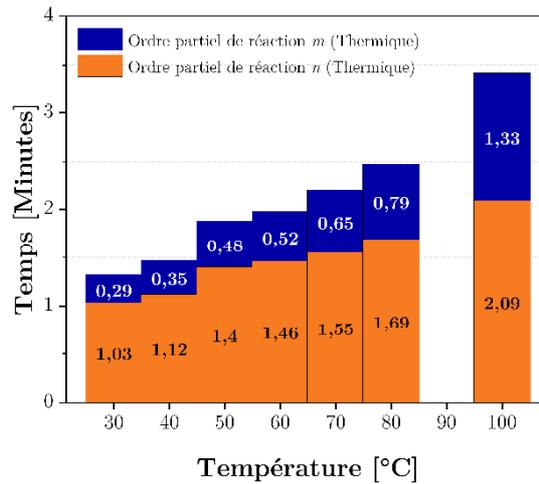


Figure III-6 : Ordres partiels de réaction DGEBA/TETA calculées à partir des analyses thermiques en mode isotherme de 30 à 150 °C.

Pour rappel, les ordres de réaction n et m correspondent respectivement aux réactions catalysée et non catalysée. Dans la Figure III-6, et d'une manière générale, l'ordre de réaction partiel n est compris entre 1 et 2 environ et m entre 0,3 et 1,3. Ces valeurs sont légèrement supérieures aux valeurs observées dans la littérature [18,21,27–29] : ordre de réaction total $m + n$ reporté entre 1,5 et 2,5 pour les époxydes. Par ailleurs, les valeurs de m et de n augmentent avec la température, avec une augmentation plus rapide dans le cas de l'ordre partiel m . Ce phénomène est courant pour les réactions autocatalytiques. En effet, l'autocatalyse est due à la formation de groupes -OH, issus de l'ouverture des oxiranes qui sont de bons donneurs de protons et participent à la réaction époxy-amine. Par conséquent, la catalyse des groupements -OH étant dépendante de la température, l'autocatalyse et les ordres partiels de réaction le sont aussi.

1.1.3. La cinétique par intégration du pic résiduel (α_{Polym})

Dans cette section, la cinétique en fonction de la température est déterminée par intégration du pic résiduel de polymérisation. Pour exemple, dans la Figure III-7, le pic de post-polymérisation en fonction du temps (de 0 à 70 min) pour une température de polymérisation de 50 °C est fourni. Les analyses thermiques sont réalisées toutes les 5 minutes pour les isothermes de 50, 60 et 80 °C, et ceci de 0 à 120 minutes. Pour les isothermes de 100 et 150 °C, les analyses thermiques sont réalisées toutes les minutes entre 0 et 10 minutes.

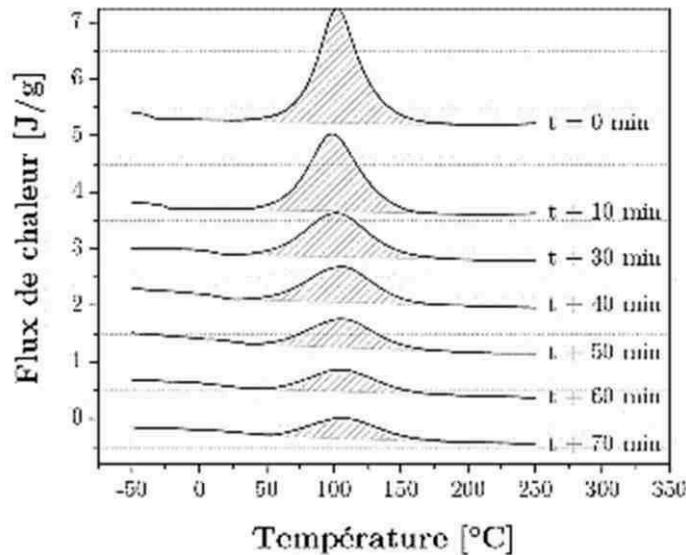


Figure III-7 : Analyse thermique en mode dynamique pendant une polymérisation à 50 °C.

Ainsi, les taux de conversion (α_{Polym}) du mélange modèle à 50, 80, 100 et 150 °C peuvent être tracés et sont présentés dans la Figure III-8. Pour comparaison, les courbes cinétiques obtenues en intégration continue (α_{Int}) du flux de chaleur sont également fournies.

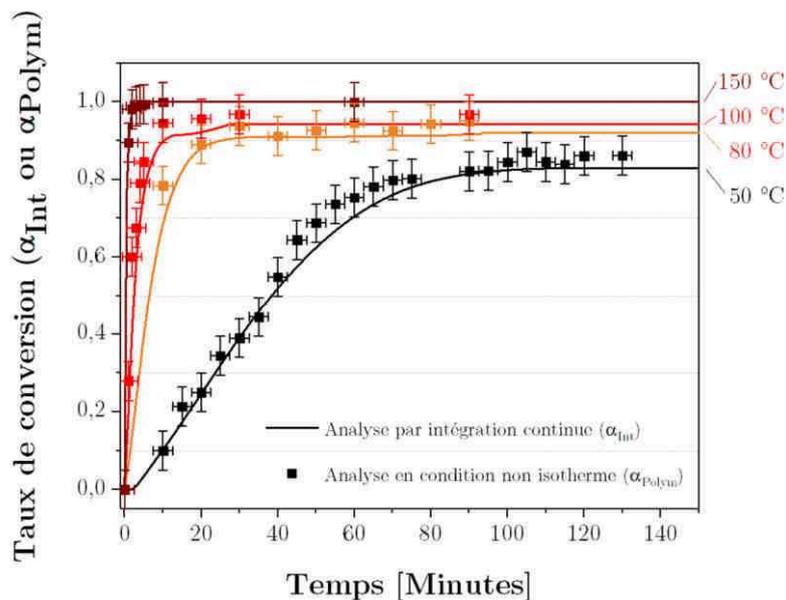


Figure III-8 : Taux de conversion (α_{Polym}) obtenus par intégration continue et en conditions non isothermes en DSC, à différentes températures.

Les données obtenues en mode dynamique sont en adéquation avec celles obtenues en mode isotherme. De petites variations sont observables à 50 °C, mais cela reste dans l'incertitude de la mesure. Les temps caractéristiques sont rassemblés dans la Figure III-9. Ils sont issus soit directement du graphique pour le temps à la vitrification et le taux de conversion maximal, soit indirectement avec la théorie de Flory pour le temps de gel.

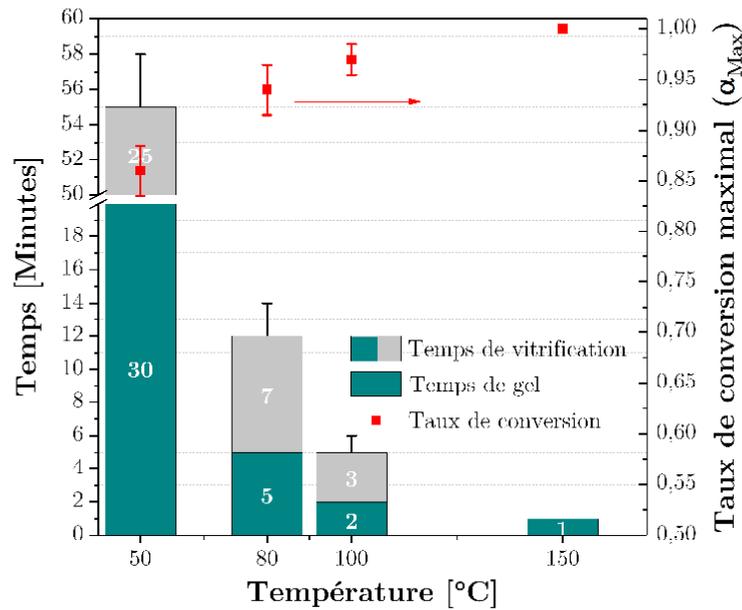


Figure III-9 : Temps à la gélification, temps à la vitrification et taux de conversion maximal à différentes températures de la réaction DGEBA/TETA, polymérisé à l'étuve.

Comme pour les données calculées à partir des analyses thermiques en mode isotherme (Figure III-4), les analyses en mode dynamique fournissent les mêmes informations. En effet, les temps à la gélification et à la vitrification diminuent de manière exponentielle avec l'augmentation de la température. Les valeurs de ces temps sont également comparables aux valeurs obtenues en mode isotherme (cf. Figure III-4) : par exemple 30 minutes et 55 minutes pour les temps à la gélification et à la vitrification à 50 °C par analyse en mode non isotherme comparativement à 37 minutes et 62 minutes en mode dynamique à 50 °C. Pour les taux de conversion maximaux (α_{Max}), la valeur de 1 n'est atteinte que pour une température de 150 °C et est de 0,86 pour une température de 50 °C (comparée à une valeur de 0,87 obtenue en mode isotherme à une même température).

Avec ces données, la vitesse de polymérisation maximale (V_{Max}) peut être déterminée. En exprimant le logarithme de la vitesse par rapport à l'inverse de la température, l'énergie d'activation est alors calculée. Dans la Figure III-10, les résultats concernant les vitesses maximales de polymérisation et les données pour la détermination de l'énergie d'activation sont résumés.

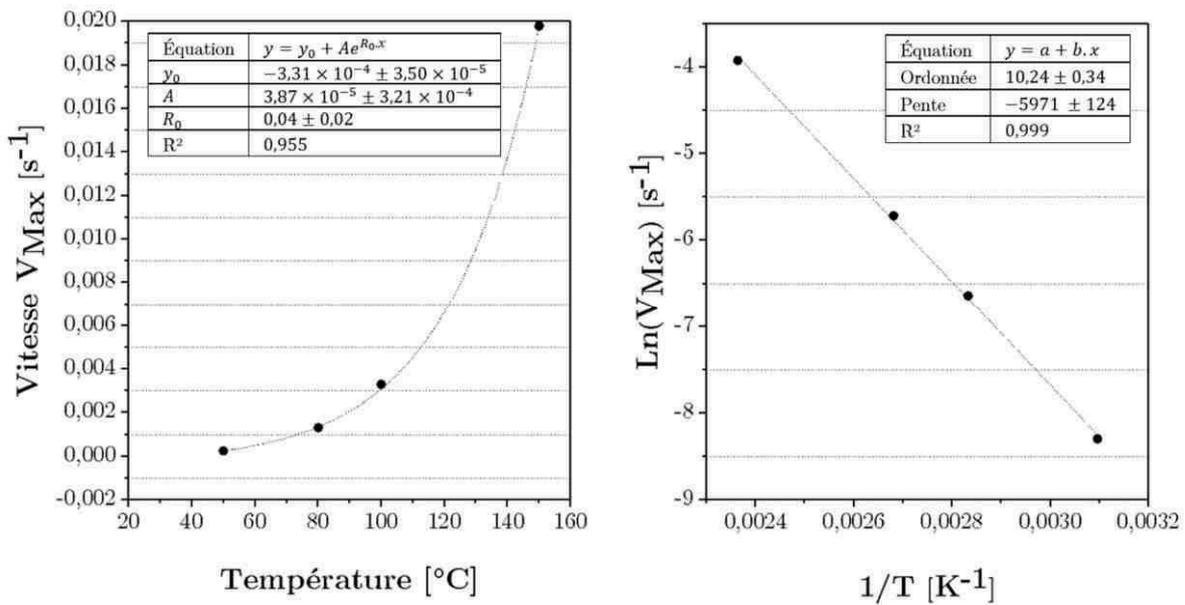


Figure III-10 : Évolution de la vitesse de réticulation en fonction de la température (gauche) et expression du logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la température (droite).

En analyse thermique en mode dynamique, l'énergie d'activation (E_a) est de $49,7 \pm 1,1$ kJ/mol ; cette valeur est 3 % inférieure en moyenne à l'énergie d'activation obtenue en mode isotherme, mais reste dans l'intervalle d'erreur.

Comme précédemment, les ordres de réaction n et m sont présentés sous forme de graphique dans la Figure III-11 afin de terminer cette analyse cinétique de l'adhésif modèle selon les données thermiques en mode non isotherme.

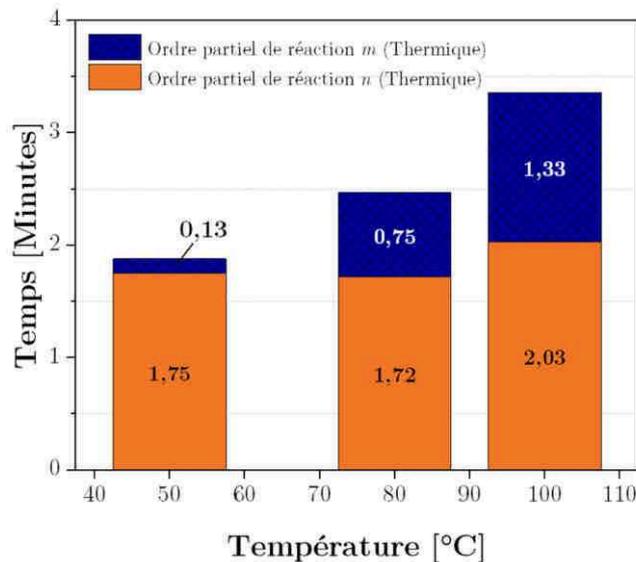


Figure III-11 : Ordres partiels à différentes températures de la réaction DGEBA/TETA, polymérisé à l'étuve (déterminés à partir des analyses thermiques en mode non isotherme).

Les ordres partiels de réaction augmentent avec la température. Comparées aux valeurs obtenues en analyse en mode isotherme (cf. Figure III-6), les ordres partiels de réaction sont du même ordre de grandeur, exceptée la valeur n à 50 °C qui est légèrement différente (1,75 et 1,4 pour l'ordre de réaction n obtenue respectivement en analyse thermique en mode dynamique et isotherme).

1.1.4. L'évolution de la température de transition vitreuse

Le suivi de la température de transition vitreuse permet également l'étude de la cinétique de réaction. Elle peut être étudiée en fonction du temps ou en fonction du taux de conversion. Dans la Figure III-12, l'onset de la température de transition vitreuse est donné en fonction du taux de conversion. Ces données sont issues de différentes températures de polymérisation. Pour comparaison, la T_g en fonction du taux de conversion suivant le modèle de Di Benedetto est également fournie.

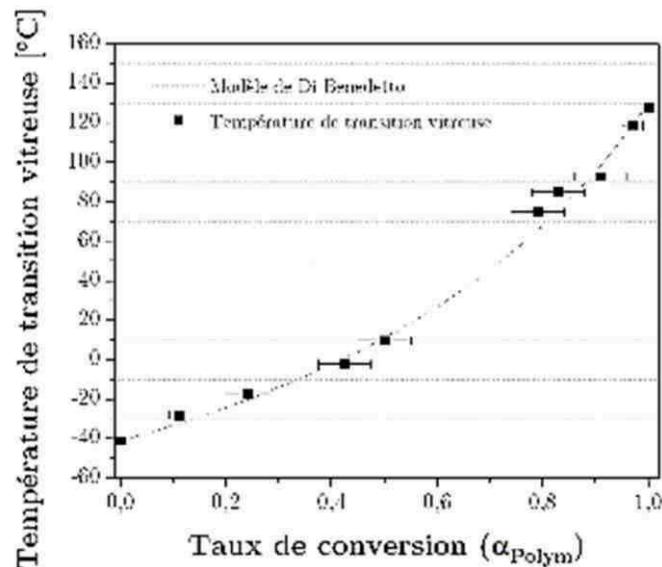


Figure III-12 : Évolution de l'onset de la température de transition vitreuse du mélange DGEBA/TETA, en fonction du temps, pour une polymérisation à 50 °C

Les données sur la température de transition vitreuse ne sont pas disponibles pour des taux de conversion entre 0,5 et 0,8, car dans cet intervalle, celle-ci est confondue avec le pic de polymérisation. Cette relation est validée par le modèle théorique de Di Benedetto qui permettra de calculer aisément la température de transition vitreuse du mélange lorsque le taux de conversion est connu, et *vice versa*. Avec cette information supplémentaire, il est intéressant de corréliser la diminution de la vitesse de polymérisation observée par analyse thermique à la vitrification du mélange.

Pour aller plus loin, les taux de conversion à la vitrification (obtenus grâce à l'équation de Di Benedetto) sont comparés aux conversions à la vitrification obtenus selon les courbes cinétiques (taux de conversion à l'onset calculés à partir de la Figure III-8). Les résultats sont fournis dans le Tableau III-1.

Tableau III-1: Comparaison des conversions à l'onset (expérimentales) et à la vitrification (théoriques) du mélange DGEBA/TETA pour différentes températures de polymérisations.

Température [°C]	Conversion au point d'inflexion	Conversion à la vitrification (Selon Di Benedetto)
30	0,63 ± 0,05	0,60 ± 0,05
50	0,71 ± 0,05	0,70 ± 0,05
60	0,74 ± 0,05	0,75 ± 0,05
80	0,81 ± 0,05	0,80 ± 0,05
100	0,87 ± 0,05	0,89 ± 0,05

La diminution de la vitesse de polymérisation observée intervient lorsque le mélange DGEBA-TETA devient vitreux. Cela est expliqué par le fait que la vitrification correspond au blocage des mouvements coopératifs et entraîne par conséquent, un ralentissement de la vitesse de réaction. Cette information sera utile pour étudier, par la suite, la cinétique du mélange modèle sous infrarouges.

1.2. Suivi cinétique par analyse spectroscopie infrarouge

Les analyses spectroscopiques peuvent être effectuées dans les domaines du proche ou du moyen infrarouge. Dans un premier temps, la description du mélange époxyde-amine à l'état initial sera présenté afin, dans un second temps, d'exposer le suivi cinétique à température ambiante et en fonction de la température par analyse spectroscopique.

1.2.1. Description de l'état initial

Le spectre du mélange DGEBA-TETA au temps initial ($t=0$) a été mesuré en moyen infrarouge ; il est donné dans la Figure III-13. Afin de discuter du choix du pic de référence dans le calcul de la cinétique, un zoom autour du pic à 1608 cm^{-1} est également montré.

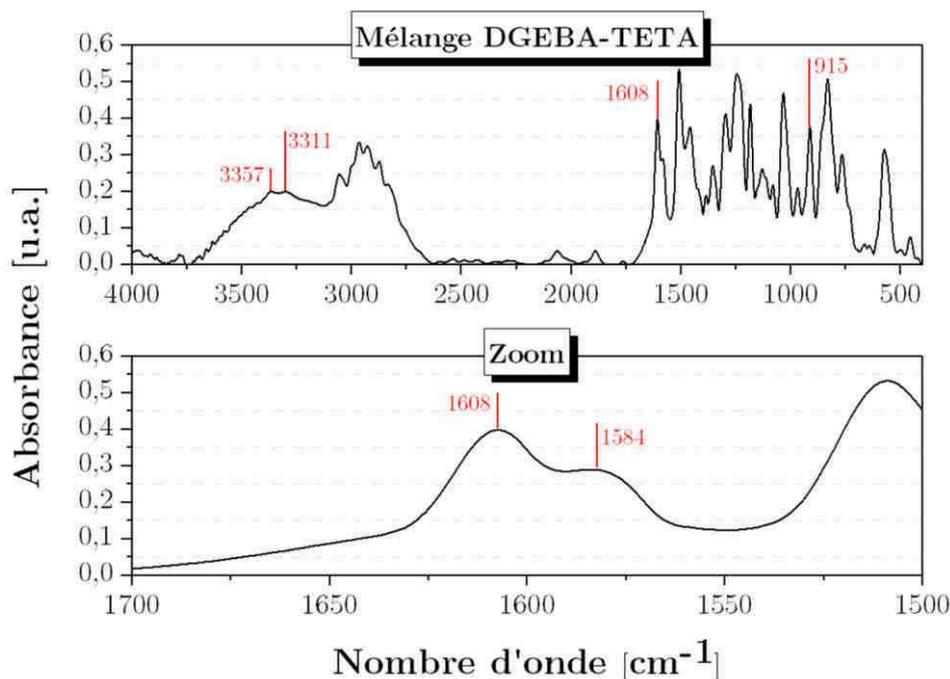


Figure III-13 : Spectre en moyen Infrarouge du mélange DGEBA/TETA au temps initial ($t=0$), de 400 à 4000 cm^{-1} à gauche et un zoom entre 1700 et 1500 cm^{-1} , à droite.

Sans surprise, dans le spectre entier (au-dessus), la présence des groupements réactifs amines et époxydes est identifiée : respectivement à 3357 et 3311 cm^{-1} pour l'élongation N-H des amines primaires et secondaires et 915 cm^{-1} pour l'élongation asymétrique du cycle époxyde. Le pic caractéristique de l'époxyde est bien défini, alors que ceux à 3357 et 3311 cm^{-1} sont superposés avec la bande caractéristique des groupements -OH autour de 3000 cm^{-1} ; ceci rend impossible la quantification des fonctions amines par spectroscopie MIR. Par conséquent, le suivi ne pourra être réalisé qu'avec la décroissance de l'aire du pic époxyde en moyen infrarouge. Ensuite, le pic de référence sera celui des doubles liaisons aromatiques, présent à 1608 cm^{-1} . Notons que le pic caractéristique des amines primaires⁴ ne gêne pas la détermination de l'aire du pic de référence à 1608 cm^{-1} . En moyen infrarouge, la cinétique pourra être mesurée à partir de la consommation des fonctions époxydes. Pour rappel, l'Équation 26 expose le calcul exact.

De la même manière, le spectre en proche infrarouge du mélange DGEBA/TETA au temps initial ($t = 0$) est fourni dans la Figure III-14.

⁴ À 1596 cm^{-1} , caractéristique de la déformation asymétrique N-H de l'amine primaire (NH_2).

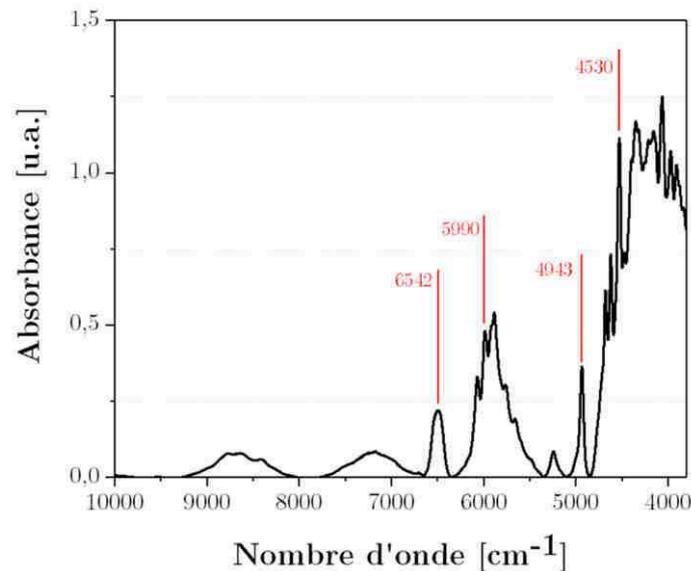


Figure III-14 : Spectre en proche infrarouge du mélange DGEBA/TETA à $t = 0$.

Les pics à 4530 cm^{-1} et 6542 cm^{-1} sont facilement identifiables et la cinétique pourra être mesurée à partir de la consommation des fonctions époxydes et des amines suivant l'Équation 26 et l'Équation 27.

1.2.2. L'étude de la cinétique par analyse spectroscopique en moyen infrarouge

Le profil cinétique peut être réalisé en spectroscopie infrarouge pour différentes températures. Dans la Figure III-15, le résultat pour des températures allant de l'ambiante ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ est fourni.

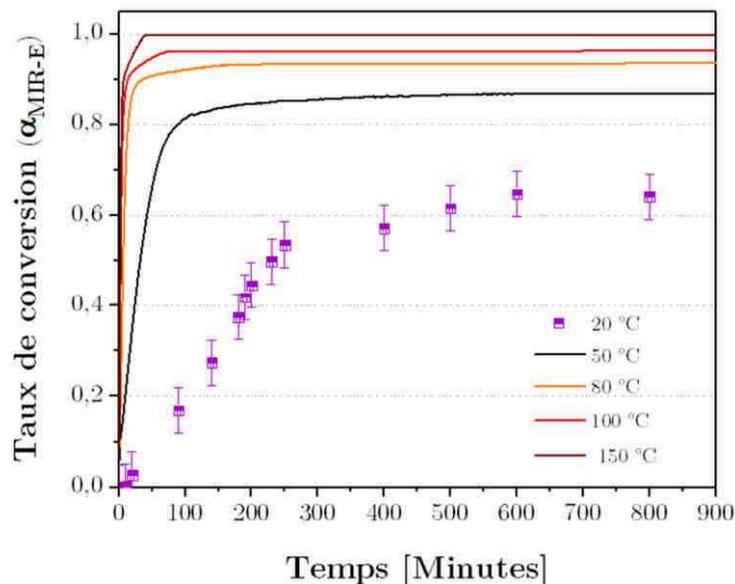


Figure III-15: Évolution du taux de conversion ($\alpha_{\text{MIR-E}}$) calculé à partir des données spectroscopiques à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

. La courbe à 20 °C est discontinue, car l'essai a été réalisé en prélevant une partie de l'adhésif pour analyse au cours du temps, alors que les autres essais à plus hautes températures ont été réalisés *in situ* dans un four et les mesures ont été réalisées de manière automatique à des intervalles de temps plus court.

Tout d'abord, avec l'augmentation de la température, une augmentation du taux de conversion final (α_{Max}) du mélange modèle est relevée comme cela a déjà été observé dans la Figure III-8. Cela s'explique par le fait que tant que la température de polymérisation est supérieure à la température de transition vitreuse du mélange, les chaînes moléculaires sont mobiles et la réaction continue à se faire rapidement. Dès que la T_g devient égale à la température de polymérisation, ce sont les phénomènes de diffusion qui gouvernent la cinétique. En d'autres termes, plus la température est importante, plus la vitrification advient tardivement (ou jamais si $T_{Polym} > T_{g\infty}$) et plus les taux de conversion maximaux (α_{Max}) sont élevés.

À partir de ces données graphiques et de la théorie de Flory, les temps à la gélification et à la vitrification ainsi que les conversions maximales et les vitesses de réaction sont fournies dans la Figure III-16.

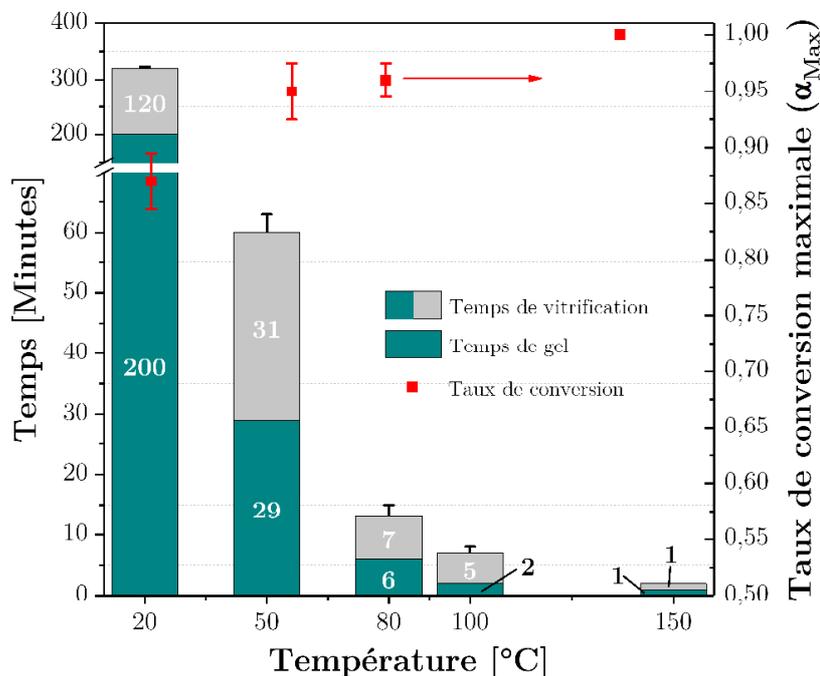


Figure III-16 : Temps à la gélification, temps à la vitrification et taux de conversion maximal à différentes températures de la réaction DGEBA/TETA, polymérisé à l'étuve.

Outre l'augmentation du taux de conversion maximal, c'est également la vitesse de réaction qui augmente avec la température. Dans la Figure III-17, les vitesses sont exprimées

en fonction de la température et le traitement des données pour le calcul de l'énergie d'activation est également fourni.

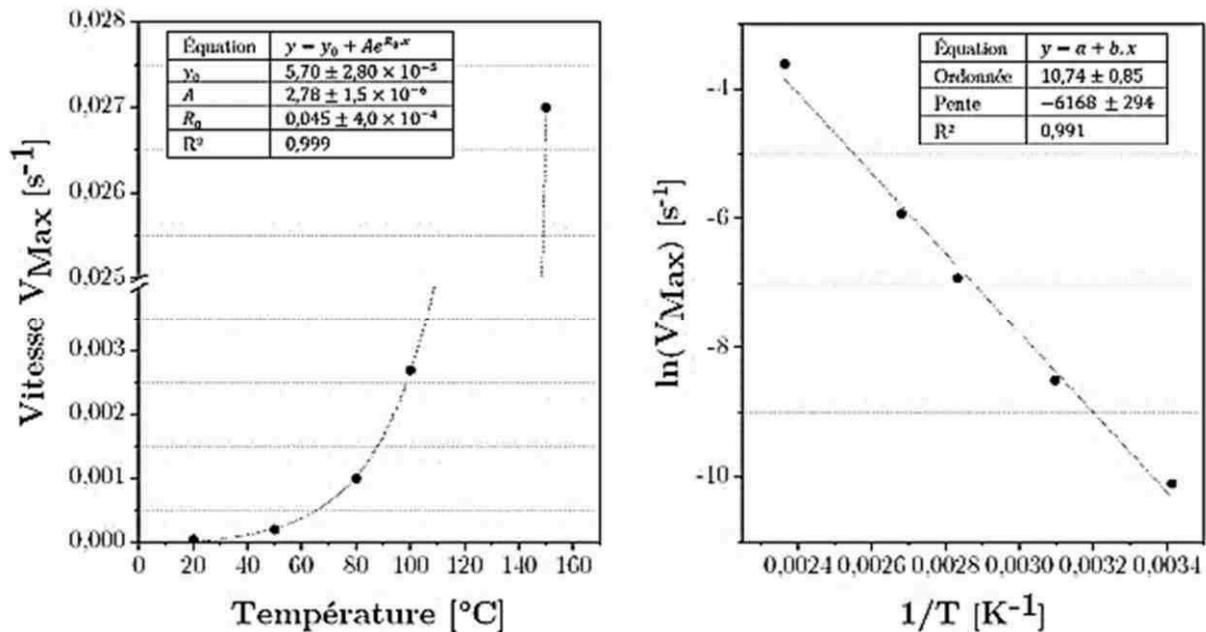


Figure III-17: Évolution de la vitesse de réticulation en fonction de la température (gauche) et expression du logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la température (droite).

D'après le graphique de droite, l'énergie d'activation est de $51,3 \pm 2,5$ kJ/mol. Ce résultat est en adéquation avec les énergies d'activation obtenues par analyse thermique (cf. la Figure III-5 et la Figure III-10).

1.2.3. L'étude de la cinétique par analyse spectroscopique en proche infrarouge

Le suivi cinétique peut être réalisé en proche infrarouge sur les bandes caractéristiques des fonctions époxydes ou amines. On définit alors les taux de conversion α_{PIR-e} et α_{PIR-a} . Le suivi cinétique en proche infrarouge n'a été réalisé qu'à température ambiante (20 $^{\circ}C$ au moment de l'essai), les données sont présentées dans la Figure III-18, avec pour comparaison, les résultats à température ambiante mesurés en moyen infrarouge.

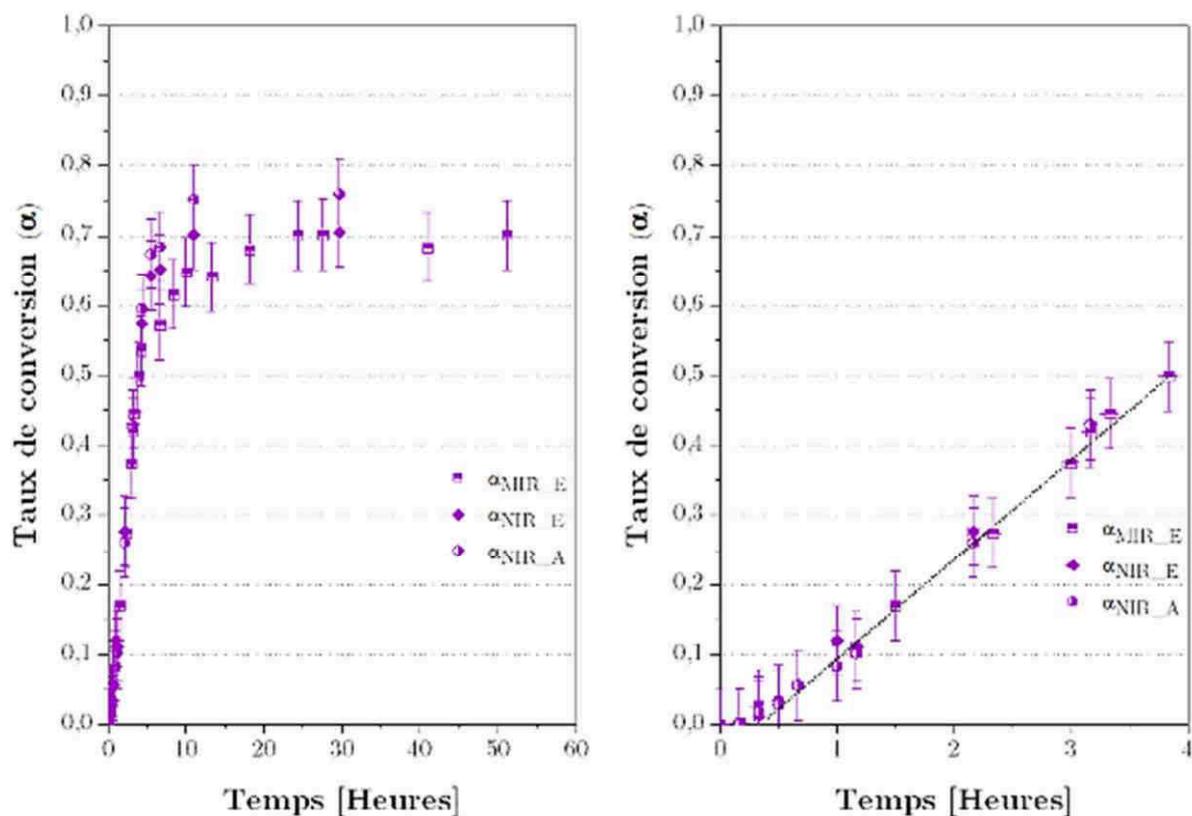


Figure III-18: Évolution du taux de conversion calculé à partir des données spectroscopiques à 20 °C, entre 0 et 60 heures à gauche, et un zoom entre 0 et 4 heures à droite.

D'abord, les trois méthodes de calcul du taux de conversion par spectroscopie infrarouge donnent le même profil de cinétique, à l'incertitude près. Le suivi cinétique en utilisant le pic des fonctions époxydes ou le pic des fonctions amines est possible suivant cette méthode⁵. Dans la Figure III-18, un zoom du profil cinétique est proposé afin de mettre en avant l'aspect autocatalytique de la réaction époxyde-amine à température ambiante. Par conséquent, la réaction ne débute réellement qu'à partir de 30 minutes.

Ensuite, de la même manière qu'avec les données issues de l'analyse thermique, dans le Tableau III-2, les temps de gélification, de vitrification et la vitesse de réaction sont fournis. Ces trois données sont calculées à partir de la moyenne des valeurs obtenues respectivement selon les trois méthodes spectroscopiques. Par conséquent, une seule donnée moyenne est fournie pour chacune des caractéristiques considérées pour les trois courbes puisqu'elles sont toutes confondues aux erreurs de mesures près.

⁵ Dans la littérature [19], l'analyse spectroscopique en proche infrarouge permet théoriquement de suivre les concentrations des amines primaires et secondaires séparément. Cette information aurait été intéressante pour ces travaux, mais les calculs réalisés à partir de ces données en proche infrarouge n'ont rien donné de probant et d'exploitable. Cette piste n'a pas été approfondie davantage.

Tableau III-2 : Données cinétiques de la réaction DGEBA/TETA (D.E.R.TM 332/D.E.H.TM 24) par analyse spectroscopique infrarouge à 20 °C.

t_{Gel} [Minutes]	$t_{\text{Vitrification}}$ [Minutes]	Vitesse V_{Max} [s ⁻¹]
200	260	$(4,1 \pm 0,2)10^{-5}$

Cette vitesse est la même aux erreurs de mesure près que celle des mélanges époxyde-amine déjà étudiés jusqu'alors. Par conséquent, l'étude cinétique par spectroscopie en proche infrarouge permet de mesurer les temps caractéristiques et les vitesses de réaction de manière précise et fiable.

1.3. Comparaison des méthodes des analyses thermique et spectroscopique

Trois différentes méthodes ont été définies pour suivre la cinétique de réaction du mélange DGEBA-TETA :

- par intégration continue du flux de chaleur en mode isotherme par analyse thermique (α_{Int}) ;
- par intégration du pic résiduel en analyse thermique (α_{Polym}) ;
- par spectroscopie en proche et moyen infrarouge (α_{MIR} et α_{PIR}).

Afin de déterminer le coefficient de corrélation entre toutes ces méthodes, elles sont toutes exprimées en fonction de α_{Int} . Le tracé de cette comparaison est réalisé en Figure III-19.

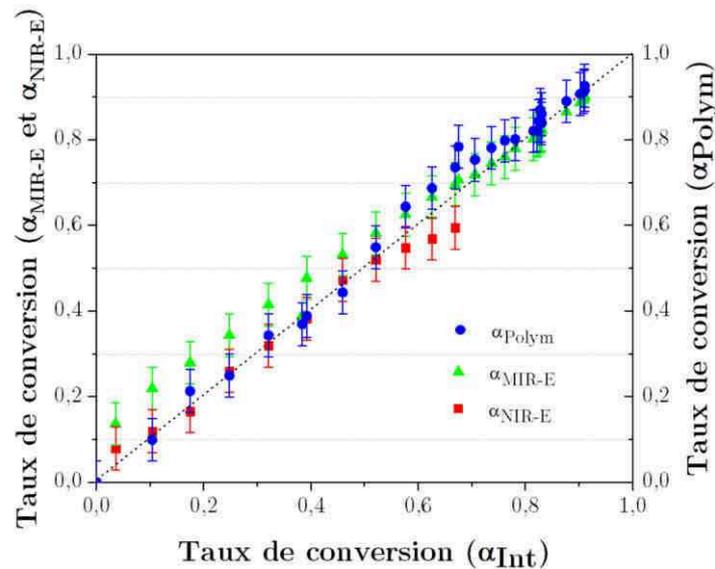


Figure III-19 : Évolution du taux de conversion du mélange DGEBA-TETA calculé à partir de l'ensemble des données spectroscopiques et thermiques.

Sur cette figure, le taux de conversion mesuré par intégration continue est le point de référence. Par rapport à lui, la détermination de l'enthalpie résiduelle de réaction apporte des taux de conversion identiques. De la même manière, en spectroscopie PIR, les taux de conversion obtenus sont très proches. En revanche, la spectroscopie MIR donne des taux de conversion supérieurs de 0,1 point. Les vitesses de réticulation calculées à partir des deux méthodes donnent des résultats quasi identiques. Il sera donc possible de calculer la vitesse de réticulation maximale d'un mélange à partir de l'une ou l'autre des méthodes. Dans le Tableau III-3, les énergies d'activation calculées à partir des données des différentes méthodes de suivi cinétique sont données. De faibles différences peuvent être observées, mais les valeurs restent dans l'incertitude de mesure.

Tableau III-3 : Synthèse et comparaison des énergies d'activation calculées avec les données en analyses thermiques ou par spectroscopie infrarouge.

	α_{Int}	α_{Polym}	$\alpha_{\text{MIR-E}}$
Énergies d'activation (kJ/mol)	$51,6 \pm 0,8$	$49,7 \pm 1,1$	$51,3 \pm 2,5$

Dans la suite des études cinétique, les analyses thermiques seront préférées pour le suivi cinétique et les analyses spectroscopiques seront utilisées uniquement lorsque ces méthodes apportent des informations supplémentaires ou que l'analyse thermique n'est pas réalisable.

1.4. Étude de la cinétique par analyse rhéologique

L'analyse rhéologique d'un mélange époxyde-amine au cours du temps peut donner certaines informations sur la cinétique de réticulation de l'adhésif. En effet, le suivi de la viscosité au cours du temps permet de mesurer le temps de gel, noté t_{Gel} , lorsque celle-ci diverge. Dans le même temps, elle correspond au croisement entre le module élastique (G') et visqueux (G''), c'est-à-dire lorsque les propriétés de l'adhésif passent de celles d'un matériau liquide à celles d'un matériau solide/gélatineux [145]. La Figure III-20 fournit l'évolution dans le temps de la viscosité (exprimée en Pa.s) du mélange DGEBA-TETA pour différentes températures de polymérisation. Pour plus de lisibilité, l'évolution dans le temps des modules G' et G'' ne sont pas donnés dans la Figure III-20. Cependant, pour chacun des essais, le croisement des deux modules correspond parfaitement au temps de la divergence de la viscosité.

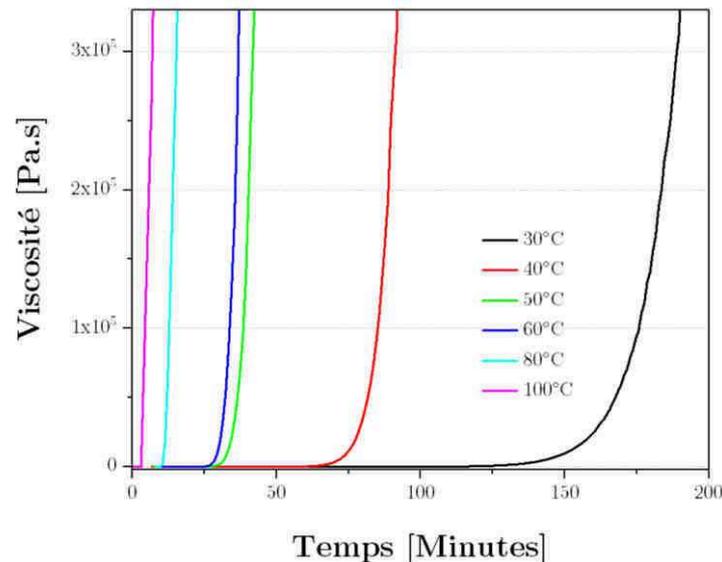


Figure III-20 : Évolution dans le temps de la viscosité (exprimée en Pa.s) du mélange DGEBA-TETA pour différentes températures de polymérisation.

D'après l'équation de Flory (Équation 1), le taux de conversion au gel est de 0,45. Par ailleurs, les analyses rhéologiques permettent la détermination du temps de gel en fonction de la température de polymérisation. Par conséquent, il est possible désormais de déterminer le point de gel pour chaque température de polymérisation. Ces points de gel sont reportés dans la Figure III-21 où sont tracés également les courbes cinétiques obtenues en analyse thermique en mode isotherme.

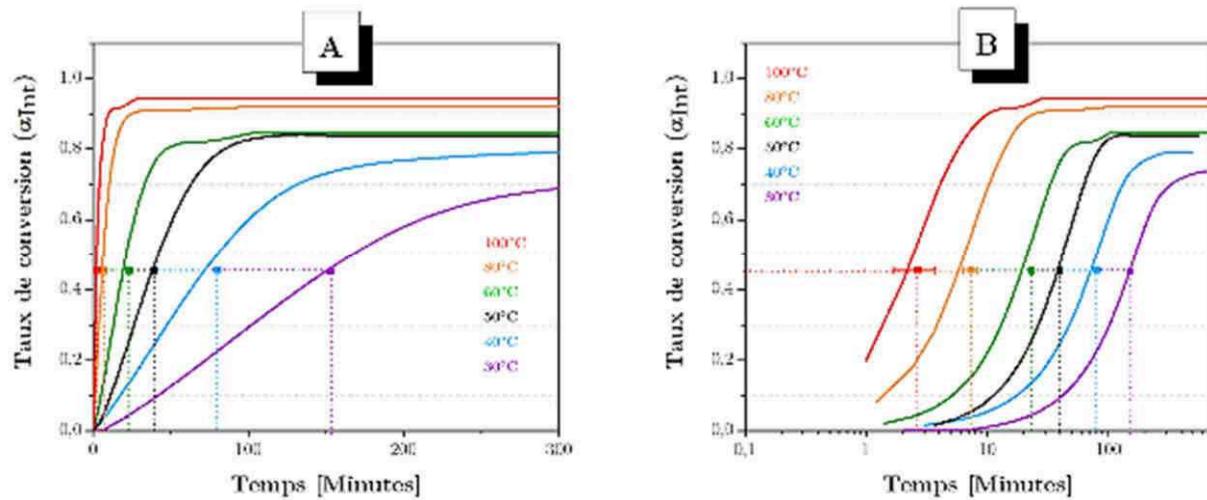


Figure III-21 : Points de gel déterminés à partir des données rhéologiques (■), et comparaison avec les cinétiques de polymérisation obtenues en analyse thermique (—) ; tracés en échelle (A) linéaire et (B) en échelle logarithmique.

Théoriquement, les points de gel devraient être parfaitement placés sur les courbes cinétiques. Sur le graphique (B), cela ne semble pas être le cas pour les basses températures de polymérisation, mais la différence est exacerbée par l'échelle logarithmique du temps. En effet, avec le choix de l'échelle logarithmique, cette différence de temps entre le point de gel calculé par analyses rhéologiques et les données en analyse thermique est de l'ordre de la minute. Par ailleurs, dans ces travaux de thèse, les analyses rhéologiques seront utilisées uniquement pour la détermination du temps de gel mais pas pour le suivi cinétique. En effet, il est impossible d'un point de vue expérimental de suivre la rhéologie pendant la polymérisation infrarouge.

2. Cinétique de polymérisation dans l'interphase polymère/métal

Les adhésifs polyépoxy sont formulés pour une application aéronautique. Ainsi, ils seront utilisés dans des assemblages collés à base de composites et d'alliages métalliques (principalement l'aluminium tel que l'alliage AA 2024-T3). Dans le cadre de l'utilisation d'adhésifs polyépoxy sur substrat métallique, il a déjà été montré qu'une interphase pouvait, sous certaines conditions, se former entre le mélange époxyde-amine et le métal [64,112,146,66,147] (cf. Chapitre I, au paragraphe 2, page 33). La formation et l'épaisseur de cette interphase dépendent de plusieurs facteurs : la nature du durcisseur aminé, l'épaisseur de l'adhésif polyépoxy et la durée du contact avec le substrat avant vitrification. L'interphase peut alors mesurer jusqu'à 300 μm d'épaisseur.

Lorsque la polymérisation sera effectuée sous infrarouge, l'épaisseur d'adhésif polyépoxy et les temps de contact entre l'adhésif non vitrifié et le substrat pourront être suffisamment importants (respectivement plusieurs millimètres et plusieurs dizaines de minutes) pour qu'une interphase se forme. Celle-ci pourra modifier de manière importante les propriétés mécaniques de l'adhésif polyépoxy [112,147] : l'étude de la cinétique des mélanges DGEBA-TETA modifiée sera alors réalisée. « Amine modifiée » désigne une amine restée 3 heures en contact avec un substrat métallique, et ayant réagi avec lui. Dans notre cas, on considère l'amine uniquement modifiée par l'aluminium. Le volume modifié est alors un volume polymérisé à partir d'amine modifiée et de DGEBA, dans des proportions stœchiométriques ; ce mélange « modifié » a alors les propriétés physico-chimiques et mécanique de l'interphase [60].

2.1. Effet de la modification de l'amine sur la température de transition vitreuse du mélange DGEBA-TETA

Pour étudier l'influence du substrat sur la cinétique de polymérisation de l'adhésif polyépoxy, le mélange époxyde-amine sera réticulé sur un substrat en Polyéthylène (PE) ou un alliage AA 2024-T3. La formation de l'interphase ne devrait être possible que sur le substrat base aluminium, le polyéthylène étant considéré comme le substrat de référence, n'entraînant aucune formation d'interphase époxyde-amine/substrat ; ceci sera vérifié grâce aux températures de transition vitreuse infinie ($T_{g\infty}$). Ce mélange DGEBA-TETA pourra être sous forme de film (100 μm) ou en volume (plusieurs millimètres). L'épaisseur de l'adhésif polyépoxy est mesurée après la réticulation du mélange grâce à un appareil de mesure d'épaisseur à courant de Foucault, d'une précision de 2 μm . L'épaisseur des volumes sera mesurée à l'aide d'un pied à coulisse, dont la précision est de 0,1 mm.

La réaction de polymérisation et la formation de l'interphase étant en compétition, l'adhésif polyépoxy placé sur le substrat pourra être réticulé suivant deux profils de température différents :

- soit en réticulation « flash », placé pendant 30 minutes dans une étuve à 150 °C permettant d'éviter toute formation d'interphase ;
- soit suivant un cycle de réticulation : 3 heures à température ambiante, puis 30 minutes à 60 °C, puis 30 minutes à 90 °C et enfin 30 minutes à 150 °C pouvant mener à la formation d'une interphase.

En effet, dans le cas du cycle de réticulation, la réaction des amines avec le substrat métallique peut avoir lieu, car le mélange du prépolymère époxyde et du durcisseur est peu visqueux, permettant aisément la mobilité des chaînes moléculaires. En revanche, en réticulation « flash », la vitrification du mélange est très rapide, empêchant toute réaction de l'amine avec le substrat métallique, afin de limiter la formation de cette interphase. Ceci peut être démontré en mesurant la température de transition vitreuse, plus basse, lorsque l'interphase se forme (Tableau III-4).

Tableau III-4 : Température de transition vitreuse (onset) du mélange DGEBA-TETA sur Polyéthylène ou AA 2024-T3 après un cycle de réticulation ou une réticulation *Flash*.

Substrat \ Réticulation	<i>Flash</i>	Cycle
PE	$T_{g-onset} = 138 \pm 2 \text{ °C}$	$T_{g-onset} = 135 \pm 2 \text{ °C}$
AA 2024-T3	$T_{g-onset} = 137 \pm 2 \text{ °C}$	$T_{g-onset} = 118 \pm 2 \text{ °C}$

Lorsque le mélange est appliqué sur aluminium et laissé à température ambiante, des complexes organométalliques sont formés (Pour les éléments bibliographiques concernant la formation de l'interphase polymère/métal, se référer au paragraphe 2 du chapitre I, à partir de la page 33). Après réticulation, deux réseaux époxyde-amine coexistent : la transition vitreuse est alors plus large et l'*onset* est observable à plus faible température que le mélange réticulé sur un substrat PE ou en réticulation « *Flash* » sur l'alliage d'aluminium, comme vu dans la littérature pour d'autres mélanges époxyde-amine [60,112,148].

2.2. Effet de la modification de l'amine sur la stœchiométrie apparente du mélange

Dans la partie précédente, il a été vu que la formation de l'interphase entraînait une diminution de la température de transition vitreuse. D'après les éléments bibliographiques, cette interphase est issue de l'adsorption du monomère amine et/ou époxyde. Pour rappel, après chimisorption de l'amine (beaucoup plus étudiée que la chimisorption du prépolymère époxyde), la formation d'un chélate entraîne la dissolution de l'élément métallique. Ces chélates sont autant de fonctions amines qui ne pourront réagir avec les fonctions époxydes. Par conséquent, à l'approche de l'interface polymère/métal, la stœchiométrie peut être déplacée. Afin de mettre en avant et de quantifier ce phénomène dans le cas de l'adhésif modèle utilisé dans ces travaux, la température de transition

vitreuse a été étudiée en fonction de la stœchiométrie et sur les deux substrats différents. Les résultats sont présentés dans la Figure III-22.

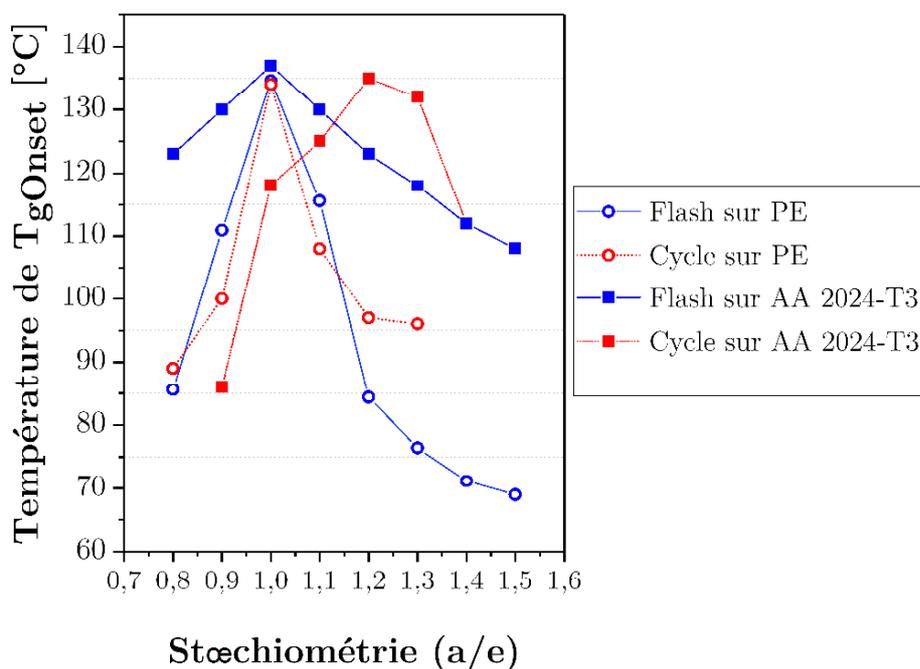


Figure III-22 : Variation des températures de transition vitreuse des mélanges DGEBA/TETA à différents coefficients stœchiométriques.

Pour les deux polymérisations « flash » et la polymérisation en « cycle » sur PE (respectivement ●, ■ et ○), la T_g maximale est obtenue pour un rapport stœchiométrique de 1,0. Lorsque le coefficient stœchiométrique est inférieur à 1 les fonctions époxydes sont en excès : toutes les fonctions amines ont donc réagi. Dans l'adhésif polyépoxy réticulé, il existe alors des fonctions époxydes libres qui entraînent une diminution de la température de transition vitreuse (la distance entre les nœuds de réticulation et/ou le nombre de chaînes pendantes étant plus grande). À l'inverse, lorsque le coefficient stœchiométrique est supérieur à 1, les fonctions amines réagissent avec toutes les fonctions époxydes : certaines fonction amines restent libres ; à l'instar du défaut de fonction époxydes, l'excès d'amine entraîne également une diminution de la température de transition vitreuse. Dans le cas des deux polymérisations « flash » (● et ■), cette observation est logique puisque ces méthodes de polymérisation ne permettent pas la formation d'interphase. Enfin, la polymérisation en cycle sur substrat PE (○) amène à la même conclusion, cela signifie que dans ce cas précis, la formation d'interphase n'a pas été possible : le substrat PE peut être alors considéré comme **inerte**. Cependant, les valeurs de T_g des deux systèmes sur PE, à savoir « Flash » et « Cycle » sur PE (○ et ●) sont très basses hors stœchiométrie et bien inférieures à celles du système « Flash » sur AA 2024-T3. Ainsi,

le choix du PE comme substrat ne me semble pas le plus opportun compte tenu du fait que sa température de fusion est inférieure à celle appliquée lors de la réticulation (150°C).

Ensuite, il peut être noté que la diminution de la température de transition vitreuse n'est pas identique pour l'excès de fonctions époxydes que pour l'excès d'amine. Cette particularité a déjà été observée pour les mélanges époxyde-amine [149–151]. Les molécules d'amines étant plus petites et plus rigides que les prépolymères époxydes, la densité de réticulation d'un réseau avec un excès d'amine sera plus importante que celle d'un réseau avec la même quantité en défaut. Cela signifie qu'à excès équivalent, la densité de réticulation et donc la température de transition vitreuse sera plus élevée dans le cas de l'excès d'amine.

Pour terminer, le mélange qui présente une interphase est le mélange DGEBA-TETA réticulé sur l'alliage AA 2024-T3 après un cycle de réticulation (■). Ici, la température de transition vitreuse maximale se trouve pour un rapport stœchiométrique de 1,2. Cette valeur est attendue car elle correspond aux données disponibles dans la littérature [60]. La T_g maximale est atteinte lorsque les fonctions amines sont ajoutées en excès. En effet, lorsque les amines sont modifiées par le substrat (dans le cas d'un substrat métallique), à masse équivalente de TETA, le nombre total de fonction diminue. Ainsi, pour obtenir un réseau parfaitement réticulé, il faut ajouter un excès d'amine.

2.3. Suivi cinétique du volume modifié par analyse thermique en condition isotherme

La conclusion des essais de la sous-partie précédente est que la formation d'une interphase sur substrat aluminium modifie la température de transition vitreuse de l'adhésif polyépoxy. Ainsi, la T_g maximale est observée pour un rapport stœchiométrique de 1,2. Il faut noter également que la température de transition vitreuse maximale pour l'interphase est inférieure à la température de transition vitreuse maximale du volume. Dans ce cas, il est naturel de penser que la cinétique de la réticulation d'un adhésif polyépoxy dans l'interphase est différente de la cinétique du mélange en volume⁶. Ainsi, un suivi

⁶ Les termes d'interphase et de mélange en volume ont été utilisés alors qu'aucun essai faisant intervenir réellement l'interphase et le volume ont été réalisés. Ce raccourci peut être utilisé car les essais avec le mélange DGEBA-TETA modifiée sont représentatifs des propriétés de l'interphase et les essais avec le mélange DGEBA-TETA non modifié sont représentatifs des propriétés de l'adhésif en volume.

cinétique à 50 °C par analyse thermique en mode isotherme avec intégration (α_{int}) d'un mélange stœchiométrique du prépolymère époxyde DGEBA et de la TETA modifiée (la TETA modifiée étant obtenue en la laissant 3 heures à température ambiante sur un substrat AA 2024-T3) est alors effectué. Maintenant, dans la Figure III-23, la cinétique de réticulation obtenue est comparée avec celle déjà montrée dans le paragraphe 1.1 du mélange DGEBA-TETA, non modifié. Pour ce graphique, il est important de noter que l'enthalpie totale de réaction utilisée pour calculer le taux de conversion en fonction du temps pour le mélange DGEBA-TETA modifiée n'est pas la même que celle du mélange DGEBA-TETA pure (respectivement de 456,0 J.g⁻¹ et 496,2 J.g⁻¹).

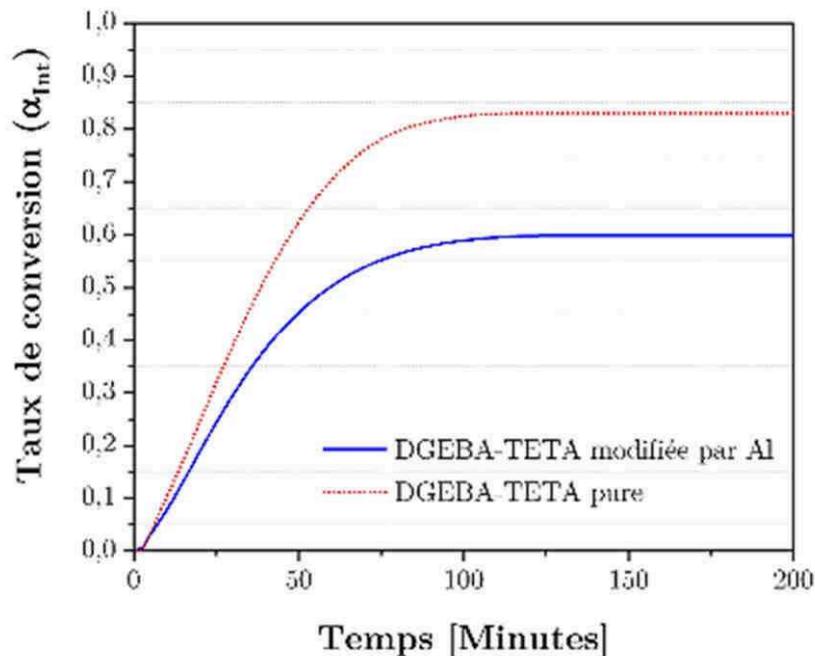


Figure III-23 : Taux de conversion (α_{int}) obtenu en analyse thermique en mode isotherme à 50 °C pour le mélange modèle DGEBA-TETA et le mélange DGEBA-TETA modifiée par l'alliage d'aluminium.

Deux informations importantes sont à retenir de ces courbes de cinétiques. Tout d'abord, le taux de conversion maximal obtenu est inférieur au taux de conversion du mélange DGEBA-TETA modèle (0,60 contre 0,83 respectivement). Ensuite, comme le montre la Figure III-22 au paragraphe précédent, dans le cas d'un mélange modifié, la stœchiométrie apparente est de 1,2 ; cela représente un excès d'amine. Afin de vérifier cet effet sur la cinétique de réticulation du mélange modifié, un suivi cinétique à 50 °C du mélange DGEBA-TETA modifiée est réalisé, avec différents rapports stœchiométriques époxyde/amine : de 0,8 à 1,2, comme le montre la Figure III-24.

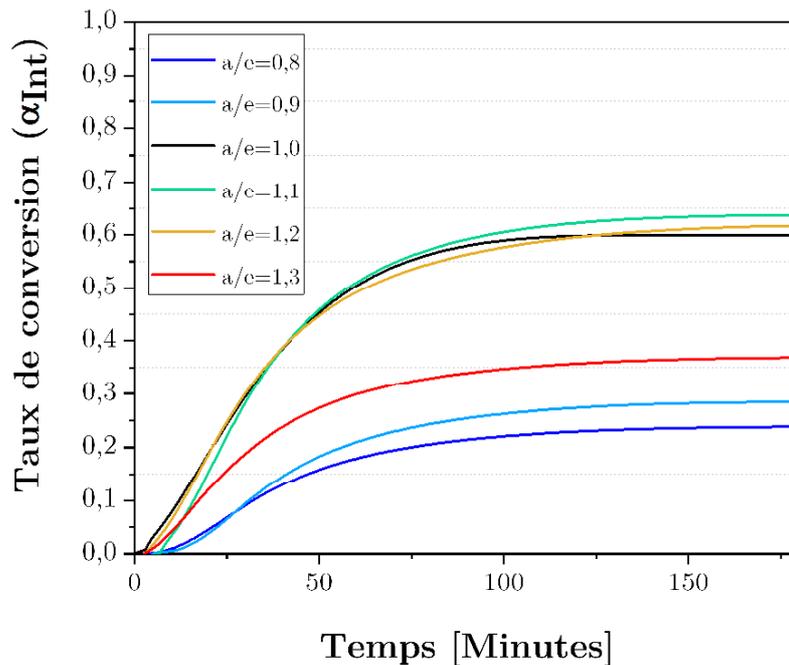


Figure III-24 : Taux de conversion (α_{Int}) obtenus en analyse thermique en mode isotherme avec intégration pour le mélange DGEBA-TETA modifiée pour différents rapports stœchiométriques.

Plusieurs informations peuvent être obtenues de ces essais ; la plus importante : la modification du rapport stœchiométrique entre le prépolymère époxyde et le durcisseur aminé modifie le taux de conversion maximal du mélange. Le taux de conversion maximal est obtenu pour une stœchiométrie de 1,1 : avec un taux de conversion de 0,64. Ce taux de conversion reste très en deçà des taux de conversion observés pour les systèmes non modifiés. Le réseau obtenu après polymérisation est donc très différent. À noter également que pour obtenir un réseau sans fonctions libres, c'est-à-dire lorsque toutes les fonctions époxydes ont réagi avec toutes les fonctions amines, il faut alors ajouter un excès d'amine. Ce résultat est en accord avec les observations déjà faites, aux erreurs de mesure près dans la Figure III-22. En revanche, les temps de polymérisation ne changent pas. En effet, même si les valeurs de conversion maximales ne sont pas les mêmes, la fin de la polymérisation (c.a.d. lorsque le taux de conversion est constant au cours du temps) est obtenue dans le même temps : le temps de polymérisation est à chaque fois de 2 heures.

3. Conclusions

Ce premier chapitre de résultat a été destiné à l'étude de la cinétique de réaction du mélange DGEBA-TETA en thermique pure. Il a été découpé en deux parties afin de répondre à deux questions préliminaires distinctes :

- Quelle est la cinétique du mélange DGEBA-TETA en fonction de la température ?
- La formation d'une interphase modifie-t-elle la cinétique de réaction ?

En plus de répondre à ces deux problématique, cette étude a tout d'abord permis de valider les méthodes pour le suivi de la cinétique de polymérisation. En ce qui concerne la validation des méthodes d'analyse, trois différentes ont été testées :

- Méthode 1 : Suivi de la concentration des groupements réactifs (époxydes et/ou amines) par spectroscopie en proche et moyen infrarouge (α_{MIR} et α_{PIR}).
- Méthode 2 : Intégration du flux thermique en isotherme par DSC (α_{Int}).
- Méthode 3 : Détermination de la quantité de chaleur de la post-polymérisation lors de la polymérisation après une isotherme par DSC (α_{Int}).

Dans un premier temps, la pertinence de ces trois méthodes a été vérifiée. Le suivi de la cinétique de ce système suivant la méthode 1 et 2 montre une correspondance parfaite et a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et rapide. Ce même suivi avec la méthode 3 est moins précis et demande un temps de manipulation plus important. Ainsi, les méthodes 1 et 2 seront préférées et utilisées pour la suite de la thèse lorsque le suivi de la cinétique sera souhaité.

Ensuite, le **suivi de la cinétique du système modèle à différentes températures** (de la température ambiante à 150 °C) a été réalisé. Le taux de conversion du système en fonction du temps a été mis en évidence. À température ambiante, le taux de conversion du système modèle est de 0,7 et atteint la valeur maximale de 1 uniquement pour des températures de réticulation supérieures ou égales à 150 °C. Cela s'explique par le fait que pour atteindre un taux de conversion de 1, la température de réticulation doit être au-dessus de la température de transition vitreuse pour que le système reste dans un état caoutchoutique jusqu'à complète réticulation. L'évolution de la vitesse maximale de réticulation a été mise en évidence en fonction de la température. Il apparait que l'augmentation de la température entraîne une augmentation non linéaire de la vitesse de réticulation.

Enfin, de manière homologue à ce qui peut se produire au sein de l'interphase formée entre l'adhésif et le substrat, le **suivi de la cinétique du système modifié à 50 °C pour différentes stœchiométries** a été réalisé. Le taux de conversion obtenu pour ce système est inférieur au taux de conversion du système modèle. La polymérisation complète du système est obtenue pour un léger excès d'amine dans le mélange initial (1,1 à 1,2). Ces résultats permettent de mettre en évidence les paramètres qui devront être modifiés lorsqu'une interphase se forme à la surface du substrat : un excès d'amine devra être appliqué et les taux de conversion maximaux mis en jeu sont inférieurs à ceux du système sans interphase. En revanche, les vitesses de réticulation restent inchangées et pourront donc être comparées au système non modifié.

Chapitre IV . Étude cinétique de l'adhésif polymérisé sous infrarouge

Sommaire

Préambule	110
1. Présentation de la lampe infrarouge	111
1.1. Spectre d'émission de la lampe infrarouge	111
1.2. Variation temporelle du spectre d'émission de la lampe.....	112
1.3. Variation spatiale du spectre d'émission de la lampe.....	114
2. Cinétique de polymérisation par rayonnement infrarouge.....	115
2.1. Description de l'essai de référence IR- Φ_{Auto}	116
2.2. Suivi cinétique de la polymérisation IR- Φ_{Auto}	118
2.3. Influence de la température.....	121
2.4. Influence du substrat	127
3. Décorrélacion du flux radiatif et de la température induite.....	138
3.1. Polymérisation en chambre froide (IR- T_{Min})	139
3.2. Polymérisation sur Carboglace TM (IR- Φ_{Max})	142
3.3. Rôle du flux radiatif.....	147
4. Mécanisme de polymérisation sous lampe infrarouge	149
4.1. Énergies d'activation des réactions sous lampe infrarouge	150
4.2. Rôle des groupements réactifs	151
4.3. Étapes de la réaction époxyde-amine accélérée par le rayonnement infrarouge.....	157
5. Conclusions.....	161

Préambule

Le rayonnement infrarouge est connu par les industriels comme accélérateur de la polymérisation grâce à l'augmentation de la température : appelé **effet thermique** [94]. Par ailleurs, des essais préliminaires à ces travaux de thèse ont permis de montrer un effet supplémentaire sans augmentation supplémentaire de la température, alors appelé **effet non thermique**. Cet effet est caractérisé par une cinétique de réaction de l'adhésif modèle DGEBA-TETA plus rapide sous infrarouge qu'à l'étuve à la même température. Dans ces essais, l'avancement de réaction a été simplement relevé par la mesure de la dureté Shore D. La Figure IV-1 présente l'évolution de la dureté du mélange DGEBA-TETA en fonction du temps lorsque la polymérisation a lieu à 50 °C sous rayonnement infrarouge et en thermique pure.

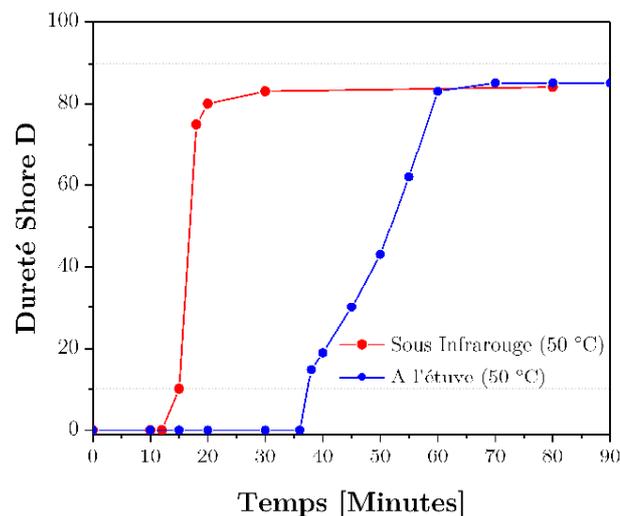


Figure IV-1 : Évolution de la dureté Shore D pour le mélange DGEBA-TETA, sur un substrat composite, polymérisé par rayonnement infrarouge.

Très simplement, la dureté atteint sa valeur maximale plus rapidement lorsque l'adhésif est polymérisé sous lampe infrarouge qu'en chauffant à l'étuve, alors que la température induite est la même (50 °C). Ce quatrième chapitre est consacré à la compréhension et à l'explication de ce phénomène particulier. Pour cela, quatre parties composent ce quatrième chapitre, en tentant de répondre à quatre questions :

- Partie 1 : Quelles sont les caractéristiques de la lampe infrarouge ?
- Partie 2 : Que se passe-t-il lors d'une polymérisation sous une lampe infrarouge ?
- Partie 3 : L'effet non thermique est-il corrélé à la température induite ?
- Partie 4 : Quel est le mécanisme de l'effet non thermique ?

1. Présentation de la lampe infrarouge

Dans cette première partie, le spectre d'émission de la lampe infrarouge est étudié. Il faut noter qu'il existe des informations fournisseurs mais que celles-ci sont très approximatives (cf. Figure II-3) ; il est par conséquent important de définir précisément le spectre d'émission de la lampe : pour cela, une manipulation a été spécialement développée.

1.1. Spectre d'émission de la lampe infrarouge

En raison du flux thermique dégagé par l'émetteur et afin de protéger le spectromètre pendant la durée de l'acquisition, il a été nécessaire de concevoir et de réaliser un masque thermique qui a été placé entre l'émetteur et le détecteur. Le masque thermique est constitué d'une plaque en aluminium de dimensions légèrement supérieures à celles de la lampe, comprenant des canaux de circulation d'eau glycolée usinés dans la masse. Un thermorégulateur a été ensuite connecté sur les raccords de plomberie du masque, de manière à limiter son échauffement. La Figure IV-2 présente le montage réalisé pour la mesure du spectre d'émission de la lampe IR, avec le masque thermique.

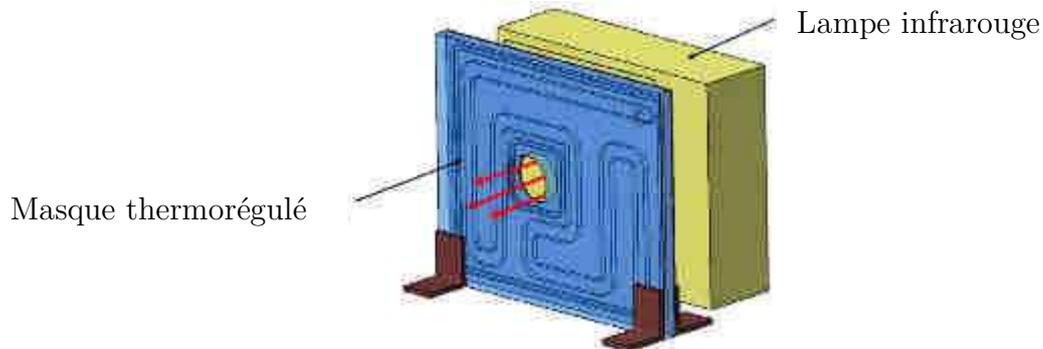


Figure IV-2 : Principe du masque thermique.

Grâce à ce dispositif, le spectre d'émission de la lampe a pu être mesuré entre 500 et 15 000 cm^{-1} . Pour être plus précis, il ne s'agit pas réellement de déterminer le spectre du rayonnement émis par la lampe, mais plutôt celui du rayonnement qui arrive à la surface du détecteur : c'est-à-dire le spectre tel qu'il sera « vu » par l'adhésif. En effet, les infrarouges émis par le filament sont modifiés par la présence des fibres synthétiques, de la grille et l'air ambiant qu'ils traversent avant d'atteindre la surface du détecteur. Pour débiter l'analyse, le spectre d'émission maximal de la lampe est présenté puis le spectre d'émission sera étudié de manière spatiale et temporelle. Pour toutes ces mesures, la température de contrôle est fixée à 50 °C. Selon le dispositif présenté précédemment,

l'émittance maximale de la lampe infrarouge est exprimée en fonction de la longueur d'onde dans la Figure IV-3.

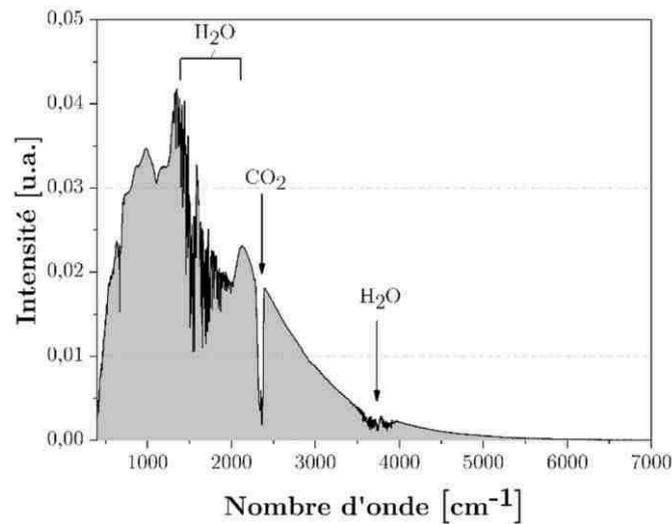


Figure IV-3 : Spectre d'émission de la lampe infrarouge pour une température induite de 50 °C.

Le spectre du rayonnement infrarouge émis par le dispositif se situe principalement dans la gamme des infrarouges moyens ($500 - 4\,000\text{ cm}^{-1}$) et légèrement dans le proche infrarouge. Tout de même, quelques pics caractéristiques des matériaux que traverse le rayonnement infrarouge peuvent être observés. Les pics présents à 667 cm^{-1} et à $2\,367\text{ cm}^{-1}$, sont caractéristiques des bandes CO_2 de l'air (respectivement la vibration de déformation d'angle et la vibration d'élongation asymétrique). Les bandes présentes autour de $3\,700\text{ cm}^{-1}$ et entre $1\,400$ et $2\,000\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques, respectivement, des vibrations symétriques/antisymétriques et à la déformation d'angle des molécules d'eau.

1.2. Variation temporelle du spectre d'émission de la lampe

L'allure générale du spectre étant maintenant connue, il est intéressant de mesurer ce spectre en fonction du temps, pendant le régime transitoire et stationnaire du profil de température. Afin d'obtenir une bonne résolution temporelle, il est nécessaire pour cette mesure de n'effectuer qu'un seul balayage par analyse spectroscopique. Il est évident que cela entraîne en contrepartie une diminution de la résolution spectrale. Pour cela, une mesure est effectuée toutes les 30 secondes pendant 10 minutes. Le résultat de l'analyse spectroscopique en fonction du temps est donné dans la Figure IV-4.

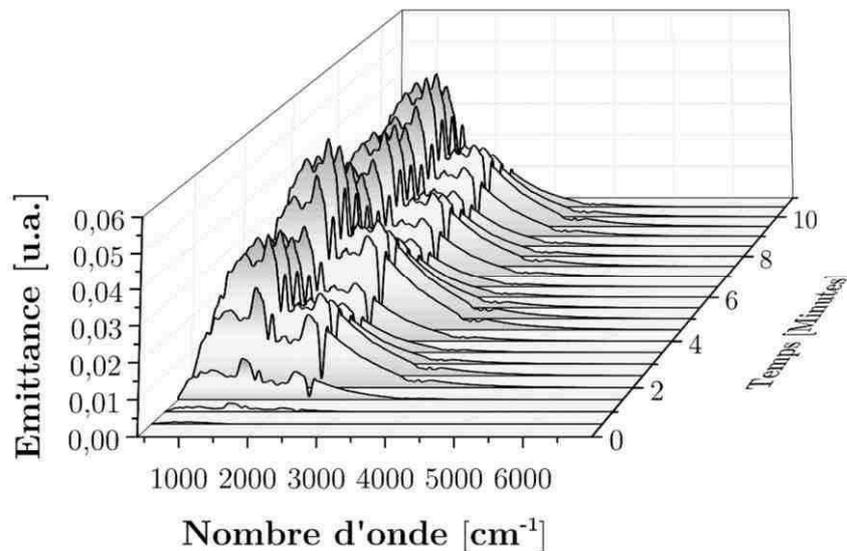


Figure IV-4 : Spectre d'émission de la lampe infrarouge en fonction du temps pour une température induite de 50 °C.

Cette analyse temporelle du spectre montre que la répartition spectrale n'est pas modifiée au cours du temps : seule l'amplitude du rayonnement évolue. Pendant les deux premières minutes, l'amplitude augmente fortement et de manière continue, suivi d'un régime pendant lequel l'amplitude du signal varie de manière sinusoïdale : c'est le régime stationnaire. Pendant cette seconde phase, il est important de noter que ni la fréquence ni l'amplitude de cette sinusoïde ne sont constantes. Pour étayer cette observation, une longueur d'onde choisie arbitrairement dans une zone non bruitée (pic d'émission à 1 000 cm^{-1}) est exprimée en fonction du temps (Figure IV-5).

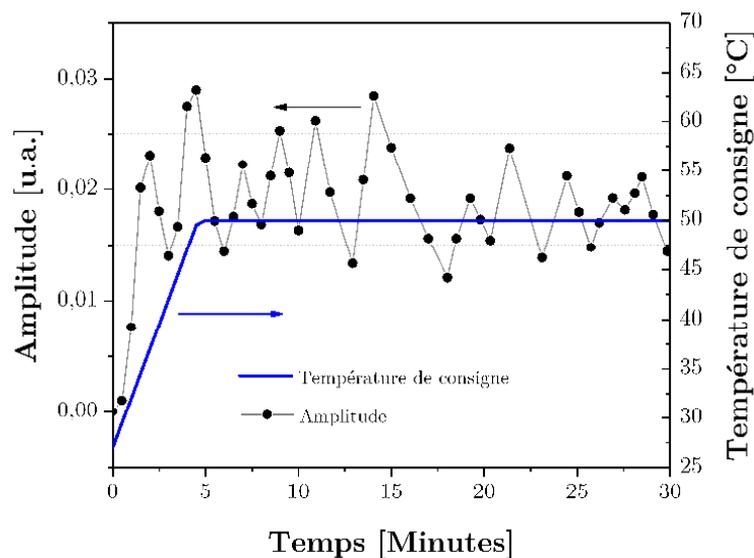


Figure IV-5 : Évolution de l'amplitude du pic à 1 000 cm^{-1} (—■—) et profil de la température de consigne (—) en fonction du temps pour une température induite de 50 °C.

Sur cette figure, il apparait clairement que lorsque la température de consigne est atteinte, l'amplitude du signal varie de manière périodique. Intuitivement, cette observation peut être corrélée au flux radiatif émis par la lampe infrarouge. Pour aller plus loin, la Figure IV-6 présente la mesure du flux radiatif de l'émetteur induite pour une température induite de 50 °C.

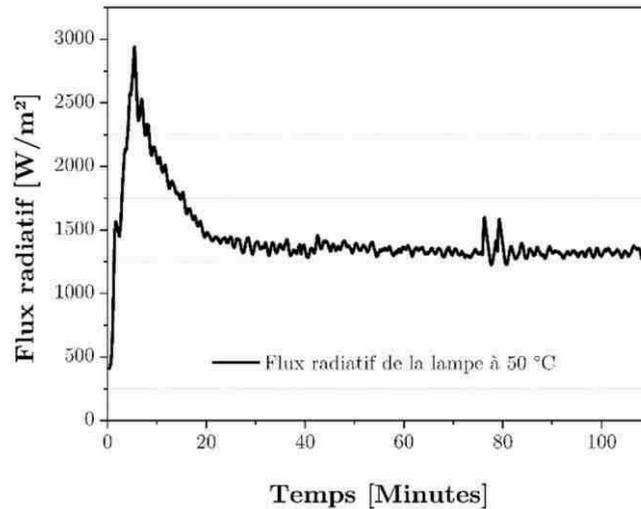


Figure IV-6 : Flux radiatif de la lampe infrarouge, mesuré pour une température induite de 50 °C.

L'évolution du flux radiatif est très similaire à la courbe d'amplitude présentée dans la Figure IV-5. La différence principale réside dans la présence d'un *overshoot* dans la courbe de flux radiatif qui n'est pas si évidente sur la courbe d'amplitude. En outre, deux phases peuvent être observées. La première est une augmentation constante du flux jusqu'à atteindre la température consigne au bout de 5 minutes (ici, 50 °C). Ensuite, le flux radiatif absolu émis diminue au cours du temps jusqu'à atteindre un régime stationnaire pendant lequel la température et le flux radiatif émis sont constants. Ce régime stationnaire permet de maintenir cette température constante

1.3. Variation spatiale du spectre d'émission de la lampe

Dans cette partie, le spectre d'émission de la lampe infrarouge est mesuré à différents endroits de la surface de la lampe afin de déterminer la variation spatiale du spectre d'émission et conclure sur le positionnement optimal de l'échantillon. Pour cela, le spectre d'émission de la lampe est mesuré à différentes positions. Dans le graphique [A] de la Figure IV-7, les points précis utilisés lors de la mesure du spectre d'émission de la lampe sont décrits. Pour chaque point, deux spectres sont mesurés après 10 minutes de stabilisation du signal. Ensuite, dans le graphique [B] de la Figure IV-7, les valeurs moyennes

des absorptions à 1000 cm^{-1} sont projetées dans un plan 2D afin de tracer la variation spatiale du spectre d'émission de la lampe infrarouge.

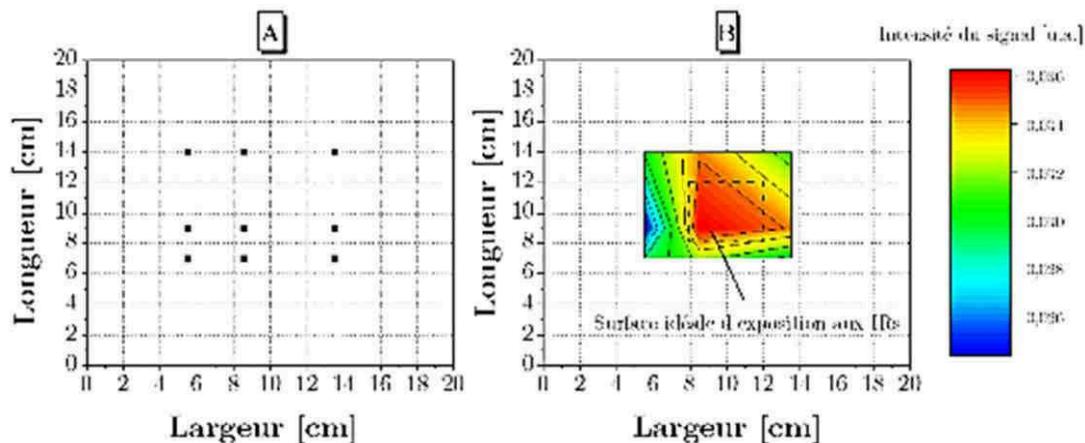


Figure IV-7 : Variation spatiale du spectre d'émission de la lampe, avec [A] les positions utilisées pour les mesures et [B] la valeur de l'intensité à 1000 cm^{-1} .

Seule une partie de la surface de la lampe a pu être caractérisée (environ 15 % de la surface totale). Malgré ce manque de données, les conclusions principales peuvent être tirées : l'amplitude maximale du spectre d'émission est obtenue au centre de la lampe (10 cm de part et d'autre des bords) et la diminution reste acceptable à $\pm 2\text{ cm}$. Par conséquent, dans la suite de ces travaux de thèse, les polymérisations sous rayonnement infrarouge s'effectueront toujours au centre de l'émetteur.

2. Cinétique de polymérisation par rayonnement infrarouge

Cette seconde partie permet de faire une description de la polymérisation sous lampe infrarouge avec la réalisation de l'essai qui constituera l'**expérience de référence** : une polymérisation sous rayonnement infrarouge avec une température induite de 50 °C . Ensuite, les influences de la température induite et des substrats sur cette cinétique particulière seront étudiées. Dans ce paragraphe, les effets caractéristiques de la polymérisation par rayonnement infrarouge seront mis en avant, mais les mécanismes ne seront proposés que dans les paragraphes suivants. L'objectif, dans un premier temps, est de répondre à la question suivante : **que se passe-t-il lors d'une polymérisation sous lampe infrarouge (IR) ?**

¹ Cette valeur a été choisie car il s'agit du nombre d'onde [en cm^{-1}] qui correspond au pic maximal de l'amplitude du spectre d'émission de la lampe IR le mieux définit (cf. Figure IV-3).

2.1. Description de l'essai de référence IR- Φ_{Auto}

Dans cette première configuration, la polymérisation sur demande a été réalisée sur un substrat en aluminium 2024-T3, recouvert d'un film en polyéthylène (PE). Ce substrat, vérifié inerte, est d'abord utilisé pour s'affranchir de toute formation d'interphase entrant en compétition avec la polymérisation. Le terme inerte signifie ici qu'il n'y a pas de formation d'interphase pendant la polymérisation de l'adhésif modèle. L'alliage d'aluminium est tout de même utilisé sous le film PE pour ses propriétés de conduction thermique et pour rester proche des conditions d'utilisation industrielles des *liquid Shim*. Dans la Figure IV-8, le schéma du dispositif est présenté.

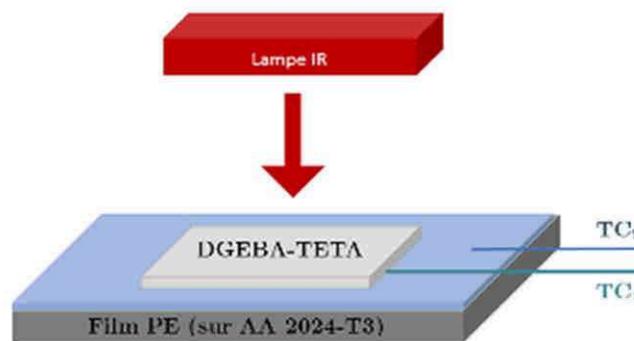


Figure IV-8 : Dispositif de suivi de la réticulation du système DGEBA-TETA sur un substrat PE.

Deux thermocouples sont utilisés dans cette configuration : le thermocouple 1 (TC₁), plongé dans l'adhésif et le thermocouple 2 (TC₂), disposé sur le substrat. La régulation de la température, **fixée à 50 °C**, s'effectue sur le thermocouple directement positionné sur le substrat (TC₂). Dans la Figure IV-9, un exemple de profil de températures des thermocouples TC₁ et TC₂ pour la détermination du temps initial t=0 est présenté.

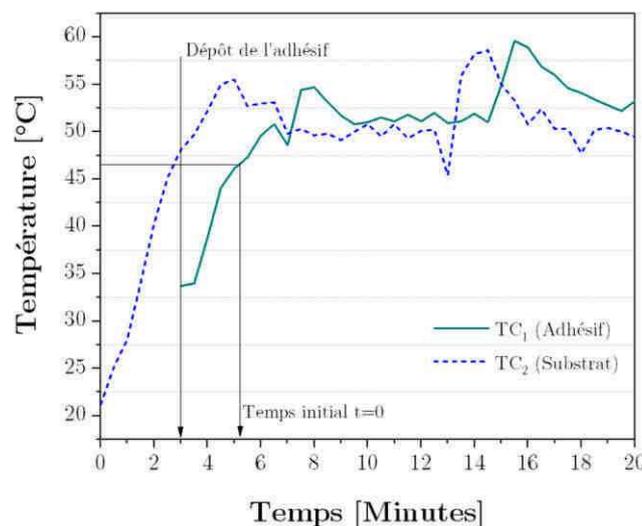


Figure IV-9 : Températures du substrat et de l'adhésif pour la détermination du temps initial t=0.

Lorsque la température du substrat (TC_2) atteint 50 °C , le thermocouple TC_1 est enrobé d'adhésif ; il s'agit du mélange DGEBA-TETA à la stœchiométrie, déposé à une épaisseur contrôlée de 1 mm , le prépolymère époxyde et le durcisseur étant mélangés pendant une dizaine de secondes. Ensuite, le temps initial est fixé lorsque la température de l'adhésif atteint 47 °C ; ceci entraînera une incertitude sur le temps considéré d'environ 2 minutes. Ce paramètre sera pris en compte pour la détermination de l'incertitude liée au temps dans les courbes cinétiques.

Pour contrôler cette température induite, la lampe infrarouge régule automatiquement la quantité d'énergie émise ; c'est pour cela que l'essai est appelé **IR- Φ_{Auto}** . Pour cet essai de référence, la température de consigne est de 50 °C . Ainsi, dans la Figure IV-10, les résultats des mesures du flux radiatif et des températures du substrat (TC_2) et de l'adhésif (TC_1) sont donnés.

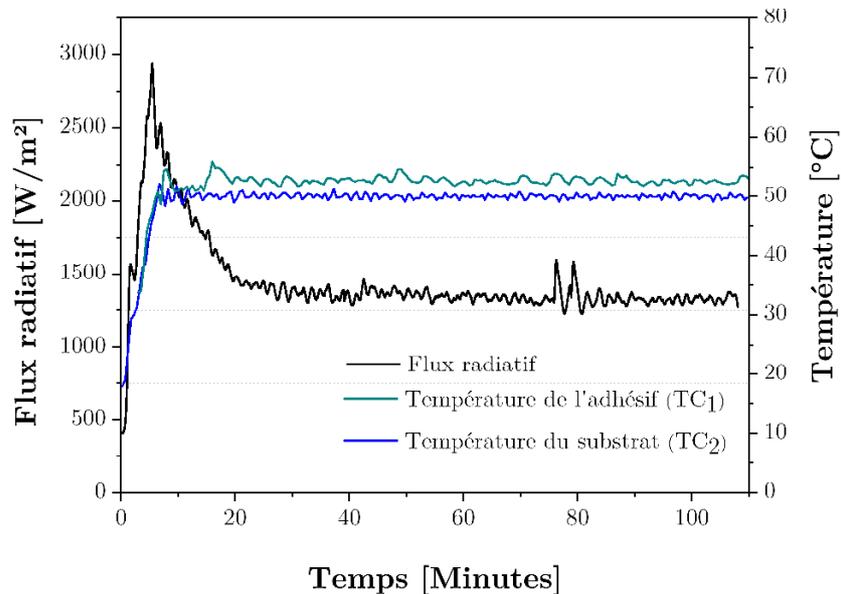


Figure IV-10 : Le flux radiatif et les températures TC_1 et TC_2 relevés lors l'essai de référence IR- Φ_{Auto} .

La température de consigne est bien contrôlée par l'émetteur infrarouge et la température induite est constante pendant la durée totale de l'essai. Ainsi, la température de l'adhésif est légèrement supérieure à la température de consigne et du substrat : pour une température consigne de 50 °C , la température de l'adhésif est à $52,8\text{ °C}$ en moyenne (sans prendre en compte la rampe de montée en température), comparativement à $50,5\text{ °C}$ pour le substrat en moyenne. Cela peut être prêté à l'exothermie qui a lieu pendant la réaction époxyde-amine. Concernant le flux radiatif (déjà présenté une première fois dans la Figure IV-6), il est caractérisé par un *overshoot* au moment de la stabilisation de la température puis reste constant pendant tout le reste du temps.

2.2. Suivi cinétique de la polymérisation IR- Φ_{Auto}

À partir du temps initial $t=0$ et à intervalles de temps réguliers, une petite fraction d'adhésif époxyde-mine (entre 5 et 10 mg) est prélevée et analysée en DSC, par intégration du pic résiduel de polymérisation. La Figure IV-11 présente le résultat du suivi cinétique ainsi que la mesure des températures issues des thermocouples TC₁ et TC₂. Tout d'abord, la courbe de référence (—) est construite à partir du modèle de Bailleuil (cf. paragraphe 1.3 du chapitre I, à la page 21) pour une température de polymérisation de 52,8 °C.

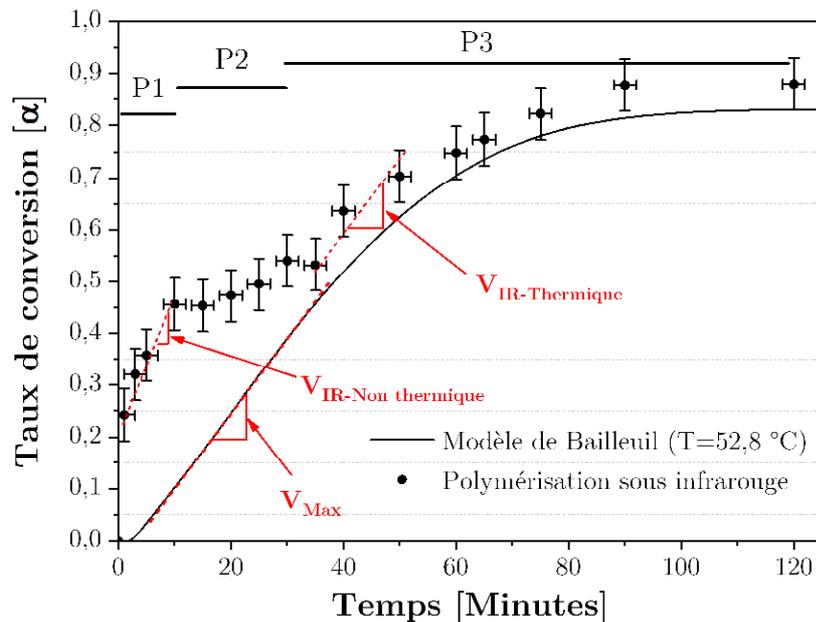


Figure IV-11 : Taux de conversion du mélange DGEBA-TETA polymérisé sous rayonnement infrarouge à 50 °C (●) et le modèle cinétique de la polymérisation en thermique pure à 52,8 °C (—).

Concernant la cinétique sous rayonnement infrarouge (●), la réaction époxyde-amine est plus rapide pendant les 40 premières minutes en comparaison de la polymérisation thermique. Après 40 minutes, cette différence entre le taux de conversion obtenu sous infrarouge et en thermique pur devient négligeable. En d'autres mots, le rayonnement infrarouge permet une accélération de la réaction époxyde-amine lorsque les taux de conversion sont faibles, sans augmentation de la température ; cet effet sera appelé **effet non thermique**. Ce terme est critiquable, mais il a été choisi, car il s'oppose aisément à l'effet thermique des infrarouges et est inconnu. De plus, un effet similaire, lui aussi appelé effet non thermique a été mis en avant pendant la polymérisation par les micro-ondes [77,89].

Cette cinétique sous rayonnement infrarouge est particulière et ne ressemble pas à celle d'un adhésif polyépoxy connu classiquement dans la littérature [113,126,152]. Un découpage en trois phases de la cinétique est proposé (noté de P1 à P3 sur la Figure IV-11) :

- Une première phase d'une dizaine de minutes pendant laquelle le taux de conversion augmente de manière très rapide (0 à 0,46). La **phase 1 (P1)** est gouvernée par **l'effet non thermique** des infrarouges.
- Une seconde phase d'une vingtaine de minutes pendant laquelle le taux de conversion stagne (0,46 à 0,53). L'effet non thermique commence à devenir négligeable face à l'effet thermique. La **phase 2 (P2)** sera considérée comme une **phase de transition**.
- Une troisième phase durant laquelle la courbe de conversion de la polymérisation sous infrarouge rejoint celle de la polymérisation en thermique pur. La **phase 3 (P3)** est gouvernée par **l'effet thermique** (c.a.d. la température).

En marge, deux remarques particulières peuvent être faites sur la Figure IV-11. D'abord, le taux de conversion dès la première minute est assez élevé. Il s'agit d'une observation assez délicate à interpréter. Cependant, même si les taux de conversion des premiers points sont particulièrement élevés, le plus pertinent à étudier est le profil général de la courbe cinétique. En effet, comme une analyse DSC prend environ 30 minutes, la courbe cinétique sous infrarouge ne peut être obtenue en une seule fois et il aura fallu par exemple 7 essais différents pour construire ce profil. Par conséquent, la superposition de ces 7 essais donnant un profil cinétique homogène, il peut être aisément conclu que les données cinétiques relevées sont pertinentes. Ensuite, notons qu'après la fin de la polymérisation sous lampe (c.a.d. après 120 minutes), l'adhésif est placé à l'étuve à 50 °C pendant 15 minutes afin de terminer complètement la polymérisation. La température de transition vitreuse infinie du mélange est alors mesurée en DSC : elle est de 135 ± 2 °C à l'onset, ce qui correspond à la température de transition vitreuse infinie du mélange polymérisé uniquement par voie thermique (138 ± 2 °C). Autrement dit, le réseau de l'adhésif polymérisé sous rayonnement infrarouge semble être de même nature que celui formé après une polymérisation thermique.

Dans la littérature, l'effet non thermique du rayonnement infrarouge n'a jamais été mentionné. Cependant, l'effet non thermique est un phénomène connu et débattu dans le cas de la polymérisation sous micro-ondes [77]. Par exemple, Johnson [153] montre que la cinétique sous micro-ondes d'un adhésif polyépoxy est plus rapide qu'en thermique pure.

Comme dans le Chapitre III, les vitesses de réaction peuvent être définies à partir des courbes cinétiques de la Figure IV-11. Dans le cas de la polymérisation sous rayonnement infrarouge (●), deux vitesses peuvent être déterminées :

- La vitesse pendant la phase où l'effet non thermique est prédominant (Phase 1) notée $V_{\text{IR-Effet Non thermique}}$; la vitesse est déterminée à partir de la dérivée de la courbe cinétique entre 0 et 10 minutes, comme cela est indiqué sur la Figure IV-11 en rouge.
- La vitesse pendant la phase où l'effet thermique est prédominant (Phase 3) notée $V_{\text{IR-Effet Thermique}}$; cette vitesse est calculée avec la dérivée du profil cinétique sous IR entre 35 et 50 minutes, également fournie dans la Figure IV-11 en rouge.

Dans le Tableau IV-1, ces deux vitesses sont comparées à la vitesse globale calculée lors d'une polymérisation à l'étuve à la même température, appelée $V_{\text{Étuve}}$.

Tableau IV-1 : Vitesses calculées pendant la polymérisation sous lampe infrarouge à 50 °C, comparativement à la vitesse lors d'une polymérisation en thermique pure.

$V_{\text{Effet non thermique}}$ [s ⁻¹]	$V_{\text{Effet thermique}}$ [s ⁻¹]	$V_{\text{Étuve}}$ [s ⁻¹]
$(7,5 \pm 0,2)10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,2)10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,2)10^{-4}$

Aux faibles taux de conversion (pendant la phase 1), la vitesse maximale est 4 fois plus importante que la vitesse lorsque l'effet thermique gouverne seul l'avancement de réaction (pendant la phase 3). Cette dernière est la même que celle observée par analyse thermique en mode isotherme pendant une polymérisation purement thermique. Cela permet de mettre en avant, quantitativement, que les infrarouges entraînent une **augmentation de la cinétique de réaction** pendant les premières minutes de la polymérisation. De prime abord, ces résultats semblent atypiques et il est difficile d'apporter une explication à partir de ces résultats seuls.

Avant de présenter les différentes hypothèses envisagées et les essais réalisés pour la détermination des causes de cet effet non thermique², les effets de la température et du substrat sont étudiés afin d'exposer entièrement l'effet non thermique des infrarouges.

² L'identification des causes et la proposition du mécanisme de l'effet thermique de la polymérisation infrarouge sera présenté dans ce même chapitre, au paragraphe 3.3, page 133.

2.3. Influence de la température

Dans cette partie, l'objectif est de déterminer l'effet de la température induite lors de la polymérisation sous infrarouge, notamment la présence ou non de l'effet non thermique et son ampleur. Dans les mêmes conditions que l'essai de référence (Figure IV-8), la régulation de l'émission du rayonnement infrarouge de la lampe est réalisée grâce au thermocouple TC₂, fixée à différentes températures, de 40 à 100 °C. Dans la Figure IV-12, les cinétiques de polymérisation sous lampe infrarouge sont représentées par les points (●), alors que les courbes continues (—) correspondent aux modèles en étuve aux mêmes températures.

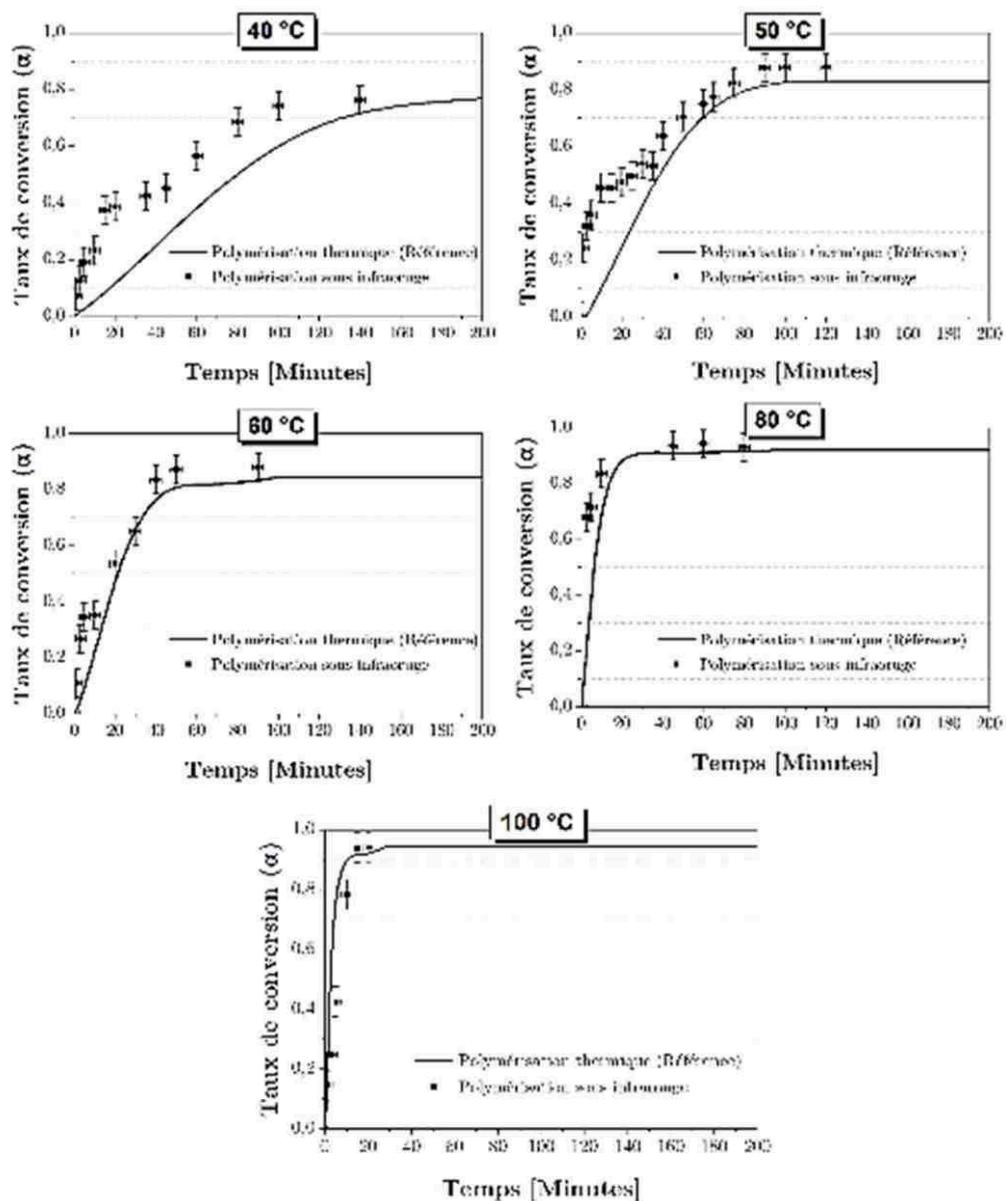


Figure IV-12 : Taux de conversion du mélange DGEBA-TETA à différentes températures sous lampe infrarouge (●), comparativement aux modèles cinétiques aux mêmes températures (—).

Chapitre IV. Étude cinétique de l'adhésif polymérisé sous infrarouge

Pour plus de lisibilité, les températures de l'adhésif et du substrat pendant les essais ne sont pas directement présentées sur la Figure IV-12, mais résumées dans le Tableau IV-2, en considérant les valeurs moyennes.

Tableau IV-2 : Synthèse des températures relevées pendant les essais de polymérisation sous lampe infrarouge, pour différentes températures de consigne.

Temp. de consigne [°C]	Temp. du substrat [°C]	Temp. de l'adhésif [°C]
40,0	40,1	41,5 (+ 3,7 %)
50,0	50,5	52,8 (+ 5,6 %)
60,0	60,8	63,1 (+ 3,1 %)
80,0	81,5	85,0 (+ 6,2 %)
100,0	99,7	104,6 (+ 4,6 %)

La température du substrat est égale en moyenne à la température de consigne. Dans tous les cas de figure, la température de l'adhésif est légèrement supérieure à la température de consigne et du substrat. En moyenne, la température de l'adhésif est plus importante de l'ordre de 5 % que la température du substrat. Afin de mettre en avant correctement l'effet du rayonnement infrarouge sur la cinétique de réaction de l'adhésif modèle, les courbes cinétiques de références sur la Figure IV-12, ont été calculées à partir du modèle de Bailleul avec les températures moyennes enregistrées dans l'échantillon.

Concernant la polymérisation sous rayonnement infrarouge, l'effet non thermique est présent pour les faibles températures (40, 50 et 60 °C) et semble décroître avec l'augmentation de la température : à 40 °C, l'effet non thermique est observable pendant toute la durée de la polymérisation (c.a.d. 140 minutes), à 50 °C, pendant 40 minutes et à 60 °C, pendant seulement 10 minutes. Ensuite, à 80 et 100 °C, l'effet non thermique n'est plus discernable : les cinétiques de polymérisation sous lampe infrarouge sont les mêmes que celles obtenues en thermique pur (à l'incertitude de mesure près). Par conséquent, l'utilité de la polymérisation sous lampe infrarouge par rapport à une polymérisation purement thermique prend tout son sens seulement à basse température (c.a.d. en dessous de 80 °C). Ceci explique que cet effet n'a jamais été observé jusqu'à présent, car la polymérisation infrarouge a toujours été étudiée lorsque les températures induites sont très élevées [102,104,105].

Comme dans la fin de la partie 2.2 de ce chapitre, les vitesses pendant les phases thermiques et non thermiques (phase 3 et 1, respectivement) peuvent être déterminées. Dans

la Figure IV-13, ces deux vitesses ($V_{\text{IR-Thermique}}$ et $V_{\text{IR-Non thermique}}$) sont tracées comparativement à la vitesse globale de réaction en thermique pur ($V_{\text{Étuve}}$), en fonction de la température induite. Rappelons que la vitesse $V_{\text{IR-Non thermique}}$ (●) est calculée aux faibles taux de conversion lors de la phase 1 et que la vitesse $V_{\text{IR-Thermique}}$ (■) est calculée aux forts taux de conversion lors de la phase 3.

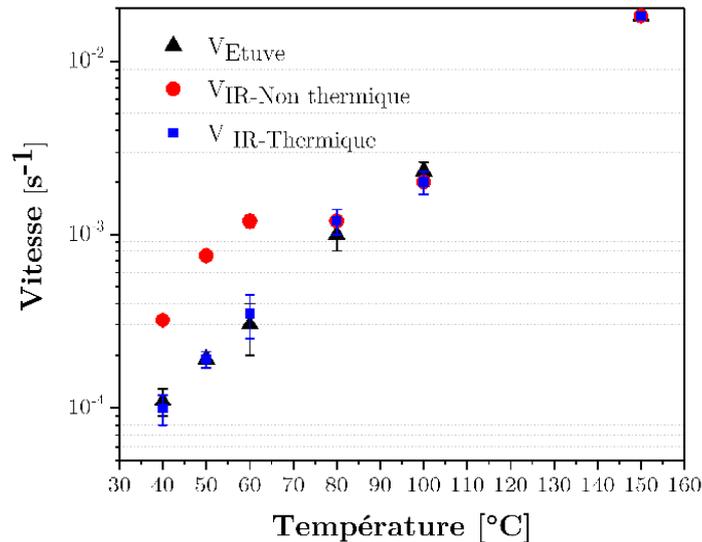


Figure IV-13 : Vitesses de polymérisation de l'adhésif DGEBA-TETA sous rayonnement lampe infrarouge à différentes températures.

Sur la Figure IV-13, la vitesse pendant la phase 3 est la même que la vitesse calculée pendant une polymérisation à l'étuve (▲), aux incertitudes près. Cela signifie que pour les taux de conversion et/ou les températures élevées, l'effet non thermique est négligeable et que les infrarouges ne permettent pas une augmentation significative de la vitesse de polymérisation autrement que par une augmentation de la température de l'adhésif. En revanche, pour les faibles taux de conversion (Phase 1) et pour les températures de polymérisation faibles, la vitesse de polymérisation est gouvernée par l'effet non thermique du rayonnement infrarouge. Il est important de noter que la vitesse due à l'effet non thermique augmente avec l'augmentation de la température induite : en d'autres mots, même si l'effet est non thermique, il semble tout de même corrélé, au moins indirectement, à la température de polymérisation³.

³ Dans la prochaine partie (Chapitre IV-2), des essais concernant la décorrélation du flux radiatif et de la température est proposée, et la partie qui suit (Chapitre IV-3) tentera d'expliquer l'origine de cet effet non thermique.

Outre les vitesses de réaction, d'autres données cinétiques peuvent être collectées depuis la Figure IV-12. Ainsi, dans la Figure IV-14, les valeurs $t_{\text{Vitrification}}$ et α_{Max} sont présentées en fonction de la température induite de l'adhésif et comparées aux valeurs obtenues en thermique pure. De la même manière, les temps de gel (t_{Gel}), déterminés sur le graphique depuis les données de l'équation de Flory y sont également reportés.

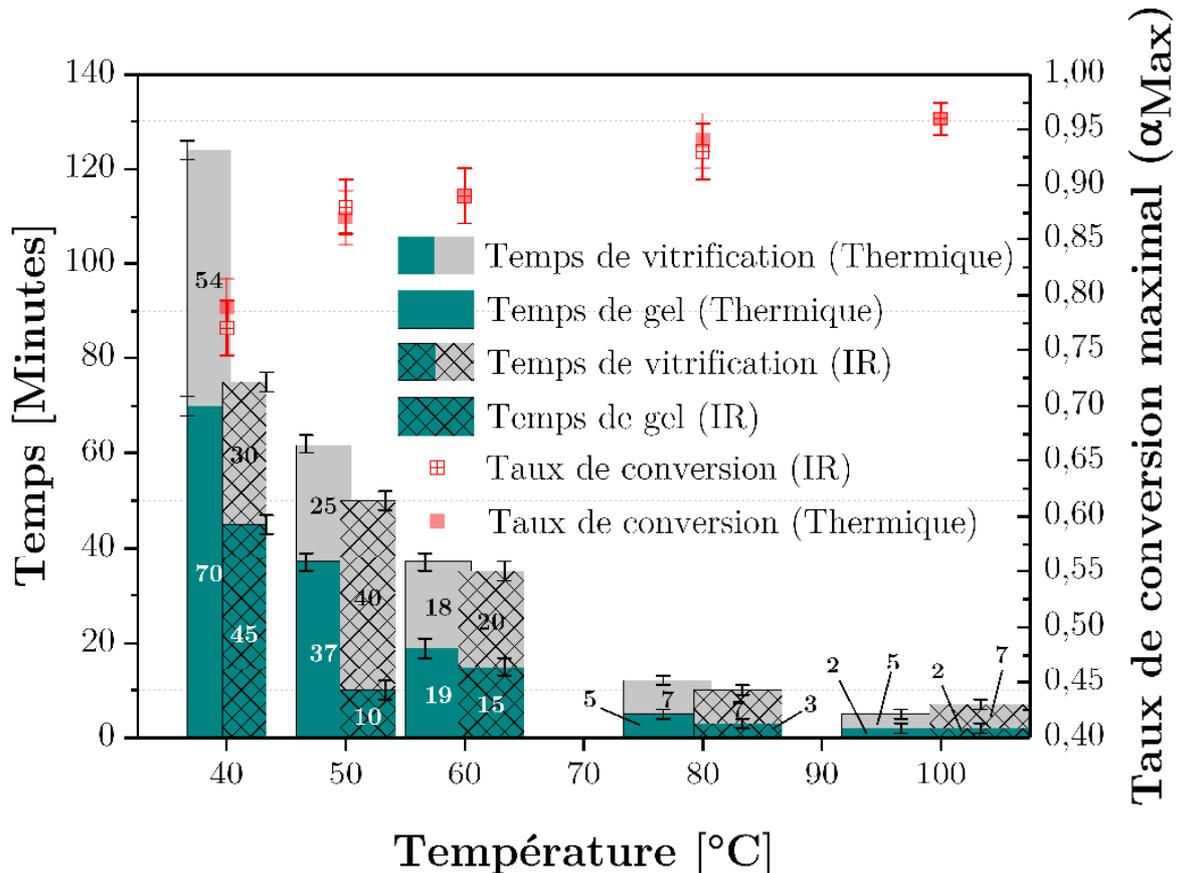


Figure IV-14 : Temps caractéristiques à différentes températures de la réaction DGEBA/TETA, polymérisée sous rayonnement infrarouge (déterminées par analyses thermiques en mode dynamique), comparativement aux données cinétiques de la réaction réalisée en thermique pure.

Premièrement, le temps au gel est plus court sous lampe infrarouge, mais cette avance diminue lorsque la température induite augmente. La différence est alors négligeable lorsque la température est supérieure ou égale à 60 °C. La même observation peut être faite pour le temps à la vitrification. Enfin, la polymérisation sous infrarouges n'entraîne pas un taux de conversion maximal plus élevé. Pour aller plus loin, une analyse thermique a été réalisée sur un échantillon de chaque essai pour déterminer les températures de transition vitreuse infinie (après une post polymérisation pour atteindre un taux de conversion de 1) ; elle est toujours la même (entre 134 et 138 °C). Cela montre que le réseau final est le même.

Pour terminer, à partir des données cinétiques de la Figure IV-12, les ordres partiels de réaction sont déterminés et présentés dans la Figure IV-15, comparativement aux ordres partiels de réaction en thermique pure.

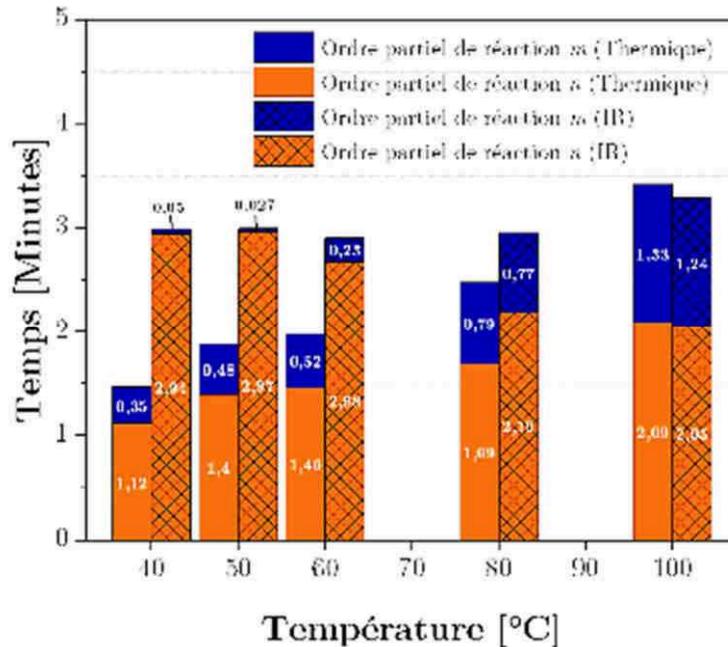


Figure IV-15 : Ordres partiels de la réaction DGEBA/TETA sous lampe infrarouge calculées à partir des analyses thermiques en mode non-isothermes à différentes températures, comparativement aux données issues des polymérisations à l'étuve.

Pour rappel, la réaction époxyde-amine est caractérisée par une vitesse de réaction qui augmente avec les fonctions hydroxyles, qui sont les produits de la réaction : appelée autocatalyse. Ainsi, dans les profils cinétiques, il existe deux phases avant la vitrification : une phase où la vitesse est non catalysée représentée par l'ordre m et une phase où la vitesse est catalysée par les fonctions hydroxyles, représentée par l'ordre n . Dans le chapitre 3, il a ainsi été démontré que plus la température augmentait, plus m et n augmentaient également. En d'autres termes, les vitesses catalysées et non catalysées sont accélérées par la température. D'après la Figure IV-15, sous rayonnement infrarouge et à faible température, l'ordre partiel m est proche de 0. La réaction n'est donc plus représentée que par une seule réaction : la réaction n'est plus autocatalytique. Ensuite, comme $n(IR) > n(thermique)$, il est possible de penser que la réaction époxyde-amine est accélérée par le rayonnement infrarouge de manière si importante que les produits de la réaction (les fonctions OH) ne peuvent plus augmenter significativement la vitesse de réaction une fois formés. En outre, lorsque la température augmente, l'ordre partiel de réaction $n(IR)$ n'augmente pas. Cela signifie donc que l'effet des infrarouges n'est pas directement corrélé à la température : cet effet est alors appelé **effet non thermique**.

En revanche, l'ordre partiel $m(IR)$ augmente ; cela signifie donc que l'autocatalyse sous rayonnement IR est négligeable à basse température mais devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la température. À partir de 100 °C, il n'existe plus de différence des ordres n , m et $n + m$ suivant le type de polymérisation (sous infrarouge ou à l'étuve). Cela signifie qu'une compétition de l'effet thermique et non thermique existe et l'effet non thermique devient négligeable devant l'effet thermique à haute température.

L'augmentation des ordres partiels de réaction par le changement du moyen de polymérisation a déjà été observée dans le cas de l'utilisation des micro-ondes. Dans son étude, Johnston [153] montre que les ordres partiels de réaction d'un adhésif polyépoxy est de 2,55 en thermique pure ($m=0,67$ et $n=1,98$) et augmente jusque 5,3 avec l'utilisation des micro-ondes ($m=1,16$ et $n=4,11$).

Dans la Figure IV-16, les effets non thermiques et thermiques sont représentés en fonction de la température. Il est important de noter que ce schéma n'est pas calculé à partir de données cinétiques, mais constitue plutôt une représentation simplifiée de ce qui a été discuté ici.

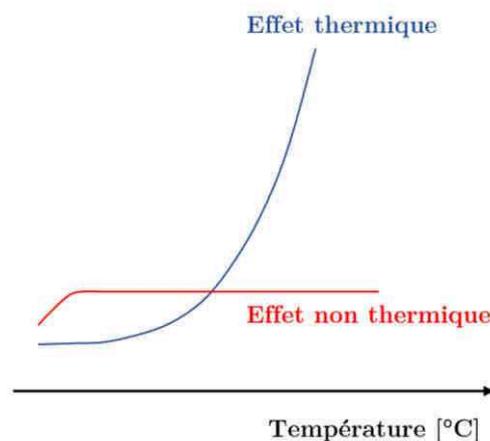


Figure IV-16 : Schématisation simplifiée de la compétition entre l'effet thermique et non thermique.

Par conséquent, l'intérêt des infrarouges prend tout son sens à basse température mais ne devient rien de plus qu'un moyen d'augmenter la température de l'adhésif à haute température.

2.4. Influence du substrat

Industriellement, les *liquid Shim* sont appliqués sur différents substrats comme les composites ou les alliages base aluminium (le 2024-T3 par exemple). Les substrats peuvent modifier la cinétique de polymérisation de plusieurs manières : une interphase modifiant la cinétique de réaction peut se former comme cela a été montré dans le Chapitre III, au paragraphe 2.3. De plus, dans le cas des infrarouges, la conductivité et le spectre d'absorption du substrat peuvent constituer des paramètres importants [104]. Par conséquent, l'influence de la nature du substrat comme le composite ou l'alliage AA 2024-T3 sera étudiée dans ce paragraphe. Par ailleurs, en souhaitant analyser les mélanges en spectroscopie proche infrarouge, le verre, utilisé comme porte échantillon transparent aux proches IR, s'est avéré être un matériau modifiant la cinétique de polymérisation sous rayonnement infrarouge. Par conséquent, même si l'adhésif n'est pas appliqué de manière industrielle sur un tel substrat, l'influence du verre sur la cinétique sera présentée.

2.4.1. Étude de la polymérisation sur alliage aluminium AA 2024-T3

Dans cet essai, les conditions de réalisation sont très proches de l'essai sur aluminium revêtu de PE présenté dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre. Il s'agit ici de déterminer l'effet de la formation d'interphase pendant la polymérisation sous rayonnement infrarouge. Deux variantes de l'essai sont proposées : une première où la polymérisation sous lampe infrarouge a lieu à l'instant même où l'adhésif est placé sur le substrat, et une seconde où le mélange DGEBA-TETA est laissé en contact de l'aluminium pendant 1 heure avant d'être placé sous la lampe IR.

Variante 1 : polymérisation sous lampe infrarouge au temps initial

Les thermocouples TC₁ et TC₂ sont placés respectivement dans l'adhésif et sur le substrat. La régulation de la température, fixée à 50 °C se fait sur TC₂. Cela permet de fixer le flux radiatif de la lampe pour que le substrat soit à 50 °C (cas similaire à l'essai de référence) et de suivre une possible augmentation ou diminution de la température induite de l'adhésif. Le taux de conversion (α) est déterminé par analyse thermique en mode non isotherme par détermination du pic de post-polymérisation. Ainsi, dans la Figure IV-17, la cinétique sous rayonnement IR du mélange DGEBA-TETA sur substrat aluminium, comparée à celle du même substrat revêtu de PE est présentée. La courbe continue est la modélisation de la cinétique à 52,8 °C suivant le modèle de Bailleul ; elle constitue la référence de l'essai.

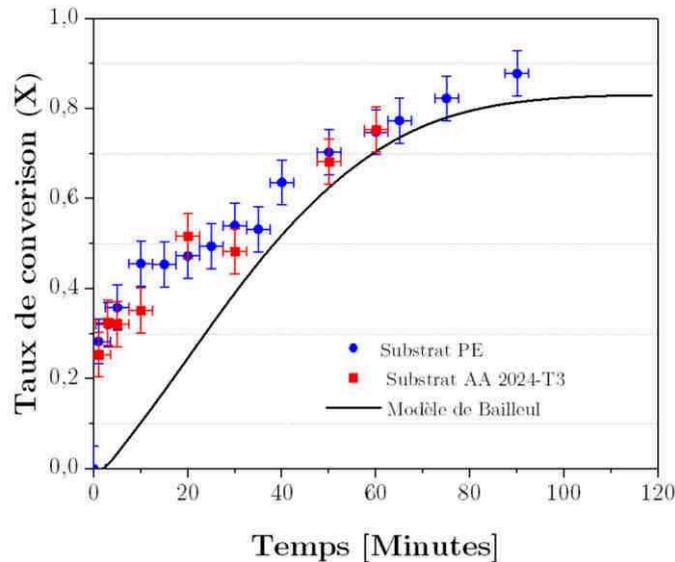


Figure IV-17 : Taux de conversion du mélange DGEBA-TETA sur AA 2024-T3, polymérisé sous infrarouge (●), comparativement au même suivi sur PE (■) et au modèle cinétique à la température de l'essai (50 °C)(—).

La cinétique sous lampe infrarouge sur alliage d'aluminium est la même (aux incertitudes près) que la cinétique sur aluminium revêtu de PE. Sur la durée de l'essai, il ne semble donc pas y avoir formation d'interphase. Les données du Tableau IV-3 confirment cette hypothèse : en effet, les vitesses mises en jeu pendant cette polymérisation sont les mêmes sur les deux substrats (AA 2024-T3 revêtu de PE ou non).

Tableau IV-3 : Vitesses calculées pendant la polymérisation sous lampe infrarouge à 50 °C sur AA 2024-T3.

Conditions de polymérisation	$V_{\text{Effet non thermique}} [\text{s}^{-1}]$	$V_{\text{Effet thermique}} [\text{s}^{-1}]$
Sous infrarouge, sur PE	$(7,5 \pm 0,2)10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,2)10^{-4}$
Sous infrarouge, sur AA 2024-T3	$(7,8 \pm 0,2)10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,2)10^{-4}$

L'absence d'interphase dans cette configuration était attendue : en effet, les temps de gélification et de vitrification sont respectivement d'environ 30 et 60 minutes. Or, il a été démontré qu'environ 1 heure était nécessaire pour que l'interphase puisse se former [60]. La polymérisation sous lampe IR augmentant la vitesse de réaction, la formation de l'interphase est par conséquent limitée par une vitrification du mélange époxyde-amine trop rapide. De plus, après une post polymérisation, la $T_{g\infty}$ est égale à celle sans interphase, ce qui confirme encore que sa formation est bloquée par une polymérisation rapide.

Variante 2 : Polymérisation sous lampe infrarouge après 1 heure à température ambiante sur alliage d'aluminium

Afin de s'assurer de la formation de l'interphase, le mélange DGEBA-TETA est déposé à une épaisseur de 1 mm sur de l'alliage d'aluminium pendant 1 heure. Ce système est alors ensuite placé sous la lampe infrarouge, réglée pour entraîner une augmentation de la température de l'adhésif de 50°C. L'idée de cette variante est de laisser le temps à l'interphase de se former (pendant la polymérisation à température ambiante), puis de déterminer si celle-ci ne modifie pas la polymérisation infrarouge de l'adhésif. Dans la Figure IV-18, les taux de conversion de l'adhésif modèle polymérisé sous infrarouge à 50 °C après 1 heure à l'ambiante (●) sont comparés aux taux de conversion obtenus avec le même essai réalisé en thermique pure (■).

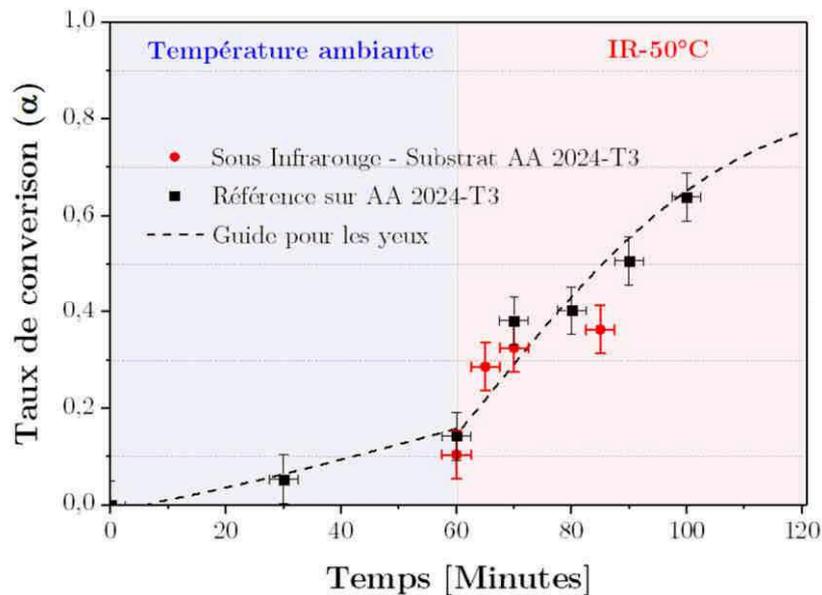


Figure IV-18 : Taux de conversion du mélange DGEBA-TETA sur AA 2024-T3, polymérisé sous infrarouge (●) après 1 heure à température ambiante, comparativement au même essai polymérisé par voie thermique (température ambiante puis 50 °C) (■).

Tout d'abord, notons que la mesure à 60 minutes est réalisée juste avant que le mélange ne soit placé sous la lampe infrarouge. Ainsi, la réaction n'est pas bloquée et la formation de l'interphase est possible. Dans le cas de la polymérisation purement thermique (■), le taux de conversion maximal est de 0,70. Pour rappel, cela a été montré dans le chapitre III (cf. la Figure III-18), la formation d'une interphase entraîne une diminution de la vitesse de réaction et une diminution du taux de conversion maximal. Comme pour une polymérisation à 50 °C sans formation d'interphase, le taux de conversion maximal est de 0,82, il semblerait que l'heure à l'ambiante avant la polymérisation à 50 °C ait été

suffisante pour permettre à une interphase de se former : pendant les 60 premières minutes, l'amine (TETA) a été modifiée par le substrat AA 2024-T3.

Ensuite, en considérant la polymérisation sous rayonnement infrarouge (●), la cinétique de réaction est la même que le mélange polymérisé en thermique pure à la même température. Par conséquent, les infrarouges ne modifient pas la cinétique de réaction lorsque l'amine est modifiée : l'effet non thermique n'est plus présent sur les courbes cinétiques⁴.

Synthèse des variantes 1 et 2

Pour résumer les effets du rayonnement infrarouge dans le cas de la polymérisation de l'adhésif modèle sur substrat AA 2024-T3, la Figure IV-19 est proposée. Les variantes 1 (sans interphase) et 2 (avec interphase) sont résumées dans la même figure.

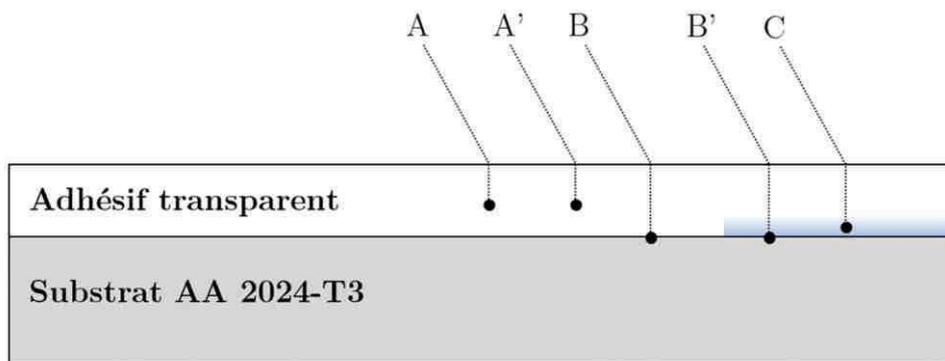


Figure IV-19 : Mécanisme proposé de l'interaction du rayonnement infrarouge avec le système adhésif modèle/AA 2024-T3 avec et sans formation d'interphase.

Sur cette figure, les mécanismes A et A' sont respectivement les effets thermique et non thermique qui ont pu être observés dans l'adhésif en volume. Ensuite, lorsque la polymérisation sous lampe infrarouge est effectuée juste après le dépôt de l'adhésif modèle sur la surface de l'alliage (variante 1), aucune interphase n'a le temps de se former : c'est le mécanisme B. Dans le cas de la formation d'une interphase avant polymérisation sous lampe infrarouge (variante 2), l'effet des infrarouges à la surface de l'alliage est décrit par le mécanisme B'. Il a été vu que le rayonnement infrarouge ne modifiait probablement

⁴ Il n'est pas possible avec les éléments présentés jusqu'à maintenant de conclure sur la disparition de l'effet non thermique avec la formation d'une interphase. Cependant, pendant l'étude et la proposition du mécanisme de polymérisation infrarouge, une explication à ce phénomène particulier sera apportée : cf. partie 4.3 de ce chapitre, à partir de la page 144.

pas l'interphase. Enfin, la cinétique de réaction DGEBA-TETA dans l'interphase en présence d'infrarouge est mise en avant par le mécanisme C. Il a été démontré que ce mécanisme était exempt d'effet non thermique.

2.4.2. Étude de la polymérisation sur substrat composite

Dans cet essai, l'émission du rayonnement infrarouge est régulée sur la température du substrat, fixée à 50 °C. La température de l'adhésif est mesurée tout au long de l'essai, mais ne sert pas à réguler l'émission du rayonnement infrarouge. La Figure IV-20 présente les températures relevées par les thermocouples TC₁ et TC₂.

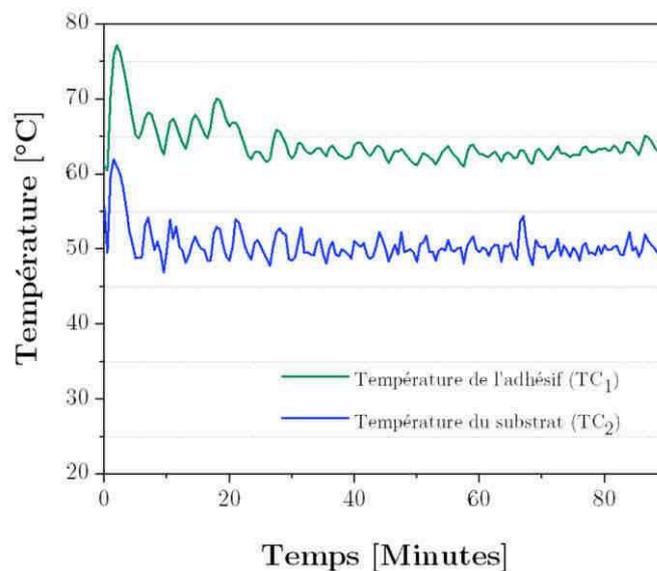


Figure IV-20 : Températures cibles et du substrat lors de l'essai de cinétique sous rayonnement infrarouge et substrat composite.

La température du substrat composite, qui a servi à réguler le flux émis d'infrarouge, est bien restée constante au cours de l'essai (en moyenne 50,5 °C) mais la température du mélange a atteint en moyenne 63,5 °C. Le premier effet du substrat composite est d'entraîner une augmentation de la température de l'adhésif, lorsque celle-ci n'est pas régulée directement. Par ailleurs, afin de s'assurer que cette exothermie se produit uniquement dans le cas d'une polymérisation sous infrarouge, le suivi de la température lorsque d'une polymérisation à l'étuve est réalisée. Pour cela, deux pastilles thermosensibles Clock 5 sont placées sur un substrat composite. Elles se présentent sous la forme de pastilles rondes adhésives de 14 mm de diamètre sur laquelle sont affichés 5 paliers pour le contrôle de température. La première est thermosensible pour les températures de 40 °C, 43 °C, 46 °C, 49 °C et 54 °C (Figure IV-21), la seconde pour les températures de 60 °C, 65 °C, 71 °C, 77 °C et 82 °C.



Figure IV-21 : Exemple d'une pastille thermosensible Clock 5 températures Thermax à 40, 43, 46, 49 et 54 °C.

Ces pastilles permettent de virer irréversiblement au gris clair ou noir lorsque la température correspondante est atteinte. Les deux pastilles sont placées directement sur le composite ou placés sur le composite et recouvertes de l'adhésif. Cela permet de déterminer simplement les températures maximales atteintes. Ainsi, après 3 heures dans une étuve à 50 °C, les pastilles montrent que la température maximale du substrat et de l'adhésif atteinte est comprise entre 49 et 54 °C. Par conséquent, l'augmentation de la température du mélange DGEBA-TETA, observé sur la Figure IV-20 n'a lieu que dans le cas de la polymérisation sous infrarouge.

Ensuite, la cinétique de polymérisation sous infrarouge et sur composite avec deux références différentes est présentée dans la Figure IV-22 : dans une première courbe (A), la cinétique est donnée avec comme point de référence, le même essai sur substrat PE (avec pour rappel une température de régulation et induite de 50 °C). Ici, les conditions similaires sont donc les conditions de régulation de la température (par conséquent la même émission du rayonnement infrarouge). Dans une seconde courbe (B), la référence est l'essai sur substrat PE mais lorsque la température régulée et induite est de 60 °C. Dans cette référence, le rayonnement infrarouge est différent, mais la température induite est la même (63,5 °C sur composite et 63,1 °C sur PE). Ainsi, les deux courbes discontinues violettes (●) représentant la cinétique de polymérisation sous lampe infrarouge du mélange DGEBA-TETA sur composite sont comparées à la cinétique de polymérisation sous infrarouge et sur substrat PE à 50 °C (■) et à 60 °C (■). Les courbes de référence (—) sont les cinétiques obtenues selon le modèle de Bailleul à 50 °C (B) et à 60 °C (C).

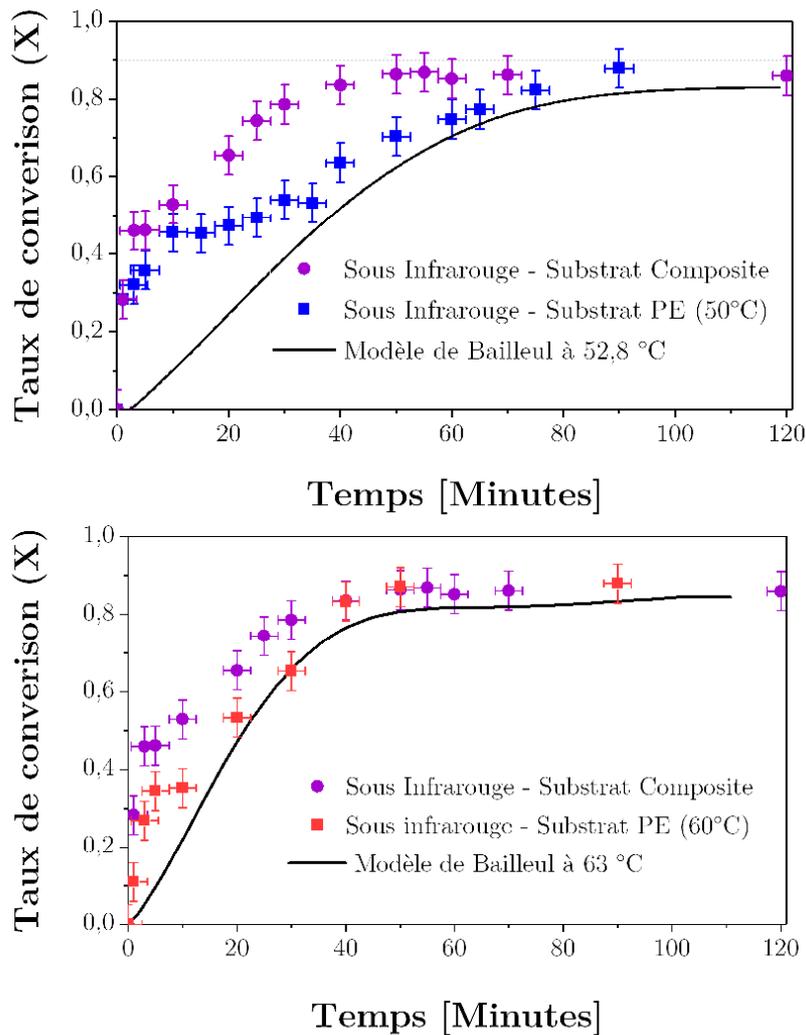


Figure IV-22 : Taux de conversion du mélange DGEBA-TETA sur composite, comparativement à une polymérisation sur substrat PE à 50 °C (au-dessus), à 60 °C (au-dessous).

La cinétique de polymérisation sur composite est très proche des courbes cinétiques sur substrat PE (que ce soit à 50 ou 60 °C) pour les faibles taux de conversion (c.a.d. $\alpha \leq 0,4$). Cela signifie que sur les premières minutes, l'augmentation de la cinétique sous infrarouge est principalement apportée par l'effet non thermique. En revanche, à partir de 15 min, une analyse différente peut être apportée. Les taux de conversion obtenus sur composite sont supérieurs à ceux obtenus sur PE à 50 °C (alors que le rayonnement infrarouge est le même puisque la température de régulation est la même) et sont très proches des taux de conversion obtenus sur substrat PE à 60 °C. En d'autres mots, cela signifie que pour des taux de conversion avancés, c'est l'effet thermique qui est majoritaire.

Pour synthétiser, la polymérisation infrarouge sur composite entraîne une augmentation de la température de l'adhésif, supérieure à celle observée sur un substrat tel que le

polyéthylène. Ensuite, il a été démontré que pour les faibles taux de conversion, l'effet non thermique est plus important que l'effet thermique alors que pour les taux de conversion avancés, c'est l'inverse. Pour schématiser la polymérisation sous rayonnement infrarouge sur un substrat composite, trois interactions peuvent être considérées : l'interaction infrarouge/adhésif (mécanisme A et A' qui représente respectivement les effets thermique et non thermique), l'interaction infrarouge/composite (mécanisme B) et l'interaction induite composite/adhésif (mécanisme C). Avec ces données, un mécanisme d'interaction du rayonnement infrarouge est proposé dans la Figure IV-23.

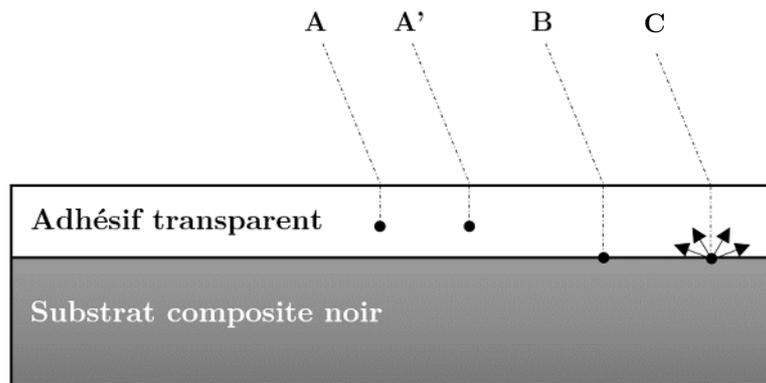


Figure IV-23 : Mécanisme proposé de l'interaction du rayonnement infrarouge avec le système adhésif modèle/composite.

Dans cette figure, les mécanismes A et A' représentent l'effet thermique et non thermique du rayonnement infrarouge (indépendant de la nature du substrat). Par ailleurs, le rayonnement infrarouge peut atteindre le substrat qui dans ce cas absorbe entièrement le rayonnement infrarouge, et absorbe l'ensemble du rayonnement, c'est le mécanisme B. À partir de là, cela entraîne une augmentation de la température de l'adhésif par conduction thermique, c'est le mécanisme C proposé.

2.4.3. Étude de la polymérisation sur substrat verre

Pour cet essai, la démarche a été initialement différente. Il ne s'agissait pas d'étudier l'influence du verre (qui ne trouve pas d'application industrielle dans le cadre de cette thèse). Les essais sur substrat verre ont été initialement réalisés afin de vérifier la cinétique du système DGEBA-TETA pendant une polymérisation sur demande par analyse spectroscopique en Proche Infrarouge (PIR). Dans cette configuration, une entretoise en téflon d'épaisseur 1 mm est collée sur un substrat en verre. Le mélange DGEBA-TETA est ensuite disposé dans le dispositif et placé sous la lampe infrarouge. À intervalle de temps régulier, un échantillon est retiré et une seconde plaque en verre est placée par-

dessus pour l'analyse spectroscopique en proche infrarouge (Figure IV-24). Une fois l'analyse terminée, l'échantillon ne peut pas être repositionné sous lampe infrarouge, il y a donc autant d'échantillons que d'analyses spectroscopiques souhaitées.

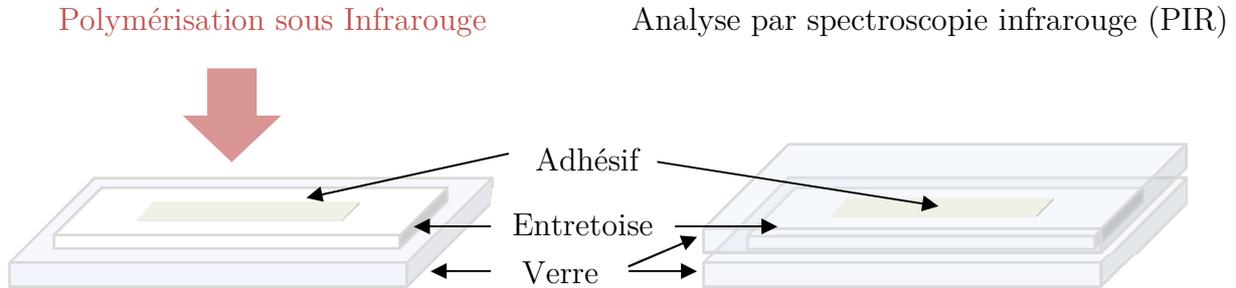


Figure IV-24 : Dispositif mis en place pour suivre la réticulation du système DGEBA-TETA par analyse spectroscopique en proche infrarouge (PIR).

Il est important de noter que la régulation de l'émission des infrarouges de la lampe est effectuée grâce au thermocouple placé dans l'adhésif (TC_1) et que la température du substrat est également suivie (TC_2). Pendant toute la durée de l'essai, les températures TC_1 et TC_2 sont égales à 50 °C. La Figure IV-25 présente les résultats de l'analyse spectroscopique en PIR en comparaison des résultats de cinétique obtenus lors d'une polymérisation thermique à 50 °C (la référence).

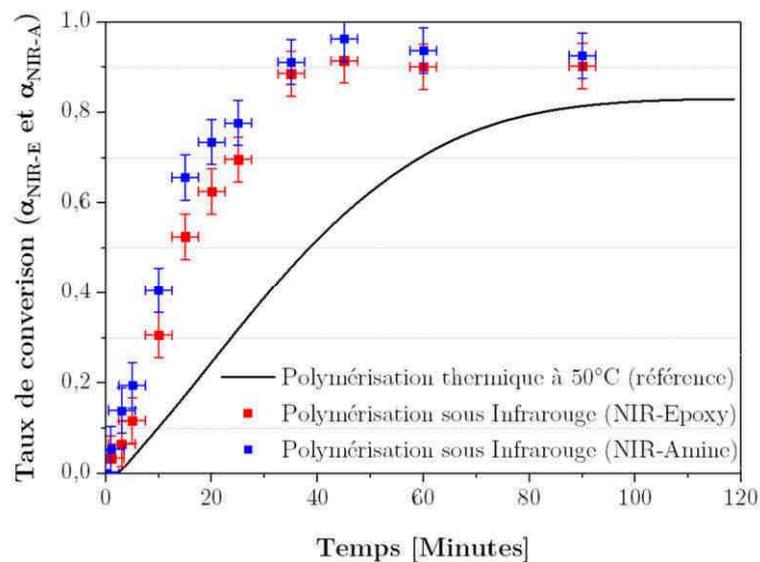


Figure IV-25 : Taux de conversion du mélange DGEBA-TETA sur substrat verre, polymérisé sous infrarouge, obtenue à partir du suivi du pic époxyde (■) et du pic amine (■) en analyse spectroscopique (PIR).

Le taux de conversion peut être calculé à partir du pic caractéristique des époxydes ou des amines. Pour cet essai, le suivi cinétique obtenu suivant les deux méthodes donne le même résultat. La cinétique de polymérisation de l'adhésif polyépoxy sur substrat verre

sous lampe infrarouge est très rapide et ne présente pas de plateau de polymérisation, contrairement aux essais réalisés sur composite ou film PE. Ainsi, le taux de conversion maximal est atteint en 35 minutes, contre 90 minutes dans les mêmes conditions sur substrat PE. Notons que ce temps de polymérisation ne peut pas être comparé à celui obtenu sur composite puisque la température induite par la polymérisation sur demande n'est pas la même (c.a.d. 60 °C).

Pour synthétiser, une proposition des effets des infrarouges sur le système adhésif/substrat est faite dans la Figure IV-26.

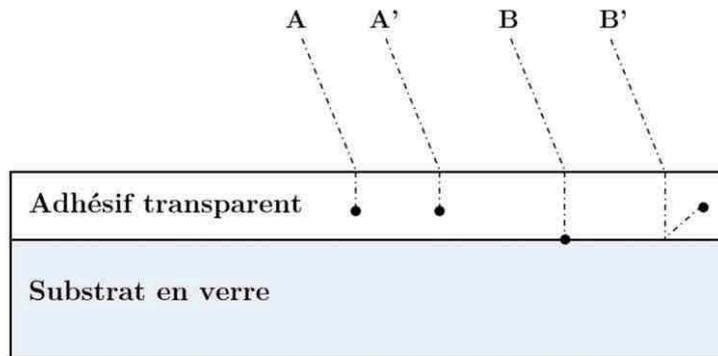


Figure IV-26 : Mécanisme proposé de l'interaction du rayonnement infrarouge avec le système adhésif modèle/verre.

Dans l'adhésif en volume, les effets thermiques (mécanisme A) et non thermiques (mécanisme A') sont de nouveau représentés. Le mécanisme B représente l'absorption des infrarouges par le substrat et le mécanisme B' la réflexion des infrarouges par le substrat. Afin d'expliquer le phénomène B', il faut prendre en compte une conclusion qui n'a jusqu'ici pas encore été démontré (cf. Figure IV-37, à la page 148) : l'effet non thermique est fonction du flux radiatif avec un effet plafond (à partir d'une certaine quantité d'énergie infrarouge, l'effet non thermique est maximal et n'augmente plus avec l'augmentation du flux. Sur substrat verre, la réflexion du rayonnement infrarouge entraîne une augmentation de la quantité d'énergie reçue par l'adhésif. Ainsi, aux faibles temps (inférieurs à 15 minutes), la cinétique de réaction sur verre n'est pas différente de l'essai de référence sur PE. En effet, même si la quantité d'énergie reçue est plus importante, l'effet non thermique est déjà maximal. En revanche, aux temps plus importants (supérieurs à 15 minutes), le flux radiatif de la lampe diminue ; comme cela a été montré précédemment dans la Figure IV-10, à la page 117). Cela entraîne dans l'essai de référence sur substrat PE, une diminution de l'effet non thermique (appelé alors plateau). Mais comme le verre réfléchit le rayonnement, cela permet d'augmenter l'effet non thermique. Par conséquent, même si le flux de la lampe diminue, l'effet non thermique reste constant.

2.4.4. Discussion

Cette première partie est consacrée à l'étude de l'effet du substrat sur la cinétique de polymérisation de l'adhésif sous lampe infrarouge. Les substrats étudiés sont le PE, le composite et le verre. La synthèse des résultats présentés précédemment est proposée dans la Figure IV-27.

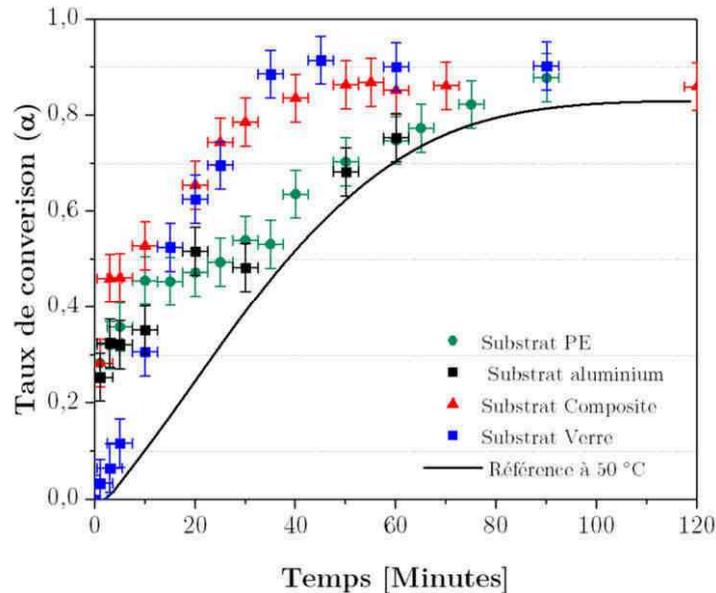


Figure IV-27 : Évolution du taux de conversion du système DGEBA-TETA sur différent substrat (film PE, composite et verre), sous lampe infrarouge.

La polymérisation sous rayonnement infrarouge entraîne une cinétique différente de celle observée en thermique pur. Ainsi, la polymérisation sur demande via cette voie de polymérisation est possible. L'analyse plus approfondie des phénomènes observés sera présentée dans le paragraphe suivant. Cependant, plusieurs observations concernant l'effet du substrat ont pu être mises en évidence :

- Polymérisation sur Aluminium revêtu d'un **film PE**. Ce substrat est **inerte**, aucun effet n'est observé.
- Polymérisation sur l'alliage d'**aluminium 2024-T3**. La polymérisation sur demande est tellement rapide que l'interphase n'a pas le temps de se former. En revanche, si celle-ci est déjà formée, le rayonnement infrarouge n'entraîne plus d'accélération de la cinétique par effet non thermique.
- Polymérisation sur **composite** : Une augmentation de la cinétique de polymérisation entraînée par une augmentation de la température de l'adhésif a été mise en évidence. Ainsi, le substrat composite permet d'accroître **l'effet thermique** de la polymérisation sous infrarouge.

- Polymérisation sur **verre** : Une augmentation de la cinétique de polymérisation a été observée. Mais l'allure de cette cinétique est différente. Cet effet, bien que devant être vérifié, est probablement dû à la réflexion des infrarouges sur le substrat ou possiblement à la formation d'une interphase. Ainsi, le substrat verre permet d'accroître l'**effet non thermique** de la polymérisation sous infrarouge.

3. Décorrélation du flux radiatif et de la température induite

Puisque l'effet non thermique diminue avec l'augmentation de la température induite, il est probable que le **flux radiatif** (le paramètre qui permet de contrôler la température induite) gouverne indirectement cet effet. Deux modifications de l'essai de référence (**IR- Φ_{Auto}**) sont alors proposées : la polymérisation en chambre froide et la polymérisation sur CarboglaceTM (CO₂ solide à -79,5 °C). Le premier essai consiste à diminuer la température de polymérisation en conservant la même quantité d'énergie radiative reçue par l'adhésif ; cet essai sera ainsi noté **IR- T_{Min}** . Quant au second essai, il repose sur l'augmentation du flux radiatif en conservant constante la température induite (50 °C) de l'adhésif ; il sera noté **IR- Φ_{Max}** . Le Tableau IV-4 présente les variables de chacun de ses essais afin de mettre en avant les paramètres qui changent d'un essai à l'autre.

Tableau IV-4 : Températures et flux radiatifs de l'essai de polymérisation sous lampe infrarouge (IR- Φ_{Auto}) et de ses deux variantes IR- T_{Min} et IR- Φ_{Max} .

	Température de l'échantillon [°C]	Flux radiatif moyen [W/m ²]	Flux radiatif maximal [W/m ²]
IR- Φ_{Auto}	50	1 500	5 00
IR- T_{Min}	20 (↓)	1 500 (=) ⁵	5 000 (=) ⁵
IR- Φ_{Max}	50 (=)	5 000 (↑)	8 000 (↑)

L'objectif de ce paragraphe est de répondre à la question suivante : **l'effet non thermique et le flux radiatif sont-ils corrélés ?**

⁵ Pendant cet essai en chambre froide, le flux radiatif n'a pas été mesuré. Mais comme la consigne de température est la même que pour l'essai de référence, il sera convenu dans la suite de ces travaux que le flux radiatif reçu entre les essais IR- T_{Min} et IR- Φ_{Auto} est identique.

3.1. Polymérisation en chambre froide (IR- T_{Min})

L'objectif de cet essai en chambre froide est de diminuer la température de polymérisation tout en maintenant constant le flux radiatif. La température choisie n'est pas prise au hasard : le but est de placer l'adhésif modèle à une température telle que la polymérisation soit extrêmement lente. D'après les données de la Figure IV-28, le thermogramme quitte sa ligne de base autour de 20 °C ; cela signifie qu'à cette température, la réaction est possible dans l'échelle de temps de la manipulation.

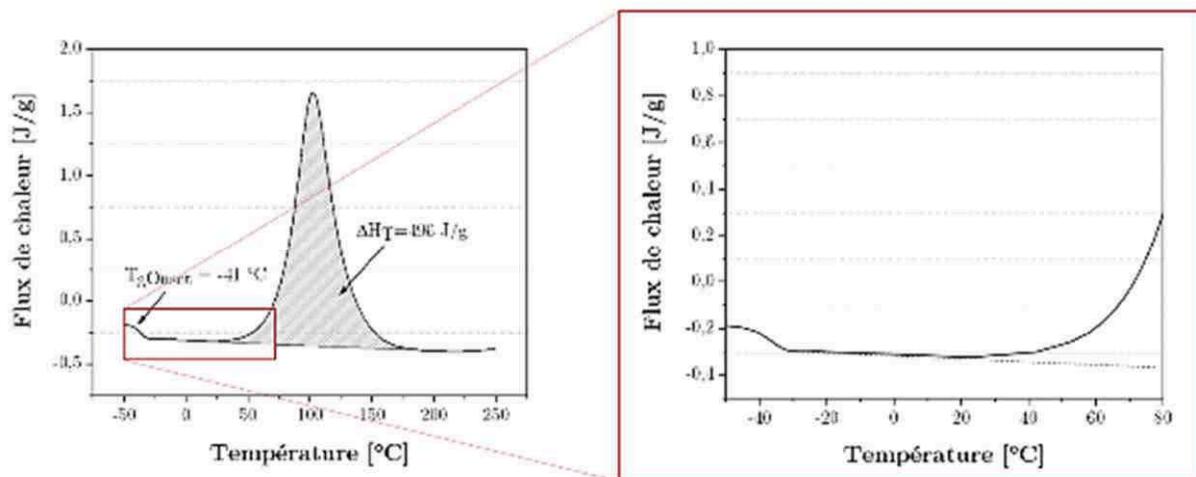


Figure IV-28: Analyse thermique du mélange DGEBA-TETA au temps initial (à gauche) et un zoom entre -50 °C et 80 °C.

Pour cela, l'essai se déroule dans une chambre frigorifique maintenue à 5 °C pendant toute sa durée. Le mélange DGEBA-TETA est placé sur un substrat AA 2024-T3 revêtu d'un film de PE à 20 cm de la lampe infrarouge. Le thermocouple TC_1 est plongé dans l'adhésif pour suivre la température tout au long de l'essai. Le thermocouple TC_2 , qui permet la régulation de l'émission des infrarouges, est quant à lui placé plus proche de l'émetteur, à 10 cm. En d'autres mots, pendant l'essai, la lampe émet des infrarouges d'une intensité telle que le thermocouple 2 atteint 50 °C et l'adhésif étant placé plus loin de l'émetteur dans un environnement de 5 °C reçoit la même quantité d'énergie par unité de surface, mais aura une température induite diminuée. La Figure IV-29 représente schématiquement les conditions de cet essai dans une chambre froide. Cela permet donc, comparativement à l'essai de référence, d'effectuer une polymérisation à iso-flux, mais à plus basse température, ainsi appelé essai IR- T_{Min} .

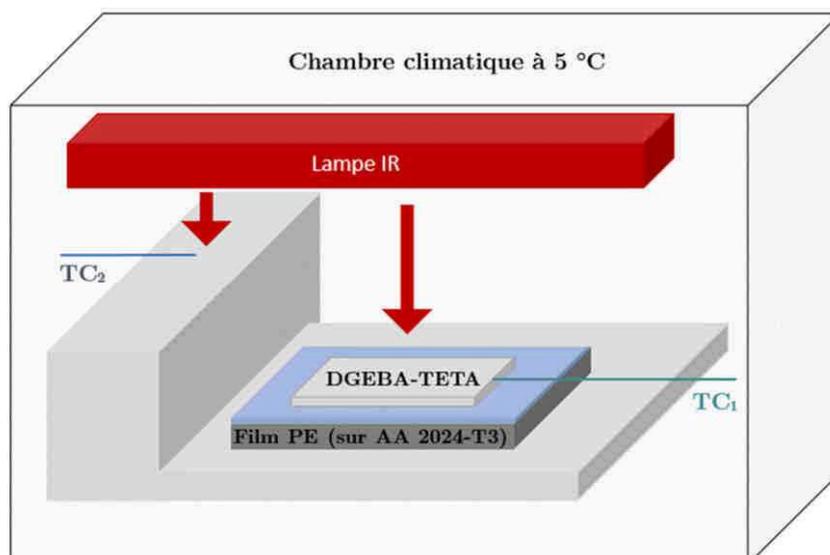


Figure IV-29 : Dispositif mis en place pour la réalisation de la polymérisation sous lampe infrarouge IR-T_{Min}.

Pendant les 4 heures de l'essai, la température de l'adhésif (mesuré par TC₁) est restée constante, entre 20 °C et 25 °C et la température du thermocouple TC₂ a oscillé entre 38 °C et 43 °C. Contrairement à l'essai de référence, celui-ci n'a pu être réalisé qu'en une seule fois. Par conséquent, avec un temps d'analyse en DSC supérieur aux temps entre chaque prélèvement, les échantillons après prélèvement ont été placés à -25 °C (soit une température très inférieure à l'onset de la courbe de polymérisation) afin d'arrêter la réaction en attendant de pouvoir être analysés. Dans la Figure IV-30, le résultat des analyses thermiques en mode non-isotherme sont données, comparativement au modèle de cinétique de réaction du mélange DGEBA-TETA à 20 °C.

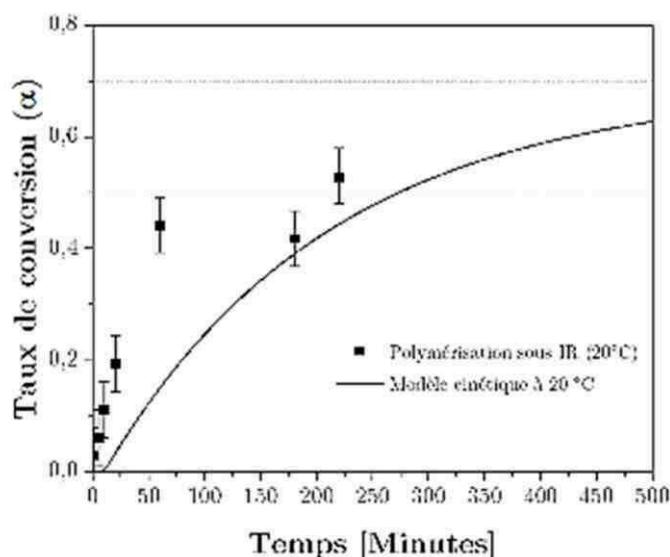


Figure IV-30 : Taux de conversion du mélange DGEBA-TETA polymérisé sous infrarouge à 20 °C (■) et le modèle cinétique à 20 °C (—).

À 20 °C, la cinétique de réaction est lente comme le montre le modèle cinétique, et l'autocatalyse est visible pendant les premières minutes de la réaction. Sous rayonnement infrarouge, l'effet non thermique est toujours présent et l'autocatalyse n'est plus observable ; ainsi, la vitesse maximale de réaction est atteinte dès la première minute.

Pour exprimer cette observation de manière quantitative, les données cinétiques (temps de gel et de vitrification ainsi que les vitesses maximales en jeu) sont fournies dans le Tableau IV-5. Deux références sont alors fournies : les données cinétiques de la polymérisation à 20 °C et celles de la polymérisation sous IR à 50 °C, température menant classiquement au même flux infrarouge.

Tableau IV-5 : Données cinétiques de la réaction DGEBA/TETA par analyse thermique lors d'une polymérisation sous infrarouge à 20.

Polym.	Flux radiatif [W/m ²]	t _{Gel} [Min]	t _{Vitrification} [Min]	V _{IR-Non thermique} [s ⁻¹]	V _{Max ou V_{IR-Thermique}} [s ⁻¹]
À 20 °C	-	200	320	N/A	(4,1 ± 0,2)10 ⁻⁵
Sous IR – 50 °C	5 000	10	50	(7,5 ± 0,2)10 ⁻⁴	(1,9 ± 0,2)10 ⁻⁴
Sous IR – Chambre froide (20 °C)	5 000	60	250	(1,5 ± 0,2)10 ⁻⁴	- ⁶

Sous IR dans une chambre froide, le temps de gel est plus proche de celui obtenu sous IR à 50 °C que celui obtenu pour une polymérisation en thermique pur à la même température. C'est-à-dire que si la température est plus faible, la cinétique de réaction aux faibles taux de conversion et donc le temps de gel, sont principalement gouvernés par l'effet non thermique. En revanche, le temps de vitrification pour l'essai réalisé dans la chambre froide est plus faible que la polymérisation en thermique pur à la même température (250 minutes contre 320 minutes), mais pas suffisamment pour être comparable à l'essai réalisé à 50 °C sous IR (250 minutes contre 50 minutes). En d'autres termes, l'effet non thermique n'est pas suffisamment important aux forts taux de conversion pour

⁶ Le nombre de mesures n'est pas suffisant pour calculer la vitesse dans la phase 3, où l'effet des infrarouges est principalement thermique. La valeur de V_{IR-Thermique} ne peut donc pas être fournie.

diminuer significativement le temps de vitrification. Ces essais mettent en avant la compétition qu'il existe entre l'effet thermique (c.a.d. l'augmentation de la température de l'adhésif) et l'effet non thermique⁷.

3.2. Polymérisation sur CarboglaceTM (IR- Φ_{Max})

Afin de décorrélérer la température du flux radiatif de la lampe, une autre variante de l'essai est proposée. Il s'agit, comparativement à l'essai de référence, d'effectuer une polymérisation sous IR avec une température induite de 50 °C et un flux radiatif émis maximal, alors appelé **IR- Φ_{Max}** . Pour cela, le mélange DGEBA-TETA, qui est au préalable déposé sur un alliage d'aluminium revêtu d'un film PE, est placé sur un bloc de glace carbonique (CarboglaceTM). Ainsi, le substrat est maintenu à une température de -79 °C. Par conséquent, afin d'atteindre la température consigne de 50 °C du mélange DGEBA-TETA, l'émetteur infrarouge est contraint d'émettre un flux radiatif beaucoup plus important. Le schéma du dispositif est donné dans la Figure IV-31.

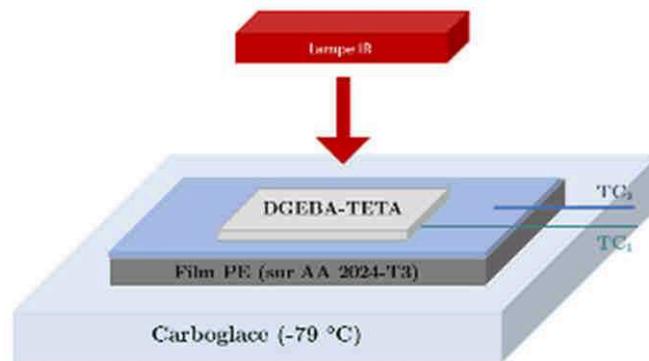


Figure IV-31 : Dispositif mis en place pour la réalisation de la polymérisation infrarouge IR- Φ_{Max} .

Dans ces conditions, les températures du substrat et de l'adhésif ne peuvent pas être proches. Ainsi, la régulation du flux radiatif se fait cette fois sur le thermocouple TC₁, plongé dans l'adhésif. Dans cette disposition, le flux radiatif reçu par l'adhésif et la température induite ont été mesurés. Dans la Figure IV-32, ces données (températures et flux radiatif pendant l'essai IR- Φ_{Max}) sont fournies en comparaison de l'essai de référence IR- Φ_{Auto} .

⁷ Cette compétition a déjà été mise en avant lors de l'interprétation des ordres partiels de réaction pour une polymérisation sous lampe infrarouge en fonction de la température induite : cf. le paragraphe 2.3, à la page 112.

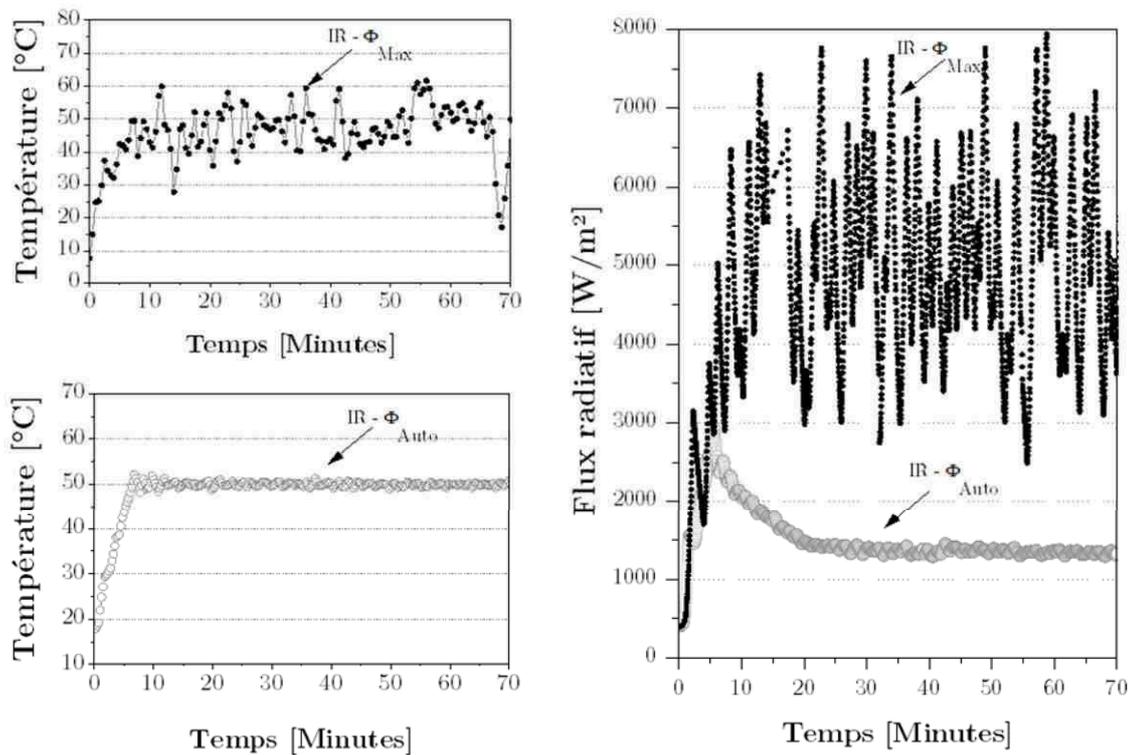


Figure IV-32 : Température du mélange (à gauche) et le flux radiatif de l'émetteur infrarouge (à droite) des essais IR- Φ_{Max} (●) et IR- Φ_{Auto} (○).

En considérant la polymérisation sur glace carbonique IR- Φ_{Max} (●), le flux radiatif augmente de manière non continue pendant les 15 premières minutes et varie périodiquement autour d'une valeur moyenne (environ 5 000 W/m²) dans le temps, sans diminution notable de la tendance. L'amplitude du flux radiatif est très importante : de l'ordre de 5 000 W/m², alors que pour l'essai de référence IR- Φ_{Auto} (○), l'amplitude est à peine visible sur ce schéma, mesurée à environ 150 W/m². À l'image du flux radiatif, la température induite de l'adhésif est tout aussi chaotique, oscillant autour d'une valeur moyenne de 48 °C, avec une amplitude de 20 °C.

La cinétique de réaction du mélange DGEBA-TETA pour la polymérisation IR- Φ_{Max} (■) est présentée dans la Figure IV-33, pour différentes températures induites. Les courbes de références (—) sont les cinétiques de réaction aux mêmes températures, à l'étuve, et les courbes en pointillé ne sont que des guides visuels pour aider à la lecture de la figure.

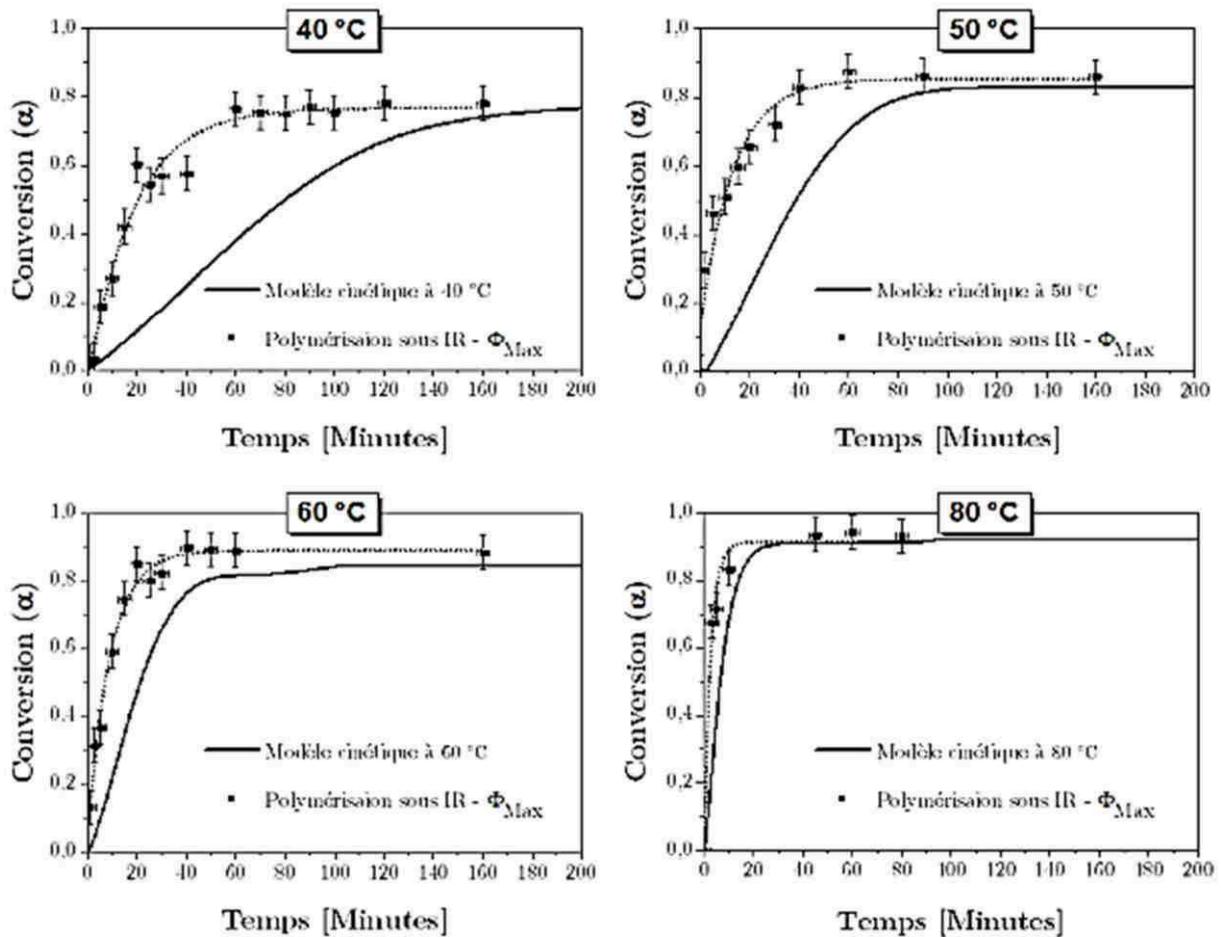


Figure IV-33 : Taux de conversion du mélange DGEBA-TETA sous lampe infrarouge (IR- Φ_{Max}) à différentes températures.

Pour les polymérisations sous lampe infrarouge avec un flux radiatif maximum (IR- Φ_{Max}), l'effet non thermique est constaté pour toutes les températures, mais semble de moins en moins significatif à mesure que la température augmente. De plus, à partir de 80 °C, cet effet non thermique semble négligeable. En d'autres termes, les effets thermiques et non thermiques ne semblent pas être corrélés, mais plutôt en concurrence, conduisant au même réseau final (c'est-à-dire que la $T_{g\infty}$ et le spectre infrarouge sont identiques pour les adhésifs de modèle à durcissement thermique et infrarouge). Au fur et à mesure que la température augmente, l'augmentation de la cinétique par effet thermique devient prédominante, annihilant l'observation de l'effet non thermique.

Ensuite, dans la Figure IV-34, les données cinétiques de l'essai IR- Φ_{Max} sont présentées. Elles sont comparées aux données cinétiques obtenues pour l'essai de référence sous infrarouge (IR- Φ_{Auto}) et l'essai de référence en thermique pur (à l'étuve). Comme jusque maintenant dans les analyses des courbes cinétiques, les données fournies concernent le temps de gélification, de vitrification, la conversion maximale atteinte et la vitesse de

réaction ; dans le cas des essais sous rayonnement infrarouge il s'agit de la vitesse $V_{IR-Non\ thermique}$, et dans le cas de la polymérisation en thermique pure de V_{Max} .

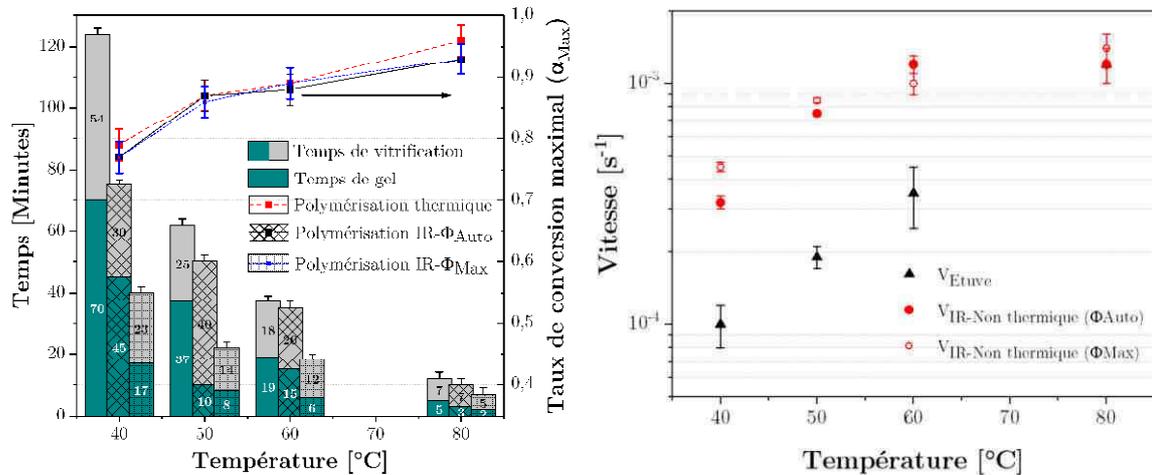


Figure IV-34 : Temps caractéristiques de la réaction DGEBA/TETA par analyse thermique lors d'une polymérisation (à gauche) et les vitesses de polymérisation de l'adhésif DGEBA-TETA (à droite) sous infrarouge IR- Φ_{Max} à différentes températures induites, comparativement à l'essai de référence IR- Φ_{Auto} et à l'essai en thermique pur à l'étuve (à gauche).

Les vitesses de polymérisation observées avec IR- Φ_{Max} sont plus rapides qu'avec IR- Φ_{Auto} ; ainsi, les temps de gélification sont plus courts. Comme le plateau de polymérisation observé dans les essais IR- Φ_{Auto} (Phase 2) n'existe plus dans ce nouvel essai, les temps de vitrification sont également beaucoup plus courts. En revanche, la conversion maximale est exactement la même, traduisant un réseau polymère identique (également vérifié par spectroscopie infrarouge et par la mesure de la $T_{g-\infty}$). Par conséquent, il semblerait que la vitesse de polymérisation pendant la phase non thermique ($V_{IR-Non\ thermique}$) est fonction du flux radiatif émis : $V_{IR-Non\ Thermique} = f(\Phi)$. En définitive, il n'y a pas de relation de causalité entre l'effet non thermique et la température induite, mais plutôt entre l'effet non thermique et le flux radiatif. En revanche, comme l'émetteur IR régule la quantité d'énergie en fonction de la température induite, elle reste un moyen indirect de contrôler cet effet non thermique.

Enfin, pour terminer cette analyse cinétique, les données concernant les ordres partiels et globaux de la réaction sont fournies dans la Figure IV-35. Les informations concernant l'essai IR- Φ_{Max} sont fournies comparativement à IR- Φ_{Auto} et à la référence.

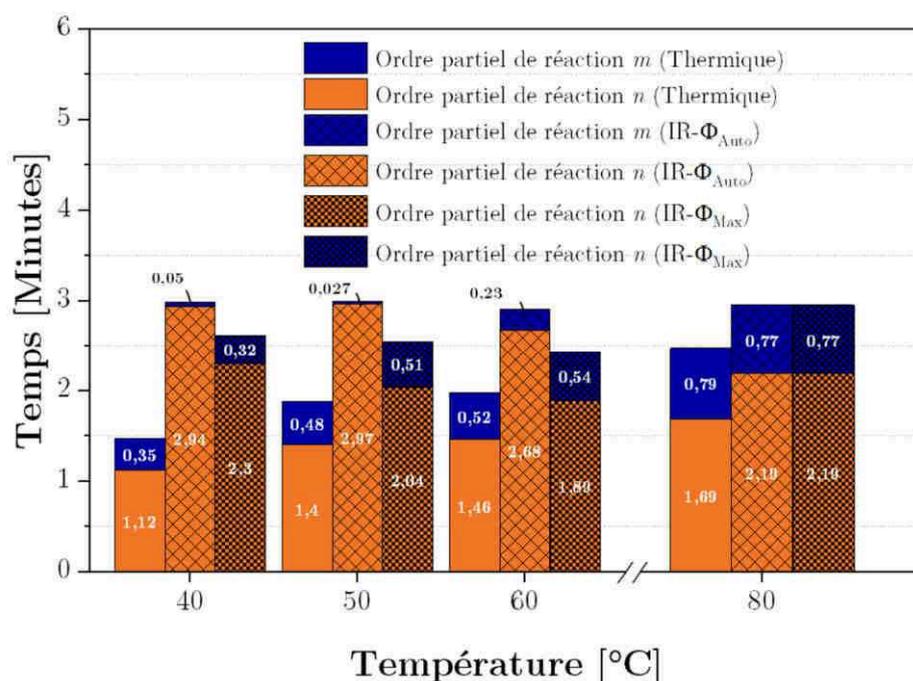


Figure IV-35 : Données cinétiques de la réaction DGEBA/TETA sous lampe infrarouge (IR- Φ_{Max}) calculées à partir des analyses thermiques en mode non isotherme à différentes températures induites.

Concernant la polymérisation infrarouge dans le mode maximal, l'ordre global de réaction ($m+n$) ne varie pas avec la température et reste très proche de l'ordre global de la réaction sous rayonnement infrarouge en mode automatique. Ensuite, comme pour le mode automatique, le mode IR- Φ_{Max} est caractérisé par un ordre partiel de réaction n qui ne dépend pas de la température. Cela confirme bien que l'ordre partiel de la réaction catalysée sous infrarouge n'est pas un effet thermique (appelé effet non thermique). Enfin, à haute température (à partir de 80 °C), tous les ordres de réaction, peu importe les voies de polymérisation considérées, ont les mêmes ordres de réaction partiels. Cela montre bien encore une fois qu'à partir d'une certaine température, l'effet non thermique n'est plus prédominant. La seule observation issue de l'analyse des ordres partiels de réaction sur le mode IR- Φ_{Max} qui ne valide pas les observations faites jusqu'à présent est la présence d'un ordre partiel de réaction m non nul à basse température⁸.

⁸ Pour rappel, lors du paragraphe 2.3, à partir de la page 8, l'analyse des ordres partiels de réaction avait conduit à l'hypothèse suivant laquelle « la réaction époxyde-amine est accélérée par le rayonnement infrarouge de manière si importante que les produits de la réaction (les fonctions OH) ne peuvent plus augmenter significativement la vitesse de réaction une fois formés ».

3.3. Rôle du flux radiatif

Dans cette partie, la relation entre le flux radiatif émis par la lampe IR et l'effet non thermique est étudiée. Pour cela, les cinétiques de l'essai de référence (IR- Φ_{Auto} présenté dans la Figure IV-11) et l'essai sur CarbolglaceTM (IR- Φ_{Max} présenté dans la Figure IV-33) sont reprises en soustrayant la courbe obtenue en polymérisation sur demande et la courbe de conversion obtenue en thermique pur. Le résultat de cette opération est donné dans la Figure IV-36, avec à gauche le résultat pour IR- Φ_{Auto} , et à droite IR- Φ_{Max} . Ces deux courbes cinétiques sont comparées au flux radiatif mesuré pendant les essais.

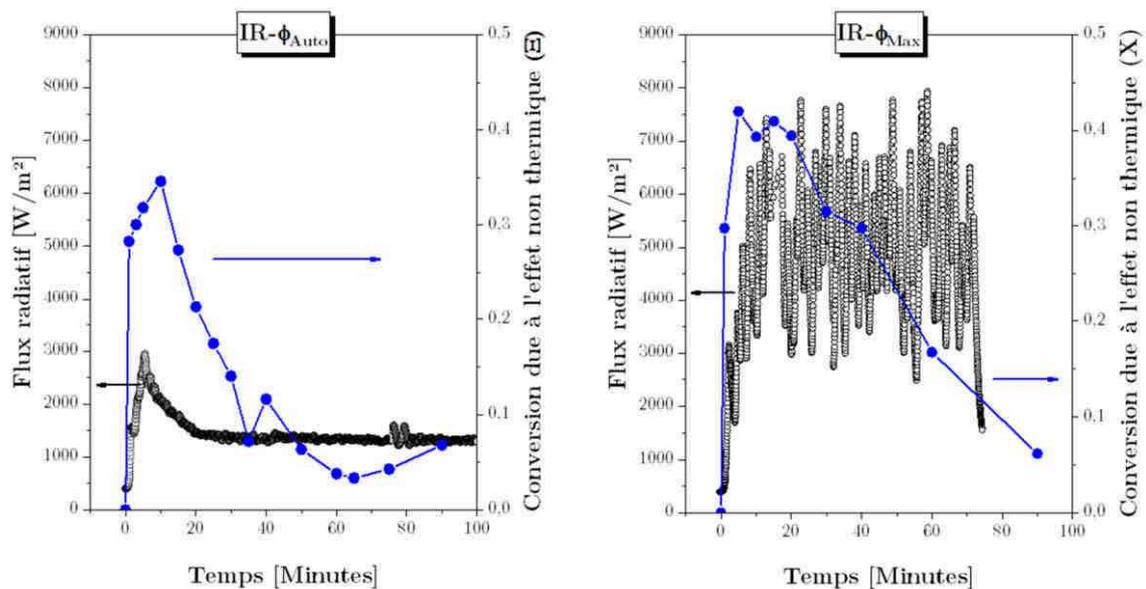


Figure IV-36 : Taux de conversion induit par effet radiatif (calculé) pour les mélanges DGEBA-TETA et TGMDA-TETA, sous lampe infrarouge.

Le flux radiatif émis par la lampe semble suivre la sinusoïde de la courbe de polymérisation provoquée par l'effet non thermique. Une hypothèse peut être émise. La présence du palier de conversion, observée précédemment, serait due à la diminution du flux radiatif émis de la lampe.

Pour aller plus loin, l'expression du taux de conversion par effet non thermique en fonction du flux radiatif de la lampe est proposée (Figure IV-37). Cela permet de vérifier s'il existe une relation de proportionnalité entre ces deux grandeurs.

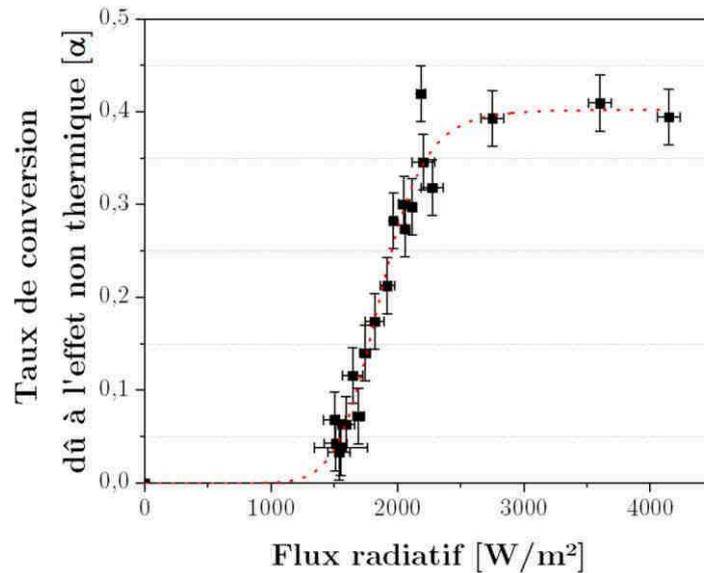


Figure IV-37 : Corrélation entre le taux de conversion de l'effet non thermique et le flux radiatif (en W/m^2).

Une relation de proportionnalité est observée entre le taux de conversion dû à l'effet non thermique et le flux radiatif émis par la lampe pour un flux radiatif compris entre $1\,500\,W/m^2$ et $2\,200\,W/m^2$. Au-dessus de $2\,200\,W/m^2$, l'augmentation du flux radiatif n'entraîne pas d'augmentation du taux de conversion associé à l'effet non thermique : en d'autres mots, l'effet non thermique présente un effet **plafond**. C'est cet effet plafond qui permet d'expliquer que dans le sous-paragraphe précédent, la cinétique de réaction avec $IR-\Phi_{Max}$ était continue alors que l'amplitude du flux radiatif était très importante (comprise entre $3\,000\,W/m^2$ et $7\,000\,W/m^2$ ⁹). En effet, malgré cette forte amplitude, la cinétique de réaction due à l'effet non thermique est la même, puisque le flux radiatif est supérieur au plafond à $2\,000\,W/m^2$. Par ailleurs, l'effet non thermique est aussi caractérisé par un effet **seuil**. En effet, en deçà de $1\,500\,W/m^2$, le taux de conversion dû à l'effet non thermique n'est pas ou peu observable. Une étude plus approfondie, notamment en imaginant des essais dont le flux radiatif est réduit, permettrait de déterminer de manière plus précise cet effet seuil.

⁹ Pour rappel, ces résultats étaient présentés dans la Figure IV-32.

4. Mécanisme de polymérisation sous lampe infrarouge

Jusqu'à présent, l'effet non thermique et sa relation avec le flux radiatif de la lampe ont pu être mis en avant. L'objectif, maintenant, est d'étudier plus en détail cet effet non thermique et de répondre à la question suivante : **quel est le mécanisme de l'effet non thermique du rayonnement infrarouge ?**

Tout d'abord, plusieurs hypothèses peuvent être écartées : l'énergie du rayonnement infrarouge n'est pas suffisante pour créer des radicaux ou des ions, comme c'est le cas des ultra-violet ; la réponse est donc ailleurs. Pour répondre à cette interrogation, plusieurs hypothèses sont alors avancées ; elles sont issues principalement de lectures bibliographiques démontrant l'effet non thermique observées lors de polymérisation sous micro-ondes [85,86,91–93] (pour plus de détails concernant l'effet non thermique des micro-ondes, se référer au paragraphe 3.1 du chapitre I, à partir de la page 38.) ou de réflexions personnelles. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de réaction pourrait être due à :

- une augmentation des propriétés de transport des molécules ;
- une augmentation de la température locale (Hot Spot) ;
- une augmentation de l'agitation moléculaire ;
- la formation d'intermédiaires réactionnels.

Tout d'abord, concernant les propriétés de transport des molécules, le seul phénomène qui modifie les propriétés de transport est la vitrification. Avant que la vitrification ne se produise, le transport des polymères est analogue, même lorsque la gélification se produit ; c'est pour cela que la gélification ne modifie pas la vitesse de réaction. Ensuite, l'hypothèse de la température locale, les essais sur CarboglaceTM aurait dû limiter cet effet s'il était existant. Hors l'effet non thermique était encore plus important sur CarboglaceTM, il semble difficile d'envisager réellement cette voie¹⁰. C'est ainsi que l'hypothèse la plus probable semble être l'augmentation de l'agitation moléculaire. Ce troisième paragraphe tente d'étudier cette piste en proposant des essais complémentaires et une proposition de mécanisme.

¹⁰ Il faut noter que la présence de *hot spot* a tenté d'être aussi mise en avant par l'utilisation de pastilles thermosensibles « Clock 5 températures Thermax », comme celles utilisées pour les essais de polymérisation sous lampe IR et sur substrat composite. Ces essais n'ont rien donné : soit parce que les *hot spot* ne se produisent pas, soit parce qu'ils ne sont pas détectables de cette manière.

4.1. Énergies d'activation des réactions sous lampe infrarouge

Le but de ce qui suit est de quantifier et de proposer une explication plus fondamentale du phénomène d'effet non thermique. Comme le suivi de la conversion n'est pas suffisant, le calcul de l'énergie d'activation de la réaction époxyde-amine est proposé afin d'aller plus loin. Pour cette première approche, la réaction époxyde-amine est considérée comme se déroulant en une seule étape ou plus précisément, l'énergie d'activation considérée est celle de la réaction époxyde-amine dans son ensemble (amine primaire-époxyde et amine secondaire-époxy). Les résultats de calcul d'énergie d'activation sont donnés dans la Figure IV-38.

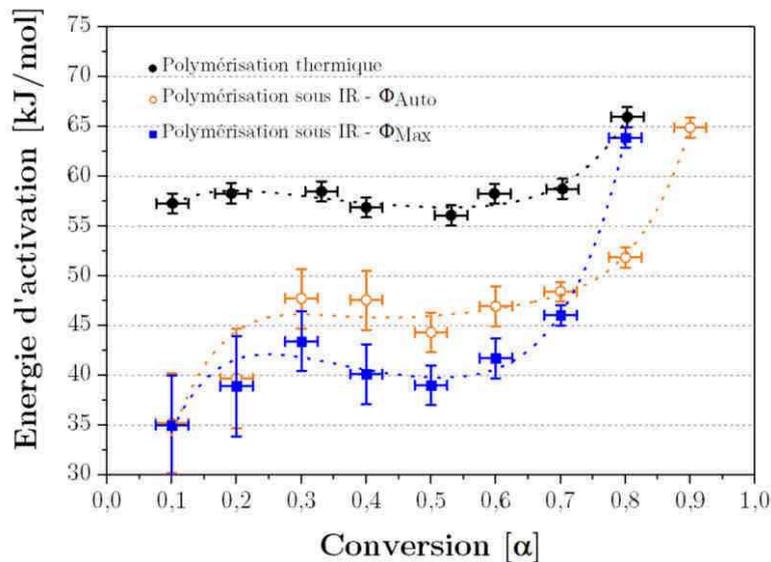


Figure IV-38 : Les énergies d'activation du mélange DGEBA-TETA polymérisé thermiquement (●), sous IR- Φ_{Auto} (○) et IR- Φ_{Max} (■), les courbes en pointillés (- - -) ne sont qu'un guide pour les yeux.

Tout d'abord, il faut noter que l'énergie d'activation diverge à partir des taux de conversion de 0,7 pour les trois types de polymérisation. Cette divergence est corrélée au fait que les conversions utilisées pour le calcul sont des conversions absolues¹¹ [12,52]. En effet, pour des températures de polymérisation inférieures à la température maximale de transition vitreuse (i.e. $T_g < 138$ °C pour notre système DGEBA-TETA), les conversions maximales ne sont pas égales à 1. Par conséquent, après vitrification de l'adhésif du

¹¹ Le taux de conversion relatif est donné par $\alpha_r = \alpha / \alpha_{Max}$. Ainsi, si le calcul des énergies d'activation est effectué sur les taux de conversion relatifs, la vitrification et donc l'allongement des temps de réaction s'opéreront au même moment. Par conséquent, la divergence des valeurs d'énergies d'activation ne se produira qu'aux abords des taux de conversion proches de 1.

modèle, l'énergie d'activation calculée tend mathématiquement vers l'infini. Continuons maintenant avec les énergies d'activation du système polymérisé thermiquement (●). Pour les conversions inférieures à 0,7, les énergies d'activation sont d'environ 57 kJ.mol^{-1} pendant la polymérisation. Cette valeur est conforme à la littérature sur les réactions époxyde-amine [51,53,54]. Analysons maintenant ce qui est obtenu pour la polymérisation infrarouge. Pour IR- Φ_{Auto} (○) et IR- Φ_{Max} (■), les énergies d'activation pour les faibles conversions sont très faibles ($< 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et augmentent pour atteindre un plateau de 40 kJ.mol^{-1} pour IR- Φ_{Max} (c.a.d. un flux d'environ $5\,000 \text{ W/m}^2$) et 47 kJ.mol^{-1} pour IR- Φ_{Auto} (c.a.d. un flux d'environ $1\,500 \text{ W/m}^2$). De plus, pendant tout le processus de polymérisation, les énergies d'activation restent inférieures à celles obtenues lors du durcissement thermique. Ceci indique clairement le caractère catalytique de l'effet non thermique. Dans la littérature, la diminution de l'énergie d'activation a déjà été observée pour des polymérisations non conventionnelles comme le cas des micro-ondes. Par exemple, Lewis [78] observe une diminution de l'énergie d'activation de la réaction d'imidization de 105 à 55 kJ.mol^{-1} , indépendamment de l'augmentation de la température générée par l'utilisation de micro-ondes.

Malheureusement, l'une des limites de ce modèle tient au fait que l'hypothèse de départ expose que la réaction époxyde-amine se produit en une seule étape, ce qui ne permet pas de différencier les énergies d'activation de la réaction époxyde-amine primaire de celles de la réaction époxyde-amines secondaires. Cela tend à prouver que seule la réaction époxy-amine primaire est accélérée. D'autre part, cette hypothèse est tirée de l'énergie d'activation qui augmente jusqu'à une conversion de 0,3, ce qui correspond parfaitement à la diminution de la concentration des amines primaires.

4.2. Rôle des groupements réactifs

Il est évident que le rayonnement infrarouge ne permet pas l'ouverture du cycle époxyde, ou l'ionisation de certaines espèces. Par conséquent, l'explication d'un mécanisme de l'effet non thermique n'est pas triviale. L'hypothèse proposée admet que l'augmentation de la cinétique de polymérisation sous lampe infrarouge par effet non thermique, serait due à l'absorption du rayonnement infrarouge par les groupements réactifs ; cela entraînerait une diminution des énergies de liaison et favoriserait la réaction époxyde-amine. Cette hypothèse est avancée, car le spectre d'absorption du mélange DGEBA-TETA et celui d'émission de la lampe infrarouge se recouvrent sur la gamme des moyens infrarouges (Figure IV-39).

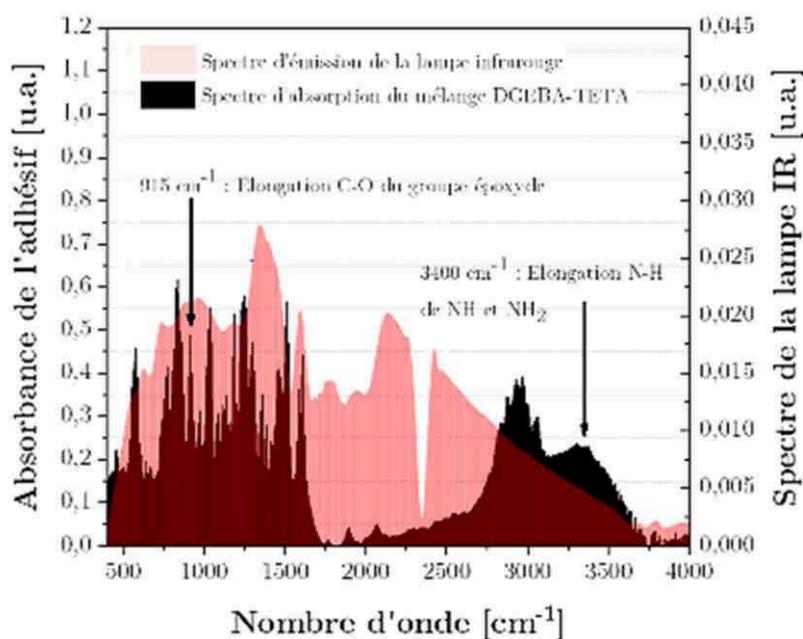


Figure IV-39 : Spectre d'émission de la lampe infrarouge et d'absorption du mélange DGEBA-TETA.

Dans l'adhésif modèle, les groupements réactifs sont les groupements époxydes et des amines primaires et secondaires. Afin de vérifier cette hypothèse, deux essais sont proposés. L'idée est de déterminer la cinétique de polymérisation de l'adhésif lorsque le spectre infrarouge émis par la lampe est filtré, afin de ne transmettre que les infrarouges excitants les groupements réactifs, respectivement les groupes époxydes et amines.

Les fonctions amines

Ici, le spectre d'émission de la lampe infrarouge est filtré pour ne transmettre que dans la gamme $3\ 200\text{-}3\ 600 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire que la longueur d'onde transmise est centrée autour de l'absorption des infrarouges par l'élongation N-H des amines primaires et secondaires (c.a.d. $3\ 400 \text{ cm}^{-1}$). Pour cela, un filtre passe-bande fourni par Edmund Optics a été utilisé ; il sera nommé « Filtre amine ». Le filtre est un substrat circulaire en saphir (Al_2O_3) avec un revêtement de nature inconnue. Le filtre est d'épaisseur 1 mm et de diamètre 25 mm. Il transmet 65 % de la longueur d'onde à $2,95 \text{ }\mu\text{m}$ (3390 cm^{-1}) avec une largeur à mi-hauteur de $0,11 \text{ }\mu\text{m}$. Le spectre d'absorption du mélange DGEBA-TETA, ainsi que le spectre d'émission de la lampe au travers du filtre, vu par l'adhésif est donné dans la Figure IV-40.

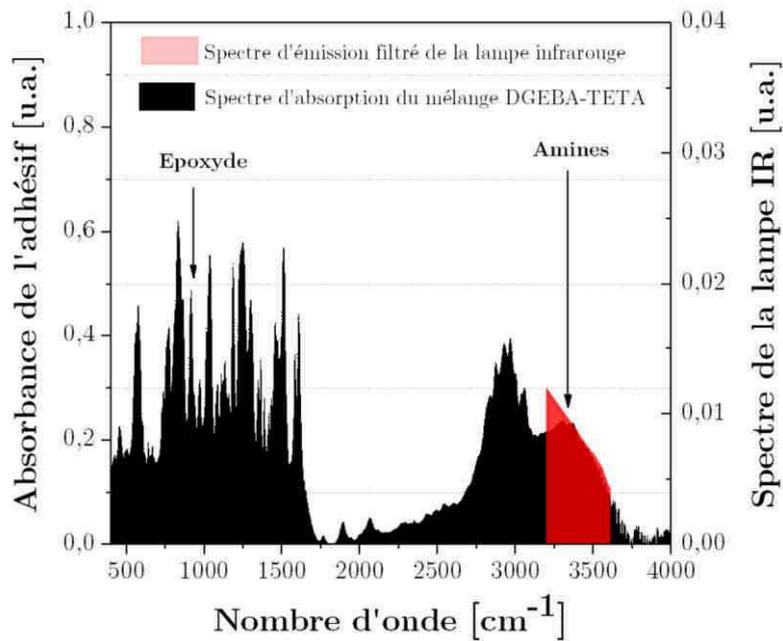


Figure IV-40 : Spectre d'absorption du mélange DGEBA-TETA et d'émission de la lampe infrarouge au travers du Filtre dit amine.

Ensuite, la polymérisation sous lampe infrarouge du mélange DGEBA-TETA avec le filtre amine est effectuée. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-41. Aussi, les courbes de référence (polymérisation à 50 °C en thermique pure) et de polymérisation sous rayonnement infrarouge non filtré sont indiquées.

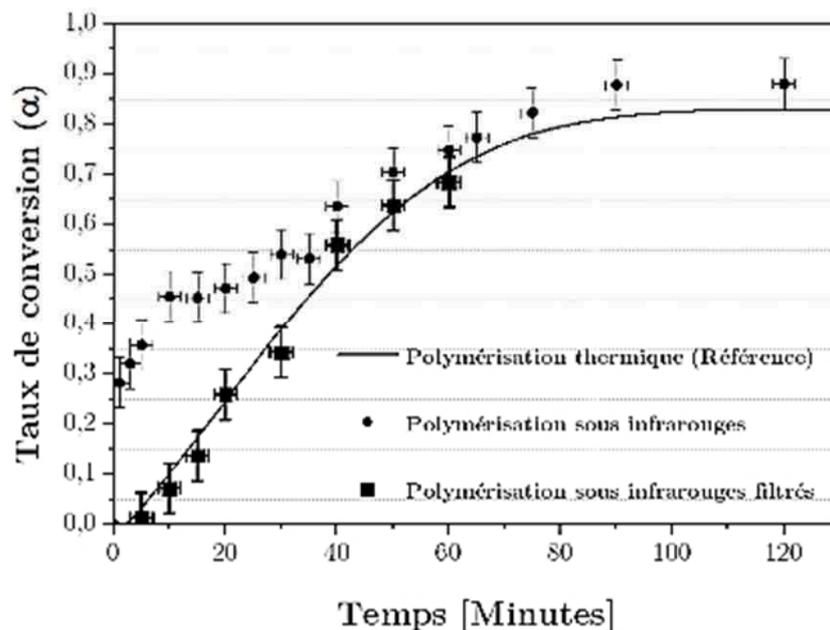


Figure IV-41 : Cinétique de polymérisation du mélange DGEBA-TETA sous rayonnement infrarouge filtré autour de 3 300 cm^{-1} .

Le profil cinétique du mélange sous rayonnement infrarouge filtré est le même que celui d'une polymérisation en thermique pure. En d'autres termes, l'effet non thermique de la polymérisation sous lampe infrarouge n'est plus observable lorsque le rayonnement est filtré pour ne laisser passer que les infrarouges qui excitent les groupements amines.

Les fonctions époxydes

Dans la réalisation de cet essai, le spectre d'émission de la lampe infrarouge est filtré pour ne transmettre que dans la gamme 820 - 1 100 cm^{-1} , c'est-à-dire que l'intervalle est centré autour de l'absorption des infrarouges par l'élongation C-O du groupement époxyde (c.a.d. 915 cm^{-1}). Pour cela, un filtre passe-bande fourni par Edmund Optics a été utilisé et sera appelé « Filtre époxyde ». Le filtre est un substrat circulaire de Germanium de 1 mm d'épaisseur et de diamètre 25 mm. Il transmet 90 % de la longueur d'onde à 10,6 μm (c.a.d. 944 cm^{-1}) avec une largeur à mi-hauteur de 1,5 μm (c.a.d. $\pm 120 \text{ cm}^{-1}$). Le spectre d'absorption du mélange DGEBA-TETA, ainsi que le spectre d'émission de la lampe au travers du filtre, vu par l'adhésif est donné dans la Figure IV-42.

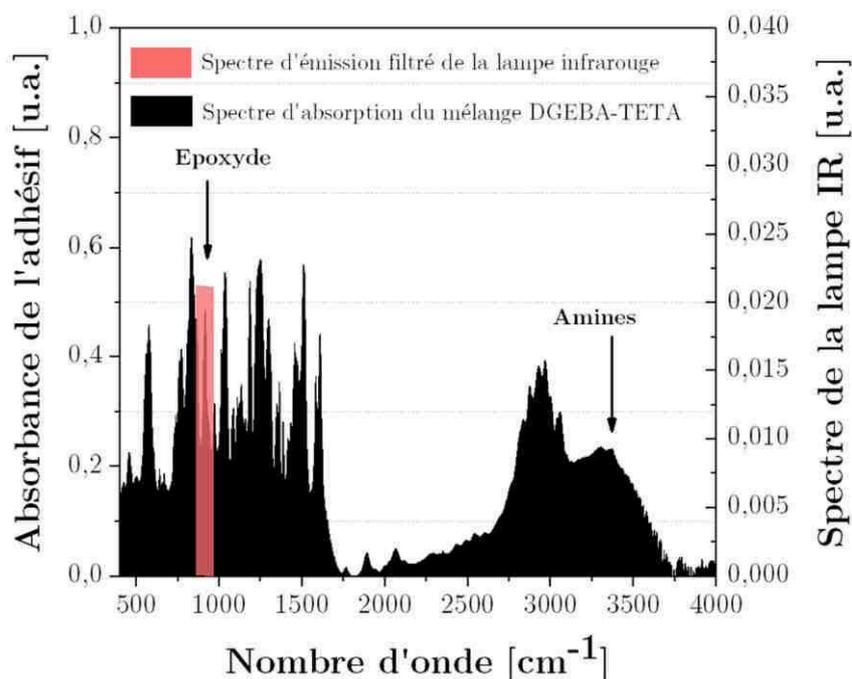


Figure IV-42 : Spectre d'absorption du mélange DGEBA-TETA (—) et d'émission de la lampe infrarouge (—) au travers du filtre dit époxyde.

La cinétique de réaction du système DGEBA-TETA polymérisé sous rayonnement infrarouge filtré autour de la bande époxyde est réalisée pour une température induite de 50 °C (Figure IV-43). Les courbes de référence (polymérisation à 50 °C en thermique

pur) et de polymérisation sous rayonnement infrarouge non filtré sont rappelées également.

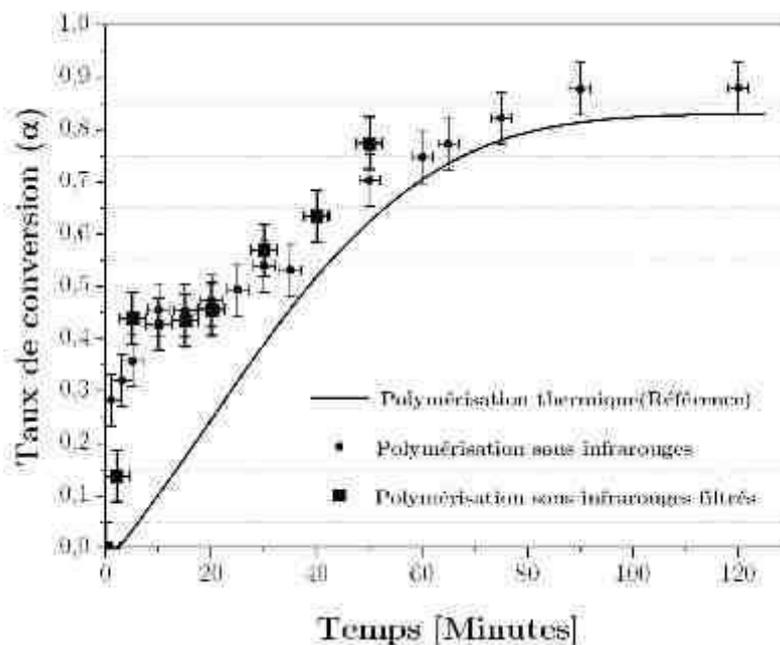


Figure IV-43 : Cinétique de polymérisation du mélange DGEBA-TETA sous lampe infrarouge à 50 °C filtrés autour de 900 cm^{-1} .

Le profil cinétique de polymérisation est le même, à l'incertitude près, lorsque le rayonnement infrarouge est filtré ou non. En revanche, mis à part le point mesuré à 5 minutes, le profil cinétique ne semble pas présenter de plateau. En d'autres mots, que le spectre infrarouge soit à large spectre (c.a.d. 400 - 4 500 cm^{-1}) ou centré autour des groupements époxyde, l'effet des infrarouges est le même. L'effet non thermique peut alors être attribué à l'absorption des infrarouges par les fonctions époxydes uniquement ; les fonctions amines ne semblant pas affectées par le rayonnement infrarouge. Pour aller plus loin, il convient maintenant de déterminer quelles étapes de la cinétique de réaction du mélange DGEBA-TETA sont accélérées sous rayonnement infrarouge.

Pour approfondir, la mesure du flux radiatif avec le filtre est réalisée pour une température induite de 50 °C ; les résultats sont donnés dans la Figure IV-44.

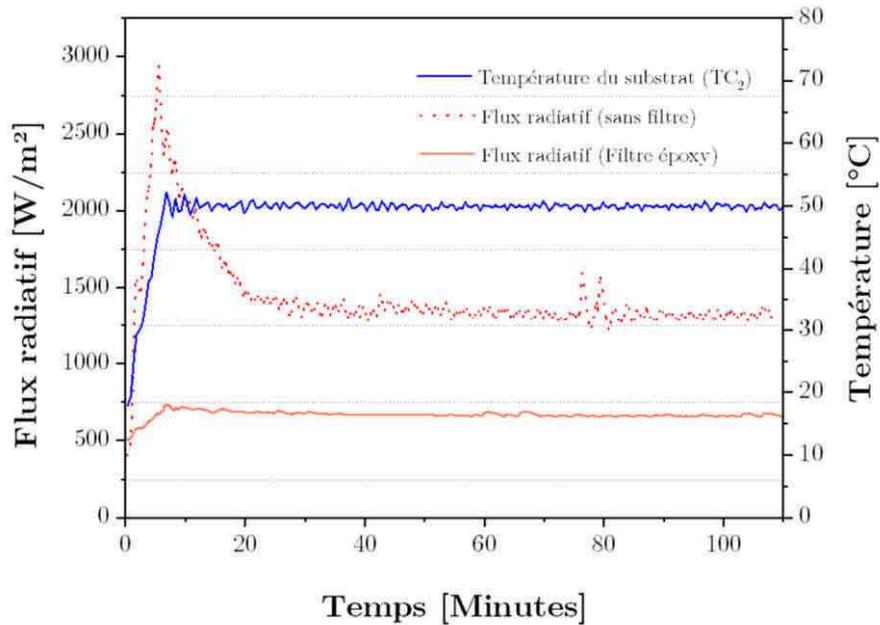


Figure IV-44 : Température du mélange (—), le flux radiatif de l'émetteur infrarouge en mode automatique (- - -) et en mode automatique avec le filtre époxyde (—).

Pour cette mesure, le flux radiatif est mesuré au travers du filtre époxyde. La température mesurée correspond à la température de consigne telle que relevée sur le support dissipatif en aluminium. Il n'a pas été possible dans cet essai de placer le mélange DGEBA-TETA sur le capteur. La courbe du flux radiatif pour un rayonnement filtré est différente du profil originellement obtenu pour l'essai de référence IR- Φ_{Auto} : premièrement, le flux radiatif ne présente pas d'*overshoot* sur la phase de mise en température et deuxièmement, le flux radiatif émis est globalement beaucoup plus faible que celui de l'essai de référence.

De prime abord, ces résultats pourraient sembler illogiques : comment l'effet thermique, directement fonction du flux radiatif, peut être quantitativement le même pour deux rayonnements (filtré et non filtré) caractérisés par deux flux radiatifs complètement différents ? Le flux radiatif mesuré par le capteur correspond au flux représentatif de tout le spectre (de 400 à 4 000 cm^{-1}). Jusqu'à présent, l'effet non thermique a été mis au regard du flux radiatif total, mais il aurait été plus précis de le comparer au flux radiatif absorbé par les fonctions époxydes uniquement (puisque ce sont ces fonctions qui, à priori, sont à l'origine de l'effet thermique). Par conséquent, ces essais permettent de conclure qu'une énergie de 500 W/m^2 entièrement absorbée par les fonctions époxydes est suffisante pour permettre un effet non thermique continu (cf. l'absence de plateau sur le profil cinétique de la Figure IV-43).

4.3. Étapes de la réaction époxyde-amine accélérée par le rayonnement infrarouge

En se référant aux mécanismes de réaction des systèmes DGEBA-TETA (Figure IV-45), les groupements époxyde peuvent réagir avec des amines primaires, secondaires ou avec eux-mêmes (homopolymérisation).

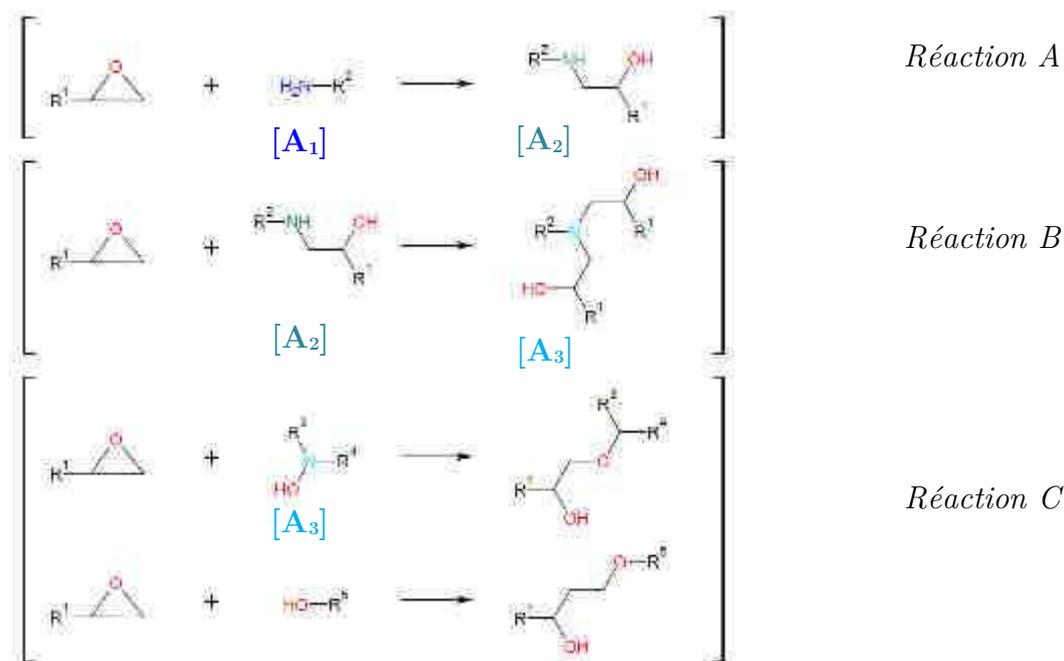


Figure IV-45 : Mécanismes réactionnels des réactions époxyde-amine [18].

L'objectif, maintenant, est de déterminer la ou les réactions affectée(s) par l'effet non thermique. Pour cela, une modification du mélange DGEBA-TETA est proposée :

- Réaction C - Homopolymérisation : DGEBA seule ou DGEBA - DBU
- Réaction B – Époxyde/amine secondaire : DGEBA – DMEDA
- Réaction A – Époxyde/amine primaire : DGEBA – EDA

Les essais de polymérisation sous rayonnement infrarouge de chacun des systèmes sont présentés ci-après. Le détail de chacune des nouvelles molécules testées sera également décrit.

Homopolymérisation

L'importance du groupement époxyde dans l'effet non thermique de la polymérisation infrarouge a été démontrée. Dans un premier temps, il est important de vérifier si cette réactivité augmentée n'influe pas sur la réactivité entre les groupements époxydes eux-

mêmes. Afin de vérifier l'accélération de la cinétique de l'homopolymérisation sous émetteur infrarouge, deux modifications du système sont proposées ; d'abord, par le prépolymère époxyde seul, puis par un mélange DGEBA-DBU (1,8-Diazabicyclo [5.4.0] undéc-7-ène). Le DBU est une amine tertiaire, qui ne réagit pas directement avec le prépolymère époxyde mais qui catalyse l'homopolymérisation. La quantité de DBU est de 15 phr. La formule semi-développée de cette molécule est rappelée dans la Figure IV-46.

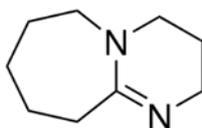


Figure IV-46 : Formule semi-développée du 1,8-Diazabicyclo [5.4.0] undéc-7-ène.

Les cinétiques d'homopolymérisation de la DGEBA seule ou catalysée par le DBU sont synthétisées dans la Figure IV-47. Il est important de noter que le suivi cinétique d'homopolymérisation de la DGEBA est impossible en DSC (enthalpie de réaction très peu visible). Ainsi, la mesure de la cinétique a été rendue possible par le suivi du pic caractéristique de la bande époxyde à 915 cm^{-1} .

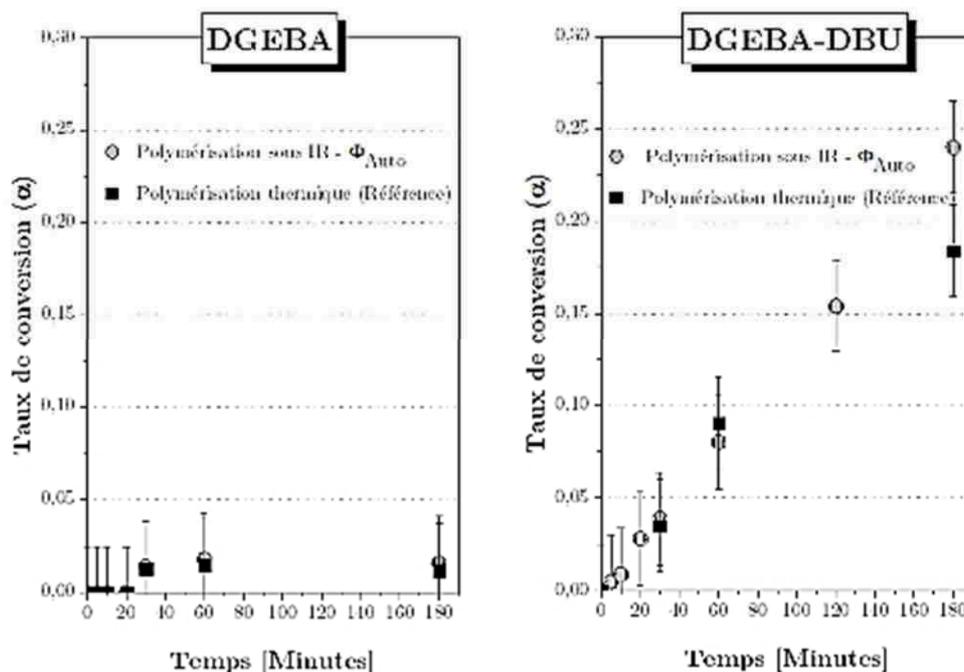


Figure IV-47 : Cinétique de polymérisation de la DGEBA seule et du mélange DGEBA-DBU sous lampe infrarouge.

La réaction d'homopolymérisation de la DGEBA seule est négligeable à 50°C , que ce soit dans l'étuve ou sous lampe infrarouge. Concernant le mélange DGEBA-DBU, l'homopolymérisation du prépolymère époxyde intervient dès les premières heures à 50°C , mais ne

semble pas catalysée par le rayonnement infrarouge. En conséquence, la polymérisation sous lampe infrarouge ne semble pas accélérer l'homopolymérisation (Réaction C).

Réaction Époxyde/Amine secondaire

Le durcisseur utilisé dans l'adhésif modèle est de fonctionnalité 6 avec deux amines primaires (4 hydrogènes réactifs) et deux amines secondaires (2 hydrogènes réactifs). Afin de vérifier l'accélération de l'étape B de la réaction de polymérisation de l'époxyde, le suivi cinétique sous émetteur infrarouge de la DGEBA polymérisée avec la N,N'-Diméthyléthylène diamine est effectué. Ce co-monomère aminé, aussi appelé DMEDA, consiste en une chaîne carbonée présentant deux amines secondaires : $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$. La Figure IV-48 présente le résultat du suivi cinétique sous lampe infrarouge et en thermique pur à 50 °C.

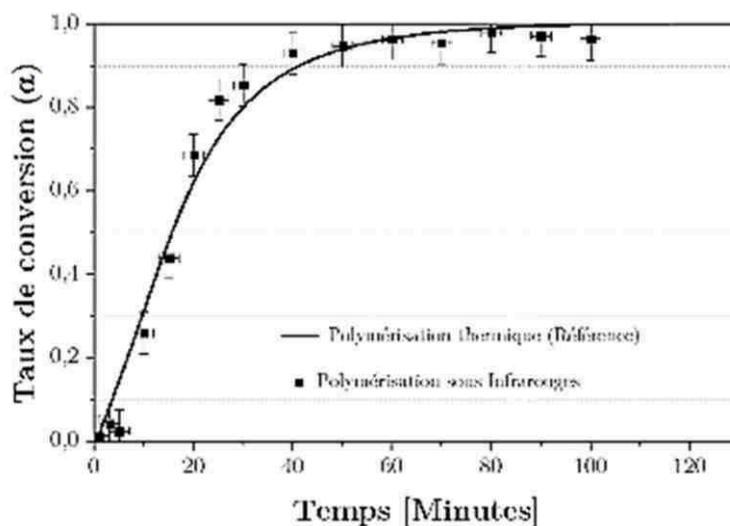


Figure IV-48 : Cinétique de polymérisation du mélange DGEBA-DMEDA sous lampe infrarouge.

Les deux profils cinétiques sont, à l'incertitude près, les mêmes. En d'autres termes, la réaction DGEBA-DMEDA ne présente pas d'effet non thermique et n'est accélérée que par l'augmentation de la température. Cela signifie que la réaction époxyde-amine secondaire (réaction B) n'est pas catalysée par l'absorption du rayonnement infrarouge.

Réaction Époxyde/ Amine primaire

La possible accélération de la réaction époxyde/amine primaire (Réaction A) est étudiée. Pour cela, le prépolymère époxyde DGEBA est polymérisé grâce à un durcisseur ne présentant que des amines primaires, l'éthylène diamine (EDA) : $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$. Le suivi cinétique sous lampe infrarouge est réalisé et le résultat (comparativement à la cinétique du mélange DGEBA-EDA à 50 °C) est présenté dans la Figure IV-49.

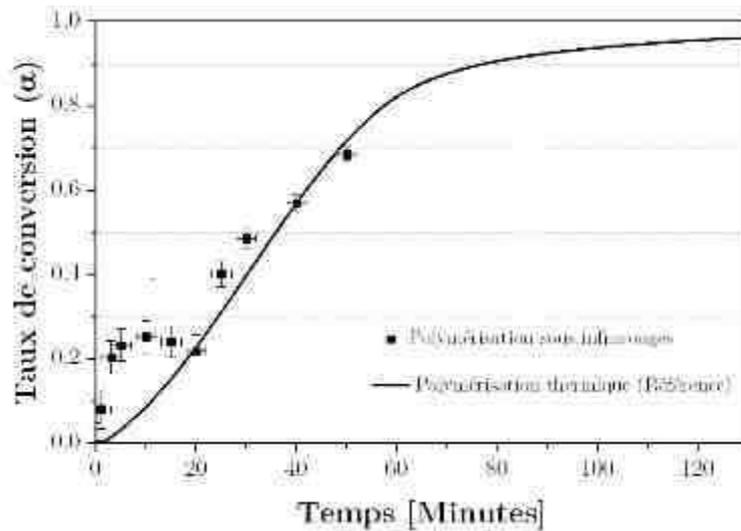


Figure IV-49 : Cinétique de polymérisation du mélange DGEBA-EDA sous lampe infrarouge.

La cinétique de polymérisation sous rayonnement infrarouge du mélange DGEBA-EDA possède le même profil que les essais du mélange initial DGEBA-TETA. En effet, une forte accélération de la polymérisation est observée pendant les dix premières minutes, suivie du ralentissement et de la reprise suivant le profil de cinétique obtenu en thermique. Par conséquent, l'effet non thermique est expliqué uniquement par la réaction époxyde-amine primaire.

Cette conclusion permet d'apporter un élément de réponse sur les essais de polymérisation du mélange DGEBA-TETA sous lampe infrarouge réalisés sur un substrat AA 2024-T3. Pour rappel, dans la Figure IV-18, il a été montré que l'effet non thermique n'était plus observable lorsqu'une interphase avait été formée au préalable. Dans les faits, la formation d'une interphase est expliquée dans la littérature par une réaction époxyde-amine menant à la formation et à la diffusion d'un chélate organométallique [63–68]. Ce chélate, entraîne un déplacement de la stœchiométrie, mais diminue également la quantité d'amine primaire présente dans le mélange. Il est par conséquent possible que la concentration en amine primaire dans le mélange après 1 heure à température ambiante soit très faible (soit parce que les amines primaires ont déjà réagi avec les groupements époxydes, soit parce qu'ils sont impliqués dans des complexes organométalliques) ; ainsi, sans amines primaires, l'effet non thermique n'est plus possible.

5. Conclusions

Ce chapitre a été dédié à l'étude de la cinétique de réaction du mélange DGEBA-TETA sous rayonnement infrarouge. Cette polymérisation sur demande a été réalisée grâce à l'émission d'infrarouge depuis une lampe utilisée dans le milieu aéronautique, entraînant une augmentation de la température de l'adhésif polyépoxy et contrôlée en maîtrisant le flux radiatif émis. Ce quatrième chapitre a été structuré en quatre parties afin de répondre à quatre problématiques particulières, à savoir :

- Quelles sont les caractéristiques de la lampe ?
- Que se passe-t-il lors d'une polymérisation sous une lampe infrarouge ?
- L'effet non thermique est-il corrélé à la température induite ?
- Quel est le mécanisme de l'effet non thermique ?

D'abord, la lampe infrarouge a été caractérisée. Pour cela, le spectre du rayonnement infrarouge émis par le dispositif a été mesurée principalement dans la gamme des infrarouges moyens ($500 - 4\,000\text{ cm}^{-1}$) et dans une moindre mesure dans le proche infrarouge. L'analyse temporelle du spectre a permis de conclure que la répartition spectrale n'est pas modifiée au cours du temps. Seule l'amplitude du rayonnement évolue. Pendant les deux premières minutes, l'amplitude augmente fortement et de manière continue. Ensuite, un régime pendant lequel l'amplitude du signal varie de manière sinusoïdale existe : le régime stationnaire. Enfin, concernant la mesure du flux, deux phases ont pu être observées. La première est une augmentation constante du flux jusqu'à atteindre la température consigne (ici, 50 °C) et la seconde est caractérisée par le flux radiatif absolu émis qui diminue au cours du temps jusqu'à atteindre un régime stationnaire (c.a.d. pendant lequel la température et le flux radiatif émis sont constants).

Deuxièmement, il a été démontré que la polymérisation sous lampe infrarouge entraîne une cinétique différente de celle observée en thermique pur. Ainsi, la polymérisation sur demande via cette voie de polymérisation est possible. Cependant, plusieurs observations concernant l'effet du substrat ont pu être mises en évidence :

- le **film PE** est **inerte** puisqu'aucun effet n'est observé ;
- la polymérisation sur **composite** est caractérisée par une augmentation de la cinétique de polymérisation due à l'augmentation de la température de l'adhésif ; ainsi, le substrat composite permet d'accroître **l'effet thermique** de la polymérisation sous lampe infrarouge ;

- la polymérisation sur **verre** distinguée par une augmentation de la cinétique de polymérisation dont l'allure est différente ; ainsi, le substrat verre permet d'accroître **l'effet non thermique** de la polymérisation sous émetteur infrarouge.

Ensuite, des essais de polymérisation sous lampe infrarouge réalisés dans une **chambre froide** ou sur un bloc de **Carboglance**TM ont permis de produire des expériences dont la température induite est décorrélée du flux radiatif émis. L'étude cinétique dans ces conditions a permis de montrer que l'effet non thermique du rayonnement infrarouge était plutôt **corrélé au flux radiatif** émis avec un **effet plafond**. En d'autres termes, à partir d'une certaine quantité d'énergie, l'effet non thermique est maximal et ne peut être augmenté.

Ensuite, après avoir démontré de manière phénoménologique que l'énergie d'activation de la réaction époxyde-amine diminuait sous rayonnement infrarouge, l'utilisation de filtres placés entre l'émetteur infrarouge et l'adhésif modèle a permis de mettre en avant que l'effet non thermique est dû à l'absorption du rayonnement par les groupements époxydes. Effectivement, l'effet non thermique n'est plus observable lorsque le rayonnement est filtré pour ne laisser passer que les infrarouges qui excitent les groupements amines mais reste le même si le rayonnement excite uniquement les fonctions époxydes. L'hypothèse qui semble la plus probable est que les **fonctions époxydes absorbent le rayonnement infrarouge**, entraînant une agitation locale du groupement réactif : la fonction époxyde est alors plus réactive. Enfin, la modification de l'adhésif modèle montre que cette réactivité accrue n'est pas vérifiée pour toutes les fonctions amines alors mises en jeu. En effet, il semblerait que seule la réaction époxyde-amine primaire soit facilitée par le rayonnement infrarouge.

Chapitre V . Propriétés mécaniques après polymérisation sous infrarouges

Sommaire

Préambule	164
1. Détermination du test pour la mesure de l'adhérence et de la préparation de surface adaptée	165
2. Adhérence et propriétés mécaniques de l'adhésif modèle polymérisé sous lampe infrarouge	166
2.1. Adhérence en flexion 3 points	167
2.2. Résistance en traction (Haltère)	169
2.3. Résistance en flexion (Flexion 3 points)	170
2.4. Synthèse	172
3. Effet des paramètres de la lampe IR	173
3.1. Plan d'expérience de type composite faces centrées	173
3.2. Influence des paramètres de la lampe sur la réponse en adhérence	176
3.3. Influence des paramètres de la lampe sur la réponse en traction	178
3.4. Influence des paramètres de la lampe sur la réponse en flexion	181
3.5. Vérification du point de référence	185
4. Optimisation des paramètres initiaux	186
4.1. Paramètres libres et réponses optimisés sans pondération (compromis) ..	186
4.2. Température minimisée/réponses optimisés sans pondération	188
4.3. Paramètres libres/adhérence prépondérante	190
5. Conclusions	192

Préambule

Ce cinquième chapitre est consacré à l'étude d'une partie des propriétés finales de l'adhésif après une polymérisation sous rayonnement infrarouge : l'adhérence, les modules et contraintes à rupture en traction et en flexion. Ces propriétés ont été choisies car elles constituent les propriétés basiques des adhésifs. Dans le cas des *liquid shim*, les propriétés en flexion sont rarement étudiées, mais la résistance à la compression l'est systématiquement. Même si ces travaux sont issus de l'application des *liquid shim*, un choix plus large des propriétés est proposé afin de rendre plus « universels » les résultats obtenus. Après un premier paragraphe qui résume comment le traitement de surface et la méthode de test ont été déterminés pour la mesure de l'**adhérence**, cette dernière ainsi que les propriétés en **traction** et **flexion** du mélange DGEBA-TETA sont déterminées après une polymérisation sous rayonnement infrarouge en mode automatique (IR- Φ_{Auto} à 50 °C). Ces résultats seront comparés aux caractéristiques du même adhésif modèle polymérisé thermiquement à 50 °C. Pour terminer, l'influence des **paramètres expérimentaux** de la lampe IR sur les propriétés finales de l'adhésif sera étudiée. À l'aide des plans d'expérience¹, la rampe de température, la température induite et la distance entre la lampe et l'échantillon **seront optimisées** afin de proposer un adhésif polymérisé sous infrarouge avec les meilleures caractéristiques possibles (c.a.d. une adhérence, des contraintes à rupture et modules les plus élevés possible). À ces fins, le chapitre V est divisé en trois parties qui tentent chacun de répondre à une problématique particulière :

- Quelle préparation de surface et quel test pour mesurer l'adhérence de manière fiable ?
- Quelles sont l'adhérence et les propriétés en traction et flexion de l'adhésif polymérisé sous lampe infrarouge ?
- Quel sont les paramètres significatifs sur les propriétés mécaniques de l'adhésif modèle
- Peut-on optimiser les paramètres expérimentaux de la lampe IR afin améliorer l'adhérence et les propriétés en traction et en flexion de l'adhésif

¹ Le terme couramment utilisé en anglais est « Design of Experiment » (DoE).

1. Détermination du test pour la mesure de l'adhérence et de la préparation de surface adaptée

La mesure précise et fiable de l'initiation de rupture dans des multi-matériaux ou assemblages collés n'est pas anodine. Parmi les différentes méthodes évaluées dans la littérature [154], le test dit de « Pull-off » [131,155–160] et le joint à simple recouvrement (Single Lap Shear -SLS-) [161–165] sont largement utilisés pour le développement de produits commerciaux. Cependant, un troisième test d'adhérence, l'essai de flexion trois-points est connu pour toujours fournir la quantification de l'adhérence dans une structure collée, quelle que soit l'affinité de l'adhésif avec le substrat [66,131,166–168]. Pour cela, une étude expérimentale et statistique de ces trois tests d'adhérence pour un adhésif époxy-amine modèle collé sur une surface AA 2024-T3, ayant été traité de neuf manières différentes a été réalisé. L'ensemble de cette étude est présenté dans l'annexe 2, à la page 221, tel que publié dans l'« *International Journal of Adhesion and Adhesives n°79 (2017)* ». Un résumé rapide est cependant proposé dans cette première partie pour assurer la continuité de ce chapitre. Dans cette étude, trois tests ont été utilisés pour étudier l'adhérence. Après les essais, la charge à la rupture F_{Max} , la variabilité des résultats ainsi que le mode de défaillance ont été étudiés. Ensuite, deux analyses d'études statistiques conformément à l'analyse de Weibull et à l'analyse en composantes principales (ACP) ont été effectuées.

En ce qui concerne le traitement de surface, il a été démontré que la force à la rupture était augmentée avec une surface abradée par rapport à un simple traitement à l'acide chlorhydrique, et encore mieux avec un dégraissage suivi d'une désoxydation à l'acide nitrique. De même, l'application d'un primaire a augmenté la force à la rupture, ainsi que la fiabilité. Par conséquent, la préparation de surface permettant une quantification la plus fiable possible de l'adhérence au sens de Weibull, avec un module le plus élevé possible réside dans un traitement de surface **Sococlean/Socosurf**, suivi de **l'application du Socogel**¹.

Ensuite, la comparaison des trois tests d'adhérence a été faite. Il a été remarqué que l'initiation de rupture était toujours adhésive pour le joint à simple recouvrement (Mode II ou I + II) et l'essai de flexion trois-points (Mode I), et inconnue pour

¹ Pour en savoir plus sur le traitement de surface et l'application du sol-gel, se référer à l'annexe 3, à la page 233.

l'essai de *Pull-off* (Mode II). Malgré cette différence, la même tendance a été observée entre les trois tests d'adhérence. Notons que l'échelle de mesure est plus importante pour le test SLJ et le test de flexion trois-points, ce qui conduit à une meilleure différenciation entre les différents niveaux d'adhérence. Cependant, l'essai de *Pull-off* reste efficace comme essai de routine car la réponse mécanique ne dépend pas de l'épaisseur de l'adhésif ou du substrat, à condition que le substrat soit suffisamment épais pour ne pas se déformer pendant l'essai. L'analyse de Weibull a montré que le test le plus fiable était le test **de flexion trois-points**, en comparaison avec le test SLJ et le test de *Pull-off*. Grâce à l'ACP, il a été démontré que l'essai de *Pull-off* mesure l'équilibre entre les propriétés intrinsèques (la cohésion) et l'adhérence de l'adhésif, alors que les essais de flexion SLS et de flexion trois-points ne mesurent que l'adhérence dans le cas de l'adhésif modèle utilisé, fragile dans les conditions des tests.

2. Adhérence et propriétés mécaniques de l'adhésif modèle polymérisé sous lampe infrarouge

Dans cette partie, les propriétés mécaniques et d'adhérence de l'adhésif polyépoxy polymérisé sous rayonnement infrarouge sont étudiées. Les conditions de polymérisation sous lampe infrarouge sont les mêmes que celle de l'essai de référence (IR- Φ_{Auto}) : une température induite de 50 °C, dont le flux radiatif est régulé automatiquement par l'émetteur. Les propriétés étudiées sont :

- l'adhérence en flexion trois-points sur 2024-T3 désoxydé et revêtu d'un sol-gel ;
- la contrainte à rupture et le module en flexion ;
- la contrainte à rupture et le module en traction.

Ces résultats seront comparés aux propriétés de l'adhésif polymérisé en thermique pure à 50 °C et à 150 °C (30 minutes à 60 °C suivi de 30 minutes à 90 °C et enfin 30 minutes à 150 °C) et permettront de répondre à la question suivante : **quelles sont les propriétés finales de l'adhésif polymérisé sous lampe infrarouge ?**

Pour l'ensemble des réponses étudiées, trois cycles de polymérisation seront considérés. D'abord la polymérisation sous lampe infrarouge avec une température induite de 50 °C (pendant 2 heures) sera comparée à une polymérisation à l'étuve à 50 °C (pendant 2 heures). Pour terminer, il faut noter que, contrairement à ce qui a été fait jusqu'à présent, les barres d'incertitudes sur les figures sont les écarts-types et non l'erreur sur la mesure.

2.1. Adhérence en flexion 3 points

Pour mesurer l'adhérence de l'adhésif modèle polymérisé sous lampe infrarouge, la préparation diffère légèrement de ce qui a été réalisé jusqu'à présent. En effet, les différents types de polymérisation (étuve ou rayonnement infrarouge) peuvent mener à des taux de réticulation différents et donc des modules de l'adhésif différents. Or, comme le montre la Figure V-1, la force à rupture en flexion trois-points (F_{Max}) dépend non seulement de l'adhérence elle-même (W_{Adh}), mais aussi des raideurs des substrats (W_{Substrat}) et des plots (W_{Plot}). Ainsi, la mesure de l'adhérence en étudiant F_{Max} n'est possible que si les raideurs du substrat et du plot sont les mêmes d'un essai à l'autre.

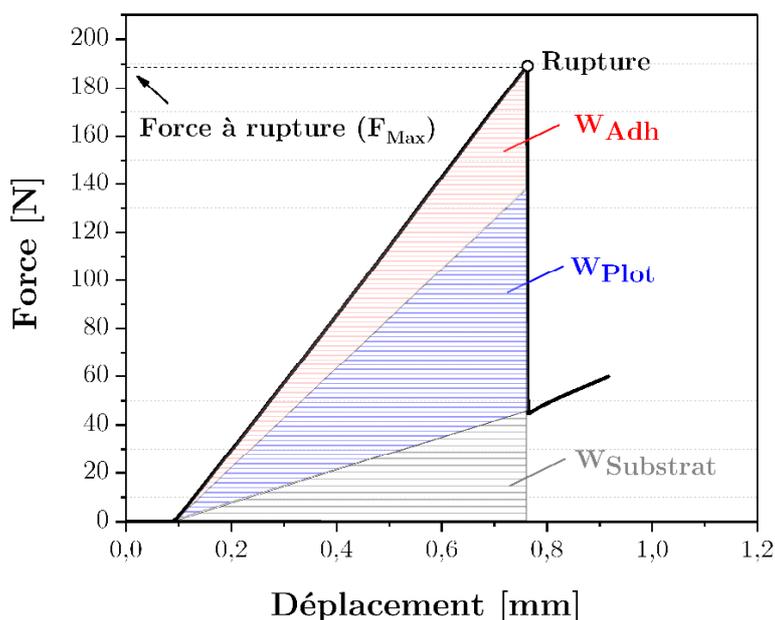


Figure V-1 : Représentation de l'énergie d'adhérence (W_{Adh}) et de l'énergie de déformation élastique du plot (W_{Plot}) et du substrat (W_{Substrat}), d'après [133].

Par conséquent, il est important de s'assurer que le plot est polymérisé dans les mêmes conditions d'un essai à l'autre, menant à un taux de conversion identique. Pour cela, une nouvelle préparation des échantillons de flexion trois-points est proposée. Sur l'alliage d'aluminium dégraissé, désoxydé et revêtu d'un sol-gel, l'adhésif modèle est appliqué sur une épaisseur de 0,3 mm. Cet échantillon est ensuite placé immédiatement sous lampe infrarouge pour effectuer la polymérisation. Une fois la polymérisation effectuée, les plots de flexion trois-points sont réalisés selon la méthode habituelle décrite dans le Chapitre II. La Figure V-2 présente la méthode choisie pour la détermination de l'adhérence après une polymérisation sous rayonnement infrarouge.



Figure V-2 : Méthode de préparation des échantillons de flexion trois-points.

Il est important de noter que cette méthode particulière a été mise en place afin de s'assurer que la mesure de la force à rupture en flexion trois points était possible en :

- s'affranchissant des problématiques de pénétration du rayonnement infrarouge ;
- et en s'assurant que le plot est exactement le même entre la polymérisation sous rayonnement infrarouge et en thermique pure (c.a.d. la même énergie de déformation de l'adhésif).

Pour rappel, la polymérisation est réalisée de trois manières différentes : la polymérisation sous rayonnement infrarouge comme précédemment décrite, comparativement à une polymérisation en thermique pure à la même température, et enfin, une polymérisation à 150 °C par palier (30 minutes à 60 °C suivi de 30 minutes à 90 °C et enfin 30 minutes à 150 °C). Pour chacune de ces trois polymérisations, quatre échantillons sont réalisés et testés en flexion trois-points afin de déterminer la force à rupture, caractéristique de l'adhérence : les résultats sont présentés dans la Figure V-3.

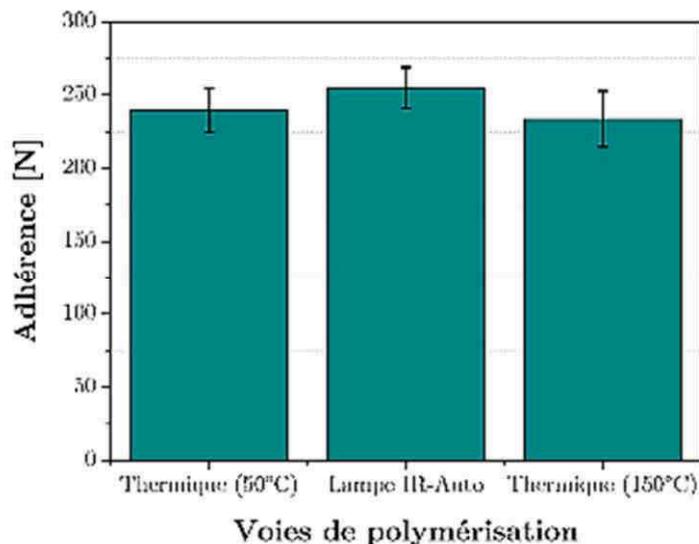


Figure V-3 : Adhérence du mélange DGEBA-TETA en fonction de la voie de polymérisation.

Tout d'abord, l'ensemble des échantillons testés jusqu'à la rupture présentent une rupture qui est interfaciale (c.a.d. qu'à l'œil nu, la rupture est adhésive) ; les valeurs de forces à rupture sont donc représentatives de l'adhérence (initiation adhésive de la rupture) pour les trois voies de polymérisation. À l'incertitude près, la force nécessaire à l'initiation de rupture est la même selon les trois voies de polymérisation. En d'autres mots, le niveau d'adhérence suite à la polymérisation sous lampe infrarouge est la même que pour une polymérisation à l'étuve et la température de polymérisation ne modifie pas l'adhérence du mélange DGEBA-TETA. Il semblerait donc au travers de ces premiers essais que le rayonnement infrarouge n'entraîne pas de modification significative de l'interaction polymère/métal.

Pour comparaison, dans la littérature, la polymérisation par micro-onde (qui est également caractérisé par un effet non thermique) entraîne une augmentation de l'adhérence mesurée par essai de joint à simple recouvrement [169].

2.2. Résistance en traction (Haltère)

Dans cette partie, les propriétés en traction sont déterminées avec des échantillons sous forme d'haltère selon la norme ISO 37. Les valeurs de contraintes à rupture et de module en traction sont fournies dans la Figure V-4, selon trois voies de polymérisation.

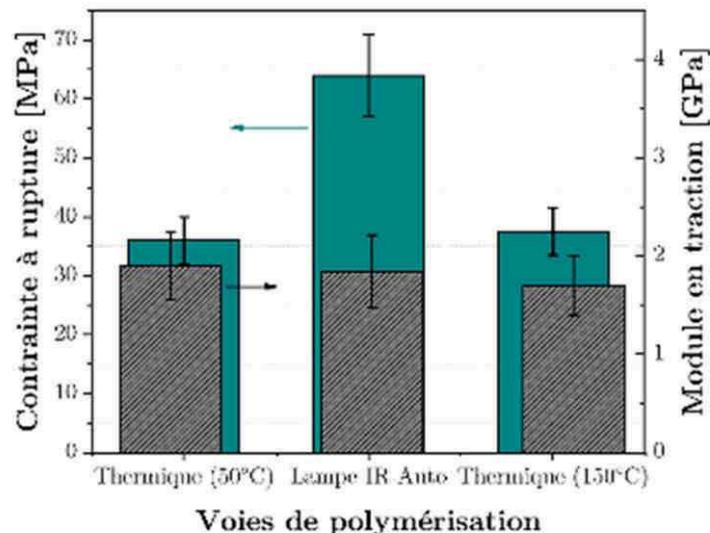


Figure V-4 : Contrainte à la rupture (▨) et module de traction (■) du mélange DGEBA-TETA en fonction de la voie de polymérisation.

Tout d'abord, la contrainte à rupture et le module en traction sont, à l'incertitude près, les mêmes pour les polymérisations en thermique pure à 50 et 150 °C. En d'autres mots,

les contraintes à rupture des deux mélanges DGEBA-TETA sont égales à 36 MPa et 37 MPa pour les polymérisations à 50 °C et 150 °C respectivement ; il peut cependant être noté une très légère tendance qui va vers l'augmentation de la contrainte à rupture et la diminution du module avec l'augmentation de la température, mais les écarts-types des mesures ne permettent pas de conclure fermement. Ces valeurs mesurées dans le cadre de ces travaux de thèse sont en deçà de ce qui est trouvé dans la littérature, qui décrit pour un mélange DGEBA-TETA complètement polymérisé (dans les conditions similaires à la polymérisation à 150 °C dans notre cas), une contrainte à rupture de 54 ± 3 MPa et un module de $2,33 \pm 0,13$ GPa [170]. Il faut noter que dans ce cas, la TETA utilisée est pure et non un mélange d'amine comme dans notre cas (D.E.H.TM 24).

Ensuite, dans le cas de la polymérisation sous infrarouge, les résultats sont plus prononcés et le rayonnement infrarouge permet d'obtenir un matériau plus résistant à la traction (+ 60 %), mais qui présente dans le même temps un module qui à l'incertitude près est le même que pour une polymérisation thermique. L'augmentation des propriétés mécanique en traction a déjà pu être observée dans le cas d'une polymérisation sous infrarouge [106] ; l'explication avancée dans le cas de cet article, et qui semble compatible avec la polymérisation sous lampe infrarouge réalisée dans ces travaux de thèse consiste en une polymérisation plus homogène sous rayonnement infrarouge entraînant une réduction des contraintes résiduelles dans le matériau². En revanche, l'utilisation de la lampe infrarouge n'a pas permis de mettre en avant l'effet non thermique et aucune corrélation n'est faite entre l'amélioration des propriétés en traction et la cinétique de réaction différente.

2.3. Résistance en flexion (Flexion 3 points)

L'autre propriété mécanique étudiée en fonction des différentes voies de polymérisation est la résistance en flexion (en trois points avec une distance entre appuie de 36 mm) sur des échantillons en forme de poutre. Dans cette configuration, la Figure V-5 montre les contraintes à rupture (σ_f) et les modules en flexion (E_f) pour une polymérisation thermique à 50 et 150 °C comparativement à une polymérisation sous lampe infrarouge selon le mode IR- Φ_{Auto} .

² Cette hypothèse sera débattue dans la partie 2.4 de ce Chapitre, à la page 179.

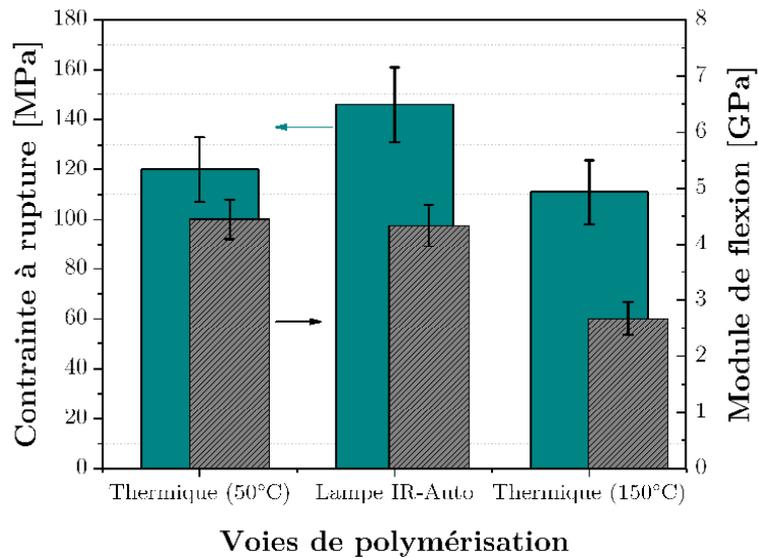


Figure V-5 : Contrainte à la rupture (■) et module de flexion (▨) du mélange DGEBA-TETA en fonction de la voie de polymérisation.

Concernant les voies de polymérisation thermique (50 et 150 °C), les contraintes à rupture et valeurs de modules sont différentes. En effet, la contrainte à rupture est plus faible lorsque la température de polymérisation augmente (120 ± 7 MPa à 50 °C pour 113 ± 7 MPa à 150 °C) mais reste comprise dans les incertitudes de mesures respectives ; il est par conséquent difficile de conclure quant à une influence de la température. En outre, le module en flexion est également plus faible dans le cas d'une température de polymérisation de 150 °C : 4,05 ± 0,17 GPa à 50 °C pour 2,41 ± 0,15 GPa à 150 °C, soit une diminution de 40 %). Les valeurs dans le cas de la polymérisation à 150 °C sont parfaitement comparables aux valeurs relevées dans la littérature : respectivement de 111 ± 3,6 MPa et 2,41 ± 0,04 GPa pour la contrainte et le module [170]. Pour rappel, la polymérisation à 150 °C a été effectuée par palier afin d'éviter les contraintes internes. Malgré cela, une diminution du module lorsque la température de polymérisation augmente est observée ; cela n'était pas attendue. Il n'y a pas d'explication à ce phénomène, si ce n'est la quantité d'échantillon qui est faible pour une comparaison statistique (quatre spécimen), même si les différences de module à 50 °C et 150 °C sont supérieures aux écart-types. Ensuite, le module en flexion du mélange DGEBA-TETA polymérisé sous rayonnement infrarouge est le même que la polymérisation par voie thermique (en considérant la même température). Enfin, la contrainte à rupture en flexion augmente de plus de 20 % avec la polymérisation sous lampe infrarouge (146 ± 8 MPa pour 120 ± 7 MPa). Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de la polymérisation sous micro-ondes de composites CFRP [171]. Dans le cas du composite étudié, les contraintes à rupture en flexion évoluent de 1552 ± 44 MPa sous micro-ondes à

1326 ± 29 MPa en thermique pure. Dans ces travaux, l'augmentation de la contrainte à rupture est expliquée par la diminution de la quantité d'air présente dans le matériau (bulles d'air) : ainsi, dans une autoclave (sous vide), la contrainte à rupture en flexion augmente alors jusque 1651 ± 32 MPa. Ramenés à ces travaux de thèse, la présence de bulles d'air, ou de contraintes interne (les deux peuvent être liées) sont deux pistes sérieuses pour l'explication de l'augmentation de la contrainte à rupture en flexion du mélange DGEBA-TETA.

2.4. Synthèse

Pour aider à la lecture de cette synthèse, les effets du rayonnement infrarouge sur les propriétés étudiées sont résumés dans le Tableau V-1 sous forme de tendance.

Tableau V-1 : Synthèse des évolutions des propriétés d'adhérence et mécanique due au rayonnement infrarouge.

Propriétés	Variation sous rayonnement IR
Adhérence (F_{Max})	=
Contrainte à rupture en traction (σ_r)	↑
Module en traction (E)	=
Contrainte à rupture en flexion (σ_f)	↑
Module en flexion (E_f)	=

Tout d'abord, les infrarouges n'améliorent ni ne diminuent l'adhérence de l'adhésif modèle sur substrat AA 2024-T3. Cela signifie que le rayonnement infrarouge **ne modifie pas l'interaction substrat/polymère**. Pour rappel, l'interaction métal/polymère sous rayonnement infrarouge a déjà été étudié d'un point de vue cinétique dans le chapitre IV ; il avait été démontré que le rayonnement infrarouge n'empêchait pas ou n'accélérait pas la formation de l'interphase polymère/substrat, caractéristique de l'interaction amine/métal. Concernant les propriétés mécaniques, les valeurs des modules en flexion et traction ne sont pas différentes après une polymérisation sous rayonnement infrarouge. Mis en regard de la $T_{g,\infty}$ du mélange DGEBA-TETA qui reste la même après la polymérisation sous infrarouge (une des observations faites dans le chapitre précédent), il semble donc très probable que le **réseau formé ne soit pas modifié** par le rayonnement infrarouge. Ensuite, en partant de cette hypothèse, la meilleure explication à l'augmentation des contraintes à rupture en flexion et traction semble être que le rayonnement infrarouge permet une polymérisation plus homogène que la polymérisation par voie thermique pure, **réduisant les contraintes internes**. Dans la littérature, les contraintes

internes sont connues pour les adhésifs polyépoxy comme une résultante des variations de volume qui ont lieu pendant la polymérisation. Les deux phénomènes qui entraînent une variation de volume sont le retrait (appelé aussi *Shrinkage*) dû aux réactions chimiques de polymérisation et l'expansion ou la contraction thermique due aux variations de température pendant la phase de refroidissement [172–174]. Quelque peu différent de la polymérisation infrarouge, mais dont des similitudes ont déjà été observées, la polymérisation par micro-ondes est également connue dans la littérature pour entraîner une modification des propriétés mécaniques de l'adhésif par libération des contraintes internes [153].

3. Effet des paramètres de la lampe IR

Jusqu'à présent, les effets des infrarouges sur les propriétés mécaniques et d'adhérence ont été vérifiés suivant les conditions de l'essai de référence (IR- Φ_{Auto}). Dans cette partie, les paramètres de la lampe infrarouge sont modifiés suivant un plan d'expérience afin de corréliser ces paramètres aux propriétés d'adhérence, de traction et de flexion de l'adhésif modèle. Par ailleurs, une optimisation de ces paramètres afin d'obtenir les propriétés maximales (modules et contraintes à rupture en traction et flexion) sera étudiée.

3.1. Plan d'expérience de type composite faces centrées

Grâce au plan d'expérience, les effets de trois facteurs sont étudiés : la distance entre l'émetteur infrarouge et l'échantillon en centimètre (A), la température induite de l'adhésif en °C (B), et la vitesse de chauffe en °C/min (C). Les facteurs et les niveaux associés sont présentés dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Facteurs et niveaux choisis pour le plan d'expérience.

Facteurs	Niveaux				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
A : Distance [cm]	16,8	20	30	40	43,1
B : Température [°C]	45,2	50	65	80	84,7
C : Vitesse de chauffe [°C/min]	2,2	3	5,5	8	8,8

Il faut noter que ces trois facteurs ont été choisis pour deux raisons bien précises. Tout d'abord, il s'agit des trois paramètres que l'utilisateur de la lampe peut contrôler. Ainsi, d'un point de vue industriel, il sera possible de proposer un paramétrage optimisé de la

lampe pour obtenir les propriétés mécaniques souhaitées. Mais surtout, ces paramètres vont permettre de décorrélérer les influences de la température et du flux radiatif ; en d'autres termes l'effet thermique et non thermique. En effet, le facteur vitesse de chauffe et distance auront un impact sur le flux radiatif émis, le premier pendant les premières minutes (c.a.d. les faibles taux de conversion), l'autre pendant toute la durée de l'essai. Enfin, le facteur température aura un impact sur les effets thermique et non thermique en même temps. Par conséquent, l'étude des facteurs significatifs permettra de déterminer le rôle des effets thermique et non thermique dans l'évolution des propriétés mécaniques. Dans le Tableau V-3, la corrélation attendue entre les effets thermique/non thermique et les facteurs significatifs est donnée. Ainsi, l'effet thermique des infrarouges (uniquement l'augmentation de la température) sera expliqué par la température (facteur B) comme paramètre influent unique. Si le facteur température est significatif avec les interactions AC, AB ou BC, alors les effets thermique et non thermique (couplés) seront à l'origine des variations de la réponse. Enfin, si les facteurs influents sont les paramètres A, C, leur effets quadratiques ou leurs interactions respectives, alors seul l'effet non thermique sera à l'origine des variations de propriétés mécaniques.

Tableau V-3 : Portée des facteurs significatifs dans la résolution du plan d'expérience.

	Effet thermique	Effet non thermique	Les deux
Facteurs significatifs	B, B ²	A, A ² , C, C ² , AB, BC, AC	B + AC, B + AB, B + BC

Ensuite, le Tableau V-4 fournit le nombre d'essais réalisés selon le plan d'expérience. Pour chaque série d'expériences, quatre échantillons sont réalisés. Les séries DOE-01 à DOE-06 correspondent à différents essais avec les mêmes valeurs de facteurs ; cela permet de vérifier que les réponses étudiées donnent des résultats reproductibles et sont adaptées au plan d'expérience choisi. En d'autres mots cela permet de tester la robustesse du système. Il est cependant important de noter que l'ensemble de ces six points ne seront pas pris en compte pour la résolution du plan d'expérience : seulement le premier. Pour chaque réponse étudiée, une analyse de Weibull sera effectuée avec les valeurs de ces six séries. En outre, d'autres séries sont effectuées plusieurs fois à différentes dates afin de vérifier la reproductibilité : les séries DOE-11 et DOE-12 correspondent aux mêmes paramètres, ainsi que les séries DOE-17 et DOE-18.

Tableau V-4 : Liste des essais du plan d'expérience.

Série	A	B	C	A Distance [cm]	B Température [°C]	C Vitesse de chauffe [°C/min]
DOE-01	0	0	0	30	65	5,5
DOE-02	0	0	0	30	65	5,5
DOE-03	0	0	0	30	65	5,5
DOE-04	0	0	0	30	65	5,5
DOE-05	0	0	0	30	65	5,5
DOE-06	0	0	0	30	65	5,5
DOE-07	+1	-1	+1	40	50	8
DOE-08	-1	-1	+1	20	50	8
DOE-09	-1	-1	-1	20	50	3
DOE-10	+1	-1	-1	40	50	3
DOE-11	0	-α	0	30	45,2	5,5
DOE-12	0	-α	0	30	45,2	5,5
DOE-13	+α	0	0	43,1	65	5,5
DOE-14	-α	0	0	16,8	65	5,5
DOE-15	0	0	-α	30	65	2,2
DOE-16	0	0	+α	30	65	8,8
DOE-17	0	+α	0	30	84,7	5,5
DOE-18	0	+α	0	30	84,7	5,5
DOE-19	-1	+1	-1	20	80	3
DOE-20	-1	+1	+1	20	80	8
DOE-21	+1	+1	+1	40	80	8
DOE-22	+1	+1	-1	40	80	3

Pour chaque série d'essais, cinq réponses seront étudiées : l'adhérence (en flexion trois-points), les propriétés de traction (contrainte à rupture et module) et les propriétés de flexion (contrainte à rupture et module). Dans la suite de cette partie, l'influence des paramètres sur la réponse sera étudiée, dans l'ordre, avec :

- la détermination des facteurs influents : valeur-p > 0,005 ;
- la résolution de l'Équation 44 : $Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + \varepsilon$;
- et enfin, l'expression de la réponse en fonction des paramètres significatifs sur un graphique 2D.

3.2. Influence des paramètres de la lampe sur la réponse en adhérence

La résolution du plan d'expérience par le logiciel Design Expert® permet de souligner que les termes significatifs sont les paramètres **C** (la vitesse de chauffe pour une *valeur-p* < 0,0001), le paramètre **A²** (l'effet quadratique de la distance pour une *valeur-p* de 0,0041) et que les paramètres **A et C** sont corrélés et sont significatifs (une *valeur-p* de 0,0071 pour la corrélation distance/rampe). Dans une moindre mesure, le paramètre **A** (la distance pour une *valeur-p* de 0,1203) à une forte probabilité d'être significatif. L'équation finale avec les facteurs codés pour la prédiction de l'adhérence du mélange DGEBA-TETA après une polymérisation sous infrarouge est fournie par l'Équation 45 et la même équation avec les facteurs réels (en cm pour la distance et en °C/min pour la vitesse de chauffe) est donnée dans l'Équation 46.

$$\text{Adh. [N]} = 197,7 - 9,7.A + 34,4.C + 22,6.AC + 37,7.A^2 \quad \text{Équation 45}$$

$$\begin{aligned} \text{Adh. [N]} = 484 - 18,4 \times \text{Distance} - 13,4 \times \text{Rampe} \\ + 0,9 \times \text{Distance} \times \text{Rampe} + 0,2 \times \text{Distance}^2 \end{aligned} \quad \text{Équation 46}$$

Ensuite, afin d'évaluer la qualité du modèle, les résidus Studentisés sont exprimés dans la Figure V-6.

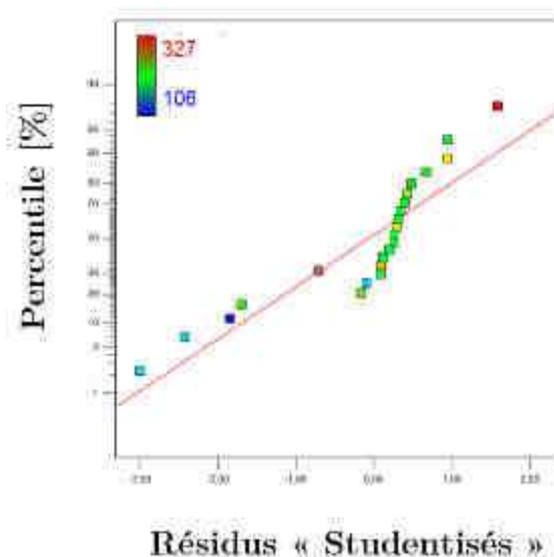


Figure V-6 : Tracé des résidus "Studentisés" pour les données d'adhérence mesurées en flexion trois-points.

La répartition des résidus Studentisés semble en adéquation avec les valeurs théoriques tirées de l'Équation 45 et l'Équation 46. Dans les bornes des paramètres utilisés pour le

plan d'expérience, ces équations peuvent être utilisées pour prédire les valeurs d'adhérence du mélange DGEBA-TETA sur AA 2024-T3 après une polymérisation sous infrarouge. Ensuite, dans la Figure V-7, l'adhérence est donnée en fonction des paramètres AC pour une valeur de température fixée à 65 °C. Les autres courbes 3D pour d'autres valeurs de rampe ne sont pas fournies, mais les conclusions restent les mêmes (c.a.d. les tendances sont identiques).

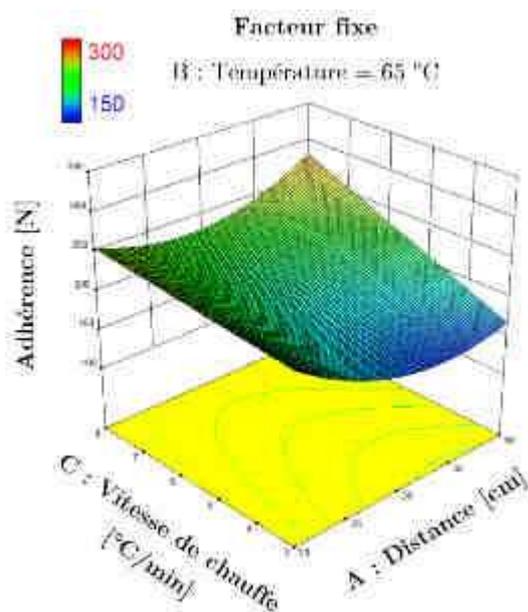


Figure V-7 : Influence des paramètres sur la mesure de l'adhérence en flexion 3 points, suivant les paramètres AC.

Sur cette figure, la dépendance de l'adhérence par rapport à la vitesse de chauffe (C) et à l'effet couplé de la vitesse de chauffe et de la distance (AC) est clairement visible. L'adhérence passe de 275 N pour une vitesse de chauffe et une distance maximale à un peu plus de 150 N pour une vitesse de chauffe minimale et une distance maximale. En revanche, à une vitesse de chauffe donnée, les valeurs d'adhérence changent peu en fonction du paramètre distance seul (paramètre A peu significatif). Cette première réponse du plan d'expérience ne valide pas les observations faites dans la comparaison simple d'une polymérisation à 50 °C en thermique et sous rayonnement infrarouge dans la partie précédente. Sur la Figure V-3, il avait été observé que la polymérisation infrarouge ne modifiait pas le niveau d'adhérence du mélange DGEBA-TETA sur AA 2024-T3 (respectivement 240 N et 255 N). Le plan d'expérience, et c'est l'avantage de la méthode, montre bien que la polymérisation infrarouge entraîne une modification de l'adhérence (de 150 à 300 N suivant les paramètres utilisés). En outre, en étudiant plus attentivement les facteurs significatifs, il est démontré que c'est l'effet non thermique qui entraîne une modification de l'adhérence, avec la vitesse de chauffe (C), la distance (A)

et l'interaction des deux (AC) comme facteurs significatifs. Ainsi, un flux radiatif important en début de polymérisation (c.a.d. une vitesse de chauffe élevée) entraîne une augmentation significative de l'adhérence.

3.3. Influence des paramètres de la lampe sur la réponse en traction

3.3.1. Contrainte à rupture en traction

Les essais réalisés suivant le plan d'expérience permettent de souligner que les paramètres A et C sont significatifs (la distance et la rampe pour des *valeur-p* respectives de 0,0002 et 0,0482) et que la corrélation des paramètres A et B est également significative (avec une *valeur-p* de 0,0013). L'équation finale avec les facteurs codés pour la prédiction de la contrainte en traction du mélange DGEBA-TETA après une polymérisation sous infrarouge est fournie par l'Équation 47 et la même équation avec les facteurs réels (en cm pour la distance et en °C/min pour la vitesse de chauffe et en °C pour la température) est donnée dans l'Équation 48.

$$\sigma_r [\text{MPa}] = 44,45 + 8,09A - 5,63B + 2,00C + 8,56AB \quad \text{Équation 47}$$

$$\begin{aligned} \sigma_r [\text{MPa}] = & 82,54 - 0,18 \times \text{Distance} - 0,81 \times \text{Température} \\ & + 0,799 \times \text{Rampe} \\ & + 7,19 \cdot 10^{-3} \times \text{Distance} \times \text{Température} \end{aligned} \quad \text{Équation 48}$$

Pour évaluer la qualité du modèle, mais sans conclusions outre mesure, les résidus Studentisés sont exprimés dans la Figure V-8.

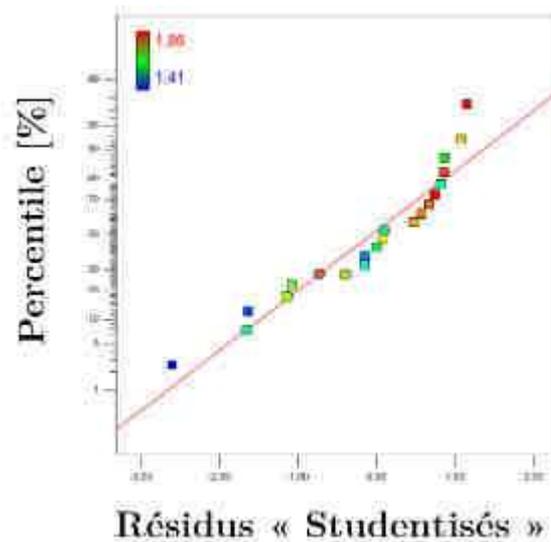


Figure V-8 : Tracé des résidus "Studentisés" pour les données contraintes en traction.

Les valeurs de la contrainte à rupture en traction suivant les paramètres A, B, C et AB de l'Équation 47 et l'Équation 48 sont bien en adéquation avec les contraintes à rupture mesurées dans les essais du plan d'expérience. Cela signifie que le modèle déterminé est fiable pour la prédiction de la contrainte en traction suivant les paramètres distance, rampe et température contenus dans les bornes telles qu'utilisées dans le plan d'expérience.

En outre, la contrainte à rupture en traction est exprimée en fonction des paramètres A et B dans la Figure V-9 dont le paramètre C (la vitesse de chauffe) est fixé à 5,5 °C/min.

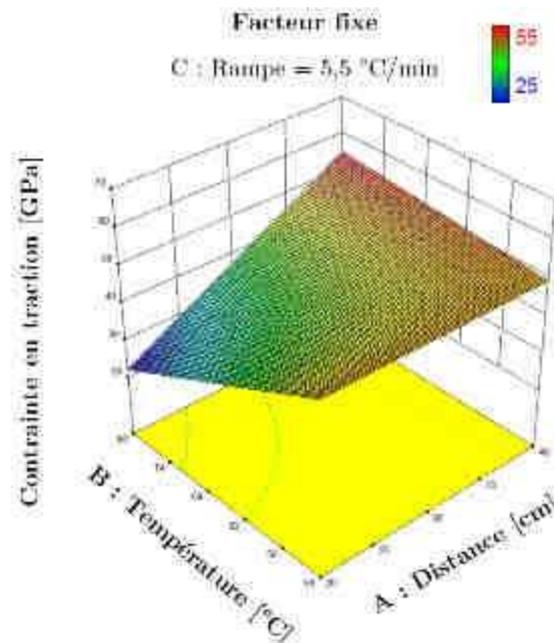


Figure V-9 : Influence des paramètres sur la mesure de la contrainte à rupture en traction, suivant les paramètres AB.

La corrélation des paramètres A et B est vraiment visible sur ce graphique avec une augmentation importante de la contrainte à rupture lorsque la température diminue à une faible distance et une faible diminution de la contrainte lorsque la température diminue à distance plus importante. Bien que AB soit significatif, le facteur B (température) ne l'est pas ; alors que les facteurs A, et C le sont. Cela indique clairement que les variations de contrainte à rupture en traction sont gouvernées par l'effet non thermique du rayonnement infrarouge.

3.3.2. Module de traction

Parmi les paramètres du plan d'expériences, seule la corrélation des paramètres B et C (BC donc) est significative sur la réponse « module de traction » (avec une *valeur-p* de 0,0211). L'équation finale avec les facteurs codés pour la prédiction du module en traction du mélange DGEBA-TETA après une polymérisation sous infrarouge est fournie par l'Équation 49 et la même équation avec les facteurs réels (en °C/min pour la rampe et en °C pour la température) est donnée dans l'Équation 50.

$$E_r[\text{GPa}] = 1,74 + 3,11 \cdot 10^{-3}B + 0,06C - 0,093BC - 0,10B^2 \quad \text{Équation 49}$$

$$E_r[\text{GPa}] = -1,02 + 0,067 \times \text{Température} + 0,186 \times \text{Rampe} - 2,48 \cdot 10^{-3} \times \text{Température} \times \text{Rampe} \quad \text{Équation 50}$$

Bien que le facteur BC soit significatif, le poids de ce facteur sur le modèle est très faible. En d'autres mots, l'influence du rayonnement (c.a.d. l'effet non thermique) sur le module en flexion n'est pas avéré ; et s'il existe, il est négligeable et ne peut pas être utilisé pour optimiser les valeurs du module.

Le tracé des résidus Studentisés dans la Figure V-10 permet d'évaluer la qualité du modèle déterminé à l'issue des données du plan d'expérience.

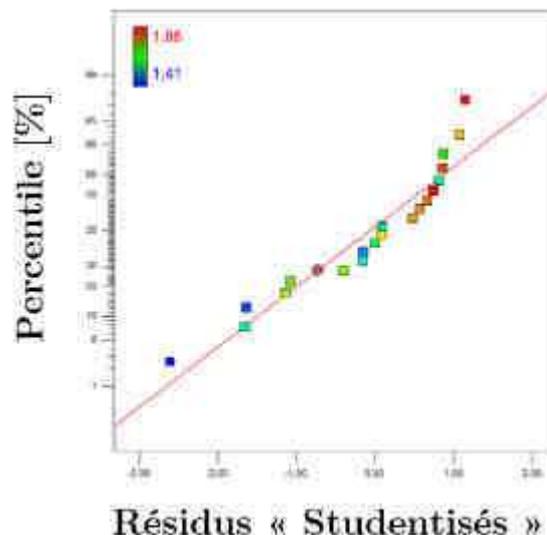


Figure V-10 : Tracé des résidus "Studentisés" pour les données de module en traction.

L'étude des résidus studentisés montre qu'une très bonne adéquation entre les données du modèle et de l'expérience existe. Ainsi, le modèle proposé est robuste.

Pour terminer, la Figure V-11 exprime le module en traction en fonction des paramètres B et C.

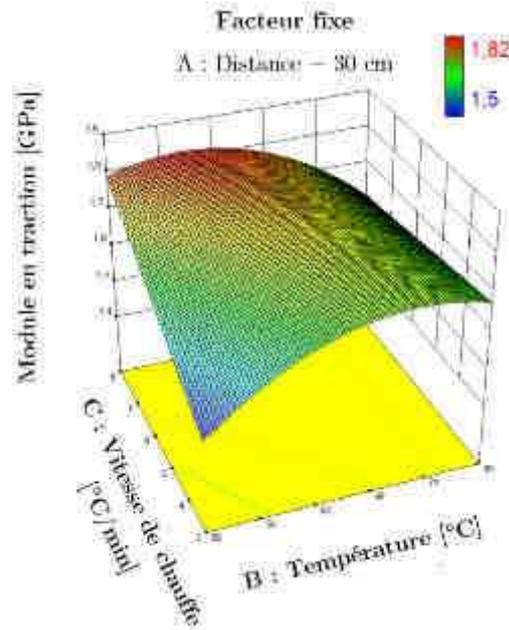


Figure V-11 : Influence des paramètres sur la mesure du module en traction, suivant les paramètres BC. Sur cette figure, il est clairement identifiable que les paramètres B et C séparément ne sont pas significatifs et que c'est bien la corrélation des paramètres B et C qui joue un rôle dans la réponse étudiée.

3.4. Influence des paramètres de la lampe sur la réponse en flexion

3.4.1. Contrainte en flexion

La résolution du plan d'expérience a permis de montrer que les facteurs significatifs pour la contrainte à rupture en flexion sont la température et la distance. La résolution du plan d'expérience montre que les termes significatifs sont les paramètres B (la température pour une *valeur-p* de 0,0009), le paramètre B² (l'effet quadratique de la température pour une *valeur-p* de 0,0009) et le paramètre C² (l'effet quadratique de la rampe pour une *valeur-p* de 0,0263). En revanche, les paramètres A et C, seuls, ne sont pas significatifs, mais le paramètre AB l'est dans une moindre mesure (*valeur-p* de 0,0993). L'équation finale avec les facteurs codés pour la prédiction de la contrainte en flexion du mélange DGEBA-TETA après une polymérisation sous infrarouge est fournie par l'Équation 51 et la même équation avec les facteurs réels (en cm pour la distance, en °C/min pour la rampe et en °C pour la température) est donnée dans l'Équation 52.

$$\sigma_y \text{ [MPa]} = 148,83 + 0,21A - 19,92B - 0,43C + 12,79AB - 21,65B^2 - 14,76C^2 \quad \text{Équation 51}$$

$$\begin{aligned} \sigma_y \text{ [MPa]} = & -76,26 - 5,52 \times \text{Distance} + 8,62 \times \text{Température} \\ & + 25,79 \times \text{Rampe} + 0,08 \times \text{Distance} \times \text{Température} \\ & - 0,096 \times \text{Température}^2 - 2,36 \times \text{Rampe}^2 \end{aligned} \quad \text{Équation 52}$$

Par ailleurs, afin d'évaluer la qualité du modèle, les résidus Studentisés sont exprimés dans la Figure V-12.

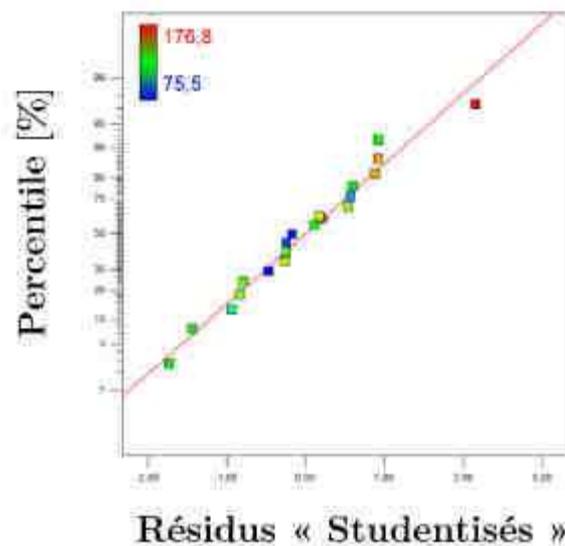


Figure V-12 : Tracé des résidus "Studentisés" pour les données de contraintes à rupture en flexion trois-points.

Ici, et même plus encore que pour l'adhérence, le modèle prédictif de la contrainte en flexion en fonction des paramètres de polymérisation sur demande par rayonnement infrarouge est fiable. En effet, les résidus Studentisés sont en accord avec les valeurs théoriques du modèle représentées par la ligne rouge. Le modèle proposé est robuste et pourra ainsi être utilisé pour l'optimisation des paramètres dans la partie 4 de ce chapitre.

Dans la Figure V-13, la contrainte en flexion est exprimée en fonction des paramètres A et B (A étant significatif et AB peu significatif) pour une valeur fixe de la vitesse de chauffe à 5,5 °C/min.

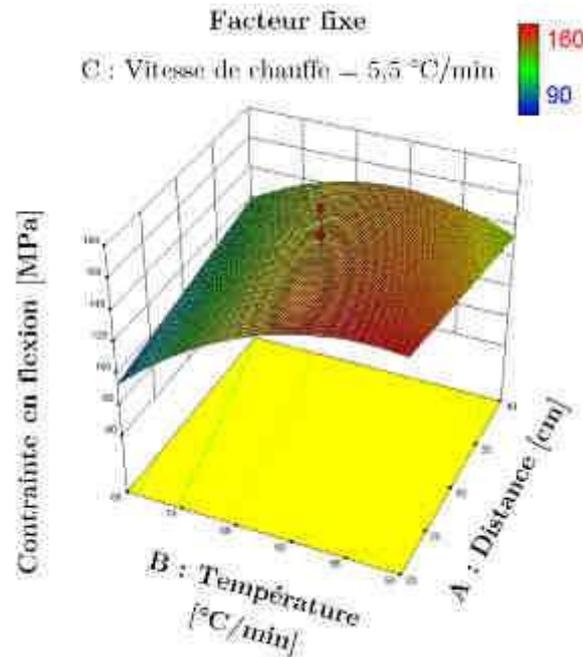


Figure V-13 : Influence des paramètres sur la contrainte en flexion trois-points, suivant les paramètres AC.

Sur cette figure, le paramètre B (la température) apparaît bien comme étant significatif puisque pour des valeurs de vitesse de chauffe et de distances fixes, la contrainte en flexion varie de 90 à 160 MPa.

3.4.2. Module en flexion

Ensuite, grâce au plan d'expérience et au logiciel Design Expert, il est démontré que seule la température est un terme significatif (le paramètre B pour une *valeur-p* de 0,0110). Tous les autres paramètres (A et C), corrélés ou non (AB, AC et BC), quadratique ou non (A^2 , B^2 et C^2) ne sont pas significatifs. Les équations du module en flexion en fonction de la température sont fournies :

$$E_y[\text{GPa}] = 3,09 - 0,41B \quad \text{Équation 53}$$

$$E_y[\text{GPa}] = 4,89 - 0,028 \times \text{Température} \quad \text{Équation 54}$$

Pour évaluer la qualité du modèle, mais sans conclusions outre mesure, les résidus Studentisés sont exprimés dans la Figure V-14.

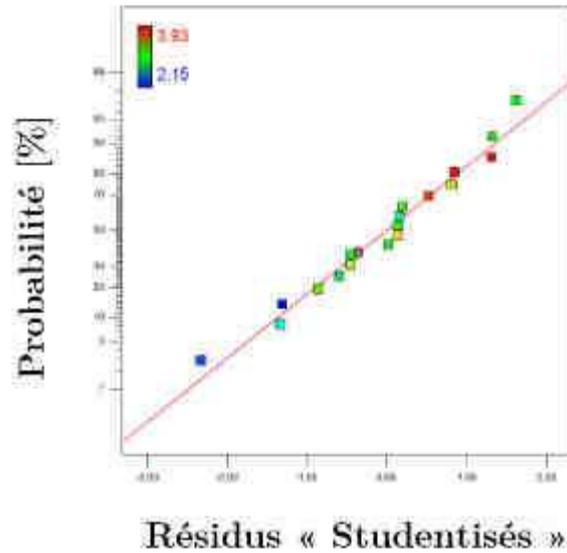


Figure V-14 : Tracé des résidus "Studentisés" pour les données de module en flexion.

Ici encore, l'étude des résidus studentisés démontre que le modèle prédit par le plan d'expérience est en adéquation avec les données expérimentales.

Par conséquent, dans la Figure V-15, le module en flexion n'est exprimé qu'en fonction du paramètre B pour une valeur fixe de la vitesse de chauffe à 5,5 °C/min et une distance fixe de 30 cm.

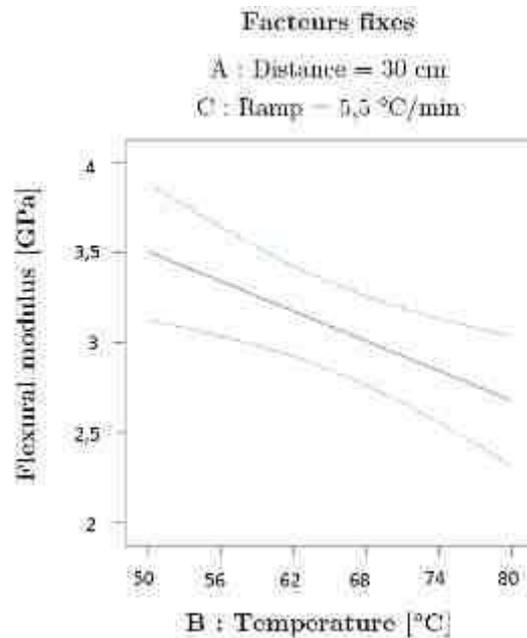


Figure V-15 : Influence des paramètres sur la mesure du module en flexion, suivant le paramètre B.

D'après cette figure, la valeur du module diminue avec l'augmentation de la température. En reprenant les données de la Figure V-5 de la partie précédente, plusieurs conclusions

peuvent être tirées. Tout d'abord, le module en flexion du mélange DGEBA-TETA diminue bien avec la température. Ensuite, le rayonnement infrarouge ne semble pas avoir d'effet négatif ou positif sur la valeur du module en flexion. En d'autres termes, la diminution du module observée dans la Figure V-15 n'est pas caractéristique du rayonnement infrarouge, mais plutôt de l'augmentation de la température (qu'elle soit réalisée dans une étuve ou par un émetteur infrarouge). Par conséquent, les paramètres de la lampe ne permettront pas, outre le contrôle de la température induite, d'optimiser la valeur du module en flexion : l'effet non thermique n'entraîne aucune modification de la valeur de module en flexion.

3.5. Vérification du point de référence

Avant de débiter les essais d'optimisation, il est important de vérifier que les résultats obtenus dans les conditions de l'essai de référence IR- Φ_{Auto} sont conformes aux résultats prédits par les modèles du plan d'expérience. Cette validation est d'autant plus importante que les conditions de l'essai de référence (50 °C à 20 cm pour une vitesse de chauffe de 5,5 °C/min) ne font pas parties d'un point du cube du plan d'expérience. Dans le Tableau V-5, ces résultats sont présentés.

Tableau V-5 : Résultats des propriétés mécaniques de l'adhésif polymérisé par rayonnement infrarouge (IR- Φ_{Auto}) comparativement aux prédictions fournies par le modèle.

	σ_r [MPa]	E [GPa]	σ_f [MPa]	E_r [GPa]	F_{Max} [N]
Données expérimentales	60 ± 7	1,8 ± 0,4	146 ± 15	4,3 ± 0,5	255 ± 14
Données du plan d'expérience	55 ± 9	1,7 ± 0,1	153 ± 14	3,6	251
Erreur (%)	8,5 %	5,5 %	4,8 %	16 %	1,5 %

La correspondance entre les propriétés prédites par le modèle et celles mesurées en pratique est très bonne pour le module en traction, la contrainte en flexion et l'adhérence (moins de 5 % d'écart). La prédiction sur la contrainte à rupture est acceptable (moins de 10 % d'écart), mais est assez éloignée de la réalité dans le cas du module en flexion (environ 15 % d'écart).

4. Optimisation des paramètres initiaux

Dans cette dernière partie, l'objectif est de déterminer les paramètres expérimentaux de la lampe infrarouge afin d'optimiser les propriétés de l'adhésif polymérisé par rayonnement infrarouge. Pour cela, les équations obtenues précédemment sont réutilisées. À partir de ces équations, il est possible de figer certaines données d'entrées et de hiérarchiser les réponses souhaitées en fonction de leur importance. Plusieurs scénarios ont été réalisés. Plusieurs informations seront présentées pour analyser les résultats des optimisations. Tout d'abord, les **paramètres optimaux** seront présentés sur des diagrammes avec les valeurs minimales et maximales du plan d'expérience. Il est à noter que toutes les optimisations seront comprises dans le domaine expérimentale (c.a.d. qu'aucun point en dehors du cube ne sont possibles). Ainsi la valeur de l'optimum (-●- pour les facteurs et -●- pour les réponses) sera placée sur un diagramme dont la valeur minimale du plan d'expérience est à gauche et la valeur maximale à droite. En étudiant la position des réponses dans le domaine expérimental, il est possible de calculer la **désirabilité** qui correspond à la moyenne des positions de chacune des réponses (par exemple une désirabilité de 0,75 signifie qu'en moyenne les réponses optimisées sont à 75 % des valeurs maximales de l'ensemble du plan d'expérience).

Dans certains cas, une seconde figure sera présentée avec l'influence de la modification des paramètres température et distance sur l'optimum calculé (la température et la distance sont les deux paramètres les plus significatifs sur l'ensemble du plan d'expérience).

4.1. Paramètres libres et réponses optimisés sans pondération (compromis)

Cette première optimisation permet de déterminer quels sont les paramètres de la lampe afin d'obtenir un adhésif dont les propriétés mécaniques (adhérence, contrainte à rupture et module en flexion et traction) sont les plus élevés. Pour cela, les données d'entrées choisies sont :

- une distance comprise entre 20 et 40 cm, sans optimum recherché ;
- une température entre 40 et 100 °C, sans optimum recherché ;
- une rampe entre 2 et 10 °C/min, sans optimum recherché.

Les propriétés recherchées sont :

- une adhérence la plus élevée possible (pondération 1) ;
- une contrainte à rupture en traction la plus élevée possible (pondération 1) ;
- un module en traction le plus élevé possible (pondération 1) ;
- une contrainte à rupture en flexion la plus élevée possible (pondération 1) ;
- un module en flexion le plus élevé possible (pondération 1).

Dans la Figure V-16, les paramètres optimaux et les réponses associées sont présentés.

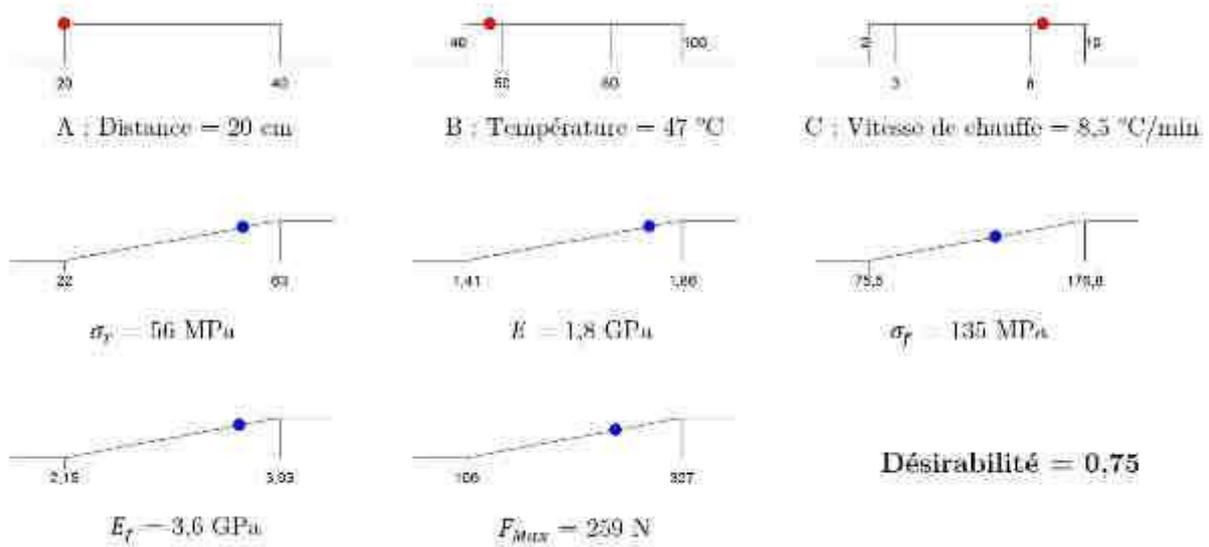


Figure V-16 : Paramètres de la lampe infrarouge calculés à partir des modèles issus du plan d'expérience pour l'optimisation n°1.

D'après les modèles déterminés à partir des données du plan d'expérience, les paramètres optimaux de la lampe sont une distance entre l'échantillon et l'émetteur de 20 cm, une rampe de montée en température de 8,4 °C/min avec une température induite de 47 °C.

Par ailleurs, dans la Figure V-17, l'influence de l'évolution des paramètres température et distance sur cette optimisation est présentée sous forme de graphique en 2D.

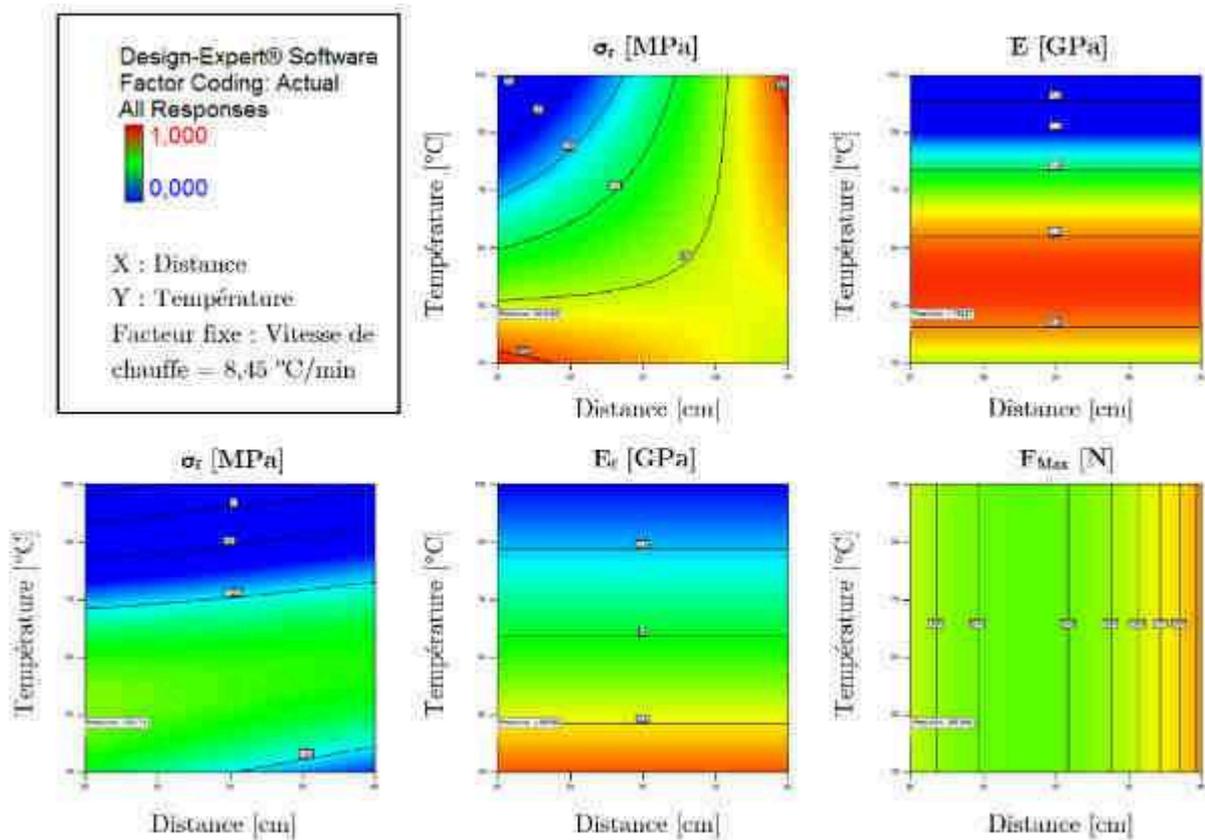


Figure V-17 : Influence de la température et de la distance sur les réponses, à partir de l'optimum.

D'après cette figure, le paramètre le plus sensible dans l'optimisation est la température. En effet, les réponses changent peu si la distance est modifiée. En revanche, la température est déterminante et une petite modification de celle-ci entraîne de grandes variations dans les réponses.

4.2. Température minimisée/réponses optimisés sans pondération

Cette seconde optimisation a pour objectif de déterminer la température la plus basse possible tout en conservant un compromis dans les réponses. Cette optimisation vise à simuler les conditions et paramètres industriels de la polymérisation infrarouge (polymérisation sur demande à basse température). Ainsi, les données d'entrées choisies sont :

- une distance comprise entre 20 et 40 cm, sans optimum recherché ;
- une température entre 40 et 100 °C, la plus faible possible ;
- une rampe entre 2 et 10 °C/min, sans optimum recherché.

Les propriétés recherchées sont :

- une adhérence la plus élevée possible (pondération 1) ;
- une contrainte à rupture en traction la plus élevée possible (pondération 1) ;
- un module en traction le plus élevé possible (pondération 1) ;
- une contrainte à rupture en flexion la plus élevée possible (pondération 1) ;
- un module en flexion le plus élevé possible (pondération 1).

La Figure V-18 présente les résultats de cette optimisation (facteurs et réponses).

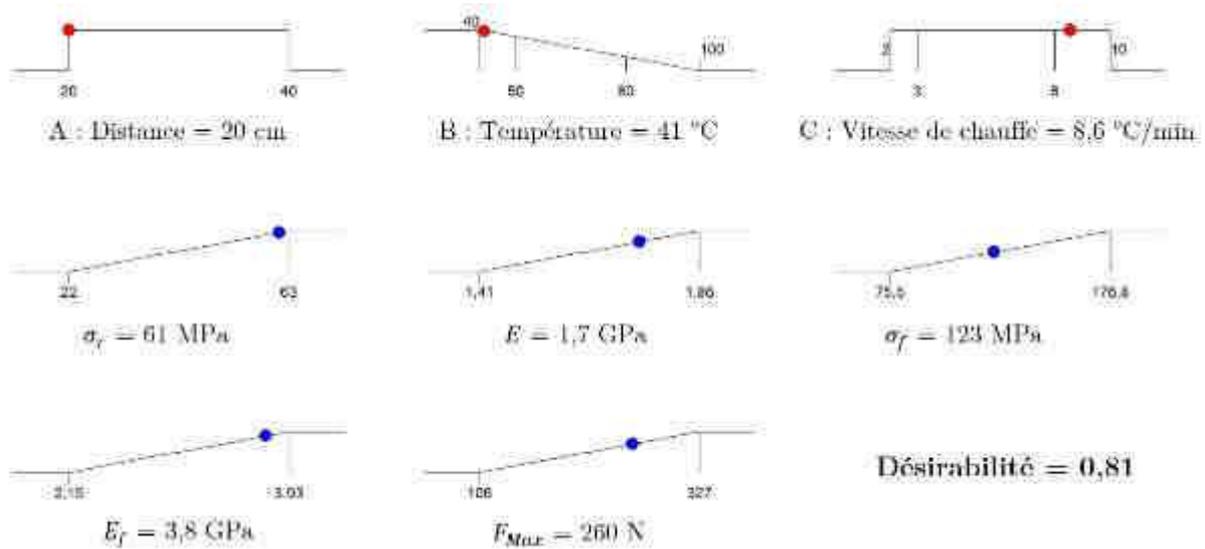


Figure V-18 : Paramètres de la lampe infrarouge calculés à partir des modèles issus du plan d'expérience pour l'optimisation n°2.

Dans cette seconde optimisation, les paramètres ne sont finalement pas si différents de la précédente optimisation : la distance et la vitesse de chauffe sont les mêmes et la température est légèrement plus faible. Ainsi, il est démontré ici qu'une polymérisation sur demande est possible, même à basse température, tout en optimisant les propriétés mécaniques. Par exemple, la contrainte et le module en traction sont parmi les plus élevés de l'ensemble des résultats du plan d'expérience (points bleus -●- très proches de la valeur maximale) : la désirabilité est ainsi de 0,81.

4.3. Paramètres libres/adhérence prépondérante

Dans cette troisième optimisation, le but est de déterminer les paramètres optimaux afin de proposer un adhésif dont l'adhérence est la plus élevée possible. Ainsi, les données d'entrées choisies sont :

- une distance comprise entre 20 et 40 cm, sans optimum recherché ;
- une température entre 40 et 100 °C, sans optimum recherché ;
- une rampe entre 2 et 10 °C/min, sans optimum recherché.

Les propriétés recherchées sont :

- une adhérence la plus élevée possible (pondération 5) ;
- une contrainte à rupture en traction la plus élevée possible (pondération 1) ;
- un module en traction le plus élevé possible (pondération 1) ;
- une contrainte à rupture en flexion la plus élevée possible (pondération 1) ;
- un module en flexion le plus élevé possible (pondération 1).

La Figure V-19 fournit les paramètres optimaux calculés par le logiciel pour cette optimisation et les résultats mécaniques prédits à partir du modèle.

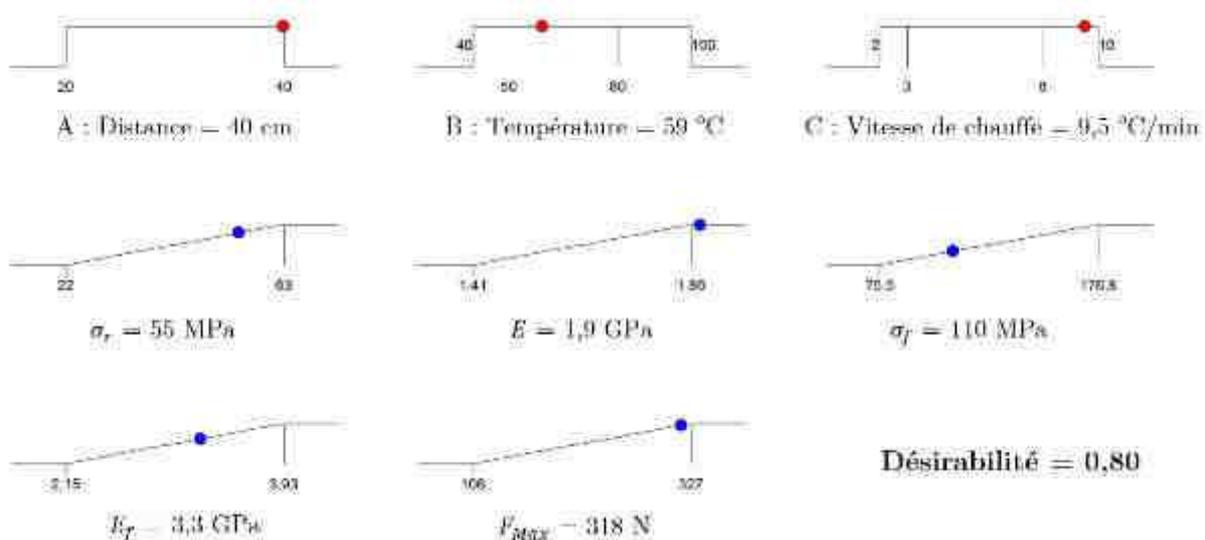


Figure V-19 : Paramètres de la lampe infrarouge calculés à partir des modèles issus du plan d'expérience pour l'optimisation n°2.

Pour cette troisième optimisation, les paramètres optimaux sont différents des deux précédents. La distance est de 40 cm avec une température de l'adhésif induite d'environ 60 °C et une vitesse de chauffe de 9,56 °C/min. Avec ces paramètres, l'adhérence est

excellente (plus de 95 % de la valeur maximale possible), tout en conservant une désirabilité moyenne de 80 %. En revanche, il est vrai que la température induite est élevée par rapport à ce qui a été fait dans ces travaux et les besoins industriels.

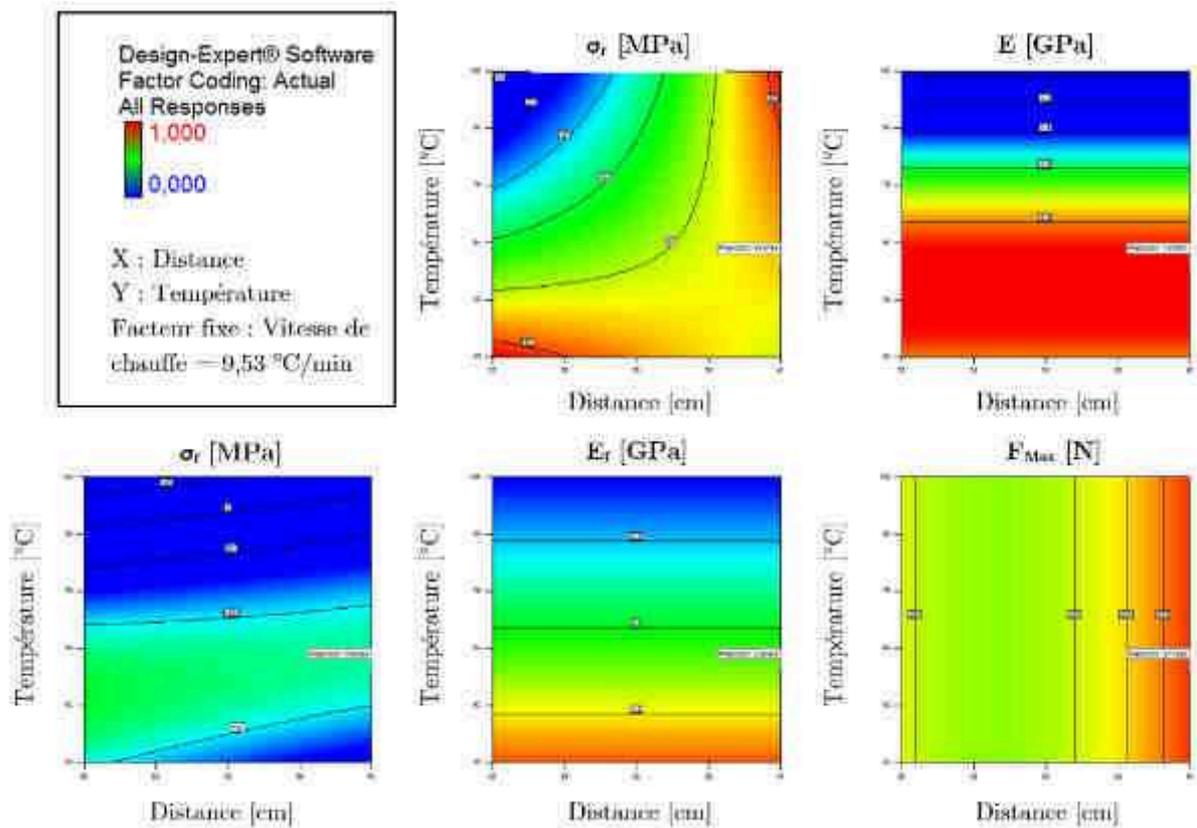


Figure V-20 : Influence de la température et de la distance sur les réponses, à partir de l'optimum n°3.

Pour cette troisième optimisation, une modification des paramètres de la lampe entraîne une forte fluctuation dans la réponse. Par conséquent, il est possible de proposer des paramètres qui entraînent une adhérence maximisée, mais les propriétés mécaniques obtenues sont moins robustes.

5. Conclusions

Ce dernier chapitre a été consacré à l'étude des propriétés mécaniques (adhérence, contrainte à rupture et module en traction et flexion) de l'adhésif modèle après polymérisation infrarouge. Il a été structuré en cinq parties afin de répondre à cinq problématiques particulières, à savoir :

- Quelle préparation de surface et quel test pour mesurer l'adhérence de manière fiable ?
- Quelles sont l'adhérence et les propriétés en traction et flexion de l'adhésif polymérisé sous lampe infrarouge ?
- Quel sont les paramètres significatifs sur les propriétés mécaniques de l'adhésif modèle ?
- Peut-on optimiser les paramètres expérimentaux de la lampe IR afin améliorer l'adhérence et les propriétés en traction et en flexion de l'adhésif ?

À la première question, une étude statistique (analyse de Weibull et analyse en composante principale) de l'adhérence du mélange DGEBA-TETA a permis de valider le choix du traitement de surface de l'alliage d'aluminium AA 2024-T3 et la méthode de test pour la mesure de l'adhérence : la **flexion trois-points** sur de l'alliage aluminium, dégraissé, **désoxydée** et revêtu d'un **sol-gel**.

Ensuite les propriétés mécaniques étudiées dans ce chapitre ont été déterminées pour l'adhésif modèle polymérisé sous infrarouge (selon les conditions de l'essai de référence de ces travaux de thèse : IR- Φ_{Auto}) comparativement à une polymérisation en thermique pure à la même température (50 °C). Les résultats observés montrent que les propriétés d'**adhérence** et les **modules** en traction et flexion ne sont **pas modifiés** par le rayonnement infrarouge. En revanche, les **contraintes à rupture** en traction et en flexion **augmentent** lorsque la polymérisation sous rayonnement infrarouge est considérée, avec une augmentation de 60 % et de 20 % respectivement pour la traction et la flexion. Cette différence est expliquée par l'hypothèse selon laquelle les infrarouges permettent une polymérisation plus homogène et réduisent les contraintes internes de l'adhésif modèle.

Par ailleurs, une troisième partie a été consacrée à l'étude des facteurs influents de la polymérisation sous lampe infrarouge. Pour cela, un **plan d'expérience** (DoE) composés faces centrées a été réalisée avec la distance, la température induite et la vitesse de chauffe pour facteurs ; les réponses du plan d'expérience sont les cinq propriétés mécaniques étudiées jusque-là (adhérence, contraintes et modules en traction et flexion). Le

plan d'expérience a permis de déterminer les **facteurs significatifs** pour chacune des réponses en proposant un **modèle mathématique** pour la prédiction des valeurs des propriétés mécaniques. La prédiction des propriétés mécaniques pour l'essai de référence IR- Φ_{Auto} est en adéquation avec les valeurs obtenues expérimentalement et permettent de montrer que le modèle proposé est valide. En outre, la détermination des facteurs significatifs ont permis de montrer que les améliorations des contraintes à rupture en traction et flexion après polymérisation infrarouge étaient expliquées par **l'effet non thermique** du rayonnement infrarouge.

Pour terminer, l'optimisation des paramètres expérimentaux (autrement dit les facteurs) a été proposée selon plusieurs scénarios : soit pour une **optimisation** orientée procédé (température la plus basse possible avec les propriétés mécaniques les plus élevées possibles) soit selon une optimisation orientée produit (adhérence la plus élevée possible). Cela permet de proposer différents paramètres d'utilisation de la lampe infrarouge en fonction des propriétés de l'adhésif modèle recherchées.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés pendant ces trois années de thèse portent sur l'étude de la **polymérisation sur demande** par rayonnement infrarouge d'un adhésif modèle. Ce dernier est composé d'un mélange stœchiométrique entre un prépolymère époxyde (DGEBA) et un durcisseur aminé (Triéthylène tetramine). Resitués dans le contexte industriel, ces travaux de thèse font référence aux *liquid Shim* (en français, pâtes de calage). Ces derniers sont appliqués en grande quantité sur les structures d'aéronefs dont la problématique industrielle porte sur les **temps technologiques** : afin d'avoir un temps de manipulation suffisant (environ 1 heure), le temps de complète polymérisation est extrêmement long (une dizaine d'heures) et allonge les temps de fabrication des structures. Idéalement, les constructeurs aéronautiques souhaiteraient une pâte de calage qui **polymérise lentement** à température ambiante et qui puisse être **activée sur demande**. Afin de répondre à cette attente industrielle forte, les deux grands thèmes de recherche exposés dans cette thèse ont été l'étude cinétique de la réaction époxyde-amine sous rayonnement infrarouge puis la détermination de propriétés mécaniques après cette polymérisation.

Le premier objectif de ces travaux était donc de définir les cinétiques de réaction du mélange DGEBA-TETA par **voie thermique** (réalisée dans une étuve). Différentes méthodes de suivi de réaction ont été utilisées, comme l'analyse spectroscopique (MIR et PIR) ou l'analyse thermique (DSC en mode isotherme ou dynamique). Ainsi, la pertinence de ces trois méthodes a été vérifiée en suivant la cinétique du système modèle à différentes températures. À température ambiante, le taux de conversion maximal du système modèle est de 0,7 et atteint la valeur maximale de 1 uniquement pour des températures de réticulation supérieures ou égales à 150 °C. Cela s'explique par le fait que pour atteindre un taux de conversion de 1, la température de réticulation doit être au-dessus de la température de transition vitreuse infinie pour que le système reste dans un état caoutchoutique jusqu'à complète réticulation. L'évolution de la vitesse maximale de réticulation a été mise en évidence en fonction de la température et comme attendu, il apparaît que l'augmentation de la température entraîne une augmentation non linéaire de la vitesse de réticulation. Ensuite, comme **la formation d'interphase** a été considérée dans l'ensemble de ces travaux, une deuxième partie de l'étude cinétique par voie conventionnelle a été réalisée sur un mélange DGEBA-TETA modifiée par l'alliage aluminium 2024-T3. Malgré des vitesses de réaction entre les mélanges avec et sans interphase identiques, la polymérisation complète du système est obtenue pour un léger excès d'amine dans le cas de la formation d'interphase (1,1 à 1,2). En d'autres termes, la formation d'interphase déplace la stœchiométrie du mélange et se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse.

La suite de ce projet a été consacré à l'étude **cinétique** sous rayonnement **infrarouge**. Même si beaucoup de travaux seraient encore à accomplir sur ce thème de recherche, de nombreuses conclusions ont pu être apportées. Après avoir caractérisé la lampe infrarouge (détermination du spectre d'émission dans le MIR et le flux radiatif), l'essai de référence (IR- Φ_{Auto}) a permis de démontrer que la polymérisation sous lampe infrarouge entraîne une cinétique différente de celle observée en thermique pure avec un **effet thermique** (augmentation de la température de l'adhésif) et **non thermique** (effet direct du rayonnement sans augmentation de température). Ainsi, sans modification de la formulation (par exemple l'ajout de photoamorceurs), la polymérisation sur demande via cette voie de polymérisation est possible, avec parfois des effets différents suivant les substrats utilisés. Alors qu'un substrat en **PE** est parfaitement inerte, la polymérisation sur **composite** entraîne une augmentation de la cinétique de polymérisation par une augmentation de la température de l'adhésif. Ainsi, le substrat composite permet d'ac-

croître l'effet thermique de la polymérisation sous lampe infrarouge. Quant à la polymérisation sur **verre**, elle permet une augmentation de la cinétique de polymérisation avec un profil cinétique différent probablement due à la réflexion du rayonnement infrarouge sur le substrat. Ainsi, un substrat en verre permet d'accroître l'effet non thermique de la polymérisation sous émetteur infrarouge. Ensuite, en modifiant les conditions expérimentales des essais de polymérisation sous rayonnement infrarouge (dans un réfrigérateur ou sur Carboglace™), il a été facilement démontré que l'effet non thermique était corrélé au flux radiatif de la lampe. Une étude plus approfondie a permis également de mettre en avant la présence d'un **effet plafonné des infrarouges** : c'est pourquoi, au-delà d'une certaine quantité d'énergie, l'augmentation du flux radiatif n'entraîne pas d'augmentation de l'effet non thermique. Cette conclusion reste partielle car elle est issue d'un faible nombre d'expériences. Des essais supplémentaires en modifiant l'adhésif modèle pourront venir confirmer cette observation.

Par la suite, le **mécanisme** de l'effet non thermique a été étudié. Il est important de noter que parmi les hypothèses possibles, l'ionisation ou l'excitation physique de l'oxygène de l'oxirane n'est pas possible : le rayonnement infrarouge n'est pas suffisamment énergétique. Plusieurs essais ont alors été réalisés pour proposer un mécanisme de l'effet non thermique. D'abord, l'utilisation de **filtres** placés entre l'émetteur infrarouge et l'adhésif modèle a permis de démontrer que l'effet non thermique mettait en jeu les **fonctions époxydes**. En effet, un filtre ne laissant passer que les infrarouges qui interagissent avec les groupements époxydes conserve l'effet non thermique ; ce qui n'est pas le cas avec un autre filtre qui ne laisse passer que le rayonnement qui interagit avec les fonctions amines. Par ailleurs, la modification du mélange DGEBA-TETA a permis de mettre en avant que cet effet non thermique ne fût possible que si la réaction **époxyde-amine primaire** était considérée. En effet, un mélange entre un prépolymère époxyde et un durcisseur ne contenant que des amines secondaires ne présente plus d'effet non thermique sous rayonnement infrarouge. Pour terminer les essais sur le mécanisme, les énergies d'activation entre les polymérisations en thermique pure et sous rayonnement infrarouge ont été calculées. Ainsi, pour les faibles taux de conversions, les énergies d'activation sont faibles ($< 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et augmentent pour atteindre un plateau de 45 kJ.mol^{-1} . De plus, pendant tout le processus de polymérisation, les énergies d'activation de la réaction ayant lieu sous rayonnement infrarouge restent inférieures à celles obtenues lors d'une polymérisation thermique. Par conséquent, l'hypothèse que **le rayonnement infrarouge interagit avec les groupements époxydes** et s'accompagne d'une agitation locale du groupement réactif semble la plus probable. Cependant, l'approche retenue dans

ces travaux de thèse est purement phénoménologique (c.a.d. issue d'expériences au laboratoire) et réalisée avec peu d'itérations et sans expériences croisées. Pour aller plus loin, il semblerait approprié de poursuivre la piste phénoménologique en conduisant certaines expériences au laboratoire, avec :

- d'autres modifications du mélange DGEBA-TETA en faisant intervenir des monomères de fonctionnalité 1 afin de cibler plus particulièrement ce qui se produit entre les groupements réactifs ;
- l'utilisation d'un laser qui n'émet qu'à 915 cm^{-1} afin de confirmer les conclusions de l'essai réalisé avec le filtre époxy ;
- la réalisation d'essais de polymérisation sous rayonnement infrarouge en contrôlant le flux radiatif en lieu et place de la température.

Dans le même temps, il serait pertinent de considérer également une approche mécanistique durant laquelle :

- L'interaction rayonnement-matière serait étudiée de manière locale avec la modélisation à l'échelle atomique de ce qui peut se produire lorsque les fonctions oxiranes sont excitées par un rayonnement infrarouge. En effet, les interactions époxyde-amine ont déjà été étudiées dans la littérature par DFT (Density Functional Theory)[175].
- Les réactions se produisant avec d'autres intermédiaires réactionnels seraient étudiées, grâce à la modélisation par DFT. Pour cela, certaines publications traitent déjà des intermédiaires réactionnels de la réaction époxyde-amine, comme par exemple les travaux de Okumoto [176]. Selon cette méthode, il serait alors possible de modéliser les interactions époxydes-amines primaires qui amènent à des énergies d'activation similaires à celles calculées de manière phénoménologique.

La dernière partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude des propriétés mécaniques (adhérence, contraintes à rupture et modules en traction et flexion) de l'adhésif modèle après polymérisation sous rayonnement infrarouge. D'abord, grâce à l'analyse de Weibull et l'analyse en composante principale, la validation du choix du traitement de surface de l'alliage d'aluminium AA 2024-T3 et la méthode de test pour la mesure de l'adhérence a été possible : il s'agit de la **flexion trois-points** sur de l'alliage aluminium, dégraissé, **désoxydé** et revêtu d'un **sol-gel**. Ensuite les propriétés mécaniques étudiées ont été déterminées pour l'adhésif modèle polymérisé sous infrarouge comparativement à une polymérisation en thermique pure à la même température ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les résultats

montrent que le rayonnement infrarouge ne modifie pas les propriétés d'**adhérence** et les **modules** en traction et flexion, mais que les **contraintes à rupture** en traction et en flexion **augmentent** respectivement de 60 % et de 20 %. Cette différence est expliquée par l'hypothèse selon laquelle les infrarouges permettent une polymérisation plus homogène et réduisent les **contraintes internes** de l'adhésif modèle. Par ailleurs, une dernière partie a été consacrée à l'étude des facteurs influents de la polymérisation sous lampe infrarouge. Pour cela, un **plan d'expérience** (DoE) composites faces centrées a été réalisé avec la distance, la température induite et la vitesse de chauffe comme facteurs ; les réponses du plan d'expérience sont les cinq propriétés mécaniques étudiées jusque-là (adhérence, contraintes et modules en traction et flexion). Le plan d'expérience a permis de déterminer les **facteurs significatifs** pour chacune des réponses en proposant un **modèle mathématique** pour la prédiction des valeurs des propriétés mécaniques. La prédiction des propriétés mécaniques pour l'essai de référence IR- Φ_{Auto} est en adéquation avec les valeurs obtenues expérimentalement et permettent de démontrer que le modèle proposé est valide. En outre, la détermination des facteurs significatifs a permis de montrer que les améliorations des contraintes à rupture en traction et flexion après polymérisation infrarouge étaient expliquées par **l'effet non thermique** du rayonnement infrarouge. Pour terminer, l'optimisation des paramètres expérimentaux (autrement dit les facteurs) a été proposée selon plusieurs scénarios : soit pour une **optimisation** orientée procédé (température la plus basse possible avec les propriétés mécaniques les plus élevées possibles) soit selon une optimisation orientée produit (adhérence la plus élevée possible). Cela permet de proposer différents paramètres d'utilisation de la lampe infrarouge en fonction des propriétés de l'adhésif modèle recherchées.

En définitive, ces travaux de thèse ont permis de mettre en avant de nombreux phénomènes qui sont peu décrits dans la littérature : l'effet non thermique est connu et étudié dans le cas de la polymérisation par micro-ondes mais n'a jamais été mis en avant pour les infrarouges ; il faut noter qu'aujourd'hui encore cet effet est sujet à controverse. Les essais et conclusions permettent l'émergence d'hypothèses, plus ou moins étayées mais beaucoup de travaux de recherche restent encore à réaliser pour en tirer des conclusions définitives : l'approche mécanistique par des modèles est une possibilité. Ensuite, l'adhésif utilisé est un mélange modèle entre la DGEBA et la TETA. Il semble important de réaliser la même étude cinétique et mécanique dans le cas d'adhésifs formulés. Par exemple, la nature des substrats joue un rôle dans l'effet non thermique des infrarouges : qu'en est-il alors s'ils sont ajoutés directement à la formulation ? L'ajout de **fibres de**

carbone permettrait par exemple de reproduire les observations faites sur substrat composite et l'ajout de **billes de verre** celles pour le substrat en verre. Cela permettrait donc de proposer un adhésif dont les effets thermique et non thermique du rayonnement infrarouge seraient amplifiés. Enfin, l'augmentation de la cinétique est observée par effet non thermique des infrarouges : qu'en est-il de la présence de **catalyseur** ? L'ajout de catalyseurs phénoliques ou à base d'amine tertiaires pourrait être envisagé. Existe-il alors une synergie entre l'effet non thermique (catalyse physique en quelque sorte) et la présence de catalyseurs (catalyse chimique), ou les effets s'annulent-ils ?

Références bibliographiques

- [1] **M. Mrazova**, *Advanced composite materials of the future in aerospace industry*, Incas Bull. 5 (2013) 139–150.
- [2] **G. Marsh**, *Boeing's 787: trials, tribulations, and restoring the dream*, Reinf. Plast. 53 (2009) 16–21.
- [3] **G. Marsh**, *The challenge of composite fuselage repair*, Reinf. Plast. 56 (2012) 30–35.
- [4] **L. Mezeix, A. Seman, M.N.M. Nasir, Y. Aminanda, A. Rivai, B. Castanié, P. Olivier, K.M. Ali**, *Spring-back simulation of unidirectional carbon / epoxy flat laminate composite manufactured through autoclave process*, Compos. Struct. 124 (2015) 196–205.
- [5] **M. Ali, Y. Nawab, A. Saouab, A.S. Anjum, M. Zeeshan**, *Fabrication induced spring-back in thermosetting woven composite parts with variable thickness*, J. Ind. Text. (2017) 1–14.
- [6] **A.J. Comer, W.S. Stanley, T.M. Young, T. Fatigue**, *Thermo-Mechanical Fatigue Analysis of Liquid Shim in Mechanically Fastened Hybrid Joints for Aerospace Applications*, (2011) 2–3.
- [7] **V. Anes, R. Pedro, E. Henriques, M. Freitas, L. Reis**, *Bonded joints of dissimilar adherends at very low temperatures - An adhesive selection approach*, Theor. Appl. Fract. Mech. 85 (2016) 99–112.
- [8] **O. Moussa, A.P. Vassilopoulos, T. Keller**, *Experimental DSC-based method*

- to determine glass transition temperature during curing of structural adhesives, *Constr. Build. Mater.* 28 (2012) 263–268.
- [9] **G. Kortaberria, P. Arruti, N. Gabilondo, I. Mondragon**, *Curing of an epoxy resin modified with poly(methylmethacrylate) monitored by simultaneous dielectric/near infrared spectroscopies*, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 129–136. 2210.
- [10] **P. Cognard**, *Colles et adhésifs*, Techniques de l'Ingénieur, 2001.
- [11] **G. Dailyn, R. Xavier, F.-F. Xavier, S. Angels**, *New catalysts for diglycidyl ether of bisphenol A curing based on thiol/epoxy click reaction*, *Eur. Polym. J.* 59 (2014) 377–386.
- [12] **B. Ellis**, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Springer Science, Dordrecht, 1993.
- [13] **C. Barrère, F. Dal Maso**, *Résines époxy réticulées par des polyamides : structure et propriétés*, *Rev. L'institut Français Du Pétrole.* 52 (1997) 317–335.
- [14] **T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, L. Leibler**, *Control of reactions and network structures of epoxy thermosets*, *Prog. Polym. Sci.* 62 (2016) 126–179.
- [15] **J. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams**, *Thermosetting polymers*, 1st edn, Marcel Dekker (New York), 2002.
- [16] **A. Keller, K. Masania, A.C. Taylor, C. Dransfeld**, *Fast-curing epoxy polymers with silica nanoparticles: properties and rheo-kinetic modelling*, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 236–251.
- [17] **S. Corezzi, D. Fioretto, S.C. Santucci, S. Capaccioli, R. Casalini, M. Lucchesi, E. Hempel, M. Beiner**, *Relation between structural relaxation time and configurational entropy: a test of the Adam-Gibbs model on epoxy resins*, *Philos. Mag. B.* 82 (2002) 339–346.
- [18] **T.M.H. Nguyen**, *Systèmes epoxy-amine incluant un catalyseur externe phenolique: Cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique*, Thèse de l'Université du Sud Toulon-Var, 2007.
- [19] **S. Paz-Abuin, A. Lopez-Quintela, M. Varela, M. Pazos-Pellín, P. Prendes**, *Method for determination of the ratio of rate constants, secondary to primary amine, in epoxy-amine systems*, *Polymer (Guildf).* 38 (1997) 3117–3120.
- [20] **S. Vyazovkin**, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Springer, Switzerland, 2015.
- [21] **C. Paris**, *Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable*, Thèse de l'Université de Toulouse, 2011.
- [22] **P.J. Halley, M.E. Mackay**, *Chemorheology of Thermosets - An Overview*, *Polym. Eng. Sci.* 36 (1996) 593–609.
- [23] **J.L. Han, K.H. Hsieh, W.Y. Chiu**, *Kinetics of curing reaction of epoxide catalyzed by tertiary amine*, *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1993) 1099–1106.
- [24] **C. Jochum, N. Rabearison, J.-C. Grandidier**, *Modélisation prédictive de la*

- cinétique de cuisson des époxy avec prise en compte de la diffusion et de la dépendance en température: application à la résine LY 556, in: *Compte-Rendu Des JNC 17*, 2011: pp. 1–10.
- [25] **T.F. Saunders, M.F. Levy, J.F. Serino**, *Mechanism of the tertiary amine-catalyzed dicyandiamide cure of epoxy resins*, *J. Polym. Sci., Part A. 1* (1967) 1609–1617.
- [26] **A. Yousefi, P.G. Lafleur, R. Gauvin**, *Kinetic studies of thermoset cure reactions: A review*, *Polym. Compos.* 18 (1997) 157–168.
- [27] **V.L. Zvetkov**, *Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. II. Isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine*, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 1069–1090.
- [28] **P.K. Balasubramani, J.O. Iroh**, *Mechanism and kinetics of curing of Diglycidyl Ether of bisphenol A (DGEBA) resin by chitosan*, *Polym. Eng. Sci.* 10 (2016) 1–10.
- [29] **M. Natarajan, S.C. Murugavel**, *Cure kinetics of bio-based epoxy resin developed from epoxidized cardanol-formaldehyde and diglycidyl ether of bisphenol-A networks*, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 387–396.
- [30] **M.R. Kamal, S. Sourour**, *Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure*, *Polym. Eng. Sci.* 13 (1973) 59–64.
- [31] **S. Sourour, M.R. Kamal**, *Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics*, *Thermochim. Acta.* 14 (1976) 41–59.
- [32] **M. Javdanitehran, D.C. Berg, E. Duemichen, G. Ziegmann**, *An iterative approach for isothermal curing kinetics modelling of an epoxy resin system*, *Thermochim. Acta.* 623 (2016) 72–79.
- [33] **J.L. Bailleul, G. Guyonvarch, B. Garnier, Y.J.D. Delaunay**, *Identification des propriétés thermiques de composites fibres de verre / résines thermodurcissables Application a roptimisation des procédés de moulage*, *Rev. Générale Therm.* 35 (1996) 65–77.
- [34] **S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli**, *Kinetic methods to study isothermal and nonisothermal epoxy-anhydride cure*, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 2294–2303.
- [35] **S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli**, *Mechanism and Kinetics of Epoxy–Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry*, *Macromolecules.* 29 (1996) 1867–1873.
- [36] **H.L. Friedman**, *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 6 (1963) 183–195.
- [37] **E.A. Turi**, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, Orlando, Florida, 1981.
- [38] **N. Sbirrazzuoli, A. Mititelu-Mija, L. Vincent, C. Alzina**, *Isoconversional*

- kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures*, *Thermochim. Acta.* 447 (2006) 167–177.
- [39] **M. Vafayan, M.H. Beheshty, M.H.R. Ghoreishy, H. Abedini**, *Advanced integral isoconversional analysis for evaluating and predicting the kinetic parameters of the curing reaction of epoxy prepreg*, *Thermochim. Acta.* 557 (2013) 37–43.
- [40] **N. Sbirrazzuoli, U.D.N. Antipolis**, *Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry . Part 2 . Effect of additional noise on single-peak methods*, *Thermochim. Acta.* 273 (1996) 169–184.
- [41] **J.H. Flynn, L.A. Wall**, *General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers*, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 70A (1966) 487–523.
- [42] **T. Ozawa**, *Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis*, *J. Therm. Anal.* 2 (1970) 301–324.
- [43] **J.H. Flynn**, *The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates*, *J. Therm. Anal.* 27 (1983) 95–102.
- [44] **T. Ozawa**, *A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (1965) 1881–1886.
- [45] **C.D. Doyle**, *Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data*, *J. Appl. Polym. Sci.* 5 (1961) 285–292.
- [46] **C.D. Doyle**, *Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data*, *J. Applied Polym. Sci.* 6 (1962) 639–642.
- [47] **N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, L. Elégant**, *Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry . Part 3 - Peak maximum evolution methods and isoconversional methods*, *Thermochim. Acta.* 293 (1997) 25–37.
- [48] **T. Akahira, T. Sunose**, *Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials*, *Res. Rep. Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)*. 16 (1971) 22–31.
- [49] **W. Meelua, R. Molloy**, *Isoconversional kinetic analysis of ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone : Steric influence of titanium (IV) alkoxides as initiators*, *J. Polym. Res.* 19 (2012) 17–19.
- [50] **D. Verchère, H. Sautereau, J.P. Pascault, C.C. Riccardi, S.M. Moschiar, R.J.J. Williams**, *Buildup of Epoxycycloaliphatic Amine Networks. Kinetics, Vitrification, and Gelation*, *Macromolecules.* 23 (1990) 725–731.
- [51] **J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya**, *Mechanistic modeling of epoxy-amine kinetics. 1. Model compound study*, *Macromolecules.* 25 (1992) 979–985.
- [52] **H. Möhler, E. Kaisersberger**, *Thermal analysis of polymeric materials looked at from the environmental and recycling point of view*, *J. Therm. Anal.* 40 (1993) 807–820.
- [53] **J.W. McBain, D.G. Hopkins**, *On Adhesives and Adhesive Action*, *J. Phys. Chem. A.* 29 (1925) 188–204.

- [54] **S.M. Skinner, R.L. Savage, J.E.R. Jr**, *Electrical Phenomena in Adhesion . I . Electron Atmospheres in Dielectrics*, J. Appl. Phys. 24 (1953) 438–450.
- [55] **S. Buchan, W.D. Rae**, *Chemical Nature of the Rubber to Brass Bond*, Inst. Rubber Ind. 21 (1946) 323–342.
- [56] **S.S. Voyutskii**, *No Title*, Rubber Chem. Technol. 30 (1971) 449–445.
- [57] **H. Shornhorn**, *Adhesion, Fundamentals and Practice*, New York, 1970.
- [58] **A.N. Gent, J. Schultz**, *Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material*, J. Adhes. 3 (1972) 281–294.
- [59] **M. Coulaud**, *Rôle des interfaces et interphases dans les assemblages collés*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [60] **M. Aufray**, *Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [61] **H. Kollek**, *Some aspects of chemistry in adhesion on anodized aluminium*, Int. J. Adhes. Adhes. 5 (1985) 75–80.
- [62] **G. Randall, J.P. Bell**, *Epoxy adhesion to metals*, Adv. Polym. Sci. 75 (1986) 33–71.
- [63] **S. Bentadjine**, *Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases époxy-diamine / métal*, Thèse de l'Institut National de Sciences Appliquées de Lyon, 2000.
- [64] **R.G. Dillingham, F.J. Boerio**, *Interphase Composition in Aluminum/Epoxy Adhesive Joints*, J. Adhes. 24 (1987) 315–335.
- [65] **C. Fauquet, P. Dubot, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, M.R. Vilar, M. Villatte**, *Adsorption of monoethanolamine on clean, oxidized and hydroxylated aluminium surfaces: a model for amine-cured epoxy/aluminium interfaces*, Appl. Surf. Sci. 81 (1994) 435–441.
- [66] **A.A. Roche, J. Bouchet, S. Bentadjine**, *Formation of epoxy-diamine/metal interphases*, Int. J. Adhes. Adhes. 22 (2002) 431–441.
- [67] **S. Bentadjine, R. Petiaud, A.A. Roche, V. Massardier**, *Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates*, Polymer (Guildf). 42 (2001) 6271–6282.
- [68] **F. Debontridder**, *Influence de l'acidité de surface sur les mécanismes précurseurs de formation d'une interphase dans les assemblages époxy-aluminium*, Thèse de l'Université Paris XI, 2001.
- [69] **J. Kanzow, P.S. Horn, M. Kirschmann, V. Zaporojtchenko, K. Dolgner, F. Faupel, C. Wehlack, W. Possart**, *Formation of a metal/epoxy resin interface*, Appl. Surf. Sci. 239 (2005) 227–236.
- [70] **W. Possart, J.K. Krüger, C. Wehlack, U. Müller, C. Petersen, R. Bactavatchalou, A. Meiser**, *Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces*, Comptes Rendus Chim. 9

- (2006) 60–79.
- [71] **M. Aufray, A.A. Roche**, *Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation*, *Int. J. Adhes. Adhes.* 27 (2007) 387–393.
- [72] **J. Bouchet**, *Influence des propriétés d'interphase sur les comportements d'éléments structuraux de multi-matériaux carbone-époxy/aluminium: cas des absorbeurs d'énergie*, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I, 2000.
- [73] **N.P. Cheremisinoff**, *Electrotechnology*, William Andrew Publishing, New Jersey, 1996.
- [74] **J. Yungwirth, Christian, D. Wetzels, Eric, M. Sands, James**, *Induction Curing of a Phase-Toughened Adhesive*, Army Res. Lab. ARL-TR-299 (2003) 30.
- [75] **B.K. Fink, S.H. McKnight**, *Ferromagnetic Nano-Particulate and Conductive Mesh Susceptors for Induction-Based Repair of Composites*, Army Res. Lab. 298 (1998) 7.
- [76] **S. Yarlagadda, B.K. Fink, J.W. Gillespie**, *Resistive Susceptor Design for Uniform Heating during Induction Bonding of Composites*, *J. Compos. Mater.* 33 (1999) 928–940.
- [77] **J. Jacob, L.H.L. Chia, F.Y.C. Boey**, *Review: Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials*, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 5321–5327.
- [78] **D.A. Lewis, J.D. Summers, T.C. Ward, J.E. McGrath**, *Accelerated Imidization Reactions Using Microwave Radiation*, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* 30 (1992) 1647–1653.
- [79] **S.A. Galema**, *Microwave chemistry*, *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 233–238.
- [80] **E. Marand, K.R. Baker, J.D. Graybeal**, *Comparison of Reaction Mechanisms of Epoxy Resins Undergoing Thermal and Microwave Cure from in Situ Measurements of Microwave Dielectric Properties and Infrared Spectroscopy*, *Macromolecules.* 25 (1992) 2243–2252.
- [81] **K. Baker, E. Marand, J. Graybeal**, *Dielectric constant measurement of polymers undergoing cure*, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 66 (1992) 422.
- [82] **P.K.D. V Yarlagadda, E.C. Cheok**, *Study on the microwave curing of adhesive joints using a temperature-controlled feedback system*, *J. Mater. Process. Technol.* 91 (1999) 128–149.
- [83] **J. Berlan, P. Giboreau, S. Lefeuvre, C. Marchand**, *Synthèse organique sous champ microondes: Premier exemple d'activation spécifique en phase homogène*, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 2363–2366.
- [84] **D.R. Baghurst, D.. M.P. Mingos**, *Design and application of a reflux modification for the synthesis of organometallic compounds using microwave dielectric loss heating effects*, *J. Organomet. Chem.* 384 (1990) 57–60.
- [85] **R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell**, *The use of microwave ovens for rapid organic synthesis*, *Tetrahedron*

- Lett. 27 (1986) 279–282.
- [86] **G. Majetich, R. Hicks**, *Applications of microwave-accelerated organic synthesis*, Radiat. Phys. Chem. 45 (1995) 567–579.
- [87] **E.M. Petrie**, *Handbook of adhesives and sealants*, Mc Graw-Hill, New York, 2007.
- [88] **N. Moreau**, UV-cured hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of aeronautical metallic substrates, Thèse de l'Université de Haute-Alsace, 2012.
- [89] **D.A.C. Stueriga, P. Gaillard**, *Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy: Part I: Historical background and fundamentals of wave-matter interaction*, J. Microw. Power Electromagn. Energy. 31 (2016) 87–100.
- [90] **A. De Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno**, *Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects*, Chem. Soc. Rev. 34 (2005) 164–178.
- [91] **S.-T. Chen, S.-H. Chiou, K.-T. Wang**, *Enhancement of Chemical Reactions by Microwave Irradiation*, J. Chinese Chem. Soc. 38 (1991) 85–91.
- [92] **T.T. Meek, R.D. Blake, J.D. Katz, J.R. Bradberry, M.H. Brooks**, *Cation diffusion in glass heated using 2.45 GHz radiation*, J. Mater. Sci. Lett. 7 (1988) 928–931.
- [93] **J. Wei, M.C. Hawley, J.D. DeLong, M. Demeuse**, *Comparison of Microwave and Thermal Cure of Epoxy Resins*, Polym. Engineering Sci. 33 (1993) 1132–1140.
- [94] **C. Corp**, *Infrared drying and curing systems*, Met. Finish. 108 (2010) 275–279.
- [95] **A. Belhamra, R. Diabi, A. Moussaoui**, *Technology and applications of infrared heating in the industrial area*, J. Eng. Appl. Sci. 7 (2007) 1183–1187.
- [96] **P. Kiran Kumar, N. V Raghavendra, B.K. Sridhara**, *Development of infrared radiation curing system for fiber reinforced polymer composites: An experimental investigation*, Indian J. Eng. Mater. Sci. 18 (2011) 24–30.
- [97] **B. Chern, T. Moon, J. Howell**, *On-line processing of unidirectional fiber composites using radiative heating: I. Model*, J. Compos. Mater. 36 (2002) 1905–1934.
- [98] **B. Chern, T.J. Moon, J.R. Howell**, *On-Line Processing of Unidirectional Fiber Composites Using Radiative Heating: II. Radiative Properties, Experimental Validation and Process Parameter Selection*, J. Compos. Mater. 36 (2002) 1935–1965.
- [99] **Y.H. Lu, M.S. Zhan**, *Copolyimide imidization induced by far-infrared radiation*, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 43 (2005) 2154–2160.
- [100] **Y.K. Xu, M.S. Zhan, K. Wang**, *Structure and properties of polyimide films during a far-infrared-induced imidization process*, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 42 (2004) 2490–2501.
- [101] **J.W. Choi, W.P. Chun, S.H. Oh, K.J. Lee, S. Il Kim**, *Experimental studies on a combined near infrared (NIR) curing system with a convective oven*, Prog. Org. Coatings. 91 (2016) 39–49.
- [102] **I. Mabbett, J. Elvins, C. Gowenlock, P. Jones, D. Worsley**, *Effects of*

- highly absorbing pigments on near infrared cured polyester/melamine coil coatings*, Prog. Org. Coatings. 76 (2013) 1184–1190.
- [103] **C.E. Gowenlock, I. Mabbett, D.A. Worsley**, *Optimization of Near Infrared Cured Polyester / Melamine Coil Coatings by the Use of Near Infrared Absorbing Primers*, 2 (2013) 47–50.
- [104] **I. Mabbett, J. Elvins, C. Gowenlock, C. Glover, P. Jones, G. Williams, D. Worsley**, *Addition of carbon black NIR absorber to galvanised steel primer systems: Influence on NIR cure of polyester melamine topcoats and corrosion protection characteristics*, Prog. Org. Coatings. 77 (2014) 494–501.
- [105] **R. Knischka, U. Lehmann, U. Stadler, M. Mamak, J. Benkhoff**, *Novel approaches in NIR curing technology*, Prog. Org. Coatings. 64 (2009) 171–174.
- [106] **P.K. Kumar, N. V. Raghavendra, B.K. Sridhara**, *Optimization of infrared radiation cure process parameters for glass fiber reinforced polymer composites*, Mater. Des. 32 (2011) 1129–1137.
- [107] **C. Vargel, M. Jacques, P.M. Schmidt**, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier Ltd, Paris, 2004.
- [108] **D.N. Dang, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feugas, S. Touzain**, *Effects of curing program on mechanical behavior and water absorption of DGEBA/TETA epoxy network*, J. Appl. Polym. Sci. 129 (2013) 2451–2463.
- [109] **Y. Ngono, Y. Maréchal, N. Mermilliod**, *Epoxy-amine reticulates observed by infrared spectrometry. I: Hydration process and interaction configurations of embedded H₂O molecules*, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 4979–4985.
- [110] **L. Vignoud, L. David, B. Sixou, G. Vigier**, *Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA / TETA epoxy resins*, Polymer (Guildf). 42 (2001) 4657–4665.
- [111] **N. Cella**, *Correlation between the impact energy and the glass transition temperature of DGEBA based epoxy systems*, J. Mater. Sci. Lett. 21 (2002) 1917–1919.
- [112] **J. Bouchet, A.-A. Roche**, *The Formation of Epoxy/Metal Interphases: Mechanisms and Their Role in Practical Adhesion*, J. Adhes. 78 (2002) 799–830.
- [113] **F. Fraga, S. Burgo, E.R. Núñez**, *Curing Kinetic of the Epoxy System BADGE $n = 0/1,2$ DCH by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*, J. Appl. Polym. Sci. 82 (2001) 3366–3372.
- [114] **N. Poisson, G. Lachenal, H. Sautereau**, *Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system*, Vib. Spectrosc. 12 (1996) 237–247.
- [115] **E. Katon**, *An Infrared Spectroscopic Investigation of the Curing Reactions of the EPON*, J. Appl. Polym. Sci. 34 (1987) 2367–2375.
- [116] **A. Rigail-Cedeño, C.S.P. Sung**, *Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines*, Polymer (Guildf). 46 (2005) 9378–9384.
- [117] **J. Mijovi, S. Andjeli**, *Monitoring of reactive processing by remote mid infra-*

- red spectroscopy*, Polymer (Guildf). 37 (1996) 1295–1303.
- [118] **J. Bertho**, Vieillessement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé/adhésif époxy: évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état physico-chimique de l'adhésif, Thèse de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- [119] **S.T. Cholake, M.R. Mada, R.K.S. Raman, Y. Bai, X. Zhao, S. Rizkalla, S. Bandyopadhyay**, *Quantitative Analysis of Curing Mechanisms of Epoxy Resin by Mid- and Near- Fourier Transform Infra Red Spectroscopy*, Def. Sci. J. 64 (2014) 314–321.
- [120] **E. Mounif**, Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif: cinétique et simulation numérique de l'écoulement, Thèse de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2008.
- [121] **V. Strehmel, T. Scherzer**, *Structural investigation of epoxy amine networks by mid- and near-infrared spectroscopy*, Eur. Polym. J. 30 (1994) 361–368.
- [122] **J. Mijovic, S. Andjelic**, *A study of reaction kinetics by near-infrared spectroscopy. 1. Comprehensive analysis of a model epoxy/amine system*, Macromolecules. 28 (1995) 2787–2796.
- [123] **N.A. St John, G.A. George**, *Cure kinetics and mechanisms of a tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane/diaminodiphenylsulphone epoxy resin using near i.r. spectroscopy*, Polymer (Guildf). 33 (1992) 2679–2688.
- [124] **D. Hall, K. State, L. Xu, J. Fu, J. Schlup**, *In situ near-infrared spectroscopic investigation of epoxy resin-aromatic amine cure mechanisms*, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 2821–2826.
- [125] **L. Li, Q. Wu, S. Li, P. Wu**, *Study of the infrared spectral features of an epoxy curing mechanism*, Appl. Spectrosc. 62 (2008) 1129–1136.
- [126] **J.Y. Lee, H.K. Choi, M.J. Shim, S.W. Kim**, *Kinetic studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis*, Thermochim. Acta. 343 (2000) 111–117.
- [127] **J.P. Pascault, R.J.J. Williams**, *Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers*, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 28 (1990) 85–95.
- [128] **C. Lü, Z. Cui, B. Yang, X. Su, C. Huo, J. Shen**, *Polymerization mechanisms and curing kinetics of novel polymercaptan curing system containing epoxy/nitrogen*, J. Appl. Polym. Sci. 86 (2002) 589–595.
- [129] **M. Opalickii, J.M. Kenny, L. Nicolais**, *Cure kinetics of neat and carbon-fiber-reinforced TGDDM/DDS epoxy systems*, J. Appl. Polym. Sci. 61 (1996) 1025–1037.
- [130] **A.A. Roche, A.K. Behme, J.S. Solomon**, *A three-point flexure test configuration for improved sensitivity to metal/ adhesive interfacial phenomena*, Int. J. Adhes. Adhes. 2 (1982) 249–254.
- [131] **A.A. Roche, P. Dole, M. Bouzziri**, *Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull-off and three-point flexure tests*, J.

- Adhes. Sci. Technol. 8 (1994) 587–609.
- [132] **Norme ISO-14679**, *Adhésifs - Détermination des caractéristiques d'adhésion par une méthode de flexion à trois points*, (1997).
- [133] **J.B. Sauvage**, Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés, Thèse de l'Université de Haute Alsace, 2017.
- [134] **B. Bergman**, *On the estimation of the Weibull modulus*, J. Mater. Sci. Lett. 3 (1984) 689–692.
- [135] **W. Weibull**, *A statistical distribution function of wide applicability*, J. Appl. Mech. 18 (1951) 293–297.
- [136] **I. Pobočková, Z. Sedliačková**, *Comparison of Four Methods for Estimating the Weibull Distribution Parameters*, Appl. Math. Sci. 8 (2014) 4137–4149.
- [137] **N.I. Baklanova, V. V. Lozanov, N.B. Morozova, A.T. Titov**, *The effect of heat treatment on the tensile strength of the iridium-coated carbon fiber*, Thin Solid Films. 578 (2015) 148–155.
- [138] **J.M. Park, J.Y. Choi, Z.J. Wang, D.J. Kwon, P.S. Shin, S.O. Moon, K.L. Devries**, *Comparison of mechanical and interfacial properties of kenaf fiber before and after rice-washed water treatment*, Compos. Part B Eng. 83 (2015) 21–26.
- [139] **N. Lissart, J. Lamon**, *Statistical analysis of failure of SiC fibres in the presence of bimodal flaw populations*, J. Mater. Sci. 32 (1997) 6107–6117.
- [140] **M.E.H. Bourahli**, *Uni- and bimodal Weibull distribution for analyzing the tensile strength of Diss fibers*, J. Nat. Fibers. 15 (2017) 843–852.
- [141] **J. Franco**, Planification d'expériences numériques en phase exploratoire pour la simulation des phénomènes complexes, Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008.
- [142] **S. Vivier**, Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis, Thèse de l'Université des Sciences et Technologie de Lille, 2002.
- [143] **D. Roçu, C. Caçaval, F. Mustafa, C. Ciobanu**, *Cure kinetics of epoxy resins studied by non isothermal DSC data*, Thermochim.Acta. 383 (2002) 119–127.
- [144] **J.M. Laza, C.A. Julian, E. Larrauri, M. Rodriguez, L.M. Leon**, *Thermal scanning rheometer analysis of curing kinetic of an epoxy resin: 2. An amine as curing agent*, Polymer (Guildf). 40 (1999) 35–45.
- [145] **F. Chambon, H.H. Winter**, *Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry*, J. Rheol. (N. Y. N. Y). 8 (1987) 683–697.
- [146] **F.J. Boerio, C.A. Gosselin, R.G. Dillingham, H.W. Liu**, *Analysis of Thin Films on Metal Surfaces Analysis of Thin Films on Metal Surfaces*, J. Adhes. 13 (1981) 159–176.

- [147] **A.A. Roche, M. Aufray, J. Bouchet**, *The Role of the Residual Stresses of the Epoxy-Aluminum Interphase on the Interfacial Fracture Toughness*, J. Adhes. 82 (2006) 867–886.
- [148] **M. Aufray, A.A. Roche**, Properties of the Interphase Epoxy – Amine / Metal : Influences from the Nature of the Amine and the Metal, in: Adhes. Curr. Res. Appl., 2006: pp. 89–102.
- [149] **C. I. Vallo, P.M. Frontini, R. J. J. Williams**, *The Glass Transition Temperature of Nonstoichiometric Epoxy-Amine Networks*, J. Polym. Sci. Part B. 29 (1991) 1503–1511.
- [150] **C.D. Wingard, C.L. Beatty**, *Crosslinking of an epoxy with a mixed amine as a function of stoichiometry. II. Final properties via dynamic mechanical spectroscopy*, J. Appl. Polym. Sci. 41 (1990) 2539–2554.
- [151] **G.R. Palmese, R.L. McCullough**, *Effect of epoxy-amine stoichiometry on cured resin material properties*, J. Appl. Polym. Sci. 46 (1992) 1863–1873.
- [152] **H. Cai, P. Li, G. Sui, Y. Yu, G. Li, X. Yang, S. Ryu**, *Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC*, Thermochim. Acta. 473 (2008) 101–105.
- [153] **K. Johnston, S.K. Pavuluri, M.T. Leonard, M.P.Y. Desmulliez, V. Arrighi**, *Microwave and thermal curing of an epoxy resin for microelectronic applications*, Thermochim. Acta. 616 (2015) 100–109.
- [154] **B. Duncan, L. Crocker**, *Review of Tests for Adhesion Strength*, Natl. Phys. Lab. Rep. (2001).
- [155] **J.G. Kohl, I.L. Singer**, *Pull-off behavior of epoxy bonded to silicone duplex coatings*, Prog. Org. Coatings. 36 (1999) 15–20.
- [156] **N.M.M. Ramos, M.L. Simoes, J.M.P.Q. Delgado, V.P. De Freitas**, *Reliability of the pull-off test for in situ evaluation of adhesion strength*, Constr. Build. Mater. 31 (2012) 86–93.
- [157] **M. Lee, C.H. Wang, E. Yeo**, *Effects of adherend thickness and taper on adhesive bond strength measured by portable pull-off tests*, Int. J. Adhes. Adhes. 44 (2013) 259–268.
- [158] **H.S. Costa-Mattos, A.H. Monteiro, E.M. Sampaio**, *Modeling the strength of bonded butt-joints*, Compos. Part B. 41 (2010) 654–662.
- [159] **A. Öchsner, M. Stasiek, G. Mishuris, J. Grácio**, *A new evaluation procedure for the butt-joint test of adhesive technology: Determination of the complete set of linear elastic constants*, Int. J. Adhes. Adhes. 27 (2007) 703–711.
- [160] **M. Lee, E. Yeo, M. Blacklock, M. Janardhana, S. Feih, C.H. Wang**, *Predicting the strength of adhesively bonded joints of variable thickness using a cohesive element approach*, Int. J. Adhes. Adhes. 58 (2015) 44–52.
- [161] **L.F.M. Da Silva, R.J.C. Carbas, G.W. Critchlow, M.A. V Figueiredo, K. Brown**, *Effect of material, geometry, surface treatment and environment on*

- the shear strength of single lap joints*, Int. J. Adhes. Adhes. 29 (2009) 621–632.
- [162] **L.F.M. Da Silva, T.N.S.S. Rodrigues, M.A.V. Figueiredo, M.F.S.F. de Moura, J.A.G. Chousal**, *Effect of Adhesive Type and Thickness on the Lap Shear Strength*, J. Adhes. 82 (2006) 1091–1115.
- [163] **L.F.M. Da Silva**, *Influence of the Adhesive, the Adherend and the Overlap on the Single Lap Shear Strength*, J. Adhes. 7 (2006) 1–9.
- [164] **J. Na, Y. Liu, L. Cai, S. Tao, Y. Yan**, *An adhesive joint strength evaluation method and its application in mechanical engineering*, J. Adhes. Sci. Technol. 30 (2015) 131–144.
- [165] **P. Weibgraeber, W. Becker**, *Finite Fracture Mechanics model for mixed mode fracture in adhesive joints*, Int. J. Solids Struct. 50 (2013) 2383–2394.
- [166] **J. Bouchet, A.-A. Roche**, *The Formation of Epoxy/Metal Interphases: Mechanisms and Their Role in Practical Adhesion*, J. Adhes. 78 (2002) 799–830.
- [167] **K.L. Mittal**, *The role of the interface in adhesion phenomena*, Polym. Eng. Sci. 17 (1977) 467–473.
- [168] **J. Bouchet, A.A. Roche, E. Jacquelin**, *The role of the polymer/metal interphase and its residual stresses in the critical strain energy release rate (G_c) determined using a three-point flexure test*, J. Adhes. Sci. Technol. 15 (2001) 345–369.
- [169] **P.K.D. V Yarlagadda, E.C. Cheok**, *Study on the microwave curing of adhesive joints using a temperature-controlled feedback system*, J. Mater. Process. Technol. 91 (1999) 128–149.
- [170] **F.G. Garcia, B.G. Soares, V.J.R.R. Pita, R. Sánchez, J. Rieumont**, *Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines*, J. Appl. Polym. Sci. 106 (2007) 2047–2055.
- [171] **X. Xu, X. Wang, R. Wei, S. Du**, *Effect of microwave curing process on the flexural strength and interlaminar shear strength of carbon fiber / bismaleimide composites*, Compos. Sci. Technol. 123 (2016) 10–16. 030.
- [172] **A.R. Plepys**, *A study of residual stress formation in three-dimensionally constrained epoxy resins*, Ph.D Thesis of the University of Massachusetts Amherst, 1992.
- [173] **H. Wang, W. Yang, H. Yu**, *Assessment of Residual Stresses During Cure and Cooling of Epoxy Resins*, Polym. Eng. Sci. 35 (1995) 1895–1898.
- [174] **A. Bernath, L. Kärger, F. Henning**, *Accurate cure modeling for isothermal processing of fast curing epoxy resins*, Polymers (Basel). 8 (2016) 1–19.
- [175] **J.-E. Ehlers, N.G. Rondan, L.K. Huynh, H. Pham, M. Marks, T.N. Truong**, *Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy–Amine Curing Reaction*, Macromolecules. 40 (2007) 4370–4377.
- [176] **S. Okumoto, S. Yamabe**, *Computational study of epoxy-amine reactions*, J. Comput. Chem. 24 (2003) 244–253. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.10138>.

- [177] **M. González-González, J.C. Cabanelas, J. Baselga**, Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake, in: *Infrared Spectrosc. -Materials Sci. Eng. Technol.*, InTech, 2012: pp. 262–284.
- [178] **L.G. Weyer**, *Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances*, *Appl. Spectrosc. Rev.* 21 (1985) 1–43.
- [179] **D.C. Joy**, *Beam interactions, contrast and resolution in the SEM*, *J. Microsc.* 136 (1984) 241–258.
- [180] **J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Richie, J.H.J. Scott, D.C. Joy**, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Third Edit, Springer US, New York, 2003.
- [181] **A. Delvallée**, Métrologie dimensionnelle de nanoparticules mesurées par AFM et par MEB, Thèse de l'École Nationale supérieure de Techniques Avancées de Palaiseau, 2014.

Annexes

Sommaire

1. Spectres infrarouges des produits purs.....	217
2. Détermination du test d'adhérence et de la préparation de surface de l'alliage AA 2024-T3	221
2.1. Article tel que publié	221
2.2. Discussion complémentaire à l'article	230
3. Préparation de surface sélectionnée pour les essais d'adhérence en flexion trois-points.....	235
4. Paramètre de Weibull dans le plan d'expérience.....	236
4.1. Adhérence en flexion trois-points	236
4.2. Contrainte à rupture en flexion trois-points	237
4.3. Module en flexion trois-points.....	238
4.4. Contrainte à rupture en traction.....	239
4.5. Module en traction.....	241

1. Spectres infrarouges des produits purs

Les spectres en absorbance en moyen infrarouge (de 400 à 4000 cm^{-1}) des produits purs DGEBA et TETA sont présentés dans la Figure 0-1.

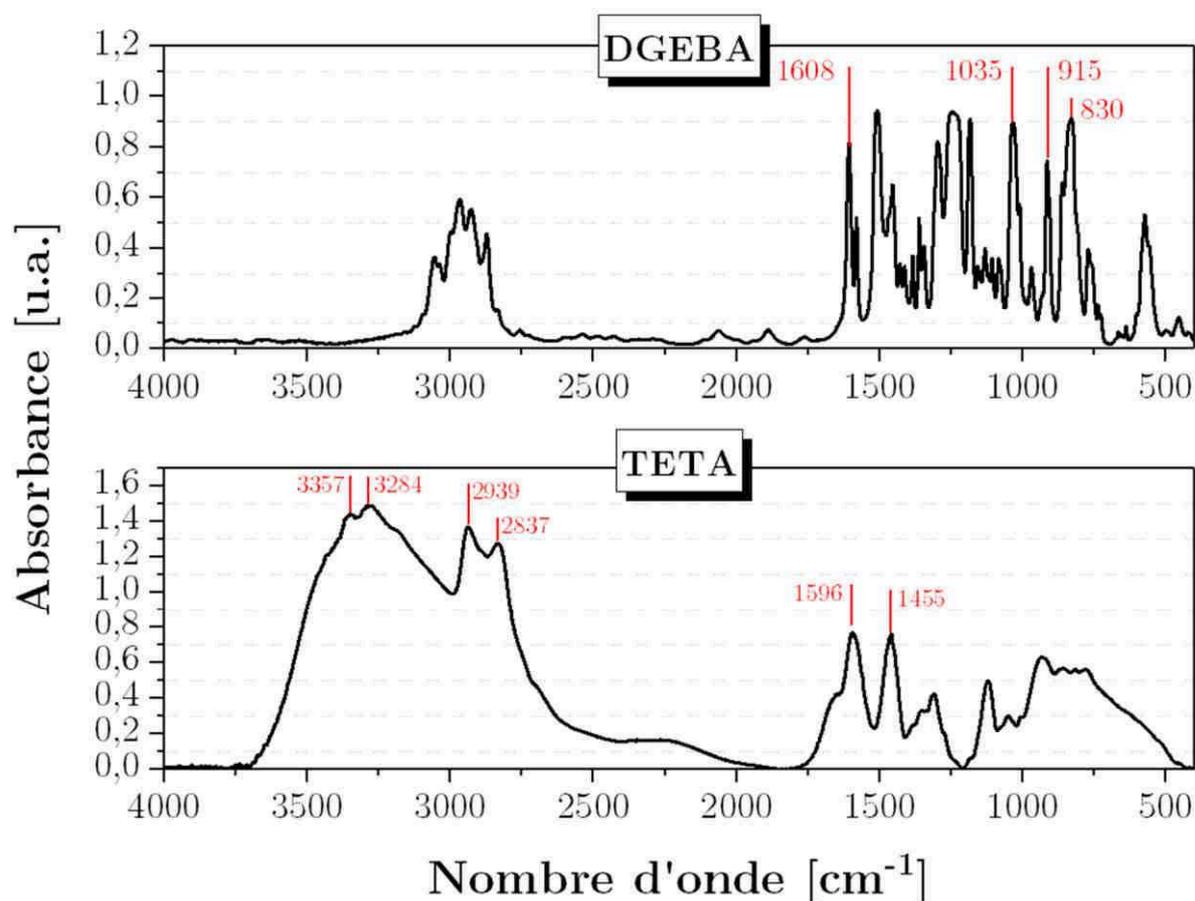


Figure 0-1 : Spectres en absorbance en moyen infrarouge (MIR) de la TETA (D.E.H.TM 24), à gauche et de la résine DGEBA (D.E.R.TM 332), à droite.

Sur le spectre du prépolymère époxyde (en haut), la lecture est assez difficile, mais l'identification des fonctions époxydes à 830 et 915 cm^{-1} puis les doubles liaisons des aromatiques qui sont également bien définis à 1608 cm^{-1} est retrouvée. De manière plus exhaustive, les pics caractéristiques de ce spectre sont donnés dans le Tableau 0-2.

Tableau 0-1 : Attribution des pics caractéristiques du prépolymère époxyde DGEBA dans le moyen infrarouge [119,125,177].

Nombre d'onde [cm ⁻¹]	Mode de vibration
Env. 3500	Élongation O-H
3057	Élongation C-H du cycle époxyde
2965-2870	Élongation C-H aliphatique
1608-1580	Élongation C=C aromatique
1509	Élongation C-C aromatique
1455	Déformation asymétrique du C-H des groupements CH ₂ et CH ₃
1363-1340	Déformation symétrique CH des diméthyles
1246	Élongation de C-O
1184	Élongation C-O de l'alcool primaire
1035	Élongation C-O-C
915	Élongation asymétrique du cycle époxyde
830	Déformation asymétrique C-H aromatique et CH ₂ du groupe-ment époxyde
771	Déformation asymétrique de CH ₂
571	Élongation de C-O-C

Sur le spectre en absorbance du durcisseur (en bas), les pics caractéristiques de la molécule sont très bien définis. Dans le Tableau 0-2 sont résumés les pics principaux, avec notamment une identification des amines primaires et secondaires.

Tableau 0-2 : Attribution des pics caractéristiques de la TETA dans le moyen infrarouge [125].

Nombre d'onde [cm ⁻¹]	Mode de vibration
3357	Élongation N-H des amines primaires (NH ₂)
3287	Élongation N-H des amines secondaires (NH)
2900	Élongation C-H aliphatique
1596	Déformation asymétrique N-H des amines primaires (NH ₂)
1455	Déformation asymétrique du C-H des groupements CH ₂ et CH ₃
1363-1340	Déformation symétrique CH des diméthyles

De la même manière que précédemment, les spectres en proche infrarouge des produits purs DGEBA et TETA sont présentés dans la Figure 0-2.

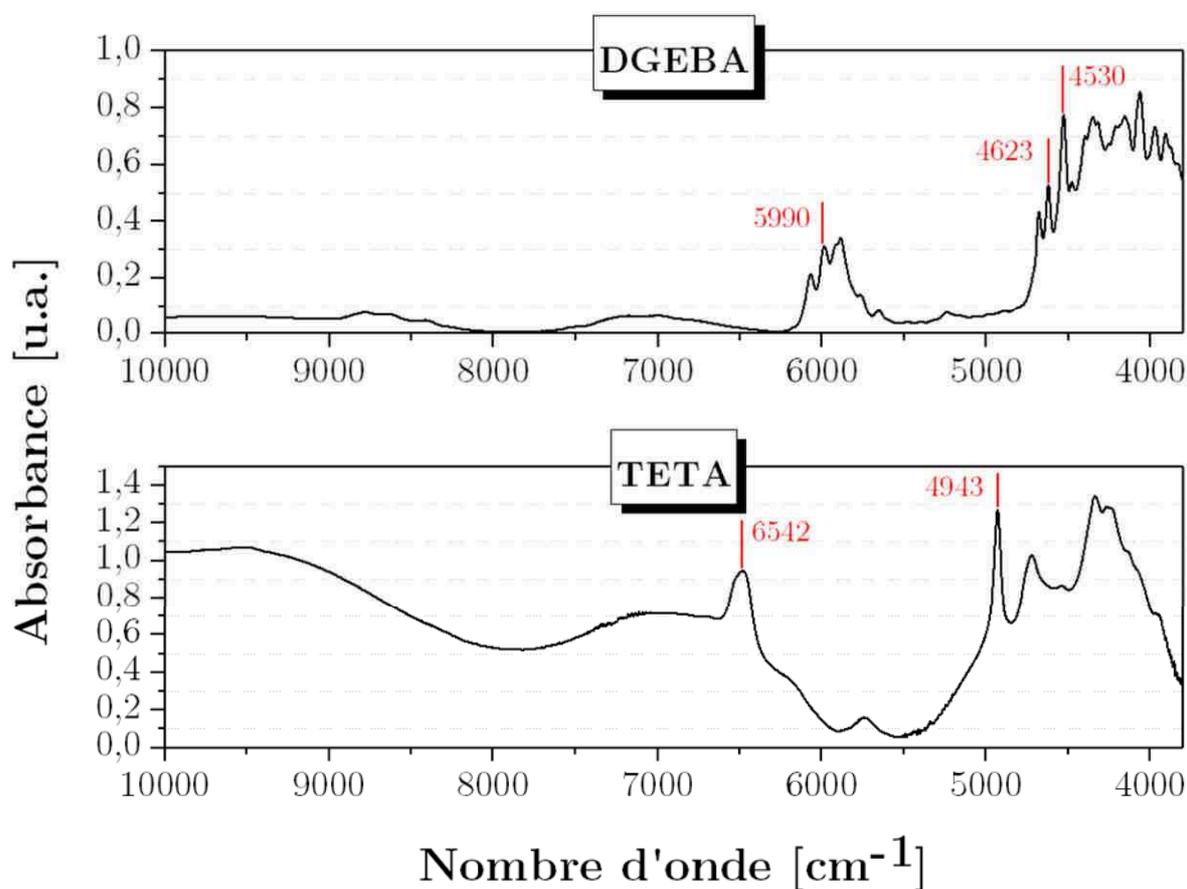


Figure 0-2 : Spectres en proche infrarouge de la DGEBA (au-dessus) et de la TETA (en-dessous).

Commençons par le spectre de l'amine (en-dessous). Résumés dans le Tableau 0-3, les pics caractéristiques sont peu nombreux en proche infrarouge. EN proche infrarouge, les amines sont observables autour de 6500 cm⁻¹ (harmoniques) et 5000 cm⁻¹ (bande de combinaison). Dans la région des harmoniques, l'absorption est connue pour être due aux amines primaires et secondaires [121,178]. Par conséquent, le pic à 6542 cm⁻¹ permet d'identifier l'avancement de la réaction (puisque la diminution de la bande sera représentative de la consommation des amines primaires et secondaires) alors qu'à 4943 cm⁻¹, l'identification des amines primaires est possible.

Tableau 0-3 : Attribution des pics caractéristiques de la TETA dans le proche Infrarouge [121,125].

Nombre d'onde [cm^{-1}]	Mode de vibration
6542	Harmonique des -NH et -NH ₂
5800	Harmonique des -CH des groupements CH ₂ et CH
4943	Combinaison des - NH de -NH ₂
4363	Élongation des -CH ₂

Coté prépolymère époxyde, les bandes caractéristiques sont moins bien définies (beaucoup de recouvrements). Un extrait des bandes caractéristiques de la D.E.R.TM 332 sont disponibles dans le Tableau 0-4. Parmi ces propositions, la bande du groupement époxyde à 4530 cm^{-1} , caractérisée par la combinaison de la bande de déformation des -CH₂ du cycle époxyde (1460 cm^{-1}) avec la bande d'élongation des liaisons -CH de l'aromatique (3050 cm^{-1}) peut être retenue.

Tableau 0-4 : Attribution des pics caractéristiques du prépolymère époxyde DGEBA dans le proche infrarouge [114,118-120,125]

Nombre d'onde [cm^{-1}]	Mode de vibration
6067	Bande d'élongation -CH
5990	Bande d'élongation de la liaison C-H du phényle
5880	Première harmonique des élongations -CH ₂ et CH
4681	Combinaison de la bande d'élongations des C=C des aromatiques (1625 cm^{-1}) et la bande d'élongations des liaisons -CH des aromatiques (3050 cm^{-1})
4623	Combinaison de la bande d'élongation C=C des aromatiques (1625 cm^{-1}) et la bande d'élongations des liaisons -CH des aromatiques (3050 cm^{-1})
4530	Combinaison de la bande de déformation des -CH ₂ du cycle époxyde (1460 cm^{-1}) avec la bande d'élongation des liaisons -CH de l'aromatique (3050 cm^{-1})
4350	Élongation des -CH ₂
4159	Bande d'élongation des -CH aromatiques
4065	Combinaison de bandes des aromatiques

2. Détermination du test d'adhérence et de la préparation de surface de l'alliage AA 2024-T3

2.1. Article tel que publié

International Journal of Adhesion and Adhesives 79 (2017) 89–98

Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Adhesion and Adhesives

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijadhadh

Adhesion & Adhesives

Experimental and statistical study of three adherence tests for an epoxy-amine/aluminum alloy system: Pull-Off, Single Lap Joint and Three-Point Bending tests

Sébastien Genty^{a,b}, Jean-Baptiste Sauvage^a, Philippe Tingaut^b, Maëlienn Aufray^{a,*}

^a Université de Toulouse, CNRS/CEM/INPT-ENSISACET, 4 allée Sfriso Meunier, 31000 Toulouse, France
^b SOCOMBOIL, 21 du Pré, 56037 Vannes Cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:
 Epoxides
 Aluminums and alloys
 Adhesives
 Single Lap Joint
 Pull-Off
 Three-Point Bending
 Surface treatment
 Weibull
 Principal Component Analysis

ABSTRACT

The mechanical resistance of a bonded joint depends on the adhesive interaction onto the substrate and the mechanical properties of the adhesive itself. Many existing tests can be useful for measuring the adherence or evaluating mechanical adhesive response. All these tests do not provide the same information: in particular, adherence measurement can be split into initiation tests and propagation ones. In this paper, three adherence tests have been considered for the evaluation of the fracture initiation between a poly-epoxide adhesive (a mixture of pure epoxy and amine) and an aluminum surface (AA 2024-T3), namely the Pull-Off, Single Lap Joint (SLJ) and Three-Point Bending tests. Various surface preparation protocols before bonding have been tested and optimized for aluminum substrates, including mechanical and chemical surface treatments, followed by the application of an appropriate primer before bonding. This study paves the way for the future development of adhesive systems as it provides reliable surface preparation protocols for aluminum surfaces and gives an insight into the choice of an adequate adherence test dedicated to high performance adhesives. The load at break (F_{max}), the experimental error, the failure mode and statistical studies according to the Weibull model and Principal Component Analysis (PCA) were studied on each surface preparation configuration. It has been shown that the application of a primer, especially a solvent modulus increases the load at break and provides more reliable results. Then, this paper shows that the two tests can quantify the failure initiation and distinguish the different surface preparation efficiency, on the Single Lap Joint test (mode II or mode I + II) and the Three-Point Bending test (mode I), with an increase of the results reliability with the latter one. The Pull-Off test (mode I) is useful as a routine checking, and particularly interesting because its response does not depend on the substrate thickness, even though it cannot highlight the difference between all surface preparations.

1. Introduction

Structural adhesives are commonly used in engineering structures to bond pieces with various morphological, physical and chemical properties. In the automotive and aerospace industries, epoxy-based thermosets are one of the most widely used adhesives, thanks to their good mechanical properties (resistance to compression, peeling, shear and fatigue) and a good reduction of stress concentrations in fastened structures [1]. Most importantly, epoxy-amine systems are known for their excellent adhesion properties [2]. While the chemical design of an adhesive material is essential for the elaboration of a bonded joint with required properties, the surface preparation of the substrate plays a crucial role in the achievement of a strong bond between the adhesive

and the substrate [3]. For aluminum surfaces, the removal and replacement of a new oxide layer on top of the aluminum plate lead to a strong, stable and homogeneous bond between the aluminum and an epoxy-amine adhesive system. The surface treatment can be considered as mechanical (grit-blasting or sandblasting), physical (laser- and plasma-treatment), chemical (acidic or alkaline etching) or electrochemical (anodization and electrodeposition) [4]. For example, the removal of the aluminum oxide layer (Al_2O_3) is usually obtained with a chemical surface treatment, such as sulfuric acid etching or nitric acid sodium sulfate etching [4,5].

Thus, the adhesion of the polymer on the substrate is a key parameter, which strongly influences the final properties of the bonded joint. Nevertheless, the precise and reliable measurement of the fracture

Abbreviations: Socomec A30EL, Degussa; Socomec A:806 ALH56, HNO₃ desulfur; Socomec RH32L, sul gel; Cr primer, Br 127; SLJ, Single Lap Joint; F_{max} , Load at break; PCA, Principal Component Analysis
 * Corresponding author.
 E-mail address: maelienaufray@comsol.fr (M. Aufray).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.06.008>
 Accepted 3 September 2017
 Available online 14 September 2017
 0143-7496/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Table 1
Surface preparations.

Series number	Surface treatment	Applied primer
1	Hydrochloric acid etching (3.7 v/v%)	None
2		Cr-primer (BR [®] 127)
3		Sol-gel (SOCOGEL B0102)
4	Degreasing followed by nitric acid deoxidizing (10 vol% of SOCOCLEAN A3431 + 40% vol% of SOCOSURF A1806/A1858)	None
5		Cr-primer (BR [®] 127)
6		Sol-gel (SOCOGEL B0102)
7	Abrasion (Scotch-Brite [®])	None
8		Cr-primer (BR [®] 127)
9		Sol-gel (SOCOGEL B0102)

initiation is not trivial. Among the various methods evaluated in literature [6], the Pull-Off test [7–13] (mode I) and Single Lap Joint (SLJ) test [14–16] (mode II or mode I + II) have been widely employed for the development of commercial products in the aerospace and automotive industries since they present the advantages to be normative (ASTM D 45-01 and NF EN 2243-1 respectively), very simple, cost-effective and to offer the flexibility to test large groups of specimens for statistical assurance. The main difference between the two tests, after the opening mode, is that for SLJ measurements, the mechanical response depends on the thickness of the adhesive or the substrate [15], contrary to the Pull-Off test, provided that the substrate is thick enough not to be deformed during the test [10,18]. Despite the above-mentioned advantages, the evaluation and quantification of the adherence cannot always be performed with such tests. Hence, a failure in the adhesive itself (i.e. cohesive failure) is often reported for strong adherent bonding elements, which typically let us notice the mechanical properties of the adhesive itself but prohibits the use of these techniques to measure the fracture initiation. In addition, the main source of error in these two tests stems from misalignments that can introduce peel forces leading to a non-uniform stress concentration at the edge of the bonded joint [6]. Then, a third adherence test was used: The Three-Point Bending test (AFNOR, ISO 14679:1997). It always provides the quantification of the adherence in an adhesively bonded structure, whatever the affinity of the adhesive to the substrate is. Indeed, adhesive fracture initiation is always expected and localizable [8,19–23]. But, as for SLJ, the fracture initiation forces depends on the substrate thickness.

Experimental data and its study give information on the load at break (F_{max}), the variability of results and the failure mode. But, a large amount of the raw data emerging from the adherence measurements is noticed, so that the interpretation of tests' reliability, and the relevance of surface preparations are quite difficult. In order to assess the variability, the most widely reported analysis of brittle materials is the distribution function proposed by Weibull [24]. In this model, the bonded interphase is considered as a chain of several links, in which the failure of the materials is led by the weakest link. Thus, the dispersion of critical defects can be evaluated and the reliability of adherence tests or experimental conditions (i.e. the Weibull modulus m) can be defined [24–27]. Finally, in order to confirm the correlation of the measured properties by each adherence test, the Principal Component Analysis (PCA) has been used. Usually, it is one of the most widely used mathematical tools of multivariate analysis, but it can sometimes reveal hidden or non-trivial interactions between the raw data by the identification of the principal components: here, the adherence.

2. Experimental and theoretical details

2.1. Materials and coupons preparations

2.1.1. Substrates

The metallic substrate used was a commercial bare Aluminum Alloy 2024-T3 (AA 2024-T3), with a thickness of 1.600 ± 0.005 mm from

Rocholl GmbH (Germany) for Pull-Off test. The bare AA 2024-T3 substrate had a thickness of 1.000 ± 0.005 mm from Rocholl GmbH (Germany) for Single Lap Joint, and from Kaiser Aluminum (U.S.A.) for Three-Point Bending tests. The nominal chemical composition by weight percentage of this alloy is 3.8–4.9 Cu, 1.2–1.8 Mg, 0.3–0.9 Mn, 0.50–0.70 Fe, 0.25 Zn, 0.15 Ti, 0.10 Cr and fewer than 0.15 of other elements. The aluminum surface has been considered as identical since the chemical composition and the temper conditions of the material are also the same while the rugosity is the same considering measurement error. Aluminum plates were received as 1 dm² panels from the supplier and were then cut depending on the test specifications (see Section 2.2).

2.1.2. Surface preparation

The surface preparation protocols evaluated in this study are composed of three surface treatments with or without two primer applications (see Table 1).

The first surface treatment, named "hydrochloric acid etching", consisted of immersing the aluminum plate into a solution of 3.7 vol% of hydrochloric acid for five minutes at room temperature ($23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), rinsing in distilled water for two minutes at room temperature and drying at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ in an oven for thirty minutes. The second surface treatment, named "degreasing followed by nitric acid deoxidizing", consisted of degreasing the surface with an alkaline solution (10 vol% of SOCOCLEAN A3431 in distilled water) at $45 \text{ }^\circ\text{C}$ for fifteen minutes, rinsing in distilled water for two minutes at room temperature, deoxidizing the surface with an acidic solution (40 vol% of SOCOSURF A1858 + 10 vol% of SOCOSURF A1806 in distilled water) at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ for five minutes, rinsing in distilled water for two minutes at room temperature and drying at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ in an oven for thirty minutes. Once treated, aluminum panels have been primed or bonded within 8 h, in order to preserve the surface treatment effectiveness. The third surface treatment, named "abrasion", consisted of abrading the surface for thirty seconds with a Scotch-Brite[®] pad, cleaning with acetone-saturated wipes and then with dry wipes.

After the surface treatment, either the substrates were bonded as treated (see "None" in the column "Applied primer" in Table 1) or two different commercial primers were applied onto the surface. The first one was a chromated modified epoxy corrosion inhibiting primer named BR[®] 127 by Cytac; called Cr-primer. This primer was chosen as it is a standard in the aerospace industry to protect the prepared surfaces from further oxidation before bonding. It was applied by spraying to a dry primer thickness of 2 μm , then air dried for thirty minutes, prior to being cured in an oven at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ for thirty minutes. The second one was a Sol-gel conversion product (zirconium salts activated by an organosilicon compound), named SOCOGEL B0102 by Socomors. It was applied by spraying onto the surface until it was completely wetted, but without product flowing. It was dried for one hour at room temperature to a dry sol-gel thickness of 100 nm.

2.1.3. Adhesive and bonding thermal curing

The aluminum substrates were adhesively bonded by applying a mixture of an epoxy pre-polymer and an amine curing agent. The epoxy

pre-polymer is a bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA or BADGE, Epoxy Equivalent Weight = 171–175 g eq⁻¹, D.E.R.[™] 332 from Dow Chemicals) and the hardener is the triethylenetetraamine (TETA, Amine Hydrogen Equivalent Weight = 24 g eq⁻¹, U.I.H.[™] 24 from Dow Chemicals). The “model adhesive” used in this study was a stoichiometric mixture of DGEBA with 13.9 parts per hundred grams of resin (phr) of TEFA. After bonding following each test conditions, coupons were kept at room temperature for three hours, prior to being cured in an oven. Coupons were heated from room temperature up to 60 °C at 5 °C min⁻¹ for thirty minutes, then heated up to 90 °C at 5 °C min⁻¹ for thirty minutes, followed by a heating step up to 150 °C at 5 °C min⁻¹ for thirty minutes, and cooled down to room temperature at 2 °C min⁻¹. This curing cycle allowed us to achieve a complete polymerization of the adhesive (i.e. conversion rate = 1). It has been evaluated by Dynamic Scanning Calorimetry at the onset of the glass transition temperature (T_g) has reached the maximum glass transition temperature of the “model adhesive” (i.e. $T_g = T_{g0}$ where $T_{g0} = 138$ °C).

2.2. Adherence tests

For adherence measurement, three test methods have been used: the SLJ, the Pull-off and the Three-Point bending tests. Commonly, Pull-off and SLJ results are often strength terms (in Mega Pascals), while Three-Point bending results are force terms (in Newtons). In this paper, all the results have been expressed only as force terms. This is possible because it has been shown that strength at break is mainly governed by the edge, more than the bonded area [20] and that for small areas, the use of force and strength give the same information on adherence measurement [8].

2.2.1. Single Lap Joint test (AFNOR, NF EN 2243-1)

The Single Lap Joint (SLJ) test applies a force enabling a crack to initiate and propagate with a sliding mode (type II fracture mode). In this configuration, stresses have been shown as concentrated at the end of the overlap especially by finite element so that the mechanical response of this test strongly depends on the substrate and adhesive thicknesses [18,20] along with the adhesive thickness imperfections [20]. Additionally, a lot of studies have been published in order to describe the effect of the bonding moments [18,29,31,32]. It is well described that the bending moments around the edges can become predominant and are induced by the eccentric geometry (i.e. adherend and adhesive thickness) and the applied load. In such a case, the cracks propagate with a type I + II fracture mode. The SLJ test was considered according to the NF EN 2243-1. The panels previously described were die-cut to the correct required dimension (25.0 ± 0.5 mm by 75.0 ± 5.1 mm), using a strip cutter (Promatex, France). After the chosen surface preparation of the aluminum surface has been performed, the DGEBA-TEFA liquid mixture was applied onto the surface by ensuring that it was done across the entire surface. In conformity with the normative reference, the joint had an overlap of 12.5 ± 0.5 mm and a width of 25.0 ± 0.5 mm as shown in Fig. 1. Once assembled, the excess of adhesive has been removed with a spatula.

By using metallic packers, the applied adhesives had a thickness of 0.15 ± 0.05 mm, controlled after assembly and curing with a digital caliper to be in the given range. Series of twelve coupons were prepared and tested for each configuration. SLJ test was performed with a tensile machine (INSTRON 3369, Blancourt, France) and was carried out at room temperature (23 °C ± 2 °C) using a 5000 N full-scale load cell with



Fig. 1. Single Lap Joint geometry (not to scale, dimensions in mm).

a sensitivity of 0.5% of the measured values. The ends of the coupons were tightly gripped in the jaws of the tensile machine. Packers were used so that the jaws are aligned and an imaginary straight line passes through the two points of fixing and the center of the bonded area. Each coupon was gripped 50.0 ± 5.0 mm from the joint edge. In accordance with the normative reference, the rate loading has to be between 2000 and 5000 N min⁻¹, and it has been chosen in this study to be 3000 N min⁻¹. The recorded curve is typically a load-strain curve where the load at break (F_{max}) was measured. Usually, the ultimate load is then divided by the overlap to evaluate the lap shear strength (σ_{max} in MPa), but it has been shown that the shear strength in a SLJ is mainly governed by the leading edge, and not by the bonded area [20]. In other words, for a very small variation of the surface, the load at break study makes sense.

2.2.2. Pull-Off test (AFNOR, ASTM D 4541)

The Pull-off test is often used to determine the adhesion from the force required to pull a tested adhesive off a surface. A large number of studies has been performed in order to determine the several factors affecting the measured load at break. Adherent thickness affects significantly the tensile strength and the failure mode. The lower the thickness is, the more the strength at break decreases while the more the failure is adhesive (interfacial) [10,33]. The thickness used in this study is that given in the standard of the test (i.e. 1.6 mm). According to the literature, for this adherend thickness, the deformation of the substrate is limited [10]. Another source of variance results from misalignments of the applied force that can introduce bending forces so that stresses can be concentrated on the edge and lead to a reduction of the measured strength [6]. However, the adhesive thickness has been shown to have little to do with the adherence strength or force [8].

The Pull-Off test was performed with a self-aligning tensile machine (PosiTest AT-A Automatic, by Defelsko) according to the ASTM D 4541. Pure aluminum studs of 10.0 ± 0.1 mm diameters were used, with a displacement speed of 1 MPa s⁻¹. For this test, the substrate needs not to be cut before the adhesive application. After the chosen surface preparation of the aluminum surface has been performed, 0.05 g of the DGEBA-TEFA liquid mixture was applied onto the surface by ensuring that it was done across the entire surface. Then aluminum studs were adhesively bonded on the applied adhesive (see Fig. 2) and by applying a constant load (4,000 g for 1 s). Finally, the adhesive has to be squeezed out, and the excess was cleaned around the fixture. The thickness of the adhesive is then measured with a digital caliper, and accepted if it is 0.15 ± 0.05 mm (the same as the one for SLJ test).

Series of twelve samples were prepared and tested for each configuration. The recorded value given by the device is expressed in MPa. For the same reason as SLJ test, the strength (MPa) is converted to load (N), by multiplying the strength at break by the bonded surface (i.e. 78.5 mm²).

2.2.3. Three-Point Bending test (AFNOR, ISO 14679:1997)

The Three-Point Bending test was performed according to the normative reference AFNOR, ISO 14679:1997, and the Three-Point Bending test was previously described from a mechanical point of view [9,19]. The aluminum panels previously described were die-cut to the correct dimensions. The epoxy-amine adhesive was applied onto cut (10.0 ± 0.1 mm by 40.0 ± 0.1 mm) and prepared AA 3024-T3 (see Section 2.1.3) by applying 0.5 mL with a syringe in a silicon mold between two clamping plates to form an adhesive block with 25 by 5 by 4 mm³ dimensions [9,19,21]. Series of twelve samples were prepared



Fig. 2. Pull-Off geometry (not to scale, dimensions in mm).

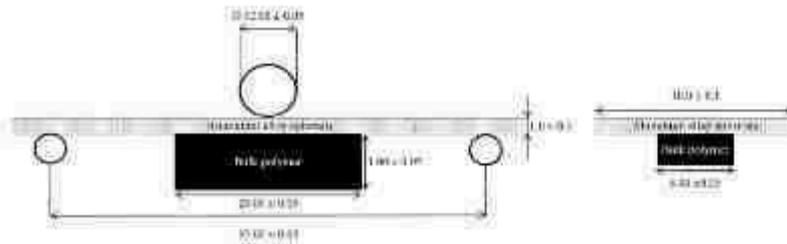


Fig. 3. Three-Point Bending geometry (not to scale, dimensions in mm).

and tested for each configuration. This test was performed with a tensile machine (INSTRON 3369, Blancourt, France), fitted with a 500 N full-scale load cell with a sensitivity of 0.5% of the measured values and was carried out at room temperature ($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$). The displacement rate was $0.500 \pm 0.003\text{ mm min}^{-1}$ in the Three-Point configuration (see Fig. 3). The ultimate load, F_{Max} , was considered as the failure initiation measurement.

The two main parameters of the adherence force have been shown to be the substrate thickness and the shape of the adhesive cube [34].

2.3. Statistical analysis of failure

The study of raw data can give information concerning the load at break (F_{Max}), the variability of the results or the failure mode (initiation and crack propagation). Beyond this interpretation, a statistical analysis can give additional information. For that purpose, two statistical studies regarding the Weibull model and the Principal Component Analysis have been performed.

2.3.1. Weibull analysis

Even if the tested adhesive is macroscopically homogeneous, the fracture has to be considered as a consequence of a probability of failure. This observation can only be considered for brittle materials. Let us note that this criterion is applicable for DGEBA-TETA adhesives since no plastic deformation occurs during mechanical testing. Based on the concept that the failure is led by the most serious flaw [35], the cumulative distribution function of the Weibull distribution is given by:

$$F = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (1)$$

where F is the failure probability for the stress σ , σ_0 is a normalizing factor, σ_0 is the stress below which there is zero probability of failure, m is the Weibull modulus and V is the volume of the tested specimen.

For estimating the Weibull distribution parameters, various methods are proposed: the least square method (LSM), the weighted least square method (WLSM), the maximum likelihood method (MLM) and the method of moments (MOM). For a small sample size (about ten), it has been shown that the LSM and WLSM outperform the MLM and the MOM [35]. Considering the sample size in this study (twelve) and the fact that both methods are very simple, the LSM has been chosen for estimating the Weibull distribution. According to the LSM, many estimators have been proposed to calculate F_j of the j th strength. Among all the proposed estimators [35], two are commonly known and used:

$$F = \frac{j}{N+1} \quad (2)$$

$$F = \frac{j-0.5}{N} \quad (3)$$

where N is the number of tested samples.

BERGMAN [35] has shown that the choice of the most reliable estimator is led by the sample size. When the number of samples is quite

low (i.e. less than 50), the most reliable estimator is the Eq. (2). This estimator has been used for the Weibull analysis in this study. It is rather difficult to estimate the threshold strength below which the failure probability is zero (σ_0). To avoid an overestimation of this factor, it is widely recommended to consider $\sigma_0 = 0$ for brittle materials [35]. By considering $\sigma_0 = 0$ for better reliability, the logarithm of the opposite logarithm of Eq. (1) gives the result as follows:

$$\ln(-\ln(1-F)) = m \cdot \ln(\sigma) - m \cdot \ln(\sigma_0) + \ln(V) \quad (4)$$

If the term $\ln(-\ln(1-F))$ is plotted as a function of $\ln(\sigma)$, a linear function is obtained in which m (i.e. the Weibull modulus) is the slope of the best straight-line relationship. The Weibull modulus is used to describe the variability in strength of brittle materials. If the failure is led by the weakest defect, then the Weibull modulus measures the distribution of these defects. The higher the Weibull modulus is, the lower the dispersion of defect is. For a same tested configuration among the three tests, a higher Weibull modulus would reveal that the test is the most reliable for measuring the adherence.

2.3.2. Principal component analysis (PCA)

Initially, the main purpose of PCA is to reduce the number of inter-correlated variables into a smaller number of non-correlated variables [37]. For a better visualization, two or three variables (for a display in two or three dimensions) is preferable. In this study, the principal component analysis was used to confirm if the variables (here the adherence tests) were correlated (without reducing their number). The two principal components (PC1, the largest variance and PC2) are plotted orthogonal to each other. This result is obtained by using XLSTAT (Addinsoft, 2016; XLSTAT 2016: Data Analysis and Statistical Solution for Microsoft Excel, Paris, France (2016)). The active variables are given by the average of F_{Max} within the three tests, the individuals are given by the nine F_{Max} (obtained with the various surface treatment). Thus, the individuals show the robustness of the surface treatments when the active variables represent the robustness of the adhesion tests.

3. Results and discussion

This study has been conducted using a model adhesive DGEBA-TETA system applied onto AA 2024-T3 substrates. The impact of the surface preparation on the adherence properties of the bonding elements has been investigated by treating the aluminum panels with either a chemical or a mechanical treatment, followed or not by the application of an adherence promoting primer before bonding (see the Table 1, previously described). For each surface preparation and test envisaged, twelve samples have been prepared in order to obtain reliable results. After testing, the failure mode of one sample for each configuration has been determined by characterizing the morphology of the fractured surfaces either with optical study or Scanning Electron Microscopy (SEM). All the results related to the adherence tests were then combined and statistically compared with two studies: The Weibull analysis and the Principal Component Analysis (PCA).

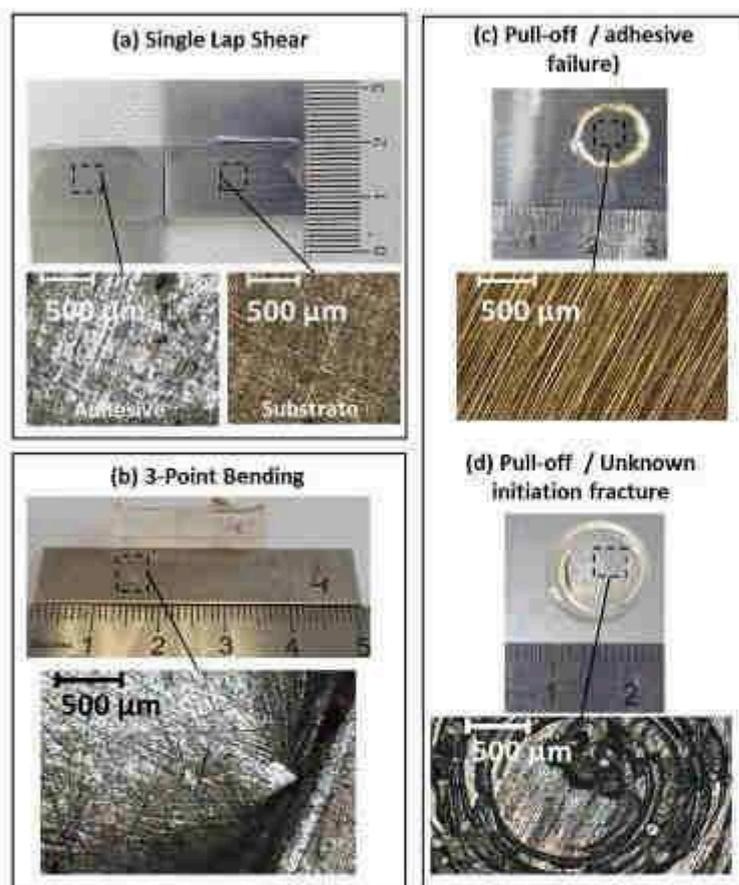


Fig. 4. (A) Pictures of the adhesive fractures initiated by Single Lap Joint test; (B) Pictures of adhesive fracture initiation after Three-Point bending test; (C) Pictures of adhesive initiation after pull-off test; (D) Pictures of an unknown initiation fracture after pull-off test.

3.1. Impact of surface preparation on adhesion

The fracture initiation has been evaluated by measuring the load at break (F_{MAX}) with three characterization tests namely the Pull-Off, SLJ and Three-Point Bending tests. Then, after each testing, failure modes have been determined by characterizing the fractured surfaces morphology with optical microscopy for Three-Point Bending and SLJ and SEM for Pull-Off and Three-Point Bending test (Fig. 4). Let us note that on these pictures, a porosity can be observed when the volume of the adhesive used is important (i.e. in the case of the pull-off test and Three-Point Bending). This porosity cannot be easily controlled and results from air entrapment when the DGEBA-TEGA mixture is made (blend of a high viscosity prepolymer and a low viscosity hardener). The failure mode is representative of the difference between the cohesive and adhesive resistance of the DGEBA-TEGA system. Since the failure occurs at the point of least resistance, fracture initiation can be adhesive or cohesive. Let us remind that we are interested in only failure initiation. Adhesive failure shows a fracture initiation occurring between the adhesive and the substrate, when cohesive failure is representative of a fracture initiation occurring in the bulk adhesive. Let us note the dual type failure is representative as a part of adhesive failure and another one cohesive with a non-localizable failure initiation. Thus, it is

impossible to conclude and quantify the adhesion when the failure mode is dual.

In this study, adhesive failures were observed on fractured samples resulting from Three-Point Bending and SLJ tests, denoting a fracture initiation between the adhesive and the substrate (Fig. 4A and C). Fractured samples resulting from Pull-Off test showed an unknown fracture initiation (Fig. 4B).

The Fig. 5 presents the average F_{MAX} obtained with the three tests, for each surface preparation evaluated. On all the histograms, black columns highlight the unknown fracture initiation when gray ones point out the adhesive fracture initiation. When unknown fracture initiations are observed, the adherence force is equal to or higher than F_{MAX} but cannot be quantified in this particular case.

Let us focus on the surface preparation impact. Looking at the histograms related to each test, the same trend was observed. Without any primer, a progressive increase of F_{MAX} was measured from the chemical acidic HCl treatment, to the mechanical abrasion treatment and finally the degreasing/deciding surface treatment. This result was expected since the importance of an appropriate deciding treatment has already been demonstrated before bonding [2,38,39]. An increase in F_{MAX} has been measured for all surface treatments after the application of a primer, but the trend previously discussed between the different surface

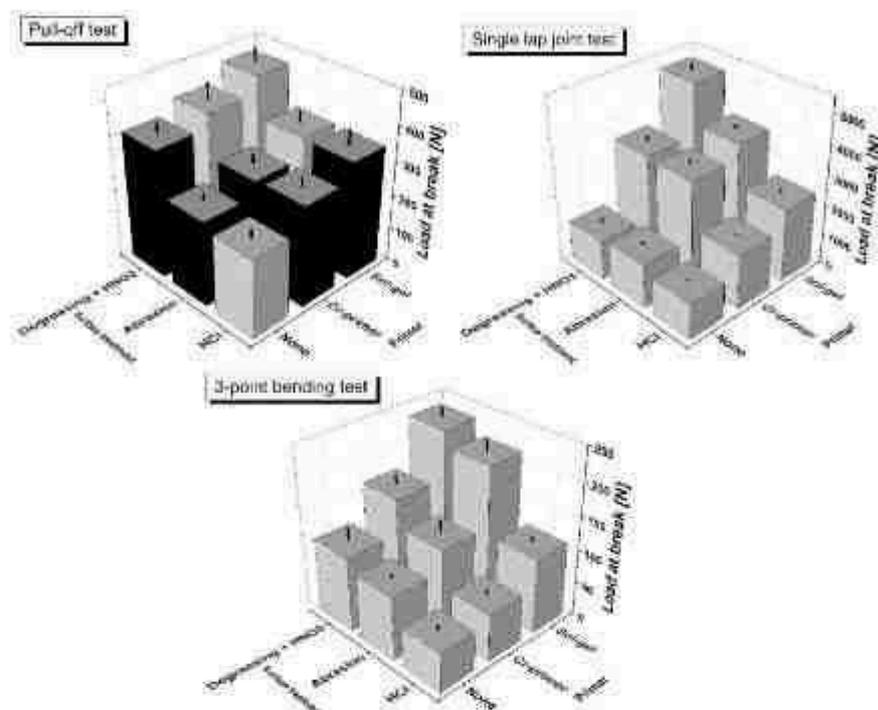


Fig. 5. Average load at break measured by the Pull-Off, SLJ and Three Point Bending tests, where gray columns represent an adhesive fracture initiation and black ones an unknown fracture initiation.

treatments was maintained. For all tests evaluated, the application of a sol-gel after a surface treatment led to a higher increase in $F_{50\%}$ compared to the use of a Cr-primer. Few authors have investigated the effect of a primer application before bonding (as Br¹²⁷) [40] and the improvement of adhesion by silanes (sol-gel) application has often been investigated [41].

Let us focus on the adherence tests impact. Considering the minimum value of $F_{50\%}$ (i.e. the load at break obtained for HCl surface treatment without primer) and the maximum value of $F_{50\%}$ (i.e. the load at break obtained for degreasing followed by nitric acid decoupling surface treatment with a sol-gel conversion, the ratio of these two $F_{50\%}$ is different between the Pull-Off test and the two other tests. It is equal to 2.0 for Pull-Off; 4.5 and 4.1 for SLJ and Three-Point Bending respectively. In other words, it appears that Pull-Off test is less selective than the two other tests. In addition, when the fracture initiation is unknown (i.e. black column in Fig. 5), the $F_{50\%}$ measured is roughly the same (except for the test series with a degreasing followed by nitric acid decoupling without any primer). In these cases, neither the adherence of the system nor the intrinsic mechanical properties have been measured. Thus, the Pull-Off test is not an appropriate method to quantify the adherence of a DGEBA/TEEA adhesive onto an aluminum substrate, treated or not. However, the simplicity of the method and the trends observed in Fig. 5 compared to the two other tests prove that this method is an adequate tool for comparative purposes. Concerning the SLJ and Three-Point Bending tests, failure modes were always adhesive. Unlike Pull-Off results, the standard deviations in $F_{50\%}$ resulting from the tests with SLJ and Three-Point Bending tests are lower than the difference of measured adherence between two configurations. In other words, a quantitative evaluation of the adherence has been obtained

with these two tests. The interesting observation is that the adherence measurement has the same tendency for the three tests, even if the fracture modes are not the same. Indeed, fracture modes have been shown by finite element to be mode I for Pull-Off [14,31,42] and the Three-Point Bending [21], mode II for SLJ.

3.2. Comparison of the three adherence tests

To assess these observations about qualitative and quantitative evaluation of the adherence with the three methods used, the $F_{50\%}$ obtained by SLJ and Pull-Off as a function of those obtained by Three-Point Bending are presented in Fig. 6A. For a complete reading, the Fig. 6B presents the $F_{50\%}$ obtained by Pull-Off test expressed in a function of those obtained by SLJ.

Between the SLJ and Three-Point Bending tests, a linear function, with a slope error of 16% ($\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x}{x}$) can be found so that when the adherence of a system is increasing, it can be measured in the same way by Three-Point Bending and SLJ tests. Despite a similar tendency which can also be noticed between Three-Point Bending results and that of Pull-Off, the linear function is less obvious and reliable. Indeed, when the Pull-Off results are expressed in function of Three-Point Bending, the error is 30% ($\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x}{x}$). The error is 50% ($\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x}{x}$) when the Pull-Off test results are expressed in function of those of SLJ. This lack of reliability can also be noticed between the loads at break obtained by Pull-Off tests and those obtained by Single Lap Joint (Fig. 6B). These observations confirm that the adherence measurement by Pull-Off test is qualitative, contrary to the adherence measured by SLJ or Three-Point Bending which is quantitative.

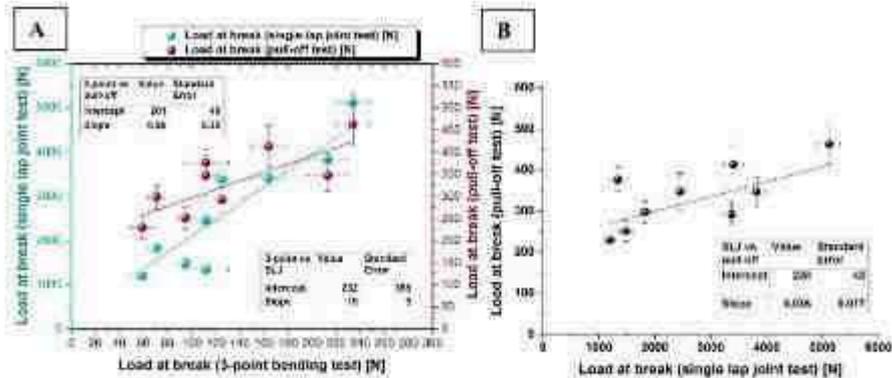


Fig. 6. (A) Single Lap Joint and Pull-Off loads at break expressed in function of Three-Point Bending load at break; (B) Pull-Off loads at break expressed in function of SLJ loads at break.

3.3. Statistical analysis

A difference between tests' reliability has been shown. In order to quantify the reliability of each test, the determination of the Weibull modulus according to the LSM has been used. This allows us to quantify the reliability of each adherence test and each surface preparation.

It has also been confirmed that the adherence measurement could be qualitative or quantitative depending on the used adherence test. The Principal Component Analysis has been used to analyze the correlation between each variable (here the adherence tests) and be able to confirm if each adherence test gives the same information (i.e. the adherence).

3.3.1. Weibull analysis

The main information studied in the Weibull analysis is the modulus m , which gives information on the reliability of the results. The Weibull modulus is generally reported to characterize the variability in strength of brittle materials (let us remind that this criterion is applicable to DGEBA/TETA adhesives since no plastic deformation occurs during mechanical testing). If the failure is led by the weakest defect, then the Weibull modulus measures the distribution of these defects [24–26,43]. The higher the Weibull modulus is, the lower the dispersion of the defect is. Consequently, by comparing the Weibull modulus of two tests conducted with the same configuration, a higher Weibull modulus is associated with a higher reliability for a test (i.e. sample preparation + mechanical testing) compared to the other one for the evaluation of the adherence. The Fig. 7 shows an example of Weibull plots obtained with the three tests on an abraded and primed surface with sol-gel and Table 3 shows the calculated Weibull modulus following the Eq. (1) and the estimator given in the Eq. (2), for each tested configuration according to the three different tests. Let us note that the slopes of the Fig. 7 are reported in bold and underlined values on the Table 2.

The horizontal reading of Table 2 can give information about the surface preparation effect on the reliability. It can be noticed that the Weibull modulus is higher for primed samples. It is especially the case for samples with sol-gel: on average, the Weibull modulus is 6.5 for Cr-primer samples and 8.4 with sol-gel. On the other hand, there has been no apparent relationship between the surface treatments and the Weibull modulus: on average, m give 6.6 for HCl, 7.0 for abrasion and 6.6 for Degreasing/ HNO_3 surface treatment. In other words, a good surface preparation (i.e. a good surface treatment combined with a good primer application) not only increases the load at break F_{max} , but it also increases the reliability of the results.

A vertical reading of Table 2 gives information about the effect of the adherence test on the results reliability. For any surface

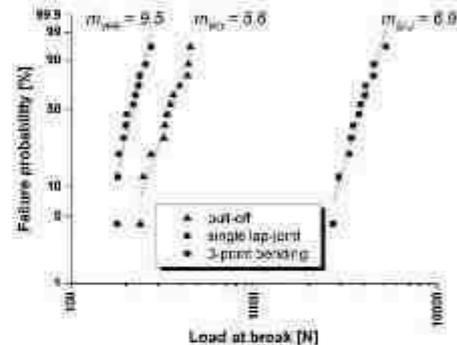


Fig. 7. Weibull plot of the three tests according to abraded and primed with sol-gel samples.

preparation, the highest Weibull modulus m are given for Three-Point Bending test (7.6 on average). Concerning the two other adherence tests (i.e. SLJ and Pull-Off test), the tendency is not always the same: the highest m value is given by SLJ for abraded and HCl surface treatment and given by the Pull-Off test for degreasing/ HNO_3 samples. In other words, the most reliable adherence test is the Three-Point Bending test.

3.3.2. Principal Component Analysis

In order to confirm if the three variables (i.e. the three test results) are correlated (i.e. measure the fracture initiation in the same way), a principal component analysis was performed. The objective is to qualify the robustness of the adherence. Thus, the Fig. 8 can be representative of the robustness of the adherence test while Fig. 9 represents the robustness of the surface preparation. Now, let us consider the Fig. 8, showing the active variables (calculated from the average F_{max}) in function of PC1 and PC2, orthonormal to each other.

SLJ and Three-Point Bending test results are strongly correlated to the principal component 1 (around 10° from the PC1 axis). Then, SLJ and Three-Point Bending test results appear to be correlated at an angle of 5° can be observed between the two variables, whereas the Pull-Off test results are nearly totally non-correlated with the two others (more than 45°). In other words, by using Pull-Off or SLJ/Three-point-bending tests, the measured properties are totally different. It can be supposed that the principal component 1 (PC1) represents the fracture initiation (i.e. adherence) when the PC2 can represent the intrinsic mechanical properties of the adhesive (i.e. cohesion). As a reminder, the fracture

Table 2
Experimental Weibull modulus (m) with an associated error of maximum 5% for all the tested surface preparation according to the three adherence tests.

	HCl			Abrasion			Degreasing/HNO ₃		
	None	Co-primer	Sol-gel	None	Co-primer	Sol-gel	None	Co-primer	Sol-gel
Pull-Off (F_{max})	4.0	4.5	8.5	5.0	5.8	9.6	7.4	8.4	8.2
SLJ	4.4	3.5	8.8	5.0	5.0	8.9	2.3	4.0	8.0
Three-Point Bending	4.4	3.9	11.4	5.4	9.4	9.5	4.1	6.7	9.5

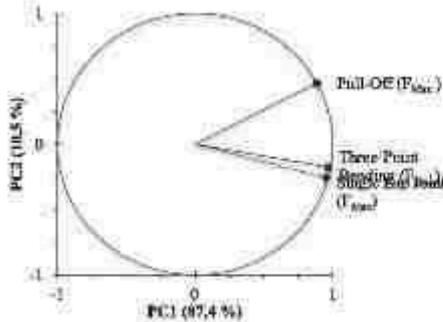


Fig. 8. Circle of correlations and plot of the loadings of the active variables (F_{max}) with principal components 1 and 2 respectively PC1 and PC2.

Initiation observed after SLJ and Three-Point Bending test was adhesive, when the fracture initiation was either adhesive or unknown concerning the Pull-Off test. Concerning the axis 2 (PC2), the SLJ and Three-Point Bending (negative correlation) can be opposed to the Pull-Off (positive correlation). Thus, it is an opposition axis between measurement of the intrinsic properties of the adhesive (i.e. cohesion) and the pure adherence.

The Fig. 9 shows the individuals plot in function of the PC1 and PC2, in order to explain the meaning of PC1 and PC2. In this figure, the correlation between PC1 and PC2 is expressed for each surface preparation (surface treatment and primer application). Thus, for a particular point, for example ‘HCl + None’, all the data collected are those in Lap Single Lap Joint, Pull-off and Three-Point Bending tests.

It can be firstly noticed that the individuals are strongly correlated to PC1. The correlation of the results following the axis PC1 leads up to the same tendency and results as the F_{max} study (see Fig. 5 and associated section). Thus, it can be considered that PC1 represents the adherence. Regarding the axis 2, the interpretation is more difficult, but it likely represents the intrinsic mechanical properties of the adhesive (i.e. cohesion). Even if at first, there does not seem to be a correlation between the primer application and PC2, if combined with fracture initiation (see Fig. 5), it can be noticed that when the fracture initiation is

unknown, the correlation with PC2 is more important. Finally, Fig. 9 shows the robustness of the surface treatments. A robust surface treatment is a treatment of which dependence on PC1 is the most important and of which the dependence on PC2 is close to 0. Here, the most robust surface treatment is Degr./Deok. + Sol-gel.

4. Conclusion

In this paper, three tests were used to study the adherence of an epoxy-amine ‘model’ adhesive bonded onto an AA 2024-T3 surface, having been treated in three different ways. After testing, the load at break F_{max} , the variability of the results as well as the failure mode were studied. Then, two statistical study analyses in accordance with the Weibull analysis and the Principal Component Analysis (PCA) have been conducted.

Regarding the surface treatment, it has been shown that the load at break was increased with an abraded surface compared to a simple Hydrochloric acid etching, and even better with a degreasing followed by nitric acid deoxidizing. In the same way, the application of a primer increased the load at break, as well as the reliability. The comparison of the three adherence tests has been made. It has been noticed that the fracture initiation was always adhesive for SLJ (Mode II or I + II) and Three-Point Bending test (Mode I), and unknown for the Pull-Off test (Mode II). Despite this difference, the same tendency has been observed between the three adherence tests. Let us note that the measurement scale is more important for SLJ and Three-Point Bending test leading us to a better differentiation between the various adherence levels. However, the Pull-Off test remains efficient as a routine test because the mechanical response does not depend on the thickness of the adhesive or the substrate, provided that the substrate is thick enough not to be deformed during the test (i.e. try out various adhesive systems and various substrates).

The Weibull analysis showed that the more reliable test was the Three-Point Bending test, in comparison with the SLJ and Pull-Off test. Thanks to the PCA, it has been shown that the Pull-Off test measures the balance between the intrinsic properties (i.e. cohesion) and the adherence of the adhesive, when the SLJ and Three-Point Bending tests are only measuring the adherence.

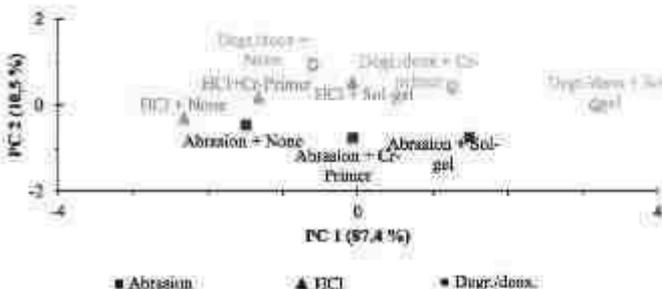


Fig. 9. PCA classification of the F_{max} average from the three surface preparations.

Acknowledgement

The authors want to gratefully thank P. Floquet (Université de Toulouse, Laboratoire de Génie Chimique UMR CNRS 5503) for his suggestions and helpful discussions about statistical analysis, particularly for invaluable contribution to the Principal Component Analysis.

References

- Ellis E. Chemistry and technology of epoxy resins. Dordrecht: Springer Science; 1982.
- Boyle DG. Handbook of adhesives and sealants. New York: Mc Graw Hill; 2007.
- Wu J, Zhou J, Kottmann P, Riggs S. Chemical composition and adhesive bonding properties of high-pressure die cast aluminum alloy. *Adv Mater Sci Eng* 2014;1:11–21.
- Catalano GW, Powell DR. Review of surface pre-treatment for aluminum alloys. *Int J Adhes Adhes* 1996;16:253–74.
- Pedrozo RL, Urrutia A. Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy-aluminum joints. *Int J Adhes Adhes* 2009;29:25–31.
- Dastan S, Corcoran L. Review of issues for adhesive strength. *Metl Phys Lett* 2001; 16(1):20. Sagar B. Pull-off behavior of epoxy bonded to aluminum surface. *Indraprastha Inst Tech* 1976;36:15–20.
- Rocha AA, Dole D, Bennett M. Measurement of the practical adhesion of joint coatings to metallic sheets by the pull-off and three-point beam tests. *J Adhes Sci Technol* 1992;6:867–876.
- Harlow BHM, Brown RL, DeGuzman JMO, De Fretter VP. Reliability of the pull-off test for the in-situ evaluation of adhesive strength. *Compos Struct Mater* 2011;11:46–53.
- Lee M, Wang CH, Yin L. Effects of adhesive thickness and type on adhesive bond strength measured by parallel pull-off tests. *Int J Adhes Adhes* 2013;44:289–88.
- Costa-Macias RL, Marcano MI, Ramirez EM. Modeling the strength of bonded joints. *Compos Part B* 2010;41:254–62.
- Chabon A, Saeed M, Alsharrah G, Green J. A new evaluation procedure for the lap-joint test of adhesive technology: determination of the complete set of linear elastic constants. *Int J Adhes Adhes* 2007;27:69–77.
- Lee JH, Yoo S, Park JH, Kim JH, Park S, Wang CH. Bonding the strength of adhesively bonded joints of variable thickness using a cohesive element approach. *Int J Adhes Adhes* 2013;39:44–52.
- De Silva LPM, Gurbuz RUC, Catalano GW, Sigurdson MAV, Brown RL. Effect of material property, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints. *Int J Adhes Adhes* 2008;28:221–32.
- De Silva LPM, Rodriguez DM, Sigurdson MAV, de Sousa WPS, Diment AD. Effect of adhesive type and thickness on the lap-joint strength. *J Adhes* 2008;32(1):91–111.
- De Silva LPM. Influence of the adhesive, the adherend and the overlap on the single lap shear strength. *J Adhes* 2010;74: 4.
- Wu J, Liu Y, Cao L, Tao S, Zhu Y. An adhesive joint strength evaluation method and its application in mechanical engineering. *J Adhes Sci Technol* 2013;33(1):1–9.
- Waldmayer P, Bacher W. Finite element simulation model for stress field fracture in adhesive joints. *Int J Finite Elem Anal* 2003;23(5):585–94.
- Buchner J, Fuchs A-A. The influence of epoxy-resin interface-modification and cure rate in general adhesion. *J Adhes* 2002;78(2):93–101.
- Baral KL. The role of the interface in aluminum glassiness. *Polym Eng Sci* 1977;17:857–73.
- Becker J, Roche AA, Jacquelin E. The role of the polymer-coated interface and its residual stresses in the critical strain energy release rate (G_c) determined using a three-point flexure test. *J Adhes Sci Technol* 2001;13:295–95.
- Roche AA, Becker J, Bezaire S. Formulas of epoxy-aluminum/lapal interfaces. *Int J Adhes Adhes* 2002;22:433–41.
- Wolcott W. A statistical distribution function of weld amplification. *J Appl Mech* 1951;18:273–7.
- Lee Adnan A, Iswanji S, Javed J, Shamsdin MUR, Sultan S, Lashin F. Weibull analysis of adhesive bond strength by bulk epoxy adhesives reinforced with particles. *J Adhes Sci Technol* 2013;27:2279–95.
- Aravena JM, Nardoni JJ, Abu L. Optimum adhesive thickness in structural adhesives joints using statistical techniques based on Weibull distribution. *Int J Adhes Adhes* 2010;30:190–5.
- Lee DW, Lee M, Tuffin. Bonding and shear strength distributions of adhesive bonded lap joint specimens. *Compos Sci Technol* 2009;69:1421–7.
- Leigh SJ, Smith CC. A test for reading schedules on flat surfaces – a technical note. *J Theoret Appl Technol* 1990;3:184–90.
- Wang YJ, Han JW, Schmitt R. Teleforce II: effect of loading criteria on shear strength in tension of lap joints having flexible substrates. *J Appl Polym Sci* 1972;16:1501–5.
- Kimura M, de Silva LPM, Corrochia MFG. The effect of adhesive thickness on the mechanical behavior of a structural polyurethane adhesive. *J Adhes* 2013;33:131–46.
- Min H. The influence of adhesive thickness temperature on stresses in composite joints. *J Adhes* 2008;38:621–42.
- Ellis WC, Nagay SS. A new experimental approach for the estimation of bonding moments in adhesively bonded single lap joints. *Int J Adhes Adhes* 2010;30:14–20.
- Chen X, Adams DG, de Silva LPM. A new method for the determination of bonding moments in single lap joints. *Int J Adhes Adhes* 2010;30:53–71.
- Lee JY, Choo JH, Kim MS, Kim SW. Kinetic studies of an epoxy cure reaction by Isothermal DSC analysis. *Thermochim Acta* 2000;348:111–7.
- Satwaga JH, Aditya M, Handoko J, Chandra P, Praditomo D, Suciati M, Utami D. A three-point bending method to study failure initiation in epoxide-aluminum joints. *Int J Adhes Adhes* 2013;39:181–92.
- Bequette B. On the estimation of the Weibull modulus. *J Mater Sci Lett* 1984;3:95–97.
- Perthuisot J, Selladurai S. Comparison of five methods for estimating the Weibull distribution parameters. *Appl Math Sci* 2011;6:4187–96.
- Isidorovi L, Nikan M, Alkico M. Principal component analysis combined with a self-organizing feature map to describe the pull-off adhesion between concrete layers. *Constr Build Mater* 2013;47:386–94.
- Shang J, Zhu J, Fan Y, Kang J, Zhang A. Effect of surface pretreatment on adhesive properties of aluminum alloys. *J Adhes Sci Technol* 2008;22:255–66.
- Shang Y, Jiang H, Wu J, Xu W. Effect of surface treatment on the shear strength of aluminum-aluminum single-lap joints for a concrete application. *Int J Adhes Adhes* 2010;30:116–21.
- Shen AH, Adams DG. Bonding water and other pre-treatments of aluminum alloys for durable adhesive bonding. *Int J Adhes Adhes* 2001;21:317–20.
- Shen AH, Adams DG. An in-situ effect of surface treatment on the durability of epoxy-polyurethane adhesive bonded aluminum alloy. *Int J Adhes Adhes* 2013;33:45–51.
- Özkurt Arslan, Güneş F. An evaluation of the elastic properties of an adhesive layer using the tensile-bond joint test procedure and stress-whitening. *Int J Adhes Adhes* 2007;27:229–35.
- Iswanji S, Javed J, Shamsdin MUR, Sultan S. Statistical aspects of the mechanical behavior of glass adhesives. *Int J Adhes Adhes* 2013;33:70–5.

2.2. Discussion complémentaire à l'article

Jusqu'à maintenant, les faciès de rupture ont été observés visuellement. Pour aller plus loin, il est intéressant de définir plus précisément la localisation de l'initiation de la fracture. Dans le cas des substrats sans revêtement, reste-t-il une fine couche de polymère en surface et dans le cas de la présence de primaire (chromaté ou sol-gel), l'initiation a-t-elle lieu à l'interface polymère/primaire ou primaire/métal ? Pour répondre à cette question, les faciès de rupture visuellement adhésifs ont été étudiés au microscope électronique à balayage¹ (MEB) couplé à l'analyse élémentaire (EDS) pour les échantillons de flexion trois-points. En étudiant les éléments adéquats, il est possible de déterminer la localisation de l'initiation de rupture et le faciès de rupture. L'imagerie MEB et la cartographie X ont été réalisées sur des échantillons de flexion trois-points avec trois préparations de surface différentes :

- Un dégraissage et une désoxydation seuls ;
- Un dégraissage et une désoxydation suivis de l'application du primaire chromaté ;
- Un dégraissage et une désoxydation suivis de l'application du sol-gel.

La cartographie X a été effectuée avec l'élément Aluminium et Carbone à minima, et en fonction de la préparation de surface, avec l'élément Chrome ou Zirconium respectivement pour l'application du BR[®] 127 (primaire chromaté) et du Socogel B0102 (sol-gel à base de silane). La Figure 0-3, présente l'image MEB et la cartographie X pour un échantillon de flexion 3 point dont le substrat a été simplement dégraissé et désoxydé.

¹ Le MEB couplé à l'analyse élémentaire est une technique qui n'a quasiment pas été utilisée pendant ces travaux de thèse.

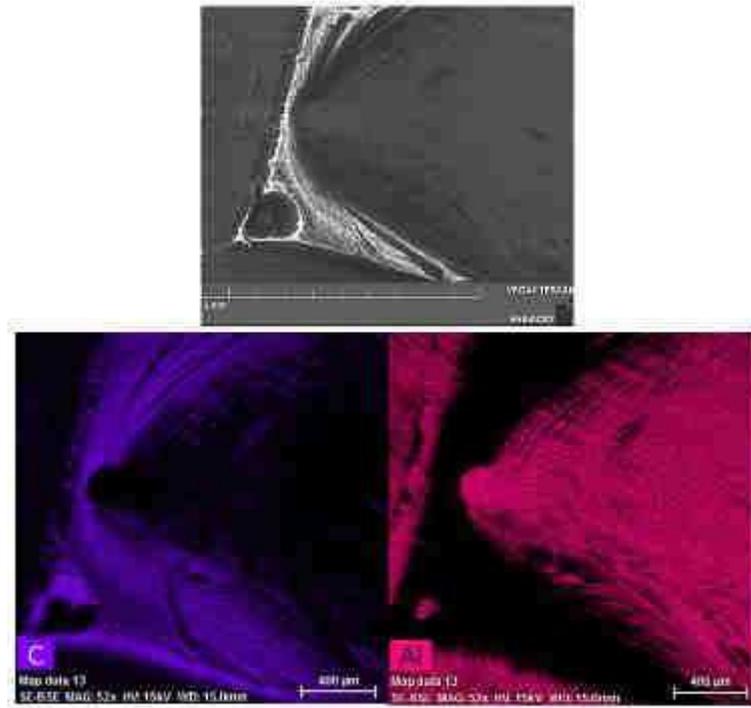


Figure 0-3 : Image MEB et cartographie des éléments Aluminium et Carbone d'un échantillon de flexion trois-points sur substrat 2024-T3 dégraissé et désoxydé sans application de primaire.

L'image MEB met en avant le rond d'initiation de la rupture, caractéristique des essais de flexion trois-points [133], avec la propagation de la rupture qui est facilement observable. Sur ce cliché, la rupture semble effectivement adhésive. En outre, la cartographie des éléments aluminium (Al) et carbone (C) démontre que sur la zone d'initiation et de propagation de rupture est riche en aluminium et très pauvre en carbone. En d'autres mots, la totalité de l'adhésif a été retirée, et la rupture est effectivement adhésive.

Ensuite, la Figure 0-4 regroupe l'image MEB et les cartographies X d'un échantillon de flexion trois-points dont le substrat en aluminium a été dégraissé et désoxydé avec l'application du primaire chromaté. Ainsi, les cartographies des éléments sont celles de l'aluminium, le Carbone et le Chrome.

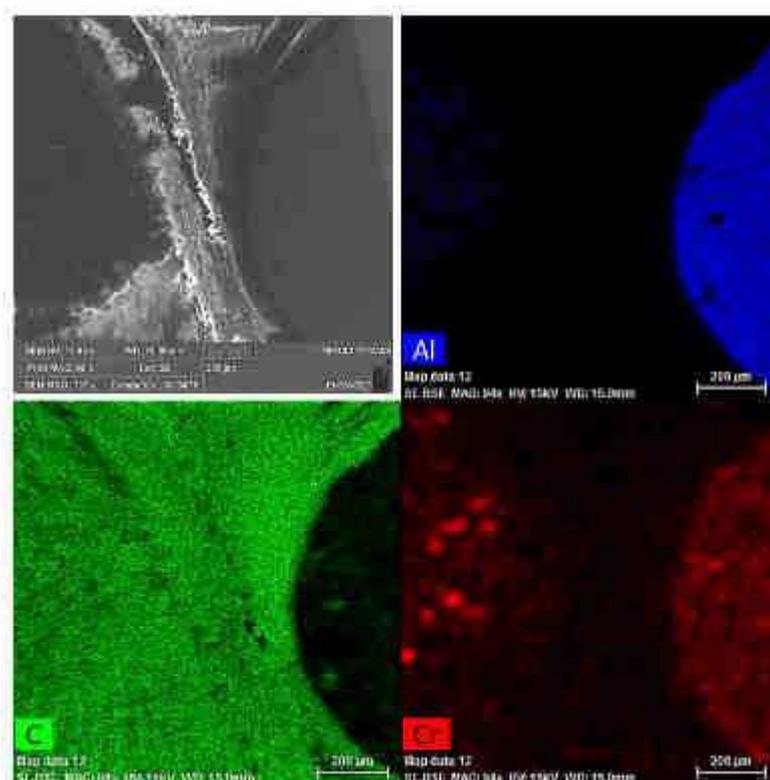


Figure 0-4 : Image MEB et cartographie des éléments Aluminium, Carbone et Chrome d'un échantillon de flexion trois-points sur substrat 2024-T3 dégraissé et désoxydé avec application du primaire BR[®] 127.

Sur cet échantillon, le rond d'initiation est plus difficilement visible. Les cartographies **Al** et **C** montrent que la zone d'initiation de la rupture est riche en aluminium et pauvre en élément carbone constitutif de l'adhésif, démontrant que la rupture est effectivement adhésive également dans ce cas : la rupture adhésive ayant lieu soit à l'interface polymère/primaire, soit primaire/métal. La cartographie **Cr** montre la présence importante du chrome dans la zone d'initiation et de propagation de la fissure. Caractéristique de l'inhibiteur de corrosion contenu dans ce primaire (Chromate de strontium - SrCrO_4 -), cette cartographie démontre la présence du primaire après l'essai de flexion trois-points, témoin de l'initiation de rupture à l'interface entre le primaire et l'adhésif². Pour nuancer ces propos, il est important de noter que l'initiation de rupture n'est jamais entièrement adhésive à l'échelle moléculaire. En effet, il est impossible par analyse MEB de déterminer s'il ne reste pas une fine couche (inférieure au nanomètre) d'adhésif à la surface : le terme de rupture adhésive apparente est alors préféré.

² En outre et légèrement hors contexte, cela démontre également que le traitement de surface utilisant le Sococlean A 3431 et le Socosurf A1858/A1806 est adapté pour assurer une adhésion du primaire.

Pour terminer, les résultats d'analyse au MEB couplés à la cartographie X sont fournis dans la Figure 0-5. Dans cette analyse, la présence de la couche sol-gel est déterminée avec la présence du Zirconium. Il aurait été théoriquement plus pertinent de détecter la couche avec l'élément Silicium, mais le moule utilisé pour la fabrication des échantillons de flexion trois-points est un élastomère silicone, polluant l'échantillon et rendant impossible toute déduction issue de cette cartographie.

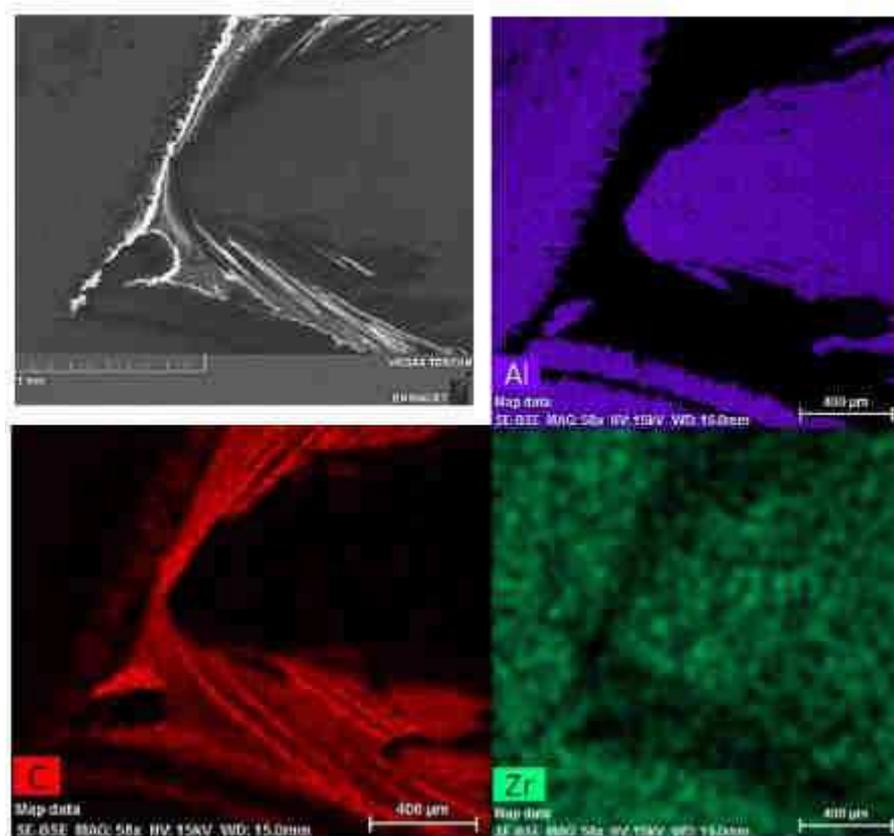


Figure 0-5 : Image MEB et cartographie des éléments Aluminium, Carbone et Zirconium d'un échantillon de flexion trois-points sur substrat 2024-T3 dégraissé et désoxydé avec application du primaire Socogel B0102.

Sur l'image MEB, l'initiation de la rupture est facilement visualisable. Ici encore, la présence de l'aluminium (Al) et l'absence de carbone (C) à l'endroit de la rupture. En revanche, la cartographie Zr indique la présence de l'élément sur toute la surface de l'aluminium notamment dans la zone d'initiation et de propagation de la fissure ; il semblerait que la rupture ait lieu à l'interface adhésif/sol-gel. Cependant, l'épaisseur du sol-gel étant faible (environ 100 nm) et la poire d'interaction MEB du rayon X de 0 à 3 μm [179,180]., la détection de l'élément est difficile et assumer une conclusion

quant à l'interface de l'initiation de rupture est hasardeux³. Dans la Figure 0-6, le concept de poire d'interaction est rappelé.

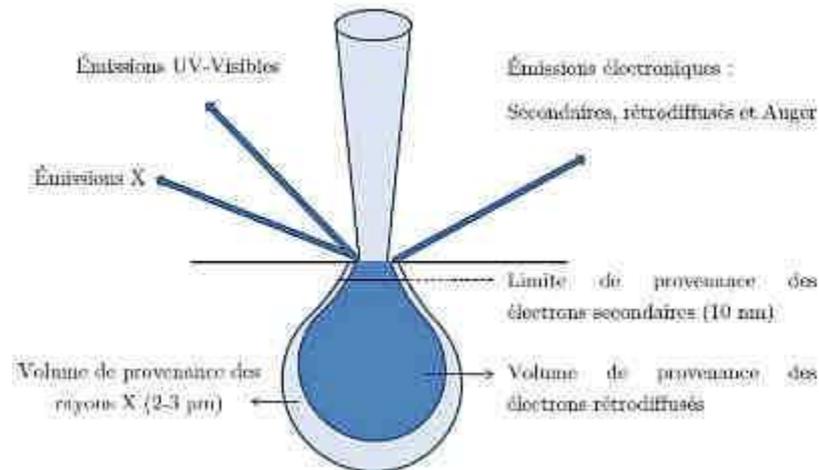


Figure 0-6 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons primaires avec un échantillon, d'après [181].

³ Une analyse spectroscopie photo-électronique X permettrait de lever ces doutes et de statuer de façon certaine sur la présence de la couche sol-gel après le test d'adhérence.

3. Préparation de surface sélectionnée pour les essais d'adhérence en flexion trois-points

Lors des essais de flexion trois-points, l'adhésif modèle a été appliqué sur la surface d'un alliage d'aluminium AA 2024-T3. Dans le paragraphe 1 du chapitre V, une analyse de Weibull et en composante principale a permis de déterminer la préparation de surface la plus fiable (parmi celles étudiées).

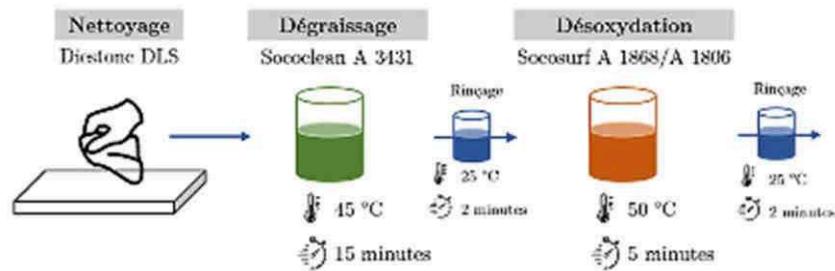


Figure 0-7 : Préparation de surface constituée d'une préparation de surface au Diestone DLS et d'un bain de dégraissage Sococlean A 3431, suivi d'un traitement de surface dans un bain de désoxydation Socosurf A 1806-A 1858.

4. Paramètre de Weibull dans le plan d'expérience

4.1. Adhérence en flexion trois-points

Tout d'abord, l'analyse de Weibull est réalisée sur les données des six premières séries réalisées indépendamment, soit 24 valeurs. Dans la Figure 0-8, le digramme de Weibull est tracé en percentile en fonction de la force à rupture. Pour rappel, les paramètres expérimentaux de la lampe infrarouge sont une température induite de 65 °C avec une vitesse de chauffe de 5,5 °C par minute et une distance lampe-échantillon de 30 cm.

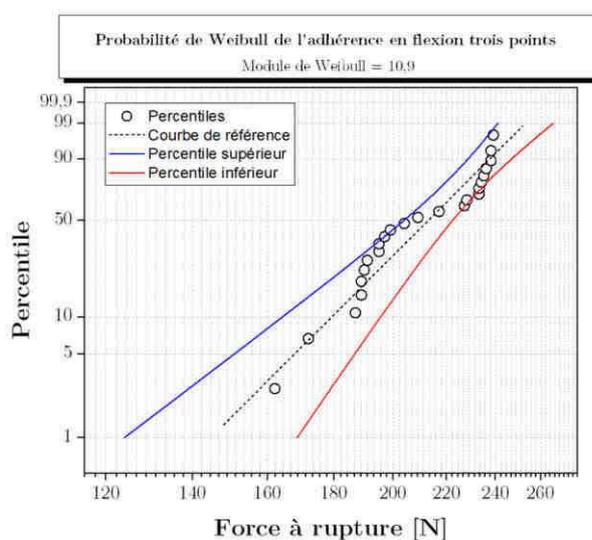


Figure 0-8 : Probabilité de Weibull de l'adhérence en flexion trois-points.

Pour compléter les données de la figure, les valeurs moyennes des forces à rupture pour les six premières séries sont fournies dans le Tableau 0-5.

Tableau 0-5 : Valeur moyenne des F_{Max} en flexion trois-points (Adhérence) des six premières séries du plan d'expérience.

Série	DOE-01	DOE-02	DOE-03	DOE-04	DOE-05	DOE-06
Valeur moyenne [N]	202	216	222	207	212	201

Tout d'abord, la valeur du module de Weibull (10,9) est élevée si l'on considère les modules de Weibull observés jusque-là et relativement proche du module observé dans le cas de la flexion trois-points sur substrat dégraissé/désoxydé et recouvert de sol-gel (9,9 pour les conditions de polymérisation thermique à 50 °C). En d'autres mots, les conditions de polymérisation sous infrarouge permettent d'obtenir un module de Weibull et

donnent une fiabilité acceptable. Au regard des données du Tableau 0-5, la valeur moyenne a total est de 210 ± 10 N, soit une erreur de moins de 5 %. Par conséquent, les données suivant le plan d'expérience semblent montrer que la répétabilité des résultats est suffisante pour étudier les propriétés en flexion.

4.2. Contrainte à rupture en flexion trois-points

Comme pour la section précédente, une analyse de Weibull est d'abord réalisée sur les 24 essais que constitue le centre du cube du plan d'expérience. Le tracé de Weibull est représenté dans la Figure 0-9.

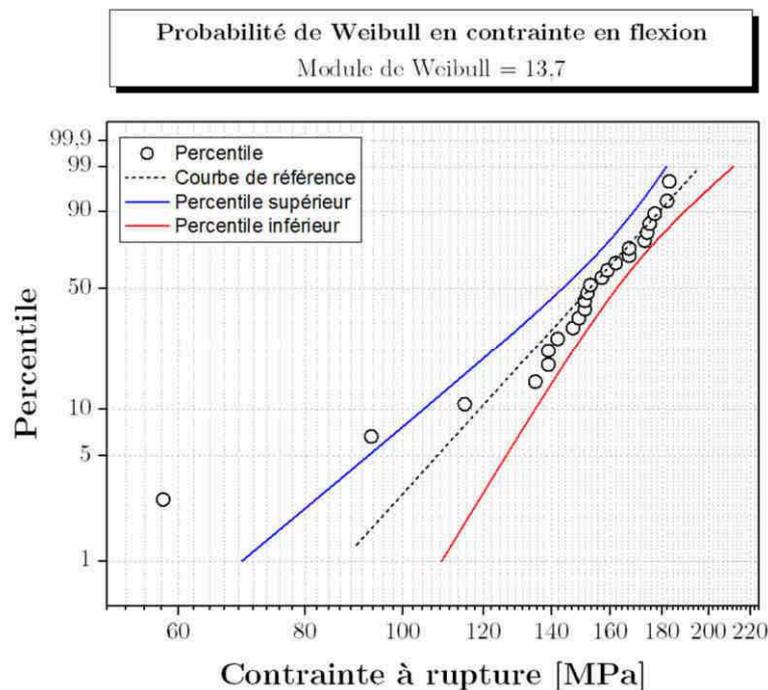


Figure 0-9 : Probabilité de Weibull de la contrainte en flexion.

Sur cette figure, il peut être facilement observé que les premières valeurs (celles avec des niveaux de contrainte faibles) forment un module de Weibull différent, et plus faible que pour le reste des valeurs de contraintes. Ce type de répartition, dite bimodale, est caractéristique d'une double répartition du défaut critique (souvent observé dans les matériaux poreux comme les céramiques). Dans notre cas, il ne s'agit pas d'une répartition bimodale d'un défaut critique mais plutôt de deux défauts dont la répartition est différente. Dans le cas de matériaux fragiles, il s'agit généralement de bulles d'air présent dans certains échantillons qui diminuent les valeurs de contrainte à rupture. Partant de cette hypothèse

et pour un calcul plus précis du module de Weibull, les quatre premières valeurs aberrantes sont retirées ; le module de Weibull obtenu est alors de 13,7. Cette valeur est élevée pour notre matériau et démontre une bonne reproductibilité/fiabilité des résultats obtenus en contrainte en flexion suivant le plan d'expérience.

En retirant les valeurs probablement dues aux défauts de porosité dans le matériau, les moyennes de chaque série constitutive du centre du cube du plan d'expérience sont données dans le Tableau 0-6.

Tableau 0-6 : Valeurs moyennes des contraintes à rupture en flexion des six premières séries du plan d'expérience.

Série	DOE-01	DOE-02	DOE-03	DOE-04	DOE-05	DOE-06
Valeur moyenne [MPa]	150	170	160	146	161	155

La valeur moyenne au total est de 156 ± 16 MPa. Au regard de ces valeurs et du module de Weibull, les mesures de contraintes à rupture sont répétables dans les conditions du plan d'expérience.

4.3. Module en flexion trois-points

Afin de vérifier la répétabilité de la mesure du module en flexion, le tracé de Weibull pour les essais de validation du plan d'expérience (c.a.d. les six séries du centre du cube) est donné dans la Figure 0-10.

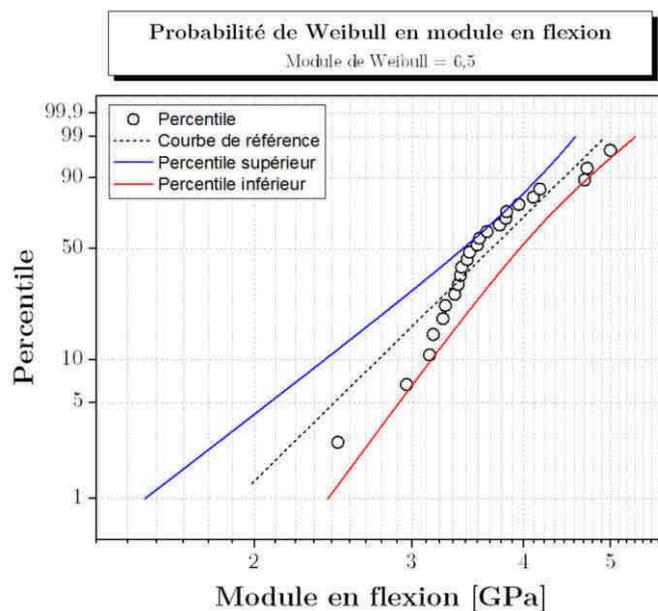


Figure 0-10 : Probabilité de Weibull du module en flexion.

Tout d’abord, la double répartition du module de Weibull n’est plus observée comme discuté précédemment dans le cas de la contrainte en flexion. Cela permet de valider le fait que le double module de Weibull était bien dû à la présence de bulles d’air. En effet, quelques bulles d’air dans un matériau fragile constituent des défauts critiques qui entraîneront une rupture prématurée du matériau, mais ne modifient pas le module de l’adhésif, qui est une caractéristique intrinsèque. Par ailleurs, le module de Weibull dans ce cas est moins élevé (6,5 contre 13,7 dans le cas de la contrainte à rupture). Par conséquent, la mesure du module est moins précise, avec une dispersion des résultats plus grande. Cela peut être associé au fait que le calcul de la contrainte est une fonction de l’épaisseur au carré ($\sigma = f(d^2)$ dans l’Équation 36) alors que le module de flexion est fonction de l’épaisseur au cube ($E = f(d^3)$ dans l’Équation 37). En d’autres mots, une faible variation de l’épaisseur de l’échantillon entraîne une variation des résultats plus importante dans le cas du calcul du module que du calcul de la contrainte.

Dans le Tableau 0-7, les valeurs moyennes des modules en flexion pour chaque série d’essais du point central du plan d’expérience sont fournies.

Tableau 0-7 : Valeur moyenne des modules en flexion des six premières séries du plan d’expérience.

Série	DOE-01	DOE-02	DOE-03	DOE-04	DOE-05	DOE-06
Valeur moyenne [GPa]	3,08	4,04	3,64	3,78	3,47	3,50

Malgré le fait que le module de Weibull soit plus faible, les données du module en flexion dans les conditions expérimentales du centre du plan d’expérience est répétable. En effet, chacune des valeurs moyennes de chaque série est bien comprise dans la moyenne de l’ensemble des six séries ($3,6 \pm 0,5$ GPa).

4.4. Contrainte à rupture en traction

Tout d’abord, l’analyse statistique de Weibull a été réalisée sur les 24 échantillons (synthèse des échantillons de 6 essais différents, mais dans les mêmes conditions : 60 °C, 30 cm et 5,5 °C/min). Le résultat est représenté dans la Figure 0-11.

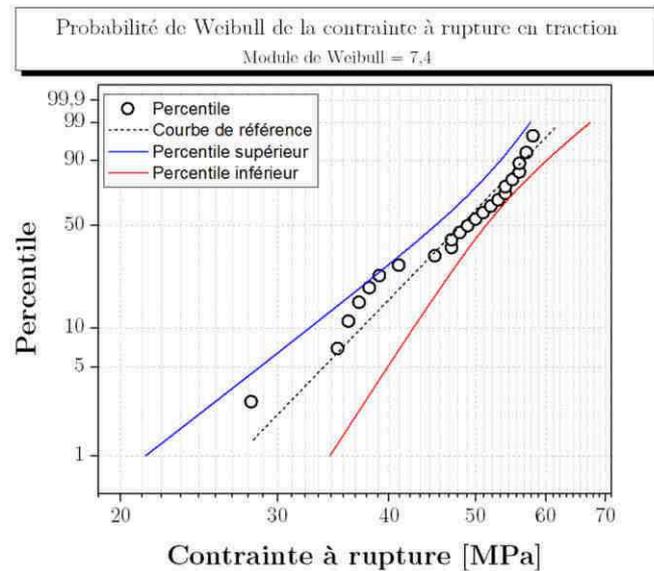


Figure 0-11 : Probabilité de Weibull de la contrainte à rupture en traction.

Comme pour les parties précédentes, les valeurs moyennes des six premières séries du plan d'expérience (les paramètres étant les mêmes pour vérifier la répétabilité) sont données dans le Tableau 0-8.

Tableau 0-8 : Valeur moyenne des contraintes à rupture en traction des six premières séries du plan d'expérience.

Série	DOE-01	DOE-02	DOE-03	DOE-04	DOE-05	DOE-06
Valeur moyenne [MPa]	46	51	44	46	49	45

L'ensemble des 24 échantillons donne une valeur moyenne de contrainte à rupture en traction de 47 ± 4 MPa. L'incertitude de la mesure, combinée à un module de Weibull suffisamment élevée permet de conclure à la robustesse de la réponse. Ainsi, la contrainte à rupture en traction est une réponse étudiée suivant le plan d'expérience.

4.5. Module en traction

Le module de Weibull est déterminé à partir de l'analyse statistique des six premières séries du plan d'expérience, comme synthétisé dans la Figure 0-12.

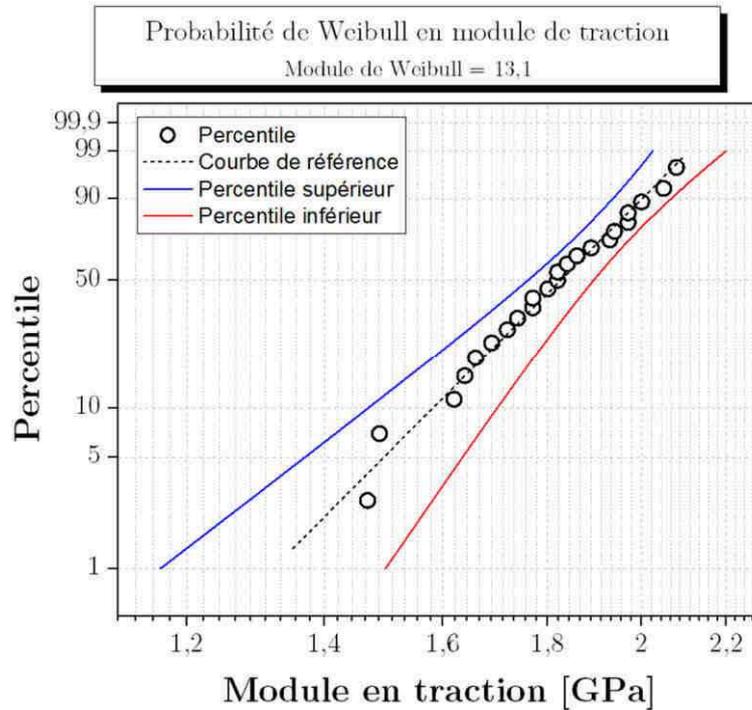


Figure 0-12 : Probabilité de Weibull du module de traction.

Les valeurs moyennes des séries 1 à 6 permettant de statuer de la répétabilité de la réponse par rapport au plan d'expérience sont données dans le Tableau 0-5.

Tableau 0-9 : Valeur moyenne des modules de traction des six premières séries du plan d'expérience.

Série	DOE-01	DOE-02	DOE-03	DOE-04	DOE-05	DOE-06
Valeur moyenne [GPa]	1,80	1,81	1,83	1,86	1,79	1,75

Avec les valeurs du tableau et le module de Weibull élevé (13,1), caractéristique d'une bonne fiabilité, les valeurs de module en traction sont répétables et peuvent être évaluées suivant le plan d'expérience.

Physico-chimie d'adhésifs polymérisés par voie non conventionnelle et adhérence sur alliage base aluminium

L'utilisation d'**adhésifs polyépoxy** et plus particulièrement de pâte de calage dans l'aéronautique est chose très courante. L'augmentation des cadences de production des avions poussent les fournisseurs à adapter les temps technologiques de ces produits (temps d'application et de complète polymérisation) : ainsi, la cinétique de réticulation des adhésifs de demain devra être lente à température ambiante et pouvant être accélérée à tout moment. Pour cela, la piste envisagée pour ces travaux est la **polymérisation sous rayonnement infrarouge**. La cinétique de réaction a été évaluée par **analyse thermique** (DSC) ou par **analyse spectroscopique** (MIR ou PIR). Les résultats obtenus ont mis en évidence un effet thermique et non thermique du rayonnement infrarouge. Grâce à plusieurs expérimentations, les résultats montrent que le rayonnement infrarouge interagit avec les groupements époxydes dont l'énergie d'activation de la réaction avec les amines primaires diminue. Par ailleurs, l'utilisation d'un **plan d'expérience** a permis de montrer que l'**adhérence** et les propriétés mécaniques de ces adhésifs augmentaient suite à l'utilisation du rayonnement infrarouge.

Mots-clefs : Adhésif polyépoxy, adhérence, polymérisation sous rayonnement infrarouge, mesure cinétique (DSC, spectroscopie infrarouge), plan d'expérience

Physical chemistry of adhesives cured on demand and adhesion on aluminum alloys

The use of **polyepoxy adhesives** and more particularly of liquid shim in aeronautics is very common. The increase in aircraft production rates is pushing suppliers to adapt the technological times of these sort of products (application and complete curing times): thus, the curing kinetics of tomorrow's adhesives must be slow at room temperature and can be accelerated at any time. For this purpose, this work paves the way of an **infrared curing**. The reaction kinetics were evaluated by **thermal analysis** (DSC) or **spectroscopic analysis** (MIR or NIR). The results obtained showed a thermal and non-thermal effects of infrared radiation. Thanks to several experiments, the results show that infrared radiation interacts with epoxide groups whose activation energy with primary amines reaction decreases. In addition, by the use of **Design of Experiment (DoE)** showed that the **adhesion** and mechanical properties of these adhesives increased as a result of the use of infrared radiation.

Keywords : Polyepoxy adhesive, adherence, infrared curing, kinetic measurements (DSC, spectroscopy analysis), Design of Experiment