



HAL
open science

Méthodologie de caractérisation de l'adhérence d'assemblages collés : application à la caractérisation d'un joint adhésif à gradient de propriétés.

Olivier Tramis

► **To cite this version:**

Olivier Tramis. Méthodologie de caractérisation de l'adhérence d'assemblages collés : application à la caractérisation d'un joint adhésif à gradient de propriétés.. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2016. Français. NNT : 2016INPT0112 . tel-04260397

HAL Id: tel-04260397

<https://theses.hal.science/tel-04260397v1>

Submitted on 26 Oct 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 (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. OLIVIER TRAMIS

le lundi 5 décembre 2016

Titre :

Méthodologie de caractérisation de l'adhérence d'assemblages collés.
Application à la caractérisation d'un joint adhésif à gradient de propriétés.

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

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

Directeur(s) de Thèse :

MME VALERIE NASSIET

MME BOUCHRA HASSOUNE-RHABBOUR

Rapporteurs :

M. MATTEO CICCOTTI, ESPCI PARISTECH

M. VINCENT ROUCOULES, UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

Membre(s) du jury :

Mme DOMINIQUE POQUILLON, INP TOULOUSE, Président

M. AURELIEN MAUREL-PANTEL, AIX-MARSEILLE UNIVERSITE, Membre

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

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

*À Antoine, mon grand-père, qui aurait été fier de voir son
petit-fils devenir «Ingénieur»...*

Remerciements

Je commencerais ces quelques lignes en remerciant l'ensemble des membres du jury, pour avoir pris le temps d'examiner mes travaux de recherches. Merci à Madame Dominique Poquillon, Professeur au CIRIMAT (INP, Toulouse), pour avoir accepté la présidence du jury de thèse. Merci également à Monsieur Ciccotti Matteo, Professeur au SIMM (ESPCI, ParisTech) et à Monsieur Roucoules Vincent, Professeur à l'IS2M (Mulhouse), qui ont accepté de rapporter sur mon travail. Merci à Monsieur Maurel-Plantel du LMA (Marseille) d'avoir participé au jury. Enfin, merci à Monsieur Maisonnave Nicolas, Ingénieur (Safran-Composites) et pilote du Projet WASPE, d'avoir pu participer au jury de thèse, ainsi que pour la liberté que nous avons eu pour orienter nos travaux de recherche au sein du projet WASPE.

Merci aux directeurs successifs du laboratoire, Mr. Fourquet Jean-Yves et Mr. Denape Jean, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Un doctorant ne peut faire du bon travail que si le sujet est bien posé et l'encadrement de qualité.

Je remercie chaleureusement ma directrice de thèse, Valérie Nassiet, pour son apport inestimable, tant scientifiquement qu'humainement, tout au long de ces années de travail. J'espère pouvoir un jour atteindre votre niveau...

Mes remerciements s'adresse ensuite à Bouchra Hassoune-Rhabbour, co-encadrante durant la thèse. Sa présence, ses encouragements ainsi que ses remarques ont donné une autre dimension à mes travaux de recherches.

Enfin, merci à Marina Fazzini, co-encadrante durant la thèse. Sa rigueur scientifique et son aide ont été précieuses durant cette thèse.

Beaucoup d'expériences n'auraient pas eu la qualité escomptée sans la présence de personnels qualifiés au laboratoire. Je remercie Amandine (le Charme du Sud-Ouest), Jade & Guillaume (Pizzas et Macarons) pour leur soutien technique tout au long des nombreuses expériences réalisées.

Mention spéciale à Arthur (Ex-cel-lent!), dont l'ingéniosité et les «systèmes D» ont fait un bien fou au laboratoire. Au fait, c'est pour quand le bain nordique?

Comment ne pas citer Julie, ma collègue de bureau, qui a eu la lourde responsabilité de me supporter pendant deux ans! Je n'oublierai pas nos discussions sur tout et (surtout) sur rien. Ce fut un plaisir. Merci également à Laurence **B**, qui a courageusement repris le flambeau de Julie au bureau...

Ces remerciements seront incomplet sans mentions des professeurs, maîtres de conférences, thésards et stagiaires, que j'ai côtoyé lors de ces années de thèses. Entres autres, et la liste est loin d'être exhaustive (pour toute réclamation, vous savez qui appeler!), j'adresse toute ma sympathie à Miguel, Nicolas (No bird's land...), Vanessa, Mamadou, Matthias (Rédige!), Esteban, Imane, Vincent, Ronald, Quan, Lu, Da, Yingshen, Samira, Simon, Abdel, Ahmad, France, Tiphaine, Karl, Jean-Yves, Yannick, Jean-Denis, Loïc, Joël... et al.

Le meilleur pour la fin. Un grand merci à mes parents, soutient indéfectible au travers des (très) nombreuses tempêtes qu'ils ont traversés *pour* moi. Je me remercie également d'être arrivé jusque-là, car je reviens de loin; on ne vend pas la tignasse d'Olivier Tramis avant de la lui avoir coupé...

« Appuyons-nous sur les principes, ils finiront bien par céder.

Charles-Maurice de Talleyrand-Périgord

Table des matières

| | |
|---|------------|
| Remerciements | iii |
| Introduction générale | 1 |
| 1 Etude bibliographique | 4 |
| Introduction | 4 |
| 1.1 Concept du Joint Multi Adhésif (JMA) | 6 |
| 1.2 Concept du Joint Adhésif à Propriétés Variables (JAPV) | 8 |
| 1.3 Renforcement d'adhésifs époxy par micro / nanostructuration | 11 |
| 1.4 Concept du Joint Adhésif à Propriétés Graduées (JAPG) | 15 |
| 1.5 Caractérisation de l'adhérence des adhésifs | 17 |
| 1.5.1 Le test de tack | 19 |
| 1.5.2 Le test de clivage | 21 |
| Conclusion | 23 |
| 2 Matériaux et Méthodes | 24 |
| Introduction | 24 |
| 2.1 Matériaux | 25 |
| 2.1.1 Le système époxyde | 25 |
| 2.1.2 Les copolymères | 27 |
| 2.1.3 Les adhésifs - mélanges et préparation | 29 |
| 2.1.4 La réaction de réticulation | 29 |
| 2.2 Méthodes de caractérisation physico-chimique | 30 |
| 2.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (<i>DSC</i>) | 30 |
| 2.2.2 Rhéologie | 36 |
| 2.2.3 Méthode de caractérisation InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) | 41 |
| 2.2.4 Etude hygrothermique et thermo-oxydative des adhésifs massiques | 43 |
| Conclusion | 46 |
| 3 Caractérisation de l'adhérence par un test de tack | 48 |
| 3.1 Etat de l'art | 48 |
| 3.1.1 Introduction | 48 |
| 3.1.2 Description des mécanismes dissipatifs en compétition lors d'un test de tack | 52 |
| 3.2 Protocole expérimental | 57 |
| 3.2.1 Mise au point du montage expérimental | 57 |
| 3.2.2 Préparation des substrats | 58 |
| 3.2.3 Préparation des échantillons | 59 |
| 3.2.4 Détermination de l'état de gel | 59 |
| 3.2.5 Représentation des essais de tack | 64 |
| 3.3 Caractérisation de l'adhérence d'adhésifs thermodurcissables par un test de tack : application à des assemblages mono-adhésifs. | 66 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.3.1 | Test de tack sur joints mono-adhésifs | 66 |
| 3.3.2 | Influence du traitement de surface | 78 |
| 3.4 | Test de tack sur joint à gradient de propriétés | 85 |
| 3.4.1 | Caractérisation FTIR des échantillons hybrides | 85 |
| 3.4.2 | Mesure de l'adhérence d'échantillons hybrides | 87 |
| 3.5 | Discussion | 90 |
| 3.5.1 | Comparaisons des mécanismes dissipatifs à iso-conversion | 90 |
| 3.5.2 | Impact d'un gradient de propriétés sur l'adhérence | 96 |
| 3.5.3 | Mise en évidence d'un écoulement lors du test de tack | 96 |
| | Conclusion | 99 |
| 4 | Caractérisation de l'adhérence par un test de clivage en coin | 101 |
| 4.1 | État de l'art | 101 |
| 4.1.1 | Introduction | 101 |
| 4.1.2 | Le test de clivage en coin en vieillissement | 102 |
| 4.1.3 | Le test de clivage en coin continu | 103 |
| 4.1.4 | Lien entre longueur de fissure, L , et taux de restitution de l'énergie, G | 104 |
| 4.2 | Mise au point du test de clivage | 109 |
| 4.2.1 | Préparation des substrats | 109 |
| 4.2.2 | Préparation des échantillons | 110 |
| 4.2.3 | Protocole expérimental | 112 |
| 4.3 | Étude de la pré-fissuration des assemblages mono-adhésifs | 116 |
| 4.3.1 | Influence du traitement de surface | 116 |
| 4.3.2 | Influence de l'addition des copolymères sur l'adhérence | 119 |
| 4.4 | Durabilité des assemblages mono-adhésifs | 122 |
| 4.4.1 | Durabilité des assemblages dégraissés (SD) | 122 |
| 4.4.2 | Durabilité des assemblages anodisés (SA) | 128 |
| 4.5 | Caractérisation de l'adhérence d'assemblages mono-adhésifs par un test de clivage en coin continu | 131 |
| 4.6 | Etude du comportement des assemblages hybrides | 138 |
| 4.6.1 | Rappel | 138 |
| 4.6.2 | Etude <i>FTIR</i> des assemblages hybrides | 138 |
| 4.6.3 | Etude de l'initiation de fissure | 139 |
| 4.6.4 | Durabilité des assemblages hybrides | 141 |
| 4.6.5 | Clivage en coin continu | 143 |
| | Conclusion | 150 |
| | Conclusion générale | 152 |
| A | Annexes | 157 |
| A.1 | Principe de fonctionnement de la DSC | 157 |
| A.2 | Principe de la mesure rhéologique | 159 |
| A.2.1 | Principe général | 159 |
| A.2.2 | Géométrie cuvette-plan | 160 |
| A.2.3 | Torsion rectangulaire | 160 |
| A.3 | Principe de fonctionnement d'un FTIR | 162 |
| | Bibliographie | 164 |

Introduction générale

L'allégement des structures de transport (avion, train, automobile) ainsi que la réduction de l'émission de gaz à effet de serre qui en découle est un des enjeux majeurs du XXIème siècle.

C'est sous cette bannière de protection environnementale que s'inscrit le projet WASPE (*Weight Saving for Aerospace Packaging Equipments*), qui se situe dans le domaine du packaging des équipements électroniques et électriques embarqués pour les applications aéronautiques, spatial et défense.

Actuellement, le packaging des calculateurs électroniques embarqués est réalisé majoritairement à partir d'alliages d'aluminium car il s'agit à ce jour du meilleur compromis entre performance et coût, lié à la démocratisation de l'utilisation de ce matériau. Cependant, l'utilisation de ces alliages a atteint ses limites en termes de performances thermiques et mécaniques, ne permettant plus d'envisager des gains de masse significatifs.

Dans les projets aéronautiques actuels, la masse de l'électronique embarquée représente approximativement 1 tonne répartie sur environ 300 équipements majeurs. Au cours des programmes, la part du packaging n'a cessé d'augmenter pour arriver aujourd'hui à 50% de la masse globale du système.

L'objectif du projet WASPE est d'apporter des solutions industrielles nouvelles et ambitieuses pour inverser cette tendance en :

proposant une gamme de nouveaux assemblages matériaux qui permettront de réaliser un gain de 20 à 40% de masse sur le packaging d'équipements électroniques embarqués,

proposant des techniques de mise en oeuvre de ces matériaux adaptées et matures industriellement, qui permettent de produire en accord avec les exigences en particulier de l'aéronautique civile et de la défense,

permettant l'émergence et la structuration de filières industrielles régionales de fabrication issues des technologies retenues.

L'état de l'art a montré que les recherches effectuées jusqu'à aujourd'hui sont orientées soit uniquement « matériaux » soit uniquement « architectures de packaging ». Par conséquent, elles n'abordent pas les solutions multi-matériaux pour les « systèmes packaging », ni ne permettent de résoudre les transferts de fonctions techniques majeures entre les pièces non métalliques des systèmes (thermiques, CEM¹, mécaniques, etc. . .).

Les axes d'innovation de WASPE répondront aux principaux objectifs techniques fixés parmi lesquels :

- La conception d'assemblages **de matériaux** issus de filières différentes (métalliques, plastiques, composites) pour assurer une multifonctionnalité, en adaptant leurs caractéristiques aux exigences techniques requises.

1. Compatibilité ElectroMagnétique

- L'adaptation des techniques de mise en oeuvre **des matériaux** aux exigences technico-économiques des packagings de systèmes embarqués.
- L'augmentation importante du transfert des fonctions techniques majeures d'un packaging (thermique, CEM, mécanique) entre différents constituants non métalliques par le développement de **nouvelles interfaces multifonctionnelles** de pièces et de concepts d'assemblages spécifiques devant répondre à des contraintes liées à la maintenance.

La synthèse et les caractérisations mécanique, physico-chimique, thermique et CEM des matériaux innovants ainsi que les différentes interfaces mises en jeu représentent le coeur du projet.

Comme il a été spécifié ci-dessus, l'un des axes d'innovation du projet est le développement de nouvelles interfaces multifonctionnelles et des concepts d'assemblages spécifiques. L'une des techniques retenue pour assembler les différents matériaux est le collage structural qui est intéressant en termes de coût, d'allègement de structures et d'esthétique.

Néanmoins, le problème de l'augmentation de l'intervalle d'utilisation du joint en température reste un verrou scientifique majeure. Des solutions ont été proposées telle que l'utilisation d'un joint multi adhésifs. Mais ce concept a montré ses limites et a permis le développement de nouveaux concepts tels qu'un joint dont les propriétés sont continues le long de la surface encollée.

Le sujet de thèse va donc permettre d'étudier et de mettre en place ce nouveau concept de joint qui permettrait le transfert des fonctions techniques majeurs entre différents constituants d'une structure collée sur un intervalle de température important. Ce travail va s'articuler sur la compréhension des mécanismes physico-chimiques et mécaniques qui régissent la modularité de l'adhérence au sein d'interface polymère à l'état vitreux.

Cette étude sera effectuée sur le joint au cours de la conception de la structure collée et lorsque cette structure est en service.

Pour ce faire la première partie de ce travail va se consacrer à la détermination de l'énergie d'adhérence par essai de tack lors de la réticulation de l'adhésif, donc durant la phase d'encollage. Ainsi, la compétition entre phénomènes adhésion/cohésion serait étudiée.

La deuxième partie de cette étude va s'intéresser à mesurer l'adhérence quand la structure collée est en service par le biais du test de clivage en coin. Ceci nous renseignera sur la fiabilité des joints collés.

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire Génie de Production (LGP) de l'Ecole nationale d'Ingénieurs de Tarbes (ENIT).

L'ensemble du travail qui va être présenté est divisé en quatre chapitres. Le manuscrit débutera par une revue des différentes études menées sur les différents concepts d'un joint multi adhésifs qui ont été développés.

Le choix de la matrice de base pour la réalisation d'un joint à gradient de propriétés continues est primordial. Le deuxième chapitre va donc décrire les matériaux utilisés, ainsi que les méthodes servant à accéder à leurs différentes caractéristiques physico-chimiques.

Les troisième et quatrième chapitres représentent le coeur de ces trois années de thèse. Ces chapitres suivent le même fil conducteur : dans un premier temps, une revue littéraire est effectuée, donnant au lecteur un aperçu global de chaque test mécanique. Ensuite, le protocole expérimental y est décrit. Enfin, les résultats des tests y sont présentés, d'abord pour les assemblages mono adhésif, des assemblages avec un adhésif haute température ou adhésif basse température puis pour les assemblages avec un adhésif à gradient de propriétés. Chaque sous-partie présentant un résultat particulier est conclue par une discussion sur les phénomènes importants ayant été observés.

Le troisième chapitre traite de la mesure de l'adhérence des adhésifs thermodurcissables par un test de tack à poinçon plat. Ce genre de test est couramment utilisé pour des adhésifs thermoplastiques uniquement. La mise au point de ce test pour des adhésifs thermodurcissables a donc constitué un challenge au cours de ce travail.

Un joint d'adhésif, quelle que soit sa nature, doit être fiable en temps et en service. Le quatrième chapitre quantifie l'adhérence des joints mono-adhésifs et du joint à gradient de propriétés par un test de clivage en coin.

Le dernier chapitre conclue le manuscrit par une discussion visant à lier les chapitres troisième et quatrième. Elle mettra aussi en évidence les propriétés du JAPG étudié.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction | 4 |
| 1.1 Concept du Joint Multi Adhésif (JMA) | 6 |
| 1.2 Concept du Joint Adhésif à Propriétés Variables (JAPV) | 8 |
| 1.3 Renforcement d'adhésifs époxy par micro / nanostructuration | 11 |
| 1.4 Concept du Joint Adhésif à Propriétés Graduées (JAPG) | 15 |
| 1.5 Caractérisation de l'adhérence des adhésifs | 17 |
| 1.5.1 Le test de tack | 19 |
| 1.5.2 Le test de clivage | 21 |
| Conclusion | 23 |

Introduction

Les boîtiers d'électronique de puissance, objets centraux du projet WASPE, sont soumis à diverses contraintes électromagnétiques et électriques, mécaniques et thermiques en service. Dans le cas de la caractérisation CEM, ces boîtiers doivent respecter certaines normes (par exemple, les normes européennes CEI 1000-4-1, CEI 801-3, entre autres). Ces boîtiers doivent accepter tous types d'interférences d'origine électromagnétique et ne doivent pas en émettre.

Les caractérisations mécaniques et thermiques des matériaux constituant le boîtier consistent notamment à déterminer les caractéristiques de base de ces matériaux (module d'Young, conductivité thermique, durabilité, etc. . .).

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse et développés par la suite concernent essentiellement l'assemblage par collage de ces matériaux. Le rôle d'un joint adhésif est d'assurer un transfert continu des contraintes entre les différents matériaux qu'il assemble (HARTSHOR, 1986 ; BOLGER et al., 1983).

Il existe une grande variété de configurations permettant d'accéder aux propriétés mécaniques d'assemblages collés (MITTAL, 1976 ; KINLOCH, 1982), et la configuration la plus utilisée dans l'industrie est le joint à simple recouvrement (HART-SMITH, 1970). Bien que simple à mettre en oeuvre, un grand nombre d'études bibliographiques (COPPENDALE, 1977 ; ADAMS et al., 1997) ont montré les limites de cette configuration.

Le problème majeur réside dans le fait que la distribution des contraintes n'est pas uniforme, notamment due au non-alignement intrinsèque des substrats dans cette configuration. Or, idéalement, un joint adhésif atteindra sa performance optimale si cette distribution est homogène dans le joint (CARBAS et al., 2014 ; SPAGGIARI

et al., 2014; BRETO et al., 2015).

Bien que certains auteurs aient proposé des solutions expérimentales permettant d'améliorer les performances mécaniques de ce type de joint (HART-SMITH, 1973; ADAMS et al., 1986), très peu d'études ont proposé des solutions prenant en compte le comportement thermique du joint en température. Or, dans l'industrie aéronautique, les températures en service peuvent varier entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ces variations créent des contraintes supplémentaires qui altèrent la performance d'un joint adhésif. En effet, les contraintes thermiques proviennent essentiellement d'une différence de coefficients d'expansion thermique¹ (CTE) (DA SILVA et al., 2006). Ces contraintes thermiques modifient la distribution des contraintes dans le joint (COPPENDALE, 1977; ADAMS et al., 1992), et affectent la pérennité et la durabilité d'un assemblage collé lorsqu'il travaille sur une large gamme de température.

La température de transition vitreuse (T_v) de l'adhésif conditionne l'intervalle de température pour lequel l'assemblage collé pourra être utilisé. En effet, pour une température bien inférieure à sa T_v , l'adhésif est dans un état vitreux et fragile. Pour une température bien supérieure à sa T_v , l'adhésif est dans un état caoutchoutique et souple. Dans les deux cas, l'adhésif ne peut assurer un transfert de contraintes optimal.

La pérennité de l'assemblage ne peut donc être assurée que dans un intervalle autour de sa T_v . Cet intervalle est appelé Zone de Résistance Optimale (cf : figure 1.0.1, (b)). Lorsque la température de service tombe dans la ZRO de l'adhésif, ce dernier possède un couple ductilité - rigidité optimal (cf : figure 1.0.1, (a)). Un adhésif, et donc un assemblage collé, ne sera performant que sur cette gamme restreinte de température.

La problématique se traduit par une question simple : comment élargir la ZRO d'un assemblage collé pour assurer sa pérennité sur une large gamme de température ?

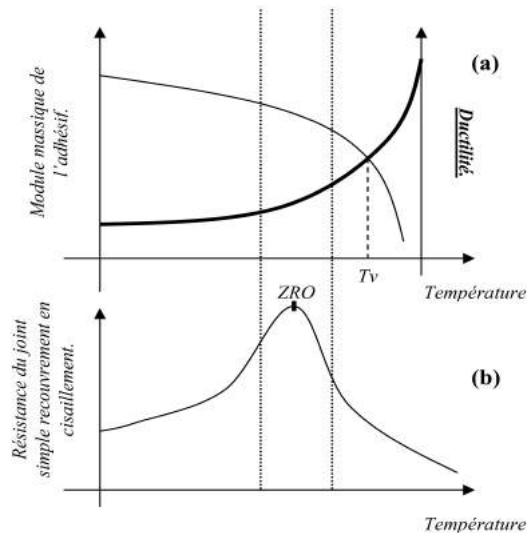


FIGURE 1.0.1 – Zone de Résistance Optimale (ZRO) pour un Joint Multi-Adhésif (a) dans un diagramme Module massique - Ductilité; (b) dans un diagramme Résistance mécanique - Température.

1. Par exemple, le titane a un CTE de $8.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, alors qu'un adhésif époxy a un CTE aux alentours de $55 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (LORD et al., 1997)

1.1 Concept du Joint Multi Adhésif (JMA)

Une solution développée pour pouvoir étendre la ZRO d'un assemblage collé réside dans le concept du joint multi-adhésif (JMA), proposé originellement par Hart-Smith (HART-SMITH, 1973).

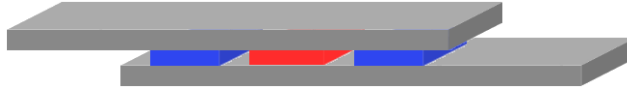


FIGURE 1.1.1 – Concept du Joint Multi-Adhésif.

L'idée générale du concept est de combiner dans un même joint deux ou plusieurs adhésifs ayant des ZRO différentes.

Un adhésif haute température (AHT) est combiné à un adhésif basse température (ABT). Comme illustré en figure 1.1.2, la combinaison des ZRO de l'ABT et de l'AHT confère au JMA une zone de résistance optimale qui s'étale des basses aux hautes températures. En effet, si la température est proche de la T_v de l'adhésif ABT, les deux adhésifs participent au transfert des charges entre les substrats, l'AHT grâce à son haut module et l'ABT grâce à sa ZRO. Si la température est voisine de la T_v de l'adhésif AHT, seul l'AHT assure le transfert des charges entre les substrats. L'ABT est loin de sa ZRO et son module est trop bas pour participer à la résistance de l'ensemble. Ainsi, cette combinaison devrait assurer une meilleure tenue de l'assemblage collé sur une plus grande gamme de températures.

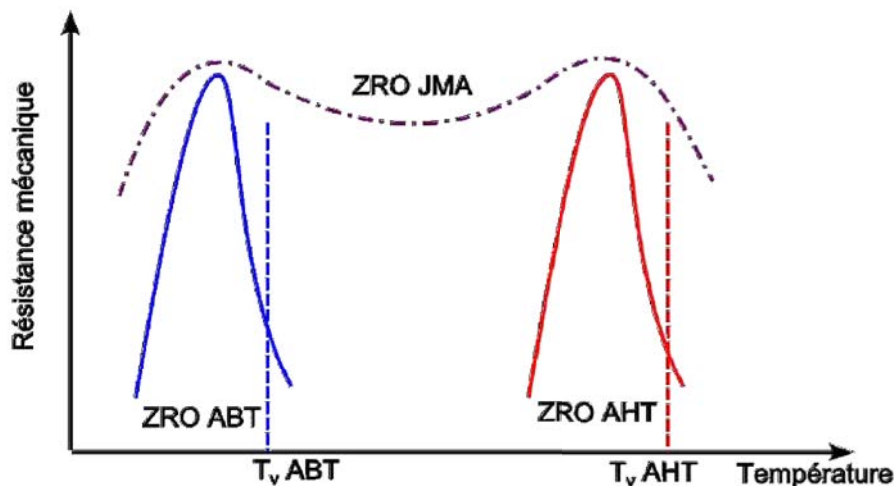


FIGURE 1.1.2 – Illustration de l'agrandissement de la ZRO du concept du JMA par rapport à ses contreparties mono-adhésives.

Dans le cas de joints à simple recouvrement, le test provoque, en plus du cisaillement pour lequel il est utilisé, un moment de flexion due au non-alignement des forces de sollicitation. Ce moment provoque alors des contraintes de pelage aux extrémités de l'assemblage.

Généralement, ce problème était résolu géométriquement par une augmentation de la zone d'encollage, ou par une modification de la géométrie des substrats (RISPLER et al., 2000 ; MARQUES et al., 2008). Ces modifications peuvent être coûteuses et complexes à mettre en oeuvre. Pour y remédier, plusieurs auteurs se sont penchés sur une modification du joint adhésif et non du substrat.

L'idée proposée par Hart-Smith (HART-SMITH, 1973) consiste à placer l'adhésif ABT, plus tenace, sur les extrémités de l'assemblage, de manière à mieux résister aux contraintes de pelages. L'adhésif AHT, plus rigide, est placé au centre du joint, de manière à assurer une résistance à la traction et au cisaillement optimale. Par contre, l'utilisation de ce concept aux basses températures ne permet pas d'améliorer l'efficacité d'un joint adhésif de manière significative, comparé à un joint mono-adhésif constitué d'ABT. Il permet cependant d'améliorer la tenue du JMA par rapport à un joint mono-adhésif constitué d'AHT.

Ce premier concept est un joint adhésif à module d'Young variable (MMBL en anglais, pour « *Mixed Modulus Bond Line* »).

Ce concept a depuis été repris de manière théorique et expérimentale.

Pires *et al* (PIRES et al., 2003) utilisent deux adhésifs de modules différents. L'adhésif AHT est placé au centre, et l'adhésif ABT est placé sur les bords de l'assemblage. Ils testent le concept numériquement et expérimentalement par un test à simple recouvrement. Numériquement, leur analyse montre que l'utilisation d'un JMA permet d'abaisser les contraintes de pelage en bord d'assemblage. Ils montrent aussi, par l'expérience, que le JMA permet d'augmenter la résistance à la rupture de l'assemblage (jusqu'à 22 %), comparé à l'utilisation de joints mono-adhésifs.

Fitton *et al* (FITTON et al., 2005) étudient un JMA, où la répartition est identique à celle de (HART-SMITH, 1973) ou (PIRES et al., 2003). Par contre, la proportion d'adhésif AHT et d'ABT est variable. Ils remarquent que l'utilisation d'un tel joint ne permet d'améliorer la tenue d'un assemblage que si les adhésifs utilisés séparément ont une tenue mécanique faible. Dans le cas contraire, aucune amélioration n'est obtenue. Ils concluent que l'utilisation d'un JMA permet de réduire les concentrations de contraintes présentes au sein de l'assemblage.

Da Silva *et al* (DA SILVA et al., 2007a) testent ce concept en température, de -55°C à 200°C . Ils remarquent qu'un JMA présente une meilleure tenue qu'un joint mono-adhésif AHT à basse température (respectivement ABT à haute température). Par contre, un JMA ne peut être meilleur qu'un joint mono-adhésif AHT à haute température (respectivement ABT à basse température). Ils notent qu'une optimisation de ce concept est nécessaire, selon les adhésifs et les substrats utilisés, tel qu'une variation de l'épaisseur des substrats, ou un renforcement de l'assemblage, par pose de cales ou de guides, par exemple.

Les mêmes auteurs (DA SILVA et al., 2007b) montrent que le concept du JMA donne de meilleurs résultats pour des assemblages multi-matériaux lors de cycles thermiques. Par contre, il est nécessaire que la température la plus haute ne dégrade pas l'adhésif ABT. De la même manière, l'adhésif AHT doit conserver son intégrité lorsque les basses températures sont atteintes. Cela reste dans l'idée d'une optimisation dans le choix des adhésifs.

Djilali *et al* (DJILALI et al., 2010) utilisent un adhésif ABT obtenu en ajoutant des microparticules caoutchoutiques (polysiloxanes) à un adhésif AHT. Cela permet d'avoir un cycle de réticulation commun, puisque les deux adhésifs possèdent une matrice commune. Ils montrent que l'utilisation du joint multi-adhésif permet d'obtenir une distribution de contraintes plus homogène dans le joint, comparé à l'usage d'un joint mono-adhésif. Ils notent également qu'un choix minutieux de l'épaisseur d'adhésif ABT permet d'obtenir une distribution plus homogène des contraintes au sein du joint.

Ces études ont montré que l'utilisation d'un JMA permet d'augmenter la pérennité de l'assemblage sur une large gamme de température, par rapport à l'utilisation d'un assemblage mono-adhésif.

Par contre, comme l'ont montré Djilali *et al*, un JMA comme ceux présentés ci-avant ne permet pas d'assurer une répartition continue des contraintes dans le joint adhésif. En effet, les adhésifs AHT et ABT utilisés dans ces études ont des caractéristiques thermomécaniques différentes, et notamment des modules d'Young différents.

C'est donc sur la variation de module entre AHT et ABT que repose le concept du JMA. Une solution pouvant répondre à ce problème a été proposée, tout en conservant le concept du JMA : ce sont les joints adhésifs à propriétés variables, qui font l'objet de la partie suivante.

1.2 Concept du Joint Adhésif à Propriétés Variables (JAPV)

Le principe d'un matériau à propriétés variables est « utilisé » par la Nature. Par exemple, dans le corps humain, divers tissus (muscles, muqueuses) sont reliés aux os par des tissus intermédiaires. La liaison doit être capable d'accommoder des matériaux aux propriétés mécaniques complètement différentes.

Le tissu biologique liant l'os et les tendons est constitué d'un matériau dont les propriétés sont graduées entre celles du tendon et celles de l'os. Cette graduation *continue* de propriétés permet d'éviter les concentrations de contraintes, et favorise les transferts de contraintes d'un matériau à l'autre (GENIN et al., 2009).

Rahbar *et al* (RAHBAR et al., 2011) étudient quant à eux un tissu dentaire qui relie les dents aux gencives. Ils notent que ce tissu possède des propriétés graduées *continue*, ce qui permet d'équilibrer la différence qui existe entre le module d'Young des dents et celui de la gencive. La présence de ce tissu gradué permet d'augmenter la résistance à la fatigue de l'assemblage dent / gencive.

Ces exemples montrent que la graduation d'un corps intermédiaire permet de diminuer les concentrations de contraintes dans un assemblage multi-matériaux, et peut permettre de renforcer sa tenue mécanique. Le JMA développé dans la section précédente peut être vu comme un joint adhésif gradué basique, où la graduation est en forme de porte².

Il existe plusieurs méthodes reportées dans la littérature pour obtenir un adhésif aux propriétés variables. La plupart des études utilisent des modèles numériques pour optimiser la variation de propriétés, dans le but d'obtenir une distribution de

2. Le long du joint adhésif, le module ne prend que deux valeurs : celle de l'ABT (aux bords) et celle de l'AHT (au centre).

contraintes homogène sur la surface d'encollage (SANCAKTAR et al., 2000 ; STAPLETON et al., 2012 ; CARBAS et al., 2014 ; SPAGGIARI et al., 2014 ; BRETO et al., 2015 ; NIMJE et al., 2015). Des variations linéaires et non linéaires (par exemple, une variation exponentielle) du module d'Young de l'adhésif sont implémentées. En général, ces études simulent un test de rupture d'un joint à simple recouvrement.

Les conclusions de ces différentes études numériques convergent : elles montrent qu'un JAPV permet d'obtenir une distribution de contraintes plus homogène, quel que soit la nature des substrats assemblés. Il faut également noter que, comme pour un JMA (figure 1.2.1, (a)) la variation de module n'est pas continue (figure 1.2.1, (b)). Le concept de JAPV permet donc d'améliorer les performances à la rupture d'un joint à simple recouvrement, mais ne permet finalement pas de s'approcher des exemples biologiques cités en début de section, pour lesquelles la variation est continue (figure 1.2.1, (c)).

Un autre point important à soulever concerne le fait que la plupart des solutions implémentées numériquement sont difficiles, voire impossibles, à mettre en oeuvre, surtout d'un point de vue industriel.

Néanmoins, plusieurs de ces auteurs ont tenté de mettre en oeuvre expérimentalement un JAPV.

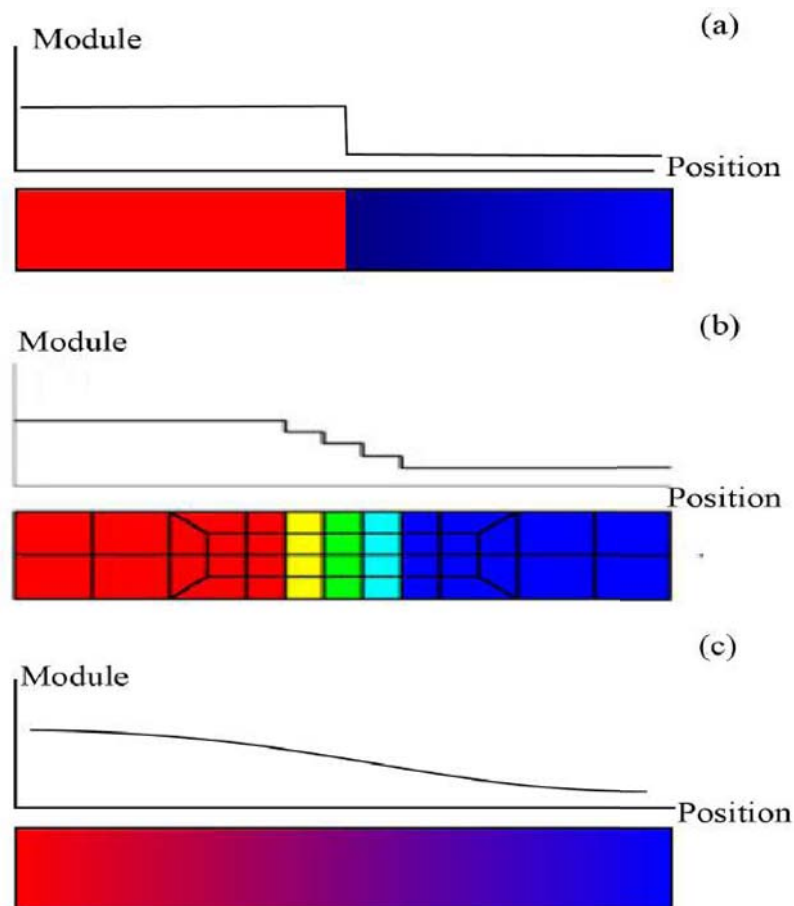


FIGURE 1.2.1 – Evolution du concept de joint adhésif à propriétés variables. (a) Concept du JMA ; (b) concept du JAPV (d'après (BRETO et al., 2015)) ; (c) Concept d'un JAPV où la variation est continue (cf : section 1.4).

Sancaktar *et al* et Stapleton *et al* (SANCAKTAR et al., 2000 ; STAPLETON et al., 2012) modifient « sélectivement » le module d'Young de l'adhésif en y incorporant

des microparticules à l'adhésif. Ces auteurs choisissent de placer les charges à des endroits bien précis du joint.

Sancaktar *et al* remarquent qu'un ajout de particules de caoutchouc sur les bords de la surface d'encollage (là où sont concentrées les contraintes) permet d'obtenir des performances au moins égales à une microstructuration homogène, lors d'un test à simple recouvrement. Par contre, l'ajout de ces particules diminue les caractéristiques mécaniques de l'adhésif (notamment son module d'Young et sa contrainte à la rupture), comme expliqué en section 1.3.

Stapleton *et al* chargent un adhésif époxyde avec des billes de verre micrométriques. Ils montrent, par le même type de test mécanique, qu'un ajout manuel de billes de verre permet d'obtenir des performances améliorées par rapport à un joint microstructuré homogène.

Carbas *et al* (CARBAS et al., 2014) conçoivent également un joint adhésif dont le module d'Young varie en marche d'escalier le long du joint, avec une rigidité maximale au centre, et minimale sur les bords. Pour obtenir un tel joint, ils réticulent par induction l'adhésif, où le temps et la température sont modifiés selon la position de l'inducteur dans l'assemblage. Ainsi, l'adhésif ne réticule pas de la même manière selon sa position dans le joint adhésif. Toujours par un test à simple recouvrement, ils montrent que la variation créée dans le joint adhésif permet une meilleure résistance à la rupture. Ils notent également que plus la longueur d'encollage est importante, plus l'impact de la variation est important.

Lobel *et al* (LOBEL et al., 2016) étudient une configuration différente, plus proche du JMA. Ils utilisent dans un même joint un adhésif époxyde et un adhésif thermoplastique. Ce dernier, plus ductile que l'adhésif époxyde, est placé au milieu de la zone d'encollage. Il est entouré de l'adhésif époxyde. Ils montrent que l'utilisation d'un tel joint hybride permet d'augmenter la résistance à la propagation de fissure dans un assemblage collé, dans une configuration de double cantilever (DCB). Par contre, leur configuration ne semble pas améliorer les performances mécaniques d'un joint à simple recouvrement.

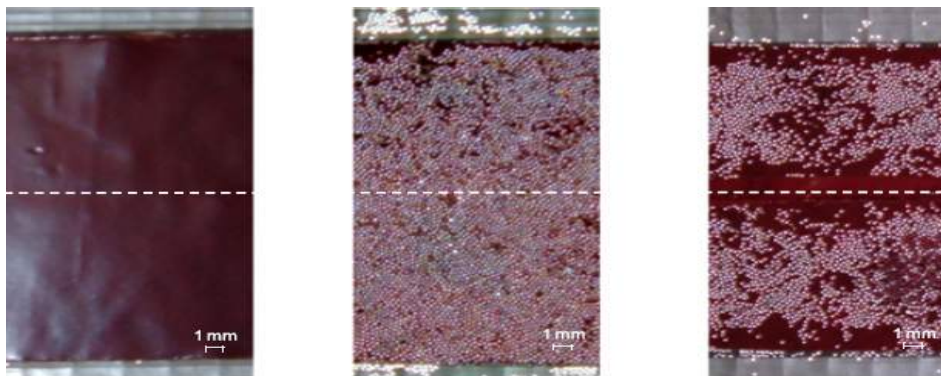


FIGURE 1.2.2 – Comparaison entre un joint adhésif uniforme (gauche), un joint chargé uniforme (milieu) et un joint gradué (droite). Epoxy chargé de bille de verre. Image tirée de (STAPLETON et al., 2012).

Ces études, réalisées sur un assemblage à simple recouvrement, montrent que l'utilisation d'un joint adhésif à module variable permet d'améliorer les performances mécaniques d'un assemblage collé.

Expérimentalement, la variation de propriétés est obtenue en ajoutant des microparticules à l'adhésif. Par contre, lorsque les propriétés des adhésifs chargés sont

connues, elles montrent que l'ajout de microparticules peut avoir un effet néfaste sur les propriétés de l'adhésif (SANCAKTAR et al., 2000).

Des progrès récents ont rendu possible la structuration d'un adhésif à une échelle submicronique. L'intérêt premier de la structuration est d'augmenter la ténacité d'adhésifs originellement fragile. La section suivante traite des mécanismes attenants au renforcement d'adhésifs fragiles par ajout de charges, et de la manière d'obtenir une structuration submicronique.

1.3 Renforcement d'adhésifs époxy par micro / nanostructuration

Les adhésifs structuraux sont souvent fragiles en dessous de leurs températures de transition vitreuse. Un moyen de les rendre plus tenaces consiste à les flexibiliser, en les micro-structurant.

L'ajout de particules (à base de caoutchouc, d'argile ou de polymères thermo-plastique) permet à l'adhésif de dissiper plus d'énergie lors de la propagation d'une fissure. Cela revient à augmenter la ténacité de l'adhésif, c'est-à-dire sa capacité à absorber de l'énergie. Cette augmentation s'explique par plusieurs phénomènes.

Par observation microscopique de faciès de rupture de mélanges d'adhésifs époxy et de particules siliconées, Pearson *et al* (YEE et al., 1986 ; PEARSON et al., 1991 ; PEARSON et al., 1993) répertorient 4 régimes de propagation de fissure (cf : figure 1.3.1) pouvant être attribué à une augmentation de la ténacité :

- i) La fissure peut être piégée par les particules (« crack pinning ») (figure 1.3.1, (1)). Le piégeage est dû à une différence de ténacité entre la matrice et les particules. Ces dernières sont considérées comme des obstacles que la fissure ne peut traverser. Dans ce cas, elle ne peut que contourner ces objets, ce qui requiert une énergie supplémentaire.
- ii) La présence de particules peut dévier la fissure, à défaut de la piéger (figure 1.3.1, (3)). La surface créée est plus importante lorsque la fissure est déviée, ce qui explique l'augmentation de ténacité. La fissure peut dans ce cas se séparer en plusieurs branches, ce qui augmente encore la surface créée par son passage. Des microfissures, situées autour des particules en amont de la tête de fissure, sont observées dans les spécimens présentant ce genre de faciès (figure 1.3.1, (6)).
- iii) Les particules peuvent aussi plastifier lors du chargement. D'une part, ce phénomène de plastification peut provoquer une baisse de leurs modules d'Young, qui crée un contraste avec la matrice et provoque une concentration de contrainte au niveau des particules (figure 1.3.1, (4)). Ce phénomène conduit à l'apparition de bandes de cisaillement dans la matrice, mécanismes permettant une dissipation importante d'énergie lors du chargement, qui se traduit par une augmentation de la ténacité. D'autre part, la plastification des particules placées en amont de la tête de fissure réduit l'intensité des contraintes en tête de fissure, et peut en empêcher l'ouverture (figure 1.3.1, (5)). Si la fissure est ouverte, les particules peuvent former un pont (une fibrille) entre ses deux surfaces, ralentissant ainsi son ouverture (figure 1.3.1, (2)).
- iv) Les particules peuvent caviter, créant des cavités (vides) dans la matrice qui augmentent la surface créée par le passage de la fissure.

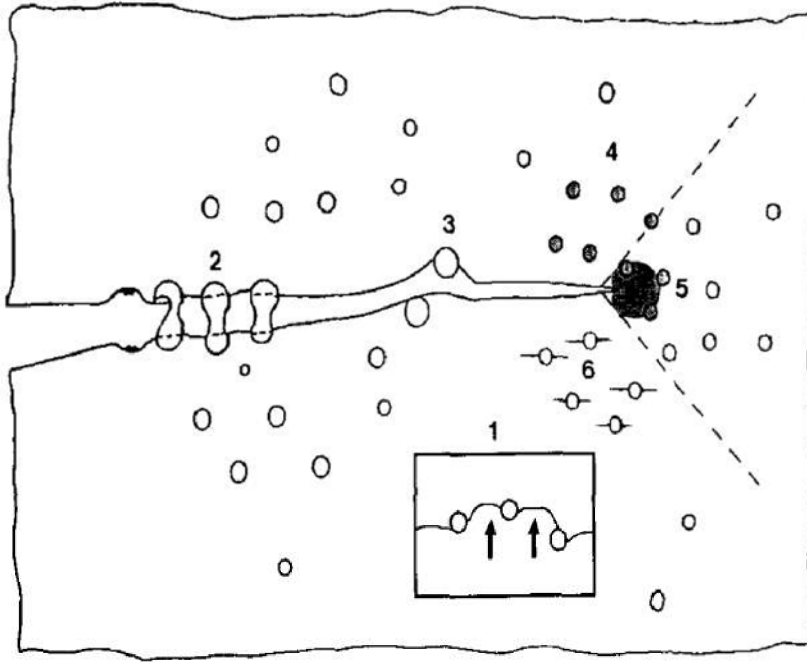


FIGURE 1.3.1 – Représentation schématique des différents mécanismes de renforcement. (1) Piégeage, (2) pontage, (3) déviation, (4 et 5) plastification, (6) microfissuration. Image tirée de (PEARSON et al., 1993).

La microstructuration d'adhésifs époxydes, dans le but d'augmenter leur ténacité, se fait principalement par ajout de particules caoutchoutiques.

Ce phénomène est accompagné d'une chute de la température de transition vitreuse de l'adhésif (SULTAN et al., 1971 ; KUNZ-DOUGLASS et al., 1980 ; PEARSON et al., 1991 ; DJILALI et al., 2010 ; WANG et al., 2012). En effet, les particules utilisées ne sont pas complètement miscibles avec l'époxy. Cela crée une morphologie bi-phasique, où les particules créent une phase continue, l'autre phase étant constituée de l'adhésif époxy.

Plusieurs auteurs (PEARSON et al., 1993 ; CHAE et al., 2012) ont remarqué que la taille ainsi que la distribution des particules a un effet majeur sur le renforcement d'adhésifs époxydes. Notamment, ils ont démontré que plus la taille des particules est petite, plus l'effet de renforcement est grand. Pour trouver un compromis entre renforcement et stabilité physico-chimique du mélange adhésif - particules, il faut d'une part se diriger vers une augmentation de la miscibilité des particules avec la matrice époxyde. D'autre part, il est nécessaire d'avoir des particules de taille submicronique.

D'autres auteurs se sont penchés sur le renforcement d'adhésifs époxyde par l'ajout de polymères thermoplastiques (TP). L'avantage de ces derniers sur les élastomères provient de leur miscibilité naturelle avec les adhésifs époxydes. Plusieurs auteurs (GIRARD-REYDET et al., 1999 ; GIRODET et al., 1996 ; REMIRO et al., 2001) notent ainsi que le mélange époxyde / TP permet d'augmenter la ténacité sans déprécier la T_g . La miscibilité des TP dépend aussi du couple époxy / durcisseur utilisé.

Une solution proposée pour que les TP restent miscibles tout au long de la réaction (au moins jusqu'à ce que le point de gel soit passé) réside dans la fonctionnalisation des TP. Notamment, l'utilisation de copolymères permet d'assurer une

séparation de phase, en plus d'avoir la possibilité de ne fonctionnaliser qu'un seul des blocs au choix.

De plus, il est possible d'utiliser des copolymères à blocs qui s'auto-organisent lors du mélange. Cela permet une structuration à l'échelle nanométrique. Pour cela, des copolymères dont un des blocs est miscible avec la matrice époxyde, alors que l'autre bloc est immiscible, sont utilisés. Par exemple, Girard *et al* (GIRARD-REYDET *et al.*, 1999) proposent l'utilisation de copolymères tri-blocs de la forme (X-b-E-b-Y), où les blocs X et Y sont miscibles avec la matrice. Plusieurs auteurs utilisent des copolymères amphiphiles diblocs ou triblocs (MAIEZ-TRIBUT *et al.*, 2007 ; BARSOTTI, 2009 ; CHEN *et al.*, 2012 ; GÓMEZ-DEL RÍO *et al.*, 2014).

Ils ont montré que, dans la plupart des cas, l'utilisation de ce type de copolymères permet d'augmenter significativement la ténacité sans abaisser la T_v de la matrice. L'augmentation de la ténacité provient ici de la morphologie adoptée par les copolymères lors de la réticulation (figure 1.3.2). Les mécanismes qui expliquent l'augmentation de la ténacité sont identiques, selon les morphologies obtenues, à ceux listés en section 1.3. Dans le cas de mélange époxy / TP, l'augmentation de la ténacité est couramment attribuée à la capacité des particules TP à caviter, puis à faire plastifier la matrice environnante (cas (iii) et (iv) exposés ci-avant) (KINLOCH *et al.*, 1983 ; DAVY *et al.*, 1989 ; BUCKNALL *et al.*, 1989 ; JANSEN *et al.*, 2001a ; ZILG *et al.*, 1999).

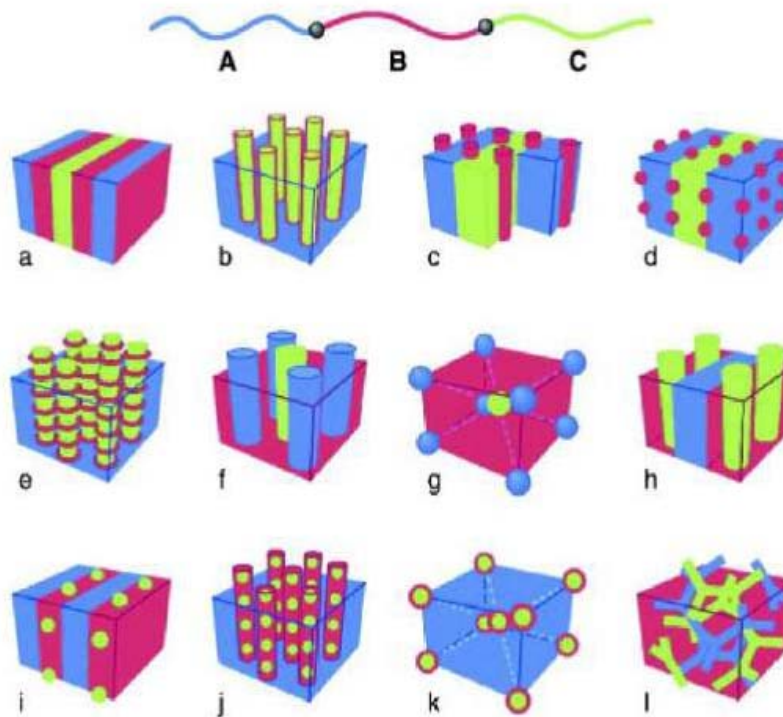


FIGURE 1.3.2 – Morphologies adoptées par des copolymères triblocs de type A-B-C. Image tirée de (BATES, 2000).

En particulier, les copolymères à blocs (TP) amphiphiles s'auto-organisent, à l'échelle nanométrique, sous forme de particules (vésicules, micelles sphériques ou micelles cylindriques, schéma d, g, i et k de la figure 1.3.2). Ces morphologies sont souvent associées à une augmentation de la ténacité pour des mélanges époxy / TP (JANSEN *et al.*, 2001b ; PENA *et al.*, 2003 ; JANSEN *et al.*, 2001a), par les mécanismes (iii) et (iv) cités ci-avant. Remiro *et al* (REMIRO *et al.*, 2001) remarquent que

la morphologie de la structuration ainsi que l'efficacité du renforcement dépendent des paramètres de réticulation (concentration en TP, masse molaire, température de réticulation, viscosité du milieu). Ils en concluent que, pour obtenir la nanostructuration souhaitée, le mélange doit se faire au-delà de la T_v du bloc miscible.

1.4 Concept du Joint Adhésif à Propriétés Graduées (JAPG)

Lors de la section 1.1, il a été vu que le concept de JMA peut être étendu par l'utilisation de JAPV. Les JAPV utilisés sont basés sur une variation de module d'Young le long de la longueur d'encollage.

Il a été montré en section 1.2 que la microstructuration entraîne souvent une chute de la T_v des adhésifs, qui contrebalance l'amélioration des propriétés mécaniques. De fait, de tels joints adhésifs ne peuvent assurer une continuité des contraintes lors d'un cyclage thermique (DJILALI et al., 2010).

L'intérêt premier du JMA est de combiner deux adhésifs. L'adhésif permettant au joint de travailler à basse température, l'adhésif ABT, est le plus ductile. Cet adhésif possède donc une ténacité élevée à basse température. L'adhésif AHT assure une bonne tenue à haute température, grâce à sa T_v haute.

Le problème majeur réside dans le fait qu'à haute température, l'adhésif ABT peut commencer à se dégrader. Une solution possible consisterait à augmenter sa T_v . Par contre, augmenter sa T_v revient à s'éloigner du concept du JMA, en réduisant la ZRO de l'assemblage. Il faut donc trouver un compromis qui permet de respecter les conditions suivantes :

- Les adhésifs utilisés sont compatibles chimiquement.
- Les adhésifs AHT et ABT doivent tenir les hautes températures
- Un contraste de ténacité suffisamment élevé doit exister pour assurer la tenue du joint à basse température.

Le meilleur compromis réside donc dans la capacité à augmenter la T_v de l'adhésif ABT tout en conservant une ténacité élevée.

L'idée principale de la thèse est donc de proposer un joint JAPV qui permette de répondre à ces trois conditions. En s'appuyant sur les travaux de (DJILALI et al., 2010), il a été décidé d'utiliser des adhésifs chargés. Cette fois, les adhésifs seront nanostructurés, ce qui permettra de bénéficier des avantages de la nanostructuration.

Il a été vu en section 1.3 que la meilleure solution pour obtenir une structuration à l'échelle submicronique réside dans l'ajout de copolymère thermoplastique. En effet, la nanostructuration se fait dans ce cas par auto-organisation des copolymères dans la matrice époxy.

L'idée est alors de partir d'un adhésif AHT, choisi pour sa haute T_v . L'ajout de copolymères à cet adhésif permet d'obtenir un adhésif ABT, possédant une ténacité plus élevée mais une T_v équivalente. L'utilisation de tels adhésifs dans un JMA permet de répondre aux trois conditions. De plus, puisque les adhésifs ABT et AHT ont la même matrice époxyde, leur utilisation dans un JMA devrait favoriser une interdiffusion.

C'est dans ce phénomène d'interdiffusion que réside l'idée principale d'une évolution du concept du JMA. En effet, les copolymères étant thermodynamiquement compatibles avec la matrice époxyde-amine, il devrait y avoir diffusion des copolymères de l'adhésif ABT vers l'adhésif AHT. Or, la ténacité de l'adhésif dépend de sa teneur en copolymères. Le JMA obtenu présenterait alors un gradient de concentration en copolymères, ce qui se traduirait par un gradient de propriétés mécaniques.

*Le concept proposé dans cette thèse est donc un joint adhésif aux propriétés graduées (JAPG), pour lequel la variation de propriétés est **continu** (cf : figure 1.2.1,*

(c)).

Une étude précédente (BRETHOUS, 2013) s'est penchée sur le développement d'adhésifs nanostructurés permettant une interdiffusion des copolymères. Les matériaux étudiés dans le présent manuscrit sont identiques à ceux utilisés dans cette étude. Une description détaillée des matériaux sera donnée dans le Chapitre 2.

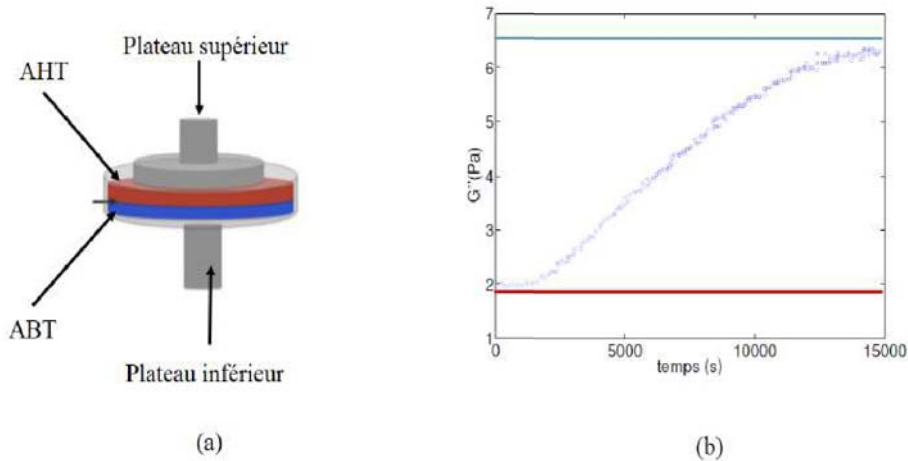


FIGURE 1.4.1 – Principe du suivi de la diffusion. (a) : montage expérimental; (b) mesure de la diffusion des copolymères. La viscosité (représentée par le module visqueux, G'') au cours de la diffusion évolue de celle d'un adhésif AHT (trait rouge) vers un adhésif ABT (trait bleu).

Un des objectifs de ces travaux (BRETHOUS, 2013) était de déterminer expérimentalement la diffusion des copolymères, et de la caractériser dans un espace restreint. En effet, un joint adhésif ne dépasse rarement le millimètre d'épaisseur.

Grâce à un rhéomètre (cf : Chapitre 2, section 2.2.2), la diffusion entre l'adhésif ABT et l'adhésif AHT a été étudiée notamment en fonction de l'épaisseur d'adhésif. Pour cela, il place un adhésif ABT dans une coupelle. Ensuite l'adhésif AHT est posé sur l'adhésif ABT. L'épaisseur totale du mélange varie entre 1.2 et 2 mm. Connaissant les viscosités respectives des adhésifs AHT et ABT seules, ils mesurent la viscosité du mélange.

Le plateau supérieur étant au contact de l'adhésif AHT, la viscosité de cet adhésif est initialement mesurée. Au fur et à mesure que le temps passe, la viscosité augmente et tend vers la viscosité de l'adhésif ABT. Sur la figure 1.4.1, la viscosité varie entre celle d'un adhésif AHT (ligne rouge) vers celle d'un adhésif ABT (ligne bleue). La diffusion est donc effective sur toute l'épaisseur d'adhésif étudié. Dans cette configuration, aux températures de l'étude (50°C et 80°C), les copolymères peuvent diffuser sur une distance allant jusqu'à un millimètre. La diffusion peut prendre jusqu'à une heure.

Ils proposent ensuite une modélisation analytique qui prend en compte la dynamique de diffusion en fonction de la température et du confinement. Ils montrent notamment que, pour un entrefer constant, une augmentation de la température permet de diminuer le confinement. Autrement dit, la diffusion est favorisée par une

augmentation de la température.

Le présent manuscrit traite de la conception et de la caractérisation mécanique d'un JAPG.

Le défi à relever réside dans la définition de tests mécaniques suffisamment sensibles pour pouvoir détecter une variation de propriétés d'adhésion et/ou d'adhérence entre le joint adhésif et le substrat.

Par ailleurs, des méthodologies pour caractériser l'adhérence donnée par le JAPG seront mises en place. Cela permettra d'évaluer d'une part l'impact de l'ajout des nanoparticules sur l'adhérence d'assemblages collés, et d'autre part la performance mécanique d'un JAPG.

1.5 Caractérisation de l'adhérence des adhésifs

Les tests mécaniques servent à étudier la résistance à la fracture ou à l'endommagement d'assemblages divers. L'étude de la résistance à la fracture d'assemblages collés peut être formalisée dans le cadre de la mécanique de la rupture élastique linéaire (*LEFM*, pour *Linear Elastic Fracture Mechanic*).

Dans ce formalisme (GRIFFITH, 1921), une fissure se propage dans un milieu linéaire élastique si, d'un point de vue énergétique, le taux de restitution de l'énergie est supérieur à l'énergie de fracture.

Le taux de restitution de l'énergie correspond à l'énergie mécanique libérée par le système lors de la fracture d'une surface unité. Il est noté G . La résistance à la fracture peut être vue comme l'énergie requise pour séparer deux surfaces unité. Elle est notée R . Lorsque la fracture est réversible, on a $G = R = \omega$, où ω est l'énergie de surface du matériau, ou énergie d'adhésion.

Dans le cas idéal, un test mécanique permet donc de remonter à l'énergie d'adhésion entre l'adhésif et le substrat. Or, l'énergie nécessaire pour décoller un polymère est très dépendante de la vitesse de séparation et peut atteindre des valeurs bien plus grandes que l'énergie des liaisons interfaciale (GENT et al., 2001; CICCOTTI et al., 1998). En d'autres termes, il vient $G(v) \succ \omega$. Le formalisme de la LEFM n'est applicable que si la dissipation due à la viscoélasticité se fait dans le volume de l'adhésif. Cette zone donc être de faible dimensions devant les dimensions du système.

Lorsqu'une fissure se propage dans un milieu élastique infini, l'énergie d'adhérence peut être modélisée par une loi de puissance, donnée par l'équation 1.1 et illustrée sur la figure 1.5.1 :

$$G(v) = \omega(1 + a_T v^n) \quad (1.1)$$

Où la vitesse, v , est la vitesse de propagation de la fissure.

L'équation 1.1 est un cas particulier de l'équation

$$G(v) = \omega(1 + (v, T)) \quad (1.2)$$

Où (v, T) est une fonction qui représente les phénomènes dissipatifs inhérents aux polymères. La loi 1.1 illustre le fait que l'énergie de fracture est proportionnelle

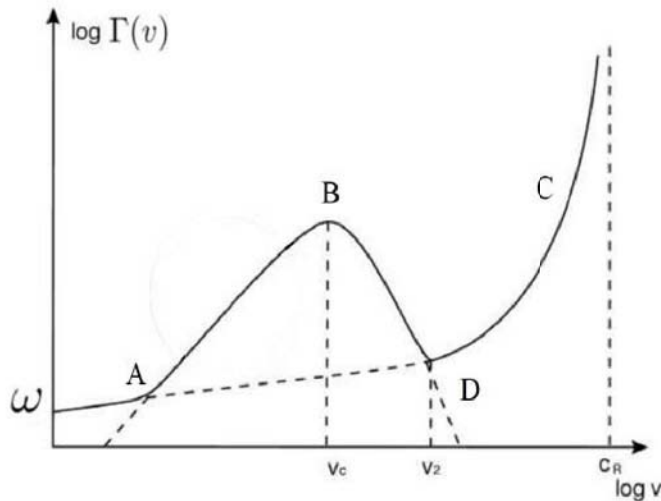


FIGURE 1.5.1 – Représentation de l'évolution de l'énergie de rupture en fonction de la vitesse de sollicitation.

à l'énergie thermodynamique d'adhésion, et dépend aussi de la vitesse de sollicitation (GENT et al., 1969; KENDALL, 1971). Le coefficient a_T correspond au facteur de translation temps-température par la loi WLF (loi Williams-Landel-Ferry) (WILLIAMS et al., 1955).

La première branche positive (branche A-B de la figure 1.5.1) correspond à une propagation stable d'une fissure. Dans le cas où la vitesse de propagation de la fissure est nulle, le cas $G = \omega$ est retrouvé : aucune dissipation viscoélastique n'a lieu lors de la séparation (BARQUINS et al., 1986; KENDALL, 1971). La branche négative (branche B-D) correspond à un régime de vitesse de propagation instable. La propagation de la fissure est saccadée, et est communément appelé « stick-slip ». La fissure subit successivement des phases d'arrêts (appelée stick, branche B-D) et de propagations (appelée slip, branche C-D).

La dernière branche (branche C-D) correspond à nouveau à une propagation stable, mais cette fois-ci pour des vitesses de propagation proches de celle de la vitesse du son dans le matériau (Ondes de Rayleigh). Le formalisme de la LEFM indique que la propagation d'une fissure d'une distance da permet au système d'abaisser son énergie totale, U_t (KENDALL, 1971)

$$\frac{dU_T}{da} \geq 0$$

L'énergie totale peut être séparée en deux contributions :

- Une énergie de séparation, U_s , qui est utilisée pour créer la fissure.
- Une énergie mécanique motrice, U_m , qui correspond à l'énergie apportée par l'extérieur et à l'énergie potentielle élastique.

La quantité U_s peut être vue comme la résistance du matériau à la rupture. Il existe alors une résistance critique, G_c , pour laquelle une fissure peut se propager si

$$G \succ G_c \tag{1.3}$$

Où G est égal à dU_m/da , et correspond au taux de restitution de l'énergie. La condition d'équilibre est donnée par

$$G = G_c = R \quad (1.4)$$

Où R est la résistance à la fissuration du matériau. La stabilité de la propagation d'une fissure est donnée par le signe de la quantité

$$\frac{dG}{dS} \quad (1.5)$$

où S est la surface créée par l'avancée de la fissure. La fissure se propage de manière stable si l'avancée de la fissure provoque une diminution du taux de restitution de l'énergie, et donc une baisse globale de l'énergie du système

$$\frac{dG}{dS} < 0 \quad (1.6)$$

Dans le cas contraire, la propagation est instable.

Dans ce travail, le choix s'est porté sur deux tests complémentaires : les tests de tack et de clivage en coin. Ces deux tests permettront d'évaluer l'impact de l'ajout de nanoparticules sur l'évolution des propriétés d'adhérence des différents adhésifs étudiés.

1.5.1 Le test de tack

Le test de tack peut être schématisé par un doigt touchant une surface. Cette situation très courante permet d'apprécier la pégeosité de la surface (entres autres). Plus la surface est pégeuse, plus il sera difficile d'y décoller le doigt. La surface aura donc une adhérence élevée.

Le test de tack prend tout son sens dans l'industrie des adhésifs sensibles à la pression (PSA). En effet, ces adhésifs doivent être capables de coller à une surface dans un temps très court, sous une faible pression. De plus, ils doivent s'en décoller difficilement, donc posséder de bonnes propriétés adhérentes. Le test de tack permet donc de caractériser l'adhérence de polymère fondu, lors de la phase d'encollage des assemblages. De par la faible élasticité des polymères fondus, ce test permet d'étudier en détail la dissipation visqueuse de ces polymères.

Dans l'optique de caractériser ce genre d'adhésifs plus rigoureusement qu'avec le doigt, différents tests de tack ont été développés. Ces tests peuvent être séparés en deux catégories (AYMONIER-MARÇAIS, 2001 ; CRETON et al., 2002) :

- Les tests qualitatifs utilisés pour des contrôles rapides en fin de chaîne de production : test de tack à la boucle (*Loop tack*), test de tack à la bille (*Rolling ball/cylinder tack*).
- Les tests quantitatifs, utilisés en laboratoire, qui permettent de contrôler indépendamment les paramètres pertinents (pression d'application, temps de contact, vitesse de remontée et température) : tests de tack à poinçon (*Probe tack*).

Le test de tack à poinçon consiste à amener un poinçon cylindrique ou sphérique au contact de l'adhésif. Pour ce test, il existe deux catégories de poinçon :

- Un poinçon sphérique permet de s'affranchir de l'alignement entre le poinçon et le plan de l'adhésif. Une bonne reproductibilité des mesures est alors possible.

L'étude du mouvement d'une fracture circulaire et l'utilisation de la mécanique de la fracture permet d'évaluer le taux de restitution de l'énergie critique (Méthode dite *JKR*, (JOHNSON et al., 1971). La méthode *JKR* ne s'appliquera que pour des adhésifs relativement élastiques.

- Le poinçon plat est plus adapté aux adhésifs mous ou faiblement réticulés, car ils permettent d'appliquer un déplacement uniforme à l'adhésif. Cela facilite l'analyse de la fibrillation. La géométrie du poinçon plat est bien adaptée à l'étude de l'effet du confinement sur les mécanismes d'endommagement et de rupture de ces polymères au-dessus de leur T_v .

Quatre parties peuvent décrire ce test lorsque le poinçon est **plat** (AYMONIER-MARÇAIS, 2001) :

- Une étape de compression, où le poinçon est amené au contact de l'adhésif ;
- L'initiation de la fracture par la formation de cavités et de fracture à l'interface ou en volume ;
- La formation d'une structure en forme de mousse, étirée dans la direction normale au plan de l'adhésif ;
- La séparation des deux interfaces, par fracture cohésive (il reste de l'adhésif sur le poinçon, d'un point de vue macroscopique) ou adhésive.

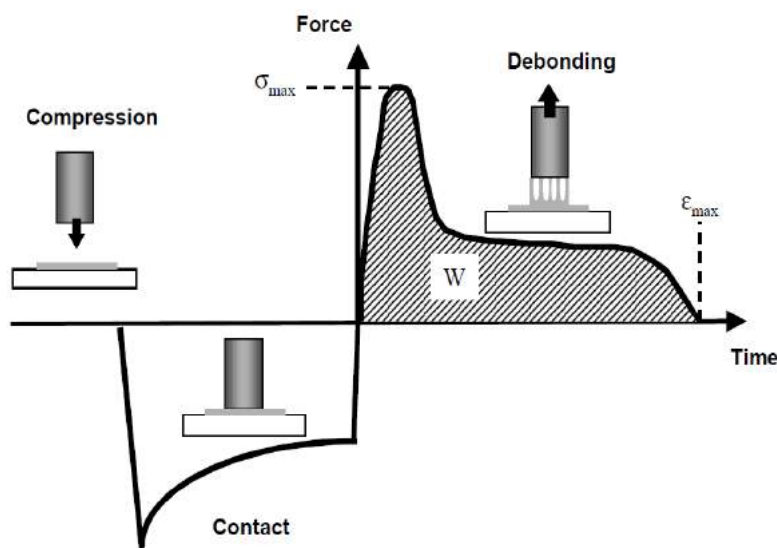


FIGURE 1.5.2 – Principe de fonctionnement du test de tack (CRETON et al., 2002).

Ce test permet de mesurer l'énergie d'adhérence, c'est-à-dire l'énergie requise pour séparer le poinçon de l'adhésif. Cette énergie est calculée en prenant l'aire sous la courbe hachurée, et est notée W (cf : figure 1.5.2).

Le test de tack dépend d'un ensemble de paramètres mécaniques et rhéologiques. Notamment, l'état de réticulation de l'adhésif peut être déterminé par ce test. En

effet, Zosel (ZOSEL, 1991) a montré que l'énergie d'adhérence passe par un maximum lorsque l'adhésif a légèrement passé le point de gel³. L'influence de ce paramètre sur les résultats d'un test de tack sera abordée en détail au Chapitre 3.

Un premier challenge relevé sera de proposer et de réaliser une méthodologie pour mesurer l'adhérence d'adhésifs thermodurcissables par ce test. Ensuite, il sera donc possible, le long d'un JAPG, de mesurer l'adhérence. Une comparaison directe pourra être effectuée entre les différentes zones du JAPG, de manière à évaluer comment la diffusion des copolymères influe sur l'adhérence.

1.5.2 Le test de clivage

L'étude de la propagation et de la stabilité d'une fissure au sein d'un assemblage collé se fait généralement par DCB (Double Cantilever Beam).

Le test DCB existe en deux versions : une version à force imposée (RIPLING et al., 1964; MOSTOVOY et al., 1966; KANNINEN, 1974; WHITNEY et al., 1982), où une force constante est appliquée à l'extrémité libre de l'assemblage. L'autre version consiste à imposer un déplacement constant à une extrémité de l'assemblage (BENBOW et al., 1957).

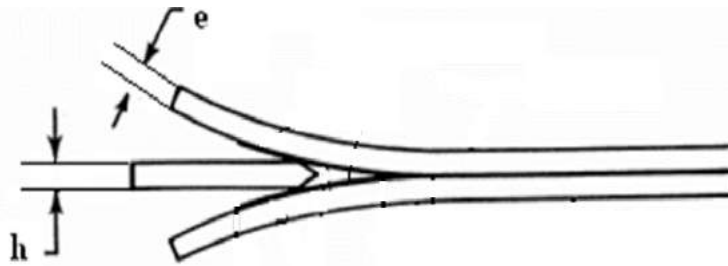


FIGURE 1.5.3 – Schéma d'un test de clivage en coin.

Le « test de clivage en coin » est une variante du test DCB à déplacement imposé. Ce test consiste à insérer un coin d'épaisseur donnée au sein d'un assemblage collé, par une extrémité qui n'est pas collée (figure 1.5.3). L'insertion du coin provoque la flexion des substrats, lesquels emmagasinent alors de l'énergie, sous forme d'énergie potentielle élastique. Le coin est inséré dans l'assemblage jusqu'à ce qu'une fissure soit créée dans le joint adhésif.

L'avantage du test de clivage en coin réside dans le fait qu'une fois le coin positionné, aucune intervention n'est nécessaire. Dans ce cas, la condition 1.6 est vérifiée, et la fissure se propagera de manière stable, jusqu'à un éventuel arrêt. En effet, l'énergie utilisée pour propager la fissure est prise sur l'énergie potentielle stockée dans les bras (le coin est immobile). Cela provoque alors une diminution de l'énergie globale du système.

Ce test permet alors, en mesurant la longueur de fissure, de remonter au taux de restitution de l'énergie. En effet, la partie décollée du substrat est couramment modélisée par une poutre. La partie collée est considérée comme encastrée, et le

3. Zosel utilise un adhésif silicone, le PDMS. Le point de gel peut être défini par la présence d'une macromolécule traversant de part en part l'échantillon.

coin impose un effort tranchant à l'extrémité libre du substrat. Le taux de restitution de l'énergie, pour un assemblage symétrique (c.-à-d., lorsque les deux substrats possèdent la même rigidité en flexion) est donné par

$$G = \frac{3Eh^2e^3}{16L^4} \quad (1.7)$$

Où les grandeurs pertinentes sont représentées figure 1.5.3.

Le désavantage de ce test réside dans l'impossibilité de mesurer la force que le coin impose aux substrats pour les fléchir. La mesure de la résistance à la fracture de l'assemblage, G_c , passe par la mesure de la longueur de fissure. Cette longueur est souvent difficile à mesurer précisément, ce qui induit des erreurs importantes sur le calcul de G_c .

Pour que le formalisme de la *LEFM* soit applicable, la flexion imposée par le coin ne doit pas déformer de manière irréversible les substrats, et l'adhésif doit être infiniment rigide (COGNARD, 1988). Dans ce cas, lorsque le système est à l'équilibre, il est possible de remonter à la résistance de l'assemblage à la fracture, R , et $G_c = R$. Si la fissure est interfaciale, alors G_c représente la résistance à la fracture de l'interface. Si la fissure est cohésive dans l'adhésif, G_c devrait être un paramètre matériau.

Le test de clivage en coin est classiquement utilisé dans un environnement agressif, qui sert de moteur à la propagation de la fissure (COGNARD, 1988 ; ARMSTRONG, 1997 ; SARGENT, 2005). Ce test est couramment mis en oeuvre pour étudier la durabilité d'assemblages collés (HART-SMITH, 1999). Un assemblage est alors considéré comme durable si la fissure reste cohésive dans l'adhésif tout au long du vieillissement, et ne se propage pas. Outre le test de contrôle qualité, ce test permet aussi d'étudier l'évolution d'une interface selon le type d'environnement. Contrairement au test à simple recouvrement ou au DCB, le test de clivage est un des rares tests mécaniques à être capable de discriminer deux traitements de surface différents, à adhésifs et substrat identiques. De la même manière, ce test est adapté à la discrimination d'adhésifs, à substrats et traitement de surface identiques (ARMSTRONG, 1997).

D'autres auteurs ont détourné l'utilisation classique du test de clivage en coin (GLESSNER et al., 1989 ; CHEN et al., 2001 ; LACROIX et al., 2010 ; DILLARD et al., 2011) : le coin est inséré en continu dans l'assemblage. Les substrats subissent constamment un chargement, ce qui provoque plusieurs avancées de la fissure. Cela revient à imposer une vitesse constante au coin pour que la fissure explore les branches de vitesse B-C-D de la figure 1.5.1. De plus, les sauts de fissure sont constants si la fissure reste dans l'adhésif tout au long du test. En effet, lorsque la fissure est à l'arrêt, il faut enfoncer le coin d'une certaine quantité pour provoquer un saut de fissure. Une fois cette profondeur atteinte, la fissure se propage. Pour propager la fissure à nouveau, il faut enfoncer le coin d'une quantité équivalente, ce qui provoquera un nouveau saut de fissure. Une condition supplémentaire est que la vitesse de pénétration du coin doit être inférieure à la vitesse de propagation de la fissure. Plus le coin est fin et la vitesse de pénétration élevée, plus le nombre de sauts de fissure est grand (DILLARD et al., 2011). Les profils de charge en fonction du déplacement sont en général difficiles à exploiter (ADAMS et al., 2009 ; DILLARD et al., 2011).

Ce type de clivage en coin est alors un test pertinent pour déterminer l'homogénéité d'un joint adhésif. En effet, si le joint est hétérogène, les sauts de fissures ne

seront pas constants. A partir de ces résultats, le test de clivage apparaît pertinent pour caractériser un assemblage JAPG. En effet, ce moyen permettra de détecter facilement un gradient de propriétés, qui ne sera pas homogène par définition.

Conclusion

L'utilisation d'assemblages collés en vue de remplacer d'autres méthodes traditionnelles (boulonnage, vissage, rivetage, etc. . .) se heurte à deux problèmes majeurs. Dans un premier temps, l'utilisation d'un joint mono-adhésif restreint l'utilisation de l'assemblage sur une gamme étroite de température. Deuxièmement, un joint adhésif n'atteint sa performance optimale que lorsque la distribution de contraintes en son sein est homogène.

Une solution permettant de répondre à la première problématique a été conceptualisée par le Joint Multi-Adhésif (JMA). L'idée simple de combiner un adhésif basses températures (ABT) avec un adhésif hautes températures (AHT) a permis de répondre efficacement à cette problématique. Par contre, la deuxième problématique n'est toujours pas résolue.

En réponse à cette deuxième problématique, les joints à propriétés variables (JAPV) ont vu le jour. Ils reprennent le concept du JMA, la variation de propriétés se faisant par petits incréments, de l'ABT vers l'AHT. Bien que ce type de joints soit performant d'un point de vue numérique, il reste difficile à mettre en oeuvre expérimentalement.

La solution proposée dans ce manuscrit consiste à proposer une variation continue de propriétés à gradient : un joint adhésif à propriétés graduées (JAGP).

Ce joint est obtenu par interdiffusion de copolymères thermoplastiques amphiphiles. La suite du manuscrit a pour objectif de concevoir et caractériser les propriétés mécaniques d'un tel joint adhésif.

Chapitre 2

Matériaux et Méthodes

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction | 24 |
| 2.1 Matériaux | 25 |
| 2.1.1 Le système époxyde | 25 |
| 2.1.2 Les copolymères | 27 |
| 2.1.3 Les adhésifs - mélanges et préparation | 29 |
| 2.1.4 La réaction de réticulation | 29 |
| 2.2 Méthodes de caractérisation physico-chimique | 30 |
| 2.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (<i>DSC</i>) | 30 |
| 2.2.2 Rhéologie | 36 |
| 2.2.3 Méthode de caractérisation InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) | 41 |
| 2.2.4 Etude hygrothermique et thermo-oxydative des adhésifs massiques | 43 |
| Conclusion | 46 |

Introduction

Le concept du Joint Multi Adhésifs, en combinant un adhésif ductile sur les bords libres de l'assemblage et un rigide au centre, assure une meilleure distribution des contraintes et une résistance mécanique plus importante sur un large intervalle de température. Cependant, ce concept a montré des limites à son utilisation. En effet, la présence de deux adhésifs chimiquement différents implique deux histoires thermiques différentes et par suite deux Zones de Résistance Optimales ne couvrant pas la gamme de température de service.

Pour pallier à cette problématique, la solution proposée par (BRETHOUS, 2013) est l'utilisation d'un joint unique à gradient de propriétés. Ce joint résulte de la diffusion de copolymères triblocs à l'interface d'une résine modifiée par ces copolymères et de cette même résine non modifiée.

Le présent chapitre introduit donc les matériaux utilisés lors de l'étude, ainsi que les méthodes de caractérisation qui permettent de déterminer les grandeurs physico-chimiques des adhésifs. Les matériaux utilisés sont des adhésifs thermodurcissables qui peuvent être nanostructurés par des copolymères triblocs, où chaque bloc est constitué d'un polymère thermoplastique.

Le choix des matériaux permet de répondre à la problématique exposée précédemment, tout en assurant une continuité avec une étude précédente (BRETHOUS,

2013) dans laquelle a été justifié aussi bien le choix du système époxy-amine, que celui des copolymères à ajouter.

La partie suivante résume succinctement les propriétés natives des matériaux utilisés. Ensuite, les méthodes de caractérisations physico-chimiques des adhésifs ainsi que les principaux résultats obtenus par ces caractérisations sont présentés.

2.1 Matériaux

Les adhésifs utilisés sont des adhésifs thermodurcissables. Ils sont composés d'un pré-polymère époxyde mélangé à un durcisseur amine. Les adhésifs nanostructurés possèdent le même système époxy-amine que l'adhésif de référence. Ils contiennent en plus des nanoparticules, qui sont des copolymères thermoplastiques triblocs.

2.1.1 Le système époxyde

La résine époxyde

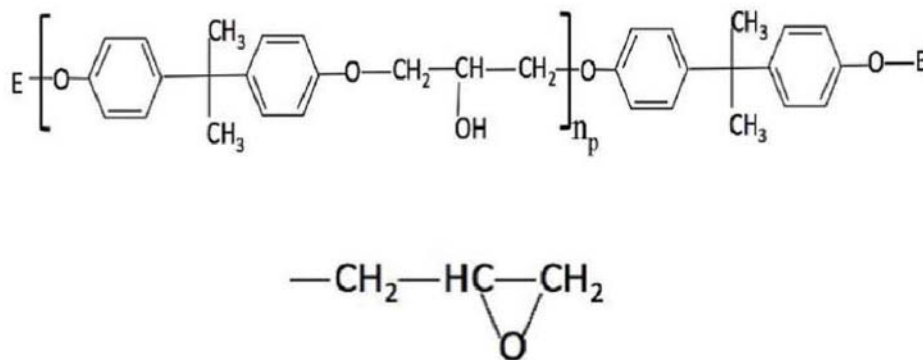


FIGURE 2.1.1 – En haut, schéma d'une molécule de DGEBA. En bas, groupement fonctionnel oxyrane (noté E sur le schéma du haut)

La résine époxyde utilisée pour cette étude est un pré-polymère dérivé du Bisphénol A, qui est condensé avec l'épichlorhydrine et donne un diglycidyléther. Il en résulte le DiGlycidylEther de Bisphénol A (DGEBA), contenant des cycles oxyranes aux extrémités de la chaîne oligomère (Figure 2.1.1). La résine époxyde utilisée dans cette étude est la DER 332 de chez Sigma Aldrich. C'est une macro-molécule ayant une masse molaire avoisinant les 340 mol/g, et un ayant un faible degré de polymérisation ($n=0.03$). Les attributions des bandes d'absorption observées sur le spectre infrarouge à Transformée de Fourier de la DER 332 sont regroupées dans le tableau 2.1.1 (BRETHOUS, 2013).

Le durcisseur aminé

C'est une macro-molécule ayant une masse molaire de 340 mol/g.

Le durcisseur tétrafonctionnel utilisé est un durcisseur aminé, le 4,4-Méthylène-Bis(2,6-DiEthylaniline) (MDEA) commercialisé par Lonzacure et schématisé en Figure 2.1.2. Ce durcisseur a été choisi car il doit garantir le maintien d'une viscosité du système assez faible pour que le mélange de la matrice avec les copolymères puisse avoir lieu tout en prévenant le début de la réaction de réticulation, tant que

| nombre d'ondes (cm ⁻¹) | Attribution |
|------------------------------------|---|
| 3066 | ν_{IR} CH aromatique |
| 2968 | ν_{IR} CH de CH ₃ |
| 2934 | ν_{IR} CH de CH ₂ |
| 2882 | ν_{IR} CH de CH |
| 1609 | ν_{IR} cycle aromatique |
| 1509 | ν_{IR} CC semi-insaturé du phényle |
| 1463 | δ_{IR} CH ₂ du phényle |
| 1385 | δ_{IR} C-CH ₃ de la DGEBA |
| 1364 | ν_{IR} CH secondaire aliphatique |
| 1244-1181 | ν_{IR} ph-C-ph |
| 1110-1095 | δ_{IR} CH aromatique |
| 972 | $\delta_{IR}=(ph)-O-C$ ou δ CH aromatique dans le plan |
| 916 | ν_{IR} C-O-C cycle oxyrane |
| 832 | δ_{IR} (ph)-H de la DGEBA |
| 762-735-727 | δ_{IR} CH aromatique hors plan |

ν_{IR} : vibration élongationnelle ; δ_{IR} : vibration de déformation ; ph : phényle

TABLEAU 2.1.1 – Attribution des bandes infrarouges de la DER 332.

le mélange n'est pas fini. Il est composé de deux cycles aromatiques et de deux groupements contenant des amines primaires en bout de chaîne. L'attribution des bandes de sa signature infrarouge est reportée dans le tableau 2.1.2.

| nombre d'ondes (cm ⁻¹) | Attribution |
|------------------------------------|--|
| 3450 | ν_{IR} NH ₂ amines primaires |
| 3032 | ν_{IR} CH aromatique |
| 2959 | ν_{IR} CH de CH ₃ |
| 2936 | ν_{IR} CH de CH ₂ |
| 2861 | ν_{IR} CH de CH |
| 1623 | δ_{IR} NH ₂ amines primaires |
| 1612 | ν_{IR} cycle aromatique |
| 1462 | δ_{IR} CH de CH ₃ |
| 1372 | δ_{IR} CH ₂ amines primaires |
| 1313 | ν_{IR} C(ph)-N |
| 1156-1136-1058 | δ_{IR} CH aromatique |
| 938 | δ_{IR} CH aromatique de dans le plan |
| 886-850-779-745 | δ_{IR} CH aromatique hors du plan |

* ν_{IR} : vibration élongationnelle ; δ_{IR} : vibration de déformation ; ph : phényle

TABLEAU 2.1.2 – Attribution des bandes infrarouges du MDEA.

La réaction de polymérisation se fait par ouverture du cycle oxyrane, qui est provoquée par l'amine. La tétra-fonctionnalité du MDEA permet le pontage de quatre oligomères époxydes, deux à chaque extrémité du durcisseur. Le cycle oxyrane réagit en premier lieu avec un des hydrogènes présents sur l'amine. Cette première réaction « libère » le groupement amine, qui peut réagir à nouveau avec un second cycle oxyrane (cf : Figure 2.1.3).

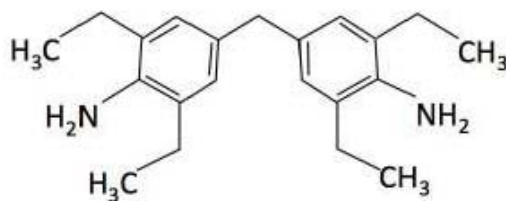


FIGURE 2.1.2 – Schéma du durcisseur amine.

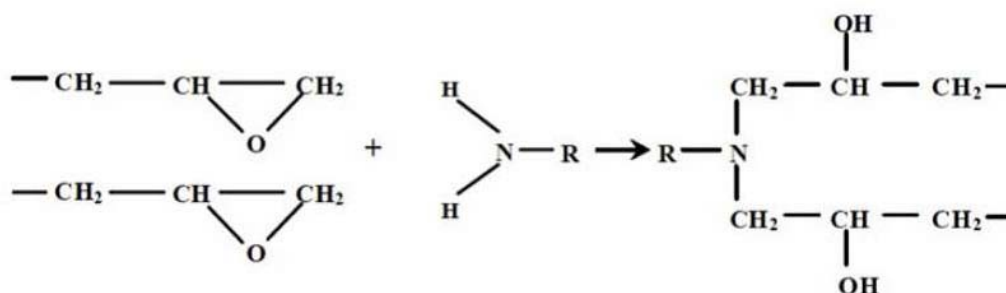


FIGURE 2.1.3 – Schéma du principe de la polymérisation entre la DERR 332 et le MDEA.

2.1.2 Les copolymères

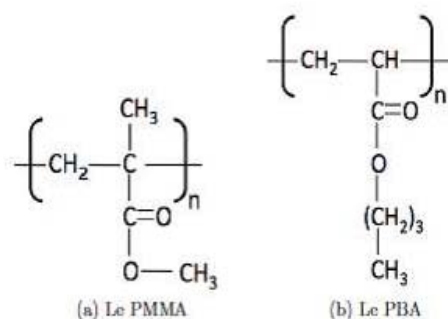


FIGURE 2.1.4 – Représentation des blocs constituant les copolymères.

La structuration du réseau époxyde à l'échelle nanoscopique est effectuée grâce à des copolymères triblocs, composés de trois blocs de polymère thermoplastiques, présentés en Figure 2.1.4 : deux blocs Poly(MéthAcrylate de Méthyle) (PMMA) en bout de chaîne, qui prennent en sandwich un bloc Poly(Butyle Acrylate) (PBA), illustré en Figure 2.1.5.

Le copolymère désigné par l'acronyme M52 est donc un copolymère triblocs (PMMA-b-PBA-b-PMMA). Celui désigné par l'acronyme M22N est également un copolymère tribloc (PMMA-b-PBA-b-PMMA), mais contient du diméthylacrylamide (DMA) (un agent polaire) sur les blocs PMMA du M22N, ce qui est indiqué par le suffixe N à la fin de l'acronyme. L'attribution des bandes infrarouges est reportée tableau 2.1.3.

Le greffage de DMA sur du PMMA permet d'augmenter sa miscibilité avec divers systèmes époxy-amine (MAIEZ-TRIBUT et al., 2007), dont celui utilisé dans la

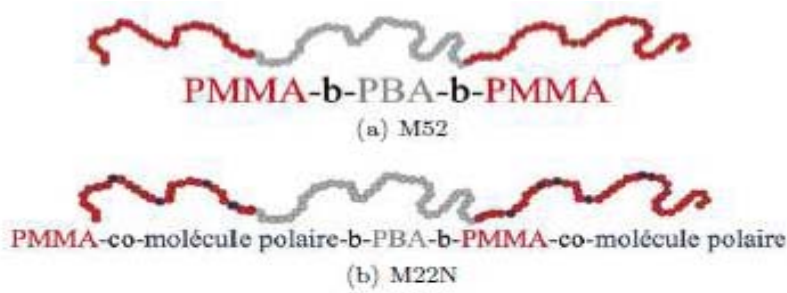


FIGURE 2.1.5 – Copolymères tribloc utilisé pour la nanostructuration.

| nombre d'ondes (cm^{-1}) | Attribution |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 3450-3560 | ν_{IR} -OH de l'eau |
| 2963 | ν_{IR} CH de CH_3 |
| 2948 | ν_{IR} CH de CH_2 |
| 2909 | ν_{IR} CH de CH |
| 1729 | ν_{IR} C=O carboxyl acrylate |
| 1644 | ν_{IR} C=O cétone |
| 1456 | δ_{IR} CH de CH_3 |
| 1403 et 758 | δ_{IR} C- CH_3 |
| 1250-1150 | ν_{IR} C-O-C asymétrique |
| 994-975-848 | ν_{IR} C-O-C symétrique |

* ν_{IR} : vibration élongationnelle ; δ_{IR} vibration de déformation

TABLEAU 2.1.3 – Attribution des bandes infrarouges des copolymères.

présente étude. Une autre différence importante réside dans le fait que le copolymère M52 possède un bloc PBA plus long que le M22N.

Ces copolymères ont la particularité d'être thermodynamiquement compatible avec le système époxy-amine. Le bloc PMMA est miscible dans l'époxy, alors que le bloc PBA est immiscible. Cela permet d'obtenir une ségrégation de phase, qui amène à une nanostructuration du matériau (BARSOTTI, 2009 ; FINE, 2009 ; CHEN et al., 2012 ; BRETHOUS, 2013).

L'ajout de copolymères a pour effet principal une augmentation de la ténacité (tableau 2.1.4), qui peut atteindre 40% dans le cas d'ajout de 10% copolymères M52 en masse (BRETHOUS, 2013). La ténacité est mesurée par un test de rupture sur des échantillons massiques entaillés (WILLIAMS, 1988).

| Adhésif | AHT | ABT M22N 10% | ABT M52 10% |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ténacité K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) | 0.89 ± 0.05 | 0.98 ± 0.05 | 1.24 ± 0.03 |

TABLEAU 2.1.4 – Valeurs de ténacité en fonction de la nature des copolymères introduits dans la matrice AHT.

2.1.3 Les adhésifs - mélanges et préparation

Les adhésifs sont obtenus en mélangeant en proportions stoechiométriques la résine époxyde avec le durcisseur aminé. Ces proportions permettent de s'assurer que les fonctions oxyranes et amines soient introduites en nombre de moles égales. Théoriquement, ces groupements devront être entièrement consommés une fois la réaction de polymérisation terminée

Préparation de l'adhésif dit de référence

La résine époxyde se présente sous forme solide. Elle est liquéfiée par chauffage à 80 ° C et agitée mécaniquement pour permettre d'homogénéiser le mélange. Il restera présent jusqu'à l'étape finale. Une fois la résine liquéfiée, la température est augmentée jusqu'à 160 ° C, température qui favorise le mélange DER332/MDEA. Lorsque la température est stabilisée, le durcisseur est ajouté. Le mélange est ensuite agité vigoureusement, jusqu'à obtention d'un liquide transparent homogène. Les mélanges sont préparés en proportions stoechiométriques. Ces proportions sont déterminées selon les fonctionnalités (respectivement $f_{\text{époxyde}}$ et $f_{\text{durcisseur}}$ pour la résine époxyde et le durcisseur) et le nombre de moles (respectivement $n_{\text{époxyde}}$ et $n_{\text{durcisseur}}$) des sites réactifs de chaque espèce, à savoir la résine époxyde et le durcisseur. Le rapport stoechiométrique, r , est donné par

$$r = \frac{f_{\text{époxyde}} \times n_{\text{époxyde}}}{f_{\text{durcisseur}} \times n_{\text{durcisseur}}} \quad (2.1)$$

Pour se placer dans les conditions de stoechiométrie (c'est-à-dire, $r = 1$), il faut mélanger 0.32 part de durcisseur pour 0.68 part de résine époxyde. Cela équivaut à mélanger 6.8g de résine époxyde et 3.2g de durcisseur pour obtenir 10g d'adhésif. Cet adhésif sera nommé par la suite AHT, pour Adhésif Hautes Températures.

Préparation des adhésifs nano-structurés

Les adhésifs nano-structurés sont obtenus en ajoutant les copolymères (M52 ou M22N) à l'adhésif de référence. Dans un premier temps, la résine époxyde est agitée et chauffée à 80 ° C. Une fois liquéfiée, la température est amenée à 160 ° C.

Les copolymères utilisés se présentent sous forme de poudre. Ils sont ajoutés graduellement en faible quantités, ce qui permet d'éviter des problèmes d'agglomération de poudres. Une fois la totalité des copolymères incorporés, le durcisseur est alors ajouté. Ces adhésifs seront nommés d'après les copolymères qui les composent : ABT M52 et ABT M22N, pour Adhésifs Basses Températures.

2.1.4 La réaction de réticulation

Au début de la réaction de réticulation, peu de produits sont formés. L'adhésif est majoritairement constitué de réactifs non consommé. Les réactifs peuvent donc facilement former des produits. Au fur et à mesure que la réaction avance, de plus en plus de produits sont formés.

Selon la taille, et donc l'encombrement stérique des produits formés, et la température de la réticulation, la cinétique de réticulation peut être plus ou moins ralentie. En effet, les réactifs encore présents doivent parcourir une distance plus longue avant de se rencontrer (leur temps de reptation est plus grand).

Jusque-là, l'adhésif est encore à l'état liquide, et sa viscosité augmente au fur et à mesure de la formation de produits.

Le point de gel est un moment particulier de la réticulation, et est atteint après un certain temps : le temps de gel. Un adhésif à l'état de gel présente un comportement fortement viscoélastique, c'est-à-dire qu'il se comporte à la fois comme un solide et comme un liquide.

Selon les conditions de sollicitation, il favorisera l'un ou l'autre comportement. Passé le point de gel, un réseau 3D se forme. Tant que la température de l'essai dépasse la température de transition vitreuse du réseau, la réticulation continue. Le moment où la T_v du réseau 3D en formation dépasse la température de réticulation est appelée vitrification (LAIREZ et al., 1992 ; BILYEU et al., 2000).

À partir du moment où l'adhésif vitrifie, la fin de la réticulation se fait par diffusion des réactifs restant. La diffusion étant un processus très lent, elle explique la longue durée de la plupart des cycles de réticulation des adhésifs époxy, même à hautes températures. Par exemple, il sera vu plus loin que, pour une réticulation isotherme à 160 °C, les adhésifs étudiés atteignent le point de gel en 40 minutes, mais que la réaction est complète au bout de 4 heures.

Différentes grandeurs (temps de gel, T_v , vitrification) sont caractérisables en laboratoire. Notamment, l'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de suivre l'évolution de l'avancement de la réaction, *via* la mesure d'enthalpie de réaction, laquelle permet ensuite de remonter au taux de conversion. La DSC permet aussi de mesurer une signature thermique du système, la température de transition vitreuse (T_v).

Une réaction de réticulation peut aussi être suivie par un rhéomètre. Il permet notamment d'accéder au point de gel (et donc au temps de gel) et à la vitrification du système réticulant.

Ces méthodes font l'objet d'une description plus rigoureuse dans la section suivante.

2.2 Méthodes de caractérisation physico-chimique

2.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Principe

La DSC permet d'étudier les différentes transitions de matériaux, que ce soit des transitions du premier ordre (comme une fusion) ou du second ordre (comme une température de transition vitreuse).

Dans le cas des systèmes époxy-amine, l'ouverture du groupe oxyrane libère de l'énergie : la réticulation est une transformation exothermique. La quantité de chaleur émise lors de la réticulation est proportionnelle aux nombres de site réactifs provoquant la réticulation, ce qui provoque alors des variations d'enthalpie (FOX et al., 1994).

Sous l'hypothèse que la réticulation se fait à pression constante, les variations d'enthalpie d'un système sont directement proportionnelles au flux de chaleur émis. La DSC permet d'estimer les variations d'enthalpies associées à une réticulation en mesurant le flux de chaleur émis. La technologie de l'appareil est détaillée en Annexe A.1

Il existe actuellement deux méthodes pour mesurer le flux de chaleur. Dans un cas, l'appareil mesure une différence de température entre l'échantillon et une référence, ces derniers étant soumis à la même rampe de température. La mesure

se fait par des thermocouples étant en contact avec les deux capsules (BOERSMA, 1955).

La deuxième méthode (WATSON et al., 1964 ; O'NEILL, 1964) consiste à chauffer la cellule qui contient l'échantillon et la référence. La température de ces derniers est régulée individuellement par des résistances électriques de manière à ce que la différence de température entre les deux soit nulle. C'est cette méthode qui est utilisée dans la présente étude. Cette méthode a l'avantage de présenter en meilleur contrôle de la température dans la cellule de test.

Mesure de l'enthalpie de réaction

L'enthalpie de réaction représente la quantité de chaleur émise par un système en train de réticuler. C'est une chaleur massique, qui dépend de la capacité du matériau à emmagasiner de la chaleur.

Une enthalpie de réaction se mesure donc en J/g, et est notée ΔH .

En DSC, l'enthalpie de réaction est communément mesurée en appliquant une rampe en température à un échantillon de quelques milligrammes encapsulé. Lors de la rampe, l'adhésif émet de la chaleur, ce qui se traduit par un pic exothermique sur un thermogramme. La polymérisation est arrêtée lorsque ce pic présente un profil symétrique, comme illustré en Figure 2.2.1. L'enthalpie est estimée comme l'aire sous la courbe, ramené à la masse de l'échantillon testé.

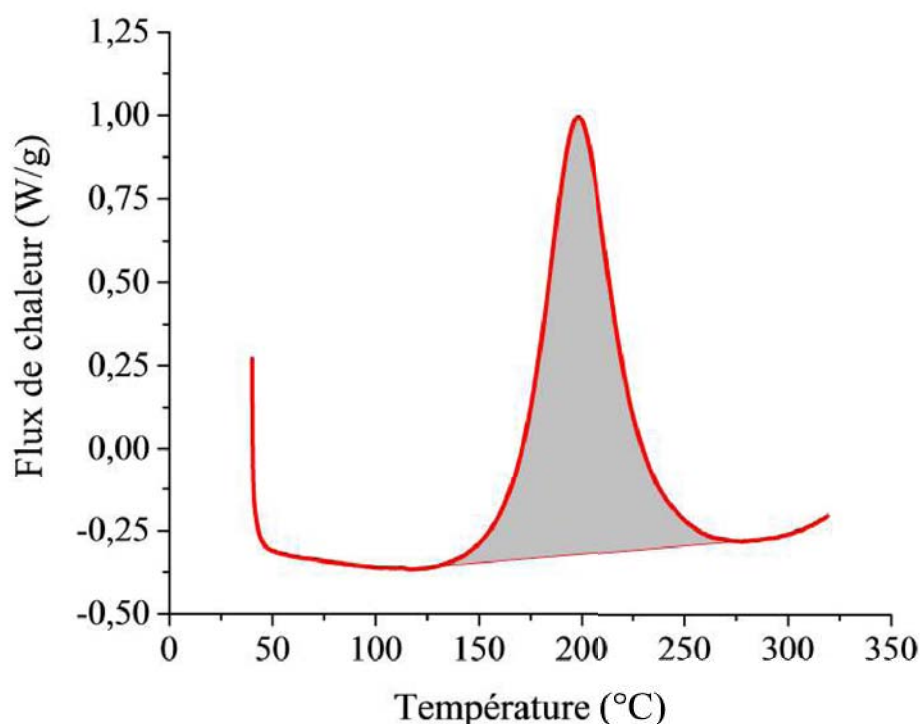


FIGURE 2.2.1 – Thermogramme sur lequel est mesurée l'enthalpie maximale, ΔH_{max} , lorsque la réaction de réticulation est complète.

L'aire du pic exothermique, et donc ΔH , dépendent de la rampe appliquée. Une rampe rapide n'est pas forcément la rampe qui donnera la réticulation la plus complète. En effet, une rampe énergétique favorisera la formation d'un réseau 3D très rapidement, lequel piégera les réactifs n'ayant pas eu le temps de réagir. De

la même manière, une rampe très lente ne donnera pas non plus une réticulation optimale. En effet, la rampe étant peu énergétique, les réactifs n'auront pas assez de mobilité pour se rencontrer.

Il existe donc une rampe de température donnant une réticulation optimale, à laquelle l'enthalpie de réaction associée est notée ΔH_{max} . Cette dernière est déterminée en évaluant, pour une rampe en température donnée, les T_v post-réticulation. Pour cela, pour une rampe en température donnée, un premier balayage est effectué jusqu'à symétrisation du pic exothermique. Après refroidissement de l'échantillon jusqu'à température ambiante, un second balayage est effectué à la même rampe pour déterminer la T_v . La mesure de T_v est répétée autant de fois selon la même méthode jusqu'à sa stabilisation. La rampe donnant la T_v la plus élevée sera alors définie comme la rampe optimale.

Dans notre cas, la rampe optimale est à $3^\circ\text{C}/\text{minutes}$ pour les trois adhésifs. Dans la suite du manuscrit, tous les échantillons passés en DSC sont soumis à la rampe optimale, soit $3^\circ\text{C}/\text{minutes}$.

Détermination du taux de conversion

Dans le cas où l'adhésif n'est pas complètement réticulé, un pic exothermique plus faible sera observé lors d'une rampe : il s'agit d'un pic exothermique résiduel. A ce pic est associée une enthalpie résiduelle de réaction : ΔH_r , comme illustré en Figure 2.2.2.

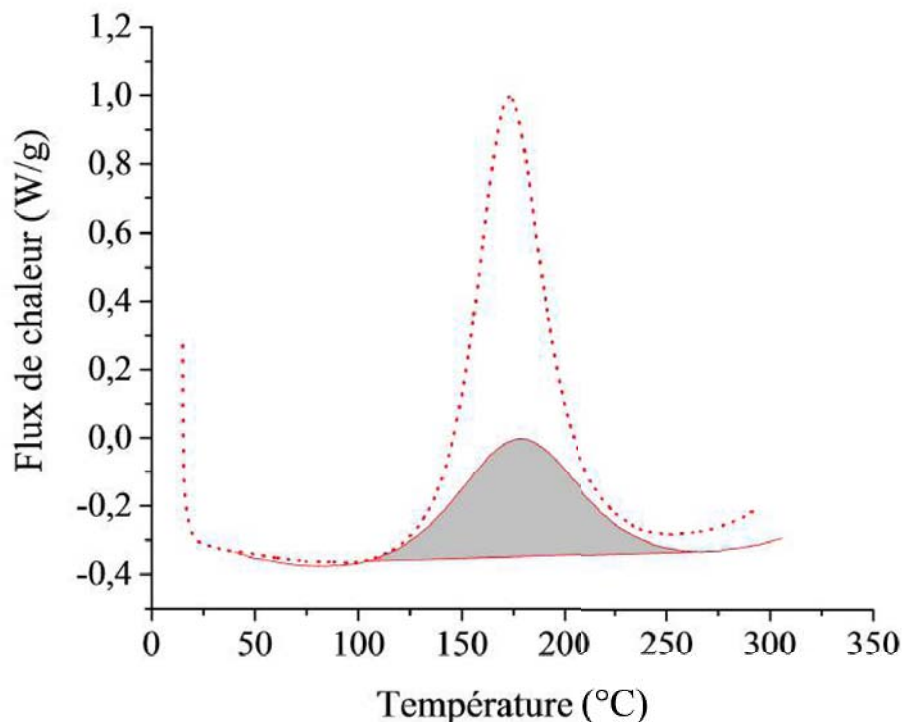


FIGURE 2.2.2 – Thermogramme permettant de mesurer de l'enthalpie résiduelle, ΔH_r , lorsque la réaction de réticulation est incomplète. La courbe en pointillée correspond à la réaction de réticulation complète.

Le rapport entre ΔH_r et ΔH_{max} est appelé taux de conversion. Il représente la quantité de réactifs ayant réagi après un cycle de réticulation donné. Pour cela, ΔH_{max} et ΔH_r sont déterminées à la même rampe de température.

Le taux de conversion est directement relié à la quantité d'espèces qui ont réagi. Au fur et à mesure de la réticulation, ce taux augmente, jusqu'à atteindre un maximum une fois toutes les espèces consommées. Le taux de conversion permet donc d'apprécier l'avancement d'une réaction de réticulation, dans des conditions données, lorsqu'il est possible d'effectuer un prélèvement de matière.

Le taux de conversion calculé comme le rapport entre l'enthalpie de réaction maximale et de l'enthalpie résiduelle est en fait un taux de conversion direct. Dans le reste du manuscrit, le taux de conversion résiduel sera utilisé (FULLER et al., 1975). Il est défini comme :

$$= 1 - \frac{\Delta H_r}{\Delta H_{max}} \quad (2.2)$$

Le taux maximum est égal à 1 (ou de 100%) lorsque la réaction est complète, ce qui suppose que la mesure de ΔH_{max} a été faite pour une réticulation totale.

Le taux de conversion est accessible soit par des mesures isothermes (BORCHARDT et al., 1956 ; ELLERSTEIN, 1970), soit par des mesures anisothermes multi-rampes (KISSINGER, 1956 ; OZAWA, 1965). Dans le présent manuscrit, le taux de conversion sera utile pour caractériser l'avancement de la réticulation en fonction de la nature des surfaces sur lesquelles sera déposé l'adhésif. Dans notre cas, la réticulation d'un échantillon se fera de manière isotherme. Un prélèvement sera ensuite effectué sur l'échantillon après un certain temps de réticulation, puis ce dernier sera soumis à une rampe de 3 °C/minutes en DSC. Le thermogramme correspondant permettra d'accéder à l'enthalpie résiduelle, ΔH_r . Le taux de conversion sera déterminé par la formule 2.2, pour un couple (temps d'isotherme - surface de réticulation).

Le taux de conversion permet aussi d'accéder à la cinétique de réticulation des adhésifs, à partir de mesures multi-rampe (NGUYEN, 2007 ; BILYEU et al., 2000). La cinétique de réticulation est directement reliée à la variation d'enthalpie par

$$\frac{d}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{max}} \frac{dH}{dt} \quad (2.3)$$

Les figures 2.2.3 et 2.2.4 représentent respectivement le taux de conversion et la cinétique de réticulation en fonction de la température, tous deux estimés à partir de l'équation 2.3, pour une rampe de 3 °C/minutes, pour les trois adhésifs.

Toutes les courbes de la figure 2.2.4 ont une allure de sigmoïde, caractéristique d'un mécanisme auto-catalytique (GHAEMY et al., 2004).

Il est clair que l'ajout de copolymères modifie la cinétique de réticulation. L'adhésif ABTM52 démarre sa réticulation plus tôt que les deux autres tout en la finissant sur des durées supérieures lors du premier passage en rampe de température. De plus, à température de réticulation équivalente, il a un taux de réticulation plus élevé pouvant expliquer un pic exothermique beaucoup plus étalé en température et donc dans le temps, à cause de la diffusion lente des entités réactives au cours de la réaction de réticulation.

Au regard de la Figure 2.2.3, l'adhésif ABT M22N semble avoir la cinétique la plus rapide bien que très proche de l'AHT. Par contre la cinétique pour l'ABT M22N est décalée vers des plus basses températures comparativement à l'AHT.

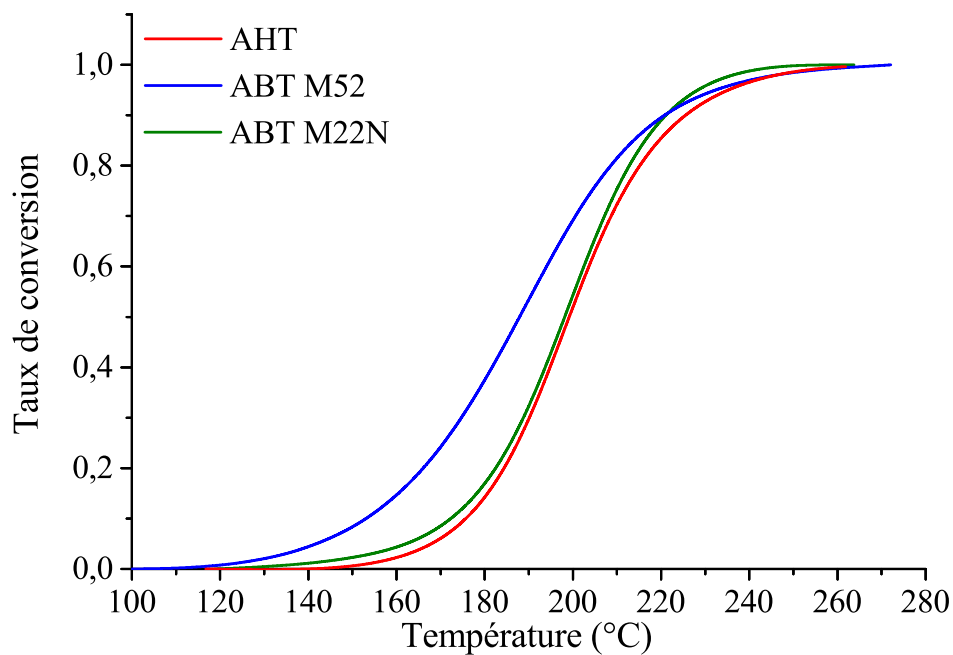


FIGURE 2.2.3 – Taux de conversion en fonction de la température, calculés à partir de l'équation 2.3 pour une rampe de 3 ° C/minutes.

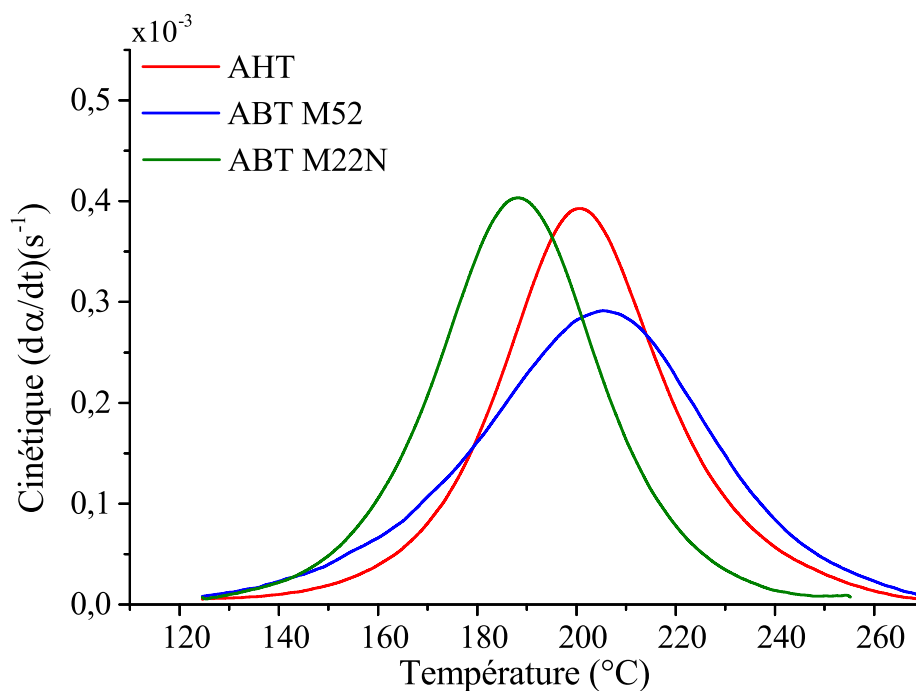
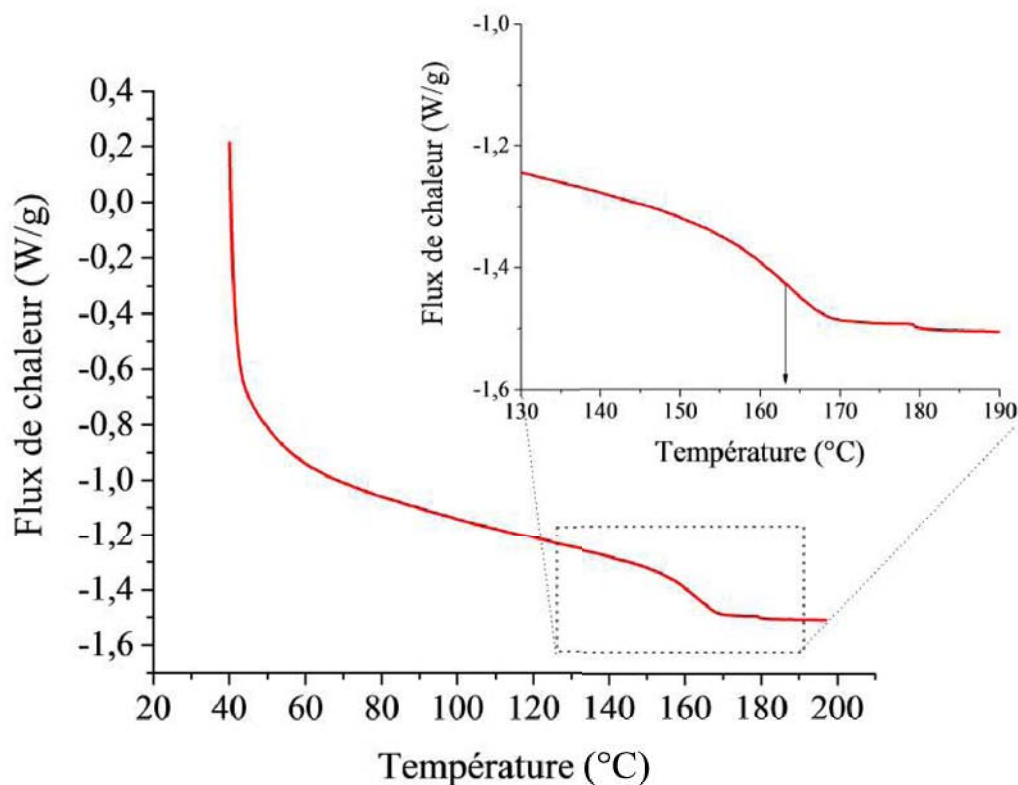


FIGURE 2.2.4 – Cinétique de réticulation en fonction de la température, calculés à partir de l'équation 2.3 pour une rampe de 3 ° C/minutes.

Détermination de la température de transition vitreuse (T_v)

Dans le présent chapitre, les T_v sont déterminées en DSC. Dans ce cas, la T_v est visible sur un thermogramme par une inflexion de la courbe, comme montrée en

Figure 2.2.5.

FIGURE 2.2.5 – Thermogramme de l'adhésif AHT (complètement réticulé) illustrant le principe de la mesure de la T_v .

Le tableau 2.2.1 regroupe les T_v des trois adhésifs. La T_v de l'adhésif AHT est proche de 170 °C, valeur communément trouvée dans la littérature (MANSFELD F. et al., 2001; PASCAULT et al., 1990; BRETHOUS, 2013). L'ajout de copolymères ne modifie pas significativement la T_v , aux incertitudes près. Sur la gamme de température testée, une seule T_v est mesurée pour les adhésifs ABT. Sachant que le PMMA est miscible avec la résine époxyde et que sa T_v est proche de 100 °C, il est normal de ne voir apparaître qu'une seule T_v sur la gamme de température testée puisque la T_v du Pba non miscible est autour de -50 °C.

| | AHT | ABT M52 10% | ABT M22N 10% |
|------------|---------|-------------|--------------|
| T_v (°C) | 167 ± 3 | 170 ± 3 | 164 ± 3 |

TABLEAU 2.2.1 – Comparaison des T_v des trois systèmes époxy-amine étudiés.

Calcul de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation associée à un phénomène particulier correspond à l'énergie à fournir au système pour provoquer ce phénomène. Elle est exprimée en kJ/mol.

La manière de déterminer cette énergie dépend du phénomène étudié. De manière générale, l'énergie d'activation d'un phénomène thermiquement activé suit une loi de type Arrhenius

$$K = \exp(-E_a/RT)$$

Où k est le phénomène thermiquement activé, E_a est l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvins. Il est possible de déterminer l'énergie nécessaire à amorcer une réaction de réticulation par des mesures multi-rampes en DSC (KISSINGER, 1957). Plusieurs rampes en températures sont appliquées, et la vitesse du balayage, β , est reliée à la position (en température) du pic exothermique, T_{pic} , par

$$\ln \frac{\beta}{T_{pic}^2} = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T_{pic}}$$

La température T_{pic} représente un paramètre isoconversion; quel que soit la rampe en température, le taux de conversion est supposé identique au moment du pic d'exothermie.

Le tableau 2.2.2 regroupe les énergies d'activation de réticulation associées à chaque adhésif. Plus cette quantité est faible, plus les entités réactives ont une grande mobilité (PARK et al., 1968). Les valeurs trouvées sont proches des valeurs publiées, pour des systèmes DGEBA-amine (HASSOUNE, 1998; MONTOIS, 2003; DJILALI, 2007). Il apparait que les adhésifs ABT ont une énergie d'activation légèrement plus faible. La réticulation est donc amorcée plus facilement (ou plus tôt, pour une rampe en température donnée) pour les systèmes ABT. Ce résultat confirme les résultats obtenus en figure 2.2.3 et 2.2.4.

| | AHT | ABT M52 10% | ABT M22N 10% |
|-------------------------------|------------|-------------|--------------|
| Energie d'activation (kJ/mol) | 60.2 ± 1.6 | 57.6 ± 0.7 | 55.5 ± 1.8 |

TABLEAU 2.2.2 – Energie d'activation pour les systèmes époxyde-amine étudiés.

2.2.2 Rhéologie

Un rhéomètre permet de déterminer les grandeurs rhéologiques de fluides complexes. L'utilisation d'un rhéomètre a permis de déterminer les intervalles de gélification utiles pour les expériences de tack.

Dans la présente section, cet appareil a été utilisé d'une part en torsion rectangulaire, afin d'évaluer la tenue mécanique des adhésifs réticulés en température.

D'autre part, une géométrie cuvette-plan est utilisée afin de suivre la réaction de réticulation des adhésifs étudiés. Le moteur permet d'appliquer une déformation ainsi qu'une fréquence de déformation à l'échantillon. La réponse de l'échantillon est traduite sous forme de modules de cisaillement, G' (module élastique) et G'' (module visqueux).

Etude thermomécanique

L'appareil utilisé est un rhéomètre à déformation imposé (ARES, Rheometrics), dont la technologie est détaillée en annexe A.2.3.

Les essais ont pour but d'évaluer le module dynamique de cisaillement élastique G' , afin de déterminer l'impact des copolymères sur la tenue mécanique des adhésifs en température. L'évolution de ces paramètres est effectuée sur une gamme de températures comprise entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ces essais sont réalisés par torsion rectangulaire, en déformation imposée sur des éprouvettes parallélépipédiques $(40 \times 10 \times 4)\text{mm}^3$, réticulées suivant le cycle défini par Salgueiro *et al* (SALGUEIRO *et al.*, 2006). Un rhéomètre ARES (Rheometrics) est utilisé pour ces essais. Après avoir déterminé le domaine viscoélastique linéaire, c'est-à-dire la zone de déformations pour laquelle le module élastique G' et le module visqueux G'' restent constants, le rhéomètre est programmé pour appliquer une déformation de $0,3\%$ à une pulsation angulaire de 1 rad/s , et une rampe de température de $3\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. La réticulation du système époxy-amine a nécessité un palier de $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1h15. Afin d'éliminer les contraintes créées lors du refroidissement, chaque échantillon est chauffé jusqu'à une température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ supérieure à la T_v , puis refroidi à une vitesse de $3\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ avant de déterminer le comportement thermomécanique.

La courbe thermomécanique de l'adhésif AHT seul est comparée avec celle des adhésifs ABT (figure 2.2.6). L'encart de cette figure zoome sur la partie des courbes lorsque la température de l'essai est voisine de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette température est représentative des essais de durabilité effectués sur des échantillons de clivage en coin.

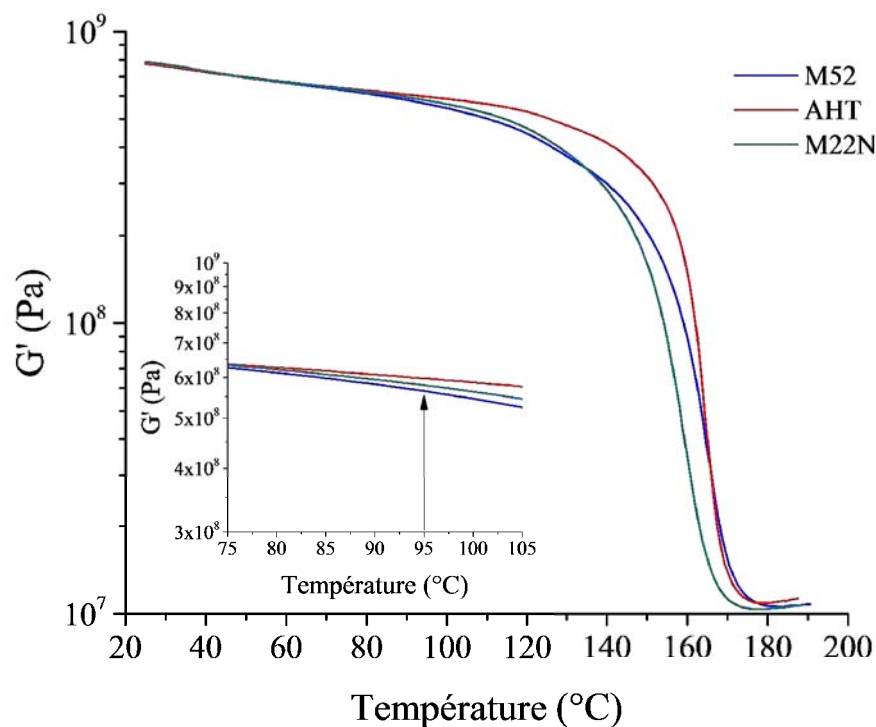


FIGURE 2.2.6 – évolution du module élastique G' lors d'une rampe en température, sur des échantillons massiques d'adhésifs réticulés.

La comparaison des différentes courbes montre que, jusqu'à 70 °C le module élastique de cisaillement dynamique, G' , est constant quel que soit le matériau. Au-delà de cette température, et notamment à la température d'intérêt (95 °C), le module de l'adhésif ABT M52 semble le plus faible. Cependant, cette baisse est moins faible pour l'adhésif contenant du M22N.

Les adhésifs ABT contiennent des copolymères à base de PMMA et Pba. A 95 °C, cette température peut commencer à dégrader le bloc Pba, puisque sa T_v est à -50 °C. Par contre, le PMMA aurait une T_v proche des 100 °C. Le passage de la T_v du PMMA, combiné à une dégradation possible du bloc Pba, peut donc expliquer cette baisse.

Ces essais ont donc montré que les adhésifs ABT ont une réponse élastique plus faible lors d'un essai thermomécanique.

Etude de la réticulation par suivi isotherme

L'appareil utilisé est un rhéomètre à contrainte imposé (MCR 302, Anton Paar), dont la technologie est détaillée en annexe A.2.2.

Le suivi de l'évolution des modules s'est fait en isotherme. Contrairement à la DSC, la rhéologie permet d'accéder au temps de gel des adhésifs. En effet, la gélification au sens microscopique du terme (c.-à-d., la présence d'une unique macromolécule traversant tout l'échantillon (BILYEU et al., 2001)) n'est généralement pas détectable en DSC (PRIME et al., 1981).

La Figure 2.2.7 illustre un exemple de suivi de réticulation isotherme, pour l'adhésif AHT à une température de 120 °C. Ce type de graphe peut être découpé en trois parties, qui témoignent de la cinétique de réticulation décrite en section 2.1.4.

La zone (I) correspond au début de la mesure ; les adhésifs sont dans l'état liquide. Cela résulte en un nuage de point, ce qui signifie que le rhéomètre n'est pas assez sensible pour mesurer des valeurs de modules. D'un point de vue moléculaire, la polymérisation à proprement parlé n'a pas encore eu lieu. Quelques réactifs ont réagi, mais ces produits sont trop éloignés les uns des autres pour interagir.

Dans la zone (II), la réaction a avancée ; le module de perte G'' augmente, ce qui indique le début de la gélification : les produits formés dans la zone (I) commencent à interagir fortement avec soit d'autres produits, soit des réactifs proches. C'est le début de la polymérisation, marquée par une augmentation de la viscosité de l'adhésif.

La fin de cette zone et le début de la zone (III) correspond au croisement des modules. Ce croisement correspond au point de gel pour des réseaux idéaux (CHAMBON et al., 1985 ; CHAMBON et al., 1987).

Au-delà de ce point, la gélification est terminée et la création du réseau 3D commence. L'adhésif est maintenant dans un état vitreux. La vitrification du réseau est visible par la bosse qui se situe après le croisement des modules, sur la courbe de G'' (LAIREZ et al., 1992). D'après (BILYEU et al., 2000), la vitrification correspond à la transition entre un état caoutchoutique et un état vitreux. Cette transition est le signe que la T_v de l'échantillon devient supérieure à la température de cuisson.

Le tableau 2.2.3 regroupe les temps de gel (pris au moment où les modules se croisent) pour deux températures d'isotherme différentes. Comme attendu, le point de gel est atteint plus rapidement lorsque la température d'isotherme est plus élevée.

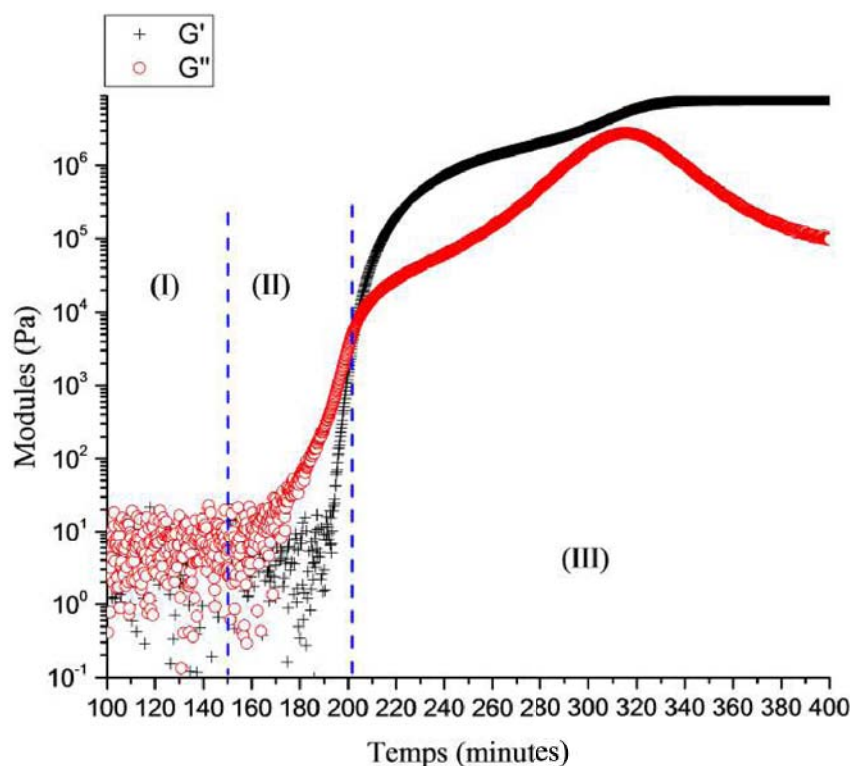


FIGURE 2.2.7 – Isotherme de réticulation à 120 ° C par suivi des modules G' et G'' , pour l'adhésif AHT.

| Temps de gel (minutes) | AHT | ABT M52 10% | ABT M22N 10% |
|------------------------|---------|-------------|--------------|
| Isotherme de 120 ° C | 200 ± 4 | 177 ± 1 | 205 ± 11 |
| Isotherme de 160 ° C | 36 ± 1 | 19 ± 1 | 40 ± 3 |

TABLEAU 2.2.3 – Temps de gel des trois adhésifs lors d'un suivi de réticulation isotherme.

L'adhésif ABT M52 atteint le point de gel plus tôt pour les deux températures que les deux autres adhésifs. La présence des copolymères M52 permet donc un amorçage plus rapide de la réticulation. Les adhésifs AHT et ABT M22N atteignent le point de gel au même moment. Or, d'après l'étude par DSC, l'adhésif ABT M22N, tout comme l'adhésif ABT M52, amorce la réticulation bien plus tôt que l'adhésif AHT. Ce résultat à priori contradictoire peut être expliqué par les hypothèses suivantes :

- Il a été montré (BRETHOUS, 2013) que la présence de copolymères polaires au sein de l'adhésif ABT M22N augmente la viscosité du mélange deux fois plus qu'au sein de l'ABT M52.
- La polarité des copolymères peut réduire la mobilité des agents réactifs lorsque la réticulation est bien entamée.

Ces hypothèses sont étayées par la mesure de la durée de la zone (II), pour chaque adhésif (cf : figure 2.2.8). Plus cette zone dure longtemps, plus la cinétique de réticulation est lente. Pour l'adhésif ABT M52, cette zone dure en moyenne 85

minutes lors du suivi de réticulation isotherme à 120 ° C. Cet adhésif possède bien la cinétique la plus lente. La zone (II) de l'adhésif ABT M22N dure 78 minutes, alors que celle de l'adhésif AHT dure 38 minutes. Comme vu en section 2.2.1, les adhésifs ABT amorcent leurs réticulations plus tôt, mais possèdent une cinétique plus lente.

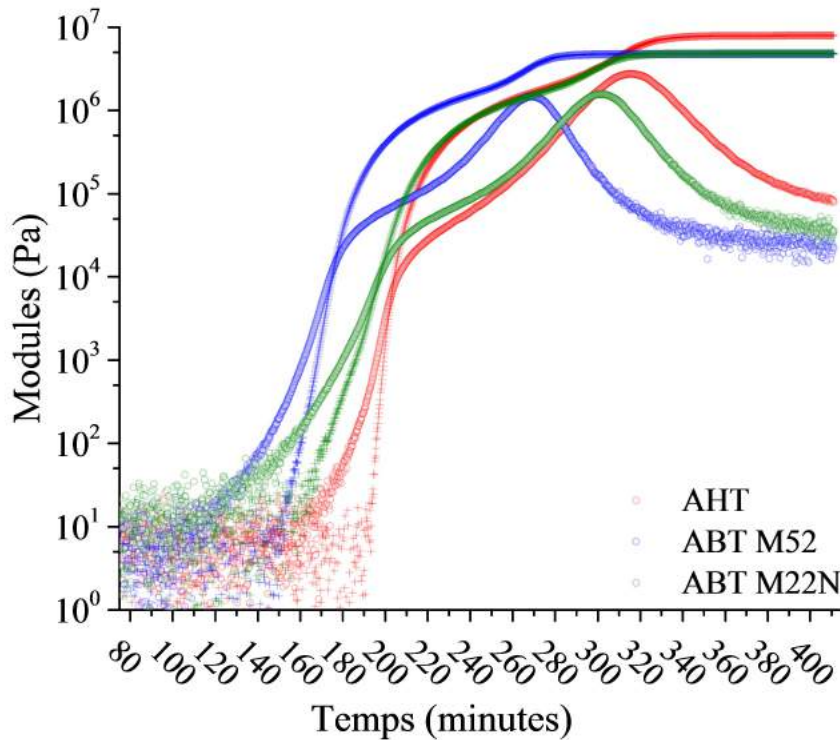


FIGURE 2.2.8 – Isotherme de réticulation pour le trois adhésifs, à 120 ° C.

La présence des copolymères modifie la cinétique de réticulation de la matrice époxy-amine. Il est donc essentiel d'utiliser une méthode robuste pour pouvoir déterminer l'état de gel des adhésifs, qui sera une étape clé dans la mise au point du test de tack (cf : Chapitre 3, Section 4.2).

Plusieurs méthodes existent pour déterminer le point de gel d'un polymère :

- i) Une mesure de viscosité complexe en fonction de la fréquence (CHAMBON et al., 1985 ; WINTER, 1987 ; MAT JKA, 1991 ; HESEKAMP et al., 1996). Au point de gel, la viscosité complexe décrit une droite sur toute la gamme de fréquence balayée, dans un diagramme $\log(\eta^*) - \log(\omega)$.
- ii) Dans le même ordre d'idée que le point (i), l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence permet de déterminer le point de gel. En effet, il a été montré pour des systèmes variés (CHAMBON et al., 1985 ; MARTIN et al., 1989 ; MULLER et al., 1991 ; IN et al., 1993 ; CHIOU et al., 1996 ; HODGSON et al., 1990) qu'au point de gel, les modules G' et G'' décrivent tous deux une droite de pente $\frac{1}{2}$ sur une large gamme de fréquences. Dans le cas de réseaux idéaux, les droites sont confondues.

- iii) La mesure du facteur de perte $\tan(\delta)$ lors de plusieurs suivis de réticulation à une fréquence différente GRILLET et al., 2012, ou une mesure multifréquentielle (la déformation et la fréquence sont modulées) lors d'un suivi de réticulation HOLLY et al., 1988. Le point de gel est indépendant de la fréquence ; de fait, les courbes de $\tan(\delta)$ à différentes fréquences se croisent toutes au point de gel. Ce fait découle directement de la propriété énoncée au point (ii).
- iv) L'évolution du module de relaxation, mesuré après un temps d'isotherme donné, permet aussi de déterminer l'état de gel d'un matériau (WINTER, 1987 ; MARTIN et al., 1989). En effet, le module de relaxation décrit une droite de pente -1 dans un diagramme $\log(G(t)) - \log(t)$.
- v) Lors du suivi de réticulation isotherme, le module G'' subit un changement de pente ; d'après HARRAN et al., 1985, ce changement de pente correspond au temps de gel.
- vi) Une mesure par DSC est aussi une méthode de détermination du point de gel. En effet, il est possible de déterminer le taux de conversion au point de gel (BILYEU et al., 2001 ; FLORY, 1941 ; MULLER et al., 1991), comme :

$$P_c = \frac{1}{r} \frac{1}{(f_1 - 1)(f_2 - 1)^{\frac{1}{2}}}$$

Où P_c représente le taux de conversion, r la stoechiométrie du système (définition), f_1 est fonctionnalité de l'amine et f_2 est la fonctionnalité de l'époxy. Pour les adhésifs étudiés, dans les conditions stoechiométriques ($r = 1$), il vient : $P_c = 0.57$. Il suffit alors d'effectuer un prélèvement sur un échantillon à différents moments lors de la réticulation, et de comparer le taux de conversion obtenue grâce à la mesure de l'enthalpie résiduelle au taux de conversion théorique.

Dans le présent manuscrit, les méthodes (i) et (vi) seront utilisées.

La méthode (i) sera utilisée pour définir les bornes de l'intervalle de gélification. En effet, il est essentiel pour réaliser un test de tack que l'adhésif *se comporte* comme un gel. Ladite méthode est le moyen le plus simple et le plus fiable pour caractériser le *comportement* d'un adhésif, après une histoire thermique donnée.

La méthode (vi) servira quant à elle à déterminer le taux de conversion, ce qui permettra de se placer à isoconversion lors des discussions sur les résultats du test de tack. Cela permettra également de vérifier la prédiction de Zosel pour les adhésifs utilisés dans cette étude. En effet, selon Zosel (ZOSEL, 1992), le point de gel (lorsque $p = p_c$) est associé à une énergie d'adhérence maximale lors d'un test de tack, lorsque le taux de conversion est la variable. Le protocole expérimental - de la détermination de l'état de gel à la définition de l'intervalle de gélification- sera détaillé au Chapitre 3, Section 3.2.4.

2.2.3 Méthode de caractérisation InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Cette méthode d'analyse spectrale permet de caractériser la structure chimique de matériaux et de suivre une signature spécifique à ces matériaux. Elle permet de caractériser l'absorption par un échantillon d'ondes infrarouge (de 2.5 à 25 microns). L'appareil utilisé (Perkin-Elmer) est utilisé de manière à effectuer une mesure par

réflexion (ATR). Le principe de fonctionnement est détaillé en annexe A.3.

Cette méthode est utilisée tout au long du manuscrit pour caractériser la diffusion et la présence de copolymères lors de la réalisation de joints à gradients de propriétés. Pour cela, la signature chimique des copolymères sera suivie. En effet, (BRETHOUS, 2013) a montré que le suivi de la diffusion peut être suivie par IRTF. Les copolymères présentent une bande signature à 1730 cm^{-1} , qui est due à la vibration du groupe carboxyle acrylate ($C = O$) présent dans les blocs PMMA, comme illustré en figure 2.2.9.

Avant toute comparaison, la ligne de base des signaux bruts est corrigée, puis les spectres sont normalisés par rapport à la bande à 1508 cm^{-1} (cette bande correspond à la vibration des liaisons $C = C$ du cycle aromatique de la DGEBA (RAMÍREZ et al., 2008 ; BRAUN et al., 2006)), qui apparaît constante pour chaque adhésif.

Dans le cas de comparaison d'échantillons différents, le spectre de référence est normalisé par rapport à sa bande 1508 cm^{-1} . Le spectre à comparer est d'abord normalisé par rapport à sa bande 1508 cm^{-1} . Ensuite, il est normalisé par la bande 1508 cm^{-1} du spectre de référence.

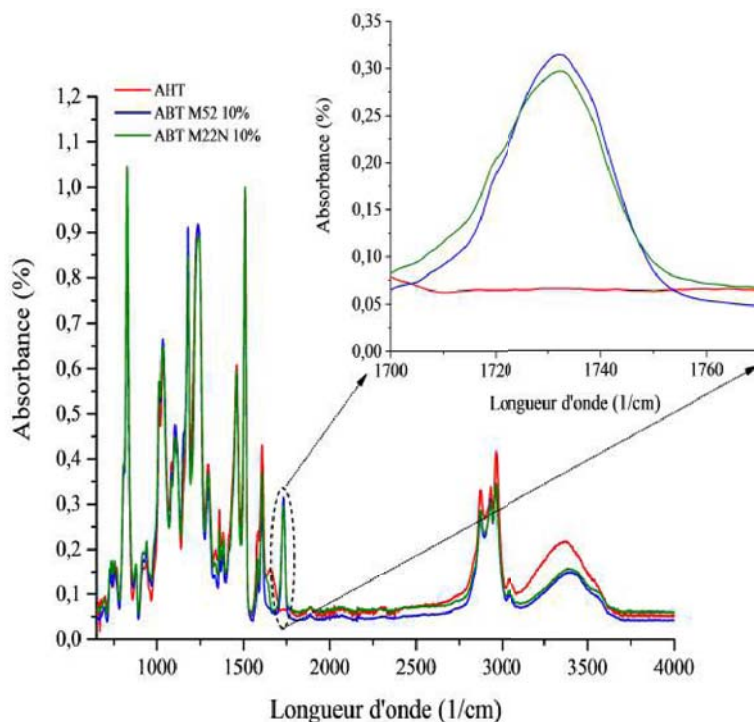


FIGURE 2.2.9 – Spectres IRTF pour chaque adhésifs. Encart : zoom centré sur la bande 1730 cm^{-1} .

La figure 2.2.9 illustre la différence entre les trois adhésifs. Les spectres dans leurs ensembles ne présentent pas de différence significative, exceptée pour la bande 1730 cm^{-1} . L'encart de la Figure 2.2.9 permet de mieux apprécier la différence entre les adhésifs AHT et ABT, au niveau du pic caractéristique.

Le suivi de l'intensité de cette bande signature permet aussi de quantifier la diffusion des copolymères. Lors d'un test (de tack ou de clivage), la diffusion sera validée par IRTF : des prélèvements successifs seront réalisés sur les joints adhésifs, puis l'intensité de la bande signature à 1730 cm^{-1} sera suivie. Lors de la diffusion, la concentration en copolymère varie dans la direction de diffusion. L'intensité du

pic signature (c.-à-d., l'aire sous la courbe du pic) est reliée à la concentration en copolymère : moins il y a de copolymères, plus l'intensité de la bande est faible.

2.2.4 Etude hygrothermique et thermo-oxydative des adhésifs massiques

Cette section regroupe les données inhérentes au vieillissement massique des adhésifs lors de trois vieillissements. Le premier vieillissement (95 °C - 95% HR) reproduit les conditions subies par les échantillons de clivage, lors de l'étude sur la durabilité des assemblages. Les deux autres vieillissements (resp. 30 °C - 95% RH et 95 °C - 0 % HR) ont été réalisés pour découpler les effets hygrothermiques et oxydatifs sur les adhésifs.

L'étude gravimétrique montre que les trois adhésifs ont un comportement similaire, quel que soit le vieillissement (figure 2.2.10). L'adhésif ABT M52 prend le plus de masse au cours des vieillissements en humidité, et perd, malgré de fortes incertitudes, le moins de masse pour le vieillissement oxydatif.

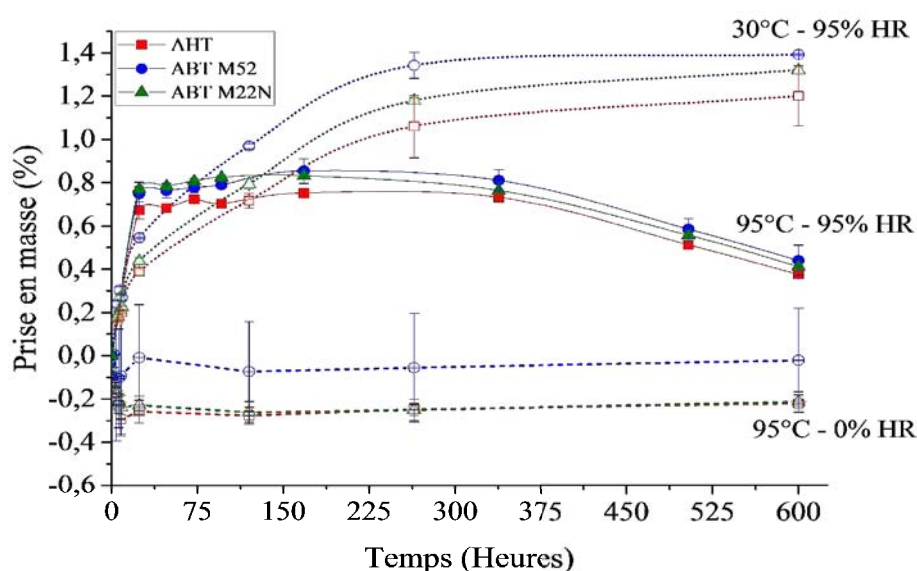


FIGURE 2.2.10 – Prise en masse d'échantillons massiques d'adhésifs lors de divers vieillissements.

Pour le vieillissement (95 °C - 0% HR), les adhésifs montrent une perte de masse dès les premiers temps de vieillissement (figure 2.2.10).

La figure 2.2.10 montre que pour (30 °C - 95% HR), la prise en eau des trois adhésifs se stabilise à 1.2% ± 0.2%. Pour un vieillissement humide à 95 °C, la prise en eau se stabilise autour de 0.8% ± 0.1% jusqu'à 175 heures, suivie par une perte en masse, très probablement due à la scission des chaînes macromoléculaire par hydrolyse.

La diffusion de l'eau est plus importante pour le vieillissement (95 °C - 95% HR) par rapport au (30 °C - 95% HR). Ce phénomène est attendu puisque la diffusion de l'eau est un phénomène thermiquement activé. La différence des masses à saturation pour (95 °C - 95% HR) et (30 °C - 95% HR) s'explique par la dégradation

des échantillons par oxydation dès les premiers temps de vieillissement.

Pour le vieillissement (95 ° C - 95% HR), une perte de masse est visible à partir de 375 heures. Cette perte peut s'expliquer par la scission des chaînes macromoléculaires due à l'oxydation des adhésifs, comme observé lors du vieillissement (95 ° C - 0% HR). A 95 ° C, le phénomène d'évaporation de l'eau peut avoir lieu mais n'a pas un grand impact sur la perte de masse.

Les mesures gravimétriques sont complétées par des mesures de spectroscopie infrarouge. Juste après la pesée, à chaque temps de la figure 2.2.10, pour chaque vieillissement, les échantillons sont passés au spectroscope infrarouge afin d'observer des modifications structurales liées aux attaques de l'eau et de l'oxygène. Chaque spectre est normalisé par sa bande 1508 cm^{-1} .

Tout d'abord, une courte revue bibliographique des modifications attendues des adhésifs lors de l'attaque par de l'eau ou de l'oxygène est effectuée.

D'après Bockenheimer *et al* (BOCKENHEIMER *et al.*, 2004), l'apparition de bandes à 1730 cm^{-1} et 1660 cm^{-1} indique une dégradation thermique du système époxy. Ces bandes peuvent être attribuées soit à des groupes $C = O$ (carbonyl), $C = N$ (imine) ou $C = C$. D'après eux, l'oxydation n'a lieu en surface que si la T_v n'est pas modifiée, comparée à une référence. D'après Dao *et al* (DAO *et al.*, 2006), l'augmentation de la bande 1180 cm^{-1} est due à l'oxydation de l'adhésif par scissions des groupes $C - O$. D'après Xiao *et al* (XIAO *et al.*, 1998), les modifications de cette bande peuvent également être attribuées à des scissions de chaînes par hydrolyse de groupes $C - C$.

D'après Bockenheimer *et al* (BOCKENHEIMER *et al.*, 2003), lors d'un vieillissement hygrothermique, une augmentation des longueurs d'onde comprises entre 3600 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} témoigne du gain en groupement $-OH$. La variation des bandes comprises entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} est aussi une conséquence du vieillissement sur les groupements $-CH$ présents.

Le vieillissement (95 ° C - 0% HR) provoque l'apparition de bandes à 1730 et 1660 cm^{-1} . De plus, une augmentation des bandes 1180 et 1600 cm^{-1} est observée, ainsi qu'une augmentation de la bande couvrant la zone 3600 - 3000 cm^{-1} pour l'adhésif AHT. Les adhésifs ABT subissent le même type de modification montrant une oxydation des systèmes polymères. Une mesure de T_v sur les échantillons en fin de vieillissement confirme une oxydation profonde des adhésifs : la T_v chute de 6% en moyenne pour les trois adhésifs.

Le vieillissement (30 ° C - 95% HR) provoque une augmentation de la bande couvrant la zone 3600 - 3000 cm^{-1} , pour l'adhésif AHT. Les adhésifs ABT voient, en plus de l'augmentation de la bande 3600 - 3000 cm^{-1} , une augmentation de celle à 1230 cm^{-1} . Une mesure de T_v sur les échantillons en fin de vieillissement montre une modification de la structure de l'adhésif : la T_v chute de 12% en moyenne pour les trois adhésifs.

Les graphes suivants montrent les effets hygrothermiques et oxydatifs simultanés sur les adhésifs. L'effet du vieillissement (95 ° C - 95% HR) sur la structure de l'adhésif AHT est illustré en Figure 2.2.11. Les bandes caractéristiques d'une oxydation y sont retrouvées : les bandes situées à 1660 et 1730 cm^{-1} apparaissent, alors que l'intensité de la bande 1180 cm^{-1} augmente. Il est aussi observé une augmentation de la bande située à 1230 cm^{-1} , qui n'a pas pu être attribuée. Enfin, l'intensité de la

zone couvrant les bandes $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ augmente, preuve d'une augmentation de la quantité de produits $-OH$ au sein de l'adhésif. La T_v de l'adhésif AHT a diminué de 6% environ à la fin du vieillissement.

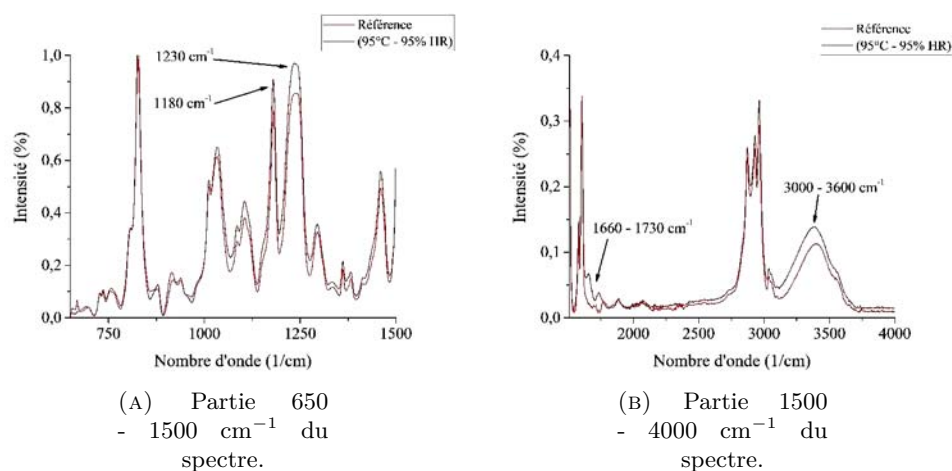


FIGURE 2.2.11 – Evolution du spectre FTIR associée à l'adhésif AHT, après 600 heures de vieillissement ($95^\circ \text{C} - 95\% \text{ HR}$).

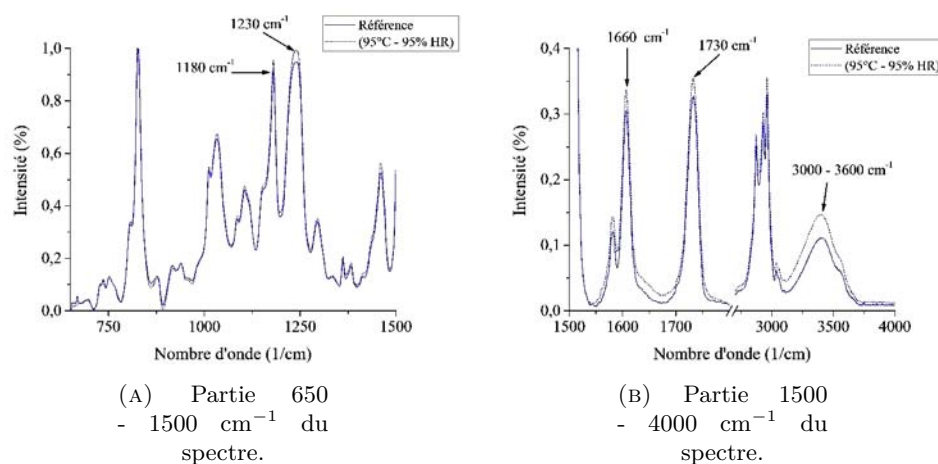


FIGURE 2.2.12 – Evolution du spectre FTIR associée à l'adhésif ABT M52, après 600 heures de vieillissement ($95^\circ \text{C} - 95\% \text{ HR}$).

Pour les adhésifs nanostructurés ABT M52 et ABT M22N, dont les spectres sont donnés respectivement en figure 2.2.12 et 2.2.13, l'augmentation de la bande située à 1180 cm^{-1} témoigne de leur oxydation. La bande située à 1730 cm^{-1} peut être écartée par la vibration des copolymères. Il y est retrouvé l'augmentation de la bande située à 1230 cm^{-1} , qui n'a pu être attribuée. Enfin, l'intensité de la zone couvrant les bandes $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ augmente, témoignant de la présence supplémentaire de produits $-OH$ au sein de l'adhésif. Les T_v des adhésifs subissent également une chute de 6% environ après vieillissement.

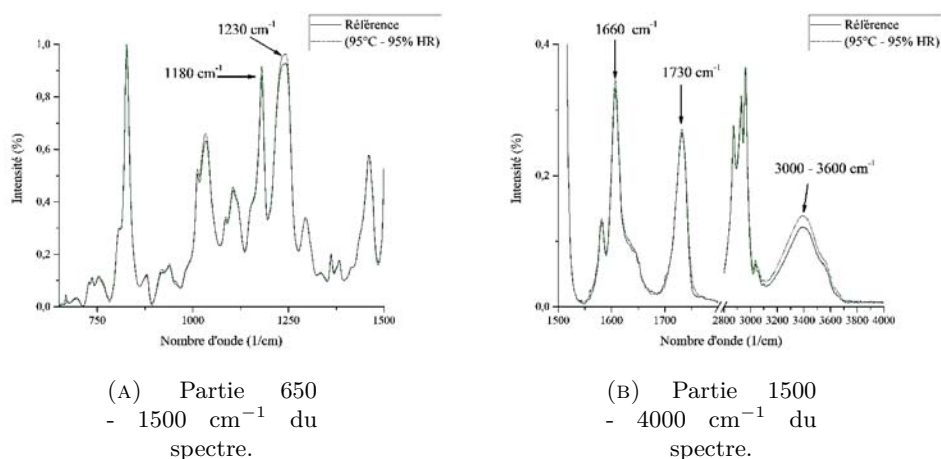


FIGURE 2.2.13 – Evolution du spectre FTIR associée à l'adhésif ABT M22N, après 600 heures de vieillissement (95 °C - 95% HR).

Conclusion

La formulation des Adhésifs Hautes et Basses Températures s'est basée sur l'utilisation d'un système époxyde-amine grâce à leurs bonnes propriétés adhésives. Pour éviter deux cycles de réticulation, les adhésifs AHT et ABT sont réalisés à partir d'un même système époxyde-amine. Les adhésifs ABT sont obtenus par ajout de 10 % de copolymères M52 et M22N en masse.

Les différents outils de caractérisation ont montré que l'ajout de copolymères triblocs a permis l'obtention d'adhésifs avec une ségrégation de phase à l'échelle nanoscopique avec une augmentation de la ténacité sans dépréciation de la température de transition vitreuse.

Cela permet d'envisager la réalisation d'un joint bi-adhésif qui répond à la problématique de discontinuité des contraintes énoncée lors du Chapitre 1. De plus, les adhésifs ABT possédant le même système époxy-amine que les adhésifs AHT, il est aussi possible d'envisager la réalisation d'un joint à gradient de propriétés, puisque les copolymères peuvent diffuser d'un adhésif à l'autre (BRETHOUS, 2013).

La spectroscopie FTIR sera le moyen de caractérisation privilégié pour suivre l'évolution de la concentration en copolymères lors de la réalisation d'un tel joint. Les copolymères peuvent en effet être suivis par la détection d'une bande spectrale attribuée aux C=O des blocs PMMA.

L'étude thermomécanique des adhésifs massiques a montré que la présence de copolymères implique une baisse prématurée du module élastique de cisaillement, G' , lors d'une rampe en température. La chute devient significative à partir de 90 °C. Cette température est proche de la T_v du bloc PMMA et bien supérieure à la T_v du bloc Pba (-50 °C). Lorsque la température du test dépasse cette T_v , les propriétés structurales de l'adhésif diminuent, entraînant une réponse élastique plus faible.

L'étude gravimétrique a montré que la prise en masse des trois adhésifs est similaire, pour un type de vieillissement donné. Pour le vieillissement à 95 °C-95%HR,

les trois adhésifs subissent une perte de masse à partir de 175 heures, due à la scission des chaînes du réseau polymère.

Cette étude a été complétée par un suivi FTIR qui a montré que les trois adhésifs subissent les mêmes mécanismes de vieillissement pour les temps de vieillissement étudiés.

Il a aussi été vu grâce à l'étude par DSC, par la détermination des énergies d'activation, que les adhésifs ABT ont tendance à amorcer la réaction de réticulation plus tôt que l'adhésif AHT. L'étude rhéologique a montré d'une part que la cinétique de réticulation dépend de la nature des copolymères. La polarité de ces derniers semble jouer un rôle majeur dans la cinétique de réticulation des adhésifs. D'autre part, cette étude a permis de définir le point de départ de la mise en place du test de tack pour les thermodurcissables.

Chapitre 3

Caractérisation de l'adhérence par un test de tack

Sommaire

| | | |
|-------|---|----|
| 3.1 | Etat de l'art | 48 |
| 3.1.1 | Introduction | 48 |
| 3.1.2 | Description des mécanismes dissipatifs en compétition lors d'un test de tack | 52 |
| 3.2 | Protocole expérimental | 57 |
| 3.2.1 | Mise au point du montage expérimental | 57 |
| 3.2.2 | Préparation des substrats | 58 |
| 3.2.3 | Préparation des échantillons | 59 |
| 3.2.4 | Détermination de l'état de gel | 59 |
| 3.2.5 | Représentation des essais de tack | 64 |
| 3.3 | Caractérisation de l'adhérence d'adhésifs thermodurcissables par un test de tack : application à des assemblages mono-adhésifs. | 66 |
| 3.3.1 | Test de tack sur joints mono-adhésifs | 66 |
| 3.3.2 | Influence du traitement de surface | 78 |
| 3.4 | Test de tack sur joint à gradient de propriétés | 85 |
| 3.4.1 | Caractérisation FTIR des échantillons hybrides | 85 |
| 3.4.2 | Mesure de l'adhérence d'échantillons hybrides | 87 |
| 3.5 | Discussion | 90 |
| 3.5.1 | Comparaisons des mécanismes dissipatifs à iso-conversion | 90 |
| 3.5.2 | Impact d'un gradient de propriétés sur l'adhérence | 96 |
| 3.5.3 | Mise en évidence d'un écoulement lors du test de tack | 96 |
| | Conclusion | 99 |

3.1 Etat de l'art

3.1.1 Introduction

Le tack est un test mécanique adapté à l'étude de la dissipation viscoélastique d'adhésifs à base de polymères thermoplastiques ou d'élastomères (HOOKER et al., 2000), tels que les PSA. Ces polymères sont considérés comme de bons adhésifs s'ils sont capables de former un contact intime sous des conditions de faibles pressions et de temps de contact court. De plus, ils doivent dissiper une grande quantité d'énergie lorsqu'ils sont séparés de cette surface.

Un test de tack se compose de trois étapes, (qui miment l'action d'un doigt touchant une surface) :

- i) Un poinçon (plat ou sphérique) est amené à vitesse constante au contact de la surface à tester, afin de contrôler la mise en pression de l'adhésif. Le poinçon sphérique permet de s'affranchir de tous les réglages d'alignement, assurant une bonne reproductibilité. Par contre, l'analyse du décollement est complexe et fait appel à des éléments de la mécanique du contact (JOHNSON et al., 1971). Le poinçon plat permet d'imposer un déplacement uniforme à l'adhésif, ainsi que de contrôler le confinement de ce dernier lors du test.
- ii) Une étape de compression est effectuée une fois le contact établi entre l'adhésif et le poinçon. Les paramètres à contrôler lors de cette étape sont la force appliquée et le temps de contact entre le poinçon et la surface. Il est possible de piloter le poinçon soit en force, soit en déplacement. Dans le premier cas, une force constante est appliquée à l'adhésif lors de l'étape de contact. Cela revient à faire fluer l'adhésif, et la surface de contact augmente au cours de cette étape. Dans le second cas, un entrefer (c'est-à-dire que le poinçon est arrêté à une profondeur donnée dans l'adhésif) constant est imposé une fois le contact établi. L'adhésif relaxe alors les contraintes. Zosel (ZOSEL, 1997) et Creton (CRETON et al., 1996) ont montré que l'énergie d'adhérence mesurée par essai de tack est inversement proportionnelle au module de relaxation $E(t)$, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie nécessaire au décollement avec le temps de contact, tous les autres paramètres étant constants. Dans certains cas, l'énergie d'adhérence ne varie plus même si le temps de contact est augmenté : une saturation de l'énergie d'adhérence est observée. Ce phénomène de saturation existe aussi lorsque la force de contact est variable. (ZOSEL, 1992). Par ailleurs, augmenter la pression d'application revient à augmenter la profondeur de pénétration du poinçon dans l'adhésif. La diminution de l'épaisseur d'adhésif qui en résulte ne permettra pas une interprétation aisée des résultats, à cause de la complexité du champ de contraintes sous le poinçon (ZOSEL, 1997). De manière générale, la pression d'application et le temps de contact dépendent de la capacité de l'adhésif à relaxer les contraintes ;
- iii) Une fois le temps de contact atteint, le poinçon est retiré à vitesse constante. Durant la remontée du poinçon, l'enregistrement de la force et du déplacement permet de remonter aux contraintes et déformations subies par l'adhésif. Cette étape dépend fortement de la capacité de l'adhésif à se déformer. Plusieurs mécanismes permettent à l'adhésif de se déformer, et chacun de ces mécanismes dépend de plusieurs paramètres : le rapport d'aspect du test, le module de relaxation de l'adhésif ainsi qu'un temps de relaxation caractéristique (dans ce cas, la durée du test est comparée au spectre de relaxation, permettant de savoir si l'adhésif répond de manière vitreuse ou visqueuse), et enfin des propriétés surfaciques du poinçon.

Les performances d'un film adhésif sont communément caractérisées par l'énergie dissipée lors de l'étape (iii). Elle est estimée en calculant l'intégrale qui correspond à l'aire sous la courbe dans un diagramme Force – Déplacement. L'énergie de rupture est alors calculée en divisant l'énergie dissipée par l'aire de contact maximale (qui est l'aire de contact au début de l'étape (iii)) selon l'équation 3.1 (CRETON et al., 2016)),

ce qui revient à estimer l'aire sous la courbe Contrainte – Déformation, multipliée par h_0 , qui est la hauteur initiale d'adhésif lors du décollement du poinçon

$$W = h_0 \int_0^{\epsilon_{max}} \sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (3.1)$$

Où W est l'énergie de fracture, et où

$$\sigma = \frac{F}{A_{max}} \quad (3.2)$$

$$\epsilon = \frac{h - h_0}{h} \quad (3.3)$$

Avec σ la contrainte normalisée par l'aire de contact maximale, A_{max} , lors de l'étape de compression, F la force mesurée au cours du test et h la hauteur d'adhésif à un instant donné.

L'aire sous la courbe peut être séparée en plusieurs parties, ce qui permet d'attribuer une contribution au tack à chaque phénomène observé. La Figure 3.1.1 illustre une manière de découpler la contribution de la cavitation de celle de la fibrillation (LAKROUT et al., 1999). La cavitation consiste en l'apparition de bulles d'air au sein du matériau, ou à une interface (adhésif / substrat ; adhésif / poinçon). La fibrillation consiste en la formation d'un pont de matière entre le poinçon et le substrat. La fibrillation peut être vue comme la conséquence de la cavitation. En effet, les fibrilles ne peuvent être formées que là où l'adhésif n'a pas cavité. En général, un bon PSA, donc à énergie d'adhérence élevée, cavite puis fibrille. Son adhérence élevée est alors le résultat d'une compétition entre ces deux phénomènes.

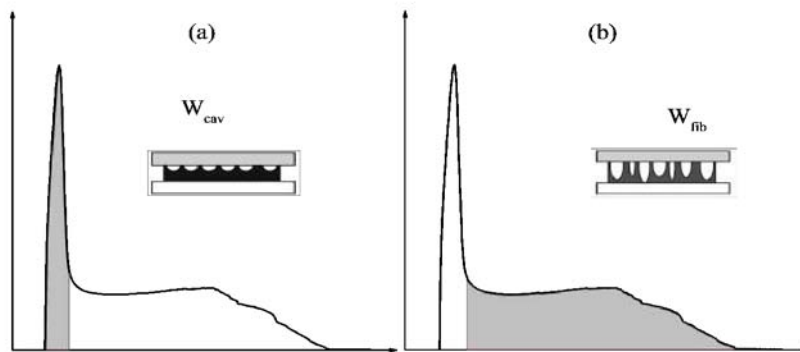


FIGURE 3.1.1 – Détermination graphique de la contribution au tack
(a) de la cavitation, et (b) de la fibrillation.

Lors d'un test de tack, le comportement d'un adhésif lors du décollement dépend de ses propriétés rhéologiques. En effet, un adhésif ne peut être pégueux s'il est trop réticulé. Cette généralité a été énoncée sous la forme d'un critère par Dahlquist (DAHLQUIST, 1969) : « un matériau polymère est pégueux si son module élastique de cisaillement est inférieur à $10^5 Pa$ ». En effet, si le module d'Young de l'adhésif dépasse cette limite, l'adhésif n'est plus capable de former un contact intime avec

le poinçon¹. De plus, le temps de relaxation caractéristique devient trop court par rapport à la durée du test. L'adhésif ne pourra ni caviter, ni fibriller. Dans ce cas, l'adhésif peut être considéré comme un *adhésif dur*. Si le module de perte (ou visqueux), G'' , est bien supérieur au module de conservation² (ou élastique), G' , il perd son caractère viscoélastique au profit d'un comportement plutôt liquide : la dissipation est majoritairement visqueuse. L'adhésif sera alors considéré comme un *adhésif mou*.

La figure 3.1.2 montre des profils de courbes traditionnellement rencontrés lors d'un test de tack (LAKROUT et al., 1999).

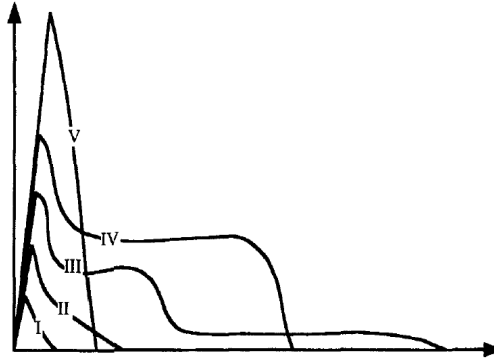


FIGURE 3.1.2 – Courbes obtenues dans un diagramme contraintes – déformations, selon le paramètres qui varie (LAKROUT et al., 1999).

Les allures des courbes présentées en figure 3.1.2 peuvent être observées pour plusieurs paramètres. La masse molaire de l'adhésif (ZOSEL, 1992 ; PEYKOVA et al., 2012), la rugosité du poinçon (PEYKOVA et al., 2010 ; FULLER et al., 1975 ; CHICHE et al., 2000), la température (ZOSEL, 1989 ; ZOSEL, 1998 ; DAHLQUIST, 1969 ; MOON et al., 2005), la vitesse de remontée du poinçon (LAKROUT et al., 1999 ; JOSSE et al., 2004 ; ONDARÇUHU, 1997), le taux de réticulation de l'adhésif (ZOSEL, 1991), le temps de contact et la pression d'application (ZOSEL, 1992 ; ZOSEL, 1997), sont des paramètres matériaux qui influent sur l'adhérence mesurée.

Par exemple, ce spectre de courbes peut être obtenu en faisant varier le taux de réticulation de l'adhésif (ZOSEL, 1991) : lorsque l'adhésif est très peu réticulé, ce dernier se comporte comme un liquide. Un pic de force est mesuré, suivi d'une diminution relativement lente de la force, ce qui correspond à une courbe de type I. Lorsqu'il atteint le point de gel, la courbe présente un plateau attribué à la fibrillation, comme pour une courbe de type IV. Enfin, pour un taux de réticulation élevé, l'adhésif a un comportement solide, illustré par une courbe de type V. Ce type de courbe présente un pic de force suivi d'une chute brutale de force à zéro. Ce comportement est attribué à une densité de noeuds de réticulation élevée, et donc une incapacité de l'adhésif à se déformer.

La vitesse de remontée a un effet similaire sur l'allure de la courbe. Pour des vitesses relativement faibles, l'adhésif se comporte comme un liquide (courbe de type I). Pour des vitesses élevées, l'adhésif se comporte comme un solide (courbe de type V). Il existe une vitesse dans cet intervalle qui permet à l'adhésif de se comporter

1. Au premier ordre, le module d'Young est proportionnel au module de cisaillement, lorsque ce dernier atteint une valeur plateau, lors d'un balayage en fréquence ; de fait, les deux modules sont proportionnels tant que la fréquence de sollicitation reste dans le plateau du module de cisaillement G .

2. Grandeurs définies en annexe A.2.1

comme un gel (courbe de type IV) : la vitesse est suffisamment grande pour amener de grandes déformations de l'adhésif, mais reste suffisamment faible pour lui permettre de s'écouler.

Dans la littérature, l'allure des courbes est associée à un ou plusieurs mécanismes dissipatifs. Le pic de force est attribué à la croissance rapide des cavités ; dans le cas où la courbe présente un plateau, ce dernier est attribué à la formation et l'étirement de fibrilles (CRETON et al., 2002). Dans certains cas (courbe de type III), un épaulement peut être visible juste après le pic de force. Il est attribué aux cavités placées à l'interface adhésif / poinçon qui résistent à la traction (POIVET et al., 2004) (voir le cas (1) de la Section 3.1.2). Enfin, la force diminue rapidement jusqu'à zéro, ce qui correspond à la rupture de l'adhésif. Certains adhésifs rhéodurcissent avant rupture, phénomène visible par une remontée de la force sur la courbe (courbe de type IV). La rupture finale peut être aussi bien cohésive en volume dans l'adhésif ou interfaciale à l'une des deux interfaces.

L'allure des courbes dépend donc de la capacité d'un adhésif à caviter ou à fibriller. L'allure des courbes, et également l'énergie d'adhérence (c'est-à-dire, l'énergie dissipée lors d'un test de tack) sont le résultat d'une compétition entre ces phénomènes. Plusieurs cas de figures existent, et leurs descriptions sont détaillées dans la section 3.1.2.

3.1.2 Description des mécanismes dissipatifs en compétition lors d'un test de tack

Description du phénomène de cavitation

La cavitation est un mécanisme qui apparaît lorsqu'un liquide est soumis à une pression hydrostatique négative (PLESSET, 1949 ; BRENNEN, 1995)³. Ce phénomène, pour des polymères, doit être vu comme la croissance de cavités préexistantes. Pour un polymère semi-cristallin par exemple, la cavitation provient de cavités préexistantes entre lamelles cristallines (PAWLAK et al., 2014). La croissance de ces bulles préexistantes dépend de l'élasticité du matériau (GENT et al., 1959).

La cavitation dépend de la pression appliquée (qui doit être au moins inférieure à la pression atmosphérique), de la tension de surface (la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la cavité dépend de la tension de surface du matériau), ainsi que du lieu d'amorçage du phénomène. Le nombre de cavités dépend du rapport d'aspect du test (TEISSEIRE et al., 2007), de la vitesse de remontée du poinçon (GAY et al., 1999), ainsi que de la pression appliquée lors de l'étape de compression (GENT, A. N. AND TOMPKINS, 1969), qui doit être supérieure à $2.5G$, où G est le module élastique de cisaillement.

Dans tous les cas, le gaz à l'intérieur de la cavité subira une dilatation lors de la phase d'expansion. Il existe une taille minimale en deçà de laquelle une cavité ne pourra croître, pour une pression hydrostatique donnée (GENT, A. N. AND TOMPKINS, 1969). Il existe donc, dans un adhésif, des cavités qui ne pourront être enlevées dans une enceinte à vide (POIVET et al., 2004).

Ces cavités préexistantes seront donc des lieux d'amorçage préférentiel pour la cavitation, lors d'un essai de tack.

3. Dans le cas de l'eau par exemple, si une pression hydrostatique négative inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau est appliquée, des bulles se forment dans l'eau : l'eau cavite.

De plus, le gaz dissout déjà présent dans l'adhésif a peu de chance de diffuser de l'adhésif vers la cavité, car l'expansion des cavités est beaucoup plus rapide que la cinétique de diffusion du gaz. Il est aisé d'imaginer que pour une vitesse suffisamment lente, les cavités vont pouvoir s'accommoder de la chute (infinitésimale) de pression. Dans ce cas, la diffusion du gaz dissout vers la cavité est à prendre en compte. Cependant, des vitesses de remontée inférieures à $1\mu\text{m}/\text{s}$ sont rarement utilisées (HOOKER et al., 2000). Dans la suite du chapitre, la diffusion du gaz dissout sera négligée. Selon le rapport d'aspect du test défini précédemment, le module de relaxation de l'adhésif et la tenue interfaciale entre le poinçon et l'adhésif (représentée par le taux de restitution de l'énergie G_c), plusieurs cas de figure peuvent être observés.

Cas (1) : Compétition cavitation - ssuration

La cavitation a lieu à l'une des deux interfaces, et la coalescence des cavités peut être vue comme la propagation d'une fissure à l'interface. La cavitation est nommée « fissure interne » par Crosby *et al* (CROSBY et al., 2000). Une fissure peut aussi se propager à l'interface, de la périphérie du poinçon vers le centre. Cette dernière est contrôlée par le taux de restitution de l'énergie, noté G_c . Une telle fissure sera nommée « fissure externe » dans la suite du présent manuscrit. Ce cas de figure implique d'avoir un degré de confinement important, c'est-à-dire un rapport d'aspect petit. La cavitation à l'interface et la propagation d'une fissure sont des phénomènes en compétition (TEISSEIRE et al., 2007) :

- i) Le taux de restitution de l'énergie est donné par un critère similaire au critère de Griffith ($(G_c W/b)^{1/2}$), avec b le diamètre du poinçon. Si ce critère est dominant, une fissure sera amorcée avant toute cavitation éventuelle ;
- ii) Lorsque la pression au sein de l'adhésif tombe sous la pression atmosphérique, les cavités situées à l'interface peuvent croître. Si ce critère domine, les cavités seront amorcées à l'interface avant toute propagation de fissure externe.

L'allure des courbes correspondant au cas (ii) ressemble à celles des courbes de type III de la figure 3.1.2. Le pic de force est attribué à l'expansion rapide des cavités, ce qui marque la fin de la cavitation à proprement parler. Lorsqu'un épaulement est visible, il témoigne de la présence de cavités à l'interface, et donc d'une fissure interne qui se propage. Tant que les fissures ne peuvent communiquer avec l'air extérieur et reste piégées dans l'adhésif, l'épaulement existe. La coalescence des cavités ou la pénétration de l'air dans l'adhésif provoque à nouveau une chute de force (TEISSEIRE et al., 2007).

Dans le cas (i), une fissure se propage sans que la cavitation ne puisse avoir lieu. La fissure, qui peut être soit adhésive (souvent à l'interface poinçon/adhésif), soit cohésive dans l'adhésif, se propage et sépare complètement le poinçon du substrat. Ce cas est souvent observé, et a plus de chance d'arriver, si l'adhésif est fortement réticulé, c'est-à-dire lorsque le critère de Dahlquist n'est plus respecté. Bien que ce critère ne soit plus respecté, il est possible de mesurer une énergie d'adhérence.

Une analyse mécanique est possible, car le mode de décollement est contrôlé par le taux de restitution de l'énergie (CROSBY et al., 2000), qui dépend notamment du rapport d'aspect du test, c'est-à-dire le rapport entre l'épaisseur d'adhésif effectivement comprimée par le poinçon et le rayon du poinçon. Ce rapport d'aspect

permet d'expliquer pourquoi, pour un jeu de paramètres rhéologiques donnés, les modes de décollement peuvent être différents. Par exemple, pour une bonne tenue interfaciale (une forte adhésion) entre l'adhésif et le poinçon, ce mode de décollement ne s'observe que pour des rapports d'aspect inférieur à l'unité. A tenue interfaciale et rapport d'aspect fixés, un adhésif dur présentera ce type de décollement (fragile), alors qu'un adhésif mou aura tendance à caviter (CROSBY et al., 2000). L'allure de la courbe de type V de la figure 3.1.2 illustre le cas de décollement fragile. Le pic de force est attribué à la résistance de l'adhésif à se déformer. En général, une force élevée est enregistrée, et l'aire sous la courbe est faible.

Cas (2) et (3) : Compétition cavitation - brillation

Cas (2) : Compétition cavitation / écoulement élongationnel (nervuration)

La cavitation peut avoir lieu à l'interface ou en volume. Les cavités croissent comme « aspirées » par le poinçon. Un écoulement élongationnel (qui peut être vu comme un écoulement dans la direction de traction), provoqué lui aussi par la remontée du poinçon, empêche les cavités de croître. En effet, pour des films d'adhésif, la contrainte normale est maximale au centre du poinçon (SHULL et al., 2000), ce qui provoque l'écoulement élongationnel. Ce dernier provoque un rétrécissement de la section du liquide aspiré, comme si une fissure externe circulaire se propageait en volume. Ce cercle se déforme ensuite sous forme d'instabilités, similaires à celle de Saffman-Taylor (SAFFMAN et al., 1958). Les adhésifs étant en général des solides viscoélastiques, l'instabilité est provoquée par un gradient de contraintes normales. Le même type d'instabilités est observable pour des élastomères (GHATAK et al., 2000; GHATAK et al., 2003), ainsi que pour des solides (FIELDS et al., 1976)⁴. Le cas (2) est observable lorsque l'adhésif est suffisamment mou pour se déformer lors du décollement, et que l'interface est suffisamment forte pour ne pas céder. Comme pour le cas précédent (*cas (1)*), deux phénomènes sont en compétition (CROSBY et al., 2000; SHULL et al., 2000; POIVET et al., 2004) :

- La croissance des cavités due à la diminution de la pression au sein de l'adhésif.
- L'écoulement de l'adhésif, induit par une différence de pression, et qui peut être décrit par un écoulement de Poiseuille.

La compétition entre ces deux phénomènes dépend aussi du rapport d'aspect du test; si le rapport d'aspect est élevé (donc le confinement est élevé), la cavitation sera amorcée en premier. Pour des rapports d'aspect plus faible, c'est l'écoulement élongationnel qui sera amorcé. Lors du test de tack, le mode de déformation peut changer. En effet, lorsque l'adhésif est étiré, la surface de contact au niveau du poinçon varie très peu. Le rapport d'aspect est alors diminué au fur et à mesure que l'adhésif est étiré; s'il est suffisamment mou pour s'écouler sans rompre, l'adhésif cavite d'abord, puis l'écoulement élongationnel prend le relais. Cet écoulement se présente comme une fibrille unique dont la forme n'est pas parfaitement circulaire, dont un schéma est montré sur la figure 3.1.3 (OZTURK, 2012)

L'allure des courbes correspondant à ce cas ressemble à celle des courbes de type I et II de la Figure 3.1.2. Le pic de force est suivi d'une chute de force relativement lente. Cette chute de force témoigne d'une compétition entre l'expansion des cavités et la mise en place de l'écoulement. Par ailleurs, ce type de courbe indique que

4. Ces instabilités sont provoquées respectivement par un gradient d'interactions électrostatique et un gradient de plasticité.

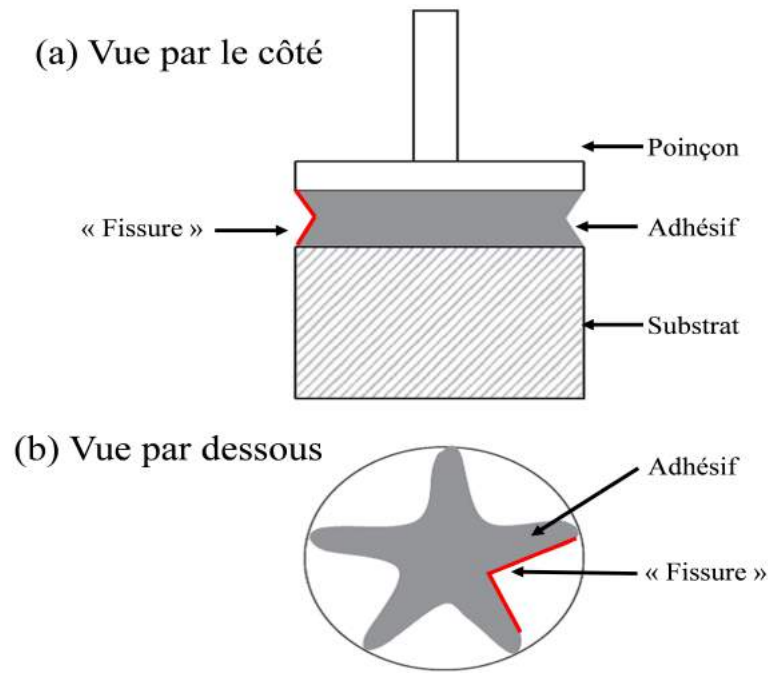


FIGURE 3.1.3 – Test de tack schématisant une « nervuration » lors de l'écoulement élongationnel (OZTURK, 2012).

l'amorçage est fait par cavitation, suivi de « nervuration ».

Cas 3 : Compétition cavitation / fibrillation (écoulement de cisaillement)

La fibrillation dans ce cas correspond à l'étirement de l'adhésif. Dans un premier temps, l'adhésif s'écoule. Cet écoulement correspond en fait à un écoulement élongationnel, comme évoqué dans le cas (2). La fibrillation à proprement parlé intervient au moment où l'adhésif ne peut plus s'écouler. Il est alors étiré car les chaînes polymères sont orientées dans la direction de la traction.

Une vitesse de remontée suffisamment faible permettra aux chaînes orientées de glisser et de relaxer la déformation imposée, ce qui amènera une grande élongation de l'adhésif. Au contraire, pour une grande vitesse de remontée, les chaînes polymères ne peuvent relaxer, et l'adhésif rompra. Un cas particulier de fibrillation est observé lorsque l'adhésif rhéoépaissit : les fibrilles ont atteint leur élongation maximale, mais l'adhésif reste tout de même accroché au poinçon.

Il a été constaté que la fibrillation dépend de la compétition entre (LAKROUT et al., 1999 ; CROSBY et al., 2000 ; CRETON et al., 2002) :

- Le taux de restitution, de l'énergie (G_c), qui contrôle la tenue interfaciale. Si l'interface est faible, le décollement se fera à l'interface adhésif / poinçon. Dans le cas contraire, la rupture sera cohésive dans le volume de l'adhésif.
- L'élasticité du matériau. L'aptitude de l'adhésif à fibriller dépend directement du critère de Dahlquist. Si l'adhésif ne respecte pas ce critère, il rompra de manière fragile, sans fibriller (cf : cas (1)).
- La capacité de l'adhésif à plastifier lorsqu'il rhéoépaissit

Les critères de cavitation sont identiques à ceux énoncés au cas (1). Lors du test d'adhérence, deux cas de figure peuvent être envisagés :

- L'adhésif cavite, puis présente une étape d'écoulement élongationnel. A la fin de cette étape, l'adhésif est étiré. Dans ce cas, l'adhésif est suffisamment mou pour s'écouler jusqu'à un certain seuil, puis est étiré.
- L'adhésif cavite puis fibrille directement. Ce cas est couramment observé pour des *PSA*.

L'allure des courbes correspondant à ce cas ressemble à celle des courbes de type III et IV de la Figure 3.1.2.

Conclusion

Cette partie a permis de voir que le test de tack est un test relativement simple à mettre en oeuvre, mais complexe lorsqu'il faut interpréter les résultats. Sa complexité réside dans le fait qu'il dépend d'un grand nombre de paramètres aussi bien mécaniques que matériau. Les travaux effectués jusqu'à maintenant ont surtout porté sur des adhésifs *thermoplastiques*, ou des élastomères modèles *parfaitement élastiques*.

Le présent chapitre traite de la caractérisation d'adhésifs thermodurcissables par un test de tack, dans le but d'étudier un joint à gradient de propriétés obtenu par diffusion de nanoparticules, comme présenté au chapitre 1. Le choix du test de tack repose sur la volonté d'étudier l'influence de l'ajout de copolymères sur la dissipation viscoélastique d'adhésifs *thermodurcissables*. Ce test permet aussi de caractériser de faibles quantités d'adhésifs.

L'objectif est de déterminer sa pertinence pour discriminer le comportement dissipatif des adhésifs étudiés à différents taux d'avancement de la réaction. De plus, ce test est sensible à de fortes variations d'adhérence : en effet, il est possible de discriminer deux états de réticulation suffisamment éloignés. Un des défis relevés lors de cette thèse est de vérifier que ce test peut être sensible à de faibles variations d'adhérence. Ce choix est alors pertinent pour la détection d'un gradient de propriétés. La partie suivante décrit la mise au point du test, du dimensionnement du montage jusqu'à la détermination du protocole expérimental. Notamment, toutes les expériences se feront à iso-paramètres : la force appliquée, le temps de contact, la vitesse de remontée, la température de l'essai ainsi que le diamètre et la rugosité du poinçon seront fixés. Ainsi, le taux de conversion de l'adhésif sera le paramètre pertinent de l'étude.

3.2 Protocole expérimental

3.2.1 Mise au point du montage expérimental

Le test de tack est effectué à l'aide d'un rhéomètre commercial (MCR 302, Anton Paar), contrôlé en contraintes. Un montage d'adaptation au rhéomètre a été réalisé pour effectuer les essais. Le dispositif en U qui sert à fixer le substrat sur le rhéomètre est usiné dans un bloc d'acier (figure 3.2.1, (a)). Il est ainsi possible de placer le substrat sur la partie supérieure, et de fixer un miroir sur la partie inférieure. Un trou est usiné dans la partie supérieure, pour que l'image des phénomènes soit réfléchiée par le miroir et envoyée aux caméras.

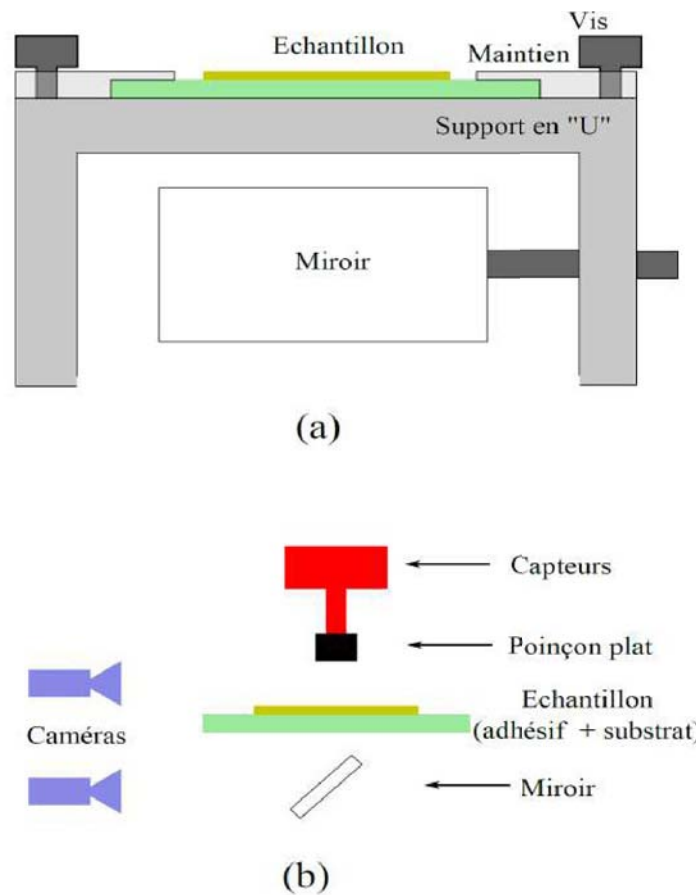


FIGURE 3.2.1 – Principe du montage de tack utilisé. (a) Représentation schématique du porte échantillon. (b) Représentation schématique du test de tack.

L'axe du dispositif expérimental (montage d'adaptation + échantillon) est aligné avec l'axe du bras du rhéomètre qui a une résolution de l'ordre du micron. De plus, ce dispositif expérimental est lesté à l'aide de masses calibrées pour éviter toute fixation par vissage afin de ne prendre en compte que la complaisance du rhéomètre. Le poinçon, usiné dans un cylindre plein en acier est inséré dans le bras du rhéomètre. Son diamètre utile vaut 6 mm. La surface utile est polie avec une finition miroir, ce qui donne une rugosité moyenne de 33 ± 7 nm. De fait, le poinçon utilisé peut être classé dans la catégorie des poinçons lisses. Le logiciel fourni avec le rhéomètre permet de contrôler indépendamment divers paramètres mécaniques, notamment la pression d'application, le temps de contact ou encore les vitesses d'approche et de

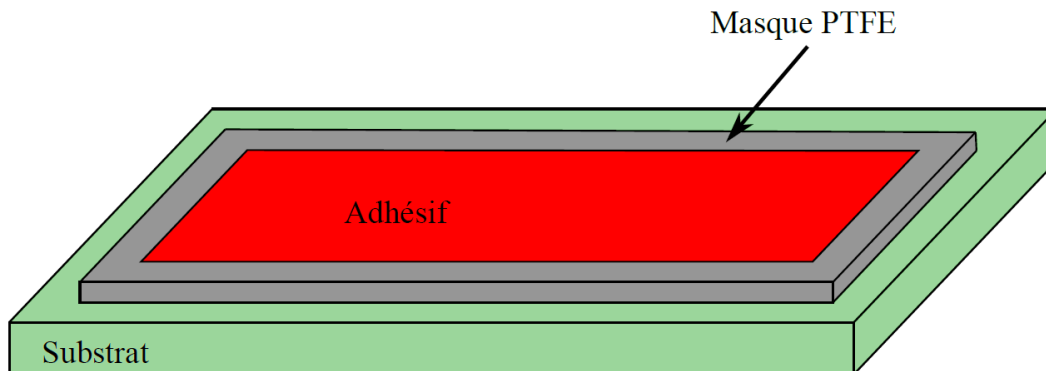


FIGURE 3.2.2 – Échantillon de tack.

remontée du poinçon. Le capteur de force auquel est accroché le bras du rhéomètre possède une résolution de 0.05N, pour un maximum de force de 50N. Les outils d'acquisition sont regroupés (capteur de force, de déplacement et de temps) dans un bloc mobile, qui a une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. La complaisance totale du rhéomètre, une fois le bras et le poinçon installés, vaut $0.59 \mu\text{N}/\text{m}$ (donnée constructeur). Les paramètres de tous les tests de tack du présent chapitre (ont été choisis de manière à pouvoir tester aussi bien un adhésif dans un état liquide que dans un état solide. Le temps de contact, la force de contact ainsi que la vitesse de remontée valent respectivement 10 secondes, 5 Newtons et $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Afin de suivre les phénomènes qui ont lieu lors des essais, un système d'acquisition optique composé de deux caméras synchronisées entre elles est utilisé. La centrale d'acquisition permet de déclencher l'acquisition des deux caméras simultanément. Une des caméras est placée de manière à filmer le décollement du poinçon par le côté. La deuxième caméra est placée de manière à filmer l'adhésif par le dessous, en faisant la mise au point sur le miroir. Les caméras offrent une résolution de 1624×1236 pixels pour une surface filmée d'environ $1,2 \text{ cm}^2$ de côté. L'acquisition se fait au rythme d'une image par seconde, tout au long de l'expérience. Un schéma résumant le montage expérimental est présenté figure 3.2.1, (b).

3.2.2 Préparation des substrats

Les substrats utilisés sont en verre afin de permettre l'observation des phénomènes ayant lieu au sein de l'adhésif par transparence. Ils ont une surface de $35 \times 45 \text{ mm}^2$ et sont dégraissés par ultrason dans de l'acétone pendant 10 minutes. Ensuite, un masque de PTFE⁵ est déposé délicatement sur leur contour. Ce masque permet d'une part de calibrer l'épaisseur d'adhésif initialement déposée, ainsi que de délimiter la surface d'encollage qui est d'environ $30 \times 30 \times 0.3 \text{ mm}^3$. Les dimensions du masque ont été choisies de manière à pouvoir effectuer jusqu'à quatre expériences sur un même échantillon tout en évitant d'être trop près des bords. L'étude a été réalisée avec des substrats ayant subis deux traitements de surface différents :

- i) Le premier est un simple dégraissage avec l'acétone qui sera noté **AU**.

5. PolyTétraFluoroEthylène

- ii) Le second est un traitement par plasma atmosphérique (*GS 5001, Plasma Treat*) après un dégraissage à l'acétone. Un arc corona ionise l'air ambiant au contact du substrat. La buse se situe à 2 mm du substrat. Cette buse étant plus petite que la surface à traiter, le substrat est traité par balayage. Ce dernier est déplacé horizontalement à une vitesse de 2 mm/s, pour quatre passages sous la buse, soit un temps d'exposition de 70 secondes. Ceci permet de greffer des groupes $-OH$ à la surface du verre (ZHOU et al., 1990). Ce traitement de surface sera noté par la suite **P4P**.

3.2.3 Préparation des échantillons

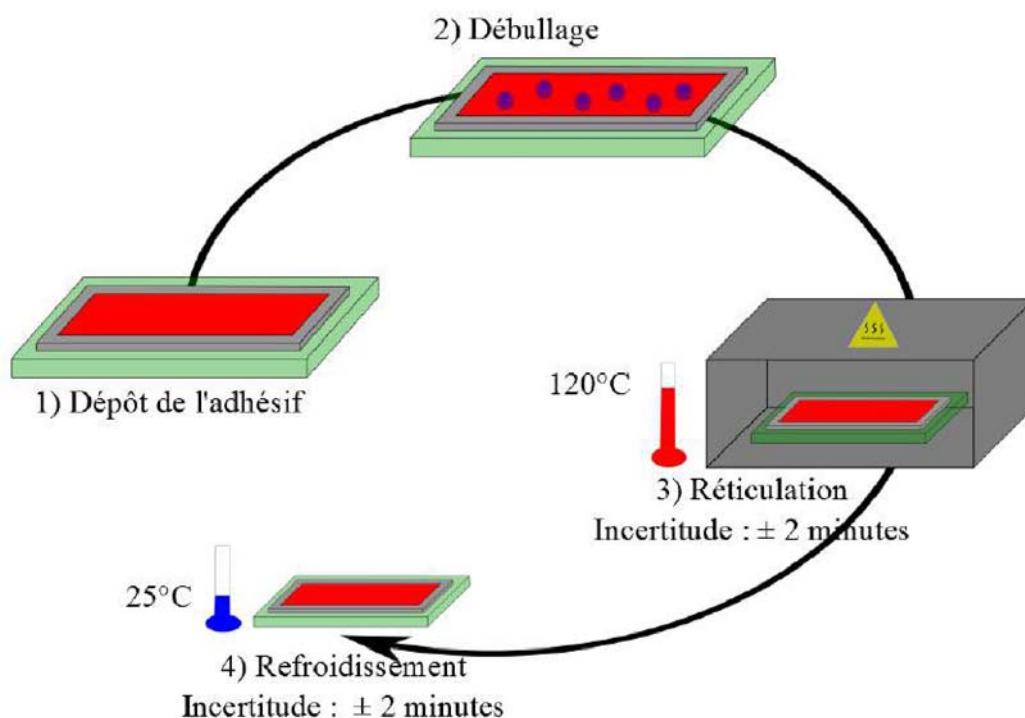


FIGURE 3.2.3 – Illustration du protocole expérimental pour la préparation et réalisation des échantillons de tack.

Le protocole de préparation des échantillons est décrit sur la figure 3.2.3. La première étape consiste à déposer l'adhésif sur le substrat. Un débullage est ensuite réalisé avant une phase de réticulation à 120 °C (le choix de cette température est argumenté par la suite), puis le refroidissement à température ambiante. Ce protocole amène une incertitude estimée à ± 4 minutes sur les temps des isothermes réalisés. Ce temps a été déterminé en plongeant un thermocouple dans l'adhésif tout au long du protocole. Il correspond au temps de stabilisation de la température de l'adhésif à respectivement 120 °C et 25 °C. La partie suivante met en lumière la méthode qui permet de déterminer l'état de gel des adhésifs thermodurcissables, et donc l'intervalle utile de gélification pour effectuer les tests de tack.

3.2.4 Détermination de l'état de gel

Contrairement aux PSA qui peuvent être testés à hautes températures, les thermodurcissables vont réticuler et passeront d'un état liquide à un état vitreux. Donc, pour effectuer le test de tack sur des thermodurcissables, il faut que ces derniers

soient à l'état de gel. Pour une température de réticulation donnée, il faut identifier l'intervalle temps pendant lequel l'adhésif est à l'état de gel.

La première étape consiste donc à déterminer une température de réticulation qui permet d'accéder à plusieurs états de gélification différents (ce qui équivaut à plusieurs taux de conversion différents) afin d'étudier l'évolution de l'énergie d'adhérence en fonction de l'avancement de la réaction de réticulation. Le point de départ de cette étude a été le cycle de réticulation optimisé pour des assemblages de clivage. Le cycle pour ces assemblages se compose d'un premier plateau à 160 ° C, d'une durée de 4h00, suivie d'un plateau à 190 ° C, d'une durée d'1h15.

Pour déterminer le temps de gel à 160 ° C, un suivi de réticulation isotherme est effectué grâce au rhéomètre. Le protocole à suivre pour enregistrer un suivi de réticulation isotherme a été décrit au chapitre 2, section 2.2.2. Les paramètres ont été choisis de manière à minimiser le glissement du plateau lorsque le point de gel est dépassé. L'évolution du module de stockage, G' , et du module de perte, G'' , est suivie par le rhéomètre lors de la réticulation. La pente de la courbe de G'' donne une indication sur la cinétique de la réticulation. Plus la pente est verticale, plus l'adhésif va réticuler sur un laps de temps court.

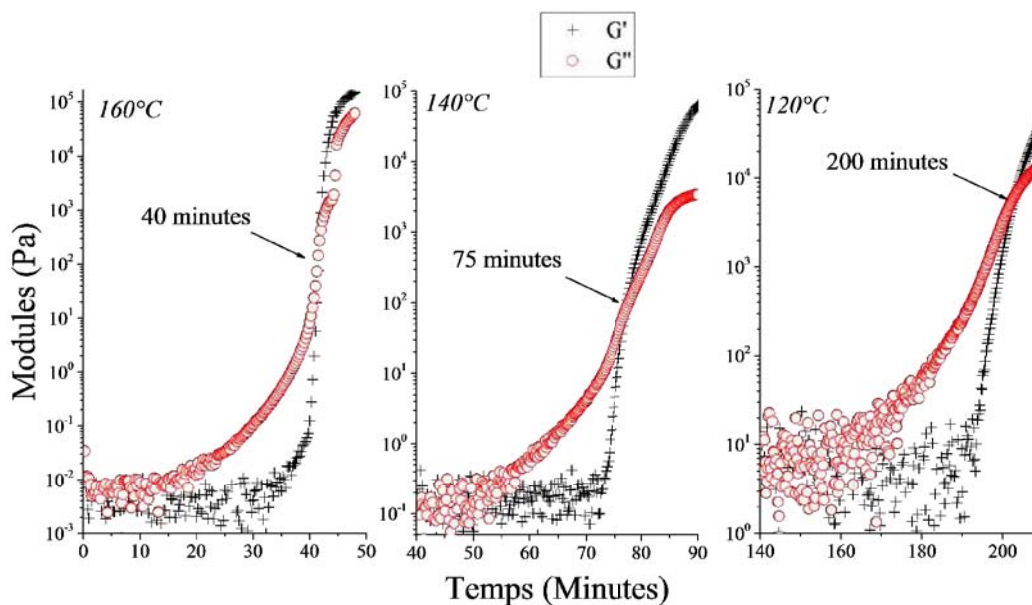


FIGURE 3.2.4 – Isothermes de réticulation à différentes températures, pour l'adhésif AHT. Les temps fléchés indiquent le croisement des modules.

Les deux données pertinentes sont le temps au point de gel (qui correspond au croisement des modules G' et G''), et la vitesse de réticulation jusqu'au point de gel visualisable par la pente de G'' .

La figure 3.2.4, graphe de gauche, montre que pour une température de réticulation de 160 ° C l'adhésif AHT gélifie trop rapidement et trop tôt. En effet, le temps

de gel est atteint en 40 minutes. Pour ralentir la cinétique de réticulation, il faut alors diminuer la température à laquelle la réticulation s'effectue.

Pour une température de réticulation de 140 ° C, le temps de gel est atteint au bout de 75 minutes. Par contre, la vitesse de réticulation est encore trop rapide, et ne permet pas de choisir des états de gel suffisamment espacés.

Pour une température de 120 ° C, la vitesse de réticulation est suffisamment lente pour pouvoir accéder à des niveaux de réticulation suffisamment éloignés. Il est alors possible de choisir au moins 5 niveaux de réticulations, chacun espacés d'au moins 10 minutes, et ainsi déterminer l'énergie d'adhérence pour chaque niveau. C'est donc la température de 120 ° C qui sera utilisée comme température de réticulation pour nos échantillons.

La première étape a permis de poser les bornes, de manière approximative, de l'intervalle de gélification. La deuxième étape consiste donc à déterminer de manière plus précise et plus robuste cet intervalle de gélification utile.

Lorsque l'adhésif est réticulé durant un temps contenu dans cet intervalle, il doit se trouver dans un état de faible réticulation ***une fois refroidi à température ambiante!*** En effet, comme expliqué en introduction, un adhésif trop réticulé ne peut être testé, notamment parce qu'il ne respecte plus le critère de Dalhquist. *Si* le test de tack était effectué à 120 ° C, il serait fort probable que le temps correspondant au croisement des modules serait le dernier temps dans l'intervalle pour lequel l'adhésif pourrait être testé par du tack. Il est alors intéressant de déterminer l'état de gélification de l'adhésif au moment du croisement des modules, mais une fois l'adhésif refroidi.

Chambon & Winter (CHAMBON et al., 1985; CHAMBON et al., 1987; WINTER, 1987) ont proposé une méthode pour déterminer l'état de gélification en fonction de l'avancement de la réticulation, comme expliqué au chapitre 2, section 2.2.2. Ils ont suivi l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence de sollicitation pour un état d'avancement de réticulation donné (figure 3.2.5). Leur méthode ne s'applique que pour des gels chimiques où la température du test est bien supérieure à la T_v du système.

Ces comportements ont aussi été observés pour une DGEBA réticulée avec une Jeffamine (MAT JKA, 1991).

Lorsque l'adhésif *se comporte comme* un liquide, Chambon & Winter obtiennent une droite horizontale aux basses fréquences. Lorsque l'adhésif *se comporte comme* un gel ($p = p_c$), la viscosité complexe suit une loi de puissance (donc une droite en double échelle logarithmique), sur toute la gamme de fréquence balayée. Enfin, lorsque l'adhésif *se comporte comme* un solide, sa viscosité complexe possède une partie droite de pente -1 aux basses fréquences.

Cette méthode sera donc appliquée au trois adhésifs afin de déterminer l'intervalle temps pendant lequel ils sont à l'état de gel mais une fois la réticulation stoppée après refroidissement. Le point de départ est le temps auquel les modules G' et G'' se croisent lors de la réticulation à 120 ° C. Ensuite, chaque mesure sera effectuée toute les 10 minutes, de manière décroissante : la seconde mesure sera effectuée 10 minutes avant le croisement, la troisième mesure sera effectuée 20 minutes avant le croisement, et ainsi de suite. Lorsque le résultat sera une droite horizontale, il n'y aura plus de mesure à faire, car dans ce cas, l'adhésif se comportera comme un

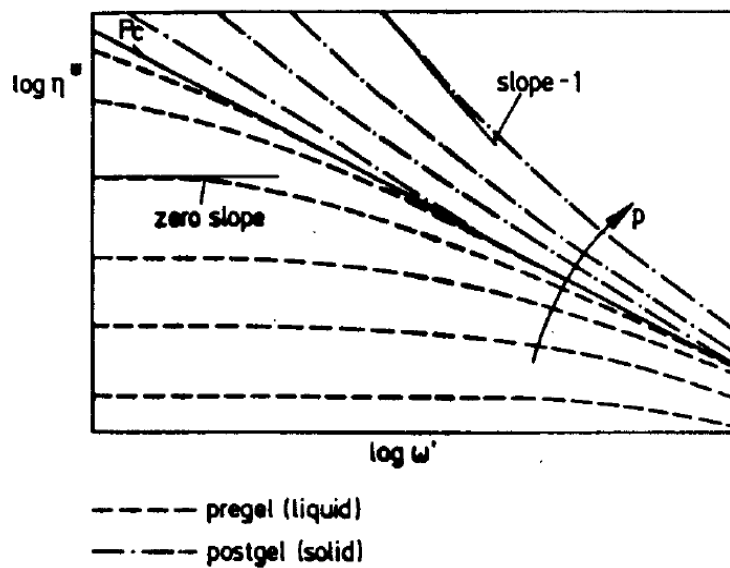


FIGURE 3.2.5 – Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence. D'après (WINTER, 1987).

liquide. L'intervalle utile de gélification est défini comme l'intervalle entre le dernier état liquide mesuré (celui qui donne une droite horizontale aux basses fréquences) et le premier état solide mesuré (celui qui donne une droite de pente -1 aux basses fréquences). Sur la figure 3.2.6, la viscosité complexe est tracée en fonction de la fréquence pour les trois adhésifs.

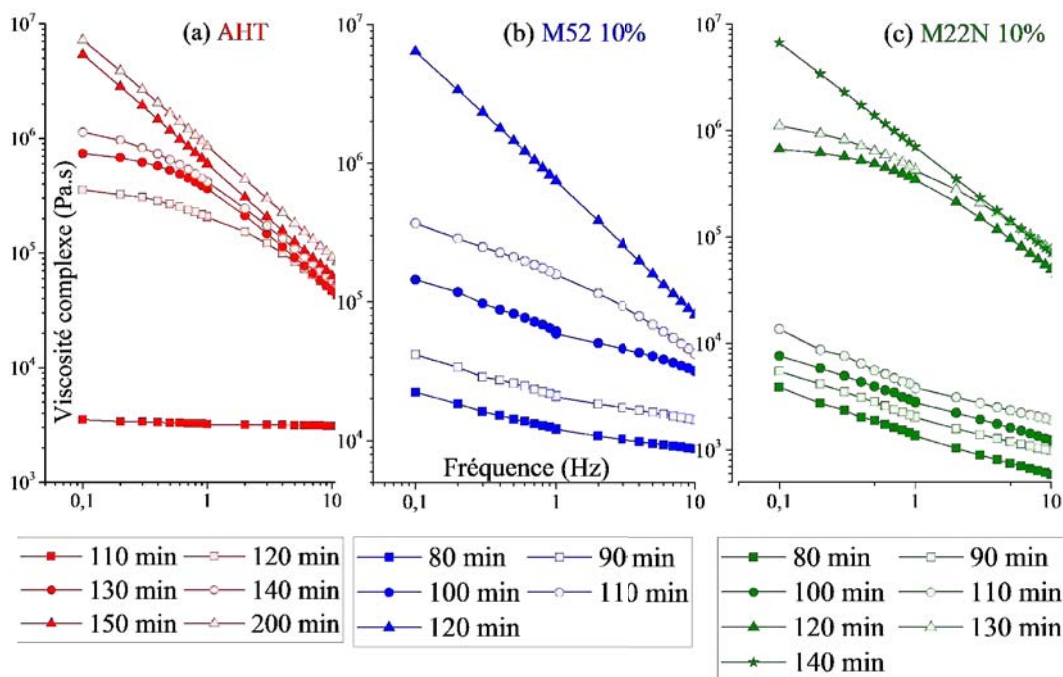


FIGURE 3.2.6 – Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les trois adhésifs.

Comme expliqué ci-dessus, la première expérience consiste à mesurer la viscosité

| | Début de l'intervalle (minutes) | Fin de l'intervalle (minutes) |
|----------|------------------------------------|----------------------------------|
| AHT | 110 | 150 |
| ABT M52 | 80 | 120 |
| ABT M22N | 80 | 140 |

TABLEAU 3.2.1 – Intervalle utile de gélification pour les tests de tack, pour chaque adhésif.

complexe de l'AHT après 200 minutes à 120 ° C, après refroidissement (figure 3.2.6, (a)). La courbe obtenue est une droite de pente -0.98 sur toute la gamme de fréquence balayée. L'adhésif se comporte alors comme un solide. Le temps de réticulation a ensuite été diminué de 10 minutes en 10 minutes. Pour des temps de 190 minutes à 150 minutes, l'adhésif se comporte aussi comme un solide. Nous pouvons remarquer que la pente des courbes correspondantes est aussi égale à -0.98 sur la gamme de fréquence balayée. Contrairement à Winter, le comportement solide n'est pas différenciable du comportement de gel car une droite est obtenue sur toute la gamme de fréquences testée, avec une pente très proche de -1 . Le principe de superposition temps-température (WILLIAMS et al., 1955) ne pouvant pas être appliqué dans notre cas, il nous est impossible d'accéder à des fréquences bien plus basses et compléter ainsi la forme de la courbe.

Le premier état solide est donc mesuré après un temps de 150 minutes. Cela indique aussi que le comportement de gel se situe entre 140 minutes et 150 minutes pour l'AHT. Il est attendu que le test de tack présente un maximum soit après un temps de réticulation de 140 minutes, soit après un temps de réticulation de 150 minutes, conformément aux observations de Zosel (ZOSEL, 1992). Le dernier état liquide est mesuré après 110 minutes passées à 120 ° C. En effet, la courbe est une droite horizontale. L'intervalle utile de gélification de l'AHT va donc de 110 minutes à 150 minutes. Les temps d'isotherme de 120 à 140 minutes présentent une partie de pente -1 (à partir de $1Hz$, et au-delà), et une partie horizontale aux basses fréquences (à partir de $1Hz$, et en deçà).

Pour les adhésifs ABT, les copolymères participent à la réponse de l'adhésif aux basses fréquences (BRETHOUS, 2013). L'intervalle de tack contient au minimum cinq temps, le dernier étant le premier comportement solide mesuré. Le même type de courbe est obtenu pour l'ABT M52, présentée sur la figure 3.2.6, (b). Le premier état solide est obtenu au bout de 120 minutes de réticulation et le dernier état liquide au bout de 80 minutes. Par contre, contrairement à l'AHT, les courbes précédant le point de gel ne présentent pas de changement de pente aux basses fréquences.

Un jeu de courbes similaires est obtenu pour l'ABT M22N, présenté sur la figure 3.2.6, (c), graphe de droite. L'intervalle de gélification s'étend entre 80 et 140 min. L'allure des courbes pour l'ABT M22N, pour les temps de 80 à 110 minutes, est similaire à celles de l'ABT M52 (des droites sans changement de pente); les allures pour les temps 120 et 130 minutes sont similaires à celles de l'AHT (des droites avec changement de pente).

Les intervalles utiles de gélification sont résumés dans le tableau 3.2.1.

3.2.5 Représentation des essais de tack

Une représentation intéressante des courbes Force - Temps (dont l'allure générale est illustrée par la figure 3.1.2) peut être utilisée pour à mettre en évidence les transitions et compétitions entre les différents mécanismes dissipatifs. Dans ce cas, il faut représenter les courbes dans un diagramme $\log(\text{Force}) - \log(\text{Temps})$, pour une série de tests où la vitesse de remontée est constante.

Les courbes de tack pourront être séparées en 4 zones, illustrées sur la figure 3.2.7 :

- Zone (I) : Cette zone correspond à une augmentation importante de la force, due à la *croissance* des cavités (voir section 3.1.2, *Cas (2)*). De manière générale, la dissipation associée à ce mécanisme de dissipation est plus importante si sa durée est longue. De plus, une pente de plus en plus verticale indique une difficulté croissante à faire croître les cavités.
- Zone (II) : Cette zone correspond à une transition, traduite par une chute de force. Elle correspond à la compétition entre l'expansion des cavités et un écoulement élongationnel (voir section 3.1.2). L'expansion des cavités empêche le liquide de s'écouler. Plus la pente est horizontale, plus l'écoulement prédomine, et moins les cavités peuvent s'expanser. Cette zone est donc couplée à la zone (I).
- Zone (III) : Cette zone correspond à un plateau. Cette zone correspond à l'établissement de l'écoulement élongationnel. En général, ce plateau est présent lorsque les cavités sont suffisamment stables pour ne pas être aspirées par l'écoulement. Durant ce plateau, un motif se forme (voir figure 3.1.3). L'adhésif est alors aspiré par le poinçon. Plus la pente est horizontale, plus l'adhésif résiste à l'écoulement. Cette étape peut être vue comme une orientation des macromolécules. Dans certains cas, la pente remonte, ce qui indique que l'adhésif est étiré. Dans ce cas, l'adhésif rhéoépaissit. Dans tous les cas, cette zone ne devrait dépendre que des propriétés rhéologiques de l'adhésif.
- Zone (IV) : Cette zone correspond à une zone d'écoulement, qui correspond à la fibrillation, et indique que la plupart des macromolécules aspirées sont orientées dans la direction de remontée du poinçon. Cette zone indique que l'adhésif subit un écoulement de cisaillement. Plus l'adhésif résiste à l'écoulement, plus la pente sera horizontale. Dans les cas extrêmes, les fibrilles cassent, ce qui témoigne de leur incapacité à s'écouler, une fois les macromolécules orientées. Cette zone ne dépend que des propriétés rhéologiques de l'adhésif.

La Figure 3.2.8 illustre les différentes courbes qui peuvent être obtenues lors d'un essai de tack. Le graphe de gauche (figure 3.2.8a) est en échelle linéaire, alors que le graphe de droite (figure 3.2.8b) représente ce même faisceau de courbes, dans une double échelle logarithmique. Sur ce graphe (figure 3.2.8b), les courbes de type I ne présentent pas de cavitation, et montre majoritairement un phénomène d'écoulement, comme attendu lorsqu'un polymère a un comportement liquide. Les courbes de type II et III ne présentent pas de plateau élongationnel. La courbe de type IV est identique à celle présentée en figure 3.2.7. Enfin, la courbe de type V représente un décollement fragile (cf section 3.1.2). Dans notre cas, les courbes de la figure 3.2.8b nous permettront d'identifier les phénomènes qui ont lieu au sein de l'adhésif lors du test.

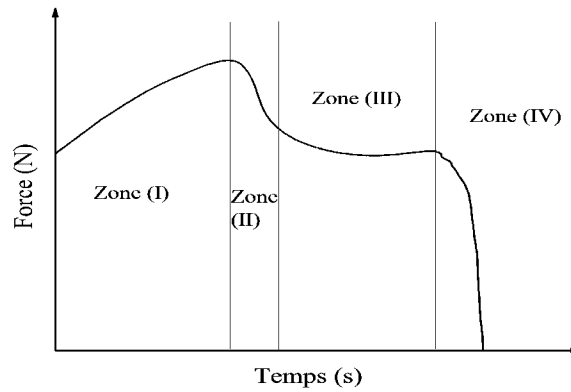


FIGURE 3.2.7 – Interprétation des phénomènes dissipatifs lors d'un essai de tack, en double échelle logarithmique.

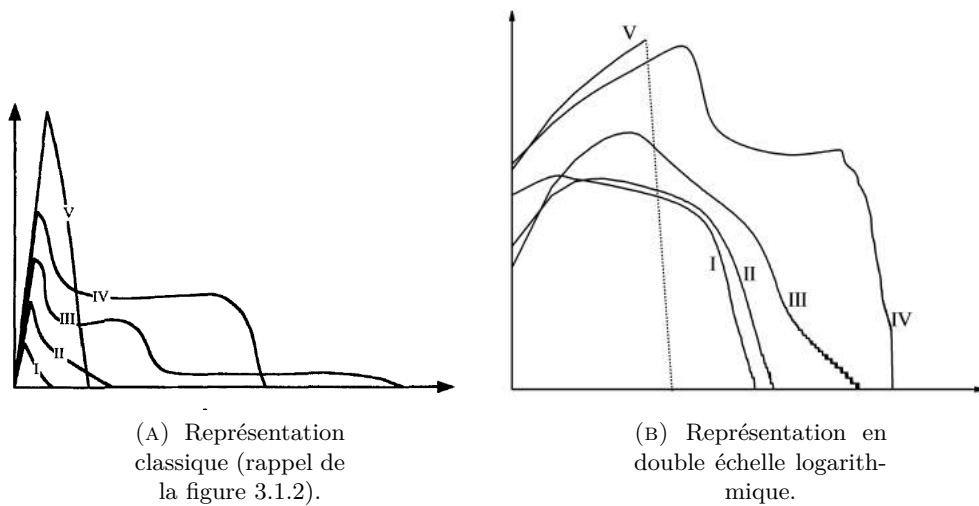


FIGURE 3.2.8 – Différentes représentations d'un essai de tack.

3.3 Caractérisation de l'adhérence d'adhésifs thermodurcissables par un test de tack : application à des assemblages mono-adhésifs.

Pour chaque adhésif et chaque temps de réticulation compris dans l'intervalle de gélification utile, trois échantillons sont testés et quatre essais de tack sont réalisés. Pour un temps de gélification, douze expériences de tack sont donc réalisées. La valeur des énergies présentées ci-après sont une moyenne de ces expériences ; dans le cas contraire, la valeur de l'énergie mesurée sera indiquée.

Comme vu en section 3.1.2, plusieurs phénomènes dissipatifs ont lieu lors de l'étape de décollement ; selon les conditions, l'adhésif peut soit caviter, soit fibriller, soit se fissurer. En général, une compétition entre plusieurs de ces phénomènes a lieu. L'allure des courbes de tack obtenues à chaque point, ainsi que les observations optiques permettent de déterminer les mécanismes de déformations prépondérants.

La section 3.3 traitera des observations effectuées, et de leurs corrélations avec les courbes de tack obtenues, pour des échantillons mono-adhésifs pour chaque traitement de surface. La section 3.4 abordera la réalisation d'un échantillon de tack à gradient de propriétés, ainsi que des conséquences d'un tel joint sur l'énergie d'adhérence mesurée. Enfin, la section 3.5 abordera l'interprétation des données observées aux sections précédentes, en tenant compte des critères vus en introduction.

3.3.1 Test de tack sur joints mono-adhésifs

Il s'agit, dans cette section, d'étudier la réponse de chaque adhésif en fonction du taux de conversion, qui est directement relié au temps de réticulation, ainsi que du traitement de surface. Dans ces points, chaque adhésif sera étudié de manière séparée. L'influence des nanoparticules sur le tack mesuré sera ensuite abordée, par le biais d'une comparaison entre les adhésifs. Comme expliqué en début de section, une expérience de tack est réalisée toutes les 10 minutes, à compter du début de l'intervalle utile de gélification respectif à chaque adhésif (voir tableau 3.2.1). L'évolution de l'énergie est tracée en fonction du temps de réticulation en figure 3.3.1.

Pour chaque adhésif, l'énergie d'adhérence mesurée lors du test de tack augmente en fonction du temps de réticulation. Elle passe par un maximum pour diminuer brutalement et s'annuler. Ce maximum est atteint respectivement pour les adhésifs AHT, ABT M52 et ABT M22N après 140, 110 et 130 minutes de réticulation. Sur la Figure 3.2.6, ces temps correspondent respectivement au temps précédant le premier état solide.

Il est à noter que les adhésifs ABT possèdent une énergie environ 4 fois supérieure à celle de l'adhésif AHT. En effet, la valeur maximale de l'énergie d'adhérence mesurée pour l'adhésif AHT vaut $5mJ$, contre $19mJ$ pour les adhésifs ABT. L'ajout des nanoparticules augmente donc l'énergie dissipée lors du décollement du poinçon.

Chaque point des courbes de la figure 3.3.1 a été filmé par le système de caméra, lors de la mesure du tack, afin d'observer le comportement global de l'adhésif lors de l'étape de décollement.

Influence du taux de conversion

Le taux de conversion représentant l'avancement de la réaction est déterminé par la méthode décrite au chapitre 2, section 2.2.1. Un prélèvement est effectué sur toute l'épaisseur d'adhésif disponible, toutes les 10 minutes dans l'intervalle utile de

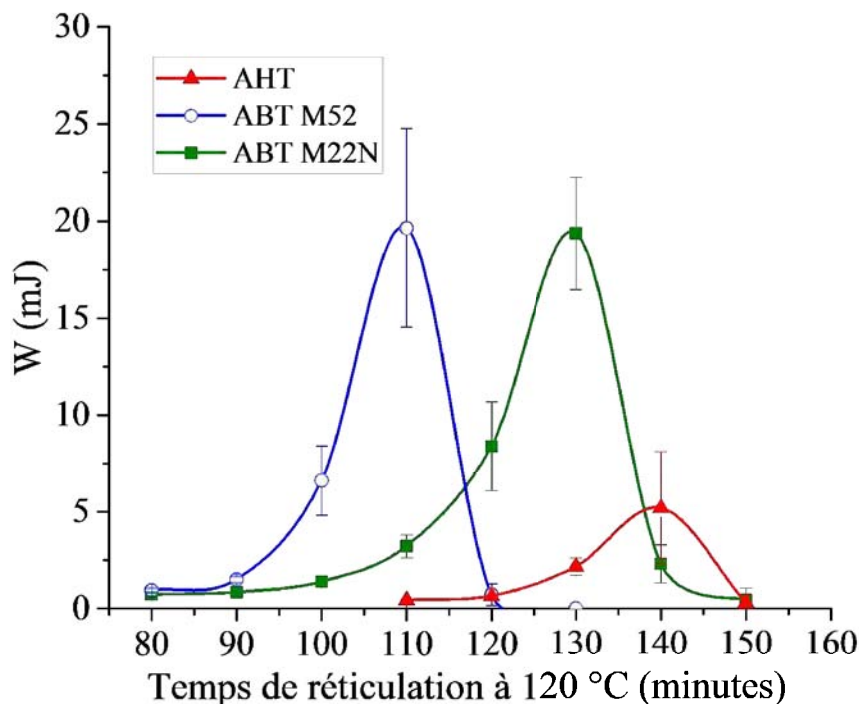


FIGURE 3.3.1 – Evolution de l'énergie d'adhérence en fonction du temps de réticulation.

gélification. Ce taux de conversion en fonction du temps d'isotherme est représenté en Figure 3.3.2.

Le taux de conversion augmente logiquement au fur et à mesure que le temps de réticulation augmente.

Pour l'adhésif AHT, le taux de conversion à 140 minutes, pour lequel est mesurée l'adhérence maximale, vaut 0.52 ± 0.04 . Le taux de conversion augmente beaucoup autour de 130 minutes, passant de 0.22 à 0.52. Cela implique une accélération de la réticulation. Le taux de conversion mesuré au maximum de l'énergie dissipée se rapproche du taux de conversion théorique au point de gel calculé au Chapitre 2, section 2.2.1, soit $p_c = 0.57$. Cela rejoint les observations de Zosel (ZOSEL, 1992).

La cinétique de réticulation des ABT est plus lente que pour l'AHT. Les taux de conversions mesurés au maximum de l'énergie d'adhérence (respectivement 0.3 et 0.4 pour les adhésifs ABT M22N et M52) sont bien inférieurs à la valeur théorique correspondant au point de gel, soit $p_c = 0.57$. Or, d'après la figure 3.3.1, il est tout de même possible de mesurer une adhérence pour ces taux de conversion. Le fait que les adhésifs ABT contiennent des copolymères triblocs, lesquels ralentissent la cinétique de réticulation (cf : chapitre 2, 2.2.1) peut expliquer ce résultat. De plus, la théorie ne prend pas en compte la chimie des adhésifs.

Les paragraphes suivants décrivent en détails l'évolution du comportement de chaque adhésif pour tous les points de la Figure 3.3.1. Le suivi se fait donc en fonction du temps de réticulation, qui est directement relié au taux de conversion. Les résultats relatifs à l'adhésif AHT sont d'abord présentés, puis viendront ensuite les

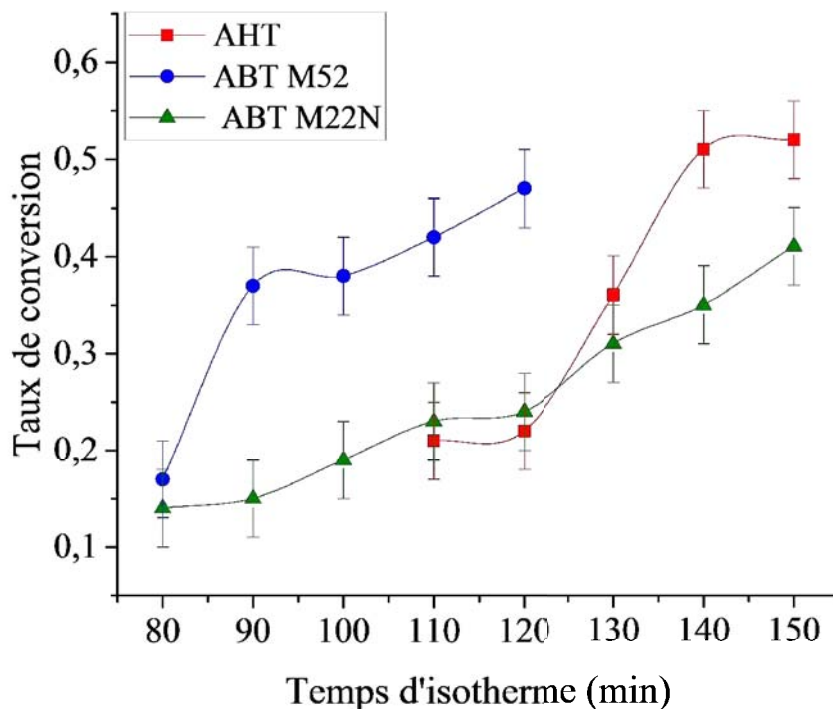


FIGURE 3.3.2 – Taux de conversion en fonction du temps d'isotherme, pour un traitement de surface AU.

adhésifs ABT M52 et ABT M22N.

L'évolution du comportement de l'adhésif AHT sollicité par essais de tack est représenté en Figure 3.3.3 pour un substrat AU. Chaque courbe représente l'allure obtenue lors d'un essai de tack, dans une double échelle logarithmique (cf : figure 3.2.8b), pour un temps d'isotherme donné. Le jeu de courbes montre que, au fur et à mesure que le temps d'isotherme augmente, l'adhésif AHT passe d'un comportement liquide (pour un temps d'isotherme de 110 minutes) à un comportement solide (pour un temps d'isotherme de 150 minutes). Dans le paragraphe suivant, une description détaillée des mécanismes dissipatifs associés à chaque courbe de la figure 3.3.3 est effectuée.

Au premier temps de l'intervalle de gélification (110 minutes), l'adhésif, très peu réticulé, se comporte comme un liquide. L'allure de la courbe Force - Temps est similaire à une courbe de type II : l'adhésif cavite. L'expansion « en 3D » des cavités correspond au pic de force, alors que la compétition entre expansion « en 2D » (c'est-à-dire latérale) des cavités et écoulement élongationnel est visible par un épaulement sur la figure 3.3.3 : les bulles sont aspirées, comme « décollées » de leurs sites de nucléation, par l'écoulement élongationnel. Une fois les cavités aspirées, l'adhésif forme une « nervuration » qui s'amincit rapidement. La formation de cette colonne d'adhésif provoque la chute de la force à zéro. Il reste de l'adhésif sur le poinçon. Ce comportement, typique d'un liquide, peut être reproduit avec n'importe quel type de liquide confiné entre deux plaques (POIVET et al., 2004).

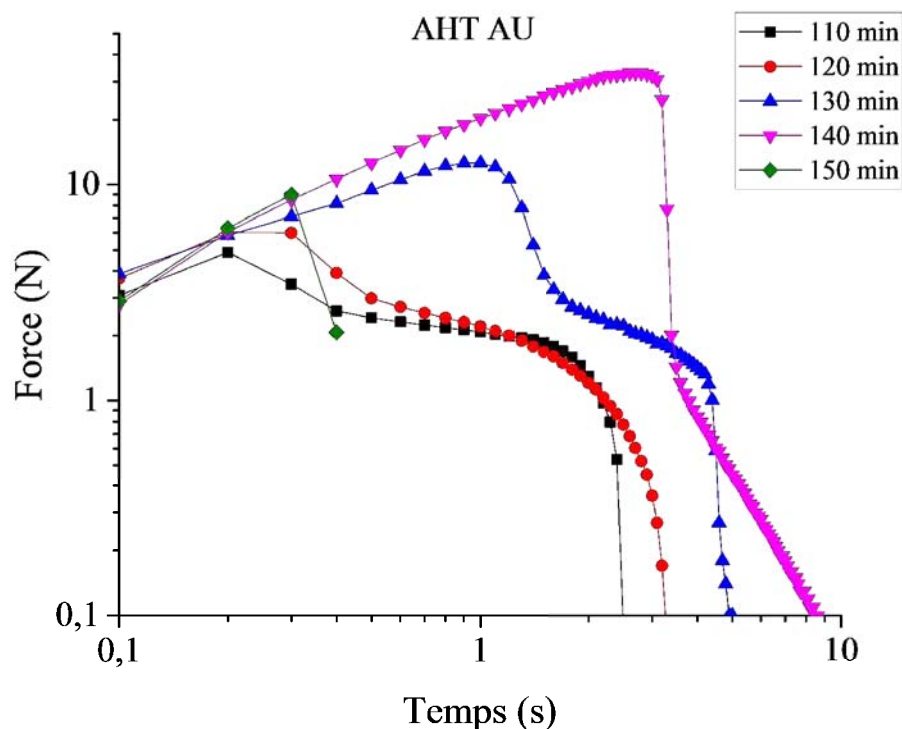


FIGURE 3.3.3 – Evolution de l'allure des courbes Force-Temps pour l'adhésif AHT réticulé sur un substrat AU, en fonction du temps de réticulation.

Après 120 minutes d'isotherme, l'adhésif cavite, puis un écoulement élongationnel aspire les cavités formées. L'allure de la courbe associée est moins horizontale. Cela traduit une compétition plus intense entre l'expansion des cavités et l'établissement de l'écoulement élongationnel. Les cavités sont finalement aspirées par la formation de la colonne d'adhésif. La description effectuée ci-avant est parfaitement applicable pour 130 minutes d'isotherme. La différence entre les temps de 120 et 130 minutes réside dans la durée et l'intensité de chaque mécanisme.

Pour un temps de 140 min, l'énergie mesurée est maximale. La courbe associée est représentée en double échelle logarithmique en figure 3.3.4.

Les images sous la courbe correspondent à différentes prise de vue durant le test. Le contact n'est pas complet entre l'adhésif et le poinçon. Cela est du notamment au fait que la topologie de l'adhésif n'est pas contrôlée lors de la réticulation. L'allure correspond à une courbe de type V.

Au début de l'expérience, des cavités nucléent et croissent, ce qui provoquent une augmentation brutale de la force. L'expansion des cavités se fait en deux étapes : en premier lieu se forment des bulles de taille importantes, peu nombreuses (A). Ensuite, des bulles plus petites et plus nombreuses se forment (B). Les premières bulles semblent être situées plus proche de l'interface que celles de la deuxième série. Juste après le pic de force, l'adhésif ne peut plus être étiré.

La transition brutale observée entre les marqueurs (B) et (C) correspond à la propagation d'une fissure externe. Durant l'expérience, un bruit est parfois entendu lors du décollement, ce qui confirme une rupture durant cette étape. La fissure

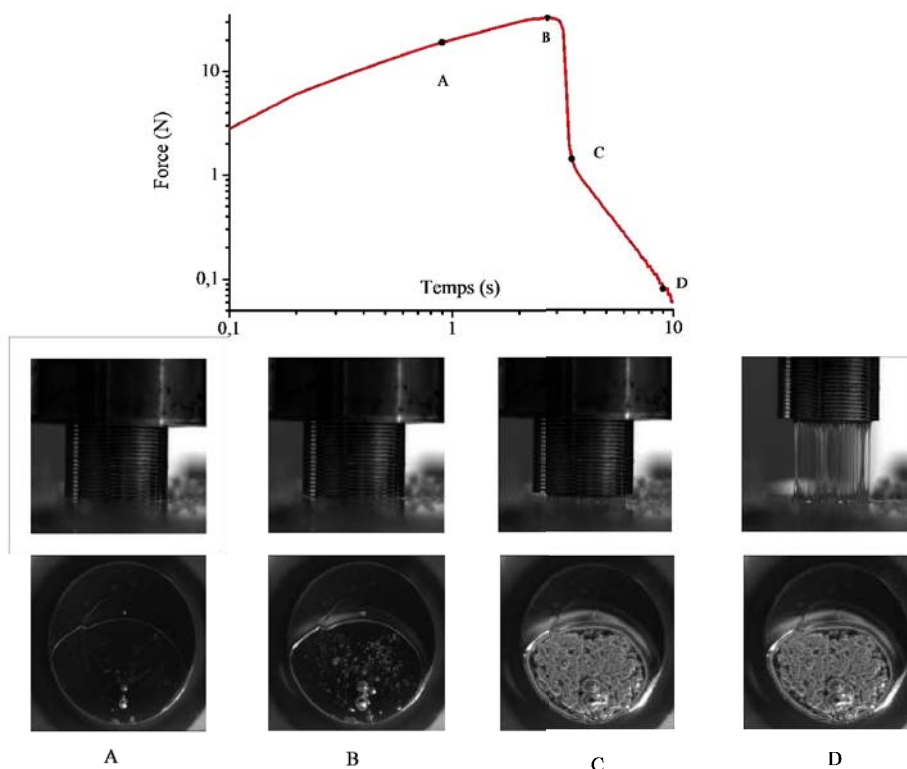


FIGURE 3.3.4 – Courbe Force - Temps pour l'adhésif AHT après 140 minutes à 120 ° C.

externe semble bifurquer de l'interface vers le volume de l'adhésif (la fissure est toujours cohésive, mais proche de l'interface substrat / adhésif).

L'allure de la courbe, qui ne présente pas d'épaule, indique que l'étape d'écoulement élongationnel n'a pas eu lieu. Cela peut s'expliquer par une densité de noeuds de réticulation importante qui empêche le mouvement des chaînes macromoléculaires au temps court. En effet, le taux de conversion a augmenté drastiquement, passant à 0.52 contre 0.35 après 130 minutes à 120 ° C (cf figure 3.3.2).

Par contre, des fibrilles sont formées. La variation d'énergie correspondante est située entre (C) et (D). Les fibrilles sont cette fois-ci si fines qu'elles ne peuvent coalescer. Elles se situent principalement à la bifurcation de la fissure, là où aucune bulle n'a nucléées. De manière étonnante, elles peuvent être étirées sur plusieurs centimètres sans contribuer à l'adhérence. La dissipation viscoélastique serait trop faible pour être détectée.

L'adhérence mesurée est principalement due à la cavitation de l'adhésif, la fibrillation ne contribuant qu'à hauteur de 4%.

Pour un temps de 150 minutes, l'adhésif est trop réticulé et perd presque totalement sa pégoité, si bien que l'énergie mesurée est très faible. Le décollement du poinçon peut être vu comme la propagation d'une fissure externe adhésive. Cette fois ci, aucune cavitation n'est observée : l'adhésif se comporte comme un solide. Cependant, il reste légèrement pégeux, et la force nécessaire à décoller le poinçon est maximale. Il est possible que l'adhésif cave, mais qu'il soit trop rigide et empêche la croissance des cavités. De plus, cette rigidité ne lui permet pas de se déformer, d'où une résistance très élevée et très courte au décollement (ce qui explique la force

élevée et une adhérence très faible).

L'expansion des cavités serait donc un obstacle à l'écoulement, et nécessiterait alors un supplément de force pour « décoller » les bulles et les aspirer. Quand la force devient nulle, l'écoulement élongationnel est terminé. A ce moment, la fibrillation prend le relais. Le diamètre des fibrilles rétrécit au fur et à mesure de l'étirement de l'adhésif. Certaines fibrilles coalescent, si bien qu'il ne reste qu'une ou deux fibrilles à la fin de l'expérience. Ces fibrilles peuvent être étirées sur plusieurs centimètres, malgré qu'aucune force ne soit détectée lors de l'étirement. Cette fibrillation se fait par drain de matière.

En effet, une fois l'écoulement élongationnel terminé, il se forme un motif. Ce motif rétrécit au cours de l'expérience, ce qui indique que la matière se déplace lors du test. Ce drain de matière alimente la base des fibrilles (par le bas et par le haut), leur permettant ainsi de s'étirer. L'étirement des fibrilles peut ici être vu comme un écoulement de cisaillement : les chaînes macromoléculaires formées sont trop courtes pour être enchevêtrées, d'où la faible élasticité développée. La dissipation est majoritairement visqueuse, et est principalement due aux composés qui n'ont pas encore réagi. Ces derniers permettent une « lubrification » entre chaînes macromoléculaires (MULLER et al., 1991).

En conclusion, l'avancement de la réaction augmente la densité de noeuds de réticulation, donc de la viscosité, ce qui traduit par une augmentation de la résistance à l'écoulement. Le principal mécanisme dissipatif de l'adhésif AHT est la cavitation. D'après les observations effectuées, la présence d'un écoulement élongationnel (nerfuration) est représentative d'un comportement liquide. En effet, pour des isothermes de 110, 120 et 130 minutes, le comportement de l'adhésif AHT est similaire à celui des huiles silicones (qui sont des liquides viscoélastiques) (POIVET et al., 2004). L'adhésif AHT peut présenter un comportement de gel (solide viscoélastique). Cet état est atteint après 140 minutes, et l'énergie mesurée y est maximale. Le mécanisme de dissipation associé est une compétition entre la cavitation et un écoulement élongationnel. Ce changement de mécanisme de dissipation est dû à un changement de conformation au sein de l'adhésif, elle-même dû au fait que le comportement élastique de l'adhésif prédomine, car il est de plus en plus réticulé.

Influence de l'ajout de nanoparticules

Le comportement de l'adhésif AHT a été décrit en détails dans la partie précédente. La présente partie suit le même cheminement que la précédente, pour les adhésifs ABT.

Caractérisation de l'adhésif ABT M52 10%

Nous rappelons que l'adhésif ABT M52 se compose d'une matrice AHT chargée à 10% en masse de copolymères triblock M52 (PMMA-Pba-PMMA) (voir chapitre 2, section 2.1).

La figure 3.3.5 présente l'allure des courbes Force-Temps en fonction de l'état de réticulation de l'adhésif. L'adhérence maximale est atteinte après 110 minutes de réticulation, pour un taux de conversion de 0.42. Théoriquement, il était attendu un taux de conversion proche de 0.57, comme pour l'adhésif AHT. Cette différence montre que les nanoparticules ont une influence sur la cinétique de réticulation, comme observé au 2, section 2.2.1.

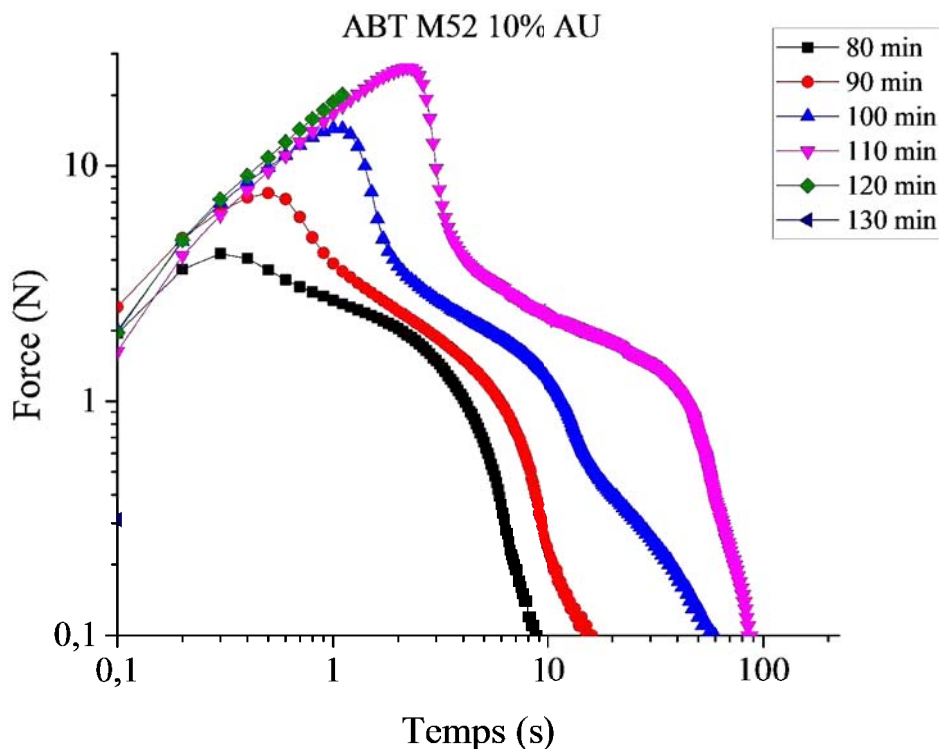


FIGURE 3.3.5 – Évolution de l'allure des courbes Force-temps pour l'adhésif ABT M52 réticulé sur un substrat AU en fonction du temps de réticulation.

Au début de l'intervalle de gélification, après 80 minutes à 120 ° C, l'adhésif ABT M52 présente déjà un comportement viscoélastique. Le mécanisme de dissipation est la compétition entre expansion des cavités et écoulement élongationnel. Les cavités sont aspirées, mais cette aspiration est ralentie car l'adhésif a du mal à s'écouler, de part une viscosité importante. Cette résistance à l'écoulement se traduit par l'apparition d'un « plateau » juste après le pic de force. La fin du plateau marque l'aspiration des cavités, et le début de la fibrillation (écoulement de cisaillement). A 90 et 100 minutes, les mécanismes dissipatifs sont les mêmes, seul leurs durées respective augmente.

Le maximum du tack est atteint pour 110 minutes à 120 ° C. L'allure de la courbe est représentée en figure 3.3.6. L'allure de la courbe correspond à celle d'une courbe de type IV, sans rhéoépaississement.

Le pic de force correspond à la nucléation des cavités (A). Il existe une transition entre les marqueurs (A) et (B), car la pente de ce segment n'est pas verticale. Cette transition marque la compétition entre expansion des cavités et écoulement élongationnel.

Cette transition est absente des temps de 80 à 100 minutes, car pour une temps de 110 minutes un nouveau mécanisme dissipatif apparaît. La droite entre les marqueurs (B) et (C) correspond à une inclusion d'air dans les cavités les plus externe au point (B). L'air pénètre ainsi dans les cavités adjacentes en « perforant » les « murs » entre cavités, comme si les cavités les plus grosses « gobaient » les plus petites. Cette inclusion d'air permet à l'adhésif de s'étirer plus facilement. Une fois que toutes les

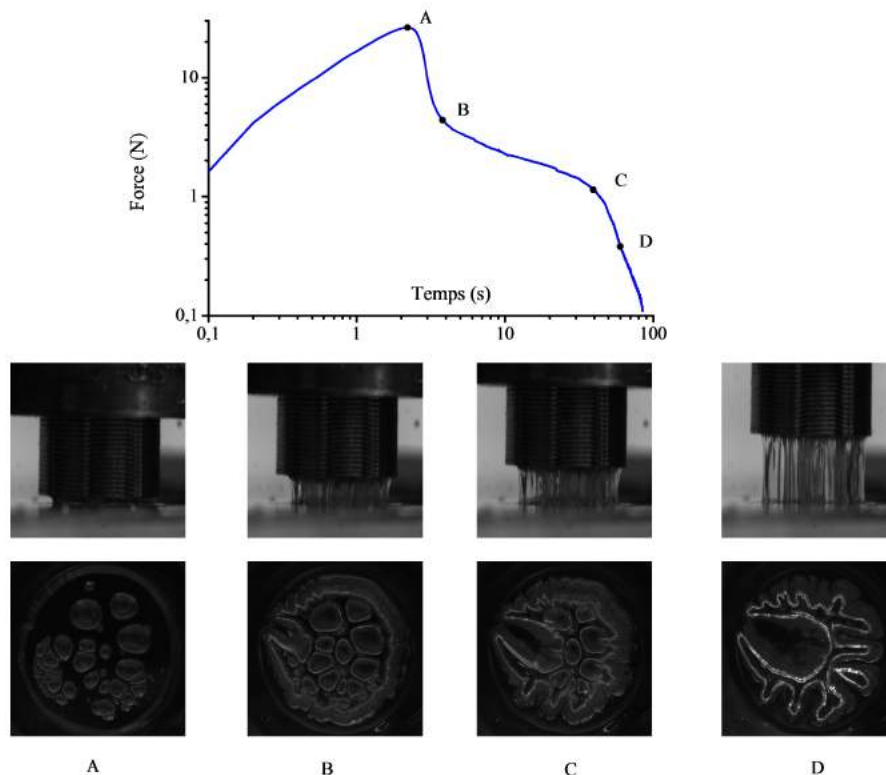


FIGURE 3.3.6 – Courbe Force - Temps pour l'adhésif ABT M52 après 110 minutes. Les images sous la courbe correspondent à différentes prise de vue durant le test.

cavités ont été percées, il reste un motif formé d'une nervure légèrement branchée (figure 3.3.6, voir images associées au point (D)).

La stabilisation de ce motif correspond à la fibrillation, et est repérable sur la courbe par un changement de pente (C). Les fibrilles étirées dans ce cas s'amincissent au fur et à mesure ; elles ne cassent pas mais certaines coalescent (D). L'adhésif est étirable sur plusieurs centimètres, et subit 27% de déformation à la fin du test.

Après 120 minutes à 120 ° C, l'adhésif a un comportement solide : ni cavitation ni fibrillation ne sont observées ; la pégosité (qui se traduit par un pic de force élevé) peut être vu comme la propagation d'une fissure externe : l'adhésif n'a pas le temps de réagir à la sollicitation, et « casse » de manière fragile. Le mécanisme de dissipation principal est ici une compétition entre cavitation et propagation de fissure externe (voir section 3.1.2), bien que les cavités ne soient pas observables. Dans certains cas, un morceau d'adhésif reste collé au poinçon, ce qui fait penser à une rupture mixte (le morceau d'adhésif se détache en volume).

L'ajout de copolymères M52 favorise la résistance à l'écoulement, et favorise également la formation de fibrilles. Cette résistance à l'écoulement provoque une inclusion d'air, laquelle fragilise la structure fibrillaire. D'un autre côté, l'inclusion d'air permet à l'adhésif de s'étirer en diminuant la section des fibrilles. Les faibles taux de réticulation enregistrés indiquent que la résistance à l'écoulement observé provient de la part majoritairement visqueuse de l'adhésif. Pourtant, l'adhérence est 4 fois plus élevée que pour l'AHT. D'après les observations effectuées, la présence

de copolymères M52 augmente donc l'adhérence.

Caractérisation de l'adhésif ABT M22N 10%

Nous rappelons que l'adhésif ABT M22N se compose d'une matrice AHT chargée à 10% en masse de copolymères triblock M22N (PMMA*-Pba-PMMA*). Les blocks PMMA* sont ici agrémentés de DMA, qui augmente la polarité du PMMA, dans le but d'améliorer la miscibilité PMMA-époxy (voir chapitre 2, section 2.1).

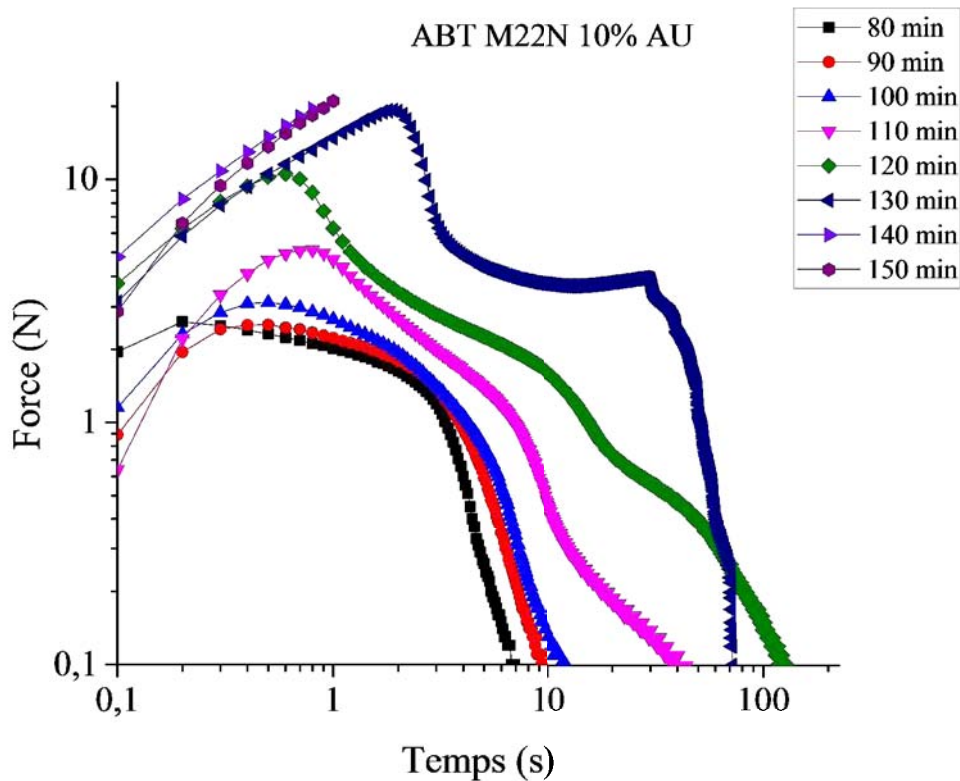


FIGURE 3.3.7 – Evolution de l'allure des courbes Force-Temps pour l'adhésif ABT M22N réticulé sur un substrat AU en fonction du temps de réticulation.

De la même manière que pour l'adhésif M52, le mécanisme de dissipation principal est la compétition entre l'expansion des cavités et l'écoulement élongationnel induit par le poinçon. La description effectuée pour l'adhésif M52 à 80 minutes est valable pour l'adhésif M22N, pour des temps allant de 80 à 90 minutes. La seule différence réside dans la durée des différents phénomènes mis en jeu.

Pour les temps de 100 et 110 minutes, une inclusion d'air entre en jeu, ajoutant un mécanisme de dissipation supplémentaire. La description des phénomènes pour l'adhésif ABT M52 à 110 minutes s'applique parfaitement à ces temps.

Le comportement de l'adhésif M22N diffère à partir de **120 minutes**. Pour ce temps de réticulation, tous les phénomènes dissipatifs entrent en compétition en même temps. Juste après le pic de force, la compétition (classique) entre expansion des cavités et écoulement élongationnel a lieu. L'adhésif a beaucoup de mal à s'écouler, ce qui empêche l'écoulement élongationnel de s'établir. Parallèlement, les

cavités ne grossissent plus, et l'adhésif est étiré. La compétition entre ces trois phénomènes fait qu'il n'y a pas de transition forte sur la courbe. Une fois que l'adhésif est étiré au maximum (après 10 secondes de test), de l'air s'introduit. L'inclusion d'air se fait progressivement, car aucune transition forte n'est visible sur la courbe. Enfin, l'inclusion d'air permet de réduire la section effective des fibrilles, permettant à l'adhésif de s'étirer.

L'énergie maximale est mesurée au bout de 130 minutes à 120 °C. A ce moment, la compétition entre les trois mécanismes dissipatifs cités ci-avant atteint son paroxysme. L'allure de la courbe est présentée en 3.3.8, et correspond à celle d'une courbe de type IV.

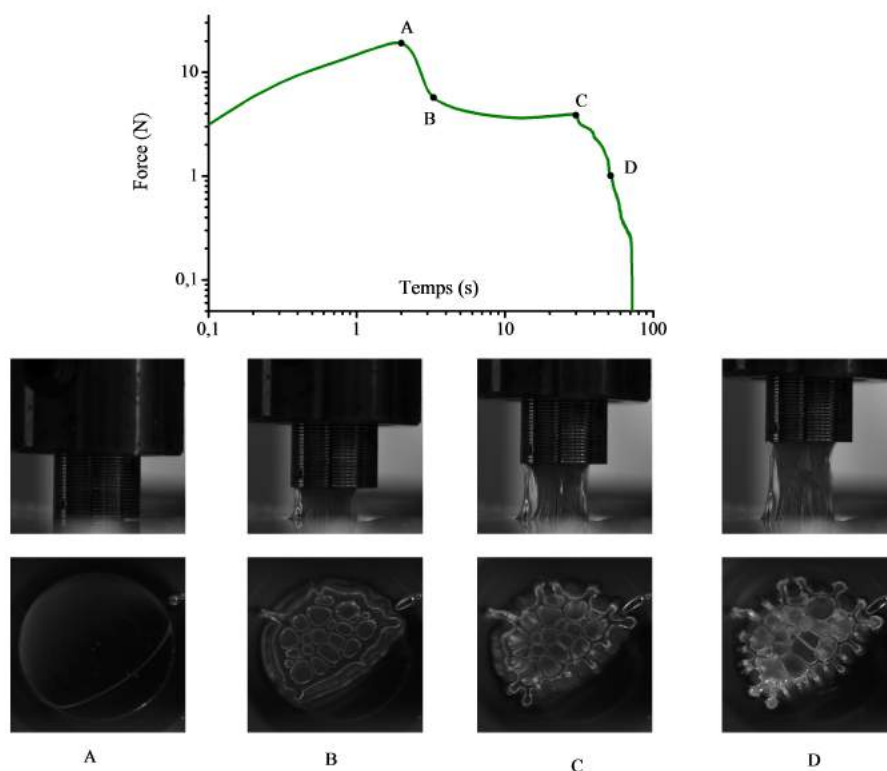


FIGURE 3.3.8 – Courbe Force - Temps pour l'adhésif ABT M22N après 130 minutes. Les images sous la courbe correspondent à différentes prises de vue durant le test.

Juste après le pic de force (A), la formation des fibrilles a lieu en même temps que la croissance des cavités. L'étirement des fibrilles implique une diminution de leurs diamètres, bien que la zone de contact poinçon/fibrille reste constante. Cette fois-ci, un écoulement élongationnel a lieu, visible par la transition (A) - (B).

L'écoulement ralenti la croissance des cavités, ce qui conduit à la formation d'un motif, traduit par le plateau (B) - (C). La stabilisation du motif indique que l'adhésif ne peut plus s'écouler. Il est alors étiré (la fibrillation par écoulement de cisaillement est impossible ici), ce qui se traduit par une remontée de la pente de la courbe et de la force : l'adhésif rhéoépaissit (C). Lors du rhéoépaississement, les fibrilles semblent être aspirées vers le centre.

En effet, le marqueur (C) montre une inclusion d'air en volume, ce qui se traduit sur la courbe par les deux premiers sauts de force. Cette inclusion d'air est visible

optiquement par une soudaine augmentation du rayon apparent des fibrilles, ainsi que par un changement marqué de courbure des fibrilles : avant la première chute de force, les fibrilles sont courbées, comme aspirées vers le centre du poinçon. Après la première chute de force, les fibrilles sont plutôt verticales. Le changement de courbure des fibrilles fait penser à un phénomène de relâchement. En effet, l'inclusion d'air permet à l'adhésif de relaxer un peu plus la déformation imposée par le poinçon, et peut alors être étiré un peu plus. Ce phénomène est aussi observable pour des liquides viscoélastiques (SHULL et al., 2000 ; TEISSEIRE et al., 2007).

Lorsque l'étirement maximal des fibrilles est atteint, elles rompent, ce qui se traduit par une chute de force par paliers : chaque cassure de fibrille correspond à une chute de force (D). Il est intéressant de noter que, juste avant rupture, les fibrilles ont atteint une taille maximale « de groupe ». Après rupture du premier groupe, il est possible d'étirer un peu plus les groupes restants, jusqu'à rupture du prochain, et ainsi de suite. Par exemple, la première rupture a lieu à 19.6% de déformation, alors que la dernière rupture se fait à 24.5%.

A partir de 140 minutes à 120 ° C et au-delà, l'adhésif ABT M22N se comporte comme un solide. Le décollement du poinçon se fait par rupture interfaciale, sans cavitation, écoulement ou fibrillation.

L'ajout de copolymères M22N, plus polaires, semble avoir un e et similaire à l'ajout des copolymères M52, à savoir une augmentation de la dissipation viscoélastique lors du test. Les taux de conversions associés sont les plus faibles mesurés. Les copolymères M22N ont donc un e et positif sur la cohésion de l'adhésif.

Conclusion

Ces observations montrent que l'ajout de nanoparticules augmente l'énergie adhérence mesurée. L'augmentation est notamment due à l'établissement d'un écoulement élongationnel et à la fibrillation, comme l'illustre la figure 3.3.9.

La croissance des cavités est plus lente dans le cas des adhésifs nanostructurés. Les cavités sont plus nombreuses, et globalement plus petites que pour l'AHT.

L'établissement d'un écoulement élongationnel est un mécanisme dissipatif d'une grande importance pour les adhésifs ABT. Ce mécanisme suppose un drain de matière. Il correspond également à la propagation d'une fissure externe en volume. Plus la fissure se propage vite, moins l'énergie dissipée est grande.

Lorsqu'il n'y a plus d'apport de matières, l'adhésif fibrille. Cela correspond en général à un équilibre atteint entre la croissance des cavités et la propagation de la fissure externe. Dans le cas où l'énergie d'adhérence est maximale, la fissure est arrêtée par une croissance en continue des cavités, croissance qui ne s'arrête que lorsque de l'air pénètre à l'intérieur des bulles. Pour les adhésifs ABT, la cavitation « vainc » la fibrillation, car il faut une inclusion d'air pour permettre l'amorçage de la fibrillation. Tous ces phénomènes, décrits lorsque l'énergie d'adhérence maximale est atteinte, sont illustrés par la figure 3.3.9.

Tous ces phénomènes sont visibles sur les figures 3.3.4, 3.3.6 et 3.3.8, et les transitions de l'un à l'autre sont visibles par des changements de pente sur les courbes. A partir de ces observations, trois ingrédients semblent essentiels pour avoir une bonne adhérence :

- i) il faut que l'adhésif cavite, et que les cavités ait une durée de vie suffisante ;

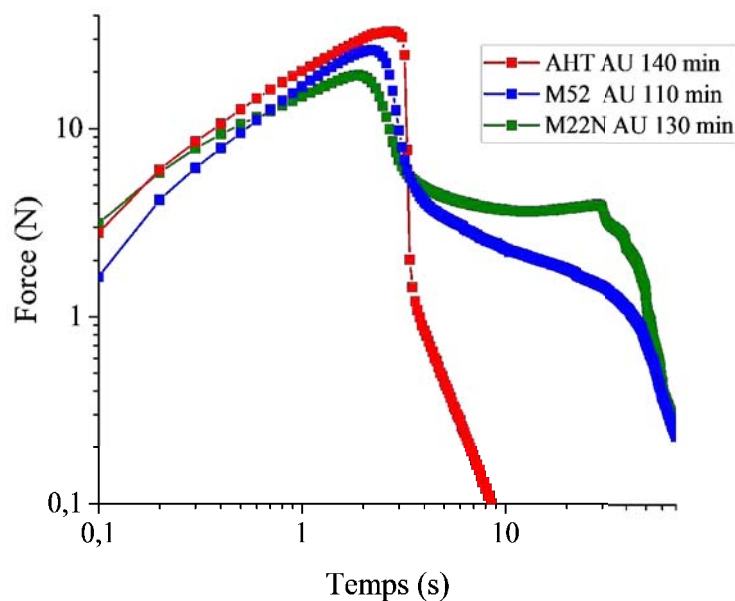


FIGURE 3.3.9 – Comparaison de l'allure des courbes lorsque l'énergie maximale est mesurée, pour chaque adhésif sur un traitement de surface AU.

- ii) il faut que l'adhésif soit capable de s'écouler ; en effet, l'écoulement de l'adhésif semble contribuer majoritairement à l'énergie dissipée ;
- iii) il faut que l'adhésif puisse être étiré après les phases (i) et (ii).

L'inclusion d'air a un effet plutôt négatif lorsque qu'elle a lieu au niveau des cavités, donc proche d'une interface, comme dans le cas de l'ABT M52. En effet, ce phénomène s'oppose à l'écoulement élongationnel, défavorisant une résistance à l'écoulement hautement dissipative.

Par contre, lorsqu'elle a lieu en volume, cette inclusion d'air semble bénéfique, comme dans le cas de l'ABT M22N. En effet, cet adhésif a tendance à rhéoépaissir, et l'inclusion d'air lui permet d'augmenter son allongement à la rupture.

Le comportement des adhésifs dépend, *a priori*, de la viscosité de l'adhésif, de son module d'élasticité et de son degré de réticulation (par le biais de la masse entre enchevêtrement). La nature de la surface du substrat aurait une influence sur les mécanismes de dissipation observés (CRETON et al., 2002).

L'étude de l'influence de l'énergie de surface sur l'énergie mesurée va permettre de modifier le rapport de force entre la cohésion des adhésifs et leur adhésion au substrat. Puisque les copolymères participent à la cohésion des adhésifs ABT, cela revient également à quantifier l'interaction entre la surface et les copolymères présents dans les adhésifs ABT.

La partie suivante traite de l'effet d'une modification de l'énergie surface du substrat par plasma corona.

| Surface | Verre AU | Verre P4P |
|--------------------------|-----------------|------------------|
| Energie de surface (N/m) | 52.2 ± 1.6 | 74.7 ± 0.4 |
| Composante polaire | 30.6 ± 1 | 35.7 ± 0.34 |
| Composante dispersive | 21.5 ± 0.65 | 38.9 ± 0.05 |

TABLEAU 3.3.1 – Energies de surface pour du verre AU et du verre P4P, déterminée par a méthode d'Owens-Wendt (OWENS et al., 1969).

3.3.2 Influence du traitement de surface

Pour tenter d'évaluer comment l'état de surface influence la cinétique de réticulation, le verre subit une activation pour un traitement corona, comme expliqué en section 3.2. Ce traitement de surface a pour effet d'augmenter l'énergie de surface du verre, notamment en augmentant la composante dispersive, comme le résume le tableau 3.3.1.

Une fois le substrat traité, les échantillons sont préparés comme décrit en section 3.2. Comme dans la section précédente, une expérience de tack est réalisée pour chaque temps de l'intervalle de gélification. L'énergie d'adhérence mesurée en fonction du temps de réticulation pour chaque adhésif sur des échantillons **P4P** est montré en figure 3.3.10.

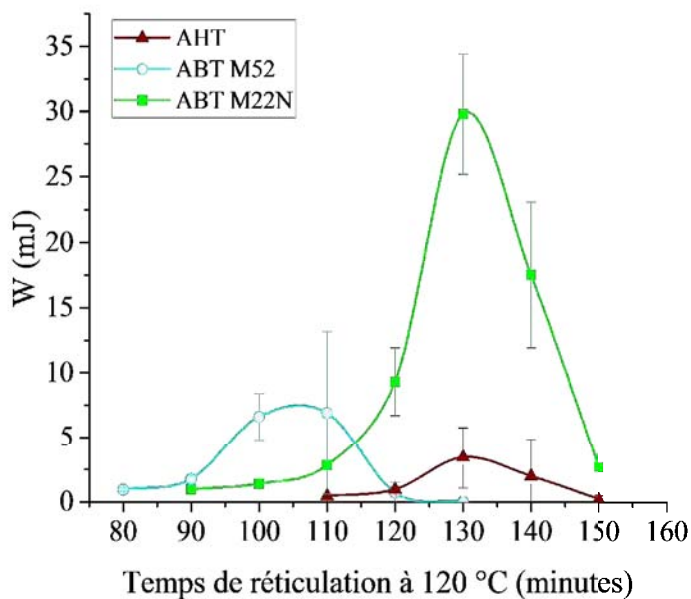


FIGURE 3.3.10 – Energie d'adhérence en fonction du temps de réticulation, pour les trois adhésifs, réticulé sur un verre P4P.

La tendance observée pour les substrats *AU* est aussi observée pour les substrats *P4P* : le tack passe par un maximum, puis diminue. L'adhérence associée aux adhésifs ABT est supérieure à celle de l'adhésif AHT.

Influence du traitement de surface sur l'adhérence de l'adhésif AHT

La figure 3.3.11a, permet de comparer l'adhérence de l'adhésif AHT selon le traitement de surface, en fonction du temps d'isotherme.

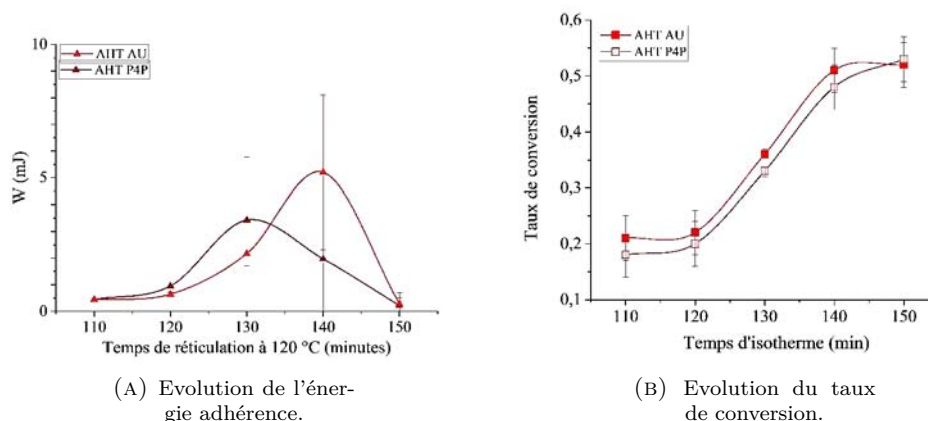


FIGURE 3.3.11 – Influence du traitement de surface sur l'évolution de l'adhésif AHT.

Il est visible sur la figure 3.3.11a que l'énergie d'adhérence mesurée pour des temps de 110, 120 et 150 minutes n'est pas affectée par le traitement de surface. Pour le traitement de surface *P4P*, l'énergie maximale est mesurée après 130 minutes à 120 °C, contre 140 minutes à 120 °C pour le traitement AU, bien que les incertitudes montrent que le traitement de surface n'a pas d'influence sur la valeur de l'énergie mesurée. La figure 3.3.11b montre que le taux de conversion est indépendant du traitement de surface. A priori, la cohésion de l'adhésif AHT n'est pas modifiée par le traitement de surface. La différence sur les valeurs moyenne de l'adhérence (figure 3.3.11a) indiquent alors que c'est l'adhésion à l'interface adhésif / substrat qui est modifiée.

Il est donc intéressant de répéter l'analyse effectuée lors de la partie précédente. Le comportement de l'adhésif pour un substrat P4P, après une isotherme de 130 minutes est illustré en Figure 3.3.12. L'allure de la courbe correspond à celle d'une courbe de type II.

La courbe Force-Temps présente un phénomène de transition, entre (A) et (B). La transition marque la mise en place de l'écoulement élongationnel. L'épaulement entre (B) et (C) indique une compétition entre l'écoulement et l'expansion des cavités. A partir du point (C), l'adhésif ne peut plus être ni déformé (par les cavités) ni s'écouler.

A ce moment, les fibrilles s'amincissent et coalescent. Les fibrilles sont majoritairement localisées sur l'extérieur de la zone de contact.

En fait, la description effectuée ici est strictement identique à celle effectuée pour le même adhésif après 130 minutes sur un substrat AU. Le traitement P4P raccourci la phase d'écoulement par rapport au traitement AU, pour le même temps.

Les phénomènes dissipatifs (cavitation suivi de fibrillation, sans phase d'écoulement) rencontrés pour un traitement AU après 140 minutes sont également retrouvés pour un substrat P4P après le même temps de réticulation.

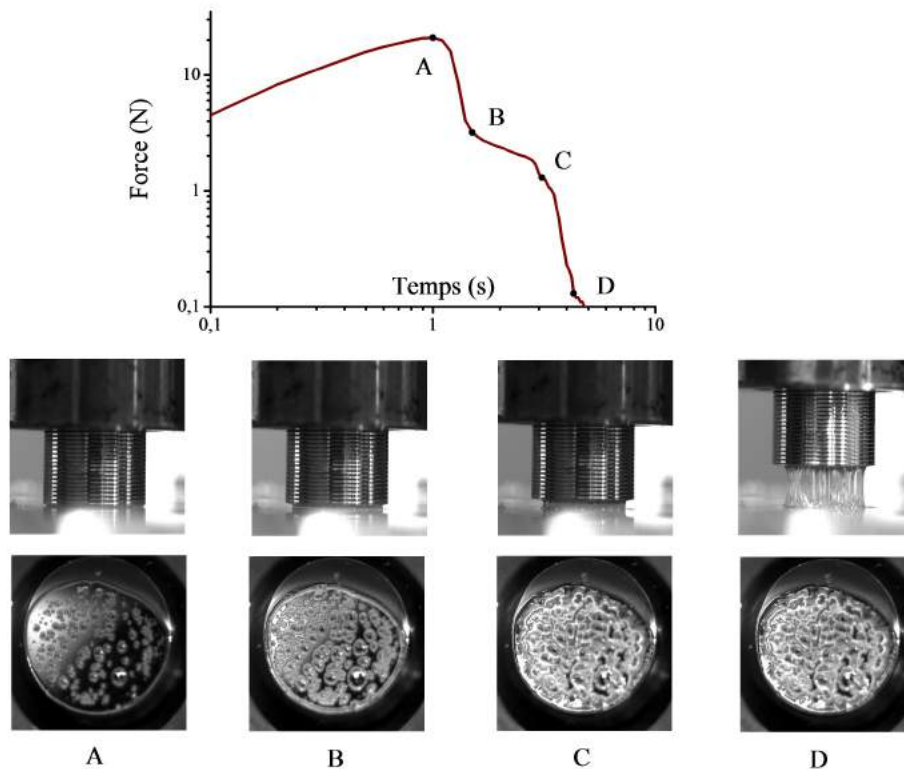


FIGURE 3.3.12 – Courbe Force - Temps pour l'adhésif AHT après 130 minutes (P4P). Les images sous la courbe correspondent à différentes prises de vue durant le test.

Le maximum est atteint après 130 minutes sur substrat P4P, et après 140 minutes sur substrat AU (figure 3.3.11a). Or, le taux de conversion ne dépend pas du traitement de surface (figure 3.3.11b). Le décalage du maximum de l'énergie s'explique donc par une modification de l'adhésion entre le substrat et l'adhésif, d'après les observations effectuées. Le traitement P4P favorise donc l'adhésion, et permet à l'adhésif d'atteindre une adhérence optimale plus rapidement.

Influence du traitement de surface sur l'adhérence de l'adhésif ABT M52 10%

L'adhésif M52 voit son énergie maximale diminuer (20mJ contre 7 mJ, soit une perte d'adhérence de 65%), alors que les autres valeurs sont identiques, comme indiqué in figure 3.3.13a.

Le taux de conversion vaut ici 0.23, contre 0.42 pour le traitement AU, au maximum de l'énergie d'adhérence (figure 3.3.13b). Le traitement P4P a donc ralenti la cinétique de réticulation de l'adhésif de manière drastique. L'adhésif réticulé sur les substrats P4P ne peut en aucun cas avoir une viscoélasticité équivalente à celui réticulé sur substrats AU. Il est alors attendu un changement de comportement de l'adhésif.

La courbe Force - Temps correspondante est représentée en figure 3.3.14. L'allure de la courbe correspond à celle d'une courbe de type IV, sans rhéoépaississement. Cette courbe passe par un maximum qui correspond à la nucléation des cavités (A).

Le traitement de surface permet à l'adhésif de résister à l'écoulement, phénomène repéré par les marqueurs (B) et (C). La résistance est visible par une courbure de la

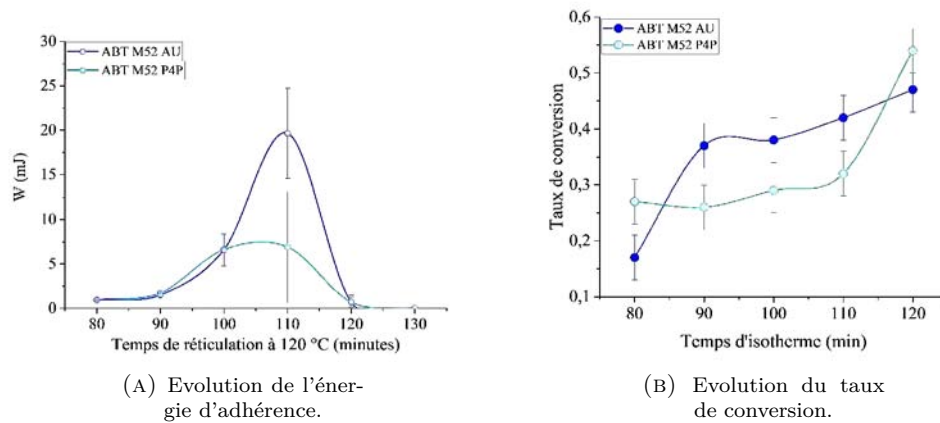


FIGURE 3.3.13 – Influence du traitement de surface sur l'évolution de l'adhésif ABT M52.

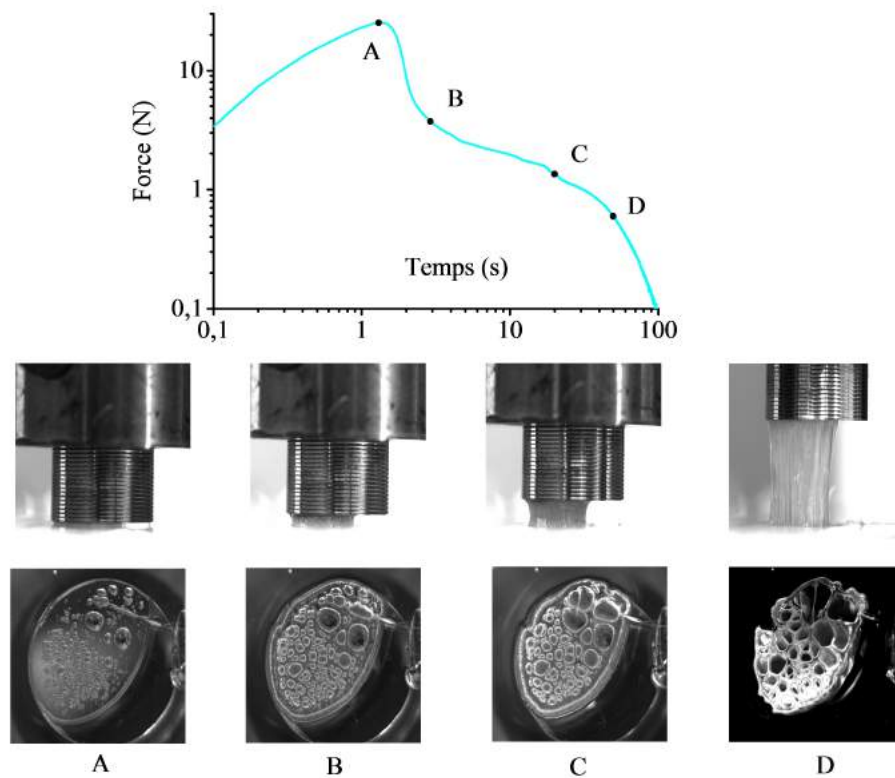


FIGURE 3.3.14 – Courbe Force - Déplacement pour l'adhésif ABT M52 sur un substrat *P4P*, après 110 minutes. Les images sous la courbe correspondent à différentes prises de vue durant le test.

colonne d'adhésif formée. Une fois l'élongation maximale atteinte (ce qui correspond à la fin de l'expansion des cavités), de l'air pénètre dans l'adhésif. L'inclusion d'air est visible par un « redressement » de la colonne d'adhésif. Une fois l'équilibre atteint entre expansion des cavités et écoulement, la fibrillation commence (C).

Lors de l'étirement, certaines fibrilles rompent, sans que cela n'affecte le comportement global de l'adhésif : la rupture de ces fibrilles favorise l'étirement des fibrilles saines. Une hypothèse émise est que, dans ce cas, l'inclusion d'air se fait en deux

temps. En effet, au niveau du marqueur (B), certaines cavités coalescent, alors que d'autres, plus périphériques, éclatent vers l'extérieur. De fait, une première redistribution de l'air piégé dans l'adhésif se fait à ce niveau, ce qui provoque ensuite une dépression au centre de l'adhésif. C'est pour cette raison que la colonne d'adhésif formé par l'écoulement semble être aspirée vers le centre : la remontée du poinçon provoque l'aspiration de gaz, et ne déforme plus l'adhésif. Le début de la fibrillation se fait lorsqu'un peu d'air ambiant pénètre dans l'adhésif ; dans ce cas, l'inclusion d'air ne se fait pas brusquement, ce qui explique la douceur du changement de pente au niveau du marqueur (C). La redistribution de la pression au sein de l'adhésif explique que l'énergie mesurée soit plus faible pour le substrat *P4P*. En effet, l'adhésif peut dans ce cas relaxer les contraintes de manière plus importante, et est donc globalement moins sollicité.

Influence du traitement de surface sur l'adhérence de l'adhésif ABT M22N 10%

Contrairement aux deux adhésifs précédents, l'adhésif ABT M22N voit son énergie d'adhérence augmenter de 30% (20 mJ pour le traitement *AU* contre 30 mJ pour le traitement *P4P*). Notamment, les énergies après le maximum sont bien plus élevées pour le traitement *P4P* que pour le traitement *AU*.

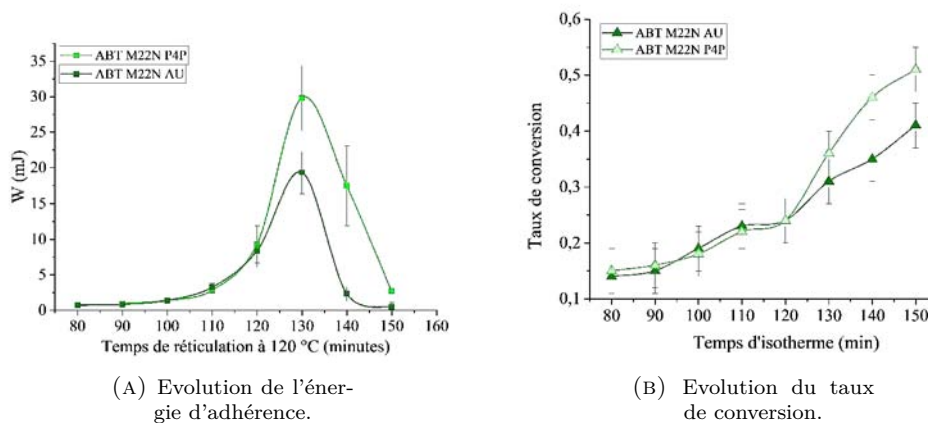


FIGURE 3.3.15 – Influence du traitement de surface sur l'évolution de l'adhésif ABT M22N.

Le taux de conversion vaut 0.36 ± 0.04 , contre 0.34 ± 0.04 pour le traitement *AU* (figure 3.3.15b). Le traitement *P4P* accélère donc la cinétique de réticulation de l'adhésif. L'avancement de la réaction étant plus élevé, l'adhésif est en mesure de développer plus de viscoélasticité que pour le traitement *AU*, ce qui est visible sur la Figure 3.3.15a, où l'adhérence maximale est supérieure pour le traitement *P4P*. Un changement global du comportement de l'adhésif n'est pas attendu. La Figure 3.3.16 illustre le comportement de l'adhésif, où l'allure de la courbe correspond à celle d'une courbe de type IV.

Comme expliquée auparavant, le marqueur (A) correspond à la fin de la croissance des cavités. La transition entre (A) et (B) indique la mise en place d'un écoulement élongationnel.

Cette transition dure plus longtemps pour le traitement *P4P*. L'expansion des bulles est ici relativement lente, ce qui explique que cette phase soit plus longue. Une fois la transition passée (B), l'adhésif résiste à l'étirement en se courbant, comme

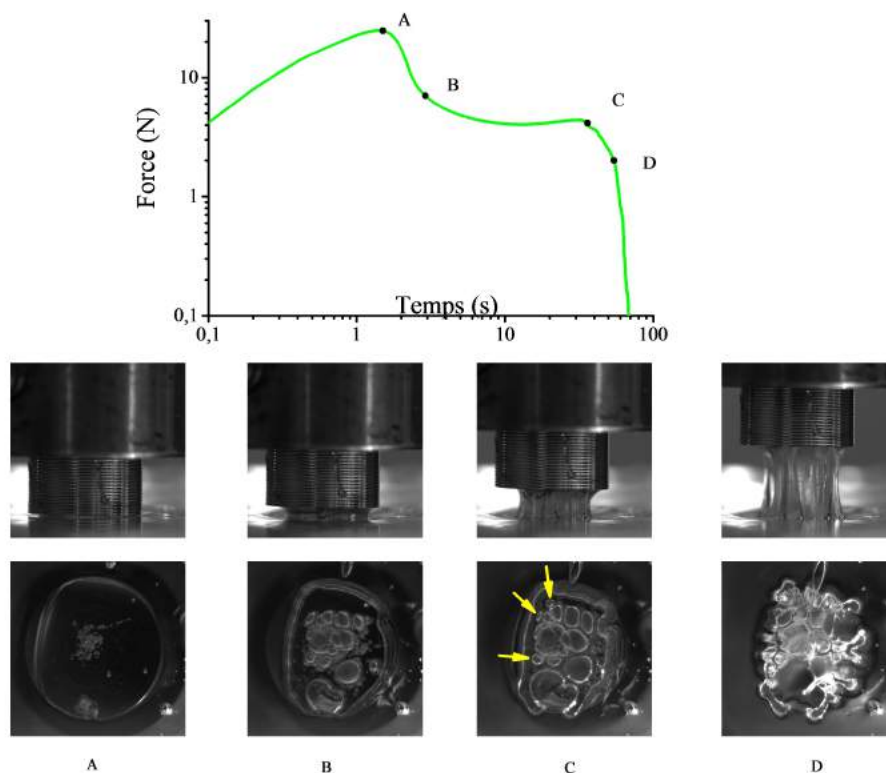


FIGURE 3.3.16 – Courbe Force - Déplacement pour l'adhésif ABT M22N sur un substrat P4P, après 130 minutes de réticulation. Les flèches jaunes sur l'étape C indique les cavités issues d'une deuxième cavitation.

si une dépression aspire l'adhésif vers le centre. L'adhésif étant incapable de se déformer, il résiste à la remontée du poinçon en rhéodurcissant, ce qui est visible par une remontée de la pente du plateau au niveau du marqueur (C). A ce moment, une deuxième cavitation apparaît (les nouvelles cavités sont indiquées par les flèches jaunes, sur les images correspondant au marqueur (C)), augmentant la résistance de l'adhésif à la traction. Cette deuxième cavitation correspond au pic de force du marqueur (C). Certaines cavités vont alors coalescer, ce qui permet à l'adhésif de relaxer une partie des contraintes imposées par la remontée du poinçon, visible par une chute de la force sur la figure 3.3.16.

Cette coalescence (qui peut être vue comme une fissure se propageant de proche en proche (TEISSEIRE et al., 2007)) est visible par une transition entre les marqueurs (C) et (D), ce dernier indiquant le début de la fibrillation.

Durant la fibrillation, l'adhésif rhéo-épaissit à nouveau jusqu'à ce que certaines fibrilles lâchent. Cela correspond à une nouvelle diminution de la force. Les dernières fibrilles sont ensuite étirées jusqu'à rupture. De la même manière qu'observé précédemment, les fibrilles qui cassent permettent aux fibrilles qui sont encore attachées de s'étirer davantage.

Conclusion

Ces observations montrent comment l'état de surface influence sur le comportement de l'adhésif. Il a été montré au Chapitre 2, section 2.2.1, que les copolymères influents sur la cinétique de réticulation. L'activation plasma des substrats interagit avec les

copolymères, ce qui modifie la cinétique de réticulation des adhésifs. Il a été montré par Hong *et al* (HONG et al., 1997) que l'ajout de billes de verre fonctionnalisées par un traitement de surface à base de silane modifie la cinétique de réticulation de l'adhésif, comparé à l'intégration de billes de verre « vierges ». Puisque les copolymères assurent la cohésion des adhésifs ABT, le traitement de surface peut interagir avec eux, et modifie en conséquence la réponse viscoélastique de ces adhésifs.

Cela se reflète ensuite par un changement temporel des mécanismes de dissipation lors du test de tack, en modifiant la réponse viscoélastique de l'adhésif. Le changement de viscoélasticité est observable par une modification de la durée des mécanismes dissipatifs. Par contre, l'ordre d'apparition de ces mécanismes reste inchangés pour les trois adhésifs : la cavitation précède un écoulement élongationnel, lequel peut être suivi par de la fibrillation.

Le changement temporel de mécanisme est surtout visible à partir d'un certain degré de réticulation : lorsque l'adhésif est trop « liquide », les interactions avec la surface ne peuvent être révélées. De la même manière, lorsqu'il est trop réticulé, la surface n'influe pas sur le test.

A partir de ces résultats, il est intéressant de concevoir un joint bi-adhésif en se plaçant à un temps de réticulation qui remplit deux conditions :

- Les mécanismes de dissipation ne doivent pas être affectés par un changement d'état de surface.
- Les adhésifs doivent présenter un contraste d'adhérence fort, que ce soit au niveau de l'adhérence mesurée ou au niveau du comportement global lors du test.

Ces deux conditions sont réunies pour les adhésifs AHT et ABT M52, pour une isotherme de 120 minutes. A ce temps, si la diffusion n'a pas eu lieu, il sera aisé de différencier les adhésifs au sein du joint. De plus, la surface ne devrait pas influencer les mesures. Les traitements de surface AU et P4P seront étudiés tout de même. La réalisation et l'étude d'un joint bi-adhésif JAPG fait l'objet de la section suivante.

3.4 Test de tack sur joint à gradient de propriétés

L'objectif de cette section est de montrer que le test de tack est suffisamment sensible pour détecter des variations d'adhérence sur un même joint adhésif.

L'échantillon pour le test de tack contient deux adhésifs, lesquels sont déposés sur un même substrat. L'adhésif ABT est déposé sur 15,6 % de la surface d'encollage (soit une surface de $7 \times 35 \text{ mm}^2$ pour une surface d'encollage totale de $45 \times 35 \text{ mm}^2$) et l'adhésif AHT sur le reste (figure 3.4.1). Le protocole de préparation des échantillons reste ensuite le même. Un tel échantillon sera dénommé « H1 » (pour « Hybride ») dans la suite de la section.

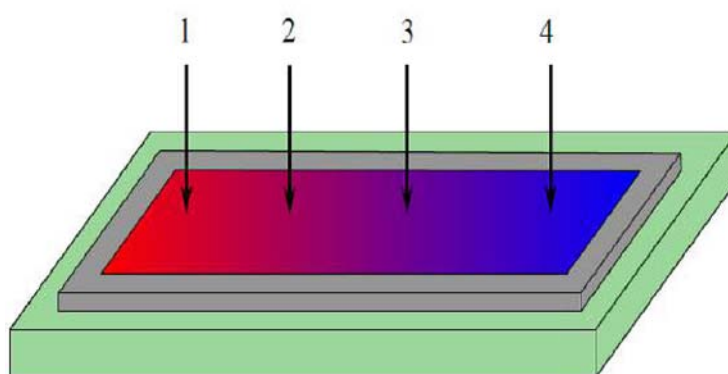


FIGURE 3.4.1 – Echantillons de tack bi-adhésif (H1) contenant de l'AHT (à gauche) et de l'ABT M52 (à droite).

La diffusion se fait de l'adhésif ABT M52 vers l'adhésif AHT. Les flèches indiquent les zones sur le joint où les expériences de tack sont réalisées. Le test est effectué sur une ligne le long du joint. Une expérience de tack est réalisée dans la zone ABT M52, qui correspond par la suite au « point 4 ». Une autre est réalisée sur la partie adjacente, nommée « zone de diffusion » (point 3). Enfin, deux autres sont réalisées dans la zone AHT (points 1 et 2) (figure 3.4.1). Quatre expériences de tack sont donc réalisées par ligne de test, et trois essais sont réalisés au niveau de chaque zone.

Chaque expérience (chaque point) donne une courbe Force-Temps, ainsi qu'une énergie d'adhérence. Si la diffusion n'a pas lieu, le point 4 devra donner un comportement et une adhérence associés très proches de ceux mesurés pour l'adhésif ABT M52 après 120 minutes. De la même manière, sans diffusion, les points 1, 2 et 3 devraient donner des résultats proches de ceux de l'adhésif AHT.

3.4.1 Caractérisation FTIR des échantillons hybrides

Avant de procéder aux tests de tack, une vérification de la diffusion des copolymères est effectuée par FTIR. Trois prélèvements seront effectués par points (figure 3.4.1), en prenant soin d'être suffisamment éloigné des bords de l'échantillon. Comme expliqué au Chapitre 2, section 2.2.3, cette méthode expérimentale permet de suivre l'évolution de l'intensité de la bande caractéristique des copolymères (1730 cm^{-1} ,

vibration d'une double liaison C=O). Les résultats de l'analyse FTIR sont présentés en figure 3.4.2, pour les traitements de surface *AU* et *P4P*.

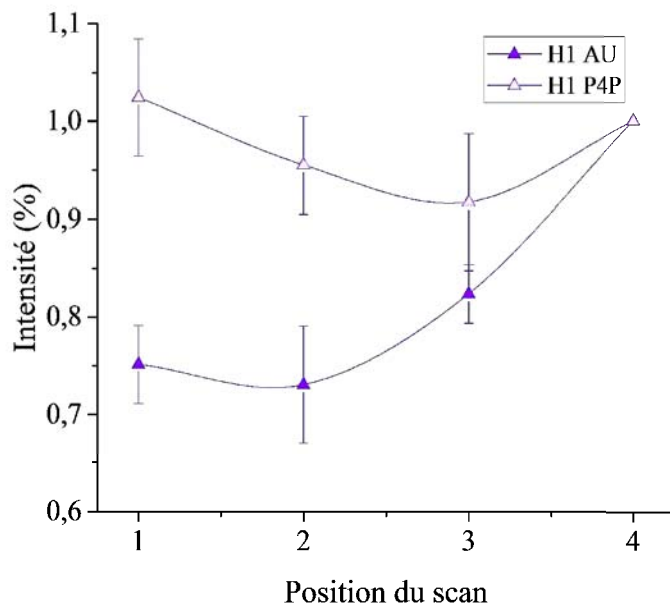


FIGURE 3.4.2 – Intensité de la bande caractéristique des copolymères le long d'un joint H1.

Le point 4, qui est pris à l'endroit initialement composé d'ABT M52, est choisi comme point de référence. La figure 3.4.2 est tracée de manière à ce que les intensités associées aux points 1, 2 et 3 soient normalisées par l'intensité au point 4. Celle des autres points seront donc des intensités relatives. Dans ce cas, l'absence éventuelle de copolymères sera traduite par une intensité nulle.

Pour les deux traitements de surface, la diffusion a bien lieu. En effet, des copolymères sont détectés en chaque point. Aux incertitudes près, dans le cas du traitement de surface AU, l'intensité décroît au fur et à mesure que l'on avance dans la partie AHT. Il existe donc un gradient de copolymères le long du joint. Pour le traitement P4P, au vu des incertitudes de mesure, la diffusion des copolymères semble homogène.

Ces analyses montrent que le traitement de surface a effectivement une influence sur la diffusion des copolymères. Le fait que le traitement P4P favorise la diffusion des copolymères par rapport au substrat AU montre que l'adhésif ABT M52 possède une affinité réduite avec les substrats P4P. Comme montré en tableau 3.3.1, ce traitement de surface augmente les composantes polaires et dispersives du verre. Les copolymères M52 possèdent un caractère polaire, porté par les blocs PMMA. Il est possible que les copolymères soient plus attirés par la surface, ce qui favorise leur diffusion dans l'adhésif. Dans le même ordre d'idée, le traitement de surface permettrait une interaction entre le substrat et la matrice époxyde-amine plus forte, notamment par le biais de ponts hydrogènes. Les copolymères étant amphiphiles, une telle interaction favoriserait également leur diffusion.

La section suivante se focalise sur la caractérisation de l'énergie d'adhérence de joints hybrides H1, pour chaque traitement de surface

3.4.2 Mesure de l'adhérence d'échantillons hybrides

Une comparaison des énergies d'adhérence le long du joint est effectuée en figure 3.4.3, pour un substrat AU.

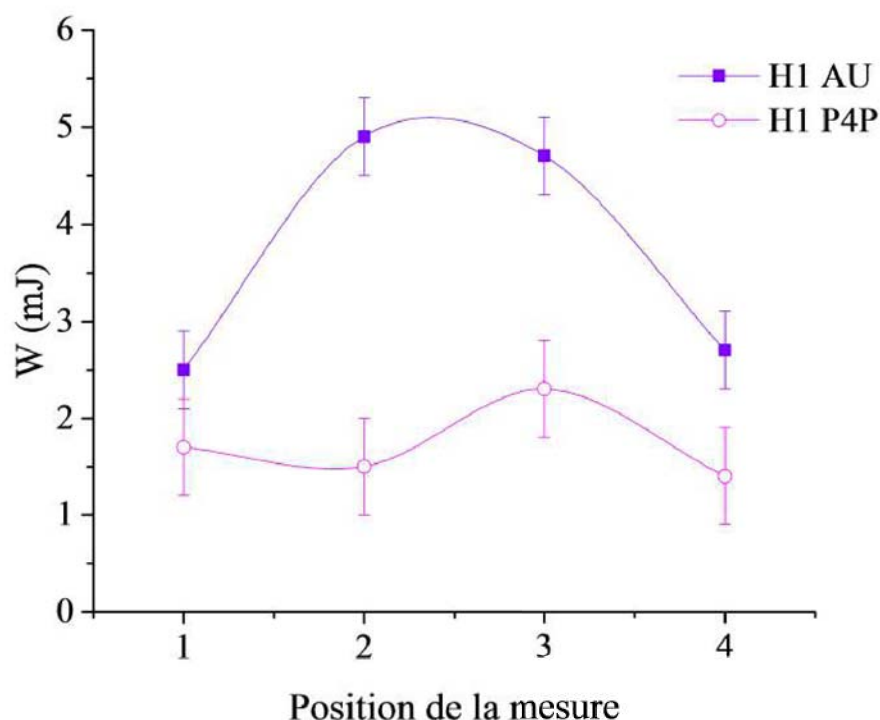


FIGURE 3.4.3 – Mesures de l'énergie d'adhérence le long du joint H1, pour les deux traitements de surface, après 120 minutes à 120 ° C.

Cette figure montre que l'énergie d'adhérence varie le long du joint. La variation, aux incertitudes près, est clairement visible pour le traitement de surface AU. La variation d'énergie d'adhérence est donc attribuable à une différence de concentrations en copolymère le long du joint d'adhésif, comme indiquée par l'analyse infrarouge en début de section.

Elle montre également que l'énergie mesurée est maximale dans la zone de diffusion, au niveau du point 2.

Pour le traitement P4P, le joint H1 semble être homogène. Cela peut s'expliquer par une mauvaise affinité entre les copolymères M52 et le substrat traité P4P, comme vu en section 3.3.2 (cf : figure 3.3.13.).

Le test de tack est donc un outil suffisamment sensible pour détecter une variation d'adhérence le long d'un joint adhésif (La variation d'énergie la plus importante vaut 2.5 mJ).

Comme effectué en section 3.3, les mécanismes de dissipation sont étudiés en détails pour chaque point de mesure du joint H1 sur substrat AU. L'évolution de ces mécanismes de dissipation est représentée sur la figure 3.4.4.

L'adhésif AHT, après 120 minutes, se comporte comme un liquide comme décrit en section 3.3.1 (« adhésif AHT »). L'adhésif ABT M52, après 120 minutes, se comporte comme un solide, comme expliqué en section 3.3.1 (« adhésif ABT M52 »). L'adhésif H1 présente un comportement très similaire à celui de l'adhésif AHT après 130 minutes. L'énergie mesurée aux points 2 et 3 est très proche de celle d'un adhésif AHT après 130 minutes.

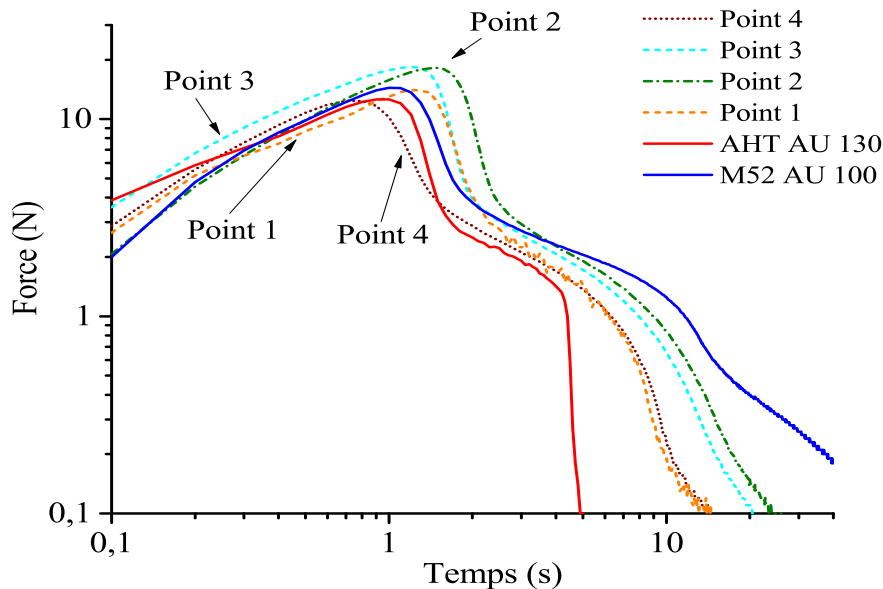


FIGURE 3.4.4 – Allure des courbes Force - Déplacement sur un joint bi-adhésif, pour un substrat AU, comparée aux allures de courbes AHT AU 130 et ABT M52 100.

L'évolution des mécanismes de dissipation est représentée sur la figure 3.4.4.

Nous rappelons que le point 4 est situé dans une zone initialement composé d'adhésif ABT M52. Les points 1, 2 et 3 sont situés dans une zone composée initialement d'adhésif AHT.

Deux informations importantes peuvent être lues sur le graphe. La première montre que le comportement de l'adhésif le long du joint est graduée entre un adhésif AHT et ABT M52. Le comportement d'un AHT ou ABT M52 après 120 minutes n'est pas retrouvé. Les taux de conversion associés aux adhésif AHT 130 et ABT M52 100 valent respectivement 0.36 ± 0.04 et 0.38 ± 0.04 . Il est alors supposé que le taux de conversion le long du joint hybride est voisin de ces valeurs. Dans ce cas, la présence de copolymères induite par diffusion explique la graduation de propriétés observée.

La deuxième montre que la durée associée à la croissance des cavités (c'est-à-dire, le temps qu'il faut pour atteindre le pic de force), est différente pour chaque point. Notamment, la cavitation dure le plus longtemps pour le point 2, alors qu'elle a une durée similaire pour les points 1 et 3. Au niveau du point 4, la cavitation dure le moins longtemps.

Les courbes relatives aux points 1, 2 et 3 ont une allure similaire. Les mécanismes dissipatifs sont donc identiques. Ils sont simplement décalés dans le temps car ils suivent la cavitation, et ceux associés au point 2 durent le plus longtemps.

Il faut également noter que la fibrillation des points 2 et 3 se rapproche le plus de celle de l'ABT M52 100.

Ces descriptions montrent que le comportement du joint H1 est hétérogène. En effet, les phénomènes dissipatifs sont les mêmes mais leur durée est différente. Cette durée influe sur l'adhérence car pour le point 2 où les phénomènes dissipatifs sont les plus longs, l'adhérence obtenue est la plus élevée.

La durée des mécanismes dissipatifs augmente pour les points situés sur la zone de diffusion : les mécanismes dissipatifs associés aux points situés au niveau de la zone de diffusion durent le plus longtemps. La zone de diffusion est donc la zone la plus adhérente.

3.5 Discussion

3.5.1 Comparaisons des mécanismes dissipatifs à iso-conversion

D'après les observations effectuées, les phénomènes succédant à la cavitation sont différents selon les temps d'isothermes. En analysant plus finement les courbes Forces - Temps, il est possible de décrire la durée des phénomènes ainsi que leurs intensités. De plus, en comparant les données des adhésifs AHT et ABT, il est possible de déterminer quels phénomènes dépendent de quels paramètres.

Impact des copolymères triblocs sur l'adhérence

Les tests de tack sont contrôlés dans la présente étude par deux paramètres : le taux de réticulation qui dépend directement de la durée de l'isotherme et du traitement de surface, ainsi que l'ajout de nanoparticules. La présence de ces dernières modifie la viscoélasticité des adhésifs, et donc la dépendance en temps des différents mécanismes de dissipation observés.

Pour effectuer des comparaisons pertinentes, l'analyse se fera à iso-conversion, c'est-à-dire lorsque la masse entre enchevêtrement est équivalente pour chaque adhésif. Dans cette section, les graphes sont représentés dans le domaine Contrainte - Déformation, toujours en double échelle logarithmique. La contrainte et la déformation sont définies par les équations 3.2 et 3.3 de la section 3.1.1. Cela permet de prendre en compte l'aire de contact, qui n'est pas forcément la même lors de chaque tests.

Le comportement des adhésifs comparés à iso-conversion est représenté en figure 3.5.1, pour des substrats **AU**. Les taux de conversion valent 0.33 ± 0.04 pour l'adhésif AHT après 130 minutes, 0.32 ± 0.04 pour l'adhésif ABT M22N après 90 minutes, et 0.3 ± 0.04 pour l'adhésif ABT M22N après 130 minutes.

La première information à tirer de ce graphe est que la valeur du pic de contrainte est différente pour chaque adhésif. La valeur ce pic est plus importante pour l'adhésif ABT M22N, alors qu'elle est plus faible pour l'adhésif ABT M52 (resp. 0.57 MPa, 0.17 MPa et 1.13 MPa pour les adhésifs AHT, ABT M52 et ABT M22N). La pente de la courbe menant au pic de force est identique pour les trois adhésifs. Puisque ces courbes sont tracées à iso-conversion, cela revient à dire que le module élastique développé par les adhésifs ne dépend pas de l'incorporation des nanoparticules, à ce niveau de conversion. En effet, le nombre de moles de copolymères ajoutés ($\sim 10^{-5}$) est faible comparé au nombre de moles du mélange époxyde-amine ($\sim 10^{-2}$) (BRETHOUS, 2013).

Par contre, ces dernières ont un effet sur la durée des phénomènes. En effet, pour l'adhésif ABT M22N, les copolymères M22N retardent la cavitation. La cavitation est donc plus énergivore pour cet adhésif. Dans le cas de l'adhésif AHT, la cavitation a une durée très proche de celle de l'adhésif ABT M22N (0.2 secondes contre 0.4 secondes). Par contre, la cavitation dure moins de 0.1 secondes pour l'adhésif ABT M52.

Cette différence s'explique par le fait que les cavités formées dans le cas de l'adhésif ABT M52 sont plus grosses et moins nombreuses. Or, à volume constant, il est plus dur de faire croître un grand nombre de bulles qu'une bulle unique. Cela est notamment dû au fait que, plus les bulles sont petites, plus leur rayon de courbure est petit. Cet adhésif possède une capacité à s'écouler plus grande que les deux autres

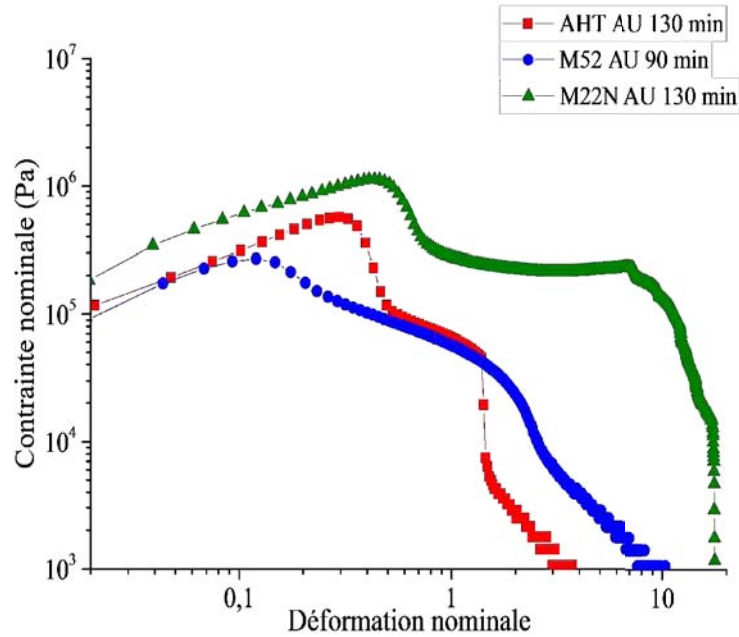


FIGURE 3.5.1 – Comparaison, dans un diagramme Contrainte-Déformation, à iso-conversion, des phénomènes dissipatifs ayant lieu pour des tests de tack, pour chaque adhésif sur un substrat AU.

ce qui explique le fait que les cavités soient plus volumineuses.

Après la cavitation, une chute de la force est enregistrée. Cette chute de force représente la transition entre la croissance des cavités et la mise en place d'un écoulement élongationnel. Il a été vu que plus la chute de force est douce, plus l'adhésif peut s'écouler. L'adhésif AHT est donc l'adhésif qui s'écoule le moins bien, alors que l'adhésif ABT M52 s'écoule le mieux.

Ensuite, un plateau de force est enregistré. Ce plateau correspond à une compétition entre expansion des cavités, écoulement de l'adhésif, et, dans certains cas, propagation de fissure externe en volume. Les adhésifs AHT et ABT M22N mettent en compétition trois phénomènes dissipatifs en compétition (expansion des cavités, écoulement élongationnel et propagation de fissure), ce qui peut être vu comme une « victoire » des cavités sur l'écoulement. Ces phénomènes sont plus énergivores pour l'adhésif ABT M22N. L'adhésif ABT M52 dissipe de l'énergie par expansion des cavités et écoulement élongationnel. Ce dernier aspire les cavités, ce qui peut être vu comme une « victoire » de l'écoulement sur l'expansion des cavités.

Enfin, les adhésifs fibrillent. Plus la chute de force est verticale, moins la fibrillation est énergivore.

Pour l'adhésif ABT M22N, il existe une transition entre la phase de compétition et la phase de fibrillation. Cette transition correspond à un changement de configuration des fibrilles : l'adhésif passe d'une fibrille nervurée à plusieurs fibrilles. Ce changement de configuration est dû à une inclusion d'air au sein de l'adhésif, ce qui libère l'air piégé auparavant par la formation de la fibrille nervurée. L'inclusion d'air permet de séparer la fibrille nervurée en plusieurs fibrilles. Dans le cas des deux

autres adhésifs, les fibrilles s'amincissent au cours du test et coalescent, jusqu'à détachement de la dernière fibrille.

En admettant que le fait de se placer à iso-conversion permet d'affirmer que la même quantité de produits sont formés par la réticulation, la discussion précédente montre que les copolymères permettent d'augmenter la part de viscoélasticité de l'adhésif (figure 3.5.1). En effet, la durée des principaux mécanismes dissipatifs est allongée pour les adhésifs ABT. Cela explique le fait qu'un nombre de cavités plus faible croissent pour ces adhésifs, et permet aussi d'expliquer que les phases d'écoulement soient plus énergivores.

La différence de comportement entre adhésif ABT peut s'expliquer d'une part par le fait que les copolymères M22N sont fonctionnalisés, ce qui augmente leur miscibilité dans l'époxy. Les interactions époxy - copolymères sont alors plus importantes, ce qui renforce l'enchevêtrement physique des copolymères et donne à l'adhésif ABT M22N une résistance à la déformation accrue.

Les mesures de viscosité complexe (figure 3.2.6) montrent que la viscosité complexe de l'adhésif ABT M22N est bien supérieure à celle de l'adhésif ABT M52, ce qui va dans le sens d'interactions renforcées entre la matrice époxy et les copolymères M22N.

Il faut également noter que le taux de conversion étudié ici est celui qui permet à l'adhésif ABT M22N de développer le maximum de dissipation énergétique.

D'autre part, la différence de comportement peut aussi venir d'une différence de morphologie due à une auto-organisation différente des copolymères M22N et M52.

Il est possible qu'à ce moment de la réaction de réticulation, les copolymères M52 ne soient pas dans leur configuration optimale par rapport au système époxyde-amine utilisé, car le taux de conversion est trop faible pour atteindre cet état.

Dans ce cas, la morphologie du système défavorise l'adhérence du système. En effet, cet adhésif développe le plus de dissipation énergétique après 110 minutes à 120 ° C. A ce moment, il est possible que la masse molaire des produits formés par réticulation soient suffisamment grandes pour que les copolymères s'auto-organisent dans une configuration optimale.

Dans tous les cas, la fonctionnalisation des copolymères permettrait d'accélérer l'accès au système à une morphologie optimale.

Impact du traitement de surface sur l'adhérence

Comme vu en section 3.4, le traitement de surface n'a pas d'influence notable sur l'adhésif AHT. La Figure 3.5.2, illustre le comportement de l'adhésif AHT pour les deux traitements de surface, à iso-conversion (0.33 ± 0.04 pour les substrats P4P, 0.36 ± 0.04 pour des substrats AU, après 130 minutes). La cavitation a la même durée, mais requiert plus d'énergie dans le cas du traitement P4P. Par contre, pour ce même traitement, l'adhésif a plus de mal à fibriller. Le traitement de surface n'a pas d'influence sur la capacité de l'adhésif à s'écouler. En effet, les pentes des courbes associées à un écoulement sont identiques dans les deux cas. Cet écoulement étant une réorganisation des macromolécules présentes, il est normal qu'à iso-conversion, cette réorganisation soit similaire.

Le traitement de surface a une influence sur le comportement de l'adhésif ABT M52, toujours en se plaçant à iso-conversion pour les comparaisons (0.32 ± 0.04 pour

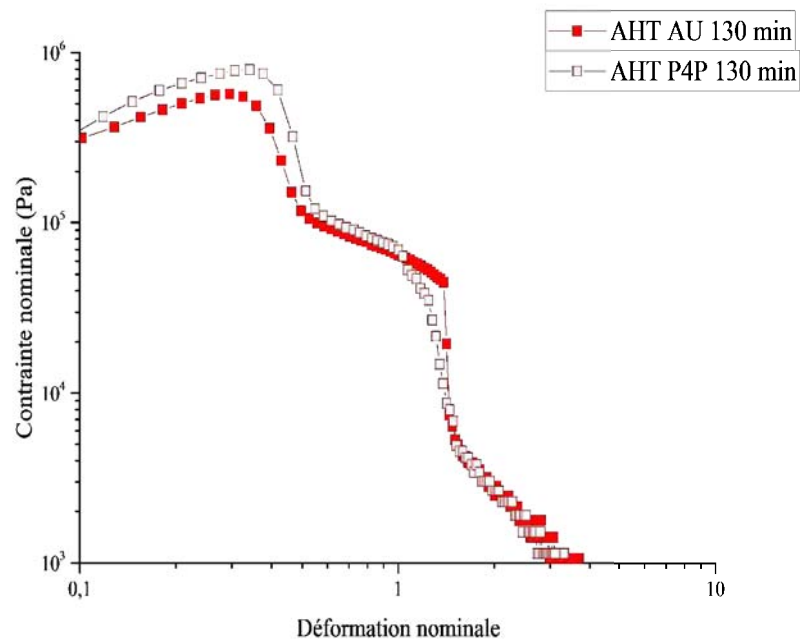


FIGURE 3.5.2 – Comparaison du comportement de l'adhésif AHT à iso-conversion, pour chaque traitement de surface.

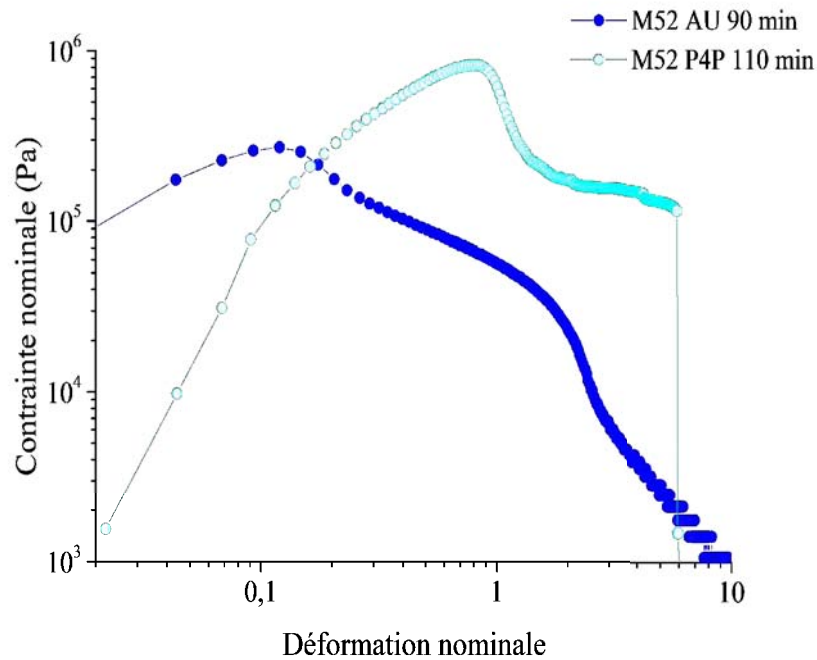


FIGURE 3.5.3 – Comparaison du comportement de l'adhésif ABT M52 à iso-conversion, pour chaque traitement de surface.

les substrats P4P, 0.37 ± 0.04 pour des substrats AU), comme illustré en Figure 3.5.3. L'adhésif ABT M52 développe plus de viscoélasticité sur un substrat P4P. L'intensité de la cavitation, sa durée et la pente de la droite menant au pic de contraintes sont supérieures pour ce traitement de surface. L'adhésif résiste mieux à l'écoulement, et fibrille de manière plus importante. Le traitement de surface permet d'augmenter l'adhérence de l'adhésif, en augmentant les contributions de la cavitation et de la

fibrillation à l'énergie dissipée.

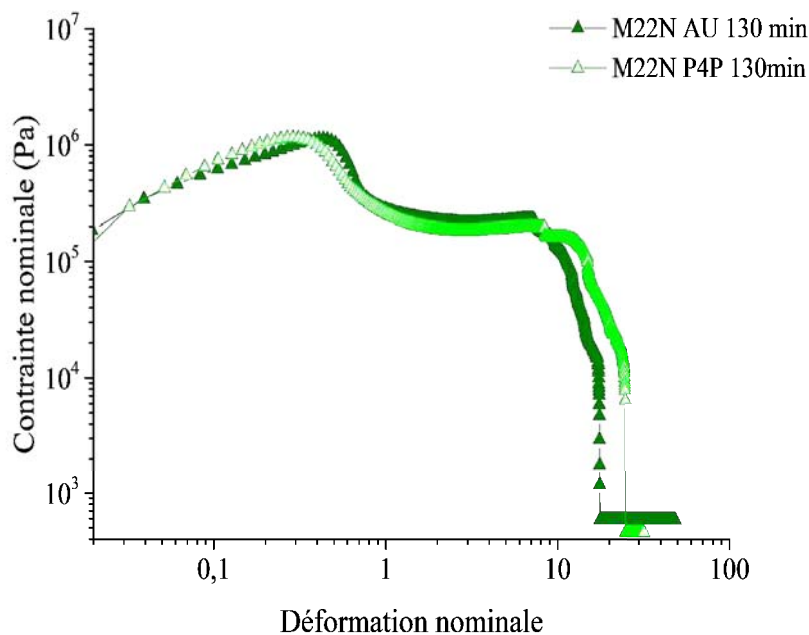


FIGURE 3.5.4 – Comparaison du comportement de l'adhésif ABT M22N à iso-conversion, pour chaque traitement de surface.

Le traitement de surface P4P augmente l'adhérence de l'adhésif ABT M22N, comme illustré en figure 3.5.4.

Dans le cas du traitement P4P, l'adhésif cavite moins (l'intensité de la cavitation est plus faible) mais s'écoule mieux (l'intensité de la transition entre le pic de force et le plateau de dissipation est plus faible). Par contre, la fibrillation est supérieure. Cela est dû au fait que les fibrilles sont moins nombreuses, mais ont un diamètre plus important. Elles possèdent donc une résistance à la sollicitation moindre, mais peuvent être étirées plus facilement. L'augmentation de l'adhérence est donc due à une ductilité plus prononcée.

Le traitement de surface permet donc d'augmenter l'adhésion entre l'adhésif AHT et le substrat. Cet adhésif est donc plus adhérent sur un substrat P4P.

Dans le cas de l'adhésif ABT M52, le traitement de surface semble modifier le rapport de force entre adhésion et cohésion. La modification de la cohésion se ferait par une auto-organisation différente des copolymères pour chaque traitement de surface. Pour le substrat P4P, une configuration plus favorable serait atteinte. Cela permettrait à l'adhésif de développer plus d'enchevêtrements physiques. La modification de l'adhésion par le traitement de surface se ferait par une modification de la rugosité de la surface du substrat (ABENOJAR et al., 2013). Les copolymères proches de la surface créeraient alors davantage d'ancrages mécaniques.

Pour l'adhésif ABT M22N, l'augmentation globale de l'énergie d'adhérence pour les substrats P4P proviendrait cette fois d'une adhésion amoindrie, au profit d'une cohésion plus importante. Il est possible que les copolymères soient repoussés par la surface. Dans ce cas, il y a plus de copolymères disponibles lors de l'étirement de l'adhésif, ce qui entraîne une cohésion apparente plus importante. Il est aussi possible d'imaginer l'inverse : les copolymères seraient attirés par la surface. Etant

polaires, ces derniers écranteraient le substrat. Dans ce cas, l'adhésion se ferait en volume de l'adhésif, expliquant une augmentation apparente de la cohésion.

Estimation de l'énergie de fracture à iso-conversion

L'influence de l'ajout de copolymères et du traitement de surface peut également être décrite en estimant l'énergie de fracture totale, puis en séparant cette énergie en deux contributions : une contribution associée à la cavitation, et une contribution associée à la fibrillation.

L'énergie de fracture (c'est-à-dire, l'énergie d'adhérence ramenée à la surface de contact initiale) est estimée par l'aire sous la courbe dans un diagramme Contrainte-Déformation (3.1). La contribution de chaque phénomène est donc estimée en délimitant correctement l'aire qui correspond au phénomène. La contribution de la cavitation est généralement prise comme l'aire sous le pic de contrainte. Or, d'après les observations effectuées, la cavitation dans le sens d'une croissance des bulles en 3D ne se fait que lors de la montée en force.

Il est pertinent d'estimer l'aire sous cette partie de la courbe (qui correspond à la zone I de la figure 3.2.7) comme énergie de cavitation. Les contributions énergétiques des zones II, III et IV de la figure 3.2.7 peuvent être regroupées sous le terme contribution de la fibrillation. Cela se justifie en supposant que les contributions de ces zones sont toutes d'origines visqueuses.

Les contributions à l'énergie d'adhérence, prises à iso-conversion pour les courbes des figures 3.5.2 à 3.5.4, sont regroupées en figure 3.5.5.

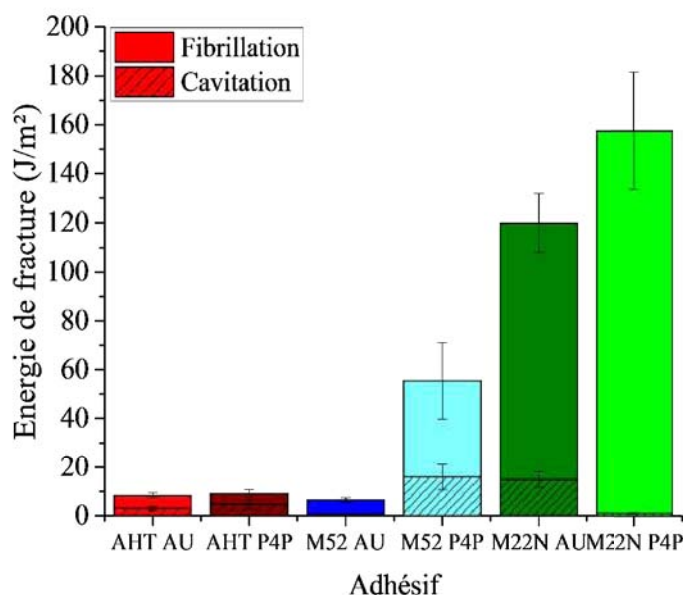


FIGURE 3.5.5 – Energie de fracture calculée à partir de l'équation 3.1, et contributions de la cavitation et de la fibrillation.

La figure 3.5.5 résume parfaitement les descriptions effectuées jusque-là. Les adhésifs ABT ont une contribution à la fibrillation plus importante, ce qui permet aussi de dire que l'ajout des copolymères augmente la dissipation viscoélastique de l'adhésif. Cet aspect dissipatif est aussi visible dans la contribution à la cavitation,

qui est en général plus importante pour les adhésifs ABT. Comme expliqué auparavant, cela est dû à une croissance des cavités plus lente, ralentissement attribué à une augmentation de la viscosité de l'adhésif.

3.5.2 Impact d'un gradient de propriétés sur l'adhérence

Grâce aux analyses effectuées ci-avant, il est maintenant aisé d'expliquer le comportement d'un joint hybride, en termes de mécanismes dissipatif. Il est important de rappeler que l'adhésif AHT, après 120 minutes à 120 ° C, se comporte comme un liquide, ce qui implique des énergies de fracture faible. Au contraire, l'adhésif ABT M52 se comporte comme un solide après 120 minutes à 120 ° C, atteignant des énergies de fracture relativement importante. Le tableau 3.5.1 permet d'apprécier l'impact de la diffusion des copolymères sur l'énergie de fracture du joint d'adhésif H1.

| | H1 | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | Point 1 | Point 2 | Point 3 | Point 4 |
| énergie de fracture AU (J/m ²) | 17,7 ± 2,8 | 34,7 ± 4,3 | 33,2 ± 3,5 | 19,1 ± 2,4 |
| énergie de fracture P4P (J/m ²) | 12 ± 1,2 | 10,6 ± 1,1 | 16,3 ± 1,9 | 11,3 ± 1,5 |

TABLEAU 3.5.1 – Estimation de l'énergie de fracture due à la graduation de propriétés de joints H1, selon le traitement de surface.

Le tableau 3.5.1 montre que l'énergie de fracture varie le long du joint. De plus, les mesures dans la zone de diffusion (points 2 et 3) montre que cette zone est plus adhérente que les zones initialement mono-adhésive.

Par contre, il est difficile de déterminer un taux de conversion unique pour le joint hybride. Aucune comparaison avec les joints mono-adhésifs ne peuvent être effectuées. Du point de vue des énergies de fracture, le traitement AU est celui qui favorise le mieux une graduation des propriétés. Le traitement P4P « détruit » le concept du joint hybride car la concentration en copolymères est homogène le long du joint. Dans la section suivante, une courte discussion est présentée sur la présence d'un écoulement lors des tests de tack. Notamment, l'écoulement concerne une zone bien plus large que le diamètre du poinçon. Cela signifie que, d'une part, le calcul des énergies de fracture doit être plus complexe que celui de l'équation. D'autre part, il est possible que la mesure au point 1 modifie la répartition des copolymères au point 2, changeant ainsi la réponse de l'adhésif en ce point. Le fait que le tack soit interventionniste n'enlève rien à sa précision sur les mesures de variations d'adhérence ; une analyse plus poussée du champ de contraintes pour l'utilisation d'adhésifs thermodurcissables est par contre nécessaire.

Le test de tack est malgré tout un outil suffisamment performant pour caractériser un gradient de propriétés le long d'un JAPG. Ce test pourrait être utilisé pour vérifier qu'un joint adhésif est bien homogène lors de la phase d'encollage.

3.5.3 Mise en évidence d'un écoulement lors du test de tack

Dans la revue de littérature de la section 3.1.1, il a été abordé le fait qu'un bon PSA est un adhésif qui se comporte comme un gel, avec une part de fibrillation importante. Or, dans les publications revues, il est explicité qu'aucun écoulement ne peut avoir lieu pour alimenter les fibrilles (CRETON et al., 2002). Or, pour les adhésifs **thermodurcissables** étudiés dans le présent manuscrit, un drain de matière est

présent et observé. Cela se traduit sur les courbes de tack par la présence d'un plateau, comme ceux observés sur les courbes de la figure 3.5.1.

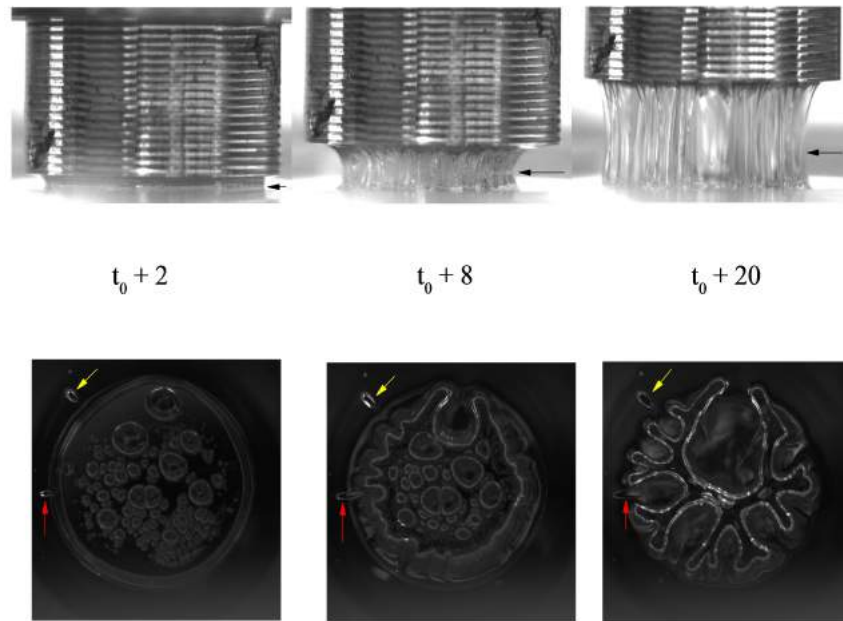


FIGURE 3.5.6 – Mise en évidence d'une phase d'écoulement lors d'un test de tack, ici pour l'adhésif M22N après 120 minutes, sur un substrat **AU**. Le temps t_0 correspond au début de la remontée du poinçon. La flèche noire indique le changement de courbure de l'adhésif au cours du test. Les flèches jaunes et rouges indiquent des bulles périphériques au test qui sont affectées par un écoulement lors de la remontée du poinçon.

Les plateaux mettent en évidence une phase d'écoulement. Un exemple d'observations d'écoulement est illustré en figure 3.5.6. Sur la série d'images du haut de cette figure, l'adhésif M22N après 120 minutes sur substrat **AU** est observé sur le côté, alors qu'il est observé par le bas pour la série du bas. La flèche noire indique un changement de courbure de l'adhésif. Ce changement de courbure entre les images à $t_0 + 2$ et $t_0 + 8$ indique la propagation d'une fissure circulaire externe, ce qui correspond à la formation d'une fibrille nervurée (« bulk fingering » d'après Crosby *et al* (CROSBY *et al.*, 2000)). Cette fibrille est alimentée par un drain de matière de l'adhésif environnant.

Les flèches jaunes et rouges indiquent la position de deux bulles d'air placées à l'extérieur de la zone de contact du poinçon. Au fur et à mesure que le poinçon remonte, l'adhésif est aspiré. La flèche jaune indique que la bulle ainsi repérée n'est affectée par l'écoulement que pendant les 8 premières secondes du test, ce qui correspond à la fin de l'écoulement et au début de la fibrillation. La flèche rouge permet de repérer un bulle qui est plus proche, mais toujours externe à la zone de contact du poinçon. Cette bulle est aspirée tout au long du test, même si elle n'est grandement déformée que pendant les 8 premières secondes du test. Ces observations permettent d'affirmer qu'un écoulement de matière a bien lieu pendant le test, et que cet écoulement est alimenté par un drain d'adhésif au pied des fibrilles. Lorsque l'écoulement s'arrête, l'adhésif est étiré et la fibrillation commence.

La présence d'un écoulement comme mécanisme dissipatif semble être une différence majeure entre adhésifs thermoplastiques et thermodurcissables.

Conclusion

Ce chapitre a permis de relever le défi d'estimer l'adhérence d'adhésifs thermodurcissables à l'état de gel, lors de la phase d'encollage. Dans cet état, la réponse des adhésifs à une sollicitation est fortement viscoélastique.

Un test de tack à poinçon plat a été mis en place pour pouvoir étudier la dissipation viscoélastique des adhésifs. Le défi majeur relevé a été la mise en place d'une méthodologie permettant de déterminer le comportement d'un adhésif thermodurcissable à température ambiante. En effet, les adhésifs étudiés réticulent en température, et doivent donc être refroidis pour stopper la réaction de réticulation, après un temps de réticulation donné. La réticulation s'est faite sur des substrats en verre, à une isotherme de 120 ° C, température permettant d'accéder à plusieurs niveaux de réticulations différents, suffisamment espacés dans le temps pour étudier l'évolution des phénomènes dissipatifs en fonction de l'avancement de la réticulation. Une fois les bornes de l'intervalle (évolution de l'état liquide à l'état solide) d'étude déterminées, la caractérisation des adhésifs a été réalisée par le test de tack à poinçon plat.

L'adhérence des adhésifs passe par un maximum, au fur et à mesure que le taux de conversion augmente. Le maximum d'adhérence mesuré est quatre fois plus élevé pour les adhésifs ABT. La mesure des taux de conversion de chaque adhésif, au maximum de l'adhérence, a montré que les adhésifs ABT présentent un taux de réticulation plus faible que l'adhésif AHT. Les observations optiques des mécanismes de dissipation qui ont lieu lors de la phase de décollement lors du test ont montré que les adhésifs ABT possèdent une viscoélasticité importante. En effet, le principal mécanisme de dissipation de l'adhésif AHT est la cavitation. Au contraire, les adhésifs ABT montrent une fibrillation importante, en plus de la cavitation. L'amélioration du comportement fibrillaire a été attribuée à la présence des copolymères, qui offrent une densité d'enchevêtrement physiques autrement plus importante. Les copolymères permettent donc de renforcer la cohésion de l'adhésif, tout en assurant une bonne adhésion avec le substrat.

Les mécanismes de dissipation s'expriment différemment selon la nature des copolymères. L'adhésif ABT M52, dont les copolymères possèdent une part Pba plus importante, montrent une bonne capacité à s'écouler et à fibriller. Les copolymères M22N sont plus rigides grâce à une part PMMA plus importante. Ces copolymères contiennent des greffons de DMA sur les blocs PMMA, augmentant ainsi leur polarité. L'intensité des enchevêtrements physiques avec la matrice époxyde-amine est alors augmentée. Ces deux effets font que l'adhésif ABT M22N s'écoule moins, et rhéo-épaissit lors du test.

L'influence de l'énergie de surface du substrat sur l'adhérence des adhésifs a été étudiée, en modifiant par plasma corona les substrats.

Le traitement de surface n'a pas d'influence sur l'adhérence de l'adhésif AHT. Par contre, ce dernier modifie l'adhérence des adhésifs ABT. Notamment, le maximum d'adhérence n'est pas atteint pour le même temps de réticulation. La modification d'énergie de surface du substrat altère la cinétique de réticulation des adhésifs, ce qui modifie donc leur cohésion. Les mécanismes dissipatifs ne changent pas, mais leur durée est modifiée : le traitement de surface modifie donc la réponse viscoélastique des adhésifs ABT. Ce dernier augmente l'adhérence de l'adhésif ABT M52. Une comparaison à iso-conversion montre que le traitement de surface permet d'accéder plus tôt à une adhérence maximale. Le traitement modifie les espèces chimiques superficielles, et donc de modifier sa polarité. L'augmentation de l'adhérence se ferait

par une augmentation de l'adhésion (c'est-à-dire, une augmentation des interactions entre l'adhésif et le substrat).

Les effets du traitement de surface sont plus subtils pour l'adhésif ABT M22N. Les modifications topologiques du substrat semblent défavoriser l'adhésion. Il est possible que les copolymères soient repoussés par le substrat, ce qui expliquerait qu'à iso-conversion, l'adhésif s'écoule mieux sur un substrat traité. L'adhésif étant moins accroché au substrat, il peut développer plus de viscoélasticité lors de la fibrillation, d'où une cohésion apparente plus importante.

Cette partie de l'étude a donc montré que l'ajout de copolymères à la matrice époxyde-amine permet d'augmenter significativement l'adhérence des adhésifs, pour les deux traitements de surface étudiés.

La deuxième partie a concerné la caractérisation du joint adhésif à gradient de propriétés (JAPG) a ensuite été conçu. Dans l'optique de montrer la faisabilité de la caractérisation d'un tel joint adhésif par un test de tack, le design du JAPG s'est fait de manière à obtenir un fort contraste de propriétés entre les bases AHT et ABT M52.

L'évaluation de l'adhérence d'un JAPG s'est faite après 120 minutes de réticulation à 120 °C. La caractérisation par spectroscopie infrarouge a montré que les copolymères, pour ces paramètres de réticulation, diffusent de l'adhésif ABT M52 vers l'adhésif AHT. Les résultats du test de tack effectué le long d'un JAPG, de la partie AHT vers la partie ABT M52 a montré que l'adhérence est plus élevée que celle obtenue pour les joints mono adhésif, et qu'elle n'est pas constante le long de la ligne. Elle est plus élevée, en moyenne, au milieu du joint, dans la zone de diffusion. Ces résultats sont indépendants du traitement de surface (cf : tableau 3.5.1). Ce travail a montré la faisabilité d'un JAPG. La conception d'un tel joint adhésif est simple, et la diffusion se fait sans intervention extérieure. Le test de tack est un outil suffisamment sensible pour détecter des variations d'adhérence le long d'un joint adhésif. Ce test peut donc être utilisé pour caractériser l'homogénéité d'un joint, lors de la phase d'encollage.

Chapitre 4

Caractérisation de l'adhérence par un test de clivage en coin

Sommaire

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.1 | État de l'art | 101 |
| 4.1.1 | Introduction | 101 |
| 4.1.2 | Le test de clivage en coin en vieillissement | 102 |
| 4.1.3 | Le test de clivage en coin continu | 103 |
| 4.1.4 | Lien entre longueur de fissure, L , et taux de restitution de l'énergie, G | 104 |
| 4.2 | Mise au point du test de clivage | 109 |
| 4.2.1 | Préparation des substrats | 109 |
| 4.2.2 | Préparation des échantillons | 110 |
| 4.2.3 | Protocole expérimental | 112 |
| 4.3 | Étude de la pré-fissuration des assemblages mono-adhésifs | 116 |
| 4.3.1 | Influence du traitement de surface | 116 |
| 4.3.2 | Influence de l'addition des copolymères sur l'adhérence | 119 |
| 4.4 | Durabilité des assemblages mono-adhésifs | 122 |
| 4.4.1 | Durabilité des assemblages dégraissés (SD) | 122 |
| 4.4.2 | Durabilité des assemblages anodisés (SA) | 128 |
| 4.5 | Caractérisation de l'adhérence d'assemblages mono-adhésifs par un test de clivage en coin continu | 131 |
| 4.6 | Etude du comportement des assemblages hybrides | 138 |
| 4.6.1 | Rappel | 138 |
| 4.6.2 | Etude <i>FITR</i> des assemblages hybrides | 138 |
| 4.6.3 | Etude de l'initiation de fissure | 139 |
| 4.6.4 | Durabilité des assemblages hybrides | 141 |
| 4.6.5 | Clivage en coin continu | 143 |
| | Conclusion | 150 |

4.1 État de l'art

4.1.1 Introduction

Le test de clivage en coin consiste à insérer un coin de manière à forcer l'ouverture en mode I d'un assemblage collé, comme illustré en figure 4.1.1.

L'énergie de fracture associée à ce test est déterminée dans des conditions particulières :

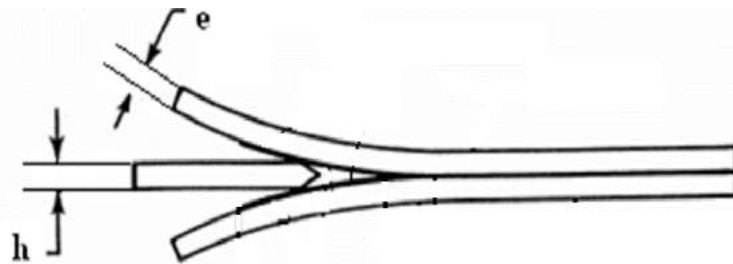


FIGURE 4.1.1 – Représentation schématique d'un test de clivage en coin.

- i le coin est inséré jusqu'à initiation de la fissure. Une fois la fissure initiée, l'assemblage est placé dans un environnement agressif, et la cinétique de propagation de la fissure est évaluée. Plus cette cinétique est lente, plus l'assemblage est durable. De la même manière, plus la fissure se propage loin, moins l'assemblage est durable
- ii Le coin est inséré de manière continue, en général jusqu'à ce que l'assemblage soit complètement ouvert. Selon l'épaisseur du coin et la vitesse d'insertion du coin, il est possible d'explorer plusieurs décades de vitesse de propagation de fissure. (cf : figure 1.5.1 du Chapitre 1).

L'étape de pré-fissuration (c'est-à-dire le fait d'arrêter le coin juste après la première fissuration de l'adhésif) permet une première discrimination de la tenue mécanique d'assemblages collés selon différents traitements de surface pour un adhésif donné, selon l'adhésif utilisé pour un même type de substrats et de traitement de surface, ou selon les conditions de stockage des assemblages (COGNARD, 1988 ; ARMSTRONG, 1997 ; ADAMS et al., 2009).

L'étude de la pré-fissuration sera utile dans le présent manuscrit pour comparer la réponse d'assemblages mono-adhésifs, chaque assemblage étant constitué soit de l'adhésif AHT, soit d'un adhésif ABT (contenant des copolymères M52 ou M22N). Cette étape permettra aussi une première estimation de la diffusion des copolymères, puisque la réponse à la fissuration entre les adhésifs AHT et ABT sera différente.

4.1.2 Le test de clivage en coin en vieillissement

Comme évoqué au point (i), le test de clivage en coin est utilisé en aéronautique pour contrôler la qualité et la durabilité d'assemblages collés sous condition de vieillissement accéléré. Ce test a été développé par Boeing (MARCEAU et al., 1977) pour avoir un outil permettant de prédire la durabilité d'assemblages collés réalisés avec des substrats métalliques. Le vieillissement d'assemblages collés arrive lorsque le joint adhésif est exposé à des conditions agressives, comme des conditions tropicales (une humidité relative élevée, et une température moyenne dépassant 25 °C) ou un milieu alcalin (par exemple, de l'eau salée). Depuis son développement, ce test est largement utilisé pour des contrôles qualités lorsque les assemblages collés sont composés de substrat métalliques (ARMSTRONG, 1997 ; HART-SMITH, 1999 ; SARGENT, 2005). A l'aube des années 2000, le test de clivage en coin n'était, curieusement, pas encore répandu pour étudier la durabilité des assemblages à substrats composites (HART-SMITH, 1999).

Le fait que le coin inséré reste en place durant toute la durée du vieillissement permet d'assurer que l'interface soit constamment sous contraintes, en plus d'être exposée à un environnement agressif. L'autre avantage du test de clivage en coin pour étudier la durabilité d'assemblages collés réside dans la facilité de la mise en oeuvre du test. Un grand nombre d'échantillons peuvent être testés en même temps dans une seule enceinte climatique alors qu'un test de DCB requiert un système complet de mesure de force et de contrôle de l'environnement pour une seule éprouvette.

La durabilité d'un joint adhésif se mesure surtout par le comportement de la fissure (ARMSTRONG, 1997 ; HART-SMITH, 1999). L'étape d'initiation de fissure crée une fissure qui est soit localisée dans le joint, soit à l'interface adhésif / substrat, soit dans le substrat. Un joint adhésif est considéré comme durable si, lorsqu'une fissure est présente, cette dernière ne se propage pas. Dans ce cas, l'eau ne peut diffuser dans l'adhésif que par la tranche et la pointe de fissure. En général, le milieu agressif s'attaque à l'interface, et modifie les interactions entre l'adhésif et le substrat. Il a été montré que la cinétique de diffusion de l'eau à l'interface est plus rapide que la diffusion en volume (ZANNI-DEFFARGES et al., 1995). Dans les deux cas de diffusion, l'eau plastifie l'adhésif et provoque une chute du module d'Young de l'adhésif, ce qui affaiblit le joint adhésif. Dans le cas d'un vieillissement en humidité, l'air ambiant peut aussi influencer la durabilité d'un assemblage collé, comme démontré par Cognard (COGNARD, 1988). Dans ses travaux, il compare les effets de deux types de vieillissement hygrothermique sur la durabilité d'assemblages collés à base d'époxy. Une partie des assemblages est placée dans un milieu à humidité contrôlée et l'autre partie est placée en immersion dans de l'eau. Ses résultats montrent que les joints sont plus durables quand ils sont placés en immersion, et attribue cette différence de comportement à l'attaque de l'interface par l'oxygène présent dans l'air ambiant, qui s'ajoute aux effets de l'eau.

La durabilité est évaluée par le calcul du taux de restitution de l'énergie, donné par l'équation 4.6 du calcul développé en fin de section. La cinétique de propagation de la fissure est associée comme la différence entre le taux de restitution de l'énergie calculé juste avant mise en vieillissement et le taux de restitution de l'énergie calculé à un temps de vieillissement donné. Cette méthode sera utilisée dans le présent manuscrit pour comparer la durabilité d'assemblages mono-adhésifs et hybrides par confrontation de la différence des taux de restitution d'énergie.

4.1.3 Le test de clivage en coin continu

Lors de l'ouverture à la main des premiers échantillons (dans le but de contrôler la présence ou l'absence de bulles), il a été remarqué que tous les assemblages présentaient un faciès de rupture saccadé lorsque la fissure se propageait dans l'adhésif, comme l'illustre, par exemple, la figure 4.5.4. De plus, l'occurrence des saccades est différente selon les adhésifs. Partant de ce constat, un test de clivage qui permet une propagation rapide, sans intervention de l'environnement, s'est imposé comme un second test pertinent permettant de caractériser le comportement d'adhésif de ténacité différente.

Pour ce faire, le coin est inséré de manière continue au sein de l'assemblage (GLESSNER et al., 1989 ; CHEN et al., 2001 ; ADAMS et al., 1997 ; DILLARD et al., 2011 ; LACROIX et al., 2010).

Selon l'épaisseur du coin et la vitesse d'insertion du coin, plusieurs décades de vitesse de propagation de fissure peuvent être explorées (cf : figure 1.5.1 du Chapitre 1).

Par exemple, Dillard et al (DILLARD et al., 2011) utilisent le clivage en coin continu comme alternative au test DCB contrôlé en déplacement, pour la caractérisation d'assemblages collés où l'adhésif est fragile.

L'occurrence de saccade lors du test DCB, en plus du faible nombre de fissuration provoquée poussent ces auteurs vers le clivage en coin continu. Ils choisissent les paramètres de clivage de manière à provoquer une fissuration saccadée, ce qui leur permet d'obtenir un grand nombre de fissuration, et donc plus de données statistiques. Ils notent également que le profil de charge n'est pas exploitable, notamment à cause du fait que le coin frotte contre les substrats et l'adhésif. Il sera montré au cours du présent chapitre que les profils de charge peuvent être exploités si quelques précautions sont prises.

La propriété intéressante de la propagation de fissure saccadée, dans le cas du clivage en coin continu, provient du fait que les sauts de fissures sont identiques si l'adhésif est homogène (DILLARD et al., 2011). Cette observation ne sera effective que si la fissure se propage dans le volume de l'adhésif.

Lors du test, à partir d'un certain chargement (c'est-à-dire, lorsqu'une certaine quantité d'énergie élastique a été emmagasiné par les substrats fléchis), la fissure va se propager, puis s'arrêter. Lorsque la fissure est à l'arrêt, la pénétration du coin à la profondeur d'amorçage va réamorcer la fissure, qui va se propager à nouveau. Il est possible de définir une longueur d'amorçage de fissure, et une longueur de fissuration (qui correspond en fait à la longueur d'amorçage additionnée de la longueur d'adhésif fissurée), ce qui permettra la détermination des énergies de rupture d'amorçage, G_{start} , et d'arrêt de fissure, G_{stop} , pour chaque saut de fissure.

Une autre condition essentielle à respecter est que la fissure, lors de sa propagation, doit avancer bien plus vite que le coin. Dans ce cas, le coin, en plus d'apporter de l'énergie potentielle sous forme d'énergie de flexion, apporte aussi de l'énergie cinétique. Si ces deux apports d'énergies ne peuvent être compensés par l'avancée de la fissure, cette dernière avancera de manière continue avec le coin. Le risque majeur de l'utilisation de ce test dans cette configuration est donc une fissuration continue lors de l'avancée du coin, qui ne permet aucune mesure pertinente, comme noté par Adams *et al* (ADAMS et al., 1997).

Dans le présent manuscrit, le test de clivage en coin sera utilisé sous ses deux formes (environnemental et en continu) pour caractériser d'une part des assemblages mono-adhésif, et d'autre part un joint à gradient de propriétés.

4.1.4 Lien entre longueur de fissure, L , et taux de restitution de l'énergie, G

Pour remonter à la résistance à la fracture d'un assemblage, il faut accéder à l'énergie élastique stockée dans les substrats fléchis. Cette énergie est dissipée lorsque la fissure avance, et est appelée taux de restitution de l'énergie, G . Si l'équilibre est atteint, la fissure ne peut plus avancer, et la longueur de fissure donne accès à R , la résistance du matériau, qui est égale à G . De plus, si la fissure est réversible, le taux de restitution de l'énergie peut être assimilé au travail thermodynamique d'adhésion.

L'insertion d'un coin apporte de l'énergie au système. Si les mécanismes de dissipation sont uniquement dus à l'adhésif (c'est-à-dire, le substrat est déformé élastiquement), le taux de restitution de l'énergie reflète le fait que l'avancée d'une fissure permet au système d'abaisser son énergie potentielle. De fait, il dépend de la longueur de fissure, et dépend fortement des mécanismes de dissipation viscoélastique inhérents à l'utilisation d'adhésifs.

En général, le fléchissement du substrat est modélisé par une poutre. Cette poutre est encadrée au niveau de la pointe de fissure, et le coin applique un effort normal. La distance entre l'appui du coin sur le substrat et la tête de fissure représente la longueur de fissure. En appliquant la théorie des poutres au substrat fléchi, il est possible grâce à des considérations énergétiques de remonter au taux de restitution de l'énergie. La déflexion de la poutre, μ , est reliée à la longueur de fissure, L , par

$$\mu(x) = \frac{F}{EI} \left(\frac{x^3}{6} - \frac{L^2x}{2} + \frac{L^3}{3} \right) \quad (4.1)$$

Où x représente la coordonnées de la longueur. Le coin a une hauteur Δ , ce qui correspond à la flèche maximale de la poutre, soit

$$\mu(x=0) = \Delta = \frac{FL^3}{3EI} \quad (4.2)$$

Une loi d'échelle entre la force et la longueur de la poutre donne $F \sim L^{-3}$. L'énergie totale du système, lorsque la poutre s'allonge de dx (c.-à-d., lorsque la fissure avance), s'écrit comme la contribution de deux termes

$$dU^{TOT} = dU^S + dU^{MEC} \quad (4.3)$$

avec

- $dU^S = GdS$, G étant le taux de restitution de l'énergie ;
- $dU^{MEC} = Fdy$, le travail élastique de la force F pour amener la flèche de la poutre à la position Δ .

L'énergie totale s'écrit alors

$$U^{TOT} = GbL + \frac{3EI\Delta^2}{2L^3} \quad (4.4)$$

Ici, le second terme du membre de droite correspond à l'énergie potentielle élastique stockée dans les bras en flexion

$$W = \frac{Ebe^3\Delta^2}{4L^3} \quad (4.5)$$

A l'équilibre, l'énergie totale est minimale ($dU/dS = 0$) soit

$$\frac{dU^S}{dS} + \frac{dU^{MEC}}{dS} = 0$$

sachant que $dS = bdL$

$$G - 3\frac{3EI\Delta^2}{L^4} = 0$$

et, en prenant $I = bh^3/12$, il vient, pour un assemblage symétrique

$$G = \frac{3Eh^3\Delta^2}{16L^4} \quad (4.6)$$

Les relations (4.5) et (4.6) sont les grandeurs pertinentes du test de clivage en coin. La relation (4.5) peut être vue comme une énergie d'amorçage de fissure, et correspond alors à l'énergie qu'il faut fournir pour amorcer la propagation d'une fissure. La relation (4.6) permet de relier le taux de restitution de l'énergie, G , à la longueur de fissure. Le membre de gauche peut être assimilé à la résistance du matériau, R . Le membre de droite est alors l'énergie à fournir pour vaincre cette résistance. A l'équilibre, $G = R$ (G est alors G_c), et l'estimation de G (ou G_c) permet de remonter à la résistance du matériau.

Les relations (4.5) et (4.6) ne sont pas forcément adaptées à la réalité expérimentale du clivage en coin. En effet, les substrats fléchis sont souvent courts, si bien qu'ils ne correspondent plus tout à fait à une poutre. De plus, la flexion des substrats provoque une compression en tête de fissure, et si la rigidité de l'adhésif est bien inférieure à celle du substrat (ce qui est souvent le cas avec un substrat en composite), le substrat peut glisser ou tourner au niveau de la fissure. Tous ces phénomènes font que l'énergie restituée est bien souvent plus faible que celle estimée par la relation (4.6).

De nombreuses études ont proposé diverses corrections : l'adhésif n'est plus supposé encasté, mais dispose d'un degré de liberté supplémentaire, lui permettant de pivoter autour de la tête de fissure (MARCEAU et al., 1977 ; DILLARD et al., 2011).

L'élasticité de l'adhésif peut être pris en compte, en supposant que le substrat repose sur un lit de ressorts (PLAUSINIS et al., 1995 ; BUDZIK et al., 2011). Sargent (SARGENT, 2005) propose de prendre en compte le comportement non-linéaire de l'adhésif en supposant qu'à chaque noeuds du modèle, l'adhésif possède des propriétés structurales différentes.

Cependant aucun critère n'est avancé pour que la théorie des poutres puisse être utilisée de manière pertinente. Puisque cette théorie sert à calculer le taux de restitution de l'énergie, il est essentiel de savoir à partir de quelle longueur de substrat fléchis (donc de longueur de fissure) ces calculs sont valables.

Pour cela, une expérience simple a été réalisée : un substrat en aluminium est encasté dans un montage adapté sur une machine de traction. Pour une longueur d'encastement donné¹, une flèche égale à la moitié de l'épaisseur du coin² est appliquée, soit 0.35 mm pour un coin d'épaisseur 0.7 mm.

La force nécessaire pour appliquer la flèche de consigne est relevée. Avant d'appliquer la flèche de consigne, une légère pré-charge est appliquée (de l'ordre de 0.1N) de manière à stabiliser le système substrat / montage. Le substrat est donc en situation de poutre encastée soumise à une force normale. La force théorique calculée par la théorie des poutres est calculée, puis comparée à celle relevée par la machine de traction. Les résultats de cette expérience sont présentés en figure 4.1.2.

La théorie des poutres donne une loi d'échelle entre la force et la longueur de fissure en $\mathbf{F} \sim L^{-3}$. Un ajustement de l'expérience par une loi de puissance donne un exposant de 2.74 ± 0.2 . Une série d'expérience, pour une flèche identique à celle de la figure 4.1.2, sur un substrat en polycarbonate, donne un exposant de $2,6 \pm$

1. qui correspond à une longueur de fissure donnée pour le calcul basique du taux de restitution de l'énergie.

2. Les échantillons de clivage sont symétriques.

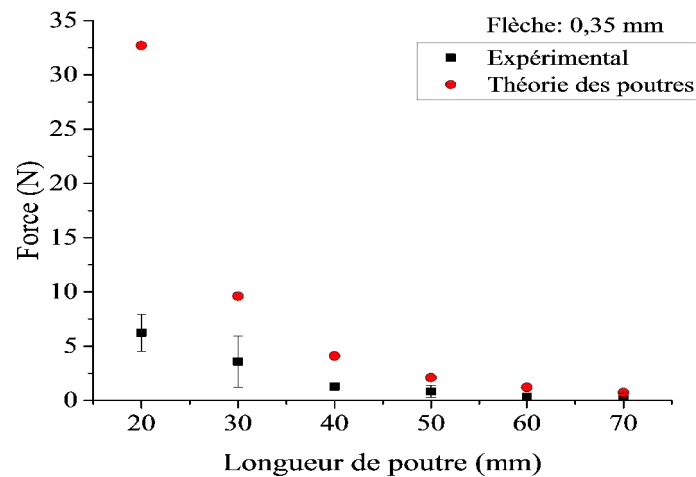


FIGURE 4.1.2 – Représentation de la force mesurée lorsqu’une flèche de 0.35 mm est imposée à un substrat en aluminium en situation de poutre encastrée soumise à de la flexion pure.

0.2. Le substrat ne peut donc être représenté par une poutre de manière satisfaisante.

L’idée est donc de dériver de manière semi-empirique, en loi d’échelle, l’exposant de la loi d’échelle, $G = f(L)$, qui relie le taux de restitution de l’énergie, G , à la longueur de fissure, L à partir de l’expérience proposée ci-dessus.

La théorie des poutres permet de relier la force de flexion à la flèche et à la longueur de poutre (cf : équation 4.2). La loi d’échelle entre la force, F , et la longueur fléchie, L , s’écrit $F \sim L^{-3}$. Le taux de restitution de l’énergie, G , est calculé à partir de la densité d’énergie potentielle élastique stockée dans le substrat fléchi, qui varie donc en L^{-3} . Finalement, le taux de restitution de l’énergie suit la loi d’échelle $G \sim L^{-4}$.

L’idée est donc, à partir de l’expérience réalisée, d’extraire l’exposant issu de l’ajustement des données expérimentales de la figure 4.1.2. Cet exposant remplace donc celui de l’équation 4.2, soit une loi d’échelle entre la force et la longueur de poutre $F \sim L^{-2.74}$. Ensuite, un modèle semi-empirique est dérivé en conservant l’exposant expérimental, ce qui donne un taux de restitution de l’énergie qui suit la loi d’échelle $G \sim L^{-3.74}$.

Ce calcul a été comparé à différents modèles existant dans la littérature. Nous rappelons que plusieurs auteurs ont tenté de corriger le taux de restitution de l’énergie. Deux effets sont majoritairement pris en compte : d’une part, les substrats peuvent se déplacer au niveau de la tête de fissure. Cette rotation induit du cisaillement au niveau de la tête de fissure, et modifie la distribution des contraintes à ce niveau (MARCEAU et al., 1977; WILLIAMS, 1988).

D’autre part, l’adhésif en amont de la tête de fissure est pris en compte. Il est modélisé par une fondation élastique, dans laquelle l’adhésif est représenté par des ressorts. Cela permet de prendre en compte le fait que les substrats fléchis compressent l’adhésif en tête de fissure (PLAUSINIS et al., 1995; BUDZIK et al., 2011), et donc d’ajouter la contribution de l’adhésif à la résistance à l’avancée de la fissure. Tous ces modèles sont des représentations élastiques. Pour un adhésif ductile (mou) (SARGENT, 2005), des fondations viscoélastiques, dans lesquelles l’adhésif est représenté par des ressorts et des amortisseurs, doivent être considérées. Il n’existe

pas de solutions analytiques dans ce cas.

Il faut noter que les modèles prenant en compte les effets de rotations ne prennent pas en compte les effets de fondations élastiques, et vice-versa.

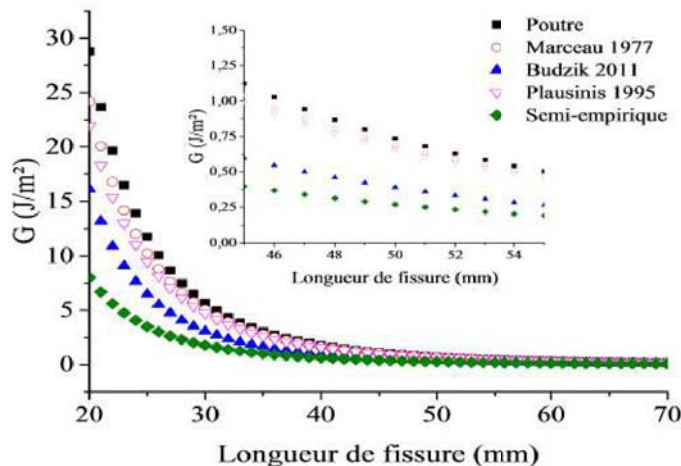


FIGURE 4.1.3 – Représentation du taux de restitution de l'énergie selon différents auteurs, comparé à la théorie classique des poutres

La théorie des poutres est confrontée à trois modèles différents et à notre loi semi-empirique. La théorie classique donne logiquement la valeur la plus importante, alors que la loi semi-empirique tirée de l'expérience donne les valeurs les plus faibles. Cependant force est de constater qu'un écart de moins de 20% est atteint entre la théorie classique et les modèles respectifs de (MARCEAU et al., 1977 ; PLAUSINIS et al., 1995), alors que le modèle de (BUDZIK et al., 2011) et semi-empirique donne un écart d'environ 40%, et ce pour des longueurs poutre supérieure à 50 mm (encart de la figure 4.1.3).

Il est raisonnable de penser que n'importe quel modèle peut alors être utilisé à partir de cette longueur et au-delà. Il est alors difficile de savoir quel modèle appliquer à nos expériences pour obtenir le taux de restitution de l'énergie correct. Suite à cette réflexion, nous avons décidé que les paramètres de l'étude serait les longueurs de fissure et non pas les taux de restitution de l'énergie.

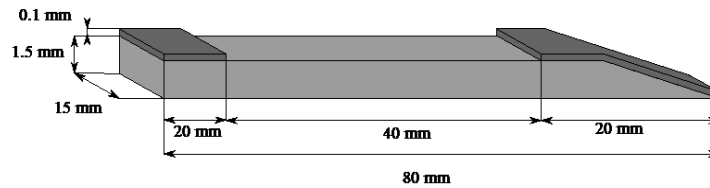
La revue bibliographique a permis de mettre en évidence deux utilisations du test de clivage qui peuvent se révéler utiles pour caractériser un joint adhésif à gradient de propriétés. La suite du présent chapitre est découpée en cinq sections :

- La section 4.2 traite de la mise en place du protocole expérimentale ;
- Les sections 4.3 à 4.6 traitent des résultats expérimentaux : les sections 4.3, 4.4 et 4.5 portent sur la réponse des assemblages mono-adhésifs. La section 4.6 traite de la caractérisation d'assemblages hybride.

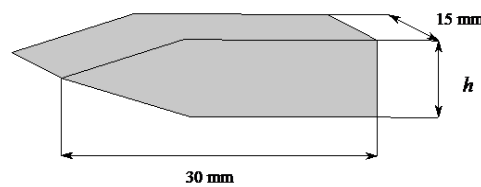
4.2 Mise au point du test de clivage

4.2.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisés pour réaliser les assemblages sont en aluminium 2017. Ils sont découpés au jet d'eau, leurs côtes sont reportées sur la figure 4.2.1. Une des extrémités est chanfreinée à 30° . Le chanfrein en début d'assemblage permet de faciliter l'insertion du coin lors du test.



(a)



(b)

FIGURE 4.2.1 – (a) Dimensions d'un substrat en aluminium 2017.
(b) Dimension des coins utilisés. Deux épaisseurs, h , ont été utilisées : 0.7 mm et 1.2 mm.

Avant encollage et assemblage, les substrats sont dégraissés par immersion dans un bain d'acétone, qui est agité par ultrasons durant 10 minutes. Cette étape permet d'enlever les graisses et poussières présentes à la surface des substrats, ainsi que d'éliminer les traces d'oxydes superficielles. A l'issue de ce nettoyage, les substrats peuvent être encollés. Dans ce cas, les substrats sont simplement dégraissés. Un assemblage préparé avec des substrats simplement dégraissés sera noté assemblage SD.

Certains substrats subissent un traitement de surface après nettoyage. Ledit traitement est une anodisation phosphorique. L'anodisation d'un substrat métallique est un traitement électrolytique qui permet de créer une couche d'oxyde métallique par application d'un champ électrique. Les fluctuations du champ électrique permettent de faire grossir les pores déjà présents en surface. Les contraintes induites par la croissance de pores provoquent un écoulement plastique de matière dans les pores, ce qui permet la création de colonnes poreuses d'oxyde (GARCIA-VERGARA et al., 2006). En plus des colonnes qui traversent la couche d'oxyde, des protrusions dendritiques sont aussi formées (VENABLES, 1984).

La formation des colonnes est auto-similaire (MASUDA, 1997 ; WHELAN et al., 2013), ce qui mène à la formation d'une structure régulière. (MASUDA, 1997) a montré qu'il existe des paramètres optimaux pour une anodisation donnée (chromique, sulfurique, . . .) pour lesquels les pores s'arrangent de manière régulière, à la manière d'une structure en nid d'abeilles.

Le contrôle de la qualité de l'anodisation peut être fait de manière visuelle. En effet, la structure créée (et notamment sa rugosité) est directement reliée à sa brillance et sa luminosité (WANG et al., 2004 ; BUHLERT et al., 2004 ; BECK et al., 2012).

L'anodisation phosphorique est utilisée dans la présente étude pour renforcer la tenue mécanique des assemblages réalisés (COGNARD, 1988 ; DAVIES et al., 1989 ; PARKER, 1993 ; ARMSTRONG, 1997).

L'amélioration de la tenue mécanique est due à la structure particulière de la couche d'oxyde (pores + protrusions) qui permettent un contact plus intime entre l'adhésif et le substrat, par le biais d'enchevêtrement physique, ce qui permet un meilleur ancrage mécanique de l'adhésif.

Le montage utilisé, conçu et réalisé au laboratoire, permet de traiter deux substrats simultanément. Les substrats sont plongés dans un bain d'acide phosphorique contenant 10 % en masse d'acide. Ils sont en contact avec une électrode reliée à la borne positive d'un générateur de courant continu. Une électrode en plomb est reliée à la borne négative du générateur. Le substrat joue le rôle d'anode, le plomb joue le rôle de cathode et l'acide phosphorique joue le rôle d'électrolyte. Les paramètres choisis permettent de faire passer 1A par dm^2 . De par les dimensions de substrats, un courant de 0.5A est appliqué pour une tension de 20V. Le courant est appliqué pendant 20 minutes. Une fois ce temps passé, les substrats sont rincés rapidement à l'eau distillée, puis stockés au dessiccateur pour séchage. A ce moment, la qualité de l'anodisation est contrôlée optiquement : le traitement de surface sera validé si les substrats présentent une coloration grisée homogène.

La durée de séchage doit être au minimum d'une heure, et peut s'étendre jusqu'à 24 heures. Ces durées ont été déterminées par des tests de dépôt de gouttes sessiles, réalisés avec de l'eau distillée. Les gouttes ont été déposées sur des substrats ayant passé respectivement 30 minutes, 1 heures, 8 heures et 24 heures au dessiccateur après anodisation.

Les résultats de cette étude montrent que l'angle de contact se stabilise après une heure de séchage au dessiccateur. Il ne semble plus évoluer au-delà de cette période. Cela dit, après une longue période de séchage, de l'eau peut être adsorbée sur les substrats, faussant ainsi l'interprétation. Pour éliminer toute variabilité, une période de séchage d'une heure est rigoureusement respectée après anodisation. Les assemblages préparés avec des substrats anodisés seront notés **SA**.

4.2.2 Préparation des échantillons

Après avoir été traités, les substrats sont calibrés, de manière à assurer une épaisseur finale d'adhésif dans le joint constante. Des bandes en PTFE (PolyTétra-FluoroÉthylène) sont déposées sur les substrats. Les bandes font 20 mm de long, pour une épaisseur de 100 μm . Ils sont placés aux extrémités de chaque substrat, si bien que la zone d'encollage fait 40 mm de long, comme illustré en figure 4.2.1, (a).

Comme ils sont apposés sur les deux substrats formant l'assemblage, le joint adhésif est calibré à $200\ \mu\text{m}$.

Ces bandes, en plus de calibrer le joint de colle, permettent aussi de faciliter l'insertion du coin lors du test.

Les substrats sont encollés juste après la phase de calibrage. Seul un substrat est encollé. Dans le cas de joint mono-adhésif, un adhésif est déposé sur toute la surface d'encollage, comme illustré en figure 4.2.2, (a). Pour des joints bi-adhésifs, l'adhésif ABT est déposé en premier sur 20 mm (coté non chanfreiné), puis l'AHT est déposé sur les 20 mm restants. L'ordre d'encollage permet d'éviter toute pollution de l'AHT par l'ABT lors de l'encollage. Les deux types d'adhésifs sont séparés par une « frontière » hypothétique, indiquée par un trait pointillé jaune (figure 4.2.2, (b)).

Par exemple, si les copolymères ne diffusent que sur 5 millimètres, alors la frontière se sera déplacée de 5 millimètres : la partie contenant de l'AHT pur ne fera plus que 15 millimètres. Une partie intermédiaire d'interdiffusion de 10 millimètres sera présente, et enfin l'adhésif ABT occupera les 15 millimètres restant (figure 4.2.2, (c)).

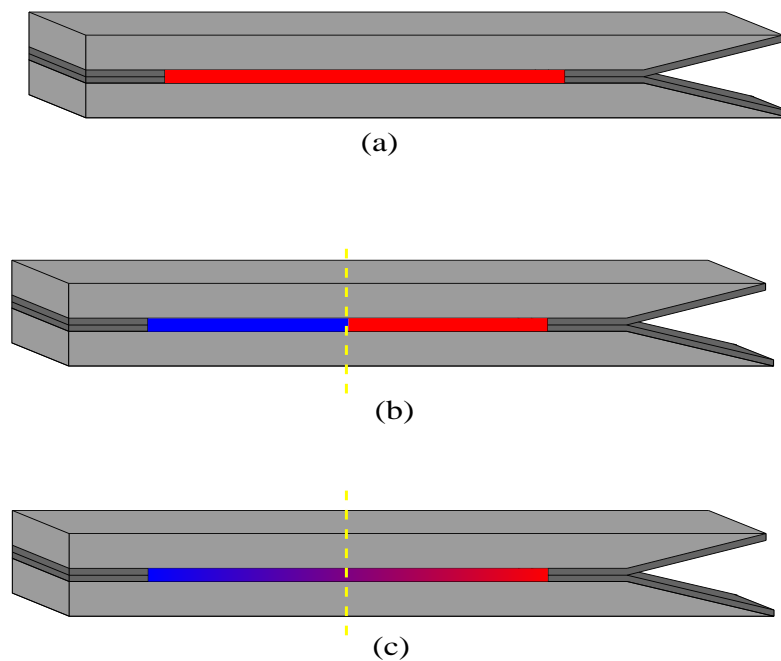


FIGURE 4.2.2 – Schéma représentant (a) un assemblage mono-adhésif; (b) un assemblage hybride, avant interdiffusion. (c) Schéma représentant un assemblage hybride après interdiffusion.

L'assemblage est ensuite placé dans un système de serrage, où les substrats peuvent être minutieusement alignés. Enfin, l'assemblage est serré grâce à des vis, lesquelles appuient sur des cales qui compressent les substrats. Le serrage est contrôlé par une clé dynamométrique. Le système de serrage est ensuite déposé dans un four préalablement chauffé et stabilisé à $160\ ^\circ\text{C}$. Les assemblages passent 4 heures à $160\ ^\circ\text{C}$ puis 1h15 à $190\ ^\circ\text{C}$. Le présent cycle permet de gélifier rapidement l'adhésif, ce qui a pour effet de limiter les fuites et le retrait de l'adhésif au cours de la réticulation.

Une fois sorti du four, les assemblages sont conservés au dessiccateur jusqu'au moment du test. Avant le test, les tranches des substrats sont couvertes d'un mouchetis (réalisé avec de la poudre de ressuage et de la peinture noire) qui permettra un suivi d'essais par corrélation d'images numérique (technique présentée en section 4.2.3).

Les coins utilisés pour les tests de clivage, schématiquement représentés en figure 4.2.2, (b), ont une épaisseur nominale, h , de 0.5 mm ou de 1 mm. Chaque coin est recouvert d'une couche d'aluminium téfloné (PTFE, le même que celui utilisé pour les bandes), ce qui donne une épaisseur finale des coins qui vaut respectivement 0.7 mm et 1.2 mm. Le PTFE ainsi ajouté permet de minimiser le frottement entre les bras fléchis des substrats et le coin lors des tests.

4.2.3 Protocole expérimental

Test de clivage en vieillissement

Pour effectuer les tests de clivage en vieillissement, le coin de 0.7 mm est enfoncé à 0.1 mm/s dans l'assemblage jusqu'à ce que l'adhésif soit fissuré. Une fois l'adhésif fissuré, le coin est laissé en position et l'assemblage est placé dans une enceinte thermique à 95 ° C et 95% RH. Les premières 36 heures de vieillissement sont filmées par des caméras et analysée par corrélation d'images. Ensuite, une mesure est faite à la binoculaire toutes les 24 heures sur les 72 heures suivantes, puis une mesure par semaine est prise.

En parallèle, un suivi gravimétrique est effectué sur des échantillons en volume des trois adhésifs. Cela permet d'estimer la prise en eau des échantillons par un suivi de la masse de l'échantillon. La fréquence de pesée suit la fréquence d'acquisition. Un suivi infrarouge est aussi effectué à la fin du vieillissement, notamment pour quantifier l'impact de l'eau sur la structure du matériau.

Test de clivage en coin continu

Pour effectuer les tests de clivage en coin continu, une fissure est initiée par l'insertion du coin de 0.7 mm d'épaisseur. Une fois la fissure initiée, le coin est retiré et celui de 1.2 mm d'épaisseur est inséré à une vitesse constante de 1 mm/s. Le jeu de paramètres (coin ; vitesse d'insertion) permet d'obtenir un profil de chargement reproductible et exploitable. Le coin est arrêté après avoir parcouru 20 mm, ce qui correspond au début de l'adhésif. Le test est filmé par un système de caméra et traité par corrélation d'images.

Principe de la corrélation d'images

La corrélation d'images numérique (HILD et al., 2006 ; SUTTON et al., 2009) repose sur une comparaison entre une image de référence et une image prise au cours du test. L'échantillon étant moucheté, le logiciel va suivre la position d'un pixel entre l'image de référence et une image au cours du test en définissant une zone autour de ce pixel, appelé fenêtre de corrélation (figure 4.2.3), et optimisant un critère de ressemblance entre cette fenêtre dans l'image de référence et le mouchetis dans l'image déformée. En balayant cette fenêtre sur toute l'image, le déplacement peut être déterminé en chaque point de la surface de mesure. Il est possible de calculer une cartographie des déformations à partir des déplacements mesurés par différences finies centrées

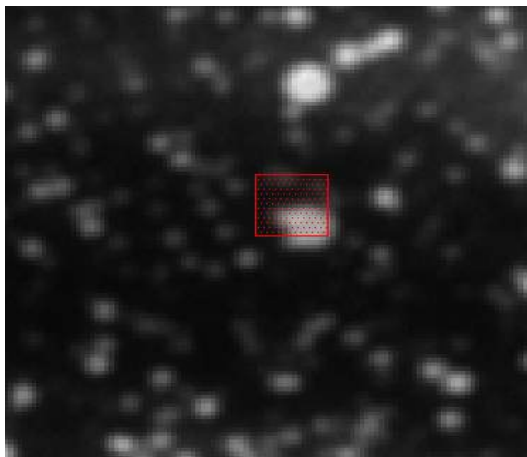


FIGURE 4.2.3 – Exemple de mouchetis et fenêtre de corrélation (en rouge).

La corrélation d'images numériques peut être utilisée de manière variée, selon que les observations s'effectuent en 2D, 3D (CARDENAS-GARCIA et al., 1995; LUO et al., 1994), selon le type de matériaux (ABANTO-BUENO et al., 2002; KNAUSS et al., 2002; PICKETT et al., 2006) ou selon la manière dont est sollicitée la zone observée (CHU et al., 1985).

La mesure de la longueur de fissure se fait en plusieurs étapes :

- i) Tout d'abord, les images sont post-traitées par le logiciel dédié (Aramis GOM). La première étape consiste à remettre à l'échelle l'image. Pour cela, une longueur connue sur l'image est rentrée au logiciel, ce qui permet de définir une échelle et de mesurer la longueur de fissure directement en millimètres.
- ii) Ensuite, l'image est calibrée de manière à caler l'origine du repère de mesure sur la fin de la première bande, comme illustré en Figure 4.2.4. De cette manière, le milieu du joint adhésif a pour coordonnées (0,0) dans un repère de position X - déformation.
- iii) Lors de l'initiation d'une fissure, la position du coin donnera directement la longueur d'amorçage, lorsque la fissure aura été initiée. Le coin est repéré directement sur l'image, ce qui permet d'accéder à sa position X dans le repère de mesure.
- iv) La détermination de la longueur d'adhésif fissuré requiert un post-traitement en plusieurs étapes. Tout d'abord, le logiciel calcul les déformations au sein de l'assemblage à partir des déplacements mesurés. Les déformations au sein de l'adhésif sont mesurées le long de l'axe des abscisses du repère de mesure. Sur la figure 4.2.5, Le niveau 0 correspond au début du test, alors que le niveau 35 correspond au moment précédant l'initiation de fissure. L'encart illustre la position de la tête de fissure (là où la déformation s'annule). L'écart, qui est ici repéré par les deux flèches noires, vaut environ 100 microns. La longueur d'adhésif fissuré vaut 9.15 ± 0.05 mm. L'interprétation des courbes de cette figure 4.2.5 se fait en considérant que la fissure est un point d'arrêt : les bras fléchissent autour de ce point, comme s'il s'agissait d'un pivot. La déformation au niveau de ces points est donc nulle. Ce point permet d'accéder directement à la longueur d'adhésif fissurée, avec une précision de l'ordre de 50 microns.

La longueur de fissure totale, L , est donc mesurée comme la distance entre la position du coin et la position du point où s'annulent les déformations.

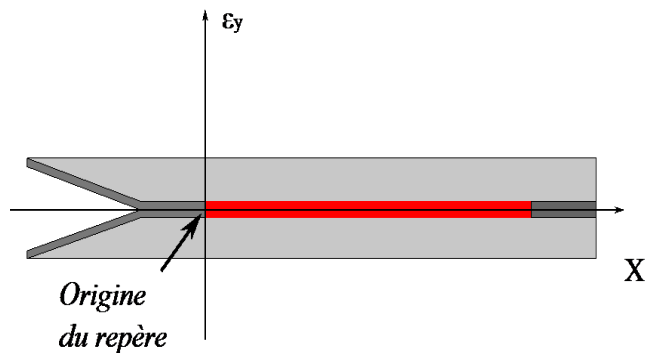


FIGURE 4.2.4 – Définition du repère de mesure par rapport à la géométrie d'un assemblage. L'origine du repère est prise au début de la zone d'encollage. X définit la position spatiale, ϵ_y définit la déformation calculée en chaque point de la position spatiale.

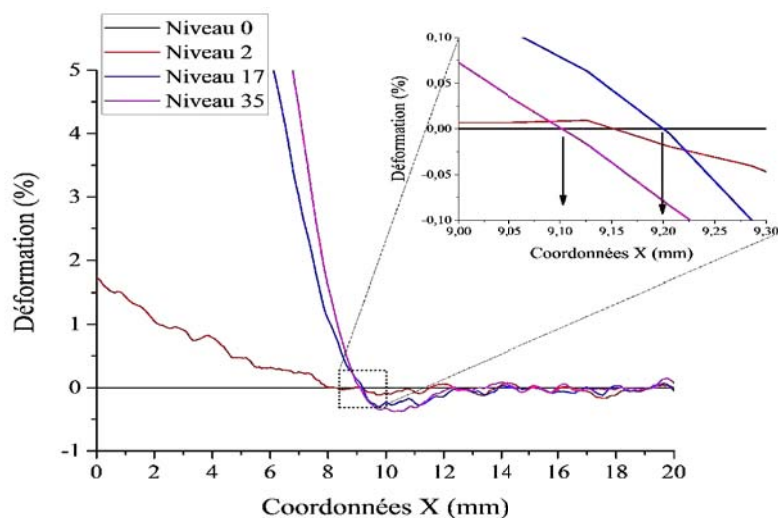


FIGURE 4.2.5 – Représentation de la déformation subie par le joint adhésif lors d'un test de clivage en coin.

La corrélation d'images numériques permet donc une estimation précise de la longueur de fissure.

Il a été montré lors du chapitre 2 que l'ajout de copolymères permet d'augmenter la ténacité de l'adhésif sans modifier ses propriétés natives.

Lors du chapitre 3, un test de tack sur ces adhésifs a montré que l'ajout de copolymères a permis d'augmenter la viscoélasticité des adhésifs, visible par une dissipation énergétique plus importante de la part des adhésifs ABT.

De plus, il a été montré que l'adhésif ABT M22N a plus de difficultés à s'écouler que l'adhésif ABT M52.

Le test de clivage va permettre de tester l'influence de l'ajout des copolymères sur les propriétés d'adhérence structurale des adhésifs. Une fois ces propriétés établies pour des joints mono-adhésifs, le test de clivage sera utilisé comme moyen de détection du joint à gradient de propriétés. Le comportement de joints mono-adhésifs est d'abord étudié. Puisque deux traitements de surface et deux méthodes de clivage sont disponibles, chaque adhésif est étudié pour un couple (traitement de surface / méthode de clivage).

4.3 Étude de la pré-fissuration des assemblages mono-adhésifs

Cette section se concentre sur l'étude de la pré-fissuration des assemblages **SD** dans un premier temps, puis **SA**. La figure 4.3.1 schématise le principe de la mesure des paramètres d'initiation de fissure lors d'un test de clivage en coin. L_i représente la longueur de substrat fléchi, a la longueur d'adhésif fissuré et L la longueur de fissure totale.

Tout processus de fissuration comprend une phase d'initiation qui se traduit par l'enfoncement du coin à une longueur L_i , qui provoque la fissuration de l'adhésif sur une longueur de fissure notée « a ». La pré-fissuration consiste donc à initier une fissure au sein du joint adhésif sain.

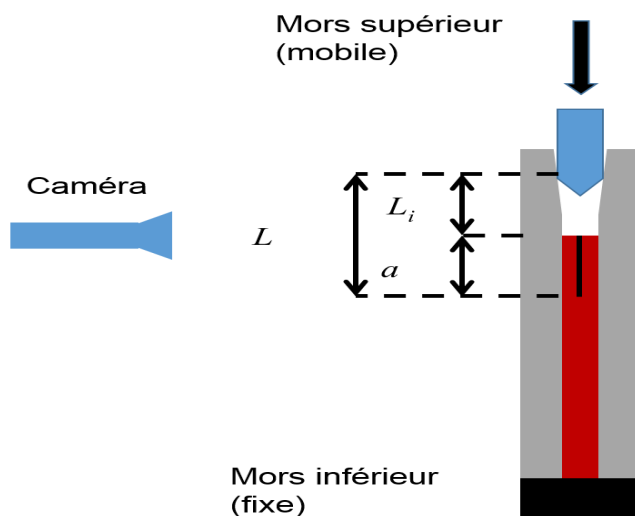


FIGURE 4.3.1 – Principe de la mesure des paramètres d'initiation de fissure lors d'un test de clivage en coin.

La phase de pré-fissuration dépend aussi bien de la nature de l'adhésif que du traitement de surface subit par les substrats (COGNARD, 1986 ; ARMSTRONG, 1997).

Les longueurs de fissures initiales ainsi que les faciès de rupture sur la longueur d'adhésif fissurée, pour chaque adhésif, sont regroupées en figures 4.3.2 et 4.3.3, respectivement pour des assemblages SD et SA.

4.3.1 Influence du traitement de surface

Lors de l'introduction du présent chapitre, il a été vu que le test de clivage en coin permet de discriminer différents traitements de surface.

Chaque échantillon est clivé, et la longueur de pré-fissure, ainsi que la force nécessaire à amorcer cette pré-fissure sont respectivement reportées dans les figures 4.3.2 et 4.3.3. Les échantillons dégraissés présentant un faciès de rupture initial adhésif (respectivement cohésif) sont notés SD-A (respectivement SD-C). De la même manière, les échantillons SA-D (respectivement SA-C) représentent un faciès de rupture initial adhésif (respectivement cohésif), pour des substrats anodisés.

D'après les figures 4.3.2 et 4.3.3, le traitement de surface a une influence sur la pré-fissuration des assemblages. En effet, le traitement de surface SA permet de pré-fissurer l'assemblage de manière cohésive dans l'adhésif systématiquement, quel que soit l'adhésif utilisé.

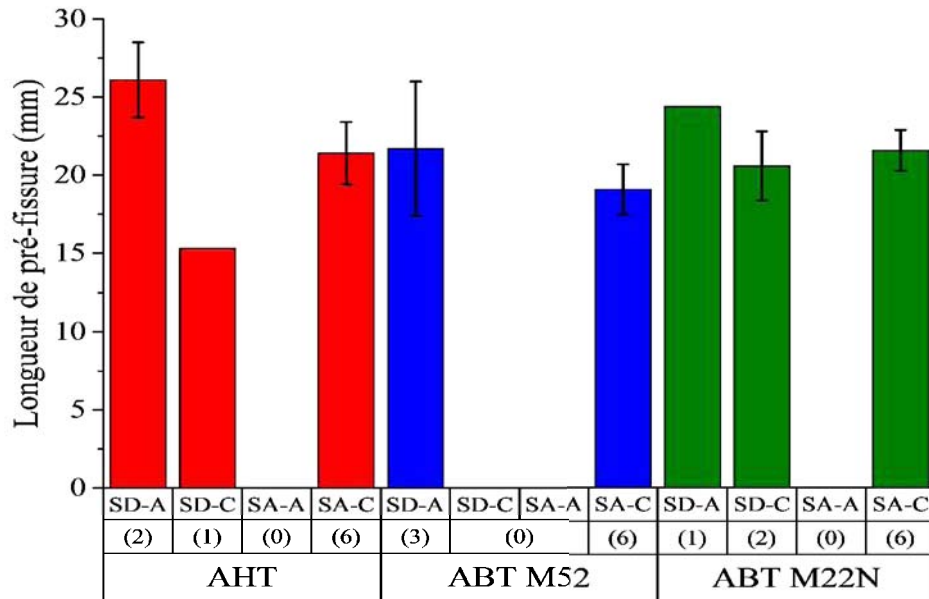


FIGURE 4.3.2 – Longueur de pré-fissure selon l'adhésif, le traitement de surface et le faciès initial de rupture. Les chiffres entre parenthèses donnent le nombre d'échantillons testés.

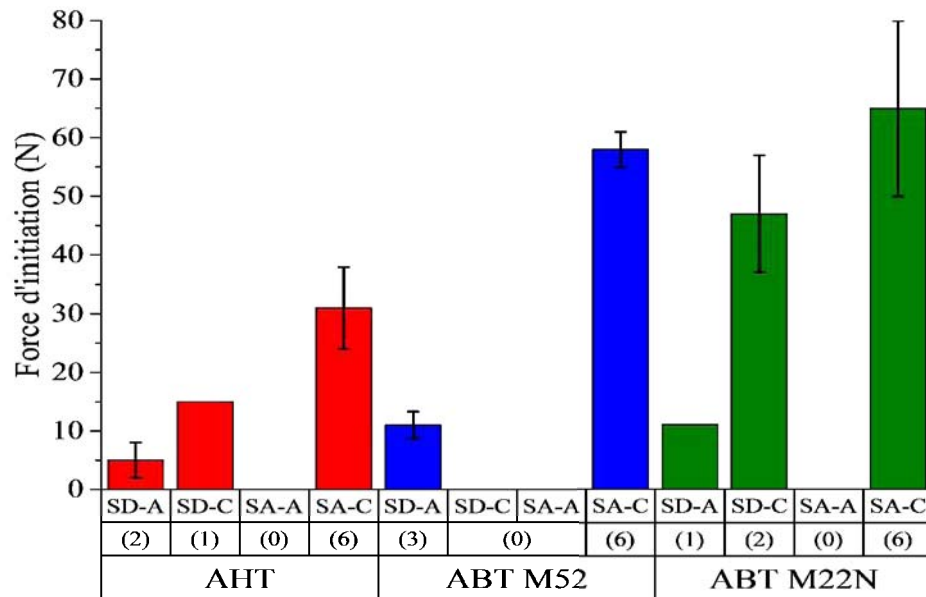


FIGURE 4.3.3 – Force associées aux longueurs de pré-fissure selon l'adhésif, le traitement de surface et le faciès initial de rupture. Les chiffres entre parenthèses donnent le nombre d'échantillons testés.

Dans le cas des assemblages AHT, la longueur de pré-fissure est moins longue pour les assemblages SA que pour les assemblages SD (figure 4.3.2). La force de pré-fissuration pour les assemblages SA est environ 7 fois plus élevée que pour les assemblages SD-A (figure 4.3.3).

Le traitement de surface est donc bénéfique pour cet adhésif. Il faut tout de même noter que lorsque la fissure est cohésive pour l'assemblage SD, la longueur de pré-fissure est bien plus courte que celle des assemblages SA-C, mais la force de pré-fissuration est également deux fois moins grande. Il semble logique que la

| | Angle de contact (°) Substrats SD | Angle de contact (°) Substrats SA |
|------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| AHT | 44 ± 1.8 | 7.8 ± 2.4 |
| M52 | 16.3 ± 1.2 | 35.9 ± 1.4 |
| M22N | 20.5 ± 1.8 | 17.6 ± 0.7 |

TABLEAU 4.3.1 – Angles de contact mesurés par la méthode de la goutte sessile (OWENS et al., 1969) pour une goutte d'adhésif époxy déposée sur un substrat en aluminium.

fissure se propage moins, vu que moins de force a été apportée. Cela confirme que l'anodisation est bénéfique pour cet adhésif.

Dans le cas des assemblages ABT M52, le faciès de rupture passe d'adhésif à cohésif grâce au traitement de surface. La faible diminution sur les longueurs de fissure provient du fait que la force de pré-fissuration associée aux assemblages SA est six fois supérieure à celle des assemblages SD. L'anodisation permet donc d'améliorer la résistance à la pré-fissuration de cet adhésif.

Le comportement des assemblages ABT M22N ne semble pas dépendre du traitement de surface. En effet, la fissure est aussi bien cohésive pour les assemblages SD (66%) que SA. Dans ce cas, la force de pré-fissuration ne dépend pas du traitement de surface. Ce dernier permet tout de même de réduire la dispersion des données.

Le fait que certains faciès initiaux soient adhésifs permet de relier le comportement à la rupture à la mouillabilité des adhésifs (KINLOCH, 1982). Des expériences de mouillabilité ont été réalisées : une goutte sessile d'adhésif époxy est déposée à 25 °C sur un substrat préalablement préparé comme pour un assemblage. Toutes les mesures sont faites dans les 20 minutes suivant le premier dépôt. Une dizaine de goutte sont déposées grâce à un capillaire. Les angles de contact statiques époxy / substrat sont ainsi relevés. La comparaison des angles de contact en fonction du type de substrats est regroupée dans le tableau 4.3.1.

Nous rappelons qu'une diminution d'angle de contact est associée à une augmentation de tension de surface.

Le tableau 4.3.1 montre que l'adhésif ABT M22N est insensible au traitement de surface. L'adhésif AHT mouillant mieux les substrats SA, il possède une meilleure affinité avec les substrats SA que les adhésifs ABT. Les adhésifs ABT développent un comportement inverse en ayant une plus grande affinité pour les substrats SD. Cette tendance permet d'expliquer en partie la meilleure tenue interfaciale des assemblages SD ABT lors de la pré-fissuration, bien qu'une bonne mouillabilité ne soit pas seule responsable d'une bonne adhérence.

En résumé, le traitement de surface a donc une influence sur la résistance à l'amorçage de fissure d'un assemblage, comme souligné par plusieurs auteurs (COGNARD, 1986; ARMSTRONG, 1997; CHEN et al., 2001). Comme attendu, l'anodisation phosphorique permet de renforcer la résistance à la pré-fissuration des assemblages. En effet, les faciès des assemblages SA sont systématiquement cohésifs dans l'adhésif, et les forces de pré-fissuration associées sont plus élevées. Une mention spéciale est attribuée à l'adhésif ABT M22N, dont la résistance à la pré-fissuration ne semble pas dépendre du traitement de surface.

4.3.2 Influence de l'addition des copolymères sur l'adhérence

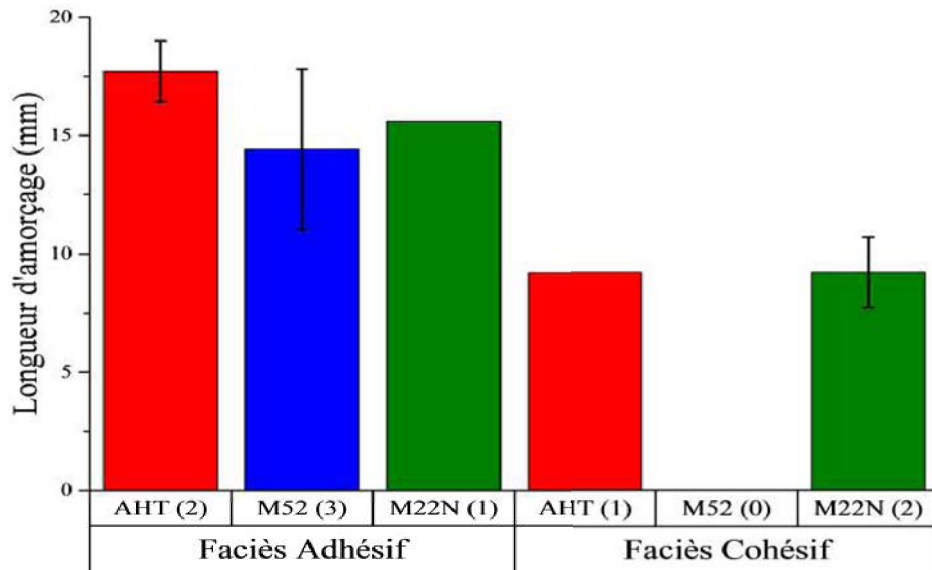


FIGURE 4.3.4 – Longueur d'amorçage associées à la pré-fissuration Pour des assemblages SD, selon le faciès initial de rupture.

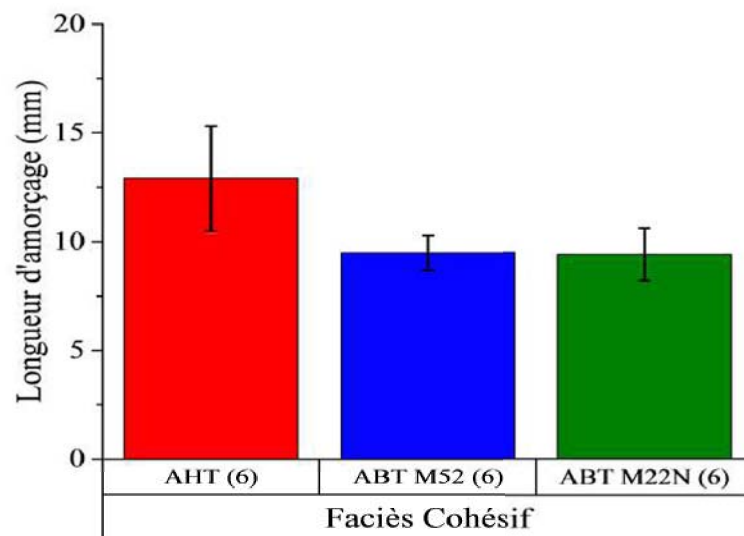


FIGURE 4.3.5 – Longueur d'amorçage associées à la pré-fissuration Pour des assemblages SA, selon le faciès initial de rupture.

Les figures 4.3.4 et 4.3.5 permettent d'analyser en détails les profondeurs d'amorçage, L_i , associées à la pré-fissuration. Nous rappelons que plus la longueur d'amorçage, L_i , est faible, plus il a fallu enfoncer le coin dans l'assemblage pour amorcer la fissure. En effet, dans la théorie des poutres, plus la profondeur d'amorçage est faible, plus il y a d'énergie élastique stockée dans les bras en flexion.

La fissuration de l'adhésif correspond à la restitution de cette énergie par le système. La comparaison de la longueur de fissure est de fait difficile, car elle dépend directement de la profondeur d'amorçage. Toutes les comparaisons qui suivent se

feront au possible à iso-longueur d'amorçage.

La longueur d'amorçage est donc la grandeur pertinente à observer lors d'une phase de pré-fissuration, en clivage en coin.

La figure 4.3.4 montre que, pour des substrats SD avec des faciès initiaux adhésifs, les assemblages ABT nécessitent une longueur d'amorçage plus faible. Les force de pré-fissurations associées sont également supérieur (faciès SD-A de la figure 4.3.3). Les assemblages ABT sont donc plus résistants à la pré-fissuration.

Pour ces mêmes substrats, mais un faciès cohésifs (faciès SD-C de la figure 4.3.3), les longueurs d'amorçage sont identiques. A iso-longueur d'amorçage, il faut trois fois plus de force pour pré-fissurer les assemblages ABT M22N que l'assemblage AHT.

Globalement, la présence de copolymères permet d'améliorer la résistance à la pré-fissuration d'assemblages SD.

La figure 4.3.5 permet une conclusion similaire, pour des substrats SA : les paramètres d'initiations suffisant pour pré-fissurer les assemblages AHT sont insuffisants pour pré-fissurer les assemblages ABT. Cela va dans le sens d'une amélioration de la résistance à la pré-fissuration.

Pour affiner les analyses précédentes, et pour pouvoir interpréter l'influence des copolymères sur la pré-fissuration, plusieurs comparaisons sont effectuées en se plaçant à profondeur d'amorçage égale. L'énergie d'initiation suit la loi d'échelle $W \sim L_i^{-3}$, donnée par l'équation 4.5 et rappelée ci-après

$$W = \frac{Ebc^3\Delta^2}{4L^3}$$

Les comparaisons sont classées en figure 4.3.6 selon le type de traitement de surface et de faciès initial. Les valeurs des énergies d'initiation sont données en milli joules (mJ) sur la figure 4.3.6.

La figure 4.3.6 permet d'apprécier l'impact de l'ajout de copolymères sur la pré-fissuration. Leurs présence permet d'améliorer la résistance à la pré-fissuration, comme expliqué précédemment.

Notamment, dans le cas des assemblages SA, l'adhésif ABT M22N possède une résistance à la pré-fissuration plus importante. Puisque les faciès initiaux sont cohésifs, cela signifie que cet adhésif à une cohésion supérieure, qui se traduit par l'aptitude à stocker plus d'énergie potentielle élastique lors du chargement.

L'adhésif ABT M52 possède lui aussi une bonne cohésion. La différence entre les adhésifs ABT se situe au niveau des copolymères : les copolymères M22N contiennent une part de PMMA plus importante que les copolymères M52. Les blocs de PMMA participent alors à la réponse élastique de l'adhésif. L'adhésif ABT M52 serait alors plus rigide que l'adhésif ABT M22N. Cette hypothèse est vérifiée sur la figure 4.3.2 : les longueurs de pré-fissuration associées aux assemblages SA ABT M22N sont plus longues, témoignant d'une plus grande fragilité.

Conclusion partielle

Globalement, le traitement par anodisation phosphorique permet d'obtenir des assemblages qui fissurent de manière cohésive et reproductible.

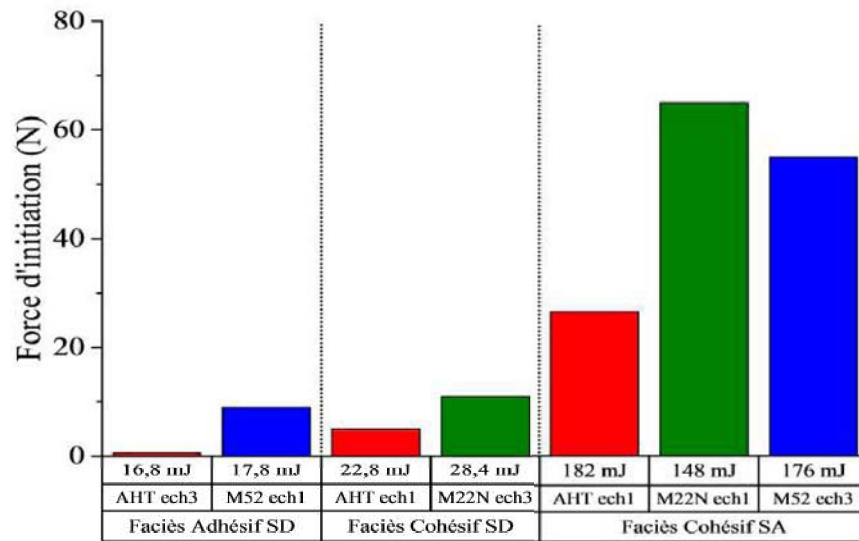


FIGURE 4.3.6 – Comparaison des forces de pré-fissuration, à iso-énergie d'initiation (indiquée sous les histogrammes), pour chaque traitement de surface et chaque assemblage.

L'ajout de copolymère dans la matrice époxyde-amine permet d'augmenter la résistance à l'amorçage de la fissuration des assemblages, pour les deux traitements de surfaces.

Cette amélioration provient d'une capacité supérieure des adhésifs ABT à stocker et dissiper l'énergie potentielle élastique fournie par la flexion des substrats.

Les assemblages ainsi pré-fissurés sont soit placés en vieillissement, soit testés de manière continue, selon les protocoles définis en section 4.1.

4.4 Durabilité des assemblages mono-adhésifs

L'intérêt du test de clivage est d'étudier la durabilité d'assemblages collés en milieu agressif. L'environnement (95 °C - 95%HR) combiné à l'ouverture du joint forcée par l'insertion du coin permet à la fissure d'avancer. Le suivi de fissure est effectué sur un lot de trois échantillons, pour chaque adhésif et chaque traitement de surface.

4.4.1 Durabilité des assemblages dégraissés (SD)

Les assemblages SD sont constitués de deux substrats en aluminium 2017. Ils sont dégraissés par ultrason dans un bain d'acétone (cf : Section 4.2).

Durabilité des assemblages AHT SD

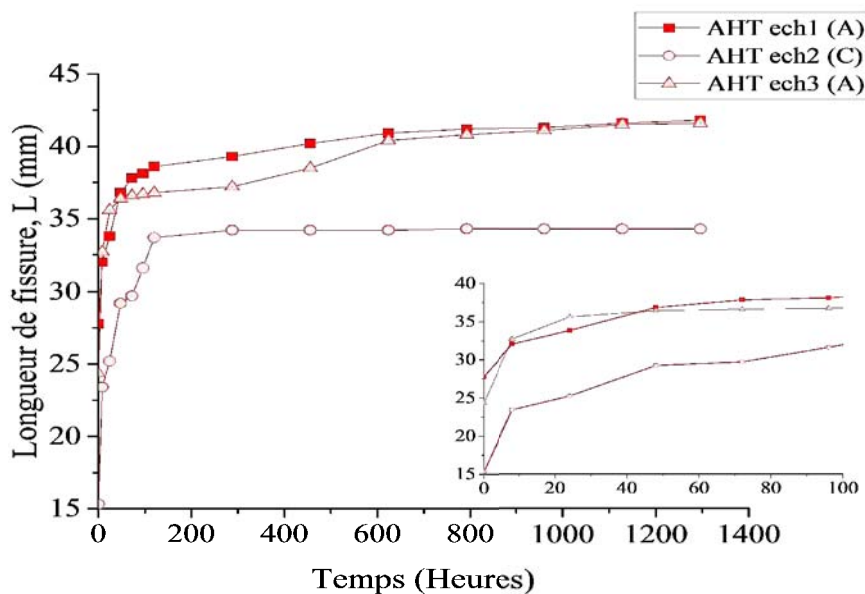


FIGURE 4.4.1 – Suivi de propagation de fissure pour des assemblages SD AHT. L'encart représente les 100 premières heures de vieillissement. (A) Faciès initial adhésif; (C) faciès initial cohésif.

Le comportement de l'adhésif AHT en vieillissement est représenté en figure 4.4.1. L'allure des courbes de propagation de la fissure en vieillissement est similaire pour les trois échantillons lors des 100 premières heures, bien que le faciès initial de rupture soit différent.

Dans certains cas, la propagation de la fissure n'est pas régulière : la fissure semble ralentir puis accélère à nouveau (comme après 300 heures pour l'assemblage numéro 3, cf : figure 4.4.1). L'irrégularité du profil témoigne d'une instabilité interfaciale, qui est attribuée à la présence de défauts d'état de surface (et donc d'énergie de surface) des substrats. Ces points peuvent représenter des points d'ancrage pour la fissure, ce qui augmente la résistance de l'assemblage à la fissuration.

Pour l'assemblage numéro 1, à faciès de rupture adhésif, la fissure se propage à une interface adhésif / substrat tout long du vieillissement. Le profil de la propagation est régulier. La fissure ne s'est pas stabilisée au bout de 1300 heures de vieillissement.

L'assemblage numéro 2 présente un comportement atypique. En effet, cet assemblage présente un faciès de rupture cohésif. Bien que la fissure soit initialement cohésive dans l'adhésif, une bifurcation de la fissure vers l'interface est observée. Elle se fait dans les 8 premières heures de vieillissement. Cet assemblage présente trois bifurcations dues au vieillissement ; les deux premières ont lieu dans les 8 premières heures de vieillissement, la troisième ayant lieu entre 288 heures et 456 heures de vieillissement. La bifurcation de fissure pour cet assemblage est illustrée en figure 4.4.2. Cette figure (figure 4.4.2, (a)) représente l'épaisseur de l'assemblage fissuré, l'adhésif apparaît en noir, la lumière de la binoculaire y est reflétée en blanc. Sur la schématisation du type de rupture (figure 4.4.2, (b)), la tête de la fissure initiale est repérée par F1 et le point de départ de la fissure due au vieillissement par F2. Par contre, après 128 heures de vieillissement, la fissure se stabilise et s'arrête. Aucun endommagement excessif de l'adhésif en tête de fissure n'a été observé.

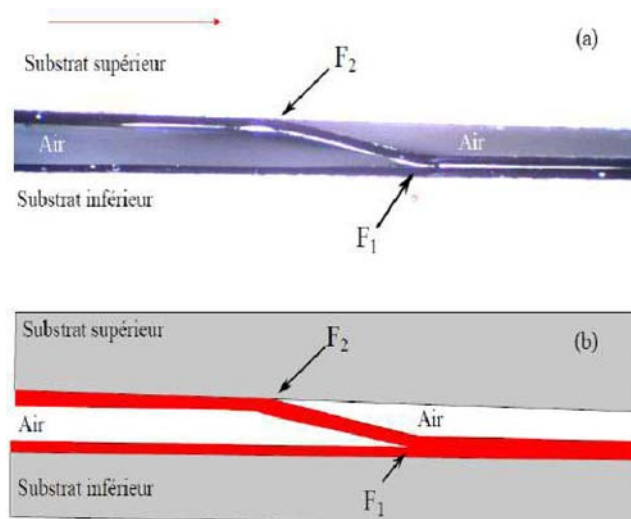


FIGURE 4.4.2 – Bifurcation de fissure (cohésive -> adhésive) (a)
Photographie de l'épaisseur de l'assemblage fissuré (AHT numéro 2).
(b) Schématisation de la photographie.

Pour l'assemblage numéro 3, de fissure initiale adhésive, la fissure bifurque à l'autre interface.

Les phénomènes de bifurcation ont une influence sur la cinétique de propagation, c'est-à-dire la distance qu'a parcourue la fissure durant un laps de temps défini. En effet, comme reportée en tableau 4.4.1, la cinétique de propagation est plus rapide lorsque l'adhésif bifurque du centre de l'adhésif à une interface ou d'une interface à l'autre, comme c'est le cas pour les assemblages 2 et 3.

Au regard des résultats de la tableau 4.4.1, il semble que, pour les premiers temps de vieillissement, le phénomène de bifurcation ait une influence plus grande que le type de faciès de rupture. Cela peut être dû au fait que, lors de la bifurcation, les contraintes soient redistribuées au sein de l'assemblage, modifiant effectivement la cinétique de propagation (LEVALLOIS et al., 1997). De plus, d'après Cognard (COGNARD, 2000), le taux de restitution de l'énergie augmente lorsqu'on passe d'une

| | Cinétique Ech1 (mm/heures) | Cinétique Ech2 (mm/heures) | Cinétique Ech3 (mm/heures) |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0 à 8 heures | 0.525 | 1.01 (bifurque) | 1.05 (bifurque) |
| 288 à 456 heures | 0.0054 | 0 | 0.77 (bifurque) |

TABLEAU 4.4.1 – Comparaison des cinétiques de propagation aux instants de bifurcation, pour des assemblages AHT.

rupture adhésive à une rupture cohésive, laissant alors présager que la cinétique de fissuration sera plus rapide pour un faciès initial adhésif.

Ce résultat est retrouvé pour l'assemblage numéro 2, où la bifurcation du volume de l'adhésif vers une interface lui donne une cinétique plus rapide.

L'assemblage numéro 3 confirme aussi cette assertion, lorsqu'il bifurque d'une interface à l'autre. L'assemblage qui ne présente aucune bifurcation possède la cinétique de propagation la plus lente.

Durabilité des assemblages ABT M52 SD

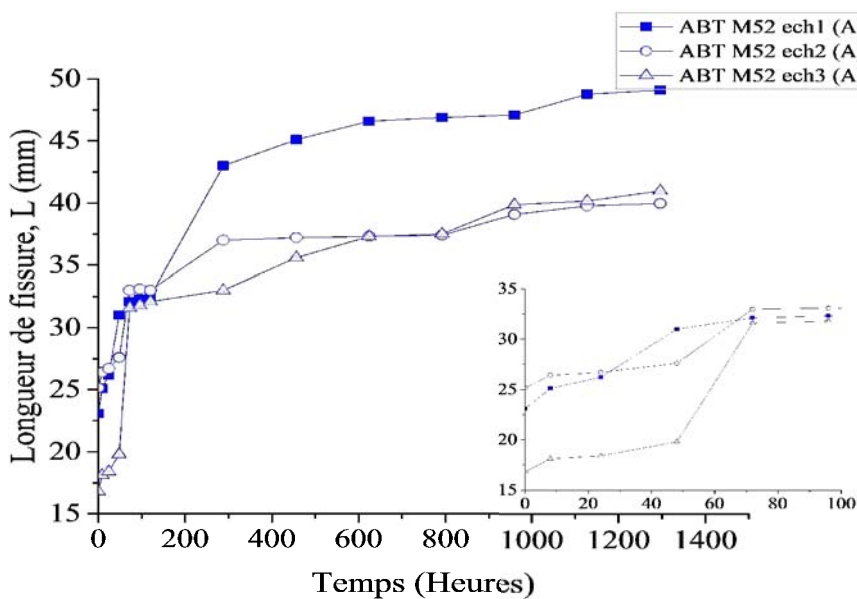


FIGURE 4.4.3 – Cinétique de propagation pour des assemblages SD ABT M52. L'encart représente les 100 premières heures de vieillissement. (A) Faciès initial adhésif; (C) faciès initial cohésif.

Les assemblages M52 présente tous un faciès initial adhésif. La cinétique de propagation de fissure de ces assemblages est représentée en Figure 4.4.3. Aucune bifurcation n'est observée lors de la propagation de la fissure, qui à l'air d'être saccadée. En effet, la fissure semble se stabiliser, puis accélère à nouveau.

Le temps de stabilisation correspond en fait à un endommagement de l'interface, visible par une coloration plus claire de l'adhésif, comme montré en figure 4.4.4. Lorsque cette zone est suffisamment endommagée, la fissure se propage sur une distance sensiblement égale à la taille de cette zone. Il semble que la propagation de la fissure ne dépende pas de l'épaisseur de la zone endommagée, mais plutôt de sa longueur. Cela explique la différence d'allure des courbes de la figure 4.4.3.

A la fin du vieillissement, aucune fissure ne s'est stabilisée.

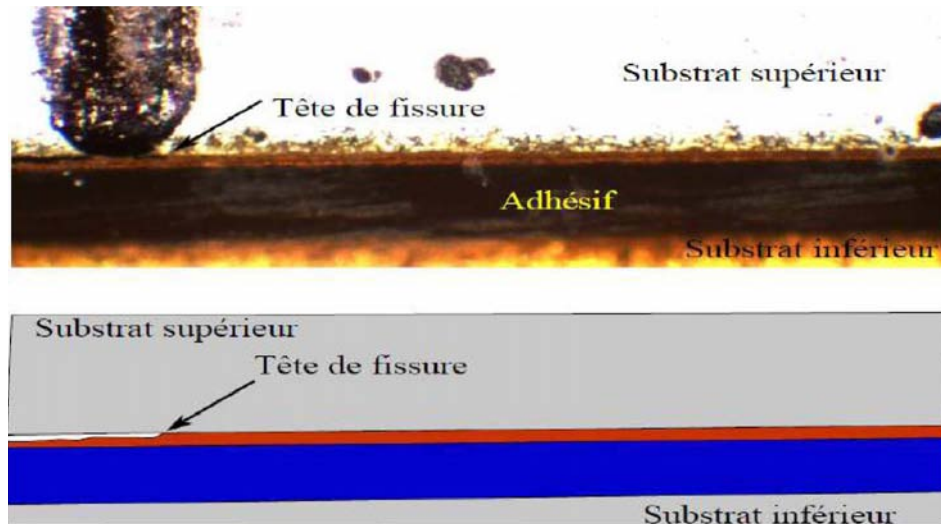


FIGURE 4.4.4 – Endommagement à l'interface adhésif / substrat (assemblage M52 numéro 1). (a) Photographie. (b) Représentation schématique de la photographie. Orange : Vieillessement en amont de la tête de fissure. Bleu : adhésif. Gris : substrats.

Durabilité des assemblages ABT M22N SD

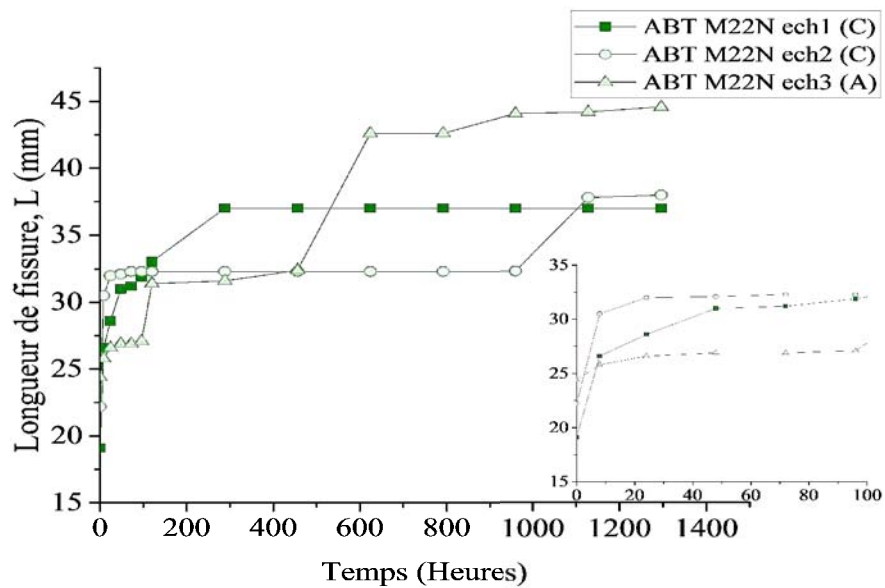


FIGURE 4.4.5 – Cinétique de propagation pour des assemblages SD M22N. L'encart représente les 100 premières heures de vieillissement. (A) Faciès initial adhésif ; (C) faciès initial cohésif.

L'adhésif ABT M22N présente un comportement « hybride » entre l'adhésif AHT et l'adhésif ABT M52. La cinétique de propagation de la fissure pour cet adhésif est représentée en Figure 4.4.5.

Pour les assemblages 1 et 2, la fissure est initialement cohésive, puis bifurque vers une interface lors des premiers temps de vieillissement. La bifurcation se fait dans les 8 premières heures de vieillissement.

L'assemblage 3 présente un faciès initial adhésif. Aucune bifurcation de fissure n'est observée.

De manière similaire aux assemblages AHT, la bifurcation de fissure du volume de l'adhésif vers une interface accélère la propagation de la fissure, ce qui est visible sur l'encart de la figure 4.4.5. Un phénomène d'endommagement est observable en amont de la tête de fissure. L'épaisseur de la zone endommagée est moins importante que dans le cas des adhésifs ABT M52, mais sa longueur est plus importante. Le scénario expliquant la perte d'adhérence est identique à celui des assemblages M52.

Impact de l'addition des copolymères sur la durabilité des assemblages dégraissés.

L'ajout de copolymères permet de renforcer l'interface sur les premiers temps de vieillissement. En effet, comme illustré en 4.4.6, la cinétique de propagation sur les 100 premières heures de vieillissement, est plus lente pour les assemblages ABT pour les assemblages AHT.

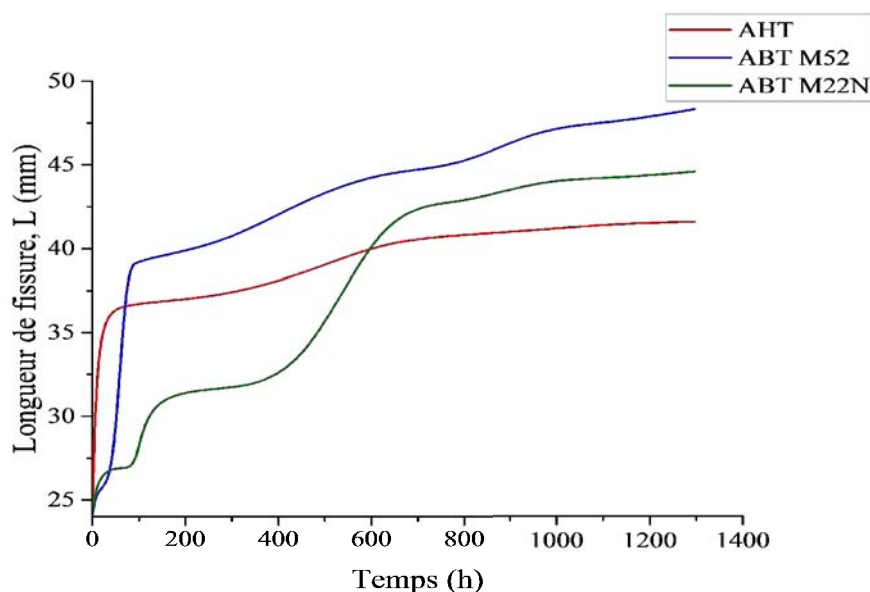


FIGURE 4.4.6 – Comparaison des tendances des cinétiques de propagation pour chaque adhésif, pour des assemblages SD ayant des faciès initiaux adhésif.

Une fois le vieillissement terminé, certains échantillons ont été ouverts. Cela a permis de vérifier que les fissures étaient bien adhésives. Optiquement, un des deux substrats est complètement dépourvu d'adhésif, alors que l'autre substrat en est totalement recouvert. Dans les cas où le faciès initial est cohésif, une bande d'adhésif est visible sur les deux substrats. Pour confirmer les observations optiques, la partie où la fissure est supposée adhésive des deux substrats ont été passés au spectroscope FTIR (cf : annexe A.3). La spectroscopie n'a révélée aucune présence d'adhésif sur le substrat qui en était visuellement dépourvu.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la perte d'adhérence plus importante pour les assemblages ABT, puisque les essais se font en humidité et en température.

L'humidité peut jouer un rôle de perturbateur, comme noté par Zanni-Deffarges *et al* (ZANNI-DEFFARGES *et al.*, 1995). Ce rôle de perturbateur semble dépendre

du couple époxy/substrat utilisé. En effet, dans certains cas, l'humidité n'a aucune influence sur le comportement d'une interface époxy/métal (ARMSTRONG, 1997).

Les liaisons hydrogènes sont responsables de l'adhérence évaluée à l'interface. Lors de la plastification par l'eau d'une résine, l'eau présente dans l'environnement crée des liaisons hydrogènes entre les molécules d'adhésif et d'eau au détriment des ponts hydrogènes initialement existants entre le substrat et l'adhésif (CHOI et al., 2013).

Lorsque la fissure est interfaciale, l'eau peut diffuser soit par l'adhésif, soit par l'interface. Dans ce dernier cas, un équilibre peut s'établir à la manière d'une ligne triple, entre le métal nu, l'adhésif humide (décollé) et l'adhésif sec (encore collé).

Le métal, qui possède l'énergie de surface la plus élevée, crée une force motrice, qui permet à l'eau de diffuser à l'interface.

Ce mécanisme, proposé par Zanni-Deffarges *et al* (ZANNI-DEFFARGES et al., 1995) permet une première explication de la perte d'adhérence lors d'une adhésion interfaciale en présence d'humidité.

De plus, la température de vieillissement, fixée à 95 °C, peut provoquer une oxydation de l'adhésif.

Cette température est bien inférieure à la T_v de l'adhésif époxy. Cependant, cette température est bien supérieure à la T_v du bloc Pba (qui se situe vers -50 °C) contenu dans les copolymères. La température de vieillissement est proche de la T_v des blocs PMMA (qui varie de 90 à 120 °C selon les masses).

L'oxydation du PMMA permet la création d'hydroperoxydes relativement stable, alors que l'oxydation du Pba crée des hydroperoxydes instables (ALLEN et al., 1994; ALLEN et al., 1997).

Les copolymères M52 possèdent une part Pba plus importante que le M22N. Cette propriété intrinsèque permet d'expliquer le fait que la zone d'endommagement observée soit bien plus importante dans le cas des assemblages ABT M52.

Ensuite, il a été vu lors du chapitre 2, section 2.2.4, que les adhésifs ABT ont une réponse élastique plus faible à cette température lors d'essais thermomécaniques en torsion rectangulaire. Cela pourrait expliquer une résistance à la fissuration plus faible.

Enfin, il a été également été montré lors du chapitre 2, section 2.2.4, que les adhésifs sont plus sensibles à l'eau qu'à l'oxygène. La réponse au vieillissement humide, en température et sous oxygène présente la même cinétique avec ou sans copolymères. De plus pour un vieillissement à 95 °C et 95% HR, les trois adhésifs subissent des scissions de chaînes lors du vieillissement, dû notamment à l'oxydation

La perte d'adhérence s'explique donc par une combinaison des effets de la température, de l'humidité et de l'oxygène de l'air ambiant. Le fait que la fissure se propage plus loin dans les assemblages ABT provient d'une perte de rigidité, due à la température.

L'attaque par la tranche de l'eau et de l'oxygène endommage les adhésifs. Il est possible que le temps de stabilisation de la fissure lors de l'endommagement corresponde au temps de diffusion de l'eau et de l'oxygène sur la largeur de l'échantillon.

En effet, ces étapes de stabilisation sont moins longues pour l'adhésif ABT M52, car cet adhésif est plus endommagé par le vieillissement. En effet, les copolymères M52 possèdent un bloc Pba plus long (cf : 2). Ils sont donc plus affectés par le

vieillessement, formant une part plus importante d'hydroperoxydes instables (ALLEN et al., 1997).

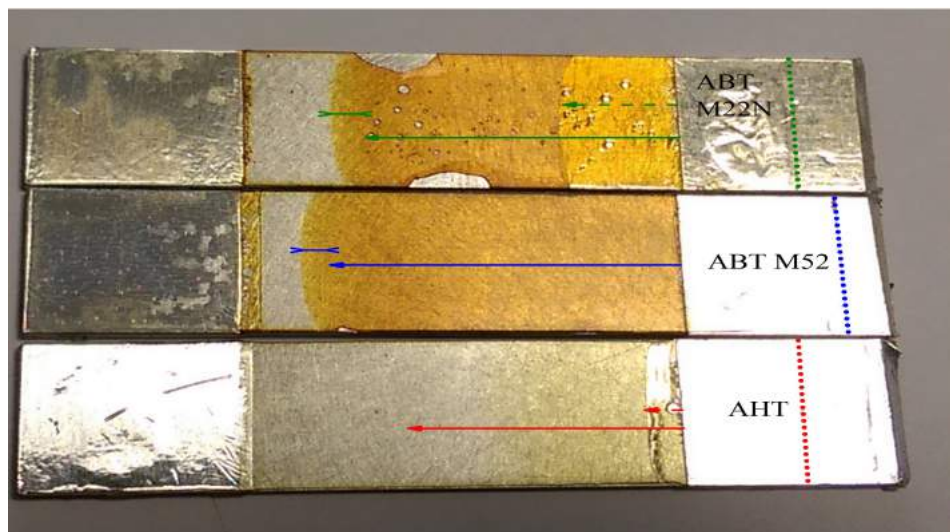


FIGURE 4.4.7 – Faciès de rupture pour des assemblages SD après 1300 heures de vieillissement. La propagation de la fissure se fait de droite à gauche.

Dans cette section, il a été montré que la présence de copolymères dans l'adhésif est défavorable lorsque la fissure est interfaciale, en vieillissement (95 °C - 95%HR). La température diminue la rigidité des adhésifs ABT, et l'eau et d'oxygène présents lors du vieillissement provoque la formation d'hydroperoxydes, responsables de l'endommagement des adhésifs en tête de fissure et de la perte d'adhérence mesurée. Les adhésifs ABT sont donc moins performants dans un environnement agressif, lorsque la fissure est interfaciale.

4.4.2 Durabilité des assemblages anodisés (SA)

La durabilité des trois types d'assemblages est représentée en figure 4.4.8 sur le début du vieillissement, soit 100 heures. Aucune propagation de fissure n'est observée pour les assemblages ABT. Une propagation de fissure durant une vingtaine d'heure est visible pour les assemblages AHT. Au-delà, la fissure se stabilise et aucun changement n'est noté jusqu'à la fin du vieillissement, soit 1288 heures.

Les cinétiques de propagation sont regroupées dans le tableau 4.4.2. Les assemblages AHT possèdent la cinétique la plus rapide. La fissure initiale est toujours cohésive, et reste cohésive tout au long du test.

Les assemblages ABT possèdent une cinétique extrêmement lente. Les assemblages ABT M52 n'évolue pas, alors que les assemblages ABT M22N présentent une zone d'endommagement réduite en tête de fissure. Sur la durée du vieillissement, cette zone n'évolue pas.

Le faciès présenté en figure 4.4.9 confirme les observations faites pour les assemblages SD en vieillissement. Les deux substrats sont couverts d'adhésifs, ce qui confirme, comme attendu, que la fissure est cohésive dans l'adhésif, grâce au traitement de surface effectué. La zone clivée a une teinte foncée, et aucun phénomène indiquant une propagation de fissure n'est visible optiquement.

La coloration est plus importante pour les assemblages SA que dans le cas des assemblages SD. De plus, tous les assemblages SA présentent la même coloration.

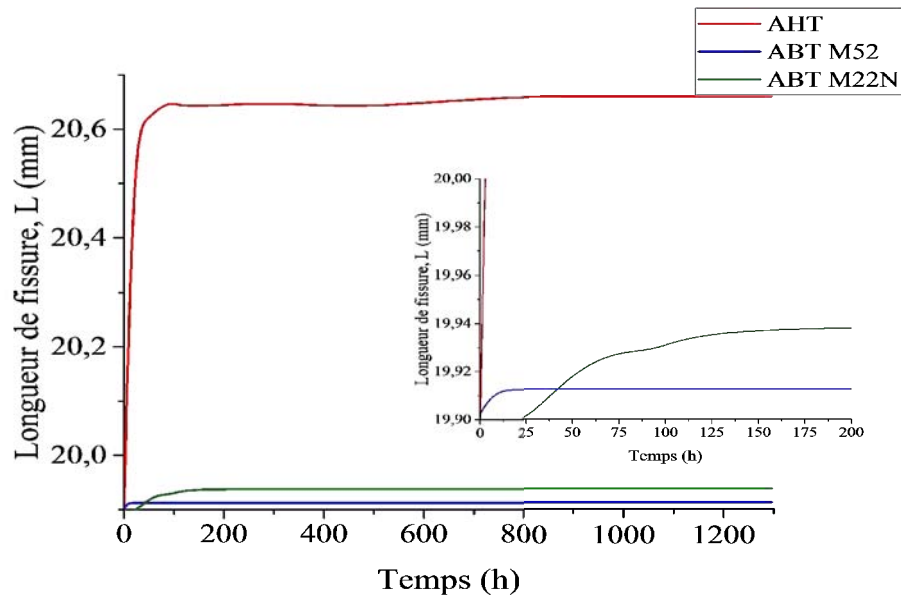


FIGURE 4.4.8 – Durabilité des trois types d’assemblages tout au long du vieillissement. Notez le changement d’échelle pour l’encart.

| | Vitesse de propagation (sur 100 heures) (mm/h) |
|------|---|
| AHT | $2.2 \cdot 10^{-2} \pm 1.1 \cdot 10^{-2}$ |
| M52 | $3.1 \cdot 10^{-5} \pm 0.8 \cdot 10^{-5}$ |
| M22N | $2.2 \cdot 10^{-4} \pm 1.4 \cdot 10^{-5}$ |

TABEAU 4.4.2 – Vitesse de propagation des assemblages SA mono-adhésif lors des 100 premières heures de vieillissement hygrothermique.

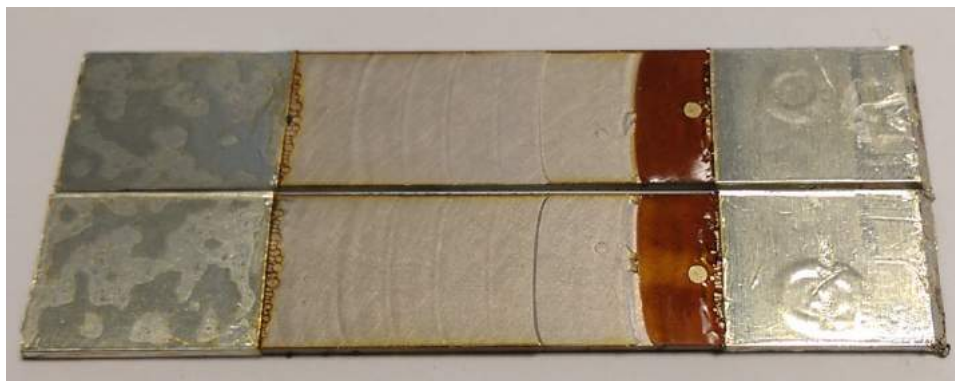


FIGURE 4.4.9 – Faciès de rupture pour un assemblage SA AHT après 1300 heures de vieillissement.

Les adhésifs ont donc subi le même degré d’oxydation. Cela rejoint les mesures gravimétriques du Chapitre 2.

En effet, l’évolution de la prise en masse est identique pour les trois adhésifs. La différence de coloration entre assemblages SD (figure 4.4.7) et SA (figure 4.4.9) proviendrait du fait que la surface oxydée soit plus mince et moins étendue pour les assemblages SA, due à une propagation de fissure cohésive bien moindre. La surface

exposée voit plus l'environnement, à temps de vieillissement équivalent. L'oxydation est donc plus localisée.

Un autre phénomène peut expliquer cette différence de couleur. Rappelons que les substrats SD présentent tous une rupture interfaciale. Les substrats (en aluminium) ayant une énergie de surface plus élevée que l'adhésif, l'eau qui diffuse peut s'accumuler en tête de fissure, empêchant ainsi la diffusion de l'oxygène et limitant donc l'oxydation des systèmes polymères.

Conclusion partielle

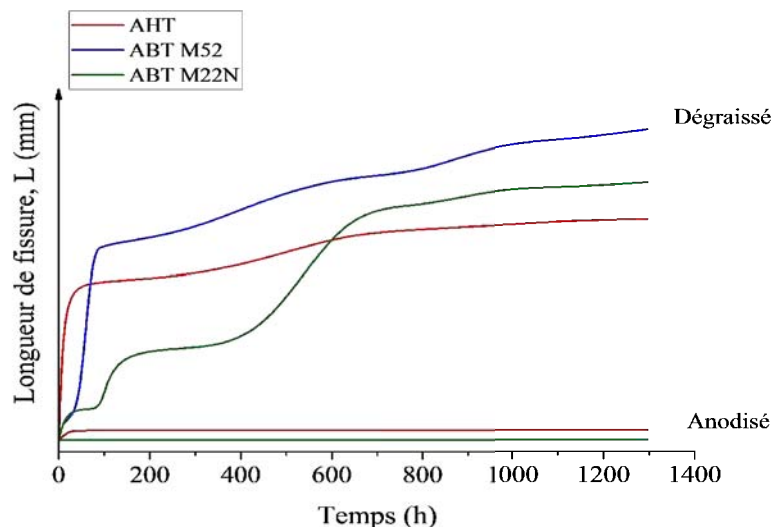


FIGURE 4.4.10 – Comparaison des propagations de fissure, pour chaque adhésif, selon le type de substrats. Les longueurs de fissure ont été décalées de manière à ce qu'elles coïncident à t_0 .

La figure 4.4.10 permet de comparer l'effet du traitement de surface sur la propagation de la fissure. Tous les assemblages dégraissés ont un faciès initial adhésif. Le traitement de surface permet d'obtenir une stabilisation rapide de la fissure. Cet effet est directement attribué à un renforcement de l'interface par l'anodisation. Cela permet d'obtenir des assemblages qui ne présentent que des faciès initiaux cohésifs. De plus, le fait que la fissure soit cohésive n'expose que l'adhésif au milieu agressif, ce qui permet d'augmenter sa durabilité.

L'ajout de copolymères permet de renforcer l'interface des assemblages SD. Cependant, lors du vieillissement, leur présence diminue la résistance à la propagation interfaciale de la fissure. Cette diminution est attribuée à la présence des copolymères. En effet, la température de vieillissement est proche de la T_v du PMMA des blocs qui composent les copolymères. Cela implique une perte de rigidité de l'adhésif. De plus, l'action de l'eau et de l'oxygène conduit à la formation d'hydroperoxydes, notamment sous leur forme instable par dégradation du bloc Pba. Ces effets combinés expliquent la perte d'adhérence de ces assemblages.

Les copolymères, associés au traitement de surface par anodisation phosphorique, permettent cette fois un vrai renforcement de l'assemblage. Le traitement de surface assure une fissuration cohésive.

Les copolymères permettent de stabiliser rapidement la fissure, si bien qu'aucune propagation de fissure n'est observée pour les assemblages SA lors du vieillissement.

4.5 Caractérisation de l'adhérence d'assemblages mono-adhésifs par un test de clivage en coin continu

Lors d'un test de clivage en coin en vieillissement, l'environnement attaque constamment l'adhésif, si bien qu'il est difficile d'atteindre une stabilisation de la fissure, et donc un équilibre.

Le clivage en coin continu présente l'alternative de ne pas dépendre de l'environnement. La fissuration saccadée provoquée par l'enfoncement continu du coin permet d'étudier plusieurs phases d'initiations et de propagations de fissure, au sein d'un même assemblage. De plus, la fissure est à l'arrêt entre deux phases de propagations, ce qui permet d'accéder aux énergies prises à l'équilibre.

Dans le cas des assemblages SD, la fissure avance de manière régulière quand le coin est enfoncé de manière continue, ce qui rejoint les observations effectuées par Adams *et al.* (ADAMS *et al.*, 1997). Aucune corrélation entre la position du coin et l'avancée de la fissure n'a pu être établie. Ce test n'a donc pas été utilisé avec ces assemblages.

Par contre, lors des tests de clivage en coin continu sur des assemblages anodisés (SA), l'adhésif présente une fissuration saccadée (« **stick-slip** »). L'analyse des expériences se fait en repérant le moment où le coin provoque une fissuration (un saut de fissure). Chaque saut de fissure est considéré comme un événement. Puisque chaque événement est provoqué par l'avancée du coin, deux longueurs vont être pertinentes pour l'analyse :

- i) une longueur d'amorçage, notée L_{stick} , qui correspond à la longueur de bras fléchi nécessaire à provoquer un événement ;
- ii) une longueur de fissuration, notée L_{slip} , qui correspond à la longueur d'adhésif fissuré.

Pour un test donné, la vitesse d'insertion du coin est constante. Puisque la fissure est cohésive dans l'adhésif, c'est la cohésion du matériau qui est testée. Pour les assemblages mono-adhésifs, l'adhésif est considéré homogène.

Il est alors attendu que les longueurs L_{stick} associées à chaque événement soient égales. De la même manière, les longueurs L_{slip} associées pour chaque événement devraient être égales.

Une courbe « Charge - Déplacement du coin » caractéristique pour des assemblages ABT M22N, ABT M52 et AHT est représentée respectivement en haut, au milieu et en bas de la Figure 4.5.1.

Les courbes de la figure 4.5.1 présentent trois zones, qui peuvent être décrites comme suit (figure 4.5.1, (c)) :

1. Dans la zone (I), l'insertion du coin provoque l'écartement des bras et se traduit par un pic sur les courbes Charge - Déplacement. La durée et l'intensité de ce chargement sont globalement les mêmes pour chaque type d'assemblages, car l'adhésif n'est pas encore sollicité.
2. Dans la zone (II), les bras écartés sont fléchis par le coin, impliquant une augmentation de la charge appliquée jusqu'à un maximum. La chute de la force correspond à un événement, donc à une fissuration. La force ne chute

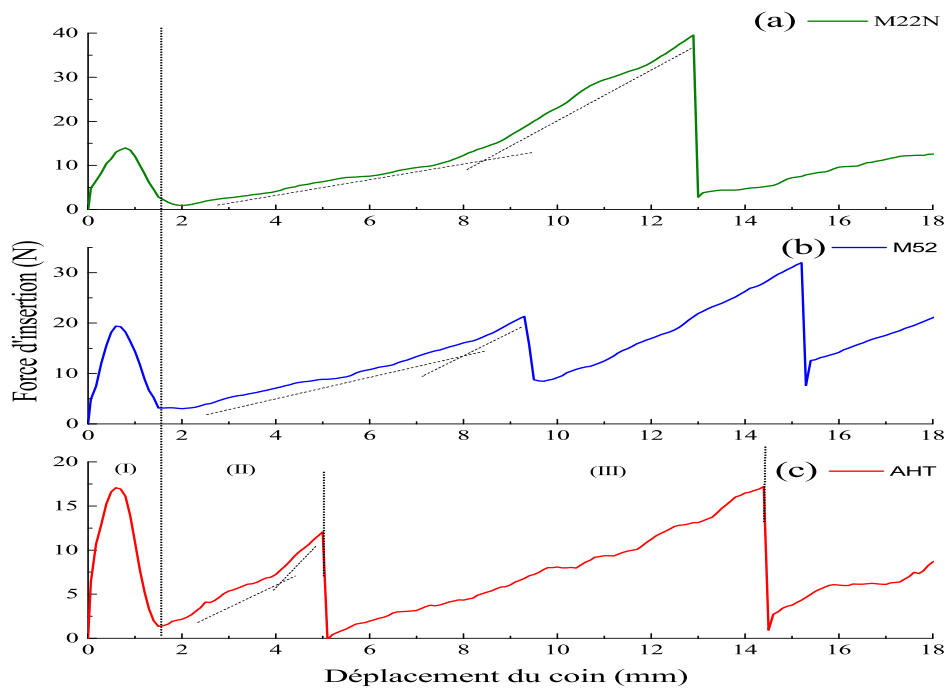


FIGURE 4.5.1 – Courbes Charge - Déplacement pour les trois types d'assemblages. (a) ABT M22N. (b) ABT M52. (c) AHT.

pas forcément à zéro, de par la pression exercée par les bras sur le coin, qui contient aussi des informations sur les frottements présents entre le coin et les substrats.

3. - Le fait que le coin soit enfoncé de manière continue remet les bras sous tension, ce qui a pour effet une nouvelle augmentation de la force (zone III). Une fois la longueur d'amorçage atteinte, l'adhésif se fissure à nouveau.

Dans la zone (II), la première pente témoigne du fléchissement des substrats par le coin. Cela revient finalement à effectuer un test de flexion pure (où le coin impose une flèche) à des substrats encastrés.

La charge enregistrée correspond alors à la poussée exercée par les bras sur le coin (en plus des frottements), qui dépend tout de même de l'adhésif utilisé dans l'assemblage. Par exemple, La pente associée à cette pression vaut 2.5 kPa pour l'AHT, 2.1 kPa pour le M52 et 1.7 kPa pour le M22N. L'adhésif AHT semble être le plus rigide, car son « module de clivage » est le plus élevé. Les assemblages AHT se fissurent les premiers (les longueurs d'amorçage sont plus grandes) par fragilité.

Autrement dit, la longueur d'amorçage suffisante pour fissurer un assemblage AHT est insuffisante pour fissurer un assemblage ABT. Il est intéressant de noter que la durée de cette première pente est plus longue pour les assemblages ABT.

Lorsque la courbe change de pente, l'adhésif est maintenant fortement comprimé. La charge enregistrée est alors augmentée, témoignant de la contribution de l'adhésif à la résistance de l'assemblage. Les pentes valent alors 4.8 kPa pour l'AHT, 4.7 kPa pour le M52 et 5.4 kPa pour le M22N. Les « modules » des assemblages ABT sont légèrement plus élevés. Par contre, cette deuxième pente dure le plus longtemps pour l'assemblage ABT M22N.

Les adhésifs sont sollicités à un taux de séparation constant, puisque l'avancée du coin se fait à vitesse constante. Les assemblages M22N présentent un comportement plus « rhéo-durcissant » que les deux autres adhésifs, se traduisant par une pente estimée et des valeurs de force à la rupture les plus élevées. Ce comportement est similaire, pour cet adhésif, aux résultats obtenus pour les tests de tack, où, pour la sollicitation appliquée, l'adhésif M22N résiste le plus à l'écoulement par rhéo-épaississement. Une fois de plus, cette résistance accrue peut être attribuée à une part de blocs PMMA plus élevée que pour l'adhésif ABT M22N.

Ces observations montrent que les adhésifs ABT sont plus résistants à l'amorçage de la propagation d'une fissure.

Sur la figure 4.5.1, les pentes des courbes associées aux deuxièmes événements (Zone (III)) sont différentes de celles associées au premier événement. De plus, aucun changement de pente n'est visible sur le deuxième événement.

Cela peut être expliqué par le fait que la pré-fissuration provoque un endommagement de l'adhésif en amont de la tête de fissure. L'adhésif ainsi fragilisé résiste moins à la première propagation que s'il était sain. Il en résulte des maximums de force atteints lors de la propagation sont toujours plus faibles que lors de l'initiation.

Afin de conforter notre raisonnement, nous allons étudier en détails, pour chaque événement, les longueurs d'amorçage et de fissuration associées. Ces longueurs sont étudiées respectivement en figure 4.5.2 et 4.5.3.

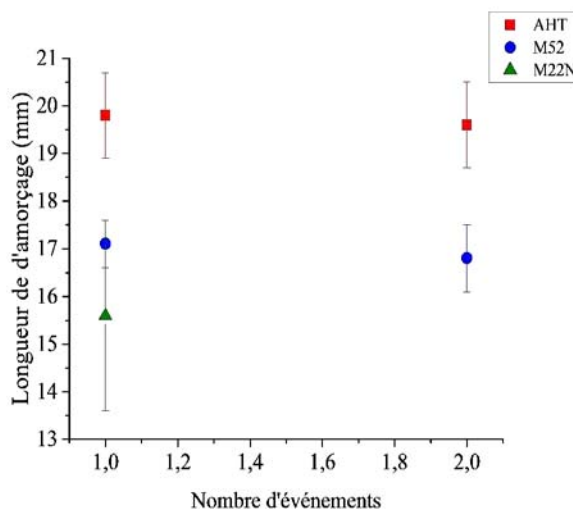


FIGURE 4.5.2 – Longueur d'amorçage, L_{stick} , associée à chaque événement, pour tous les assemblages testés.

La figure 4.5.2 représente les longueurs d'amorçage, L_{stick} , qui sont identiques pour chaque événement par assemblages. Cette longueur est représentative de la capacité d'un assemblage à résister à une sollicitation donnée sans fissurer. Une longueur d'amorçage L_{stick} élevée pour l'adhésif AHT élevée implique une énergie élastique stockée par les bras faible. Pour amorcer une fissure au sein d'un tel assemblage, une charge relativement faible est suffisante, comme précédemment montré sur la courbe Force - Déplacement associée.

Les assemblages ABT présente une longueur d'amorçage plus courte, donc une meilleure capacité à résister à la fissuration. Bien qu'ayant une ténacité intermédiaire, les assemblages ABT M22N possèdent une résistance à l'amorçage de fissure

proche de celle des assemblages ABT M52.

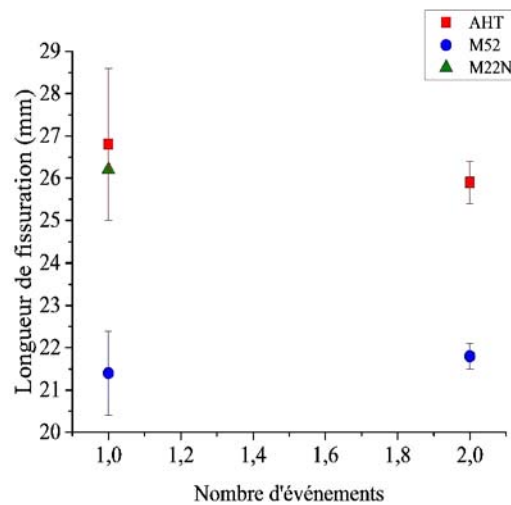


FIGURE 4.5.3 – Longueur de fissuration, L_{slip} , associée à chaque événement, pour tous les assemblages testés.

Les longueurs de fissuration, L_{slip} , sont représentatives de la capacité d'un assemblage à résister à la propagation d'une fissure. Cette longueur dépend directement de la longueur d'amorçage.

Pour un assemblage donné, la longueur d'adhésif fissuré est constante. Une fois de plus, les assemblages AHT présente la tenue la plus faible. Les assemblages ABT M22N fissurent de manière relativement importante comparés aux assemblages ABT M52. En comparant les assemblages ABT pour une longueur d'amorçage similaire, les assemblages ABT M52 présentent la meilleure tenue, explicable par une plus grande ténacité.

La figure 4.5.3 montre un exemple de faciès de rupture d'assemblage pour chaque adhésif, après un test de clivage en coin continu. La propagation de la fissure se fait de droite à gauche. Les sauts de fissure sont clairement visibles, et chaque saut est séparé par un front de fissure marqué. Ce dernier correspond à une plastification de l'adhésif.

Cette plastification empêche la fissure de se propager, et correspond en fait à un événement de « *stick* ». En effet, entre deux événements, le coin avance et l'adhésif se déforme en plastifiant sans avancer.

Comme décrit auparavant, les sauts de fissure sont constants pour un type d'adhésifs donné. De plus, il est clairement visible que les longueurs d'amorçage et les longueurs de fissuration associées sont plus courts pour les adhésifs ABT que les adhésifs AHT.

Une observation intéressante concerne l'état de surface des adhésifs durant les sauts de fissure. Chen *et al* (CHEN *et al.*, 2001) a montré que, lors de tests privilégiant un mode d'ouverture en traction (DCB en mode I), un adhésif non chargé présentait en faciès de rupture ondulé; Pour des concentrations de charge proches de 10%, le faciès de rupture d'un adhésif chargé est moins ondulé.

Ce changement de topographie de surface est attribuable à la stabilité de la propagation de la fissure. Cette stabilité dépend de l'angle de phase $\tan^{-1}(K_{II}/K_I)$,

qui reflète la mixité de mode d'ouverture. Plus cet angle est faible, plus la fissure se propage de manière rectiligne (faciès lisse).

La bifurcation de la fissure (faciès ondulé) résulte donc d'une mixité de mode en tête de fissure.

La figure 4.5.4 montre un exemple de faciès de rupture pour chaque assemblage mono-adhésif SA.

Les flèches pointillées sur cette figure indiquent la longueur de la pré-fissuration. Les flèches pleines indiquent la longueur d'adhésif fissuré lors du test de clivage en coin continu. Le faciès au-delà du trait pointillé est dû à l'intervention d'un opérateur. Le sens des flèches indique la direction de propagation de la fissure.

Sur cette figure, il est visible que l'état de surface de l'adhésif AHT est plus ondulé que celui des adhésifs ABT. La plus grande fréquence de bifurcation dans l'adhésif AHT est explicable par sa moindre ténacité.

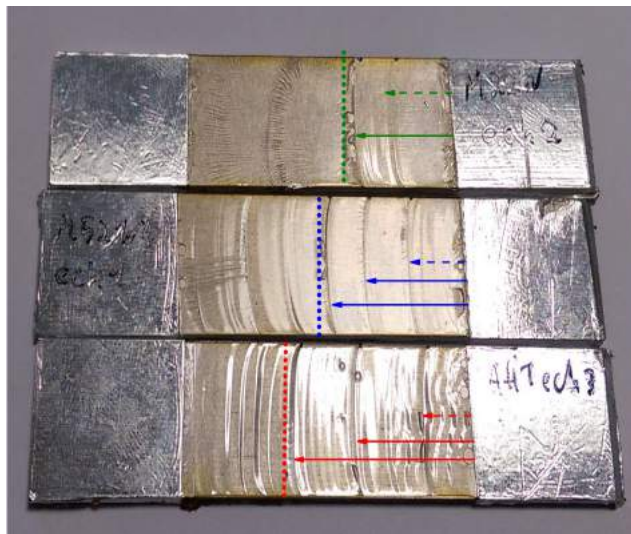


FIGURE 4.5.4 – Faciès de rupture après un test de clivage de coin continu, pour des assemblages SA AHT, ABT M52 et ABT M22N resp. de bas en haut. La fissure s'est arrêtée au niveau du trait pointillé, pour chaque assemblage.

Mesures des faciès de rupture par profilométrie optique

Des mesures de profilométrie optique ont été effectuées sur les faciès montrés en Figure 4.5.4. Le but de l'étude profilométrique est de quantifier la rugosité de surface grâce à un profilomètre optique.

L'appareil utilisé mesure la topographie de surface par projection de faisceau de lumière blanche. Des franges sont alors formées, et la mesure de l'interfrange permet de remonter à la rugosité de surface. L'obtention de franges se fait en inclinant le substrat. L'inclinaison est ensuite corrigée, pour remettre le profil à plat.

Le profil brut est obtenu en scannant une surface, qui contient un certain nombre de lignes. Le profilomètre balaye un zone d'environ $1 \times 20\text{mm}^2$, à partir du début de l'adhésif, surface qui couvre les zones d'initiation de fissure et de propagation sont balayées. Les profils bruts sont regroupés en figure 4.5.5.

Chaque graphe contient un profil unidimensionnel. La toute première correspond aux bandes de papier téflonné. Les zones « Init », « P1 », « P2 » et « Ouv » correspondent respectivement à la longueur d'adhésif fissuré lors de l'initiation,

aux longueurs d'adhésifs fissurés lors de l'insertion du coin en continu, et enfin à l'intervention d'un opérateur pour ouvrir l'échantillon une fois le test terminé.

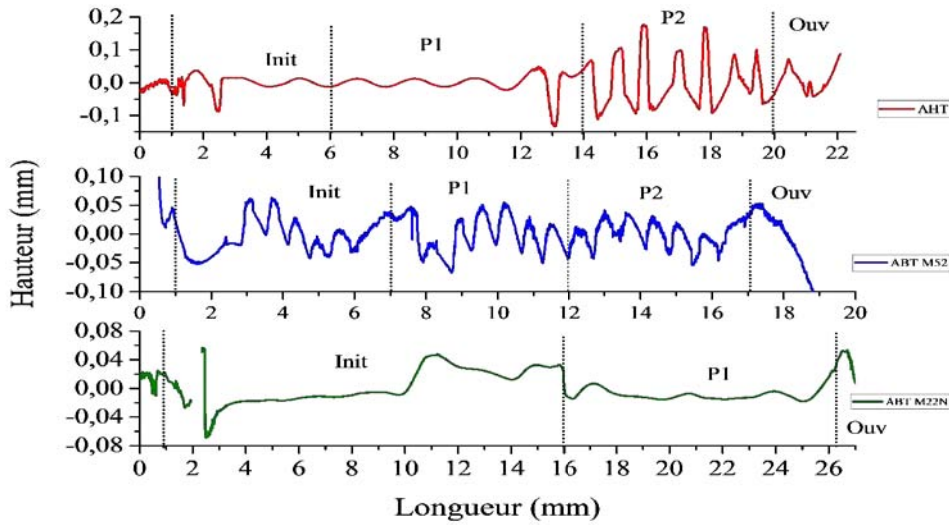


FIGURE 4.5.5 – Profils *post-mortem* mesurés par le profilomètre, pour des assemblages SA, après un test de clivage en coin continu.

Dans un premier temps, les profils bruts tels que présentés en figures 4.5.5 permettent une première comparaison de la rugosité de surface. La comparaison, sur les parties ayant fissurées lors de la propagation due au clivage en coin continu, est basée sur l'amplitude maximale pic à pic des petites oscillations. Les grandes ondulations sont ignorées, car elles peuvent être considérées comme un bruit de mesure, dues au fait que le substrat est incliné lors de la mesure. Le tableau 4.5.1 regroupe les amplitudes pic-à-pic lues sur la figure 4.5.5. Les assemblages ABT testés possèdent un état de surface brut à priori plus lisse que les assemblages AHT, ce qui va dans le même sens des observations de Chen *et al* (CHEN *et al.*, 2001).

| Assemblage | Amplitude pic à pic (μ m) |
|------------|--------------------------------|
| AHT | 300 |
| ABT M52 | 120 |
| ABT M22N | 70 |

TABLEAU 4.5.1 – Amplitude pic à pic déduite des profils bruts pour des assemblages SA mono-adhésifs.

Conclusion partielle

Le test de clivage en coin continu est donc une méthode alternative pour caractériser la cohésion d'adhésifs structuraux.

L'environnement n'a pas le temps d'agir, et la sollicitation continue permet de solliciter les adhésifs de manière plus dynamique.

Grâce à ce test, il a été vu que les adhésifs ABT possèdent une résistance à la fracture plus importante : il faut apporter plus d'énergie pour amorcer une fissure, et il est plus difficile d'y propager une fissure.

La fissure se propageant uniquement dans le joint, cette résistance accrue est attribuée à une cohésion renforcée par la présence de copolymères. Cela rejoint également le fait que les adhésifs ABT soient plus tenaces.

Ces résultats servent alors de référence pour la caractérisation de joints à gradient de propriétés.

4.6 Etude du comportement des assemblages hybrides

4.6.1 Rappel

Les assemblages étudiés dans cette partie sont des assemblages bi-adhésifs. Les assemblages composés d'AHT et d'ABT M52 sont notés H1. Ceux composés d'AHT et d'ABT M22N sont notés H2.

L'adhésif AHT est placé du côté où le coin sera enfoncé, sur les 20 premiers millimètres de la zone d'encollage. L'adhésif ABT (M52 ou M22N) est placé sur les 20 millimètres restant. La diffusion a lieu lors de la réticulation, entre la mise au four et la gélification.

Cet intervalle de temps dure au maximum 40 minutes, ce qui correspond au temps de gel de l'adhésif AHT (cf : chapitre 2). Si la diffusion a bien lieu, les assemblages hybrides seront donc des assemblages avec un joint adhésif à gradient de propriétés. Une fois réticulés, les échantillons sont placés au dessiccateur puis clivés.

La méthode utilisée pour les assemblages mono-adhésifs est utilisée à nouveau pour les assemblages hybrides : une fissure est tout d'abord initiée en leur sein. Ensuite, certains de ces assemblages sont placés en vieillissement, tandis que les autres sont testés par clivage en coin continu.

Le point principal du joint à gradient repose sur la diffusion des copolymères. La diffusion a donc été suivie par spectroscopie FTIR. (cf : Chapitre 2, section 2.2.3). Cette méthode permet de suivre l'évolution d'une bande d'absorbance (ou transmittance) caractéristique des copolymères, situé à 1730 cm^{-1} correspondant au groupement $C=O$ du bloc PMMA des copolymères.

L'intensité de la bande est reliée à la concentration de copolymère présent. L'absence de copolymères correspond alors à une intensité nulle de ce pic.

4.6.2 Etude *FTIR* des assemblages hybrides

Les spectres FTIR, qui sont traités comme expliqué au Chapitre 2, section 2.2.3, sont présentés en figure 4.6.1. Cette figure regroupe les spectres FTIR pour des assemblages dégraissés (triangle creux) et anodisés (triangle plein).

Une fois le test de clivage en coin terminé, certains échantillons sont ouverts. Pour les assemblages SD, le substrat étant couvert d'adhésif est scanné sur cinq points. Le point 1 est pris dans la partie initialement composé d'ABT, à l'endroit où s'est arrêtée la fissure. Le point 2 est pris lui aussi dans cette partie, juste avant la frontière. Les points 3 à 5 sont pris dans la partie initialement composée d'AHT.

Pour les assemblages SA, de la même manière, cinq points sont scannés. Le point 4 correspond dans ce cas à l'arrêt de la fissure en vieillissement. Dans le cas des assemblages testés par clivage en coin continu, l'arrêt de la fissure correspond au point 2.

Une fois le scan effectué, pour un assemblage donné, les spectres sont traités de manière à ce que l'intensité du pic caractéristique soit égale à 1 au point 1. Sur ce scan, tous les points sont normalisés par rapport à la bande 1508 cm^{-1} (Cette bande correspond à la vibration des liaisons $C=C$ du cycle aromatique de la DGEBA (RAMÍREZ et al., 2008 ; BRAUN et al., 2006)).

Le rapport entre la bande 1730 cm^{-1} et 1508 cm^{-1} est le rapport de référence. Pour les points suivants, la bande 1730 cm^{-1} est divisée par la bande 1508 cm^{-1} du point 1, puis ce rapport est normalisé par le rapport de référence.

Cette normalisation permet de comparer directement l'intensité du pic prise au niveau des autres points à celle du point 1. Comme rappelé en section 4.6.1, l'absence de copolymères donnera une intensité nulle.

Sur la figure 4.6.1, une tendance commune aux deux types d'assemblages (SD et SA) est visible. En effet, l'intensité du pic diminue, aux incertitudes près, au fur et à mesure qu'on progresse dans la partie AHT.

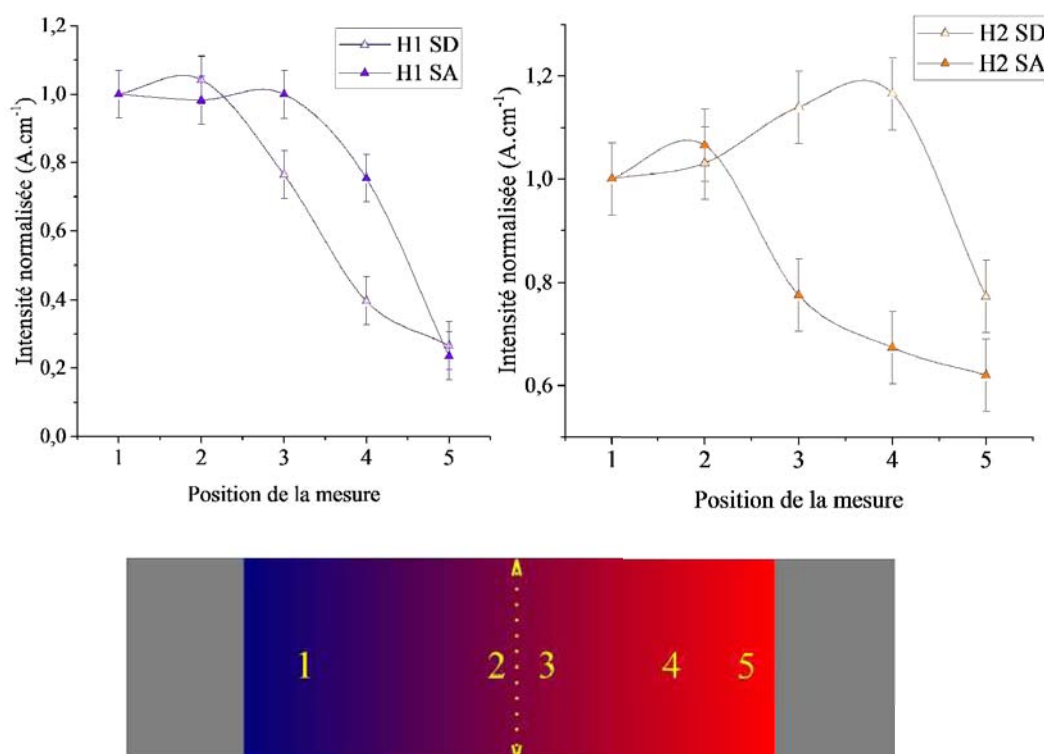


FIGURE 4.6.1 – Suivi de l'intensité du pic caractéristique des copolymères par FTIR en fonction de la position du spectre effectué sur les assemblages hybrides dégraissés (triangle creux) et anodisés (triangle plein).

Il faut toutefois remarquer que l'intensité prise au point 5 n'est pas nulle, ce qui signifie que des copolymères ont pu diffuser jusque-là. Puisque l'intensité du pic est directement reliée à la concentration en copolymères, les graphes mettent en évidence la diffusion des copolymères. Cette dernière n'est pas homogène : la diffusion crée bien un gradient de copolymères le long du joint. Les assemblages hybrides étudiés par la suite sont donc constitués d'un joint adhésif à gradient de propriétés.

4.6.3 Etude de l'initiation de fissure

Il est utile de rappeler que plus la longueur d'amorçage, L_i , est faible, plus l'adhésif est résistant du point de vue amorçage de fissure.

Les comparaisons qui suivent sont faites à iso-longueur d'amorçage.

D'après la figure 4.6.2, les assemblages H1 ont un comportement à la pré-fissuration similaire aux assemblages AHT, quel que soit le faciès initial et le traitement de surface. Les assemblages H1 ont un faciès initial systématiquement adhésif, à la manière des assemblages ABT M52.

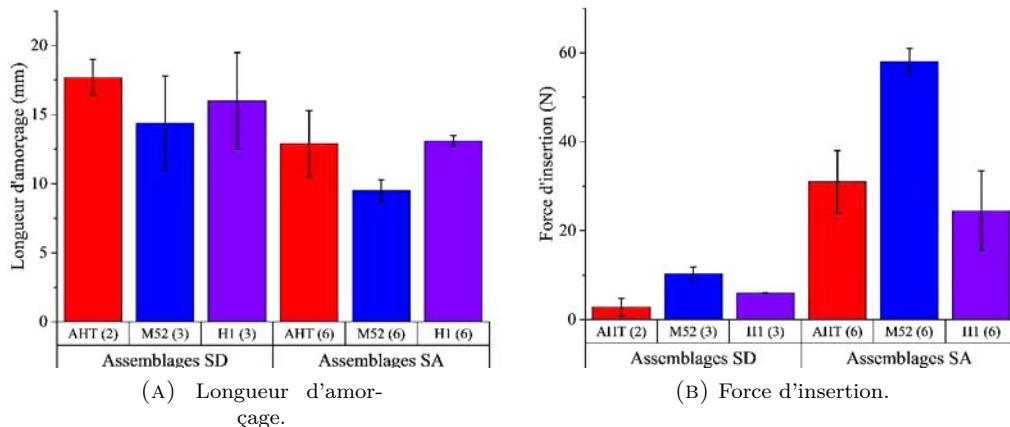


FIGURE 4.6.2 – Données d'initiation pour les assemblages hybrides H1, comparées aux données d'initiation d'assemblages mono-adhésifs correspondants.

La figure 4.6.3 regroupe les données d'initiation associées aux assemblages hybrides SA, ainsi qu'aux assemblages SA mono-adhésifs. Les faciès de rupture sont systématiquement cohésifs dans l'adhésif pour les assemblages H2.

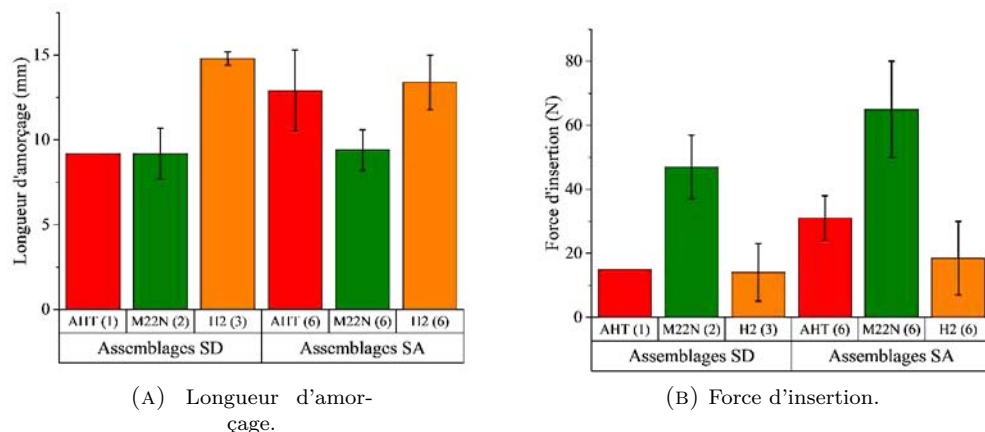


FIGURE 4.6.3 – Données d'initiation pour les assemblages hybrides H2, comparées aux données d'initiation d'assemblages mono-adhésifs correspondants.

D'après la figure 4.6.3, un constat similaire s'impose : les assemblages H2 ont une réponse similaire aux assemblages AHT lors de la pré-fissuration, bien que la force de pré-fissuration des assemblages H2 est plus faible.

L'étude des longueurs d'amorçage de pré-fissure montre que les assemblages hybrides se comportent comme des assemblages AHT. En effet, la pré-fissure se situe au début de la zone d'encollage, là où il y a très peu de copolymères (entre les points

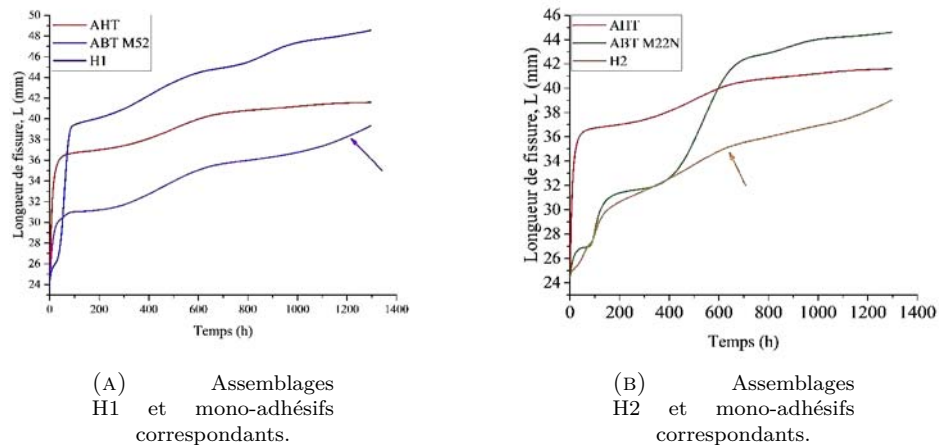


FIGURE 4.6.4 – Tendances observées lors de l'étude de la durabilité des assemblages SD. La flèche indique la « frontière » initiale pour les assemblages hybrides.

4 et 5 de la figure 4.6.1).

L'étape de pré-fissuration est essentielle avant d'étudier la durabilité et la réponse dynamique des assemblages à gradient de propriétés. Elle ne permet pas, à ce point, de caractériser un tel joint.

4.6.4 Durabilité des assemblages hybrides

Assemblages hybrides SD

Les tendances des cinétiques de propagation des échantillons H1, AHT et ABT M52 sont présentées en figure 4.6.4a. La figure 4.6.4b, représente quant à elle les tendances des cinétiques de propagation des échantillons H2, AHT et ABT M22N.

Les assemblages H1 ont une cinétique de propagation intermédiaire pour les 100 premières heures de vieillissement proche de celle des assemblages AHT (figure 4.6.4a). Sur ces temps de vieillissement, la fissure est dans une partie d'encollage peu fournie en copolymères (point 4 de la figure 4.6.1). Ensuite, la cinétique ralentit, et devient plus faible que pour les assemblages mono-adhésifs. La fissure n'atteint la frontière que tardivement, après 1200 heures de vieillissement. Durant ce temps, la fissure, initialement à une interface adhésif / substrat, se propage continuellement à cette même interface, sans bifurquer. Une zone endommagée est observable en tête de fissure. Cette zone est moins étendue pour les H1 que pour les assemblages ABT M52. Le ralentissement de la cinétique de propagation est attribué à la présence de copolymères (points 3 et 4 de la figure 4.6.1), puisque ces observations sont valables avant que la fissure n'atteigne la « frontière » initiale.

Pour les assemblages H2 (figure 4.6.4b), la cinétique de propagation est similaire à celle des assemblages ABT M22N sur les 400 premières heures de vieillissement. Ensuite, la cinétique ralentit. Le ralentissement se fait dans une zone proche de la « frontière » (entre les points 3 et 4 de la figure 4.6.1). Dans certains assemblages H2, la fissure bifurque d'une interface à l'autre. Le fait de retrouver un comportement

ABT M22N avant que la fissure n'atteigne la frontière atteste de la présence de copolymères M22N.

Ces observations permettent d'affirmer que le test de clivage en vieillissement est un moyen suffisamment sensible pour détecter des variations d'adhérence à une interface adhésif / substrat.

Il semble qu'un effet de renforcement soit observé avec les assemblages hybrides. En effet, la cinétique sur les 100 premières heures de vieillissement est systématiquement plus lente que les assemblages AHT. Sur les Figures 4.6.4, (a) et (b), la longueur de fissure en vieillissement est inférieure à celle des assemblages mono-adhésifs, tout au long de l'étude. Cette propriété est d'autant plus remarquable qu'elle intervient bien avant que la fissure n'atteigne la frontière initiale, repérée par des flèches sur les Figure 4.6.4, (a) et (b).

Les faciès de rupture pour des assemblages hybrides H1 et H2 sont montrés en figure 4.6.5. Il apparaît le même phénomène d'oxydation que sur les faciès des assemblages mono-adhésif (cf : figure 4.4.7). Les commentaires et hypothèses associés aux assemblages mono-adhésifs sont applicables aux assemblages hybrides. Les faciès exposés ont une coloration proche de celle des assemblages ABT. Or, la diffusion a lieu sur la moitié de la zone d'encollage. La coloration est donc attribuable à la présence de copolymères précédant la frontière. La coloration est due à la création d'hydroperoxydes, formés par l'oxydation des blocs PMMA et Pba des copolymères.

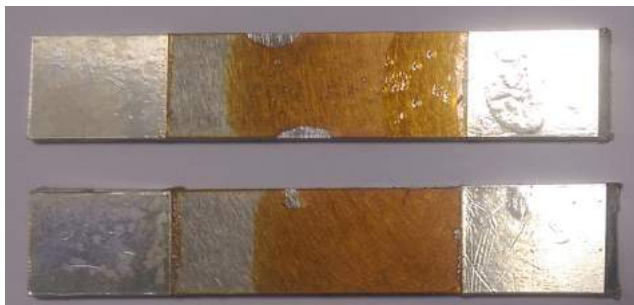


FIGURE 4.6.5 – Faciès de rupture pour des assemblages hybrides H1 (substrat du bas) et H2 (substrat du haut).

Assemblages hybrides SA

La cinétique des assemblages hybrides est intermédiaire à celles des assemblages mono-adhésifs. Par rapport aux assemblages SD, la cinétique est deux ordres de grandeur plus faible. Ce ralentissement est attribué au fait que la fissure est cohésive dans l'adhésif tout au long du vieillissement, grâce au traitement par anodisation phosphorique.

Au cours du vieillissement, la cinétique des assemblages hybrides rejoint rapidement la cinétique des assemblages ABT, à savoir une stabilisation de la fissure. Or, pour les assemblages SA, la fissure n'atteint jamais la frontière initiale - lors du vieillissement. La stabilisation prématurée des assemblages hybrides est attribuée à la présence de copolymère ayant diffusé dans la partie initialement composée d'adhésif AHT, car la frontière n'est jamais atteinte par la fissure.

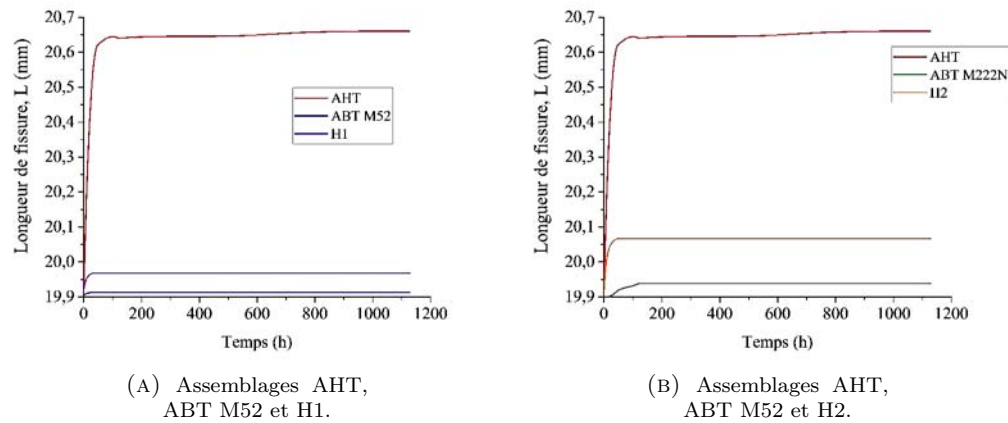


FIGURE 4.6.6 – Cinétique de propagation pour des substrats SA.

Les faciès de rupture des assemblages hybrides sont identiques à ceux montrés en figure 4.4.9. Une zone oxydée très prononcée est visible sur la partie fissurée, alors que la zone non-fissurée de l'assemblage n'a subi aucun changement de couleur.

Le test de clivage en coin en vieillissement est donc un moyen pertinent quant à la caractérisation d'un joint adhésif à gradient de propriétés.

La section suivante traite de la détermination du joint adhésif à gradient par un test de clivage en coin continu.

4.6.5 Clivage en coin continu

Les assemblages testés dans cette section sont tous composés de substrats anodisés. Les fissures se propagent systématiquement à cœur de l'adhésif lors du test.

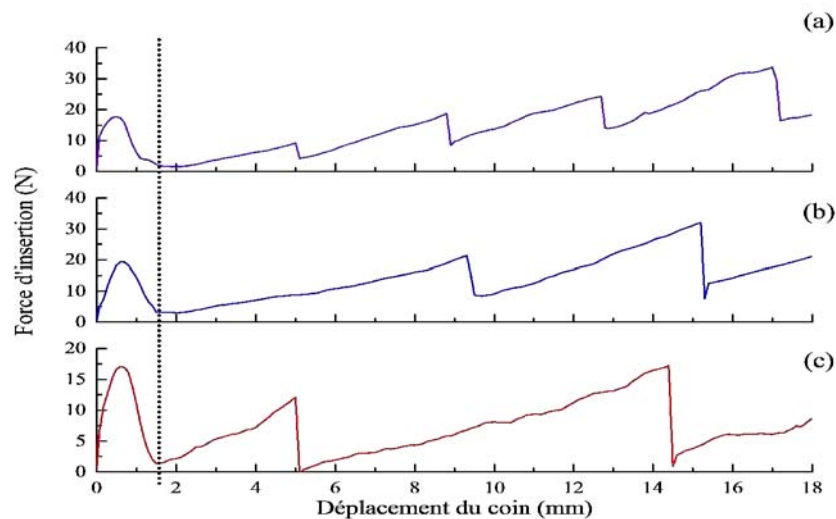


FIGURE 4.6.7 – Comparaison des Courbes Charge - Déplacement lors d'un test de clivage en coin continu sur des assemblages (a) H1, (b) ABT M52 et (c) AHT.

Les assemblages H1 présentent un nombre d'événements supérieurs à ceux des assemblages AHT et ABT M52 (figure 4.6.7). Les assemblages hybrides fissurent plus tôt. Le nombre d'événements supérieur indique que la fissure se propage moins loin dans le joint que pour les assemblages mono-adhésif. En effet, la chute de force est relativement faible à chaque événement. Le fait que les assemblages H1 fissurent plus tôt laisse penser à un comportement fragile de type AHT. Par contre, la présence de copolymères empêche la fissure de se propager loin dans le joint, faisant penser à un comportement ABT M52.

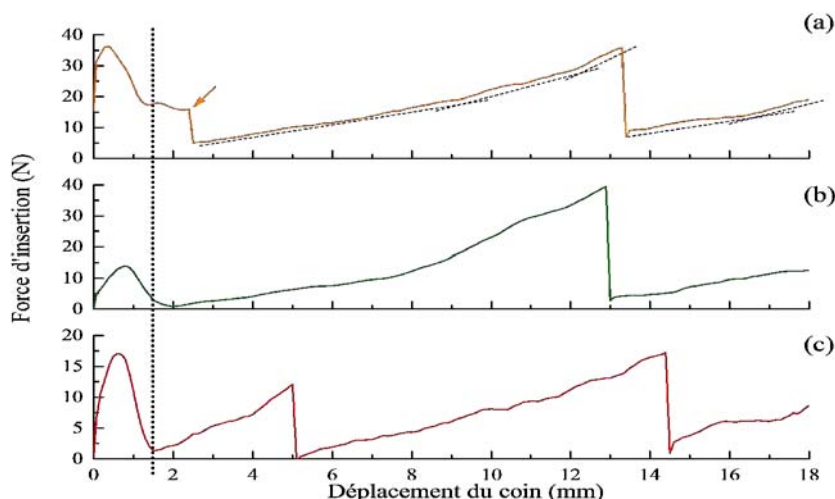


FIGURE 4.6.8 – Comparaison des Courbes Charge - Déplacement lors d'un test de clivage en coin continu sur des assemblages (a) H2, (b) ABT M52 et (c) AHT.

Les assemblages H2 présentent un nombre d'événements équivalents aux assemblages AHT, mais supérieurs à ceux des ABT M22N (figure 4.6.8). Ici aussi, les assemblages hybrides fissurent plus tôt. La force chute également moins lors d'un événement.

Les adhésifs hybrides présentent un comportement pouvant faire penser à une optimisation de l'adhérence, due à la diffusion des copolymères. Cette dernière crée un joint adhésif qui semble globalement plus résistant à la propagation de fissure. En effet, la faible chute de force indique que l'assemblage est toujours sous contrainte, ce qui signifie que l'assemblage résiste à l'enfoncement du coin. Le fait que les assemblages hybrides fissurent plus tôt leur permet de relaxer une partie du chargement plus rapidement, impliquant une longueur d'adhésif plus courte.

Afin d'étudier plus en détails les effets de la gradation des propriétés sur l'adhérence des assemblages hybrides, chaque événement est séparé en une longueur d'amorçage, L_{stick} , et une longueur de fissuration, L_{slip} (cf : section 4.5).

La Figure 4.6.9 montre une comparaison des longueurs d'amorçage, L_{stick} , et des longueurs de fissuration, L_{slip} , entre les assemblages hybrides et les assemblages mono-adhésifs associés.

La gradation de propriétés est ici clairement visible. En effet, les longueurs d'amorçage et de fissuration ne pas égales pour chaque événement, comme c'était le cas pour les assemblages mono-adhésifs.

Il apparaît que les assemblages H1 présentent un comportement à l'amorçage transitoire entre les assemblages AHT et les assemblages ABT M52. En effet, les premiers évènements ont une longueur d'amorçage proche de celle d'un assemblage AHT. Il est visible que les longueurs de fissuration sont elles aussi transitoires entre les deux types d'assemblages mono-adhésifs.

L'effet observé sur la Figure 4.6.9 témoigne d'une augmentation locale de la ténacité, ce qui se traduit par une longueur d'amorçage plus courte : il faut donc plus d'énergie pour provoquer l'évènement $n^{\circ} = 4$ (qui se produit proche de la partie M52 du joint) que pour provoquer l'évènement $n^{\circ} = 1$ (qui se produit dans la partie AHT du joint). De la même manière, plus la concentration en copolymères augmente, plus il est dur pour la fissure de se propager, ce qui explique que la longueur de fissuration soit raccourcie au fur et à mesure que la fissure se rapproche de la partie ABT.

Par contre, les sauts de fissure entre chaque évènement, sont égaux aux incertitudes près ($\Delta a = 3.5 \text{ pm } 0.5 \text{ mm}$ de moyenne pour les trois assemblages testés). Un saut de fissure correspond à la distance parcourue par la fissure dans l'adhésif, soit $L_{slip} - L_{stick}$

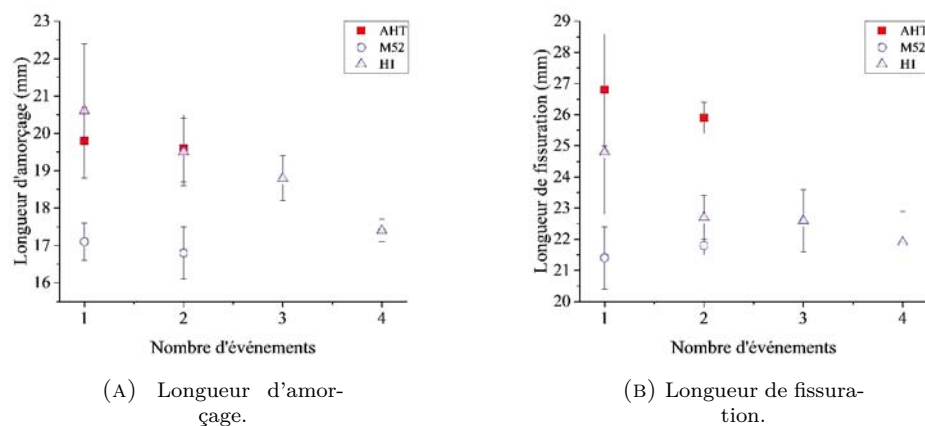


FIGURE 4.6.9 – Données de propagation associées à chaque évènements pour des assemblages AHT, ABT M52 et H1.

La figure 4.6.10 compare quant à elle les longueurs d'amorçage et de fissuration associées à chaque évènement, pour les assemblages hybrides H2.

La graduation de propriétés n'apparaît pas aussi clairement lors de l'étude des longueurs d'amorçage et de fissuration. Les assemblages hybrides se comportent globalement comme des assemblages AHT, notamment lors du premier évènement. De plus, il est visible que les trois adhésifs ont un comportement vis-à-vis de la propagation de fissure similaire.

Cela peut être expliqué par une différence de ténacité relativement faible entre l'AHT et l'ABT M22N, ce qui rend difficile la détection d'un gradient de propriétés par la lecture seule des longueurs de fissuration associées au premier évènement.

Le deuxième évènement montre un renforcement des assemblages hybrides. En effet, les longueurs d'amorçage sont plus faibles, et les longueurs de fissuration restent élevées. Le comportement des assemblages ABT M22N est finalement retrouvé : pour provoquer le deuxième évènement au sein des assemblages H2, il faut une longueur d'amorçage plus courte par rapport à un assemblage AHT. Cela peut être

vu comme un renforcement local de l'adhésif, renforcement attribué à la présence de copolymères dans la partie initialement AHT. Par contre, les sauts de fissure ne sont pas égaux entre chaque événement.

Cela montre que les assemblages hybrides, tout comme les assemblages ABT M22N, ont une grande résistance à l'amorçage de fissure. Par contre, ils résistent moins bien à la propagation de fissure, ce qui implique une grande dispersion sur les mesures de longueur de fissurations.

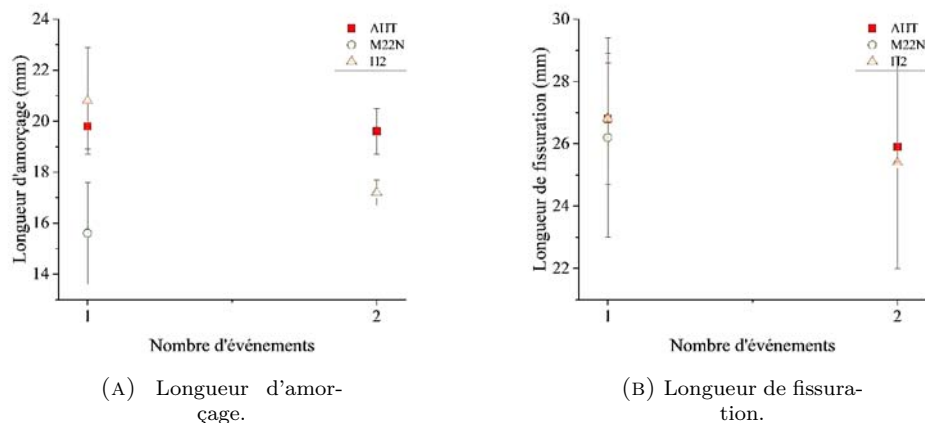


FIGURE 4.6.10 – Données de propagation associées à chaque événement pour des assemblages AHT, ABT M22N et H2.

Les assemblages hybrides présentent donc un nombre de sauts de fissures supérieur à ceux des assemblages mono-adhésifs. De plus, les longueurs d'amorçage et de fissuration associées à chaque saut de fissure sont intermédiaires entre ceux d'un assemblage AHT et ceux d'un assemblage ABT, la fissure se propageant de la partie AHT vers la partie ABT. Cela montre un renforcement progressif de l'assemblage hybride. Ce comportement peut être quantifié en estimant le rapport L_{stick}/L_{slip} . Ce rapport tend vers 1 si le saut de fissure est court. Par contre, il est supposé que ce ratio ne peut être égal à 1. Cela signifierait qu'il n'y a pas eu fissuration. Les écart-types mesurés sont représentatifs du comportement des adhésifs : plus l'écart-type est faible, plus les sauts de fissures sont égaux entre chaque événement. Le tableau 4.6.1 représente ce rapport pour tous les assemblages étudiés.

Il est intéressant de noter que les assemblages hybrides présentent un ratio beaucoup plus proche des assemblages ABT que des assemblages AHT. Les assemblages H1 présentent le ratio le plus élevé, ainsi que la dispersion la plus faible, ce qui indique une meilleure tenue lors du test.

Au contraire, les assemblages ABT M22N présente le ratio le plus faible et la dispersion la plus importante, ce qui montre bien le comportement décrit auparavant pour ces assemblages, à savoir une grande résistance à l'amorçage d'une fissure, mais une résistance à la propagation de fissure relativement faible.

Etude des faciès de rupture

La figure 4.6.11 illustre les faciès de rupture d'un assemblage hybride, comparé à aux faciès des assemblages mono-adhésif AHT et ABT M52, repris de la figure 4.5.4. L'arrêt de la fissure est repéré par un trait pointillé. Les sauts de fissure associés à chaque événement sont clairement visibles sur le faciès. Ce dernier confirme les observations effectuées ci-avant : les sauts de fissures sont plus nombreux et plus

| | L_{stick}/L_{slip} |
|----------|----------------------|
| AHT | 0.75 ± 0.05 |
| ABT M52 | 0.78 ± 0.03 |
| H1 | 0.83 ± 0.03 |
| ABT M22N | 0.65 ± 0.13 |
| H2 | 0.68 ± 0.14 |

TABLEAU 4.6.1 – Estimation du rapport L_{stick}/L_{slip} .

rapprochés dans le cas des assemblages hybrides. De plus, leurs faciès semblent optiquement plus lisses que ceux des faciès des assemblages AHT.

Cela rejoint les observations effectuées précédemment, selon lesquelles la ténacité est localement augmentée par le gradient de propriétés. En effet, comme abordé en section 4.5, un état de surface moins ondulé peut être associé à une ténacité élevée.

Le même type de commentaires peut être fait pour les assemblages hybrides H2, selon les faciès présentés en figure 4.6.12.

La figure 4.6.13 illustre un profil brut d'assemblage H1 et H2 respectivement, obtenu par profilométrie.

Le profil associé à l'assemblage H1 n'est pas régulier : les sauts de fissure noté P1 et P4 semblent moins ondulés que les sauts de fissures P2 et P3. Les ondulations observées sont dues à la présence de fissure annexe, dans le sens transverse au front de fissure. Ces fissures annexes n'apparaissent pas systématiquement sur tous les échantillons.

Le profil associé à l'assemblage H2 semble quant à lui régulier.

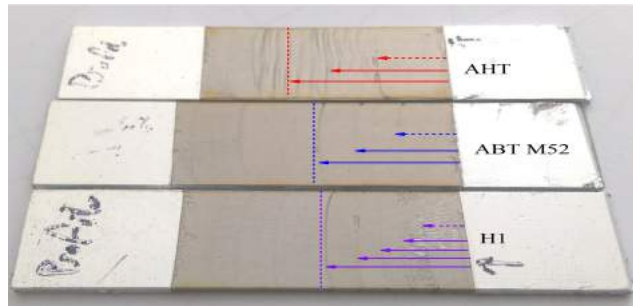


FIGURE 4.6.11 – Comparaison des faciès de rupture d'assemblages hybrides H1 et des assemblages mono-adhésifs associés.

De la même manière qu'en section 4.5, l'amplitude maximale pic à pic est relevée directement des profils bruts. Les données pour les assemblages hybrides sont regroupées dans le tableau 4.6.2 et y sont comparées avec celle du tableau 4.5.1.

Les amplitudes brutes des assemblages hybrides sont intermédiaires entre les assemblages AHT et ABT. Le résultat semble logique dans la mesure où les assemblages hybrides possèdent une concentration en copolymères intermédiaire sur la zone de fracture étudiée.

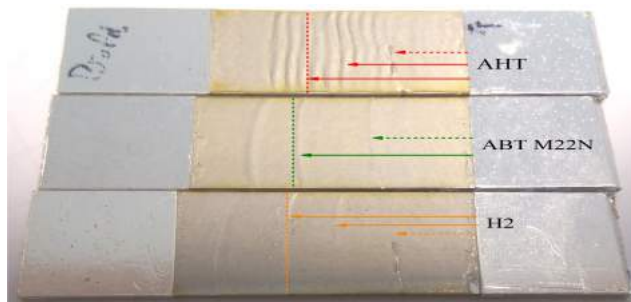


FIGURE 4.6.12 – Comparaison des faciès de rupture pour les assemblages hybrides H2 et les assemblages mono-adhésifs associés.

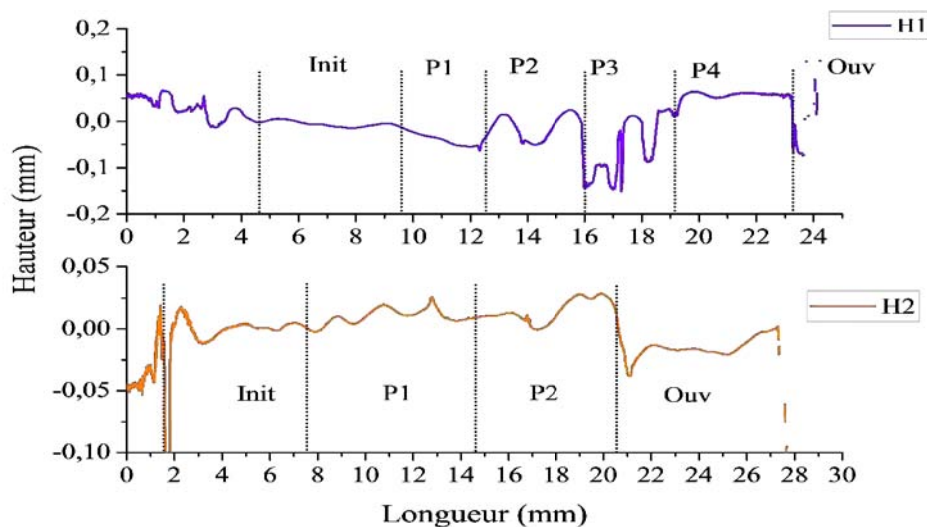


FIGURE 4.6.13 – Profils bruts mesurés par profilométrie optique pour les assemblages hybrides H1.

| Assemblage | Amplitude pic à pic (μm) |
|------------|---------------------------------------|
| AHT | 340 |
| ABT M52 | 70 |
| H1 | 240 |
| ABT M22N | 80 |
| H2 | 100 |

TABLEAU 4.6.2 – Amplitudes pic à pic déduites des mesures profilométrique pour tous les types d'assemblages.

Conclusion partielle

Le clivage en coin environnemental a permis de voir que les joint gradués par diffusion de copolymères ont un comportement intermédiaire entre un assemblage mono-adhésif AHT et ABT.

Une propriété remarquable de ces joints hybrides a été observée pour les assemblages SA : le gradient de propriétés permet de ralentir la cinétique de propagation à l'interface.

Cette propriétés n'a pas été vérifiée pour les assemblages SA, du fait de l'excellente tenue en vieillissement des assemblages.

Le test de clivage en coin continu a mis en évidence que le gradient de propriétés semble provoquer une augmentation locale de la ténacité.

En effet, les assemblages hybrides présentent systématiquement plus de sauts de fissure que les assemblages mono-adhésifs. Cela signifie que, lors d'un test, les assemblages hybrides dissipent plus d'énergie.

De plus, suivant l'étude de Chen *et al* (CHEN et al., 2001), les assemblages hybrides ont une rugosité de surface plus faible, ce qui va dans le sens d'une ténacité accrue.

Conclusion

Ce chapitre présente la mise en place par le biais du test de clivage, une méthodologie de caractérisation d'un joint à gradient de propriétés (JAPG).

Ce test a donc permis de mettre à l'épreuve l'adhérence de joints d'adhésifs thermodurcissables nanostructurés en service.

La particularité de ce test réside dans le fait que l'adhérence dépend de la longueur de fissure. La corrélation d'images numériques est alors une méthode efficace et précise pour évaluer la longueur de fissure.

Deux types de substrats ont été utilisés : des substrats simplement dégraissés d'une part, et des substrats anodisés d'autre part.

La première étape de ce test consiste à pré-fissurer le joint adhésif. Cette étape permet donc de créer une fissure dans le joint sain.

Dans le cas de joints mono-adhésifs, cette étape permet déjà de discriminer l'adhérence. En effet, pour un joint adhésif donné, il est possible de discriminer le traitement de surface. Quel que soit l'adhésif utilisé (mono-adhésifs et JAPG), l'anodisation permet d'augmenter la résistance à la pré-fissuration des assemblages, car la fissure est systématiquement initiée au sein de l'adhésif.

De la même manière, il est possible de discriminer le type d'adhésif pour un traitement de surface donné. L'ajout de copolymères permet d'augmenter la résistance à la pré-fissuration, pour les deux types de substrats.

Le JAPG se comporte comme un joint mono-adhésif AHT lors de l'étape de pré-fissuration. Cela peut être expliqué par le fait que très peu de copolymères ont diffusé sur la zone sollicitée, comme l'a montré la caractérisation par spectroscopie infrarouge.

La méthodologie développée a donc montré que la longueur d'amorçage de fissure est la longueur pertinente pour discriminer la résistance des adhésifs étudiés à la pré-fissuration. Cette longueur est estimée comme la longueur de substrats fléchis qui provoque la pré-fissuration de l'adhésif.

Une fois le joint pré-fissuré, la propagation de la fissure est suivie pour quantifier l'adhérence de l'assemblage.

La première étude a consisté à caractériser la durabilité des joints adhésifs. Les échantillons ont été placés en atmosphère contrôlée (95 °C - 95%HR).

Dans le cas des assemblages dégraissés, la fissure se propage toujours à une interface substrat / adhésif. L'adhérence des joints nanostructurés mono-adhésif est plus faible, car les copolymères sont dégradés par l'environnement, qui s'additionne à la dégradation subie par la matrice époxyde - amine. Les copolymères participent à la réponse structurale des adhésifs, leur dégradation implique alors une baisse des performances des adhésifs nanostructurés.

Les JAPG permettent d'améliorer la durabilité des assemblages. Il a été montré que la fissure se propage moins vite dans de tels joints adhésifs. La présence d'un gradient de propriétés permet alors un renforcement de l'interface adhésif-substrat.

Pour les assemblages anodisés, la fissure ne se propage pas lorsque le joint est nanostructuré. Elle se propage très peu dans l'adhésif AHT. La fissure reste à cœur de l'adhésif, car l'interface est renforcée par l'anodisation des substrats. L'environnement attaque tout de même l'adhésif, puisque les faciès de rupture montrent une zone fissurée fortement endommagée. Cependant, l'environnement n'est pas à même

de propager la fissure dans le joint.

Les JAPG présentent un comportement intermédiaire entre joint mono-adhésif AHT et ABT : la fissure se propage toujours à coeur de l'adhésif, mais elle se propage plus que pour un assemblage adhésif ABT, et moins que pour un assemblage AHT.

La deuxième approche a consisté à étudier la réponse dynamique des adhésifs. Le clivage en coin a été donc utilisé de manière à ce que l'environnement ne puisse pas agir lors du test. Le coin a été enfoncé dans l'assemblage de manière continue, à vitesse constante. Cela provoque une propagation de fissure saccadée, qui permet d'étudier plusieurs arrêts et propagations de fissure au sein d'un même joint adhésif. La méthodologie mise en place a permis d'identifier deux grandeurs pertinentes. Lorsque que le coin est enfoncé, la fissure est à l'arrêt. Lorsque les bras sont suffisamment fléchis, la fissure se propage. La première grandeur pertinente est donc une longueur d'amorçage de fissure. La seconde grandeur est une longueur de fissuration.

Les adhésifs ABT présentent des longueurs d'amorçage de fissures plus courtes. Cela témoigne d'une souplesse de ces adhésifs plus importante, et donc d'une capacité supérieure à stocker l'énergie potentielle apportée par la flexion des bras. De même, grâce à cette ténacité plus importante, les longueurs des fissures propagées sont plus courtes pour les assemblages ABT. Les JAPG semblent posséder une ténacité locale accrue. En effet, un plus grand nombre de sauts de fissure est enregistré lors de tests. Les longueurs d'amorçage et de fissurations sont intermédiaires entre celles d'un assemblage AHT et ABT, mais les sauts de fissure sont plus courts. L'effet de renforcement explique le fait de devoir initier et propager un plus grand nombre de fois la fissure.

Ce chapitre a donc permis de mettre en place par le biais du test de clivage, une méthodologie de caractérisation d'un joint à gradient de propriétés (JAPG). L'utilisation d'un JAPG permet d'obtenir une adhérence plus élevée, lors des phases de propagation de fissure. Le clivage en coin continu est une méthode rapide et efficace pour caractériser l'homogénéité d'un joint d'une part, et pour discriminer la ténacité de joints homogène d'autre part, à condition que la fissure reste à coeur de l'adhésif tout au long du test.

Conclusion générale

Le but de ce travail de thèse a été de concevoir et de caractériser l'adhérence d'un Joint Adhésif à Gradient de Propriétés (JAPG). Ce type de joint a été réalisé en se basant sur les concepts du Joint Multi-Adhésif (JMA) et du Joint Adhésif à Propriétés Variables (JAPV).

Les concepts du JMA et du JAPV ont été développés pour répondre à une double problématique rencontrée par les assemblages collés en service. Ces derniers doivent être performants sur une large gamme de température, et le joint d'adhésif doit permettre un transfert continu de contraintes, ce qui est réalisable si la distribution des contraintes en son sein est homogène.

Le concept du JMA permet d'élargir la gamme de température sur laquelle l'assemblage collé peut être opérationnel. Au moins deux adhésifs sont placés dans un même joint : un adhésif est utilisé pour ses performances à hautes températures (AHT), alors que l'autre adhésif est choisi pour sa bonne tenue à basse température (ABT). Ce concept a montré qu'un assemblage collé possède une meilleure résistance à la rupture d'un assemblage mono-adhésif.

Le concept du JAPV permet d'élargir celui du JMA : plusieurs adhésifs sont utilisés dans un même joint. L'idée de ce concept consiste à utiliser des adhésifs dont les propriétés varient entre celles d'un AHT et celles d'un ABT. Cela revient à diviser le joint adhésif en autant d'adhésifs que de variations souhaitées. La majeure partie de ces résultats proviennent de simulations numériques, qui permettent d'imaginer un grand nombre de configurations pour un JAPV. Grâce aux simulations, de nombreux auteurs ont été à même de donner la configuration optimale d'un JAPV, pour répondre aux deux problématiques posées.

Cependant, les configurations obtenues sont très difficilement réalisables expérimentalement. L'utilisation de plusieurs adhésifs implique autant de cycles de réticulation que d'adhésifs dans le joint. De plus, si les adhésifs ne sont pas compatibles chimiquement, il faut imaginer un système de compartimentation des adhésifs.

Le travail proposé lors de la thèse permet de s'affranchir de ces contraintes, tout en répondant aux problématiques posées.

L'idée du concept proposé repose sur un JAPV, pour lequel la variation des propriétés est continue : un joint adhésif à propriétés graduées (JAPG). Partant du JMA, un joint adhésif est réalisé avec deux adhésifs : un adhésif époxyde-amine classique (AHT), et le même adhésif époxyde-amine nanostructuré (ABT).

L'idée principale de notre concept de JAPG réside dans la possibilité de diffusion des copolymères entre un adhésif chargé et un adhésif non chargé, créant ainsi un gradient de concentration en copolymères, donc un gradient de propriétés le long du joint. La graduation ainsi obtenue est continue le long du joint, et permet de

répondre à la problématique générale de l'étude. La graduation continue des propriétés permet quant à elle d'assurer une continuité des contraintes au sein du joint, tout en permettant à l'assemblage collé de travailler sur une gamme de température élargie.

La conception du JAPG proposée est simple, et sa mise en oeuvre dans différentes configurations est facile. Notamment, une fois les plots d'adhésifs déposés, la diffusion se fait sans intervention extérieure. Une industrialisation du procédé est même envisageable, puisque la diffusion a lieu après assemblage.

La caractérisation du JAPG a été précédée par l'étude de l'adhérence des adhésifs thermodurcissables seuls. De trop rares études se penchent sur la caractérisation de l'adhérence d'adhésifs nanostructurés. En effet, la plupart des publications concernant ce type d'adhésifs se restreignent à l'étude massique (c'est-à-dire, l'influence de l'ajout des copolymères sur la ténacité, la T_v , le module d'Young, etc...). Cette thèse a donc été l'occasion de mettre à l'épreuve les capacités d'adhérence de tels adhésifs.

Notre attention s'est portée sur deux tests mécaniques : un test de tack à poinçon plat, et un test de clivage en coin.

Le Chapitre 3 a été consacré à l'évaluation de l'adhérence des adhésifs par un test de tack à poinçon plat. Ce test requiert des adhésifs dans un état de gel, et permet d'étudier l'aspect dissipatif des adhésifs. Ce chapitre met l'accent sur deux points scientifiques :

- i proposer une méthodologie de détermination de l'état de gel d'adhésifs thermodurcissables à température ambiante, après une isotherme de réticulation donnée ;
- ii caractériser l'adhérence d'adhésif thermodurcissables en phase d'encollage, pour des joints mono-adhésif ou JAPG.

La méthodologie a permis de dégager un intervalle d'isothermes de réticulation dans lequel les adhésifs peuvent être testés par un test de tack à température ambiante.

Dans cet intervalle, les adhésifs ont un comportement comprenant toutes les caractéristiques d'adhésifs à l'état de gel, lors du test de tack : cavitation, écoulement et fibrillation. Globalement, les adhésifs nanostructurés (ABT) dissipent plus d'énergie lors du test : ils sont plus adhérents. En effet, les copolymères permettent d'augmenter la viscoélasticité de l'adhésif : la durée des mécanismes dissipatifs est augmentée. La présence de copolymères semble augmenter le nombre d'enchevêtrements physiques, diminuant l'écoulement de l'adhésif en plus de lui conférer un supplément d'élasticité.

Lors du Chapitre 4, ces mêmes adhésifs ont été testés en service par un test de clivage en coin. Cette fois, ce sont les propriétés structurales des adhésifs qui ont été évaluées. Les adhésifs ABT présentent une meilleure résistance à l'initiation de fissure, car ils permettent une accumulation et une dissipation d'énergie supérieure.

Le test de clivage en coin a tout d'abord été utilisé en combinaison d'un environnement agressif (95 ° C / 95%HR). Lorsque les substrats sont simplement dégraissés,

la fissure se propage dans tous les cas à une interface adhésif/substrat. Dans ce cas, les adhésifs ABT ont une adhérence plus faible.

D'après l'étude thermomécanique réalisée sur des échantillons massiques d'adhésifs, les adhésifs ont une réponse élastique plus faible à 95 ° C. L'étude hygrothermique a montré que la prise en masse des adhésifs AHT et ABT suit la même tendance. Par contre, le vieillissement crée des hydroperoxydes à coeur des adhésifs ABT, par oxydation des blocs PMMA et Pba des copolymères. Ces deux effets expliquent la perte d'adhérence plus prononcée pour les assemblages constitués d'adhésifs ABT.

Pour des substrats anodisés, la tenue des adhésifs AHT et ABT est excellente, si bien qu'aucune propagation de fissure n'a été observée.

Le test de clivage en coin a aussi été utilisé de manière à ce que l'environnement n'ait pas le temps d'agir. Le coin est enfoncé de manière continue dans l'assemblage, ce qui provoque une fissuration saccadée dans l'adhésif. Le principe de la mesure repose sur l'analyse des sauts de fissure provoqués par l'insertion du coin en continu. Pour un assemblage mono-adhésif, tous les sauts de fissure sont de même longueur. Les adhésifs ABT ont des longueurs d'amorçage inférieures aux assemblages AHT. Ce résultat indique que les adhésifs ABT ont une capacité supérieure à stocker l'énergie amenée par le coin lors de l'insertion. Ces adhésifs présentent également des sauts de fissure inférieurs aux assemblages AHT. Ce résultat est notamment dû à une ténacité plus élevée. Les assemblages ABT ont donc une adhérence supérieure.

Toutes ces études ont montré que l'ajout de copolymères permet d'augmenter l'adhérence des adhésifs. Après la réalisation et la caractérisation de joints mono-adhésifs, un JAPG a été réalisé. Le but est de montrer la faisabilité d'un tel joint, ainsi que de le caractériser pour le comparer aux joints mono-adhésifs.

Le test de tack est une méthode efficace pour vérifier que la diffusion a bien lieu avant réticulation complète de l'adhésif. La diffusion des copolymères a bien lieu, et ne dépend que très peu de la surface considérée. Ce test peut donc être utilisé pour contrôler la diffusion. En effet, grâce à la méthodologie proposée et la bonne sensibilité du test, ce dernier peut s'utiliser sur n'importe quelle surface, même opaque. Dans ce cas précis, la lecture des énergies d'adhérence permettra une conclusion quantitative sur l'homogénéité du joint.

Dans l'optique d'étudier un JAPG, le test de clivage en coin continu constitue une méthode plus pertinente que le clivage en vieillissement. En effet, en présence d'une graduation de propriétés, la fréquence des sauts de fissure augmente pour la configuration étudiée. Cela reflète une augmentation locale de ténacité. Le test de clivage en coin continu peut permettre de caractériser l'homogénéité d'un joint en service. En effet, ce test est suffisamment sensible pour être capable de discriminer un JAPG d'un joint mono-adhésif.

La méthode la moins pertinente reste le clivage en coin en milieu agressif. En effet, sans étude post-mortem (FTIR), il est difficile de conclure si l'arrêt de la fissure est dû à un changement de propriétés ou à la fin propre de la propagation comme dans le cas des assemblages SA. Il est cependant intéressant de souligner que, dans le cas de substrats dégraissés, la cinétique de propagation de la fissure est plus lente

pour un JAPG, comparée au joint mono-adhésif. Ce résultat laisse penser à un effet de renforcement dû à la graduation de propriétés, analyse développée par la suite.

Il est aussi possible de relier certaines propriétés mesurées par le test de tack à celles mesurées par le test de clivage. Il a été vu lors du chapitre 2 que l'ajout de particules permet de renforcer la ténacité des adhésifs. Un des mécanismes de renforcement possible réside dans la création de micro-vides (il est possible de voir les microfissures comme des vides), fissures ou cavités. Dans ce cas, l'adhésif qui résiste le mieux à la cavitation à l'état de gel devrait résister le mieux à la propagation de fissure à l'état structural. Ce résultat est retrouvé pour l'adhésif ABT M52, qui possède effectivement une contribution de la cavitation la plus élevée (cf : figure 3.5.5), ainsi qu'une résistance à la fissuration accrue (cf : figure 4.5.3).

D'autre part, la fibrillation représente une résistance à une déformation. Or, lors de l'amorçage d'une fissure, l'adhésif se déforme. Une fois qu'il atteint sa déformation limite, ou déformation à la rupture, la fissure est amorcée puis se propage. Dans ce cas, l'adhésif qui résiste le mieux à l'amorçage de la fissuration devrait être celui qui fibrille le plus. Ce résultat est retrouvé pour l'adhésif ABT M22N (cf : figure 3.5.5 et figure 4.5.2).

Les joints JAPG testés se sont révélés particulièrement performants lors des tests mécaniques.

Lors des tests de tack présentés au cours du chapitre 3, il a été rapporté que l'énergie d'adhérence le long d'un JAPG est plus élevée que l'énergie mesurée pour des échantillons mono-adhésifs, à iso-paramètres. De plus, la zone de diffusion est la zone où l'énergie d'adhérence est maximale.

Lors du chapitre 4, plusieurs résultats des tests de clivage semblent indiquer qu'un JAPG permet de renforcer l'assemblage. Lors de l'étape d'initiation de fissure, pour les assemblages simplement dégraissés (SD), les assemblages hybrides ont une résistance à l'amorçage de fissure légèrement plus élevée que les assemblages mono-adhésifs. L'effet de renforcement est plus marqué pour les assemblages anodisés (SA). En effet, les résistances à l'amorçage d'une fissure des assemblages hybrides sont supérieures ou égales à celle d'un assemblage mono-adhésif ABT.

Cet effet se retrouve aussi bien lors de l'étude de la durabilité que lors du clivage en coin continu.

Dans le premier cas, pour des assemblages SD, l'utilisation d'un JAPG permet de ralentir la cinétique de propagation de la fissure comparativement aux adhésifs AHT et ABT, pour des faciès de rupture interfaciaux. La durabilité des assemblages SA n'a pas permis de révéler d'effet de renforcement, grâce à l'excellente tenue des joints sur le temps des expériences.

Dans le cas des expériences de clivage en coin continu, les assemblages hybrides présentent un nombre de sauts de fissures (événements) supérieur à ceux des assemblages mono-adhésifs, donc plus courts témoignant du renforcement apporté par l'hybridation. Cependant une analyse des longueurs L_{stick} et L_{slip} lors de la fissuration par clivage en continue souligne leur diminution pour un écart $L_{stick} - L_{slip}$ invariant quel que soit l'événement. La diminution des longueurs est attribuable à

une concentration croissante des copolymères le long du joint donc à une plus grande ténacité expliquant la résistance à la fissuration supérieure pour le dernier événement par rapport au premier.

De plus, un joint hybride ne peut pas être directement comparé à un joint ABT mono-adhésif. Le point important de la diffusion est que les copolymères ne peuvent pas diffuser de manière uniforme. Dans un assemblage mono-adhésif ABT, les copolymères sont introduits lors de la préparation de l'adhésif, pour assurer une répartition homogène de ces derniers dans la matrice époxy. Il est possible que la morphologie adoptée par les copolymères dans un joint hybride puisse évoluer librement lors de la diffusion (REMIRO et al., 2001). Le gradient de copolymères peut donc induire un gradient de morphologies moteur dans la cinétique de diffusion. La diffusion désorganise la distribution spatiale des copolymères ; cette distribution spatiale est donc hétérogène. La distribution hétérogène des copolymères dans le joint pourrait expliquer les effets de résistances décrits ci-avant que la fissure soit interfaciale comme pour les assemblages SD ou cohésive comme pour les assemblages SA.

Une surface lisse couvertes d'hétérogénéités peut être plus tenace qu'une surface lisse permettant de renforcer une interface adhésive. Ghatak *et al* (MAHADEVAN et al., 2016) ont montré que le pelage d'un film adhésif est plus difficile sur une surface texturée pour laquelle les textures sont réparties de manière homogène sur le substrat. L'augmentation de cette ténacité est expliquée par le fait que la dimension de la zone de déformation en tête de fissure (c'est-à-dire, la distance sur laquelle les contraintes peuvent être relaxées) est plus grande que la dimension caractéristique des textures qui couvrent la surface.

D'autres auteurs (POULARD et al., 2011 ; CASTELLANOS et al., 2011) montrent aussi que la déformation des textures peut expliquer cette augmentation de ténacité. Dans le cas du joint à gradient de propriétés, il est possible que la présence des copolymères vues comme des hétérogénéités améliorent la tenue d'interface pour les assemblages SD et aident à une diminution de la cinétique de fissuration pour les assemblages SA.

En perspectives, il est bien sûr souhaitable d'approfondir cette étude sur plusieurs aspects :

1. Affiner le rôle des traitements de surface sur la réponse au tack tout en faisant varier la nature des substrats.
2. Tester d'autres méthodes pour graduer les propriétés tout le long du joint d'adhésif par stimuli d'origine physique et/ou chimique.

La littérature propose de nombreuses études sur l'influence du substrat vis-à-vis du front de fissure. Des expériences préliminaires menées au LGP ont montré que, pour un substrat donné (nature, géométrie, traitement de surface), le front de fissure est fortement impacté par l'adhésif utilisé. Il serait pertinent d'analyser comment la nature de l'adhésif influence la réponse mécanique du substrat lors d'une sollicitation par clivage.

Annexe A

Annexes

Sommaire

| | | |
|-------|--|-----|
| A.1 | Principe de fonctionnement de la DSC | 157 |
| A.2 | Principe de la mesure rhéologique | 159 |
| A.2.1 | Principe général | 159 |
| A.2.2 | Géométrie cuvette-plan | 160 |
| A.2.3 | Torsion rectangulaire | 160 |
| A.3 | Principe de fonctionnement d'un FTIR | 162 |

A.1 Principe de fonctionnement de la DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC, pour « Differential Scanning Calorimetry »), a été effectuée avec une *TAQ200* de chez TA Instruments (figure A.1.1). Quelques milligrammes de l'échantillon à tester sont placés dans une capsule en aluminium. Cette capsule est déposée sur un des plots résistifs de la DSC. Sur l'autre plot, une capsule identique est déposée, et sert de référence lors de la mesure.

La mesure par DSC vise à quantifier les phénomènes thermiques qui se manifestent lors d'un changement d'état physique d'un matériau.

Le système est scindé en deux boucles de contrôle. La première permet de contrôler la rampe de température, ainsi que d'enregistrer la température du four, grâce aux thermocouples. La seconde est employée pour adapter la puissance à fournir pour compenser la différence de température apparaissant lors d'un changement d'état.

La différence de chaleur entre l'échantillon et la référence est déterminée par la mesure du courant électrique, via les plots résistifs, qu'il est nécessaire d'appliquer à l'échantillon, ou à la référence, pour maintenir l'équilibre thermique.

Il en ressort un signal appelé thermogramme représentant les différentes transitions thermiques de l'échantillon A.1.2.

Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques, ou des variations de capacité calorifique (figure A.1.2).

Par exemple, la fusion d'un matériau est un processus endothermique. Elle se manifeste lorsqu'une rampe de température croissante est appliquée au système. A l'inverse, la cristallisation, phénomène exothermique, apparaît lors du refroidissement. Ces deux phénomènes sont observés dans le cas de polymères thermoplastiques. La réticulation se manifeste par un processus exothermique dont le pic est beaucoup plus large que celui de cristallisation. Il est la conséquence de la réaction entre la résine et le durcisseur. Il concerne donc les polymères thermodurcissables, comme les adhésifs étudiés dans le manuscrit.

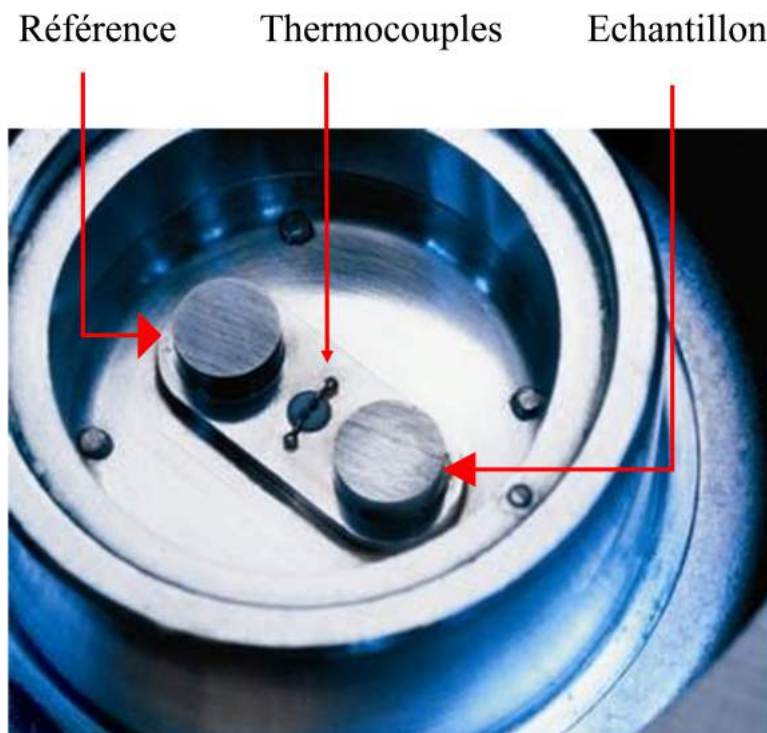


FIGURE A.1.1 – Schéma du four de la DSC utilisée (TAQ200, image reproduite avec autorisation).

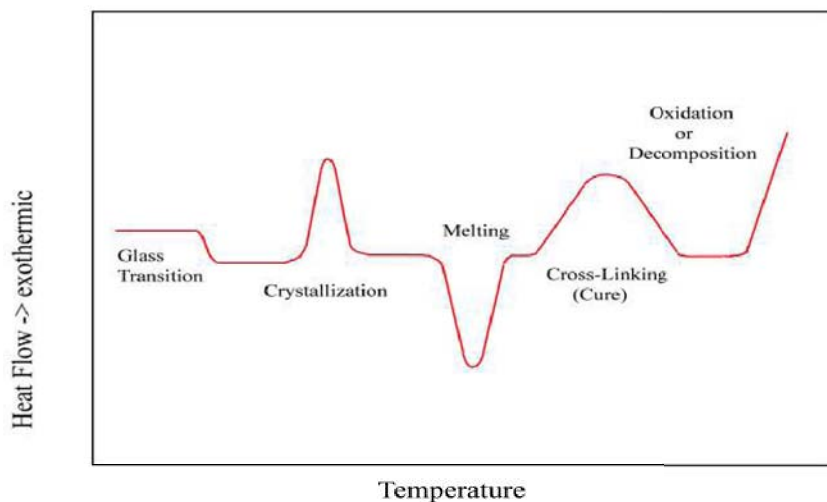


FIGURE A.1.2 – Représentation de quelques phénomènes transitoires mesurable en DSC. Image reproduite avec autorisation (TAinstruments).

Enfin, la température de transition vitreuse, caractérisant le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique du polymère, est indiquée par la présence d'une inflexion sur le thermogramme, et est présente sur les thermogrammes de tous les polymères. En général sa valeur est prise au point d'inflexion.

Elle peut être plus ou moins marquée. Une manière d'amplifier son signal est

d'augmenter la rampe de température : $10^\circ\text{C}/\text{min}$ est une rampe classiquement utilisée.

A.2 Principe de la mesure rhéologique

A.2.1 Principe général

La rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement et des déformations des matériaux sous l'action de contraintes. Les polymères présentent un comportement intermédiaire entre un solide et un liquide. Ils sont donc à la fois régis par la loi de Hooke et la loi de Newton.

Dans la grande majorité des cas, les lois rhéologiques sont déterminées dans le domaine viscoélastique linéaire. Un matériau affiche un comportement linéaire lorsqu'il satisfait au principe de Boltzmann.

Le comportement linéaire du matériau est limité par ses capacités à supporter des déformations sans que sa structure microscopique ne soit affectée. En général, ce comportement n'est possible que lorsque les contraintes et les déformations sont suffisamment faibles.

En régime « dynamique », l'échantillon est sollicité selon une amplitude qui varie sinusoidalement avec le temps. L'étude dynamique permet de caractériser un matériau selon ses réponses élastique et visqueuse. La première réponse correspond à l'énergie emmagasinée par le matériau durant la sollicitation. Elle est couramment notée G' , et appelée module de conservation ou module de stockage. La deuxième réponse représente l'énergie dissipée au cours de la sollicitation. Elle est représentée par le symbole G'' , et est dénommée module visqueux ou module de perte.

L'échantillon est soumis à une déformation sinusoidale $\gamma^*(\omega)$ de pulsation ω

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i \omega t}$$

Le couple de torsion subi par l'échantillon est mesuré ce qui permet de déterminer la contrainte de cisaillement sinusoidale $\sigma^*(\omega)$ de même fréquence angulaire que la déformation imposée mais déphasée de δ (angle de perte, δ).

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 e^{i \omega t + \delta}$$

Le module complexe de torsion $G^*(\omega)$ est le rapport de la contrainte sur la déformation :

$$G^*(\omega)$$

Avec

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

La partie $G'(\omega)$ du module mécanique complexe est le module de conservation caractéristique de l'énergie emmagasinée de manière réversible dans le matériau (composante élastique). La partie imaginaire $G''(\omega)$ est le module de perte mécanique ou dissipatif, caractéristique de l'énergie dissipée dans le matériau. L'angle de perte d'énergie est déterminé par le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle du module complexe.

$$\tan(\delta) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

A.2.2 Géométrie cuvette-plan

Le rhéomètre utilisé est un MCR302, fourni par Anton-Paar. Cet appareil est équipé d'un moteur électrique EC. La tête mobile de l'unité regroupe les capteurs de force, déplacement et temps. La géométrie cuvette-plan est représentée dans la figure A.2.1.

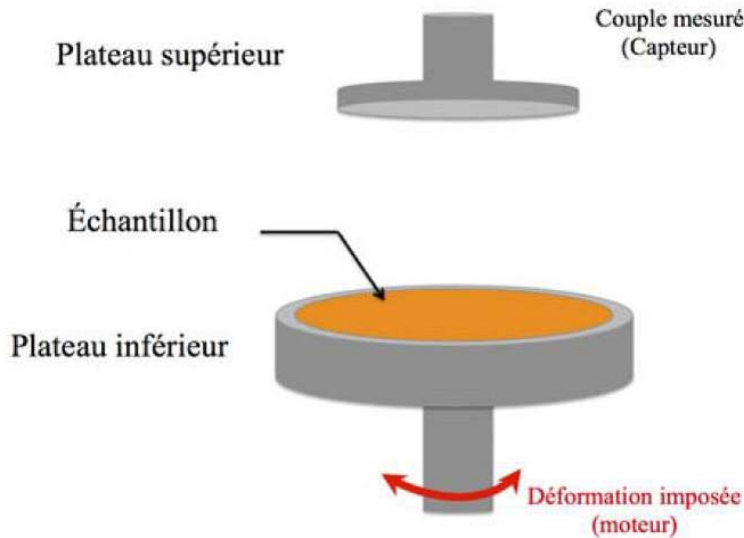


FIGURE A.2.1 – Géométrie cuvette-plan

La cuvette de diamètre intérieur 37 mm, contient l'échantillon liquide. Elle est solidaire du moteur qui génère un mouvement oscillatoire à la pulsation ω . La cuvette est surplombée d'un plateau de diamètre 25 mm, relié aux capteurs. Le diamètre du plateau a été choisi, volontairement inférieur au diamètre intérieur de la cuvette afin de limiter des effets de bord parasites. Ce plateau est directement relié au capteur du rhéomètre. Ainsi, lorsqu'il est en contact avec l'échantillon mû par le moteur ($\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$), le couple, $C = C_0 \sin(\omega t + \delta)$, transmis par l'échantillon peut être mesuré.

A.2.3 Torsion rectangulaire

La torsion rectangulaire est utilisée pour la caractérisation à l'état vitreux des polymères à travers la mesure de la T_α et des modules G' , G'' . La torsion rectangulaire est utilisée pour la caractérisation à l'état vitreux des polymères à travers la mesure de la T_α et des modules G' , G'' . Les mesures sont réalisées au moyen d'un rhéomètre à déformation imposée ARES de Rheometric Scientific. Les échantillons parallélépipédiques (de longueur L , largeur a et épaisseur b) sont sollicités en torsion rectangulaire (figure A.2.2). Son extrémité inférieure est maintenue par un mors qui est solidaire du moteur. Ce dernier applique une déformation sinusoïdale, ω , à l'échantillon. La partie supérieure de l'éprouvette, fixée par un mors relié au capteur du rhéomètre, permet la mesure du couple de torsion $C(\omega)$. L'éprouvette est un parallélépipède de longueur L , largeur a et épaisseur b .

Les mesures d'analyse mécanique dynamique permettent de déterminer le module de cisaillement mécanique complexe $G^*(\omega, T)$ du matériau étudié. Ainsi, à partir des dimensions de l'éprouvette, de ces deux paramètres ainsi que la connaissance du

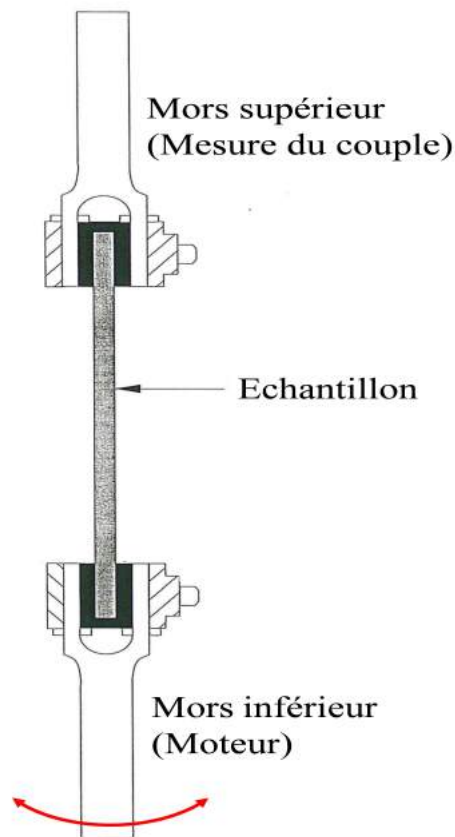


FIGURE A.2.2 – Schéma du principe de la torsion rectangulaire .

déphasage il est possible de remonter le module de cisaillement complexe $G^*(\omega, T)$ de l'échantillon, qui est proportionnel à la contrainte :

$$G^*(\omega) = K\sigma^*$$

Avec

$$K = \frac{3L}{ab^3} \times \frac{1}{1 - 0.63\frac{b}{a}}$$

, le facteur de forme ;

L , la longueur ;

a , la largeur ;

b , l'épaisseur de l'échantillon ($b \ll a$).

Lorsque la pulsation est égale à 1 rad/s, le maximum de $\tan(\delta)$, est fréquemment assimilé à T_α , température à laquelle se manifeste la relaxation , représentation rhéologique de la température de transition vitreuse.

A.3 Principe de fonctionnement d'un FTIR

La spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existantes au sein d'un matériau organique. Lorsque la fréquence des radiations d'excitation correspond à la fréquence propre d'une liaison, il apparaît une bande d'absorption (figure A.3.1).

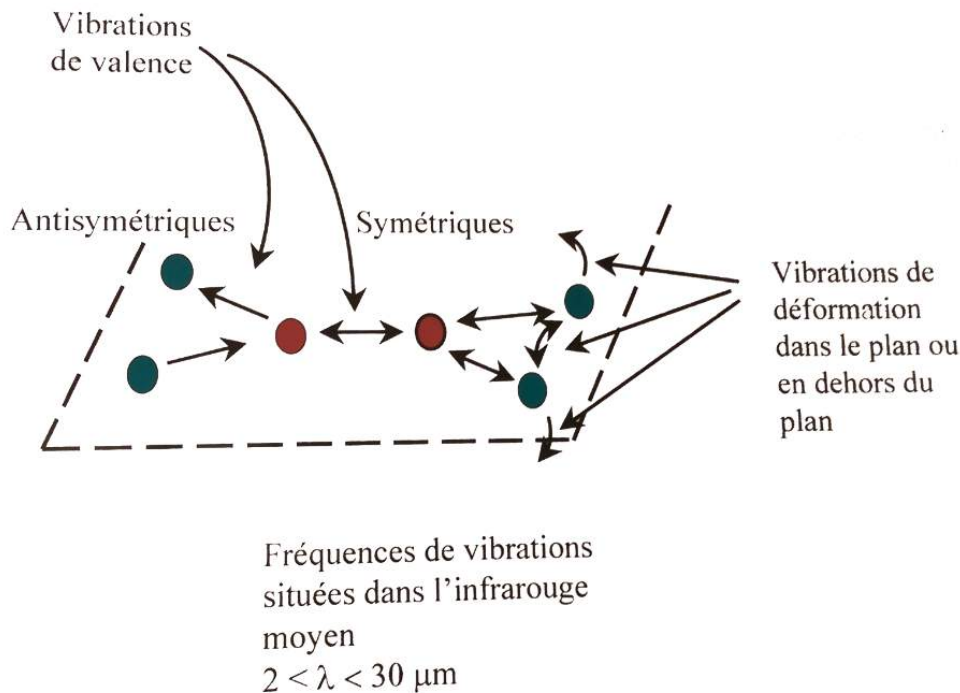


FIGURE A.3.1 – Elongations et vibrations de déformation d'une liaison.

Cette méthode est utilisée afin de déterminer la structure chimique de matériau. Une molécule chimique est constituée de plusieurs atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. La spectroscopie infrarouge consiste à soumettre cette molécule à un rayonnement infrarouge.

Si l'énergie apportée sous forme d'un rayonnement est suffisante, les différentes liaisons passent à un niveau énergétique supérieur : les liaisons sont dans un état « excité ». Puis, tendant à recouvrir un état énergétique minimal, chaque liaison chimique va libérer un rayonnement. La longueur d'onde émise sera alors caractéristique de la nature de la liaison chimique. Il en résulte un spectre infrarouge dans lequel chaque longueur d'onde, émise dans le domaine infrarouge, est caractéristique de la nature d'une liaison et l'intensité de sa quantité dans la molécule. Pourtant, un spectre ne représente pas l'intensité en fonction de la longueur d'onde mais l'absorbance, A (logarithme en base 10 du rapport entre l'intensité reçue par l'échantillon et l'intensité qu'il réémet), ou la transmittance T (inverse de l'absorbance), en fonction du nombre d'onde. Les liaisons de la molécule subissant plusieurs cycles d'excitation et de désexcitation sont amenés à vibrer. Toutefois, une liaison peut vibrer de différentes manières. Il est alors question de modes de vibration. Les vibrations les plus fréquemment rencontrées sont :

- les vibrations élongationnelles, qui sont dues à l'étirement des atomes le long de leurs liaisons ;

- les vibrations de déformations angulaires, dans lesquelles deux liaisons entre atomes ont un mouvement pendulaire ;
- les vibrations de rotations, plus rarement observées, dans lesquelles un atome tourne suivant l'axe de la liaison. Les vibrations d'élongations et de déformations peuvent être symétriques ou asymétriques.

Dans le cas particulier des vibrations de déformations, elles peuvent avoir lieu dans le plan ou hors plan. Les spectres infrarouges sont effectués avec un spectromètre Spectrum 200 fourni par Perkin Elmer. Ce spectromètre est équipé d'un cristal permettant une mesure en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR : Attenuated Total Reflectance), qui permet d'analyser les solides comme les liquides. L'échantillon à analyser est déposé sur un cristal, en général zinc sélénium, duquel est émis le rayonnement infrarouge. Celui-ci pénètre jusqu'à 10 μm dans l'échantillon, se réfléchit dans l'échantillon en onze points distincts sur une surface d'environ 100 μm^2 . A l'issue des onze réflexions le faisceau est redirigé vers le cristal, puis le détecteur infrarouge. La profondeur de pénétration étant très faible, seules des informations de surface peuvent être recueillies.

Bibliographie

- ABANTO-BUENO, Jorge et al. (2002). « Investigation of crack growth in functionally graded materials using digital image correlation ». In : *Eng. Fract. Mech.* 69.14-16, p. 1695–1711. DOI : 10.1016/S0013-7944(02)00058-9.
- ABENOJAR, J. et al. (2013). « Modification of glass surfaces adhesion properties by atmospheric pressure plasma torch ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 44, p. 1–8. ISSN : 01437496. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2013.02.002.
- ADAMS, R. D. et al. (1986). « Stress analysis and failure properties of carbon-fibre-reinforced-plastic/steel double-lap joints ». In : *The Journal of Adhesion* 20.1, p. 29–53.
- ADAMS, R. D. et al. (1992). « The effect of temperature on the strength of adhesive joints ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 12.3, p. 185–190.
- ADAMS, R. D. et al. (1997). « Structural adhesive joints in engineering ». In : *Chapman & Hall*.
- ADAMS, R. D. et al. (2009). « The relative merits of the Boeing wedge test and the double cantilever beam test for assessing the durability of adhesively bonded joints, with particular reference to the use of fracture mechanics ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29.6, p. 609–620. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2009.02.010.
- ALLEN, N S et al. (1994). « The durability of water-borne ». In : 3910.94.
- ALLEN, N S et al. (1997). « The photooxidation and stabilisation of water-borne acrylic emulsions ». In : *Prog. Org. Coatings* 32.1-4, p. 9–16. DOI : 10.1016/S0300-9440(97)00065-9.
- ARMSTRONG, K.B. (1997). « Long-term durability in water of aluminium alloy adhesive joints bonded with epoxy adhesives ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 17.2, p. 89–105. DOI : 10.1016/S0143-7496(96)00038-3.
- AYMONIER-MARÇAIS, A. (2001). « Par Agnès AYMONIER-MARÇAIS ». Thèse de doctorat. Université Bordeaux I, p. 8–14.
- BARQUINS, M. et al. (1986). « Stick-slip motion during peeling of a viscoelastic solid ». In : *C. R. Acad. Sc. Paris* 303.2, p. 1517.
- BARSOTTI, Robert. (2009). « Nanostrength block copolymers for epoxy toughening. » In : *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers* 67th, p. 1337–1341.
- BATES, Frank S (2000). « Block copolymers-designer soft materials ». In :
- BECK, Gesa et al. (2012). « Correlation between optical appearance and orientation of aluminium ». In : *Surf. Coatings Technol.* 206.8-9, p. 2371–2379. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2011.10.034.
- BENBOW, J J et al. (1957). « Experiments on Controlled Fractures ». In : *Proceedings of the Physical Society. Section B* 70.2, p. 201–211. DOI : 10.1088/0370-1301/70/2/307.
- BILYEU, B et al. (2000). « EPOXY THERMOSETS AND THEIR APPLICATIONS. II. THERMAL ANALYSIS ». In : *Journal of Materials Education* 22, p. 107–129.
- (2001). « Epoxy thermosets and their applications. III. Kinetic equations and models ». In : 23, p. 189–204.

- BOCKENHEIMER, Clemens et al. (2003). « New Aspects of Aging in Epoxy Networks . II . Hydrothermal Aging ». In : April.
(2004). « New aspects of aging in epoxy networks. I. Thermal aging ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 91.1, p. 361–368. DOI : 10.1002/app.13092.
- BOERSMA, S. L. (1955). « A Theory of Differential Thermal Analysis and New Methods of Measurement and Interpretation ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 38.8, p. 281–284. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1955.tb14945.x.
- BOLGER, J C et al. (1983). *Adhesives in Manufacturing*. Marcel Dekker, Inc.
- BORCHARDT, Hans J. et al. (1956). « The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics ». In : *Journal of the American Chemical Society* 79, p. 41–46. DOI : 10.1021/ja01558a009.
- BRAUN, Ulrike et al. (2006). « Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites ». In : *Polymer* 47.26, p. 8495–8508. ISSN : 00323861. DOI : 10.1016/j.polymer.2006.10.022.
- BRENNEN, C E (1995). *Cavitation and bubble dynamics*.
- BRETHOUS, Romain (2013). « Assemblages colles modèles à base d'adhésifs nanostructures : Interdiffusion entre des copolymères triblocs et une résine époxyde ». Thèse de doct. Université de Toulouse.
- BRETO, R. et al. (2015). « Finite Element Analysis of Functionally Graded Bond-Lines for Metal/Composite Joints ». In : *The Journal of Adhesion* 91.12, p. 920–936. DOI : 10.1080/00218464.2014.976335.
- BUCKNALL, Clive B. et al. (1989). « Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide ». In : *Polymer* 30.2, p. 213–217. DOI : 10.1016/0032-3861(89)90107-9.
- BUDZIK, M. et al. (2011). « Adhesive compliance effect in mode I separation : Profilometry approach ». In : *Int. J. Adhes. Adhes.* 31.3, p. 135–145. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2010.11.012.
- BUHLERT, M. et al. (2004). « Characterization of electropolished aluminum surfaces ». In : *Galvanotechnik* 95.7, p. 1629–1634+iv.
- CARBAS, R. J. C. et al. (2014). « Modelling of Functionally Graded Adhesive Joints ». In : *The Journal of Adhesion* 90.8, p. 698–716. DOI : 10.1080/00218464.2013.834255.
- CARDENAS-GARCIA, J.F. et al. (1995). « 3D reconstruction of objects using stereo imaging ». In : *Opt. Lasers Eng.* 22.3, p. 193–213. DOI : 10.1016/0143-8166(94)00046-D.
- CASTELLANOS, Graciela et al. (2011). « Effect of viscoelasticity on adhesion of bioinspired micropatterned epoxy surfaces ». In : *Langmuir* 27.12, p. 7752–7759. DOI : 10.1021/la2009336.
- CHAE, Hyunhee et al. (2012). « Preparation and Mechanical Characterization of Tack-free Surfaced CSR/Epoxy Adhesive Films ». In : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 566.1, p. 100–105.
- CHAMBON, Francois et al. (1985). « Stopping of crosslinking reaction in a PDMS polymer at the gel point ». In : *Polymer Bulletin* 13.6, p. 499–503.
(1987). « Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry ». In : *Journal of Rheology* 31.8, p. 683–697.
- CHEN, Buo et al. (2001). « Crack Path Selection in Adhesively-Bonded Joints : The Role of Material Properties ». In : *The Journal of Adhesion* 75.4, p. 405–434. DOI : 10.1080/00218460108029613.

- CHEN, Jing et al. (2012). « Epoxy modified with triblock copolymers : morphology, mechanical properties and fracture mechanisms ». In : *J. Mater. Sci.* 47.11, p. 4546–4560. ISSN : 0022-2461. DOI : 10.1007/s10853-012-6313-6.
- CHICHE, Arnaud et al. (2000). « Role of surface roughness in controlling the adhesion of a soft adhesive on a hard surface ». In : *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* 1.9, p. 1197–1204. DOI : 10.1016/S1296-2147(00)01133-1.
- CHIOU, B S et al. (1996). « Rheology and photo-cross-linking of thiol-ene polymers ». In : *Macromolecules* 29.16, p. 5368–5374.
- CHOI, S et al. (2013). « Effect of Silane Coupling Agent on the Durability of Epoxy Adhesion for Structural Strengthening Applications ». In : *Polym. Eng. Sci.* 47, p. 283–294. DOI : 10.1002/pen.23261.
- CHU, T. C. et al. (1985). « Applications of digital-image-correlation techniques to experimental mechanics ». In : *Exp. Mech.* 25.3, p. 232–244. DOI : 10.1007/BF02325092.
- CICCOTTI, Matteo et al. (1998). « Stick-slip in the peeling of an adhesive tape : evolution of theoretical model ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 18.1, p. 35–40. ISSN : 01437496. DOI : 10.1016/S0143-7496(97)00067-5.
- COGNARD, J. (1986). « The Mechanics of the Wedge Test ». In : *J. Adhes.* 20.1, p. 1–13. ISSN : 0021-8464. DOI : 10.1080/00218468608073236.
- COGNARD, J (1988). « Influence of water on the cleavage of adhesive joints ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 8.2, p. 93–99. DOI : 10.1016/0143-7496(88)90029-2.
- COGNARD, Jacques (2000). PPUR presses polytechniques.
- COPPENDALE, J (1977). *Stress and failure analysis of structural adhesives*.
- CRETON, Costantino et al. (1996). « How does tack depend on time of contact and contact pressure? » In : *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 34.3, p. 545–554. DOI : 10.1002/(SICI)1099-0488(199602)34:3<545::AID-POLB13>3.0.CO;2-I.
- CRETON, Costantino et al. (2016). « Fracture and adhesion of soft materials : a review ». In : *Reports on Progress in Physics* 79.4, p. 046601. DOI : 10.1088/0034-4885/79/4/046601.
- CRETON, C et al. (2002). « Tack ». In : *Adhesion science and engineering* 1, p. 535–576.
- CROSBY, AJ et al. (2000). « Deformation and failure modes of adhesively bonded elastic layers ». In : *Journal of Applied Physics* 88.5, p. 2956–2966. DOI : 10.1063/1.1288017.
- DA SILVA, Lucas F M et al. (2006). « Stress-free temperature in a mixed-adhesive joint ». In : *J. Adhes. Sci. Technol.* 20.15, p. 1705–1726.
- DA SILVA, Lucas F M et al. (2007a). « Adhesive joints at high and low temperatures using similar and dissimilar adherends and dual adhesives ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 27.3, p. 216–226. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2006.04.002.
- (2007b). « Joint strength predictions for adhesive joints to be used over a wide temperature range ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 27.5, p. 362–379. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2006.09.007.
- DAHLQUIST, Carl A (1969). « Pressure-sensitive adhesives ». In : *Treatise on adhesion and adhesives* 2, p. 219–260.
- DAO, B. et al. (2006). « Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal aging in a low-temperature-cure

- epoxy composite ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 102.5, p. 4291–4303. DOI : 10.1002/app.24862.
- DAVIES, R J et al. (1989). « The Surface Characterisation and Adhesive Bonding of Aluminium ». In : *Adhes. 13*. Springer Netherlands, p. 8–22. DOI : 10.1007/978-94-010-9082-7_2.
- DAVY, G. et al. (1989). « The fracture of a rubber-modified epoxy polymer containing through-thickness and surface cracks ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 9.2, p. 69–76. DOI : 10.1016/0143-7496(89)90027-4.
- DILLARD, D.A. et al. (2011). « On the Use of a Driven Wedge Test to Acquire Dynamic Fracture Energies of Bonded Beam Specimens ». In : *The Journal of Adhesion* 87.4, p. 395–423. DOI : 10.1080/00218464.2011.562125.
- DJILALI, Toufik (2007). « Élaboration d'une solution de collage pour les assemblages travaillant à haute et basse température : le Joint Multi-Adhésifs. Mise en oeuvre de la solution technologique et prédiction de son comportement en service ». Thèse de doct. Université de Toulouse.
- DJILALI, T. et al. (2010). In : *Key Engineering Materials* 446, p. 111–119. DOI : 10.4028/www.scientific.net/KEM.446.111.
- ELLERSTEIN, Stuart M (1970). « A GENERAL METHOD FOR CHARACTERIZING THERMOANALYTICAL DATA ». In : *Analytical calorimetry*. Sous la dir. de R S PORTER. New York : Plenum press, p. 389–395. DOI : 10.1007/978-1-4615-8621-0_31.
- FIELDS, R. J. et al. (1976). « FINGER-LIKE CRACK GROWTH IN SOLIDS AND LIQUIDS ». In : *Philos Mag* 33.1, p. 33–48. ISSN : 0031-8086. DOI : 10.1080/14786437608221089.
- FINE, T (2009). « SBlock copolymers designed for epoxy / General presentation : Nanostrength for epoxy. » In : *Arkéma*.
- FITTON, M D et al. (2005). « Variable modulus adhesives : an approach to optimised joint performance ». In : *Int. J. Adhes. Adhes.* 25.4, p. 329–336.
- FLORY, Paul J. (1941). « Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation 1 ». In : *Journal of the American Chemical Society* 63.11, p. 3083–3090. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja01856a061.
- FOX, MA et al. (1994). « Bond Lengths in Organic Compounds ». In : *Organische Chemie*.
- FULLER, K. N. G. et al. (1975). « The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids ». In : *Proc. R. Soc. Lond.* 345, p. 327–342.
- GARCIA-VERGARA, S.J. et al. (2006). « Mechanical instability and pore generation in anodic alumina ». In : *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 462. January, p. 2345–2358. DOI : 10.1098/rspa.2006.1686.
- GAY, Cyprien et al. (1999). « Theory of Tackiness ». In : *Physical Review Letters* 82.5, p. 936–939. ISSN : 0031-9007. DOI : 10.1103/PhysRevLett.82.936.
- GENIN, G. M. et al. (2009). « Functional grading of mineral and collagen in the attachment of tendon to bone ». In : *Biophysical Journal* 97.4, p. 976–985. DOI : 10.1016/j.bpj.2009.05.043.
- GENT, A. N. AND TOMPKINS, D. A. (1969). « Nucleation and Growth of Gas Bubbles in Elastomers ». In : *Journal of Applied Physics* 40.6, p. 2520. ISSN : 00218979. DOI : 10.1063/1.1658026.
- GENT, A. N. et al. (1959). « Internal Rupture of Bonded Rubber Cylinders in Tension ». In : *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 249.1257, p. 195–205. ISSN : 1364-5021. DOI : 10.1098/rspa.1959.0016.

- GENT, A. N. et al. (1969). « Adhesion of Viscoelastic Materials ». In : *Proceedings of the Royal Society of London* 310, p. 433–448.
- GENT, A N et al. (2001). « Adhesion ». In : *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology* 1, p. 218–256. DOI : 10.1002/0471440264.pst013.
- GHAEMY, M et al. (2004). « Cure kinetics of epoxy resin and aromatic diamines ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 94.3, p. 1049–1056.
- GHATAK, Animangsu et al. (2003). « Adhesion-Induced Instability Patterns in Thin Confined Elastic Film ». In : *Langmuir* 19.7, p. 2621–2631. DOI : 10.1021/1a026932t.
- GHATAK, A et al. (2000). « Meniscus instability in a thin elastic film ». In : *Physical review letters* 85.20, p. 4329–32. ISSN : 1079-7114. DOI : 10.1103/PhysRevLett.85.4329.
- GIRARD-REYDET, E et al. (1999). « Use of block copolymers to control the morphologies and properties of thermoplastic/thermoset blends ». In : *Polymer* 40.7, p. 1677–1687. DOI : [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00302-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00302-4).
- GIRODET, C et al. (1996). « Influence of the addition of thermoplastic preformed particles on the properties of an epoxy/anhydride network ». In : *Journal of Materials Science* 31, p. 2997–3002. DOI : 10.1007/BF00356014.
- GLESSNER, Alice L et al. (1989). « Mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional carbon fiber composites using a novel wedge-driven delamination design ». In : *Composite Materials : Fatigue and Fracture, Second Volume*. ASTM International.
- GÓMEZ-DEL RÍO, T. et al. (2014). « Compressive properties of nanoparticle modified epoxy resin at different strain rates ». In : *Composites Part B : Engineering* 57, p. 173–179. DOI : 10.1016/j.compositesb.2013.10.002.
- GRIFFITH (1921). « The Phenomena of Rupture and Flow in Solids VI . The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. » In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 221.1921, p. 163–198.
- GRILLET, Anne M et al. (2012). « Polymer Gel Rheology and Adhesion ». In : *Rheology*, p. 59–81. ISSN : 978-953-51-0187-1. DOI : 10.5772/2065. arXiv : arXiv:1011.1669v3.
- HARRAN, D. et al. (1985). « Caractérisation de la gélification d'une résine thermodurcissable par méthode rhéologique ». In : *Rheologica Acta* 24.6, p. 596–602. ISSN : 00354511. DOI : 10.1007/BF01332593.
- HARTSHOR, S. R. (1986). *Structural Adhesives : Chemistry and Technology*. Sous la dir. de S R HARTSHORN. 3rd. New York : Plenum press, p. 2–10. DOI : 10.1007/978-1-4684-7781-8.
- HART-SMITH, L J (1970). « The strength of adhesive bonded single lap joints ». In : *Douglas Aircraft Company IRAD Technical Report MDC-J0472*.
- HART-SMITH, L. J. (1973). *Adhesive-bonded double-lap joints*. Rapp. tech., p. 114. DOI : NAS1-11234.
- HART-SMITH, L.J. (1999). « A peel-type durability test coupon to assess interfaces in bonded, co-bonded, and co-cured composite structures ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 19.2-3, p. 181–191. DOI : 10.1016/S0143-7496(98)00033-5.
- HASSOUNE, Bouchra (1998). « Etude d'une liaison par adhésion alumine poreuse/polymère ». Thèse de doct. Université de Bordeaux.
- HESEKAMP, D. et al. (1996). « Curing effects on viscosity of reactive epoxy resin adhesives ». In : *Rheologica Acta* 35.4, p. 321–328. ISSN : 0035-4511. DOI : 10.1007/BF00403532.

- HILD, F. et al. (2006). « Digital Image Correlation : from Displacement Measurement to Identification of Elastic Properties – a Review ». In : *Strain* 42, p. 69–80. DOI : 10.1111/j.1475-1305.2006.00258.x.
- HODGSON, Donald F. et al. (1990). « Dynamic viscoelastic characterization of sol-gel reactions ». In : *Macromolecules* 23.9, p. 2512–2519. ISSN : 0024-9297. DOI : 10.1021/ma00211a019.
- HOLLY, Erik E. et al. (1988). « Fourier transform mechanical spectroscopy of viscoelastic materials with transient structure ». In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 27.1, p. 17–26. ISSN : 03770257. DOI : 10.1016/0377-0257(88)80002-8.
- HONG, SG et al. (1997). « The effects of glass beads and silane treatments on the curing behavior of a brominated epoxy resin : DSC analyses ». In : *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 35.13, p. 2063–2071.
- HOOKE, Jacob C et al. (2000). « Probe tests investigations of bulk and surface cavitation processes on model PSA's ». In : *Proceedings of the 5th European Adhesion Conference*.
- IN, M. et al. (1993). « Fourier transform mechanical spectroscopy of the sol-gel transition in zirconium alkoxide ceramic gels ». In : *Rheologica Acta* 32.6, p. 556–565. ISSN : 00354511. DOI : 10.1007/BF00369072.
- JANSEN, B J P et al. (2001a). « Rubber-Modified Glassy Amorphous Polymers Prepared via Chemically Induced Phase Separation . 1 . Morphology Development and Mechanical Properties ». In : p. 3998–4006. DOI : 10.1021/ma001809z.
- (2001b). « Rubber-Modified Glassy Amorphous Polymers Prepared via Chemically Induced Phase Separation . 1 . Morphology Development and Mechanical Properties ». In : p. 3998–4006. DOI : 10.1021/ma001809z.
- JOHNSON, K L et al. (1971). « Surface energy and the contact of elastic solids ». In : *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. T. 324. 1558. The Royal Society, p. 301–313.
- JOSSE, Gwendal et al. (2004). *Measuring Interfacial Adhesion Between a Soft Viscoelastic Layer and a Rigid Surface Using a Probe Method*. T. 80. 1-2, p. 87–118. ISBN : 0021846049. DOI : 10.1080/00218460490276821.
- KANNINEN, M. F. (1974). « A dynamic analysis of unstable crack propagation and arrest in the DCB test specimen ». In : 10.3, p. 415–430. DOI : 10.1007/BF00035502.
- KENDALL, K (1971). « The adhesion and surface energy of elastic solids ». In : *J. Phys. D : Appl. Phys.* 4.8, p. 1186.
- KINLOCH, A. J. (1982). « The science of adhesion ». In : *Journal of Materials Science* 17.3, p. 617–651.
- KINLOCH, A. J. et al. (1983). « Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy : 1. Microstructure and fracture studies ». In : *Polymer* 24.10, p. 1341–1354. DOI : 10.1016/0032-3861(83)90070-8.
- KISSINGER, Homer E. (1956). « Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis ». In : *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 57.4, p. 217. ISSN : 0091-0635. DOI : 10.6028/jres.057.026.
- KISSINGER, Homer E (1957). « Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis ». In : *Analytical Chemistry* 29.11, p. 1702–1706. ISSN : 0003-2700. DOI : 10.1021/ac60131a045.
- KNAUSS, W. G. et al. (2002). « Nonlinearly viscoelastic behavior of polycarbonate. I. Response under pure shear ». In : *Mech. Time-Dependent Mater.* 6.3, p. 231–269. DOI : 10.1023/A:1016203131358.

- KUNZ-DOUGLASS, S. et al. (1980). « A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites ». In : *Journal of Materials Science* 15.5, p. 1109–1123. DOI : 10.1007/BF00551799.
- LACROIX, Rémi et al. (2010). « Spot weld strength determination using the wedge test : in situ observations and coupled simulations ». In : *Applied Mechanics and Materials*. T. 24. Trans Tech Publ, p. 299–304.
- LAIREZ, D et al. (1992). « Rheological behavior of an epoxy/amine system near the gel point ». In : *Macromolecules* 25.1, p. 286–289.
- LAKROUT, Hamed et al. (1999). « Direct Observation of Cavitation and Fibrillation in a Probe Tack Experiment on Model Acrylic Pressure-Sensitive-Adhesives ». In : *The Journal of Adhesion* 69.3-4, p. 307–359. DOI : 10.1080/00218469908017233.
- LEVALLOIS, F et al. (1997). « Study of the crack deviation angle in adhesive ruptures of ceramic adhesively-bonded assemblies ». In : *The Journal of Adhesion* 60.1-4, p. 1–14.
- LOBEL, T. et al. (2016). « A hybrid bondline concept for bonded composite joints ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 68, p. 229–238. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2016.03.025.
- LORD, J D et al. (1997). National Physical Laboratory. Great Britain, Centre for Materials Measurement et Technology.
- LUO, Perng-Fei et al. (1994). « Application of stereo vision to three-dimensional deformation analyses in fracture experiments ». In : *Opt. Eng.* 33.3, p. 981–990. DOI : 10.1117/12.160877.
- MAHADEVAN, L et al. (2016). « Peeling from a Biomimetically Patterned Thin Elastic Film ». In : 460.2049, p. 2725–2735.
- MAIEZ-TRIBUT, Sara et al. (2007). « Nanostructured epoxies based on the self-assembly of block copolymers : a new miscible block that can be tailored to different epoxy formulations ». In : *Macromolecules* 40.4, p. 1268–1273.
- MANSFELD F. et al. (2001). *New trends in Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Electrochemical Noise Analysis (ENA)*. The Electrochemical Society, Inc., p. 57–58. ISBN : 1-556677-291-5.
- MARCEAU, J.A. et al. (1977). « Wedge test for evaluating adhesive-bonded surface durability ». In : *Adhes. age* 20.10, p. 28–34.
- MARQUES, E. a. S. et al. (2008). « Joint Strength Optimization of Adhesively Bonded Patches ». In : *The Journal of Adhesion* 84.11, p. 915–934. DOI : 10.1080/00218460802505275.
- MARTIN, James E. et al. (1989). « Viscoelasticity near the sol-gel transition ». In : *Physical Review A* 39.3, p. 1325–1332. ISSN : 0556-2791. DOI : 10.1103/PhysRevA.39.1325.
- MASUDA, Hideki (1997). « Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution ». In : *J. Electrochem. Soc.* 144.5, p. L127. DOI : 10.1149/1.1837634.
- MAT JKA, Libor (1991). « Rheology of epoxy networks near the gel point ». In : *Polymer Bulletin* 26.1, p. 109–116. ISSN : 01700839. DOI : 10.1007/BF00299355.
- MITTAL, K L (1976). « Adhesion measurement of thin films ». In : *Active and Passive Electronic Components* 3.1, p. 21–42.
- MONTOIS, Patrick (2003). « Durabilité de joints collés structuraux époxyde/alliage de titane : application à l'étude d'une interphase modèle ». Thèse de doct. Toulouse, INPT.
- MOON, Seung Ho et al. (2005). « Evaluation of temperature-dependent adhesive performance via combinatorial probe tack measurements ». In : *Review of Scientific Instruments* 76.6. DOI : 10.1063/1.1906105.

- MOSTOVOY, S. et al. (1966). « Fracture toughness of an epoxy system ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 10.9, p. 1351–1371. DOI : 10.1002/app.1966.070100913.
- MULLER, Rene et al. (1991). « Rheological characterization of the gel point : a new interpretation ». In : *Macromolecules* 24.6, p. 1321–1326.
- NGUYEN, Thi Minh Hanh (2007). « Systèmes epoxy-amine incluant un catalyseur externe phenolique : Cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique ». In : pp. 193.
- NIMJE, S. V. et al. (2015). « Strain Energy Release Rate Based Damage Analysis of Functionally Graded Adhesively Bonded Tubular Lap Joint of Laminated FRP Composites ». In : *The Journal of Adhesion* 8464.October, p. 150820104033005. DOI : 10.1080/00218464.2015.1077706.
- ONDARÇUHU, Thierry (1997). « Tack of a polymer melt : Adhesion measurements and fracture profile observations ». In : *Journal de Physique II* 7, p. 1893–1916.
- O'NEILL, M. J. (1964). « The Analysis of a Temperature-Controlled Scanning Calorimeter. » In : *Analytical Chemistry* 36.7, p. 1238–1245. ISSN : 0003-2700. DOI : 10.1021/ac60213a020.
- OWENS, D. K. et al. (1969). « Estimation of the surface free energy of polymers ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 13.8, p. 1741–1747. DOI : 10.1002/app.1969.070130815.
- OZAWA, Takeo (1965). « A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data ». In : *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38.11, p. 1881–1886. ISSN : 0009-2673. DOI : 10.1246/bcsj.38.1881.
- OZTURK, H. (2012). « Fracture mechanics interpretation of thin spray-on liner adhesion tests ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 34, p. 17–23. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2012.01.001.
- PARK, Geoffrey Sheard et al. (1968). « Diffusion in polymers ». In :
- PARKER, B M (1993). « Environmental durability of aluminium joints with different pretreatments ». In : 13.1, p. 47–51.
- PASCAULT, J. P. et al. (1990). « Relationships between glass transition temperature and conversion ». In : *Polymer Bulletin* 24.1, p. 115–121. ISSN : 0170-0839. DOI : 10.1007/BF00298330.
- PAWLAK, Andrzej et al. (2014). « Cavitation during deformation of semicrystalline polymers ». In : *Progress in Polymer Science* 39.5, p. 921–958. DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2013.10.007.
- PEARSON, R. A. et al. (1991). « Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies ». In : 26.14, p. 3828–3844. DOI : 10.1007/BF01184979.
- PEARSON, Raymond A et al. (1993). « Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies : 1. Modification using poly (phenylene oxide) ». In : *Polymer* 34.17, p. 3658–3670.
- PENA, G. et al. (2003). « Control of morphologies and mechanical properties of thermoplastic-modified epoxy matrices by addition of a second thermoplastic ». In : *Polymer International* 52.9, p. 1444–1453. DOI : 10.1002/pi.1209.
- PEYKOVA, Yana et al. (2010). « The effect of surface roughness on adhesive properties of acrylate copolymers ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 30.4, p. 245–254. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2010.02.005.
- PEYKOVA, Yana et al. (2012). « Adhesive properties of acrylate copolymers : Effect of the nature of the substrate and copolymer functionality ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 34, p. 107–116. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2011.12.001.

- PICKETT, A K et al. (2006). « Failure Characterisation of Heavy Tow Braided Composites Using Digital Image Correlation (DIC) ». In : *Mod. Pract. Stress Vib. Anal. VI. T. 5. Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publications, p. 399–406. DOI : 10.4028/www.scientific.net/AMM.5-6.399.
- PIRES, I et al. (2003). « Performance of bi-adhesive bonded aluminium lap joints ». In : *Int. J. Adhes. Adhes.* 23.3, p. 215–223.
- PLAUSINIS, D. et al. (1995). « Designing for time-dependent crack growth in adhesive joints ». In : *Int. J. Adhes. Adhes.* 15.3, p. 143–154. DOI : 10.1016/0143-7496(95)91625-G.
- PLESSET, Milton S (1949). « The dynamics of cavitation bubbles ». In : *Journal of Applied Mechanics* 16.3, p. 277–282.
- POIVET, S et al. (2004). « Force response of a viscous liquid in a probe-tack geometry : fingering versus cavitation. » In : *The European physical journal. E, Soft matter* 15.2, p. 97–116. DOI : 10.1140/epje/i2004-10040-2.
- POULARD, Christophe et al. (2011). « Mechanical tuning of adhesion through micro-patterning of elastic surfaces ». In : *Soft Matter* 7.6, p. 2543. DOI : 10.1039/c0sm01099e.
- PRIME, R Bruce et al. (1981). « Thermal characterization of polymeric materials ». In : *Turi, EA, Ed* 1380.
- RAHBAR, N. et al. (2011). « Design of functionally graded dental multilayers ». In : *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures* 34.11, p. 887–897. DOI : 10.1111/j.1460-2695.2011.01581.x.
- RAMÍREZ, C. et al. (2008). « Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids : ATR-FTIR and DSC studies ». In : *European Polymer Journal* 44.10, p. 3035–3045. ISSN : 00143057. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2008.07.024.
- REMIRO, P.M et al. (2001). « Influence of curing conditions on the morphologies of a PMMA-modified epoxy matrix ». In : *Polymer* 42.25, p. 09909–09914. DOI : 10.1016/S0032-3861(01)00564-X.
- RIPLING, E. J. et al. (1964). « Application of Fracture Mechanics to Adhesive Joints ». In : *Adhesion*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959 : ASTM International, p. 5–5–15. DOI : 10.1520/STP44560S.
- RISPLER, Adrian R et al. (2000). « Shape optimisation of adhesive fillets ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 20.3, p. 221–231. DOI : 10.1016/S0143-7496(99)00047-0.
- SAFFMAN, P G et al. (1958). « The Penetration of a Fluid into a Porous Medium or Hele-Shaw Cell Containing a More Viscous Liquid ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 245.1242, p. 312–329.
- SALGUEIRO, W. et al. (2006). « Nanohole volume dependence on the cure schedule in epoxy thermosetting networks : A PALS study ». In : *Polymer* 47.14, p. 5066–5070. ISSN : 00323861. DOI : 10.1016/j.polymer.2006.05.032.
- SANCAKTAR, Erol et al. (2000). « Selective use of rubber toughening to optimize lap-joint strength ». In : *J. Adhes. Sci. Technol.* 14.10, p. 1265–1296. DOI : 10.1163/156856100742195.
- SARGENT, J. P. (2005). « Durability studies for aerospace applications using peel and wedge tests ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25.3, p. 247–256. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2004.07.005.
- SHULL, KR et al. (2000). « Fingering instabilities of confined elastic layers in tension ». In : *Physical review letters* 84.14, p. 3057–60. DOI : 10.1103/PhysRevLett.84.3057.

- SPAGGIARI, A. et al. (2014). « Regularization of torsional stresses in tubular lap bonded joints by means of functionally graded adhesives ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 53, p. 23–28. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2014.01.006.
- STAPLETON, Scott E et al. (2012). « Functionally graded adhesives for composite joints ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 35, p. 36–49. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.11.010>.
- SULTAN, JACQUES N et al. (1971). « Microstructure of two-phase polymers ». In : *Appl Polym Symp.* T. 16, p. 127–136.
- SUTTON, M A et al. (2009). *Image correlation for shape, motion and deformation measurements.* T. 53. 9. Springer. DOI : 10.1007/978-0-387-78747-3.
- TEISSEIRE, Jérémie et al. (2007). *Understanding Cracking Versus Cavitation in Pressure-Sensitive Adhesives : The Role of Kinetics.* T. 83. 7, p. 613–677. DOI : 10.1080/00218460701490298.
- VENABLES, J. D. (1984). « Adhesion and durability of metal-polymer bonds ». In : *J. Mater. Sci.* 19.8, p. 2431–2453. DOI : 10.1007/BF00550796.
- WANG, Y. T. et al. (2012). « Carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile-toughened epoxy/carboxyl-modified carbon nanotube nanocomposites : Thermal and mechanical properties ». In : *Express Polymer Letters* 6.9, p. 719–728. ISSN : 1788618X. DOI : 10.3144/expresspolymlett.2012.77.
- WANG, Y-M et al. (2004). « Effects of alloy types on the gloss of anodized aluminum ». In : *Plat. Surf. Finish.* 91.2.
- WATSON, E. S. et al. (1964). « A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. » In : *Analytical Chemistry* 36.June, p. 1233–1238. DOI : 10.1021/ac60213a019.
- WHELAN, M. et al. (2013). « Corrosion inhibitors for anodised aluminium ». In : *Surf. Coatings Technol.* 227, p. 75–83. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2013.02.029.
- WHITNEY, J M et al. (1982). « A DCB test for characterizing mode I delamination of composite materials ». In : *Journal of Reinforced Plastics and Chemicals* 1, p. 3–14.
- WILLIAMS, JG (1988). « A linear elastic fracture mechanics (LEFM) standard for determining K_{Ic} and G_{Ic} for plastics ». In : *ECF7, Budapest 1988.*
- WILLIAMS, Malcolm L. et al. (1955). « The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. » In : *Journal of American chemical society* 77.12, p. 3701–3707. DOI : 10.1021/ja01619a008.
- WINTER, H H (1987). *Can the gel point of a crosslinking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover ?* DOI : 10.1002/pen.760272209.
- XIAO, G Z et al. (1998). « Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 69.2, p. 363–369. DOI : 10.1002/(SICI)1097-4628(19980711)69:2<363::AID-APP18>3.0.CO;2-X.
- YEE, A. F. et al. (1986). « Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies - Part 1 Mechanical studies ». In : *Journal of Materials Science* 21.7, p. 2462–2474. ISSN : 00222461. DOI : 10.1007/BF01114293.
- ZANNI-DEFFARGES, M. P. et al. (1995). « Diffusion of water into an epoxy adhesive : comparison between bulk behaviour and adhesive joints ». In : *Int. J. Adhes. Adhes.* 15.3, p. 137–142. DOI : 10.1016/0143-7496(95)91624-F.
- ZHOU, X. et al. (1990). « Structural Investigation of Plasma-Enhanced Glass Surface Modification Using FTIR Spectroscopy ». In : *Materials Letters* 9.5, p. 207–210.
- ZILG, Carsten et al. (1999). « Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates ».

- In : *Macromolecular Chemistry and Physics* 200.3, p. 661–670. DOI : 10.1002/(SICI)1521-3935(19990301)200:3<661::AID-MACP661>3.0.CO;2-4.
- ZOSEL, A. (1989). « Adhesive Failure and Deformation Behaviour of Polymers ». In : *The Journal of Adhesion* 30. February 2014, p. 135–149. DOI : 10.1080/00218468908048202.
- ZOSEL, A (1991). « Effect of cross-linking on tack and peel strength of polymers ». In : *The Journal of Adhesion* 34.1-4, p. 201–209.
- (1997). « The effect of bond formation on the tack of polymers ». In : *Journal of Adhesion Science and Technology* 11.11, p. 1447–1457. DOI : 10.1163/156856111X618498.
- ZOSEL, A. (1998). « The effect of fibrillation on the tack of pressure sensitive adhesives ». In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 18.4, p. 265–271. DOI : 10.1016/S0143-7496(98)80060-2.
- ZOSEL, Albrecht (1992). « Fracture energy and tack of pressure sensitive adhesives ». In : *Advances in Pressure Sensitive Adhesive Technology* 1, p. 92.