



HAL
open science

Rôle du vieillissement physique sur l'adhésion des revêtements polymères anticorrosion

Ismail Kada

► **To cite this version:**

Ismail Kada. Rôle du vieillissement physique sur l'adhésion des revêtements polymères anticorrosion. Matériaux. Université de La Rochelle, 2023. Français. NNT : 2023LAROS039 . tel-04743612

HAL Id: tel-04743612

<https://theses.hal.science/tel-04743612v1>

Submitted on 18 Oct 2024

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

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



THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
DE LA ROCHELLE UNIVERSITÉ

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement
Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Par **Ismail KADA**

**Rôle du vieillissement physique sur
l'adhésion des revêtements polymères
anticorrosion**

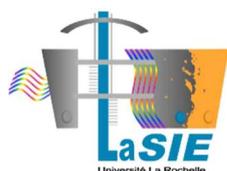
Soutenue le 12 décembre 2023

Membres du jury

Nadine PÉBÈRE
Allison SAITER-FOURCIN
François-Xavier PERRIN
Julien JUMEL
Stéphanie MALLARINO
Quang-Dao TRINH
Sébastien TOUZAIN

Directrice de recherche CNRS, INP, Toulouse
Professeur, GPM, Université de Rouen Normandie
Professeur, MAPIEM, Université de Toulon
Professeur, IRDL, ENSTA Bretagne
Maître de conférences, LaSIE, La Rochelle Université
Maître de conférences, LaSIE, La Rochelle Université
Professeur, LaSIE, La Rochelle Université

Rapporteuse
Rapporteuse
Examinateur
Examinateur
Encadrante
Co-directeur
Directeur



Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ma thèse. Cette réussite a été possible grâce à votre soutien inestimable, qu'il provienne des encadrants dévoués, du personnel bienveillant, des amis sincères et de ma famille aimante.

Merci

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE -----	11
CHAPITRE I : État de l'art -----	7
A. La corrosion et ses solutions -----	9
B. Les peintures époxy anticorrosion -----	10
I. Définition -----	10
II. Mécanisme de réticulation -----	11
C. Vieillissement des polymères -----	14
I. Généralités sur le vieillissement des polymères -----	14
II. Vieillissement physique - Processus de relaxation structurale -----	15
1. Aspects fondamentaux du vieillissement physique -----	15
2. Méthodes de caractérisation et de quantification du (VP) -----	18
3. Influence du vieillissement physique sur le polymère -----	19
III. Vieillissement hygrothermique -----	20
1. Les différents modèles de diffusion -----	21
2. Approche cinétique pour étudier les phénomènes de diffusion -----	22
3. Principe de l'eau liée et non-liée -----	25
4. Influence du vieillissement hygrothermique sur le polymère -----	26
i. L'effet physique de l'eau sur les peintures -----	26
ii. L'effet chimique de l'eau sur les peintures -----	28
IV. Couplage des vieillissements physique et hygrothermique -----	29
D. Adhésion des peintures anticorrosion -----	33
I. Définition de l'adhésion et ses théories fondamentales -----	33
1. Définition de l'adhésion -----	33
2. Théories de l'adhésion -----	34
i. Théorie mécanique -----	34
ii. Théorie de la diffusion -----	35
iii. Théorie électrique (électrostatique) -----	35
iv. Théorie chimique -----	36
v. Théorie thermodynamique -----	37
vi. Théorie des couches de faible cohésion -----	37
II. Caractérisation de l'interface revêtement / métal -----	37
1. Les types de ruptures -----	37

2.	Caractérisation mécanique des interfaces -----	38
E.	Études antérieures et orientation de la recherche -----	43
	Références -----	45
CHAPITRE II : Matériels et méthodes -----		57
I.	Matériaux étudiés -----	59
1.	Réseau polyépoxyde -----	59
2.	Mise en œuvre des échantillons -----	61
a.	Stœchiométrie -----	61
b.	Elaboration des échantillons -----	62
c.	Cycle de réticulation -----	63
II.	Techniques et conditions expérimentales -----	65
1.	Techniques de caractérisation physico-chimiques -----	65
a.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) -----	65
b.	Analyses spectroscopiques infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) -----	66
c.	Analyse mécanique dynamique (DMA) -----	66
d.	Analyse thermogravimétrique (ATG) -----	66
2.	Méthodes électrochimiques -----	67
a.	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) -----	67
b.	Microscopie électrochimique à balayage (SECM) -----	69
3.	Tests mécaniques -----	70
a.	Essais de traction -----	70
b.	Blister test -----	71
	Références -----	76
CHAPITRE III : Étude du vieillissement physique et hygrothermique : influence de leur couplage sur les propriétés des films libres époxy -----		79
I.	Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial -----	81
1.	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) -----	81
2.	Analyse calorimétrique différentielle modulée (MDSC) -----	83
3.	Analyse thermomécanique (DMA) -----	84
4.	Essai de traction -----	85
II.	Étude du vieillissement physique (VP) dans le système DGEBA/Jeffamine230 -----	86
1.	Protocole de préparation des échantillons avec vieillissement physique (VP) -----	86
2.	Quantification du vieillissement physique (VP) -----	88
3.	Modélisation du vieillissement physique -----	93

III. Étude du vieillissement hygrothermique (VH) : Interaction VP-VH dans le système DGEBA/Jeffamine230-----	96
1. Méthode de vieillissement-----	96
2. Influence du vieillissement physique (VP) sur le vieillissement hygrothermique (VH)-----	97
a. Courbes de sorption-----	98
b. Modélisation de la diffusion de l'eau -----	102
c. Courbes de désorption-----	106
IV. Impact du couplage VP/VH sur les propriétés du système DGEBA/Jeffamine230--	108
1. Evolution des propriétés physico-chimiques lors du couplage VP/VH-----	108
a. Evolution de la structure chimique (FTIR)-----	108
b. Evolution de Tg et de quantité de VP (MDSC)-----	110
2. Effet du couplage VP/VH sur les propriétés mécaniques-----	114
V. Synthèse-----	117
Références -----	120
CHAPITRE IV : Impact du vieillissement physique sur le vieillissement hygrothermique et l'adhésion des revêtements DGEBA/Jeffamine230-----	125
I. Physical ageing effect on water uptake and adhésion of epoxy coatings by EIS and the blister test -----	129
1. Introduction-----	130
2. Experimental -----	132
2.1. Materials-----	132
2.2. Techniques -----	133
2.2.1. Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC)-----	133
2.2.2. FT-IR analysis -----	133
2.2.3. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)-----	133
2.2.4. Blister test (BT)-----	135
3. Results and discussion -----	136
3.1. Initial properties -----	136
3.2. Sorption curves -----	141
3.3. Kinetics of diffusion -----	144
3.4. Blister test -----	149
4. Conclusion-----	153
II. Comparaison de la sorption d'eau : SIE et gravimétrie -----	155
III. Prise en compte du gonflement (Evolution dimensionnelle)-----	158
1. Mesure du gonflement par microscopie électrochimique à balayage (SECM) ----	158

2. Impact du gonflement sur la prise en eau -----	161
IV. Comportement des revêtements à la seconde sorption -----	164
V. Synthèse-----	165
Références -----	167
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES -----	173
Annexes -----	177

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux, qu'ils soient utilisés dans les infrastructures, les équipements industriels ou même dans les objets de la vie quotidienne, sont continuellement exposés à la menace de la corrosion. Ce processus naturel, qui résulte de la réaction des métaux avec l'oxygène de l'air et l'humidité ambiante, peut entraîner une dégradation considérable des matériaux métalliques au fil du temps. Les conséquences de la corrosion sont nombreuses, allant de la perte de résistance et d'intégrité des structures métalliques à des problèmes esthétiques.

La protection contre la corrosion peut être apportée par divers moyens et l'une des options les plus économiques est l'utilisation de revêtements à base d'époxy. Toutefois, ces revêtements peuvent se dégrader dans des environnements caractérisés par une forte humidité, une teneur en sel, une oxygénation et une exposition à la lumière du soleil. Cela entraîne un affaiblissement des propriétés physico-chimiques et mécaniques et donc une dégradation des revêtements.

Il est donc crucial de prévoir leur durée de vie grâce à une meilleure compréhension des phénomènes qui se produisent dans le polymère, en particulier lorsqu'ils sont soumis à un "vieillissement physique". Elkebir [1] a commencé une étude, au laboratoire LaSIE, sur l'impact de ce phénomène sur les mécanismes d'absorption d'eau dans un système époxy modèle DGEBA/Jeffamine230. Ses résultats de thèse ont montré que le vieillissement physique a un impact sur la quantité d'eau absorbée par le réseau polymère.

Afin de poursuivre ce travail, nous avons entrepris une étude approfondie sur le vieillissement physique (VP) et son influence sur le vieillissement hygrothermique (VH). Puis nous avons étudié l'effet du couplage VP/VH sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques ainsi que sur l'adhésion du système DGEBA/Jeffamine230. Ce système a été étudié sous forme de films libres et de revêtements déposés sur un substrat d'aluminium.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre débute avec une synthèse bibliographique consacrée aux peintures anticorrosion à base époxy. Dans la première partie, nous abordons des considérations générales sur la corrosion et les méthodes de protection. La deuxième partie se concentre sur les peintures époxy anticorrosion, détaillant leur mécanisme de réticulation. Par la suite, le chapitre traite les deux principaux axes de vieillissement étudiés dans ce travail, à savoir le vieillissement physique et le vieillissement hygrothermique, en précisant leurs impacts sur les propriétés des polymères. Ensuite, nous présentons les recherches portant sur le couplage de ces deux modes de vieillissement, illustrant ainsi les avancées les plus récentes dans ce domaine d'étude. La

dernière partie de ce chapitre est consacrée à définir l'adhésion des revêtements et ses théories fondamentales et à la caractérisation de l'interface revêtement/métal.

Le second chapitre présente les matériaux étudiés et les conditions de réalisation des différents échantillons sous forme de films libres et revêtements, ainsi qu'une description des techniques et conditions expérimentales. La présentation du montage de « Blister test », permettant d'évaluer l'adhésion, et ses premiers essais de faisabilité sont également présentés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à une analyse approfondie du vieillissement physique et hygrothermique des films libres DGEBA/Jeffamine230. Une étude des caractéristiques initiales, physico-chimiques et mécaniques, de cette résine époxy est réalisée, suivie par une étude approfondie sur le vieillissement physique, sa génération, sa quantification et sa cinétique. La partie suivante se concentre sur le vieillissement hygrothermique (VH) et l'influence du VP sur la saturation en eau et la cinétique de la diffusion. Enfin, nous analysons le couplage de ces deux vieillissements et son impact sur les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des films libres DGEBA/Jeffamine230.

Le dernier chapitre porte sur l'étude de l'effet du vieillissement physique sur la prise en eau et l'adhésion des revêtements DGEBA/Jeffamine230 déposés sur plaques d'aluminium. Une comparaison de la sorption d'eau obtenue par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et gravimétrie est réalisée, ce qui nous a amené à prendre en compte le phénomène de gonflement afin de trouver un accord entre les approches électrochimiques et la gravimétrie.

Finalement, les conclusions et perspectives de ce travail seront présentées.

[1] Y. Elkebir, Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes, Thèse de doctorat, La Rochelle Université, 2019.

CHAPITRE I : État de l'art

Tables des matières

A.	La corrosion et ses solutions	9
B.	Les peintures époxy anticorrosion	10
I.	Définition	10
II.	Mécanisme de réticulation	11
C.	Vieillissement des polymères	14
I.	Généralités sur le vieillissement des polymères	14
II.	Vieillissement physique - Processus de relaxation structurale	15
1.	Aspects fondamentaux du vieillissement physique	15
2.	Méthodes de caractérisation et de quantification du VP	18
3.	Influence du vieillissement physique sur le polymère	19
III.	Vieillissement hygrothermique	20
1.	Les différents modèles de diffusion	21
2.	Approche cinétique pour étudier les phénomènes de diffusion	22
3.	Principe de l'eau liée et non-liée	25
4.	Influence du vieillissement hygrothermique sur le polymère	26
i.	L'effet physique de l'eau sur les peintures	26
ii.	L'effet chimique de l'eau sur les peintures	28
IV.	Couplage des vieillissements physique et hygrothermique	29
D.	Adhésion des peintures anticorrosion	33
I.	Définition de l'adhésion et ses théories fondamentales	33
1.	Définition de l'adhésion	33
2.	Théories de l'adhésion	34
i.	Théorie mécanique	34
ii.	Théorie de la diffusion	35
iii.	Théorie électrique (électrostatique)	35
iv.	Théorie chimique	36
v.	Théorie thermodynamique	37
vi.	Théorie des couches de faible cohésion	37
II.	Caractérisation de l'interface revêtement / métal	37
1.	Les types de ruptures	37
2.	Caractérisation mécanique des interfaces	38
E.	Études antérieures et orientation de la recherche	43
	Références	45

A. La corrosion et ses solutions

La corrosion est un phénomène naturel complexe qui désigne l'altération d'un objet manufacturé par l'environnement, mais elle n'est rien d'autre qu'une réaction d'oxydoréduction, dont les conséquences sont importantes. La norme internationale ISO 8044 définit la corrosion comme l'« interaction physico-chimique entre un matériau métallique et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie » [1]. En effet, l'exposition du métal à des environnements dits agressifs (eau, oxygène, température, rayons U.V, ...) augmente le risque d'avoir un tel mécanisme de corrosion, et il est donc nécessaire d'appliquer des systèmes de prévention anticorrosion pour prolonger la durée de vie de la structure métallique.

Les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (temps, gaspillage de matière première et énergie) mais également dans les risques d'accidents (sécurité publique en jeu) et, bien sûr, le mauvais impact sur l'environnement. Etant donné que la corrosion des métaux dans une structure est souvent le facteur qui en détermine la durée de vie, il est crucial d'agir pour le protéger contre la corrosion. Parmi les méthodes de la lutte contre la corrosion, on peut citer : le choix d'un matériau mieux adapté pour un environnement défini ou l'application d'un revêtement anticorrosion.

Parmi les différentes techniques existantes pour lutter contre la corrosion, l'application d'un revêtement sur les structures métalliques reste la plus utilisée. Il existe :

- **Des revêtements métalliques**, qui sont utilisés pour protéger les structures métalliques contre la corrosion et l'usure. En présence d'un électrolyte, ils peuvent être anodiques ou cathodiques par rapport au substrat. Dans le premier cas, le revêtement est moins noble que le substrat et il va se corroder (effet sacrificiel) en plaçant le substrat sous protection cathodique. Dans le second cas, le revêtement cathodique est plus noble que le substrat : il agit comme une barrière physique isolante et ne doit présenter aucun défaut.
- **Des revêtements organiques** (Peintures), qui ont pour rôle de former une barrière vis-à-vis des espèces agressives notamment l'eau, l'oxygène et les rayons UV. L'efficacité de cette protection (effet barrière) est évidemment fonction de l'adhésion de la peinture au support métallique et de sa résistance aux actions mécaniques ou chimiques. On trouve également des peintures fournissant une protection active avec des inhibiteurs de

corrosion (insérés directement dans la matrice polymère ou dans des microcapsules) ou avec des pigments sacrificiels (primaires riches en zinc ou magnésium) [2,3].

Parmi les peintures à effet barrière les plus utilisées, on compte les peintures anticorrosion à base époxy avec une bonne adhésion et résistance à la corrosion, chimique et mécanique [4,5].

B. Les peintures époxy anticorrosion

I. Définition

Dans la norme NF EN ISO 4618 [6] une peinture est définie comme « un produit liquide ou en poudre pigmenté qui, appliqué sur un support, forme un film opaque ayant des qualités protectrices, décoratives ou techniques particulières ». La formulation de cette peinture est constituée par cinq grandes familles de composants : le liant, les charges, les pigments, les adjuvants et les solvants, avec des proportions plus ou moins importantes (Figure I-1) [7].

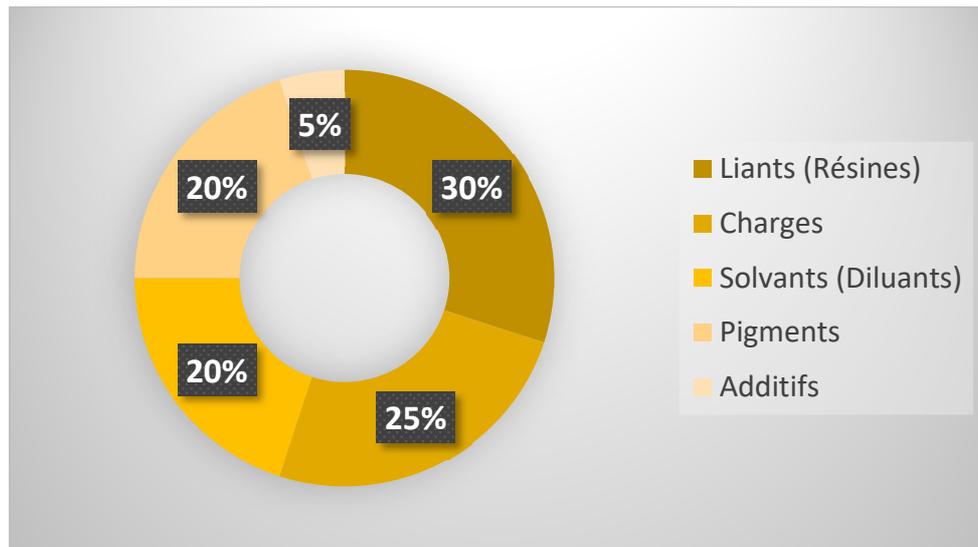


Figure I-1 : Composition typique de la formulation d'une peinture

Le liant, autrement dit la résine polymère, est le composé principal de la formulation. Il assure l'adhésion entre le substrat et la peinture et plus essentiellement le lien entre tous les autres composés du revêtement [8]. Il est constitué de macromolécules qui sont la partie non volatile du milieu de suspension et permettent la formation du film de peinture [8–10]. De plus, la résine est à l'origine des propriétés physico-chimiques et mécaniques du revêtement et sa nature détermine généralement la famille de la peinture (alkydes, époxy/époxydes, acryliques, etc...) [8,9].

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons à des revêtements à base de liants époxy réticulé par un durcisseur amine.

II. Mécanisme de réticulation

Le terme « résine époxyde », voire « résine époxy », indique une grande variété de prépolymères contenant un ou plusieurs groupes époxydiques dont la réaction avec un durcisseur conduit à un matériau polymère tridimensionnel, le polyépoxyde [11,12]. Le diglycidyl éther de bisphénol (DGEBA), qui est à base de bisphénol A et d'épichlorhydrine, est la résine époxyde la plus largement utilisée. La Figure I-2 [13] montre le schéma de synthèse de la DGEBA, où n est l'indice moyen de polymérisation.

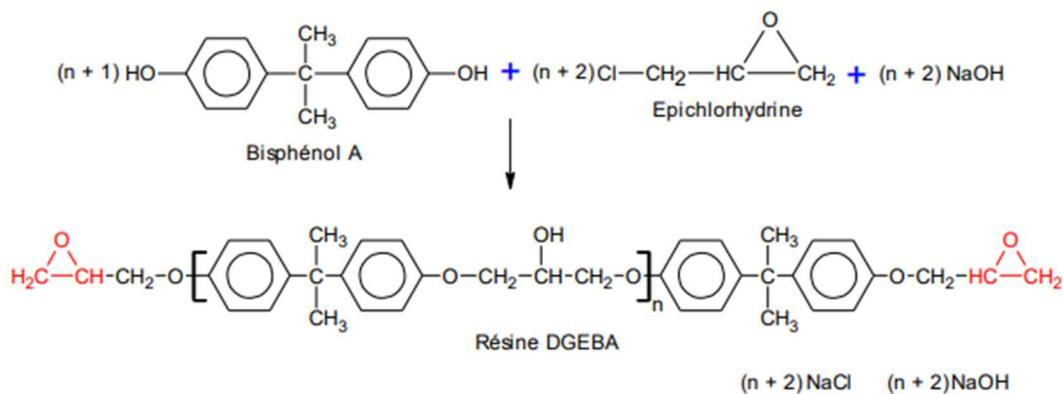


Figure I-2 : Synthèse de DGEBA à base de bisphénol A

Grâce à la forte réactivité du cycle époxyde, de nombreuses fonctions chimiques (polyamines, polythiols, polyanhydrides, polyphénols, acides, polyesters ou isocyanates) peuvent être utilisées pour former le réseau tridimensionnel thermodurcissable [13,14]. Les durcisseurs amines sont cependant les plus couramment employés [15]. Ce mécanisme, appelée réticulation, est une réaction de polyaddition puisqu'il n'y a pas un départ de tiers produit comme l'eau (Figure I-3) [12,16–20].

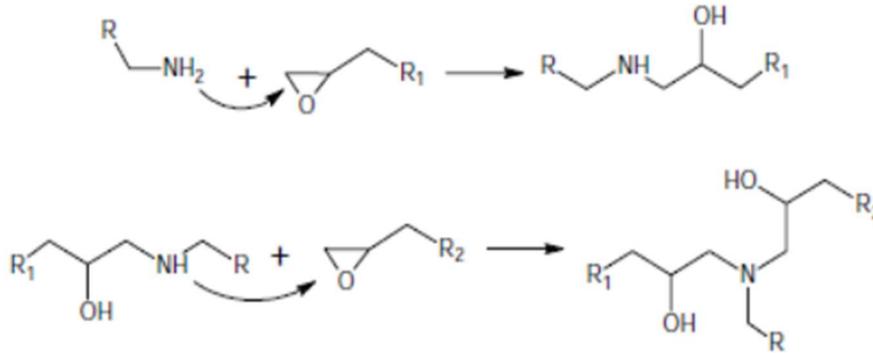


Figure I-3 : Réactions de polymérisation du système époxy/amine par polyaddition

Un cycle époxyde s'ouvre par réaction avec une amine primaire pour former une amine secondaire qui réagit à son tour avec un autre cycle conduisant à une amine tertiaire [21]. L'attaque des cycles époxydes par les amines permet de créer de nombreux groupes hydroxyles (-OH) qui offrent les différentes propriétés adhésives et structurales des polyépoxydes.

✚ La formation du réseau tridimensionnel

Durant la réticulation, la gélification et la vitrification sont les deux principales transformations qui peuvent se produire [19]. En se basant sur les diagrammes temps-température-transformation (TTT) mis au point par Gillham [22] (Figure I-4), nous pouvons suivre l'évolution de la polymérisation en fonction de la température et du temps. Ces diagrammes sont construits à l'aide des mesures effectuées à différentes températures de cuisson isothermes. Pour chacune d'entre elles, le temps d'apparition de chaque phénomène est enregistré et noté sur le diagramme.

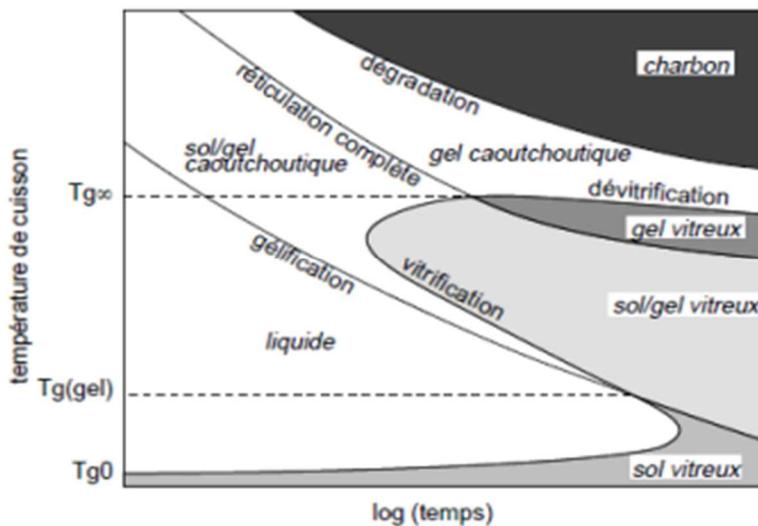


Figure I-4 : Diagramme temps-température-transformation des polymères thermodurcissables

La gélification correspond à une transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique (état caoutchoutique) [15]. Ce passage est la conséquence d'une augmentation brutale de la masse molaire moyenne du réseau en formation [12]. Les deux phases présentes dans le matériau sont un gel insoluble et un sol soluble [12,15]. Le gel qui apparaît au cours de ce changement correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire infini [12,15,23]. Le système ne peut plus être mis en forme et sa viscosité devient elle aussi très rapidement infinie [15,23]. Avec la progression de la réticulation, les molécules du sol se lient au gel. Le processus de gélification dépend donc de la réactivité, de la fonctionnalité et des proportions (stœchiométrie) des réactifs. Indépendant de la température, il apparaît vers un taux de conversion de 0,66 dans un système époxy amine stœchiométrique [12]. Enfin, cette modification du système ne provoque pas de changement de la vitesse de réticulation, elle n'est donc pas un facteur limitant pour le processus de réticulation [15].

La vitrification, au contraire de la gélification, est une transformation réversible, pour laquelle on passe d'un liquide visqueux ou d'un gel viscoélastique vers un solide viscoélastique vitreux. Ce phénomène apparaît lorsque la température de cuisson (T_c) devient égale à la température de transition vitreuse (T_g) du système en croissance. En effet, cette dernière augmente avec l'avancement de la réticulation [19,24]. Sous l'effet de l'augmentation de la masse molaire, la mobilité des chaînes macromoléculaires diminue, ce qui entraîne la vitrification [15]. De ce fait, la vitesse des réactions devient très lente, mais elle ne devient pas nulle [22], ce qui conduit à une cinétique contrôlée par la diffusion des sites réactionnels et pas par la chimie du système [25]. Cependant, il est possible de dévitrifier le polymère pour permettre la poursuite de la réticulation en augmentant la température de cuisson (T_c) au-delà de la température de transition vitreuse (T_g) du matériau formé.

La masse qui entre en réaction joue un rôle très important au moment de la confection de pièces de grands volumes [13,26]. Lors de la réticulation, les molécules cèdent leur chaleur de réaction aux molécules voisines. Puisque la température ne peut pas s'équilibrer instantanément et que la résine n'est pas une bonne conductrice de la chaleur, il se produit un mécanisme d'emballage qui présente son maximum d'intensité vers le centre du matériau.

Un cycle de cuisson ajusté à plusieurs étapes doit donc être appliqué pour avoir une réticulation totale sans avoir ni tensions internes ni fissures au sein du matériau [13]. Le cycle de cuisson optimal doit se composer d'une gélification à température modérée, d'une augmentation par palier de la température de durcissement, d'une étape de post-réticulation à température

supérieure à la température de transition vitreuse et finalement un refroidissement soigneusement contrôlé [15].

La durabilité de ces peintures dépend du vieillissement du polymère au cours du temps d'exposition à un environnement agressif.

C. Vieillissement des polymères

I. Généralités sur le vieillissement des polymères

Le vieillissement est une évolution lente, réversible ou irréversible, des propriétés d'un matériau polymère et donc des revêtements organiques (des macromolécules ou des additifs) au cours du temps. Il peut être causé par une interaction entre le polymère et son environnement d'exposition, par des sollicitations mécaniques ou sous l'effet de la propre instabilité du matériau. L'association de deux ou de plusieurs de ces causes, appelée couplage, est possible. Fayolle et Verdu ont distingué deux mécanismes de vieillissement [27]. D'une part un vieillissement physique, où il n'y a pas de modification de la structure chimique des macromolécules, mais plutôt une altération de leur conformation spatiale ou de la composition du matériau, comme les processus de relaxation structurale et d'absorption des solvants. D'autre part un vieillissement chimique avec une modification de la structure chimique des macromolécules (vieillissement thermique anaérobie, thermo-oxydation, photo-oxydation ...).

Les processus de relaxation structurale sont causés par l'instabilité propre du matériau et peuvent se dérouler indépendamment de toute interaction avec l'environnement. Ces vieillissements peuvent être décrits comme une évolution vers un état d'équilibre. Trois cas peuvent être distingués : les relaxations d'orientation, les post-cristallisations et la relaxation structurale dans les polymères amorphes à l'état vitreux. Au vu des systèmes étudiés, seul le troisième cas sera traité ici. Le moteur principal de ce vieillissement par relaxation structurale (VRS) est la tendance des matériaux amorphes à évoluer vers un état d'équilibre conformationnel qu'ils n'avaient pas atteint lors de leur passage de l'état liquide à l'état vitreux (refroidissement), essentiellement pour des raisons cinétiques [28]. Ce vieillissement est souvent appelé "vieillissement physique" dans la littérature [29–34].

Lorsque les polymères sont exposés à des milieux humides, ils absorbent l'eau au sein de la matrice jusqu'à ce que les potentiels chimiques atteignent un état d'équilibre. On parle alors de vieillissement hygrothermique. Ce dernier fait partie à la fois du vieillissement physique, car il

peut entraîner des changements physiques, ainsi que du vieillissement chimique, lorsque des réactions chimiques entre le polymère et la molécule d'eau se produisent à long terme. Les effets de ce vieillissement peuvent impliquer une modification des propriétés mécaniques [35], une expansion dimensionnelle [36], une perte de la transparence [37,38].

Dans ce travail, nous nous concentrerons uniquement sur deux types de vieillissement : d'une part, le vieillissement par relaxation structurale, que nous désignerons par "vieillissement physique (VP)", et d'autre part, le vieillissement hygrothermique (VH), impliquant l'absorption et la désorption de l'eau au sein du système avant toute modification chimique, ainsi que la combinaison de ces deux processus de vieillissement (couplage). Ce qui justifie notre intérêt pour ce sujet est à la fois la fréquence de l'exposition des matériaux industriels à ces conditions, mais également le fait que les conséquences de ces interactions restent largement inexplorées.

II. Vieillissement physique - Processus de relaxation structurale

1. *Aspects fondamentaux du vieillissement physique*

En 1931, Simon rapporte que les molécules à l'état solide amorphe ne sont pas en équilibre thermodynamique à des températures inférieures à leur transition vitreuse [39]. Ce phénomène important concerne l'ensemble des changements lents qui touchent la structure physique du matériau et qui pourraient se traduire par une variation dimensionnelle ou juste par une réorganisation interne des chaînes moléculaires [40,41].

De ce fait, ce vieillissement est décrit comme des relaxations structurales des chaînes de polymère en dessous de la température de transition vitreuse (T_g) afin de tendre vers un état d'équilibre. En effet, lorsque la température est abaissée en dessous de T_g , le réseau polymère est dans un état hors équilibre car les chaînes polymères n'ont pas assez de temps pendant le refroidissement pour atteindre l'équilibre. Cela conduit à des valeurs élevées du volume, de l'enthalpie et de l'entropie. Le réseau polymère tend alors à retrouver un état d'équilibre au cours de sa durée de vie, conduisant notamment à une diminution du volume libre, comme le montre la flèche sur la Figure I-5.

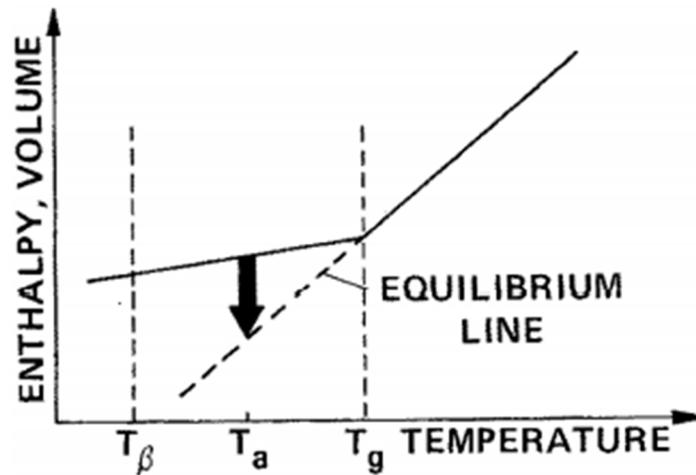


Figure I- 5 : Evolution du volume libre et de l'enthalpie d'un polymère lors de son refroidissement [32]

L'état vitreux est un état métastable hors équilibre. Les études de relaxation volumique des matériaux vitreux ont indiqué des cinétiques lentes pour recouvrer l'équilibre, montrant que même en dessous de la température de transition vitreuse (T_g), la mobilité macromoléculaire n'est pas tout à fait nulle [42]. Cette approche de l'équilibre affecte de nombreuses propriétés du polymère [31,42,43]. Ces dernières évoluent avec le temps, ce qui conduit à considérer que le matériau subit un vieillissement.

Parmi les principales caractéristiques du vieillissement physique, on peut citer les éléments suivants :

- Le vieillissement physique est un phénomène universel. Tout matériau polymère vieillira physiquement dans la région sub-vitreuse en raison de son état hors équilibre [44].
- Contrairement au vieillissement chimique, le vieillissement physique est un processus réversible sur le plan thermique [31], ce qui signifie qu'il peut être éliminé simplement en réchauffant le matériau à une température supérieure à sa T_g pendant une durée suffisante (rajeunissement) [45]. Cette (thermo) réversibilité est par ailleurs souvent utilisée pour étudier le phénomène de vieillissement physique.
- La plage de température du vieillissement physique se situe entre T_g et la transition secondaire la plus élevée (T_β). En dessous de T_β , la mobilité segmentaire est tellement restreinte que le vieillissement physique n'est pratiquement pas détecté. En effet, tandis que T_g implique un mouvement coopératif entre 8 et 20 liaisons se déplaçant collectivement, T_β implique des changements conformationnels localisés de seulement une ou deux liaisons [32]. Cependant, selon certains auteurs, le vieillissement physique

peut avoir lieu à une température inférieure à T_{β} [46,47], grâce à des relaxations secondaires très localisées.

- Le vieillissement physique se déroule sur une longue période de temps de par sa capacité à s'auto-ralentir. D'après la théorie du volume libre, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (t_{∞}) augmente de manière exponentielle avec la différence entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température du vieillissement (T_a), soit d'un facteur d'environ 10 pour chaque variation de 3°C . Des estimations approximatives montrent que, lorsque le matériau est placé à $T_g - 20^{\circ}\text{C}$, t_{∞} peut atteindre 100 ans [44,48].

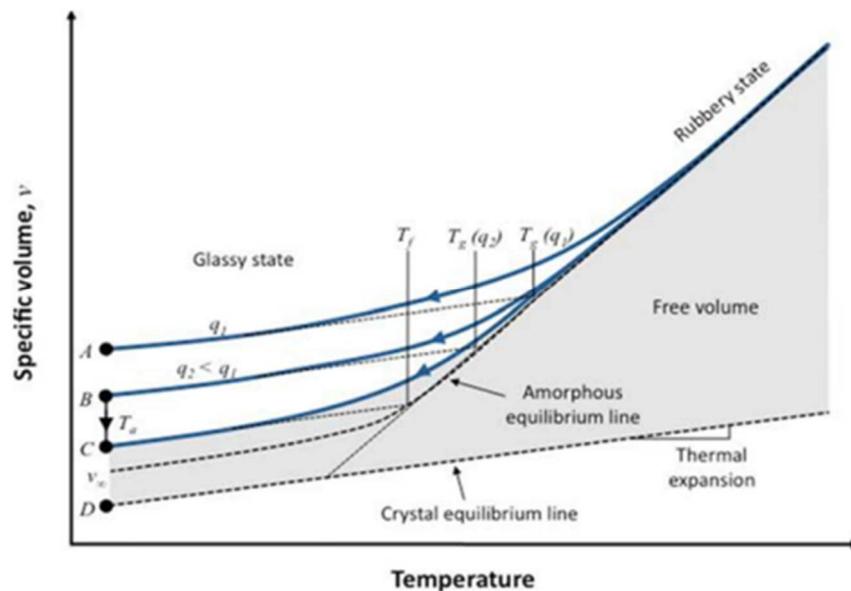


Figure I-6 : Volume spécifique en fonction de la température pour un polymère époxy typique avec différentes vitesses de refroidissement (q). Le volume libre dans le polymère est représenté par la zone grisée [45]

On peut également voir sur la Figure I-6 la dépendance du volume spécifique et de T_g avec la vitesse de refroidissement du polymère à travers le régime vitreux. Deux vitesses de refroidissement différentes sont illustrées, (q_1) et une vitesse de refroidissement plus faible, (q_2). Plus la vitesse de refroidissement est faible, plus les macromolécules du polymère ont le temps d'établir une conformation à faible énergie lorsque la température se rapproche de la région de transition vitreuse. Naturellement, la conformation à plus faible énergie aura un volume plus petit. Par conséquent, les taux de refroidissement plus rapides ont tendance à "verrouiller" des quantités plus importantes de volume libre. La Figure I-6 illustre ce phénomène par une comparaison directe des courbes A et B, qui correspondent respectivement aux vitesses de refroidissement (q_1) et (q_2). Le passage du point B au point C reflète la tendance naturelle des matériaux polymères à atteindre leur état d'équilibre (relaxation structurale).

Choi et al. [49] ont développé un modèle constitutif pour étudier l'influence de la température de vieillissement sur les comportements thermomécaniques des polymères thermodurcissables amorphes. Les résultats de leur travail ont montré que la température de vieillissement a un effet important mais non monotone sur la réponse de récupération de la déformation. Les études menées par Barral et al. [50] montrent que les signes du vieillissement physique, comme l'aire des pics endothermiques (DSC) et la hauteur du pic de $\tan \delta$ (DMA), changent avec le temps de vieillissement. Par conséquent, le vieillissement physique suit une cinétique qui dépend du temps et de la température.

Enfin, le vieillissement physique peut être accéléré par d'autres facteurs, par exemple l'irradiation gamma ou visible [51].

2. Méthodes de caractérisation et de quantification du (VP)

Le vieillissement physique des polymères, y compris des réseaux époxy, est étudié par diverses méthodes/techniques [27,31,52–60], parmi lesquelles la spectroscopie diélectrique [61], la spectroscopie RMN [58], la diffusion des rayons X aux petits angles de la diffraction [59], les mesures de dureté et de sorption de l'humidité, la spectroscopie d'annihilation des positons [31], l'analyse mécanique dynamique [50,57,60], l'analyse thermique différentielle et la calorimétrie différentielle à balayage [31,50,54,62–65].

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) reste la technique la plus utilisée pour quantifier le vieillissement physique. Cette technique permet de mesurer l'enthalpie (ΔH) du pic endothermique associé au VP [66,67] qui apparaît au niveau de T_g [54,55,68]. Lorsque le polymère est recuit à une température T inférieure à T_g , l'excès d'enthalpie diminue en fonction du temps (Figure I-7). Ce processus implique un déplacement des pics de la relaxation enthalpique vers des températures plus élevées.

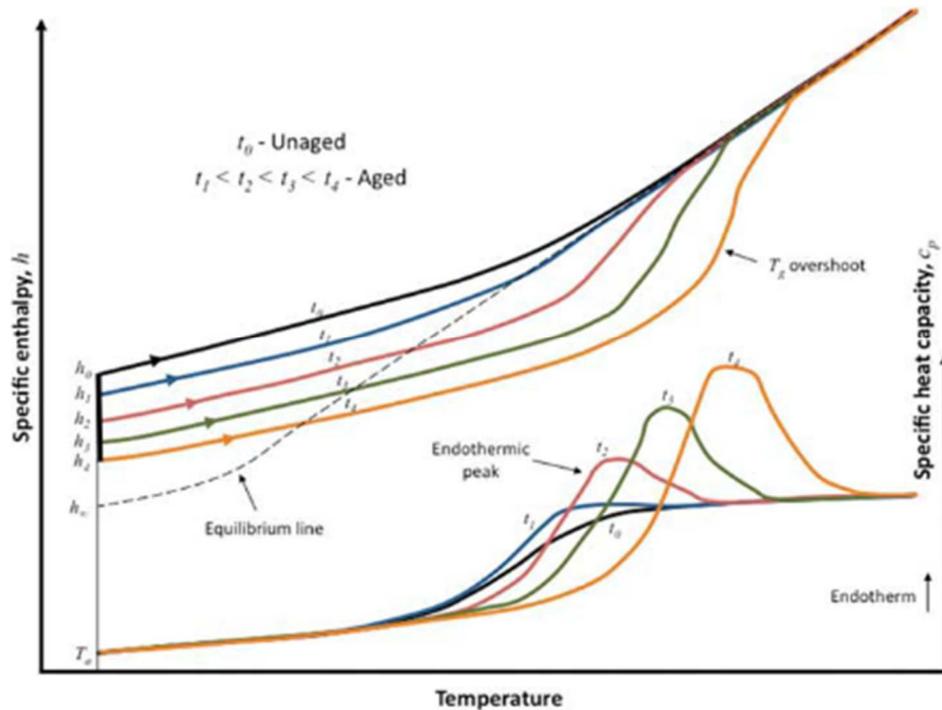


Figure I-7 : Diagramme schématisant de l'évolution d'enthalpie durant des cycles de chauffage correspondant à différents temps de vieillissement (en haut) et à la capacité calorifique correspondant au cycle de chauffage (en bas) [45].

Dans la littérature [54,63,69,70], la quantification du vieillissement physique par DSC peut être réalisée suivant deux modes : le mode « standard » et le mode « modulé ». Le mode « standard » implique la soustraction du spectre obtenu lors de la première rampe en température (échantillon vieilli) et du spectre obtenu lors de la deuxième rampe (au-delà de T_g donc échantillon rajeuni). Quant au mode « modulé », il permet de déconvoluer la réponse « reversing » (liée à des événements thermodynamiques) de l'échantillon à une fréquence donnée à partir du changement total d'enthalpie. La différence entre ces deux quantités, connue sous le nom de flux de chaleur « non-reversing » (liée à des événements cinétiques), peut fournir une mesure de l'enthalpie de relaxation [54].

Ce dernier mode rend cette méthode très appropriée pour l'étude du vieillissement physique dans les matériaux polymères [54,71].

3. Influence du vieillissement physique sur le polymère

Le vieillissement physique affecte toutes les propriétés du polymère dépendantes de la mobilité moléculaire. Il a donc un impact sur la durée de vie des revêtements organiques. A titre d'exemple, il a été reporté que :

- L'enthalpie de relaxation des polymères peut être significativement affectée par le vieillissement physique. Au fil du temps, les polymères subissent une diminution progressive de leur enthalpie de relaxation, ce qui peut avoir des conséquences sur leurs propriétés mécaniques et thermiques. Des recherches ont montré que la diminution de l'enthalpie de relaxation peut être utilisée pour quantifier le degré de vieillissement physique dans les polymères [31,54,62,72–74].
- La contraction du revêtement, avec l'augmentation de la densité du revêtement, est une conséquence directe de la diminution de volume pendant le vieillissement physique. La contraction et le coefficient de dilatation thermique (α_F^T) des revêtements peuvent être déterminés par analyse thermomécanique (TMA). La contraction est mesurée pendant un vieillissement isotherme et α_F^T est déterminé en chauffant l'échantillon vieilli à une vitesse de chauffage constante. La connaissance de l'effet du vieillissement physique sur le coefficient de dilatation thermique (α_F^T) est importante car α_F^T , comme prévu, est directement lié aux changements de volume se produisant pendant le vieillissement physique ($\alpha_F^T = (dV / V dT)_p$) et cela affecte les contraintes thermiques survenant dans un revêtement [48]. Avec le vieillissement, α_F^T diminue dans la région sub-vitreuse et augmente significativement au-delà de T_g . Plus le vieillissement est long, plus la contraction et la tendance du revêtement à récupérer le volume perdu pendant le chauffage sont élevées, ce qui se remarque par une grande valeur de α_F^T dans la région de T_g [75].
- Le module d'élasticité est affecté par le vieillissement physique en raison de la densification du revêtement [44]. En vieillissant, les polymères peuvent subir une augmentation du module d'élasticité en raison de la réduction de la mobilité moléculaire et de l'augmentation de la densité de réticulation [48]. Cette diminution de la mobilité moléculaire peut bien entendu avoir des conséquences sur d'autres paramètres mécaniques, tels que la résistance à la traction, la résistance à la flexion, et le module de relaxation, qui augmentent, tandis que la complaisance en fluage diminue [33,76,77].

Il a également été prouvé que la perméabilité aux gaz diminue avec le temps, pendant le vieillissement physique [78].

III. Vieillissement hygrothermique

Le vieillissement hygrothermique (VH) est un phénomène courant qui peut avoir un impact important sur les propriétés des polymères époxy. Ce type de vieillissement est causé par

l'absorption d'humidité (l'eau) dans la structure du polymère et par les variations de température. Au fil du temps, le vieillissement hygrothermique peut provoquer une modification progressive des propriétés mécaniques, thermiques et électriques des polymères époxy, ce qui peut limiter leur durée de vie et leur fonctionnalité dans diverses applications industrielles [79–81]. La compréhension de ce phénomène de vieillissement et de ses mécanismes est donc cruciale pour garantir la performance et la durabilité des peintures époxy anticorrosion dans des environnements humides.

De manière générale, lorsqu'un polymère est exposé à l'eau, le processus de vieillissement hygrothermique commence par une absorption de surface, suivie d'une diffusion dans le volume du polymère, conformément à différentes lois (cf. partie suivante) [36,82–84]. La prise de masse du polymère au fil du temps est une caractéristique de ce phénomène. Pour les systèmes époxy/amine, la quantité d'eau absorbée est généralement comprise entre 1% et 6% en masse [85].

1. Les différents modèles de diffusion

La diffusion de l'eau est un phénomène de transport de zone en zone dans un même système polymère. Ce phénomène peut être caractérisé par une isotherme de sorption [27]. L'allure des courbes obtenues permet de déterminer le mode de sorption et de traduire les comportements de diffusion dans les polymères. Les modèles les plus courants sont Henry, Langmuir, Dual mode, Flory-Huggins et BET qui sont représentés en Figure I-8 [86].

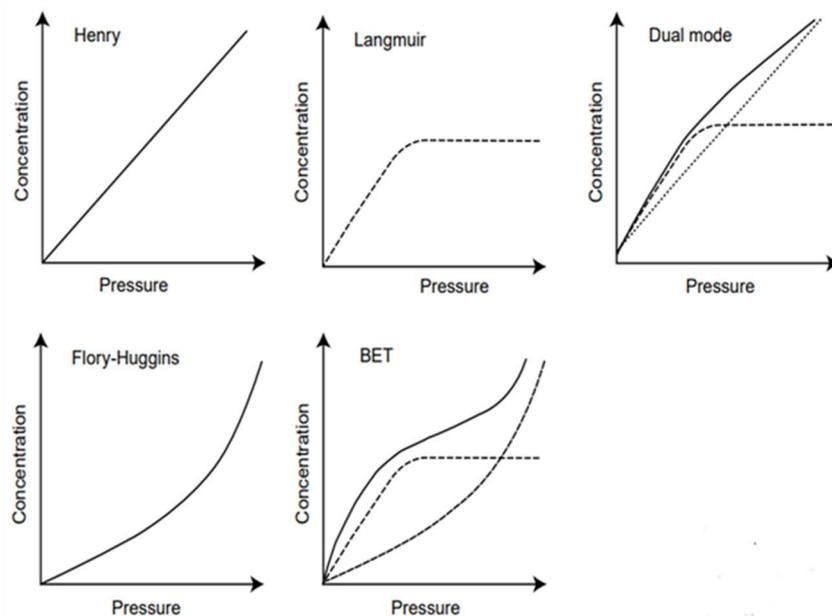


Figure I- 8 : Isothermes typiques de la concentration absorbée en fonction de la pression de vapeur. [86]

La loi de Henry est le mode de sorption le plus simple, dans lequel la concentration de fluide est proportionnelle à sa pression de vapeur [86]. Dans les revêtements, le fluide est dispersé de manière aléatoire selon ce mode de sorption, qui est associé à la loi de Fick pour les courbes de prise en eau.

Le mode de sorption appelé « Langmuir » [87] est associé à une sorption qui se produit de manière spécifique sur des sites à l'intérieur du revêtement (micro-vides, etc...) [86,88]. Les cinétiques de diffusion de ce mode sont déterminées par les lois de Carter-Kibler [88–90].

Le troisième mode de sorption, appelé « dual mode », a été initialement développé par Barrer et al. [91] pour décrire la solubilité des polymères vitreux en fonction de la concentration en solvant. Il résulte de la combinaison de deux populations de molécules diffusantes qui suivent les lois de Henry et de Langmuir, respectivement. Cependant, ce mode ne s'applique que pour des pressions modérées et en l'absence d'interactions fortes entre le polymère et l'espèce diffusante, et n'est pas valable en cas de plastification ou de gonflement du revêtement étudié.

Le modèle de Flory-Huggins [92] est employé pour décrire les interactions entre les molécules diffusantes, qui sont plus fortes que les interactions entre le polymère et ces dernières. Dans ce cas, le coefficient de solubilité augmente continuellement avec la pression. Il y a deux interprétations physiques possibles pour ce phénomène : soit les molécules diffusantes plastifient le polymère (plastification), soit des agrégats se forment (clusters).

Le dernier mode, « BET », est défini par la combinaison du mode de Langmuir et du mode de Flory-Huggins. En pratique, il peut être représentatif de la sorption de l'eau dans les polymères fortement hydrophiles [93,94] ; initialement, les molécules d'eau sont fortement absorbées dans des sites spécifiques correspondant aux groupes polaires, puis à des pressions plus élevées, le processus de formation des clusters peut se produire.

2. Approche cinétique pour étudier les phénomènes de diffusion

Pour étudier les cinétiques de sorption dans les revêtements polymères, la méthode la plus couramment utilisée consiste à tracer les courbes de sorption. La Figure I-9 regroupe les situations les plus fréquentes.

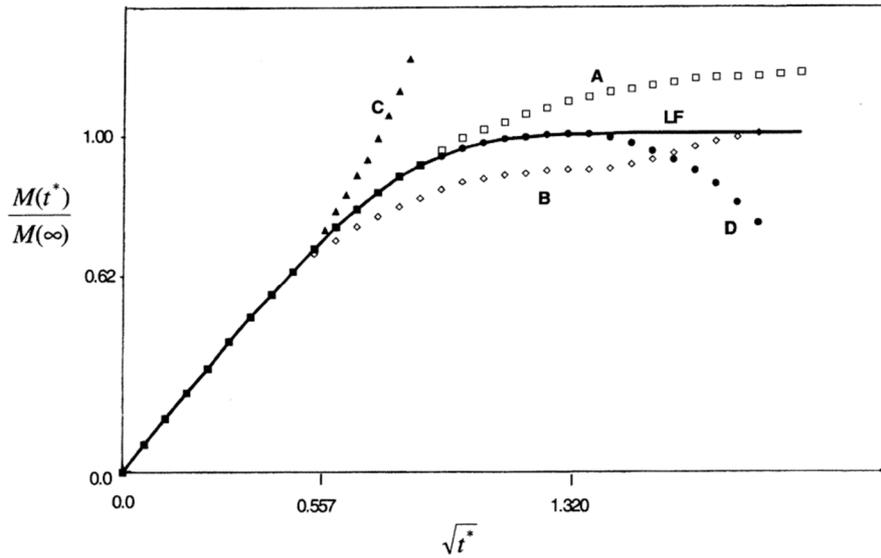


Figure I-9 : Courbes schématiques représentant quatre catégories de données de sorption non fickiennes enregistrées pour le gain de masse dans les polymères. La ligne solide, indiquée par LF, correspond à une diffusion linéaire fickienne [91]

La loi de Fick (représentée par la courbe noire LF sur la Figure I-9) est souvent utilisée dans la littérature pour décrire le processus de diffusion [89,90,95]. Cette loi représente le cas le plus simple et est caractérisée par deux étapes : une absorption rapide suivie d'une stabilisation (M_s).

On utilise généralement ce modèle dans la plupart des cas où la diffusion de l'eau est plus rapide que la relaxation du polymère. Il suppose que l'eau pénètre librement sans interaction avec le polymère et que le déplacement d'une molécule d'eau est aléatoire. Le modèle repose sur la première loi de Fick [12,83,89,90,96], qui établit une relation de proportionnalité entre le flux de matière J diffusant à travers un secteur dans la direction x et son gradient de concentration C normal au secteur. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle dans le milieu isotrope, on peut dire que la conservation de la matière implique que la quantité de matière qui sort doit être égale à la quantité de matière qui entre, ce qui est décrit par la seconde loi de Fick [97].

Pour résoudre les lois de Fick, il est nécessaire de prendre en compte la géométrie du système étudié. Dans le cas des peintures, la géométrie la plus courante correspond à une plaque mince, dont la longueur et la largeur sont considérablement plus grandes que l'épaisseur. La proportion de fluide à un temps donné peut être décrite par l'équation (I-1) [98] :

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2i+1)^2\pi^2 t}{4e^2}\right] \quad (I-1)$$

Avec C_∞ et C_t les concentrations d'eau respectivement à l'équilibre et après un temps t , e l'épaisseur de la plaque du matériau et D le coefficient de diffusion.

Il est fréquent qu'un matériau polymère présente une cinétique de diffusion d'eau "non-Fickienne", où deux processus de diffusion se produisent simultanément, mais avec des vitesses et des capacités maximales d'absorption d'eau différentes. Ce modèle de transport de l'eau en deux étapes, appelé Dual-Fick, a été appliqué avec succès pour interpréter des essais de vieillissement hygrothermique lorsque la prise en eau présente une anomalie [99–101].

Pour ce processus Dual-Fick, la solution analytique de Crank [97] pour une double diffusion Fickienne (coefficients de diffusion D_1 et D_2), dans une plaque mince d'épaisseur e , devient :

$$\frac{C_t}{C_{\infty,i}} = \sum_{i=1,2}^2 \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp \left[-\frac{D_i(2i+1)^2\pi^2 t}{4e^2} \right] \right) \quad (I-2)$$

Les valeurs $C_{\infty,1}$ et $C_{\infty,2}$ représentent les capacités maximales d'absorption d'eau correspondant à chaque processus de diffusion individuel. La somme de ces valeurs donne la teneur en humidité totale C_∞ atteinte par le polymère en pratique, en raison des deux mécanismes physiques correspondants.

Cependant, il existe des situations où cette loi n'est plus adaptée [81,102,103]. Les polymères peuvent parfois présenter un comportement plus complexe que ce qui est décrit par la loi de Fick ou Dual-Fick, notamment en raison du piégeage des molécules d'eau par des sites spécifiques du réseau. Dans ces cas, d'autres modèles sont proposés pour modéliser la diffusion de l'eau. Par exemple, le modèle de Langmuir développé par Carter et Kibler [88,104] prend en compte les différents états de l'eau dans le réseau (liée ou libre) ainsi que la probabilité que les molécules d'eau libres deviennent liées et vice versa.

La cinétique de diffusion, quelle que soit l'approche cinétique choisie, est influencée par divers paramètres environnementaux et physico-chimiques (température, plastification, volume libre ...) [31,85,105].

La loi d'Arrhenius est une relation empirique largement utilisée pour décrire la dépendance de la cinétique chimique de réactions avec la température. Elle peut également être appliquée pour modéliser la dépendance de la diffusion de molécules d'eau dans un polymère avec la

température. Cette loi relie le coefficient de diffusion à la température et à une constante d'activation. Elle s'exprime généralement sous la forme :

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{H_D}{RT} \right] \quad (I - 3)$$

Où D est le coefficient de diffusion, D_0 est une constante pré-exponentielle, H_D est l'enthalpie de diffusion (énergie d'activation), R est la constante de gaz, T est la température en Kelvin.

3. Principe de l'eau liée et non-liée

L'absorption de l'eau dans les polymères peut être caractérisée selon deux mécanismes [89,106]. La première approche, dite volumique, dispose les molécules d'eau absorbées dans le volume libre du matériau polymère étudié [107–111]. Dans cette approche, les interactions entre les molécules d'eau et les groupements polaires du réseau polymère ne sont pas prises en compte [82,106] et l'absorption de l'eau dépend alors de la quantité de volume libre disponible dans le réseau polymère [109]. C'est pourquoi cette eau est dite libre. Il arrive cependant que l'approche volumique soit insuffisante pour décrire le phénomène de sorption d'eau puisque certains polymères absorbent peu d'eau malgré un volume libre élevé [105].

Une seconde approche, dite interactionnelle, met en avant les interactions avec le réseau macromoléculaire et permet alors de compléter l'approche volumique et la description des phénomènes de diffusion de l'eau [12,83,85,89,90,112–115]. Dans les résines époxy, les molécules d'eau peuvent se lier aux groupes polaires de la matrice, tels que les groupements aminés du durcisseur et les groupes hydroxyles issus de la réticulation. Cette liaison est établie par des liaisons hydrogène, ce qui peut conduire à un gonflement du matériau.

Selon les recherches de Zhou et Lucas [115], deux catégories d'eau liée ont été identifiées : l'eau liée de type (I) et l'eau liée de type (II) (illustrées dans la Figure I-10). L'eau liée de type (I) est caractérisée par une liaison hydrogène unique avec le réseau époxyde, qui est de faible énergie et facilement désorbable. En revanche, l'eau liée de type (II) est liée au groupement polaire par deux liaisons hydrogène. Les interactions de type (I) sont cependant plus nombreuses que les interactions de type (II). Les résidus d'eau observés après séchage de la matrice sont principalement dus à la présence des interactions de type II. Ils pourront être extraits à plus haute température [116].

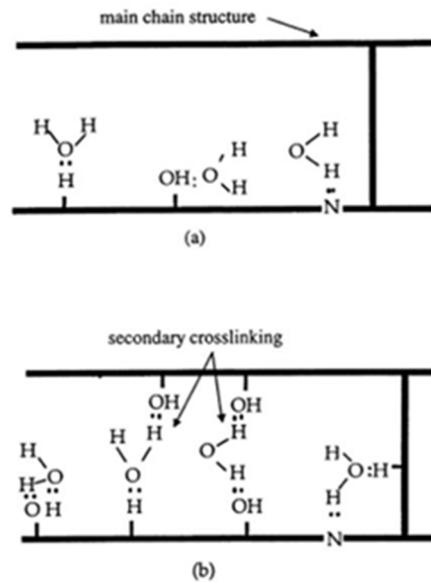


Figure I- 10 : Différents types d'eau liée identifiés par Zhou et Lucas [107] : liaisons de type I (a) et liaisons de type II (b)

Néanmoins, il est important de souligner que ces deux approches ne sont pas mutuellement exclusives, mais plutôt complémentaires. En combinant ces deux approches, il est possible d'obtenir une image plus complète de l'absorption d'eau dans les polymères, en prenant en compte à la fois la quantité d'eau libre et les interactions spécifiques avec la matrice polymère [112].

4. Influence du vieillissement hygrothermique sur le polymère

Les peintures exposées à l'eau subissent des modifications liées à la capacité de l'eau à former des liaisons hydrogène avec le réseau polymère [12,96]. Ces modifications incluent la plastification, le gonflement et l'hydrolyse de la résine, qui affectent les propriétés physico-chimiques de la peinture. Par conséquent, la présence d'eau conduit à une diminution des propriétés mécaniques, à une lixiviation d'additifs, de solvants et/ou de molécules à faible poids moléculaire et à une perte d'adhérence entre le revêtement et le substrat, entraînant une baisse des propriétés protectrices des peintures. Ces phénomènes sont décrits en détail dans ce paragraphe.

i. L'effet physique de l'eau sur les peintures

La prise en eau dans le polymère entraîne une modification microstructurale comme vu précédemment (cf. partie C.III.3). En effet, les molécules d'eau se dispersent dans le réseau macromoléculaire et vont remplacer les liaisons secondaires (interactions de Van der Waals et liaisons hydrogène) entre les groupements polaires de la microstructure par des liaisons eau – polymère comme présenté dans la Figure I-11 [117]. Ce phénomène est appelé phénomène de

plastification et a pour conséquence une augmentation de la mobilité des macromolécules [82,88,117].

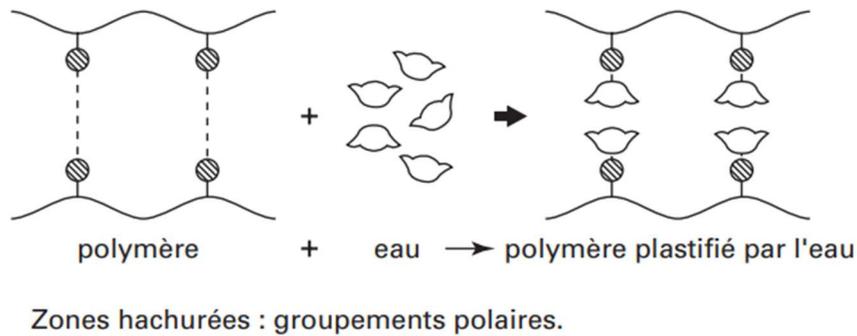


Figure I- 11 : Effets de plastification dans un polymère

En présence d'eau, la température de transition vitreuse (T_g) des matériaux polymères peut baisser lors du vieillissement [27,85,108,118], de l'ordre de 30 à 40°C pour des systèmes absorbant 2 à 3% d'eau et jusqu'à 80°C pour des systèmes absorbant plus de 6% d'eau [107,117]. La plastification par l'eau dépend fortement de la quantité d'eau absorbée, et est d'autant plus importante que la T_g du polymère sec est élevée [27,119].

L'eau liée de type (I) est également responsable du gonflement du polymère. Ce phénomène survient lorsqu'un solvant (eau) pénètre au sein de la matrice polymère [120]. En vieillissant dans un milieu humide, les réseaux polyépoxydes ont tendance à gonfler, en plus d'absorber de l'eau [115]. Dans certains cas, l'augmentation de volume est proportionnelle à la quantité d'eau absorbée, tandis que dans d'autres cas, le gonflement est inférieur au volume d'eau mesuré [36,83,107]. Au début du vieillissement, les molécules d'eau pénètrent dans les espaces libres du réseau, sans avoir d'influence sur le gonflement (Figure I-12) [27]. À un stade ultérieur, des liaisons hydrogène se forment entre l'eau et les groupes polaires du réseau, entraînant un gonflement par rupture de liaisons faibles entre les chaînes macromoléculaires. À long terme, un état d'équilibre est atteint, au-delà duquel le gonflement reste constant (à saturation en eau).

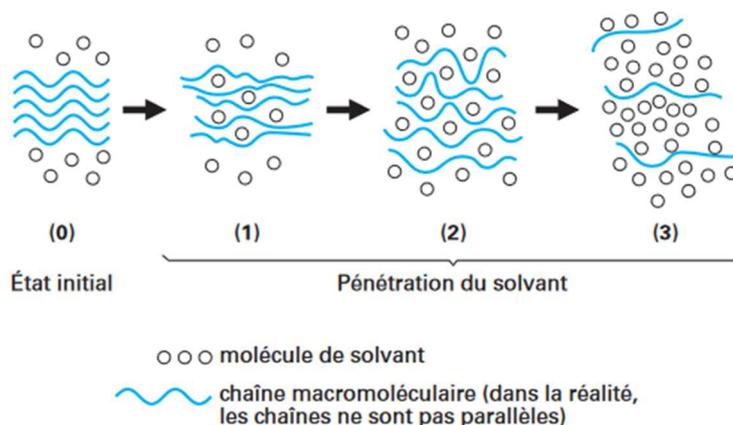


Figure I- 12 : Schématisation du gonflement dû à la pénétration d'un solvant dans un polymère [27]

Bouvet et al. [120] ont montré qu'on peut utiliser l'analyse mécanique dynamique (DMA) en mode tension en milieu immergé pour mesurer le gonflement des films libres et que la microscopie électrochimique à balayage (SECM) est une méthode très pratique et efficace pour mesurer le gonflement des revêtements. Dans ce dernier cas, la mesure du gonflement se fait en évaluant la distance entre la micro-sonde de la SECM et le substrat.

ii. L'effet chimique de l'eau sur les peintures

En cas d'exposition à un environnement humide, les réseaux polyépoxydes peuvent subir des dégradations structurelles irréversibles qui affectent leurs propriétés mécaniques. Ce vieillissement hygrothermique peut provoquer des coupures de chaînes à l'intérieur du réseau, réduisant ainsi sa résistance, notamment par la décomposition des esters en acides et en alcools due à l'eau, pour les systèmes époxyde-anhydride [121].

La Figure I-13 montre que l'hydrolyse provoque une rupture statistique des chaînes macromoléculaires, créant ainsi deux chaînes à partir d'une seule [12,89]. Cette réaction modifie le squelette, entraînant une diminution de la masse molaire du polymère et une perte de ses propriétés mécaniques [12,89]. Les réactions d'hydrolyse sont généralement lentes à température ambiante, c'est pourquoi leurs effets ne sont visibles qu'à long terme, plusieurs mois voire des années après. Cependant, elles peuvent être activées thermiquement et/ou catalysées par des agents chimiques [12].



Figure I- 13 : Réaction d'hydrolyse sur une chaîne polymère au niveau des groupes X et Y [12]

Lorsqu'un polymère est exposé à de l'eau, cela entraîne sa plastification, qui peut à son tour causer une modification chimique connue sous le nom de réticulation secondaire. La plastification permet une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires et des petites molécules, ce qui conduit les dernières molécules de prépolymère à réagir avec les groupements restants si, suite à sa mise en œuvre, le polymère n'était pas entièrement réticulé. Cette réticulation secondaire entraîne une augmentation de la Tg du système, ainsi qu'une augmentation de la masse molaire du réseau macromoléculaire. Cette réaction est rapportée dans plusieurs études [7,12,88,89,119,122].

Il est possible d'éviter ces modifications chimiques causées par la présence d'eau dans le réseau polymère, en particulier dans le cas des résines époxy. En effet, une matrice complètement réticulée ne peut pas subir de réticulation secondaire [90] ni d'hydrolyse à court terme [12,90,123].

IV. Couplage des vieillissements physique et hygrothermique

L'étude du couplage des vieillissements des polymères est importante car elle permet de mieux comprendre les interactions entre les différents types de vieillissement et d'anticiper les dégradations possibles d'un matériau exposé à plusieurs facteurs de vieillissement.

Comme présenté précédemment, le processus de relaxation structurale (vieillissement physique) entraîne une modification de la conformation spatiale des chaînes de polymère. Cette modification peut affecter l'absorption des solvants et donc le vieillissement hygrothermique. Ainsi, Liu et al. [124] ont corrélé les vitesses de relaxation enthalpique aux coefficients de diffusion de l'eau pour quatre systèmes époxy différents. Ils ont observé que les deux résines époxy qui affichent les coefficients de diffusion les plus élevés présentent les vitesses de relaxation enthalpique les plus rapides. De manière inattendue, l'une de ces résines, qui présente la vitesse de vieillissement physique la plus rapide, a un coefficient de diffusion inférieur à celui de l'autre résine qui a par contre un volume libre plus important. Cela pourrait confirmer le fait que la diffusion de l'eau dans les réseaux époxy n'est pas seulement liée à la flexibilité de la chaîne et au mouvement de relaxation, mais aussi à la taille et à la quantité de volume libre.

Kong [31] a mesuré des diminutions de la teneur en humidité dans des systèmes époxy TGDDM/DDS soumis à des niveaux croissants de vieillissement physique (Figure I-14 [45]).

De même, Kong et al. [125] ont signalé des diminutions de l'absorption de solvant (méthyléthylcétone), par un système époxy, pour des temps de vieillissement physique croissants. Ces observations ont été expliquées par la réduction du volume libre pendant le processus de vieillissement physique, ce qui a réduit la quantité totale de volume dans le réseau dans lequel le transport de l'eau pouvait se produire.

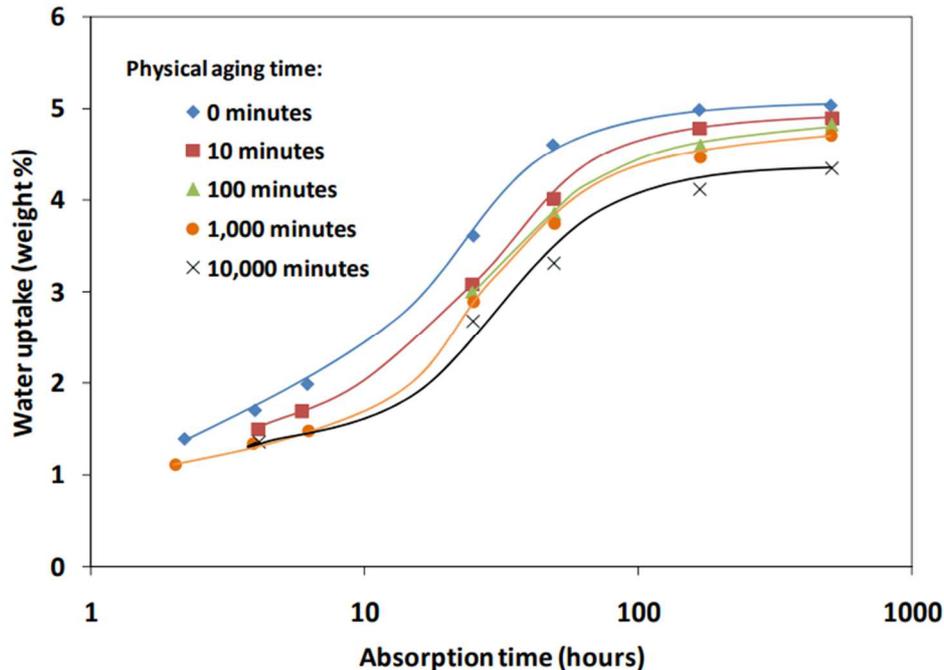


Figure I- 14 : Pourcentage de gain de masse d'un époxy TGDDM/DDS à partir de l'absorption d'humidité [45]. Données obtenues de Kong [31]

Le travail de Zheng et McKenna [126] se penche sur les effets de la teneur en humidité sur le vieillissement physique d'un système époxy. Ils comparent les réponses du vieillissement physique après des variations de température et d'humidité relative. Leurs résultats appuient l'idée que les variations d'humidité relative ont des effets similaires aux variations de température sur la réponse au vieillissement physique des polymères vitreux. Cette hypothèse s'avère qualitativement correcte. Cependant, d'un point de vue quantitatif, la cinétique de la relaxation structurale dans les expériences de variation d'humidité relative et de variation de température est différente. En effet, l'expérience de variation d'humidité relative donne lieu à des temps de relaxation structurale plus longs, même si l'excès de volume dans ces expériences est supérieur à celui de l'expérience de variation de température.

Le couplage entre le vieillissement physique et la plastification qui se produit dans les systèmes époxyde-amine en contact avec un environnement humide a été étudié par Le Guen et al. [127]. Les résultats de leur étude montrent que deux processus réversibles se produisent lorsque

l'époxyde est immergé dans l'eau de mer en dessous de T_g : la plastification de la matrice par l'eau et le vieillissement physique. En effet, après avoir testé des échantillons entièrement saturés d'eau (2,8 % massique) à 40 °C, une augmentation de la contrainte maximale de 57 MPa à 64 MPa est observée entre l'état sec et l'état saturé. Lorsque l'eau est éliminée des échantillons, une augmentation plus importante de la contrainte maximale est remarquée, soit 19 MPa de plus que pour l'époxy sec non vieilli. Une approche progressive est alors utilisée pour évaluer comment le processus de plastification induit par la présence d'eau est affecté par le vieillissement physique et vice versa. Ainsi, un rajeunissement des échantillons saturés a été mis en place pour éliminer toute trace de vieillissement physique, sans modifier la teneur en eau du matériau. Ils ont observé que le processus de plastification seul conduit à une diminution de la contrainte maximale (de 57 à 40 MPa). Lorsque le vieillissement physique est généré dans l'air, une augmentation de la contrainte maximale de 26 MPa est observée entre les échantillons secs non vieillis et vieillis. La présence d'eau dans le système conduit à une augmentation de la mobilité des chaînes. Le vieillissement physique est alors fortement affecté d'un point de vue cinétique, avec une accélération importante du processus d'un facteur 10 (par rapport à l'air). De plus, les temps de relaxations associés au vieillissement physique sont affectés par la présence d'eau, avec une augmentation de l'énergie d'activation de 108 à 160 kJ/mol. Le vieillissement physique quant à lui n'a pas d'effet important sur le processus de plastification. A la vue de ces résultats, ce couplage doit donc être pris en compte dans la définition des stratégies de tests de vieillissement.

De plus, les mêmes chercheurs ont constaté [128], dans une étude sur l'effet de l'immersion dans l'eau de mer sur un composite carbone/époxy, qu'il faut distinguer les modifications de propriétés causées par la pénétration de l'eau de celles causées par le vieillissement physique, lié à la réorganisation des chaînes macromoléculaires. Ce dernier a tendance à diminuer la ténacité à la rupture. Le mécanisme d'absorption de l'eau est lent à des températures bien inférieures à la température de transition vitreuse (T_g), mais lorsque les températures sont élevées pour l'accélérer, la vitesse du vieillissement physique l'est également.

Starkova et al. [129] ont étudié l'absorption anormale d'eau pour un époxy pur et des composites époxy/carbone : ils ont trouvé que l'effet de plastification provoqué par l'eau est similaire pour l'époxy pur et les nano-composites. La T_g diminue avec l'augmentation de la quantité d'eau absorbée et la chute la plus importante d'environ 20 °C est obtenue pour les échantillons conditionnés dans l'eau à 70 °C. La conservation (ou l'amélioration) des propriétés est observée après séchage des échantillons vieillis, ce qui indique l'apparition d'effet de vieillissement

physique dans le polymère, facilité par sa plastification induite par l'eau. Cependant, les auteurs soulignent qu'une étude plus détaillée serait nécessaire pour évaluer quantitativement la contribution de ce processus compétitif dans le vieillissement hydrothermique des polymères époxy.

Sur la même ligne thématique, Gibhardt et al. [116] ont montré que le vieillissement d'un système époxy-amine en eau chaude à 40 °C et 50 °C entraîne une augmentation de Tg de 1,6 °C et 2,1 °C respectivement après 2600 heures, par rapport aux résultats obtenus directement après saturation. En revanche, Tg n'a pas augmenté pendant la même durée de vieillissement à température ambiante ou dans l'eau froide. Cela s'explique principalement par le fait que Tg diminue considérablement en raison de l'effet plastifiant de l'eau, mais n'augmente que légèrement en raison du faible vieillissement physique à cette température.

L'étude du couplage des vieillissements permet de développer des approches de vieillissement accéléré en laboratoire, qui simulent plusieurs facteurs de vieillissement simultanément. Ces approches permettent de réduire les temps d'essais et de mieux appréhender le comportement des polymères en service. Enfin, elles permettent également de développer des formulations de polymères résistants à plusieurs types de vieillissement, ce qui est particulièrement important pour des applications soumises à des environnements sévères.

D. Adhésion des peintures anticorrosion

Les peintures anticorrosion sont couramment utilisées pour protéger les surfaces métalliques de la corrosion en formant une barrière physique entre le métal et son environnement. Cependant, pour que la peinture remplisse efficacement cette fonction de protection, il est essentiel que l'adhésion soit forte à la surface métallique. Nous présentons dans la suite les différentes théories de l'adhésion, les différentes méthodes d'évaluation de cette propriété et les facteurs qui peuvent influencer son efficacité, afin d'améliorer la durabilité de la protection contre la corrosion des surfaces métalliques.

I. Définition de l'adhésion et ses théories fondamentales

1. Définition de l'adhésion

L'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lorsque deux surfaces sont mises en contact intime dans le but de créer une résistance mécanique à la séparation [130]. L'adhésion peut être définie comme la capacité d'un matériau à se lier à une surface et à résister aux forces qui tendent à les séparer, telles que la traction, le cisaillement ou le pelage [131]. C'est une propriété importante dans de nombreux domaines, tels que l'industrie des adhésifs, des revêtements et des peintures, où la qualité de l'adhésion peut affecter la performance et la durabilité des produits finis.

L'adhésion et l'adhérence sont souvent utilisées de manière interchangeable, mais il y a une distinction subtile entre les deux termes. L'adhésion se réfère au phénomène de liaison entre deux surfaces, tandis que l'adhérence fait référence à la résistance à la séparation qui en résulte. En d'autres termes, l'adhésion est le processus de liaison des deux surfaces, alors que l'adhérence est la mesure de la force requise pour les séparer [132].

L'interphase est la région située entre la surface d'un revêtement (adhésif) et le substrat. Cette zone se caractérise par des propriétés physiques et chimiques différentes de celles du revêtement et du substrat, et peut avoir une influence significative sur la qualité de la liaison [133]. L'interphase est souvent considérée comme la zone de transition entre le revêtement (l'adhésif) et le substrat (Figure I-15) [134]. En outre, l'interface, qui est différente de l'interphase, est le plan en contact avec la surface des deux matériaux.



Figure I- 15 : Schéma d'une interphase entre un substrat et un revêtement

2. Théories de l'adhésion

L'adhésion est un sujet multidisciplinaire qui comprend notamment la chimie des surfaces, la physique, la rhéologie, la mécanique des matériaux, la physique et la chimie des polymères. Il est difficile de décrire le mécanisme d'adhésion en termes simples en raison de la complexité et de l'évolution des connaissances sur le sujet [135]. Différentes théories de l'adhésion, basées sur des phénomènes de diffusion, d'adhésion mécanique, moléculaire, chimique et thermodynamique font l'objet de débats dans la littérature [136]. Il n'y a donc pas de théorie universelle de l'adhésion, mais plutôt un ensemble de modèles qui se complètent parfois, mais peuvent également entrer en contradiction. Dans cette partie, nous allons brièvement décrire certaines de ces théories [137–139].

i. Théorie mécanique

Le modèle d'ancrage mécanique est l'une des plus anciennes théories de l'adhésion ; elle a été introduite par McBain et Hopking [140] en 1925. Ce modèle propose que la principale source d'adhésion réside dans le verrouillage mécanique du revêtement (l'adhésif) dans les irrégularités de la surface du substrat avant sa solidification. [136] (Figure I-16).

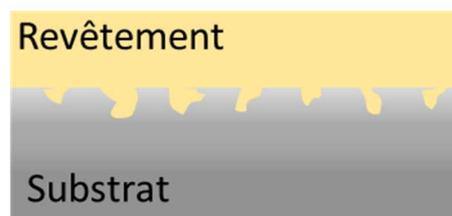


Figure I- 16 : Illustration de l'ancrage mécanique entre un substrat et un revêtement

Cependant, il est important de noter que la rugosité n'a un impact positif que si la géométrie des aspérités et le mouillage du revêtement (l'adhésif) favorisent sa pénétration, et que les pics du relief de surface sont solidement ancrés au substrat massique. [141].

La théorie de l'ancrage mécanique fait partie des mécanismes globaux d'adhésion mais ne peut être considérée comme universelle car elle ne prend pas en compte les phénomènes

moléculaires à l'interface revêtement/substrat et ne peut expliquer les niveaux d'adhérence élevés entre des surfaces parfaitement lisses [142].

ii. *Théorie de la diffusion*

Voyutskii [143] a proposé la théorie de la diffusion pour expliquer le mécanisme d'adhésion, mais elle ne s'applique qu'aux matériaux qui présentent une solubilité mutuelle ou une mobilité suffisante des macromolécules ou des segments de chaînes, comme les matériaux polymères. Cette théorie est couramment utilisée pour décrire l'adhésion de deux blocs polymères compatibles, où l'adhésion résulte de l'inter-diffusion des molécules de chacun des matériaux (Figure I-17). En conséquence, l'interface entre les deux matériaux est remplacée par une zone d'interphase. Ainsi, bien que la théorie de la diffusion ne convienne pas pour expliquer l'adhésion époxy/acier, l'utilisation d'un agent de couplage est courante pour faciliter l'adhérence d'un polymère sur un substrat.

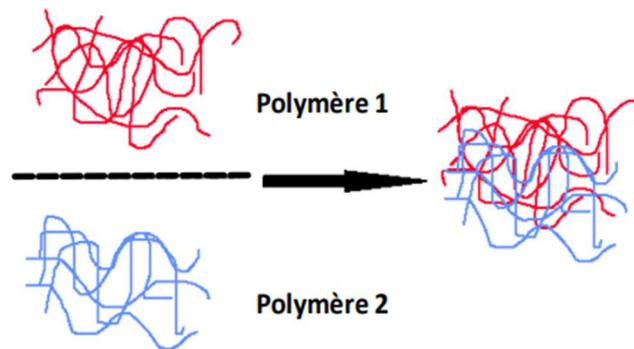


Figure I- 17 : Interdiffusion de chaînes à l'interface entre deux polymères [131]

iii. *Théorie électrique (électrostatique)*

La théorie électrique, développée par Deryagin et al. [144], postule que les couches d'oxydes à caractère ionique présentes à la surface du substrat métallique peuvent générer des charges électrostatiques (de signe opposé) en raison de leurs hétérogénéités chimiques et de leurs défauts de surface. Dans ce cadre, le système polymère/substrat métallique est assimilé à un condensateur plan, où les deux couches électriques formées au contact des deux surfaces sont les armatures (Figure I-18).

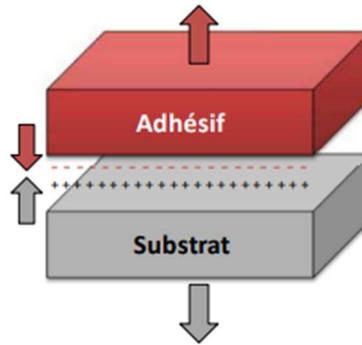


Figure I- 18 : Interactions électrostatiques adhésif/substrat [131]

La théorie des liaisons acide/base de Lewis ou de Brønsted implique des interactions électrostatiques entre les molécules. Selon la théorie de Lewis, il y a un transfert d'électrons entre un accepteur d'électrons, appelé acide, et un donneur d'électrons appelé base [145]. Par exemple, un cation métallique peut agir comme acide tandis que le doublet d'un atome électronégatif peut jouer le rôle de base.

Cependant, il convient de noter que ces interactions électrostatiques ont un rôle mineur dans les forces globales d'adhésion, bien que les travaux de Boiziau et Lecayon [146–148] aient décrit de manière précise le processus de formation de l'interface polymère/métal, proposant ainsi une modélisation qualitative des mécanismes réactionnels pour certains cas tels que le polyacrylonitrile sur le nickel.

iv. Théorie chimique

Lorsque des réactions chimiques se produisent à l'interface de deux matériaux, des liaisons de valence primaire se développent, ce qui renforce l'adhésion entre eux. Ces liaisons chimiques sont très difficiles à détecter en raison de l'épaisseur très réduite de l'interface. Toutefois, dès 1946, Buchan et Rae [149] ont démontré que le caoutchouc se lie au cuivre (du laiton) par l'intermédiaire de l'agent de vulcanisation (le soufre) en formant un pont sulfure (soufre-cuivre). Les phénomènes chimiques qui se produisent à l'interface sont essentiels pour l'adhésion, car les liaisons primaires impliquent des énergies considérables.

La théorie de la liaison chimique est largement reconnue comme une justification majeure de l'adhésion, en particulier pour les systèmes impliquant des polymères, des métaux ou des oxydes métalliques [150,151].

v. *Théorie thermodynamique*

La théorie thermodynamique de l'adhésion, également connue sous le nom de théorie du mouillage, a été initiée par Sharpe et Schonhorn [152]. Selon cette théorie, l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires, telles que les liaisons de type Van der Waals, qui sont des interactions à courte distance entre les deux matériaux, existant à l'interface. Ces liaisons intermoléculaires sont faibles et non dirigées, agissant à des distances intermoléculaires. Ainsi, pour qu'elles s'établissent, il est nécessaire de créer un bon contact entre les deux surfaces, c'est-à-dire que le polymère doit parfaitement mouiller le substrat. L'apparition de cette théorie a entraîné de nombreuses modifications dans le milieu des revêtements, car elle a mis en évidence l'importance de la composition physico-chimique des surfaces des matériaux mis en contact, et donc de leur énergie de surface. Parmi ces modifications, nous pouvons noter l'apparition des traitements de surface, des primaires d'adhésion et la modification chimique des revêtements qui ont pour but d'augmenter le nombre de sites actifs. Ces modifications visent à favoriser le mouillage optimal entre les surfaces, améliorant ainsi l'adhésion [132,153].

vi. *Théorie des couches de faible cohésion*

Bikerman [154] a avancé l'hypothèse de l'existence d'une couche de faible cohésion, appelée "Weak Boundary Layer" (WBL), lors de l'analyse des zones de rupture des joints collés. Selon cette hypothèse, les forces interfaciales entre les matériaux sont supérieures aux forces cohésives de la couche de faible cohésion. Ainsi, la séparation des matériaux ne se produit pas strictement à l'interface, mais plutôt au sein de cette couche préférentielle, où la rupture se propage. Bikerman suggère que les faciès de rupture sont donc principalement cohésifs, c'est-à-dire que la rupture se produit à l'intérieur des matériaux plutôt qu'au niveau de l'interface.

II. Caractérisation de l'interface revêtement / métal

1. *Les types de ruptures*

Les tests d'adhésion permettent de mesurer l'adhérence d'un revêtement sur un métal [155]. Les revêtements doivent être dimensionnés pour supporter les contraintes et protéger les substrats lors de leur mise en service. Par conséquent, les ruptures doivent être cohésives dans le revêtement et non adhésives, ce qui signifie que la résistance à la rupture de l'interface doit être supérieure à la résistance à la rupture du revêtement. C'est l'un des critères de qualité retenus pour qualifier une bonne adhésion.

Si la rupture a lieu au niveau de l'interface entre le revêtement et le substrat (Figure I-19 (a)), on parlera de rupture adhésive ou interfaciale. Lorsque le revêtement est présent sur la surface

du substrat (Figure I-19 (b)), c'est une rupture cohésive. Si une fine couche de revêtement est observée sur le substrat et que le reste est décollé de l'interface (Figure I-19 (c)), c'est une rupture mixte. On peut alors définir trois modes de rupture selon le lieu où la rupture se produit : cohésive, adhésive (interfaciale) et mixte [156,157].

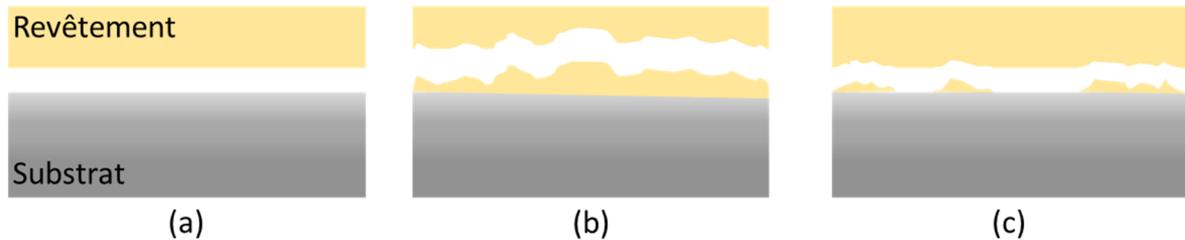


Figure I-19 : Les types de ruptures : (a) adhésive, (b) cohésive et (c) mixte

Il peut être nécessaire de réaliser une analyse de la surface de rupture à une échelle microscopique, en utilisant des techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage ou la microanalyse X [158].

2. Caractérisation mécanique des interfaces

La différence entre la caractérisation de l'adhésion des joints collés et celle des revêtements (peintures) réside principalement dans leur nature et leur application. Les joints collés sont des assemblages permanents de deux matériaux différents, tandis que les revêtements sont des couches superficielles appliquées sur des substrats pour des raisons esthétiques ou de protection.

Nous nous intéressons ici aux revêtements, qui sont souvent soumis à des conditions environnementales extrêmes telles que l'humidité, la chaleur, les rayons UV, et bien d'autres. Pour cette raison, la caractérisation de l'adhésion des revêtements est souvent axée sur leur capacité à résister à ces conditions environnementales. Les techniques de caractérisation des revêtements incluent généralement des tests de dureté, de résistance à la rayure et à l'usure.

Les essais de dureté appropriés pour caractériser un matériau dépendent de sa nature. Pour les revêtements organiques tels que les peintures et les vernis, les essais de dureté de type Martens (ISO 14577-1) sont couramment utilisés [159]. Ce test mesure la dureté en divisant la force appliquée par l'aire de la surface de pénétration. Le test Buchholz (ISO 2815) est également utilisé pour les revêtements organiques [160]. Dans ce test, une roue biseautée sous une charge de 500 g laisse une empreinte sur le matériau testé. Pour les surfaces fragiles, l'essai de dureté crayon ou Wolff-Wilborn (ISO 15184) est utilisé. Ce test mesure la résistance du matériau à

une trace laissée par un crayon. Ces différents essais de dureté permettent de caractériser diverses propriétés élastiques et plastiques des matériaux testés.

Les tests de rayures automatisés ont été rendus plus accessibles dans les années 1980 [161–167]. L'adhésion est évaluée à l'aide d'une pointe fine en diamant qui est traînée sur la surface de l'échantillon sous une charge croissante ou constante, ce qui entraîne une rayure (représentée schématiquement à la Figure I-20). Les essais de rayure sont bien adaptés à l'étude des films et des revêtements minces et produisent généralement des résultats importants pour évaluer l'adhésion.

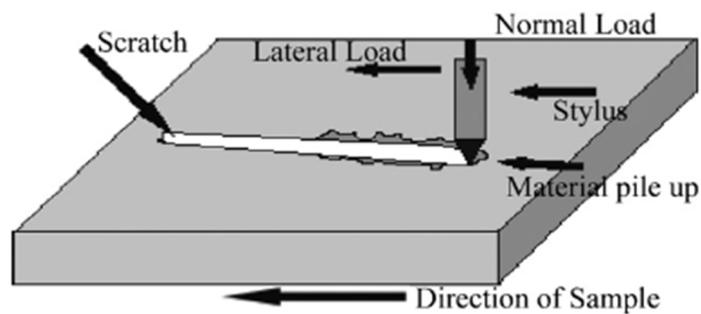


Figure I- 20 : Schéma du test de la rayure [136]

On trouve aussi le test de quadrillage (ISO 2409 [168]) qui est une évaluation qualitative visant à vérifier l'adhérence d'un revêtement en utilisant une méthode de marquage en forme de grille réalisée avec un instrument tranchant. Il est conforme aux normes telles que NF A 91-101 pour les dépôts électrolytiques de nickel et de chrome, ainsi que NF T 30-038 pour les peintures et vernis. Si des parties du revêtement se détachent après quadrillage, cela témoigne d'une adhérence insuffisante. La proportion de la surface détachée (S_d) par rapport à la surface initiale (S) est utilisée comme indicateur représentatif de cette adhérence [169].

On peut utiliser des configurations alternatives pour tester l'adhérence des revêtements, comme les tests de pull-off (ISO 4624, ISO 16276) ou les tests de tack, où un plot est collé sur la surface et sert de point d'ancrage pour appliquer la sollicitation de tension. Différentes configurations peuvent être utilisées, avec ou sans découpe du revêtement. Le résultat est indiqué en termes d'effort d'arrachement, qui est converti en contrainte en divisant par la section du plot collé. Ces essais permettent d'obtenir rapidement des données sur la résistance des revêtements (Figure I-21).

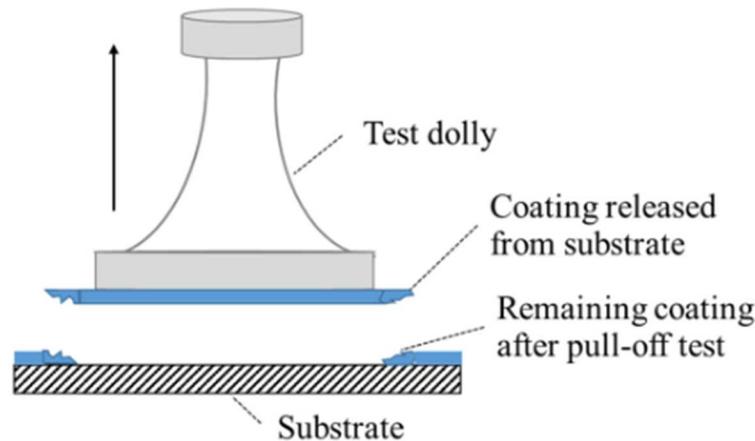


Figure I- 21 : Schéma de l'essai de Pull-off [170]

Les techniques mentionnées précédemment telles que les tests de dureté, de rayure, de quadrillage et de traction, sont caractérisées par au moins un des inconvénients suivants : elles sont peu quantitatives et/ou reproductibles, sont réalisées dans des conditions sèches ou surestiment l'adhérence en raison de la consommation d'énergie par d'autres phénomènes, tels que la déformation plastique [171–173]. Dans le but de quantifier plus précisément les propriétés d'adhésion et d'évaluer l'énergie de rupture interfaciale, Dannenberg [174] a proposé en 1961 un premier protocole de test de type gonflement nommé « blister test », pour mesurer l'adhésion de revêtements organiques sur aciers. Williams [175,176] a ensuite développé l'analyse en utilisant une géométrie de décollement circulaire pour mesurer l'énergie de rupture des matériaux élastomères appliqués sur un substrat rigide. Ce test a ensuite été utilisé pour mesurer l'adhérence de différentes interfaces telles que silice/polystyrène [177], silice/polyméthacrylate de méthyle, vernis/acier inoxydable [174], ruban adhésif/plexiglas [178], ruban adhésif/acier au carbone [179] et PVB/aluminium (AA2024-T3) [180].

Le test consiste à appliquer une pression à l'interface entre le substrat rigide et le revêtement à travers un trou dans le substrat pour produire une cloque dans le revêtement (Figure I-22) [174]. Le rayon de la cloque et la pression sont enregistrés en fonction du temps. Il est établi que la propagation d'une fissure ne se produit pas tant qu'un taux de restitution d'énergie critique, appelé résistance d'adhésion (G_a), n'est pas atteint.

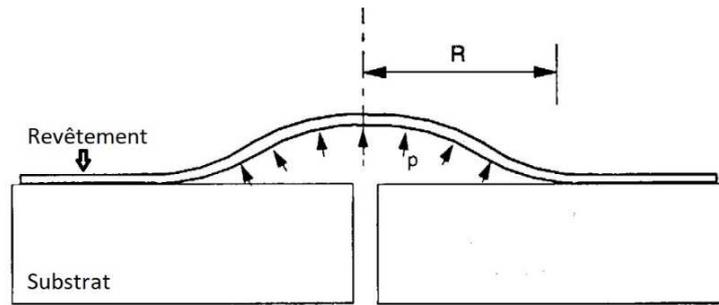


Figure I- 22 : Illustration d'un blister test sous pression. Modifiée de [181]

Les données obtenues à partir des méthodes d'essai des blisters sont généralement analysées à l'aide de la mécanique linéaire élastique des fractures (LEFM). Différentes équations [175,178,182] ont été établies, en fonction des principaux modes de déformation que le matériau souple (le revêtement) subit pendant l'essai de cloquage. En considérant l'énergie fournie au système utilisée dans le processus de délamination, et en prenant en compte les changements d'énergie élastique dans le revêtement, l'équation (I-4) a été développée [178] :

$$G_a = \left[\frac{(P \cdot r)^4}{17,4 E \cdot t} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (I - 4)$$

Avec P la pression du blister, r son rayon, E le module d'Young du revêtement et t l'épaisseur du revêtement. Cette équation a été tirée de la méthode LEFM, car le revêtement se comporte comme une membrane élastique lorsque le diamètre de la cloque est beaucoup plus grand que l'épaisseur du revêtement (soit $2r \gg t$).

Depuis la proposition de la première version (Pressurized blister test) par Dannenberg, plusieurs versions alternatives de ces tests ont été proposées, se distinguant les unes des autres par le mode de sollicitation employé, la géométrie des échantillons à tester, ainsi que la présence ou non de dispositifs de confinement [183]. Parmi les versions principales développées (Figure I-23), on compte le « Shaft-Loaded blister test » [184,185], l'« Island blister test » [186,187], le « peninsula blister test » [188] et le « constrained blister test » [189,190].

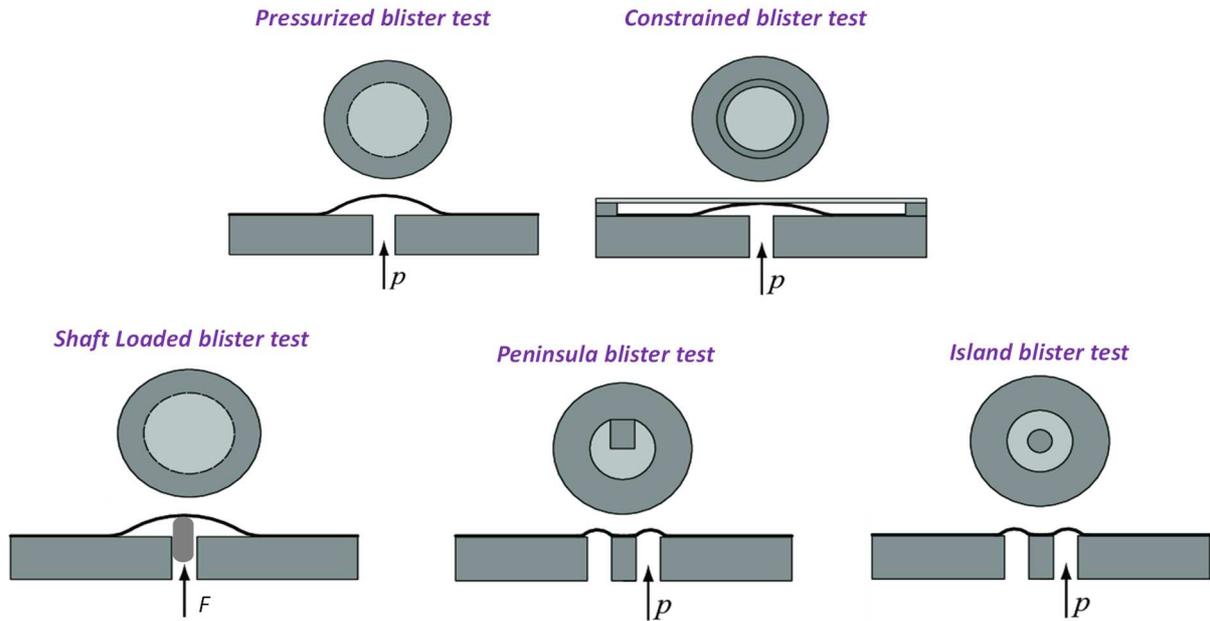


Figure I- 23 : Schémas des différents types de Blister test : vues en coupe et du dessus

Dans ses travaux de thèse, Bourbon [183] a réalisé la conception d'un test de blister avec deux configurations : classique (Pressurized Blister Test) et confinée (Constrained Blister Test), en utilisant deux types d'adhésifs différents. Les essais de faisabilité initiaux ont mis en évidence l'importance d'ajouter une contre-plaque au-dessus de l'adhésif pour limiter sa déformation et favoriser une rupture du revêtement, soit de manière cohésive près de l'interface, soit de manière adhésive. Après la validation de la méthodologie d'analyse de l'essai, une étude a été faite pour évaluer l'influence des paramètres d'essai, tels que la distance entre l'adhésif et la contre plaque et la vitesse d'injection de la pression. Une vitesse élevée (1 mL/min) combinée à un écart réduit ($h/e=0,5$: h et e correspondant respectivement à la hauteur du gap et l'épaisseur de l'adhésif) a provoqué une rupture rapide du film. En modifiant la vitesse d'injection à 0,5 mL/min et 0,25 mL/min, Bourbon a observé une fissuration beaucoup plus importante, atteignant environ 25 mm à 0,25 mL/min et 29 mm à 0,5 mL/min. Cette étude a révélé l'impact significatif de ces paramètres sur la réussite de l'essai. Les tests réalisés avec l'adhésif rigide ont mis en évidence les limites de cette méthode. La rupture se produit à travers l'épaisseur de l'adhésif plutôt qu'au niveau de l'interface métal-adhésif en raison de la très faible déformation de l'adhésif.

En nous inspirant des avancées réalisées par Bourbon [183], nous avons réalisé notre propre dispositif de blister test dans le cadre de cette thèse.

E. Études antérieures et orientation de la recherche

Les recherches antérieures menées par Nguyen [82] et Bouvet [83] ont été menées en utilisant une résine modèle simplifiée composée de liants époxy DGEBA et de deux durcisseurs différents, à savoir TETA (par Nguyen) et DAMP (par Bouvet). Ces études se sont concentrées sur l'impact de la microstructure sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des revêtements anticorrosion ainsi que sur les paramètres d'absorption de l'eau. Elles comprenaient la caractérisation de ces systèmes modèles, suivie d'une analyse du vieillissement hygrothermique sous forme de films libres et de revêtements appliqués sur un substrat en acier. Quant à Lacombe [84], elle a étudié l'influence du taux de pigment sur la dégradation de revêtements polymères anticorrosion (DGEBA/DAMP) sous contraintes environnementales couplées.

Plus récemment, Elkebir [36] a poursuivi les travaux de thèse de Nguyen et Bouvet en utilisant un autre type de durcisseur, la Jeffamine ED-230. Son étude visait à examiner l'impact de la microstructure sur les propriétés initiales et les mécanismes d'absorption d'eau. Ensuite, elle s'est penchée sur les effets du vieillissement physique sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les films libres et les revêtements. Les résultats de ses recherches ont confirmé que le vieillissement physique a un impact significatif sur la quantité d'eau à saturation et non sur le comportement global de sorption [30].

Dans les travaux de cette thèse, nous poursuivrons les recherches d'Elkebir en utilisant le même système DGEBA/Jeffamine ED-230. Notre approche mettra particulièrement l'accent sur l'étude du vieillissement physique et du vieillissement hygrothermique, ainsi que sur leur couplage. Pour atteindre nos objectifs, la démarche scientifique et expérimentale est décrite ci-dessous.

Dans un premier temps, nous nous concentrons exclusivement sur l'étude des films libres du système DGEBA/Jeffamine230. Notre démarche scientifique débutera, dans le chapitre III, par une analyse approfondie de ces films, mettant en lumière leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques initiales. Par la suite, nous générerons plusieurs quantités de vieillissement physique grâce à différents couples temps/températures lors du refroidissement. Ensuite, nous étudierons l'impact du VP sur les mécanismes de sorption de l'eau lors de vieillissements hygrothermiques (VH), ainsi que le couplage VP/VH pour évaluer l'impact de ces

vieillissements sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du système DGEBA/Jeffamine230.

Le chapitre IV représente une étape essentielle de notre recherche, axée sur l'étude des revêtements et de l'influence du VP sur les mécanismes d'absorption d'eau, que nous évaluerons par différentes approches de traitement des données électrochimiques obtenues par Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). De plus, nous examinerons l'influence du couplage VP/VH sur l'adhésion, évaluée par le montage du « blister test ».

Références

- [1] Corrosion des métaux et alliages - Vocabulaire (ISO 8044:2020) - Version trilingue EN ISO 8044:2020, (2020). <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/din-en-iso-8044/corrosion-des-metaux-et-alliages-vocabulaire-iso-80442020-version-trilingue/eu165833/183973> (accessed February 1, 2022).
- [2] S. Lyon, R. Bingham, D. Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings: what we know and what we would like to know, *Progress in Organic Coatings*. 102 (2017) 2–7. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2016.04.030>.
- [3] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 2515–2533. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00348-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00348-0).
- [4] I. Zaman, T.T. Phan, H.-C. Kuan, Q. Meng, L.T. Bao La, L. Luong, O. Youssf, J. Ma, Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength, *Polymer*. 52 (2011) 1603–1611. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.003>.
- [5] Y.-J. Wan, L.-C. Tang, L.-X. Gong, D. Yan, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, G.-Q. Lai, Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties, *Carbon*. 69 (2014) 467–480. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.050>.
- [6] ISO 4618:2014 Peintures et vernis — Termes et définitions, ISO. (2014). <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:4618:ed-2:v1:fr> (accessed February 1, 2022).
- [7] N. Fredj, Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques, Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2008.
- [8] M. Charretton, M. Falcy, J. Triolet, Peintures en phase aqueuse (ou peintures à l'eau) - Composition, risques toxicologiques, mesures de prévention, (2001). <http://jcfressaix.free.fr/fichierpdf/dohydro/nd2142.pdf>.
- [9] J.-C. Laout, Protection et décoration par peinture, *Techniques de l'Ingénieur*. (1999) 39.
- [10] E. Fatome-Jacquelot, Formulations de nanocomposites hautes performances pour revêtements coil-coating : optimisation des interactions nanocharges-matrice, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007. <https://www.yumpu.com/fr/document/read/27081598/formulation-theses-de-linsa-de-lyon> (accessed February 1, 2022).
- [11] M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, 3e éd, Dunod, Paris, 2013.
- [12] Y. Malajati, Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, Université Blaise Pascal, 2009. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00725456/document>.
- [13] P. BARDONNET, Résines époxydes EP - Mise en oeuvre et applications, *Techniques de l'Ingénieur*. (1992) 22.
- [14] D.P.R. Queiroz, F. Fraïsse, B. Fayolle, M. Kuntz, J. Verdu, Radiochemical ageing of epoxy coating for nuclear plants, *Radiation Physics and Chemistry*. 79 (2010) 362–364. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.08.034>.
- [15] C. Barrere, F. Dal Maso, Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés, *Rev. Inst. Fr. Pét.* 52 (1997) 317–335. <https://doi.org/10.2516/ogst:1997043>.
- [16] A. Tcharkhtchi, F. Nony, S. Khelladi, J. Fitoussi, S. Farzaneh, Epoxy/amine reactive systems for composites materials and their thermomechanical properties, in: *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*, Elsevier, 2015: pp. 269–296. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-307-2.00013-0>.
- [17] I.T. Smith, The Mechanism of the Crosslinking of Epoxide Resins by Amines, *Polymer*. 61 (1961) 95–108.

- [18] D. Kim, S. Kim, Vitrification effect on the curing reaction of epoxy resin, *Polymer Bulletin*. 18 (1987) 533–539. <https://doi.org/10.1007/BF00255338>.
- [19] S.L. Simon, J.K. Gillham, Thermosetting cure diagrams: Calculation and application, *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994) 709–727. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070530601>.
- [20] B.-L. Denq, Y.-S. Hu, L.-W. Chen, W.-Y. Chiu, T.-R. Wu, The curing reaction and physical properties of DGEBA/DETA epoxy resin blended with propyl ester phosphazene, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 229–237. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991003\)74:1<229::AID-APP28>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991003)74:1<229::AID-APP28>3.0.CO;2-C).
- [21] N. Caussé, Analyse des relaxations enthalpiques, mécaniques et diélectriques pour l'étude du vieillissement d'assemblages collés structuraux, Thèse de doctorat, Toulouse 3, 2012. <http://www.theses.fr/2012TOU30215> (accessed February 1, 2022).
- [22] X. Peng, J.K. Gillham, Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagrams: Relationship between $T_{sub g}$ and the Temperature and Time of Cure for Epoxy Systems, PRINCETON UNIV NJ DEPT OF CHEMICAL ENGINEERING, 1985. <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA162428> (accessed February 1, 2022).
- [23] T.M.H. Nguyen, Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique: cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique, thèse doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2007.
- [24] L. Núñez, J. Taboada, F. Fraga, M.R. Núñez, Kinetic study and time-temperature-transformation cure diagram for an epoxy-diamine system, *J of Applied Polymer Sci.* 66 (1997) 1377–1388. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971114\)66:7<1377::AID-APP16>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971114)66:7<1377::AID-APP16>3.0.CO;2-#).
- [25] R. Thomas, S. Durix, C. Sinturel, T. Omonov, S. Goossens, G. Groeninckx, P. Moldenaers, S. Thomas, Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin – Effects of a liquid rubber inclusion, *Polymer*. 48 (2007) 1695–1710.
- [26] A. Plepys, R. Farris, Evolution of residual stresses in three-dimensionally constrained epoxy resins, *Polymer*. 31 (1990) 1932–1936.
- [27] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillessement physique des matériaux polymères, *Techniques de l'Ingénieur*. (2005) 22.
- [28] J. Verdu, Vieillessement des plastiques, AFNOR Technique, Association française de normalisation, Paris-la-Défense, France, 1984.
- [29] N. Akele, F. Thominet, D. Paris, M.F. Pays, J. Verdu, Physical ageing and water sorption in polycarbonate, *J Mater Sci Lett.* 15 (1996) 1001–1002. <https://doi.org/10.1007/BF00241449>.
- [30] Y. Elkebir, S. Mallarino, D. Trinh, S. Touzain, Effect of physical ageing onto the water uptake in epoxy coatings, *Electrochimica Acta.* 337 (2020) 135766. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135766>.
- [31] E.S.-W. Kong, Physical aging in epoxy matrices and composites, in: Springer, USA, 1986: pp. 125–171. https://doi.org/10.1007/3-540-16423-5_14.
- [32] W.J. Davis, R.A. Pethrick, Investigation of physical ageing in polymethylmethacrylate using positron annihilation, dielectric relaxation and dynamic mechanical thermal analysis, *Polymer*. 39 (1998) 255–266. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00392-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00392-3).
- [33] O. Araki, T. Shimamoto, T. Yamamoto, T. Masuda, Physical aging of polystyrene investigated by dynamic viscoelasticity, *Polymer*. 42 (2001) 4433–4437. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00830-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00830-2).
- [34] R.D. Bradshaw, L.C. Brinson, Physical aging in polymers and polymer composites: An analysis and method for time-aging time superposition, *Polym. Eng. Sci.* 37 (1997) 31–44. <https://doi.org/10.1002/pen.11643>.

- [35] M.E. Nichols, C.A. Darr, Effect of weathering on the stress distribution and mechanical performance of automotive paint systems, *Journal of Coatings Technology*. 70 (1998) 141–149. <https://doi.org/10.1007/BF02730084>.
- [36] Y. Elkebir, Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes, (n.d.) 183.
- [37] B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, M. Ouahioune, J.-L. Gardette, Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 206 (2005) 575–584. <https://doi.org/10.1002/macp.200400395>.
- [38] B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 2, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 206 (2005) 585–591. <https://doi.org/10.1002/macp.200400394>.
- [39] F. Simon, Über den Zustand der unterkühlten Flüssigkeiten und Gläser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 203 (1931) 219–227. <https://doi.org/10.1002/zaac.19312030120>.
- [40] E. Brun, Vieillessement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique, UNIVERSITE Joseph Fourier Grenoble I, 2009.
- [41] J.M. Hutchinson, Physical aging of polymers, *Progress in Polymer Science*. 20 (1995) 703–760. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)00001-I](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)00001-I).
- [42] L.C.E. Struik, Physical aging in plastics and other glassy materials, *Polymer Engineering & Science*. 17 (1977) 165–173. <https://doi.org/10.1002/pen.760170305>.
- [43] S.E.B. Petrie, *Polymeric Materials-relations Between Structure And Mechanical Behavior*, American Society for Metals, Ohio: Metals Park, 1975. <http://archive.org/details/in.ernet.dli.2015.148137> (accessed February 6, 2022).
- [44] E.C.L. Struik, Physical aging in amorphous polymers and other materials, PhD thesis, Delft university, 1977.
- [45] G.M. Odegard, A. Bandyopadhyay, Physical aging of epoxy polymers and their composites, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 49 (2011) 1695–1716. <https://doi.org/10.1002/polb.22384>.
- [46] Chartoff R.P., Thermoplastic polymers, in: E. Turi (Ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, vol. 1, 2nd ed., Academic Press, New York, 1 (1997) 484. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19970915\)35:12<2535::AID-POLA25>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19970915)35:12<2535::AID-POLA25>3.0.CO;2-7).
- [47] H.H.-D. Lee, F.J. McGarry, The origin of the β transition and its influence on physical ageing, *Polymer*. 34 (1993) 4267–4272. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90187-F](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90187-F).
- [48] D.Y. Perera, Physical ageing of organic coatings, *Progress in Organic Coatings*. 47 (2003) 61–76. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00037-7).
- [49] J. Choi, A.M. Ortega, R. Xiao, C.M. Yakacki, T.D. Nguyen, Effect of physical aging on the shape-memory behavior of amorphous networks, *Polymer*. 53 (2012) 2453–2464. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.066>.
- [50] L. Barral, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, P. Nogueira, M.J. Abad, C. Ramirez, Physical aging of an epoxy/cycloaliphatic amine resin, *European Polymer Journal*. 35 (1999) 403–411. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00132-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00132-3).
- [51] R.Ya. Golovchak, S.A. Kozyukhin, A. Kozdras, O.I. Shpotyuk, V.M. Novotortsev, Physical aging of chalcogenide glasses, *Inorg Mater.* 46 (2010) 911–913. <https://doi.org/10.1134/S0020168510080200>.
- [52] T.V. Tropin, G. Schulz, J.W.P. Schmelzer, C. Schick, Heat capacity measurements and modeling of polystyrene glass transition in a wide range of cooling rates, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 409 (2015) 63–75.
- [53] Y. Gao, Z. Chen, W. Tu, X. Li, Y. Tian, R. Liu, L.-M. Wang, Anomaly in dielectric relaxation dispersion of glass-forming alkoxy alcohols, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 214505. <https://doi.org/10.1063/1.4921941>.

- [54] D.J. Hourston, M. Song, A. Hammiche, H.M. Pollock, M. Reading, Modulated differential scanning calorimetry: 2. Studies of physical ageing in polystyrene, *Polymer*. 37 (1996) 243–247. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81094-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81094-9).
- [55] E.S. Zhavoronok, I.N. Senchikhin, A new approach to estimate the curing mode of thermosetting polymer films with regard to physical aging and slow chemical processes, *J Appl Polym Sci*. 137 (2020) 49373. <https://doi.org/10.1002/app.49373>.
- [56] S. Xu, C. Sun, W. Yuan, J. Zhou, W. Xu, Y. Zheng, C. Yu, P. Pan, Evolution of thermal behavior, mechanical properties, and microstructure in stereocomplexable poly(lactic acid) during physical ageing, *Polymer*. 249 (2022) 124840. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124840>.
- [57] V. Tangpasuthadol, A. Shefer, K.A. Hooper, J. Kohn, Thermal properties and physical ageing behaviour of tyrosine-derived polycarbonates, *Biomaterials*. 17 (1996) 463–468. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)89665-7](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)89665-7).
- [58] A. Baran, P. Vrabel, M. Kovařakova, Application of NMR techniques for detection of structural changes in starch-based polymer systems due to storage, *AIP Conference Proceedings*. 2411 (2021) 050001. <https://doi.org/10.1063/5.0066949>.
- [59] B.L. Hurrell, R.E. Cameron, Physical ageing and the embrittlement of poly(hydroxybutyrate) on storage: a time resolved small angle X-ray scattering study, *Polymer International*. 45 (1998) 308–312. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199803\)45:3<308::AID-PI934>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199803)45:3<308::AID-PI934>3.0.CO;2-V).
- [60] A.A. Goodwin, J.A. Campbell, Z.Y. Wang, Poly(aryl ether ketone)s containing dibenzoylbiphenyl groups: dynamic mechanical and physical ageing behaviour, *Polymer International*. 48 (1999) 353–359. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199905\)48:5<353::AID-PI138>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199905)48:5<353::AID-PI138>3.0.CO;2-J).
- [61] V.M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, J. Colmenero, J. González-Irun, L.M. Liz-Marzan, Accelerated physical aging in PMMA/silica nanocomposites, *Soft Matter*. 6 (2010) 3306. <https://doi.org/10.1039/c001656j>.
- [62] M. Song, Modulated Differential Scanning Calorimetry Observation of Physical Ageing in Polymers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,. 63 (2001) 699–707.
- [63] D.J. Hourston, M. Song, H.M. Pollock, A. Hammiche, Modulated differential scanning calorimetry : III. Applications to measurements of the glass transition temperature and increment of heat capacity, *Journal of Thermal Analysis*. 49 (1997) 209–218.
- [64] F. Fraga, C. Castro-Díaz, E. Rodríguez-Nunez, J.M. Martínez-Ageitos, Physical aging for an epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A/m-xylylenediamine, *Polymer*. 44 (2003) 5779–5784. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00624-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00624-4).
- [65] C. Ramírez, M.J. Abad, J. Cano, J. López, P. Nogueira, L. Barral, Enthalpy relaxation in an epoxy-cycloaliphatic amine resin, *Colloid Polym Sci*. 279 (2001) 184–189. <https://doi.org/10.1007/s003960000419>.
- [66] R. Svoboda, Novel equation to determine activation energy of enthalpy relaxation, *J Therm Anal Calorim*. 121 (2015) 895–899. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4619-8>.
- [67] G. Liu, D. Zhao, Y. Zuo, Modified Adam–Gibbs models based on free volume concept and their application in the enthalpy relaxation of glassy polystyrene, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 417 (2015) 52–59. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2015.03.005>.
- [68] I. Echeverria, P.-C. Su, S.L. Simon, D.J. Plazek, Physical aging of a polyetherimide: Creep and DSC measurements, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys*. 33 (1995) 2457–2468. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331717>.
- [69] S.G. Croll, X. Shi, B.M.D. Fernando, The interplay of physical aging and degradation during weathering for two crosslinked coatings, *Progress in Organic Coatings*. 61 (2008) 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.024>.

- [70] A. Drogoń, M. Skotnicki, A. Skotnicka, M. Pyda, Physical Ageing of Amorphous Indapamide Characterised by Differential Scanning Calorimetry, *Pharmaceutics*. 12 (2020) 800. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12090800>.
- [71] S. Montserrat, Enthalpy relaxation of an epoxy–anhydride resin by temperature-modulated differential scanning calorimetry, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 38 (2000) 2272–2284. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20000901\)38:17<2172::AID-POLB80>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20000901)38:17<2172::AID-POLB80>3.0.CO;2-A).
- [72] K. Arabeche, L. Delbreilh, E. Baer, Physical aging of multilayer polymer films— influence of layer thickness on enthalpy relaxation process, effect of confinement, *J Polym Res*. 28 (2021) 431. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02809-2>.
- [73] M. Reading, A. Luget, R. Wilson, Modulated differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*. 238 (1994) 295–307. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(94\)85215-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(94)85215-4).
- [74] P.S. Gill, S.R. Sauerbrunn, M. Reading, Modulated differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis*. 40 (1993) 931–939.
- [75] D.Y. Perera, P. Schutyser, Effect of physical aging on thermal stress development in powder coatings, *Progress in Organic Coatings*. 24 (1994) 299–307. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(94\)85021-6](https://doi.org/10.1016/0033-0655(94)85021-6).
- [76] M.G. Wyzgoski, Physical aging of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene). I. Dynamic mechanical measurements, *Journal of Applied Polymer Science*. 25 (1980) 1443–1453. <https://doi.org/10.1002/app.1980.070250718>.
- [77] R. Venditti, J. Gillham, Isothermal physical aging of poly (methylmethacrylate); Localization of perturbations in thermomechanical properties, *Proc. Am. Chem. Soc.* 65 (1991) 349.
- [78] Y. Huang, D.R. Paul, Effect of Film Thickness on the Gas-Permeation Characteristics of Glassy Polymer Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2342–2347. <https://doi.org/10.1021/ie0610804>.
- [79] G. Bouvet, S. Cohendoz, X. Feugas, S. Touzain, S. Mallarino, Microstructural reorganization in model epoxy network during cyclic hygrothermal ageing, *Polymer*. 122 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.032>.
- [80] A. Karuth, A. Alesadi, A. Vashisth, W. Xia, B. Rasulev, Reactive Molecular Dynamics Study of Hygrothermal Degradation of Crosslinked Epoxy Polymers, *ACS Applied Polymer Materials*. (2022). <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00383>.
- [81] C. Carfagna, P. Mastronardi, L. Nicolais, Hygrothermal ageing of epoxy based coatings, *J Mater Sci*. 17 (1982) 2239–2244. <https://doi.org/10.1007/BF00543733>.
- [82] D.D. Nguyen, Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, Thèse doctorale, Université de La Rochelle, (2012) 186.
- [83] G. Bouvet, Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles, Université de La Rochelle, (2014) 251.
- [84] C.V. Lacombe, Influence du taux de pigment sur la dégradation de revêtements polymères anticorrosion sous contraintes environnementales couplées, Université de La Rochelle, (2017) 233.
- [85] V. Bellenger, J. Verdu, E. Morel, Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures, *J Mater Sci*. 24 (1989) 63–68. <https://doi.org/10.1007/BF00660933>.
- [86] M.H. Klopffer, B. Flaconneche, Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*. 56 (2001) 223–244. <https://doi.org/10.2516/ogst:2001021>.
- [87] I. Langmuir, The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption, *Phys. Rev.* 8 (1916) 149–176. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.8.149>.

- [88] S. Popineau, C.C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, M.E.R. Shanahan, Free/bound water absorption in an epoxy adhesive, *Polymer*. 46 (2005) 10733. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.008>.
- [89] F. Piasecki, Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, 2013.
- [90] A.-L. Durier, CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INTERACTION CONTRAINTES-DIFFUSION DANS LES POLYMERES, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris Tech, 2008.
- [91] R.M. Barrer, J.A. Barrie, J. Slater, Sorption and diffusion in ethyl cellulose. Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber, *Journal of Polymer Science*. 27 (1958) 177–197. <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202711515>.
- [92] P.J. Flory, Principles Of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York, 1953. <http://archive.org/details/dli.ernet.286013> (accessed February 18, 2023).
- [93] R.J. Hernandez, J.R. Giacín, E.A. Grulke, The sorption of water vapor by an amorphous polyamide, *Journal of Membrane Science*. 65 (1992) 187–199. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87064-5](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87064-5).
- [94] R.J. Hernandez, R. Gavara, Sorption and transport of water in nylon-6 films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 32 (1994) 2367–2374.
- [95] Y.J. Weitsman, M. Elahi, Effects of Fluids on the Deformation, Strength and Durability of Polymeric Composites – An Overview, *Mechanics of Time-Dependent Materials*. 4 (2000) 107–126. <https://doi.org/10.1023/A:1009838128526>.
- [96] D.Y. Perera, P. Selier, Water transport in organic coatings, *Progress in Organic Coatings*. 2 (1973) 57–80. [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(73\)80016-5](https://doi.org/10.1016/0300-9440(73)80016-5).
- [97] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, 1979.
- [98] E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, The determination of coating performance with impedance measurements—II. Water uptake of coatings, *Corrosion Science*. 36 (1994) 957–977. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90197-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90197-X).
- [99] W.K. Loh, A.D. Crocombe, M.M. Abdel Wahab, I.A. Ashcroft, Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 25 (2005) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2004.02.002>.
- [100] M.D. Placette, X. Fan, Jie-Hua Zhao, D. Edwards, A dual stage model of anomalous moisture diffusion and desorption in epoxy mold compounds, in: 2011 12th Intl. Conf. on Thermal, Mechanical & Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems, IEEE, Linz, Austria, 2011: p. 1/8-8/8. <https://doi.org/10.1109/ESIME.2011.5765824>.
- [101] B. de Parscau du Plessix, F. Jacquemin, P. Lefébure, S. Le Corre, Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material, *Journal of Composite Materials*. 50 (2016) 2495–2505. <https://doi.org/10.1177/0021998315606510>.
- [102] C. Carfagna, A. Apicella, Physical degradation by water clustering in epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*. 28 (1983) 2881–2885. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070280917>.
- [103] J. Mijovic, N. Miura, S. Soni, Local Dynamics of Adhesives in Aggressive Environment in the Pre-Damage Stage, *The Journal of Adhesion*. 76 (2001) 123–150. <https://doi.org/10.1080/00218460108029621>.
- [104] H.G. Carter, K.G. Kibler, Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins, *Journal of Composite Materials*. 12 (1978) 118–131. <https://doi.org/10.1177/002199837801200201>.

- [105] A. Tcharkhtchi, P.Y. Bronnec, J. Verdu, Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks, *Polymer*. 41 (2000) 5777–5785. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00801-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00801-0).
- [106] Myung Cheon Lee, N.A. Peppas, Water transport in epoxy resins, *Progress in Polymer Science*. 18 (1993) 947–961. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(93\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0079-6700(93)90022-5).
- [107] M.J. Adamson, Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials, *Journal of Materials Science*. 15 (1980). <https://doi.org/10.1007/BF00550593>.
- [108] A. Apicella, R. Tessieri, C. de Cataldis, Sorption modes of water in glassy epoxies, *Journal of Membrane Science*. 18 (1984) 211–225. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85035-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85035-8).
- [109] P. Johncock, G.F. Tudgey, Some Effects of Structure, Composition and Cure on the Water Absorption and Glass Transition Temperature of Amine-cured Epoxies, *British Polymer Journal*. 18 (1986) 292–302. <https://doi.org/10.1002/pi.4980180504>.
- [110] J.B. Enns, J.K. Gillham, Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorptio, and density of an amine-cured epoxy, *Journal of Applied Polymer Science*. 28 (1983) 2831–2846. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070280914>.
- [111] R.A. Pethrick, E.A. Hollins, L. McEwan, A. Pollock, D. Hayward, P. Johncock, Effect of cure temperature on the structure and water absorption of epoxy/amine thermosets, *Polymer International*. 39 (1996) 275–288. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199604\)39:4<275::AID-PI508>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199604)39:4<275::AID-PI508>3.0.CO;2-I).
- [112] G. Bouvet, N. Dang, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Mallarino, S. Touzain, Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings, *Progress in Organic Coatings*. 96 (2016) 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.011>.
- [113] O. Becker, R.J. Varley, G.P. Simon, Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites, *European Polymer Journal*. 40 (2004) 187.
- [114] Y. He, Moisture absorption and hygroscopic swelling behavior of an underfill material, *Thermochimica Acta*. 546 (2012) 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.016>.
- [115] J. Zhou, J.P. Lucas, Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature, *Polymer*. 40 (1999) 5513–5522. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00791-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00791-5).
- [116] D. Gibhardt, C. Buggisch, D. Meyer, B. Fiedler, Hygrothermal Aging History of Amine-Epoxy Resins: Effects on Thermo-Mechanical Properties, *Front. Mater.* 9 (2022) 826076. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.826076>.
- [117] J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, *Plastiques et composites*. (2000). <https://doi.org/10.51257/a-v1-am3165>.
- [118] C.E. Browning, The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments, *Polymer Engineering & Science*. 18 (1978) 16–24. <https://doi.org/10.1002/pen.760180104>.
- [119] A. Chateauminois, B. Chabert, J.P. Soulier, L. Vincent, Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: Artifact and reality, *Polymer Composites*. 16 (1995) 288.
- [120] G. Bouvet, T. Dao, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain, In situ monitoring of organic coating swelling by dynamic mechanical analysis and scanning electrochemical microscopy, *Progress in Organic Coatings*. 96 (2016) 13–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.01.026>.
- [121] H.M. LE HUY, Vieillissement d'un reseau epoxy-anhydride, These de doctorat, Paris, ENSAM, 1990. <https://www.theses.fr/1990ENAM0008> (accessed February 18, 2023).

- [122] T.H.Y. Qhach, Study of the durability of anticorrosion epoxy primer : raie of the interphase polymer/metal and consequence on adhesion, phdthesis, Université du Sud Toulon Var, 2010. <https://theses.hal.science/tel-00647580> (accessed February 19, 2023).
- [123] J.-M. Bertho, Vieillissement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé/adhésif époxy : évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état physico-chimique de l'adhésif, Paris Tech, 2011. <https://www.semanticscholar.org/paper/Vieillissement-hygrothermique-d%27un-assemblage-acier-Bertho/97eca81462a9c79dfc6be38a0b24f779d137f6> (accessed February 19, 2023).
- [124] M. Liu, Y. Ding, M. Wang, S. Li, W. Liu, B. Wang, Contributions of side groups to the water diffusion in cured epoxy resins (2) study on physical aging, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 41 (2003) 1135–1142. <https://doi.org/10.1002/polb.10449>.
- [125] E.S.-W. Kong, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, A.K. Banthia, Y. Mohajer, M.R. Tant, Physical aging of linear and network epoxy resins, *Polymer Engineering & Science.* 21 (1981) 943–950. <https://doi.org/10.1002/pen.760211413>.
- [126] Y. Zheng, G.B. McKenna, Structural Recovery in a Model Epoxy: Comparison of Responses after Temperature and Relative Humidity Jumps, *Macromolecules.* 36 (2003) 2387–2396. <https://doi.org/10.1021/ma025930c>.
- [127] A. Le Guen-Geffroy, P.-Y. Le Gac, B. Habert, P. Davies, Physical ageing of epoxy in a wet environment: Coupling between plasticization and physical ageing, *Polymer Degradation and Stability.* 168 (2019) 108947. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108947>.
- [128] A. Le Guen-Geffroy, P. Davies, P.-Y. Le Gac, B. Habert, Influence of Seawater Ageing on Fracture of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites for Ocean Engineering, *Oceans.* 1 (2020) 198–214. <https://doi.org/10.3390/oceans1040015>.
- [129] O. Starkova, S. Chandrasekaran, T. Schnoor, J. Sevcenko, K. Schulte, Anomalous water diffusion in epoxy/carbon nanoparticle composites, *Polymer Degradation and Stability.* 164 (2019) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.010>.
- [130] H.K. Pulker, A.J. Perry, R. Berger, Adhesion, *Surface Technology.* 14 (1981) 25–39. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(81\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0376-4583(81)90005-4).
- [131] M.R.T.D. Tchoquessi-Diodjo, Amélioration de l'adhésion de revêtements épais sur acier : étude expérimentale et numérique, phdthesis, Université de Toulon, 2013. <https://theses.hal.science/tel-00965535> (accessed March 3, 2023).
- [132] A.J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*, Springer Science & Business Media, 1987.
- [133] L.H. Sharpe, The Interphase in Adhesion, *The Journal of Adhesion.* 4 (1972) 51–64. <https://doi.org/10.1080/00218467208072210>.
- [134] W. Possart, *Adhesion: Current Research and Applications*, John Wiley & Sons, 2006.
- [135] R.-Y. Qin, H.P. Schreiber, Adhesion at partially restructured polymer surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 156 (1999) 85–93. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00061-8).
- [136] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram, Adhesion of polymers, *Progress in Polymer Science.* 34 (2009) 948–968. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007>.
- [137] A.J. Kinloch, The science of adhesion - Part 1 Surface and interfacial aspects, *Journal of Materials Science.* 15 (1980) 2141–2166. <https://doi.org/10.1007/BF00552302>.
- [138] A. Roche, Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence, *Le Vide, les couches minces.* 47 (1991) 197–230.
- [139] S.R. Hartshorn, *Structural Adhesives: Chemistry and Technology*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [140] J.W. McBain, D.G. Hopkins, On Adhesives and Adhesive Action, *J. Phys. Chem.* 29 (1925) 188–204. <https://doi.org/10.1021/j150248a008>.

- [141] S.J. Hitchcock, N.T. Carroll, M.G. Nicholas, Some effects of substrate roughness on wettability, *J Mater Sci.* 16 (1981) 714–732. <https://doi.org/10.1007/BF02402789>.
- [142] K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts, D. Tabor, Surface energy and the contact of elastic solids, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences.* 324 (1997) 301–313. <https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0141>.
- [143] S.S. Voyutskii, The Diffusion Theory of Adhesion, *Rubber Chemistry and Technology.* 33 (1960) 748–756. <https://doi.org/10.5254/1.3542193>.
- [144] B. Deryagin, Y. TOPROV, Role of the molecular and electrostatic forces in the adhesion of polymers, *Physico-Chemical Aspects of Polymer Surface.* 2 (1983) 605–12.
- [145] F.M. Fowkes, Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *Journal of Adhesion Science and Technology.* 1 (1987) 7–27. <https://doi.org/10.1163/156856187X00049>.
- [146] C. Boiziau, G. Lécayon, Modelling the elementary mechanisms involved in grafting polymers onto metals — relationship between structure and properties of the resulting product, *International Journal of Adhesion and Adhesives.* 6 (1986) 207–214. [https://doi.org/10.1016/0143-7496\(86\)90007-2](https://doi.org/10.1016/0143-7496(86)90007-2).
- [147] C. Bureau, M. Defranceschi, J. Delhalle, G. Deniau, J. Tanguy, G. Lecayon, Theoretical monomer/cluster model of a polymer/metal interface: poly(methacrylonitrile) on a nickel surface, *Surface Science.* 311 (1994) 349–359. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)91425-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)91425-7).
- [148] C. Boiziau, G. Lecayon, Adhesion of polymers to metals: A review of the results obtained studying a model system, *Surface and Interface Analysis.* 12 (1988) 475–485. <https://doi.org/10.1002/sia.740120902>.
- [149] S. Buchan, W.D. Rae, Chemical Nature of the Rubber-To-Brass Bond, *Rubber Chemistry and Technology.* 19 (1946) 968–986. <https://doi.org/10.5254/1.3543264>.
- [150] W.L. Baun, Applications of surface analysis techniques to studies of adhesion, *Applications of Surface Science.* 4 (1980) 291–306. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(80\)90080-X](https://doi.org/10.1016/0378-5963(80)90080-X).
- [151] S. Benyahia-Bentadjine, Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases epoxy-diamine/métal, These de doctorat, Lyon, INSA, 2000. <https://www.theses.fr/2000ISAL0025> (accessed March 5, 2023).
- [152] L.H. SHARPE, H. SCHONHORN, Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints, in: *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964: pp. 189–201. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch012>.
- [153] D.H. Kaelble, A relationship between the fracture mechanics and surface energetics failure criteria, *Journal of Applied Polymer Science.* 18 (1974) 1869–1889. <https://doi.org/10.1002/app.1974.070180622>.
- [154] J.J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, Elsevier, 2013.
- [155] J.-A. Petit, Y. Baziard, V. Nassiet, B. Hassoune-Rhabbour, Durabilité des assemblages collés - Étude, (2005).
- [156] B. Chen, D.A. Dillard, The effect of the T-stress on crack path selection in adhesively bonded joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives.* 21 (2001) 357.
- [157] L.H. Sharpe, Some Thoughts About the Mechanical Response of Composites, *The Journal of Adhesion.* 6 (1974) 15–21. <https://doi.org/10.1080/00218467408072236>.
- [158] B. De'Nève, M. Delamar, T.T. Nguyen, M.E.R. Shanahan, Failure mode and ageing of steel/epoxy joints, *Applied Surface Science.* 134 (1998) 202–212. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00220-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00220-7).
- [159] D. François, Essais mécaniques des métaux - Essais de dureté, Frottement, usure et lubrification. (2005). <https://doi.org/10.51257/a-v1-m4160>.
- [160] E. Darque-Ceretti, B. Monasse, Mise en peinture des plastiques, *Plastiques et composites.* (2010). <https://doi.org/10.51257/a-v1-am3785>.

- [161] B. Hammer, A.J. Perry, P. Laeng, P.A. Steinmann, The scratch test adhesion of TiC deposited industrially by chemical vapour deposition on steel, *Thin Solid Films*. 96 (1982) 45–51. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90211-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90211-5).
- [162] J. Valli, A review of adhesion test methods for thin hard coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 4 (1986) 3007–3014. <https://doi.org/10.1116/1.573616>.
- [163] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, The relationship between hardness and scratch adhesion, *Thin Solid Films*. 154 (1987) 403–416. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90382-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90382-8).
- [164] A.J. Perry, Scratch adhesion testing of hard coatings, *Thin Solid Films*. 107 (1983) 167–180. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90019-6).
- [165] P.A. Steinmann, Y. Tardy, H.E. Hintermann, Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load, *Thin Solid Films*. 154 (1987) 333–349. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90377-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90377-4).
- [166] H.E. Hintermann, Adhesion, friction and wear of thin hard coatings, *Wear*. 100 (1984) 381–397. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90023-1](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90023-1).
- [167] A.J. Perry, Scratch Adhesion Testing: A Critique, *Surface Engineering*. 2 (1986) 183–190. <https://doi.org/10.1179/sur.1986.2.3.183>.
- [168] ISO 2409:2020: Peintures et vernis — Essai de quadrillage, (2020). <https://www.iso.org/fr/standard/76041.html>.
- [169] S. Benayoun, J.-J. Hantzpergue, Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces: une synthèse bibliographique, *Mater. Tech.* 92 (2004) 23–32. <https://doi.org/10.1051/mattech:2004044>.
- [170] F. Meng, Y. Liu, L. Liu, Y. Li, F. Wang, Studies on Mathematical Models of Wet Adhesion and Lifetime Prediction of Organic Coating/Steel by Grey System Theory, *Materials*. 10 (2017) 715. <https://doi.org/10.3390/ma10070715>.
- [171] F. Deflorian, L. Fedrizzi, Adhesion characterization of protective organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Adhesion Science and Technology*. 13 (1999) 629–645. <https://doi.org/10.1163/156856199X00154>.
- [172] Y. Liu, Q. Gan, S. Baig, E. Smela, Improving PPy Adhesion by Surface Roughening, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 11329–11338. <https://doi.org/10.1021/jp071871z>.
- [173] P.D. Mumbauer, D.H. Carey, G.S. Ferguson, Organic Chemistry at Polymer Surfaces to Promote Adhesion to Gold and Copper: Surface-Modified Polybutadiene Having Functional Groups Containing Sulfur, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1303–1314. <https://doi.org/10.1021/cm00055a006>.
- [174] H. Dannenberg, Measurement of adhesion by a blister method, *J. Appl. Polym. Sci.* 5 (1961) 125–134. <https://doi.org/10.1002/app.1961.070051401>.
- [175] M.L. Williams, The continuum interpretation for fracture and adhesion, *Journal of Applied Polymer Science*. 13 (1969) 29–40. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130105>.
- [176] J.D. Burton, W.B. Jones, M.L. Williams, Theoretical and Experimental Treatment of Fracture in an Adhesive Interlayer, *Transactions of The Society of Rheology*. 15 (1971) 39–50. <https://doi.org/10.1122/1.549200>.
- [177] J.A. Hinkley, A Blister Test for Adhesion of Polymer Films to SiO₂, *The Journal of Adhesion*. 16 (1983) 115–125. <https://doi.org/10.1080/00218468308074909>.
- [178] A.N. Gent, L.H. Lewandowski, Blow-off pressures for adhering layers, *Journal of Applied Polymer Science*. 33 (1987) 1567–1577. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070330512>.
- [179] M. Kappes, G.S. Frankel, N. Sridhar, Adhesion and adhesion degradation of a pressure sensitive tape on carbon steel, *Progress in Organic Coatings*. 69 (2010) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.05.005>.
- [180] B.C. Rincon Troconis, G.S. Frankel, Effect of Roughness and Surface Topography on Adhesion of PVB to AA2024-T3 using the Blister Test, *Surface and Coatings Technology*. 236 (2013) 531–539. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.046>.

- [181] Y.-H. Lai, D.A. Dillard, A study of the fracture efficiency parameter of blister tests for films and coatings, *Journal of Adhesion Science and Technology*. 8 (1994) 663–678. <https://doi.org/10.1163/156856194X00410>.
- [182] M.G. Allen, S.D. Senturia, Analysis of Critical Debonding Pressures of Stressed Thin Films in the Blister Test, *The Journal of Adhesion*. 25 (1988) 303–315. <https://doi.org/10.1080/00218468808071269>.
- [183] J. Bourbon, Analyse comparée des stratégies de qualification de la durabilité des revêtements polymères et interfaces collées, Thèse de doctorat, Bordeaux, 2022. <https://www.theses.fr/2022BORD0380>.
- [184] B.M. Malyshev, R.L. Salganik, The strength of adhesive joints using the theory of cracks, *International Journal of Fracture*. 1 (1966) 114–128. <https://doi.org/10.1007/BF00186749>.
- [185] K.-T. Wan, Y.-W. Mai, Fracture mechanics of a shaft-loaded blister of thin flexible membrane on rigid substrate, *Int J Fract*. 74 (1996) 181–197. <https://doi.org/10.1007/BF00036264>.
- [186] M.G. Allen, S.D. Senturia, Application of the Island Blister Test for Thin Film Adhesion Measurement, *The Journal of Adhesion*. 29 (1989) 219–231. <https://doi.org/10.1080/00218468908026488>.
- [187] S. Sikorski, Measurement of adhesion using the island blister test, Thèse doctorale, Massachusetts Institute of Technology, 1994.
- [188] D.A. Dillard, Y. Bao, The Peninsula Blister Test: A High and Constant Strain Energy Release Rate Fracture Specimen for Adhesives, *The Journal of Adhesion*. 33 (1991) 253–271. <https://doi.org/10.1080/00218469108026498>.
- [189] Y.-S. Chang, Y.-H. Lai, D.A. Dillard, The Constrained Blister—A Nearly Constant Strain Energy Release Rate Test for Adhesives, *The Journal of Adhesion*. 27 (1989) 197–211. <https://doi.org/10.1080/00218468908048453>.
- [190] M. Parsons, A. Polyakova, E.V. Stepanov, A. Hiltner, E. Baer, Evaluation of the Constrained Blister Test for Measuring Adhesion, *The Journal of Adhesion*. 68 (1998) 45–63. <https://doi.org/10.1080/00218469808029579>.

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Table des matières

I.	Matériaux étudiés	59
1.	Réseau polyépoxyde	59
2.	Mise en œuvre des échantillons	61
a.	Stœchiométrie	61
b.	Elaboration des échantillons	62
c.	Cycle de réticulation	63
II.	Techniques et conditions expérimentales	65
1.	Techniques de caractérisation physico-chimiques	65
a.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	65
b.	Analyses spectroscopiques infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	66
c.	Analyse mécanique dynamique (DMA)	66
d.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	66
2.	Méthodes électrochimiques	67
a.	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	67
b.	Microscopie électrochimique à balayage (SECM)	69
3.	Tests mécaniques	70
a.	Essais de traction	70
b.	Blister test	71
	Références	76

Ce chapitre a pour but de décrire les matériaux utilisés pour la réalisation du réseau polyépoxyde testé dans le cadre de ce travail de thèse. Nous y présentons également les techniques d'analyses utilisées pour étudier et caractériser les matériaux ainsi que l'évolution de leurs propriétés au cours du vieillissement.

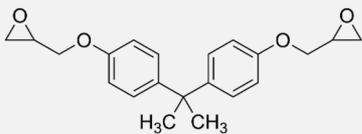
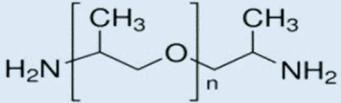
I. Matériaux étudiés

Dans cette étude, nous examinons les comportements des systèmes polyépoxydes, qui sont couramment utilisés comme peintures anticorrosion. Les systèmes étudiés ici sont constitués uniquement d'un diépoxyde et d'un durcisseur aminé, sans l'ajout de charges, pigments, solvants ou additifs. L'objectif de cette étude est d'analyser la réponse du polymère pur, isolé des autres composants, afin de mieux comprendre ses propriétés et concevoir des formulations de revêtements polyépoxydes pour optimiser leur performance anticorrosion.

1. Réseau polyépoxyde

Le réseau polyépoxyde étudié est composé de diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) réticulé à l'aide d'un durcisseur aminé appelé Jeffamine ED-230. Dans cette étude, nous désignerons ce mélange sous le nom de DGEBA/Jeffamine230. Les caractéristiques des deux réactifs sont détaillées dans le Tableau II-1.

Tableau II- 1 : Caractéristiques des constituants de la matrice époxy

Composé	DGEBA	Jeffamine ED-230
Formule chimique	$C_{21}H_{24}O_4$ 	$CH_3CH(NH_2)CH_2[OCH_2CH(CH_3)]_nNH_2$  $n=2,3$
Masse volumique	1,16 g/cm ³ à 25 °C	0,948 g/cm ³ à 25 °C
Masse molaire	340,41 g/mol	~230 g/mol
Masse équivalente	170,21 g/eq	57,5 g/eq
Fonctionnalité	2	4
Fournisseur	 SIGMA-ALDRICH	

Les réactifs ont été utilisés tels que reçus, sans traitements ni purifications supplémentaires.

Les fonctions amine de la Jeffamine ED-230 réagissent avec les fonctions époxyde de la DGEBA, après ouverture du cycle oxirane, ce qui permet de relier les chaînes macromoléculaires et de former un réseau tridimensionnel réticulé [1–3] (cf. partie (B.II) du chapitre (I)). A partir des formules présentées dans le Tableau II-1, il est alors possible de représenter un motif élémentaire du réseau DGEBA/Jeffamine230 idéal comme sur la Figure II-1 [4].

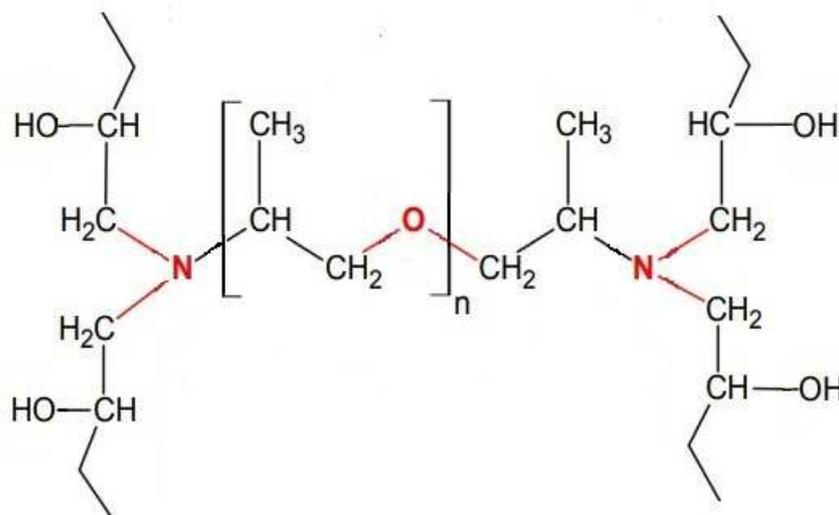


Figure II- 1 : Représentation d'un motif élémentaire du réseau DGEBA/Jeffamine230 idéal ($n=2,3$)

Les propriétés du réseau polyépoxyde DGEBA/Jeffamine230, telles que la densité de réticulation et le paramètre de solubilité d'Hildebrand (δ), ont été estimées dans le cadre de la thèse d'Elkebir [5], en se basant sur des systèmes macromoléculaires théoriques idéaux (Tableau II-2).

Tableau II- 2 : Les propriétés théoriques du réseau DGEBA/Jeffamine230

Densité de réticulation \mathbf{x} (mol/kg)	2,19
Paramètre de solubilité d'Hildebrand δ (MPa ^{1/2})	22,20

Ces paramètres peuvent donner une information sur le comportement des réseaux polymères vis-à-vis des principaux solvants. Selon les travaux de Fayolle et Verdu [6] ainsi que ceux de Chauffaille et al. [7], il a été observé que la miscibilité entre un polymère et un solvant augmente lorsque l'écart entre leurs paramètres de solubilité diminue. Pour rappel, le paramètre de solubilité de l'eau se situe entre 40 et 45 MPa^{1/2} d'après les auteurs [6,8,9].

2. Mise en œuvre des échantillons

a. Stœchiométrie

Afin de déterminer les proportions des deux réactifs nécessaires à l'obtention d'un mélange stœchiométrique, des essais de DSC ont été réalisés, dans les travaux de thèse d'Elkebir [5], avec différentes fractions massiques de Jeffamine ED-230. Pour chaque fraction, plusieurs essais ont été effectués. Les fractions massiques de Jeffamine ED-230 (w_{jeff}) mises en jeu ont été déterminées grâce à l'équation (II-1) :

$$w_{jeff} = \frac{m_{jeff}}{m_{jeff} + m_{DGEBA}} \quad (II - 1)$$

Avec m_{jeff} et m_{DGEBA} les masses respectives de Jeffamine ED-230 et de DGEBA présentes dans le mélange.

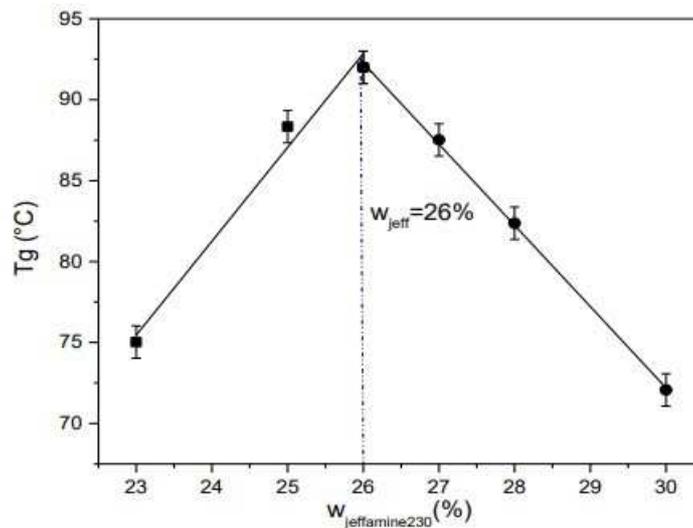


Figure II- 2 : Evolution de la T_g du système en fonction de la fraction massique de Jeffamine ED-230 [5]

La Figure II-2 présente la variation de la température de transition vitreuse (T_g), mesurée lors de la deuxième chauffe de l'essai de DSC, en fonction de la fraction massique de Jeffamine230. La courbe permet de déterminer la stœchiométrie du mélange entre la résine époxy et le durcisseur. Lorsque le mélange est stœchiométrique, cela signifie que toutes les fonctions réactives du système réagissent entre elles, ce qui se traduit par une enthalpie de réaction et une température de transition vitreuse (T_g) maximales [2,10,11]. Pour ce système, 26% est la fraction massique de Jeffamine ED-230 correspondant à la quantité optimale nécessaire pour obtenir un mélange stœchiométrique.

b. *Elaboration des échantillons*

Le système DGEBA/Jeffamine230 a été mis en œuvre sous forme de films libres d'une épaisseur de $130\pm 20\ \mu\text{m}$ et de revêtements d'une épaisseur de $150\pm 10\ \mu\text{m}$.

Une fois les deux composants (DGEBA & Jeffamine ED-230) placés dans un bécher en proportions stœchiométriques (Figure II-3 (1)), ils sont mélangés à l'aide d'un agitateur mécanique fonctionnant à 500 tr/min pendant 10 minutes. Ensuite, la vitesse de l'agitateur est augmentée à 6000 tr/min pendant 2 minutes afin de provoquer une légère formation de mousse dans le mélange, ce qui permet d'éliminer une partie des bulles d'air piégées (Figure II-3 (2)). Par la suite, le mélange est dégazé dans un dessiccateur sous vide pendant 20 minutes à température ambiante (Figure II-3 (3)).

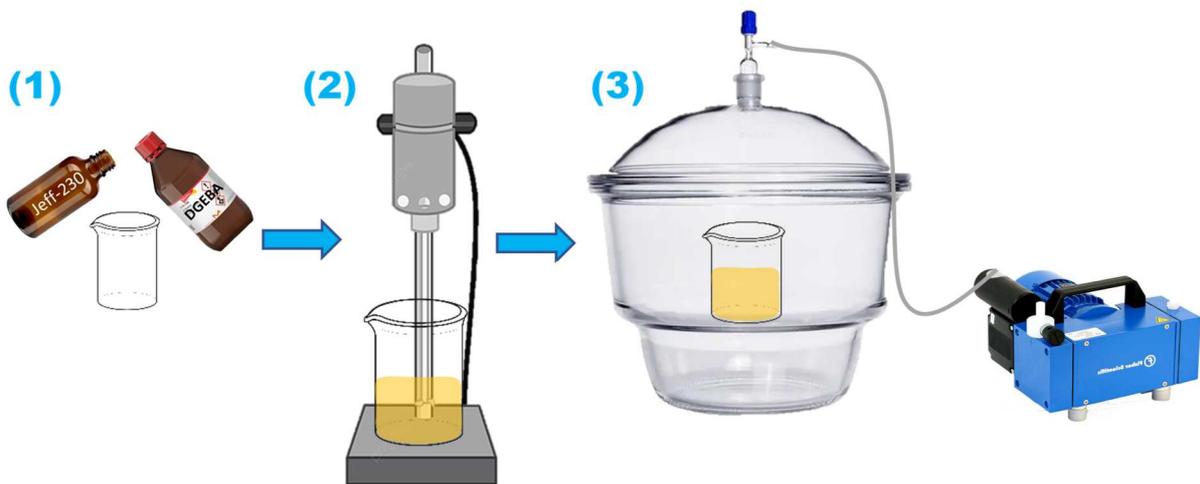


Figure II- 3 : Schéma descriptif des étapes de la préparation de la résine époxy étudiée

Une fois que la résine époxy a été dégazée, elle est prête à être utilisée pour fabriquer des films libres et des revêtements. La Figure II-4 illustre le schéma de l'outillage utilisé pour la fabrication de ces deux types d'échantillons.

Pour la fabrication des films libres (Figure II-4 (a)), la résine est appliquée entre deux plaques en acier recouvertes d'une feuille de téflon. Pour maintenir une épaisseur finale contrôlée, des bandes de scotch sont utilisées comme cales pour espacer les plaques. Ces cales servent également à limiter la thermo-oxydation des résines et à assurer une uniformité d'épaisseur tout au long du processus de fabrication.

Pour la fabrication des revêtements, le mélange stœchiométrique est déposé sur des plaques d'aluminium qui ont été préalablement nettoyées à l'acétone sous ultrasons, lesquelles sont

ensuite placées entre les deux plaques de moules en acier revêtus d'un film en Teflon (Figure II-4 (b)). L'aluminium utilisé comme substrat pour cette étude est de type A-46 (Plaque Q-Panel, type R). La composition chimique est détaillée dans le Tableau II-3.

Tableau II- 3 : Composition chimique du substrat aluminium de type A-46

Composition	Mn	Fe	Cr	Cu	Ti	Si	Al
% massique	0,83	0,26	0,19	0,05	0,05	0,04	98,58

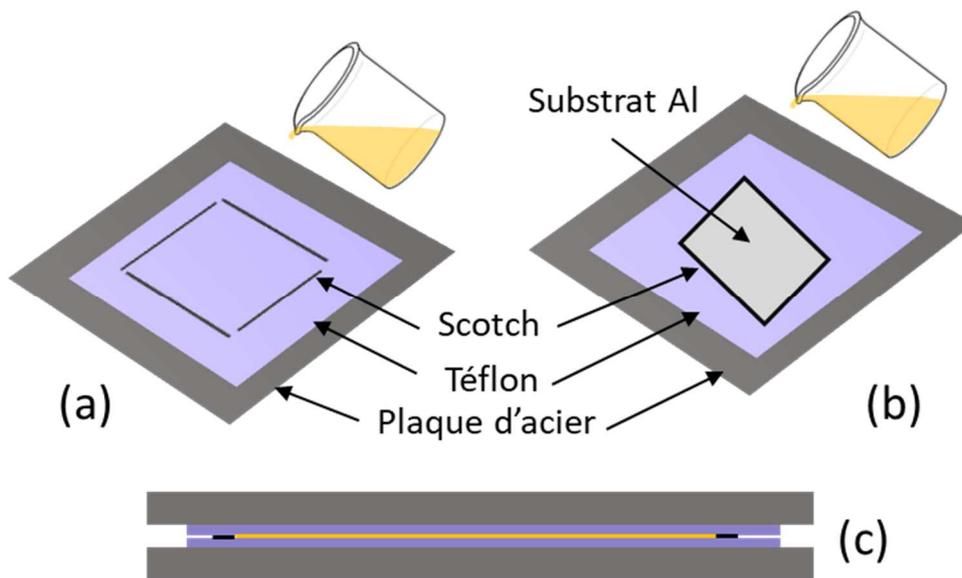


Figure II- 4 : Schéma de l'outillage utilisé pour la fabrication des deux types d'échantillons (a) films libres (b) revêtements (c) l'ensemble du moule

Les deux types d'échantillons, bien placés dans le moule (Figure II-4 (c)), sont soumis au même cycle de réticulation dans une étuve programmable de marque Memmert® UF55^{PLUS}.

c. Cycle de réticulation

De précédentes études [12,13] ont montré qu'un cycle de réticulation approprié doit comporter au moins deux étapes de montée en température. Initialement, la première étape est réalisée à une température inférieure à la température de transition vitreuse (T_g) du matériau (généralement entre 40°C et 80°C). Cette première étape vise à amorcer la réticulation du matériau tout en limitant l'exothermie de la réaction, qui pourrait entraîner des dommages au matériau final. Par la suite, une deuxième étape est effectuée à une température plus élevée, dépassant la T_g finale du matériau, afin d'atteindre un état d'équilibre thermodynamique et d'achever le processus de réticulation.

Dans ses travaux de thèse sur le système DGEBA/Jeffamine230, Elkebir [5] a proposé un protocole de cuisson adapté, qui permet d'obtenir un réseau homogène totalement réticulé.

Le cycle de réticulation se compose de 4 étapes distinctes, tel que représenté dans la Figure II-5. Tout d'abord, une première étape d'une durée d'une heure à une température de 40°C est réalisée afin de stabiliser le matériau et d'éliminer les bulles piégées dans la résine. Ensuite, deux étapes intermédiaires (la première d'une durée de trois heures à une température de 60°C, suivie d'une seconde d'une heure à 80°C) sont effectuées pour permettre une réticulation progressive du matériau. Enfin, une dernière étape d'une durée de sept heures à une température de 120°C (supérieure à la température de transition vitreuse (T_g)) est réalisée pour obtenir un réseau macromoléculaire homogène.

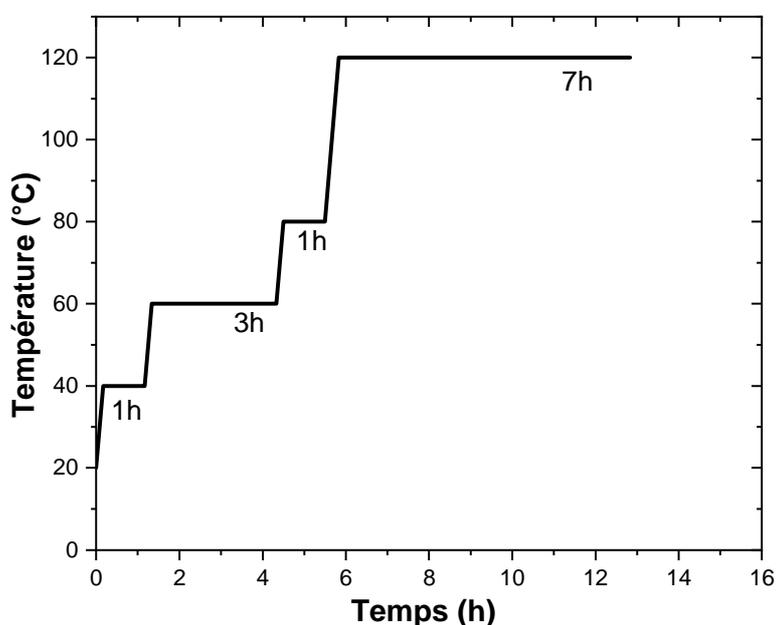


Figure II- 5 : Cycle de réticulation du système DGEBA/Jeffamine230

Pour prévenir le vieillissement physique (VP) des échantillons, il est essentiel d'assurer un refroidissement rapide en dessous de la température de transition vitreuse (T_g). Au cours du processus de mise en forme, et plus précisément lors du refroidissement du matériau, la mobilité moléculaire diminue considérablement lors de la vitrification [6,14,15]. La méthode de refroidissement rapide, similaire à une trempe, fige la structure macromoléculaire, ce qui permet de limiter efficacement l'apparition du VP.

Pour réaliser ce refroidissement rapide, les moules à 120°C sont placés entre deux souffleries pendant une durée de 20 minutes, permettant ainsi un refroidissement optimal ($\sim 4,5$ °C/min). Le montage utilisé pour cette procédure est illustré sur la Figure II-6.

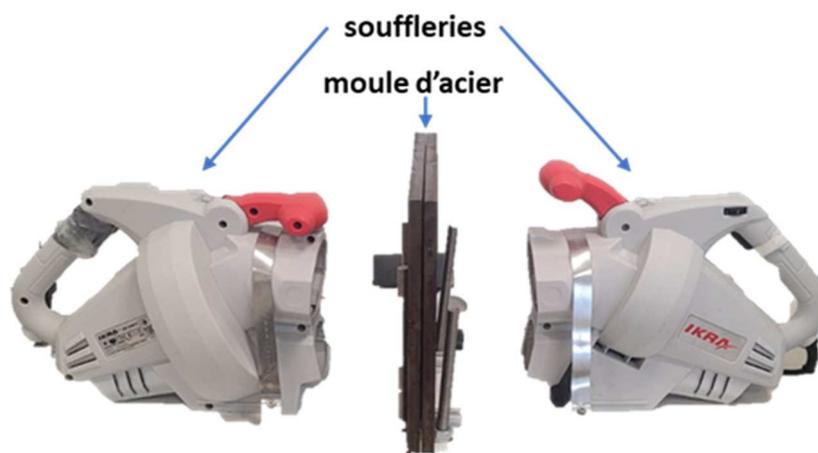


Figure II- 6 : Montage du refroidissement rapide

Dans le chapitre suivant, nous aborderons en détail la génération du vieillissement physique (VP) en utilisant différentes méthodes de refroidissement graduel.

Une fois la mise en œuvre terminée, les échantillons (films libres et revêtements) sont placés dans des dessiccateurs contenant des gels de silice, sous vide à l'ambiante. Ce mode de stockage est essentiel pour prévenir l'absorption d'humidité présente dans l'air, car celle-ci pourrait modifier les propriétés initiales de notre matériau d'étude.

II. Techniques et conditions expérimentales

Dans le cadre de cette étude, les résines polyépoxydes sont soumises à diverses techniques physico-chimiques, électrochimiques et mécaniques afin de caractériser leurs propriétés initiales et leurs évolutions lors des vieillissements.

1. Techniques de caractérisation physico-chimiques

a. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer les variations des échanges de chaleur entre un échantillon à étudier et une référence. Elle est utilisée pour caractériser le système DGEBA/Jeffamine230. Les courbes DSC ont été obtenues en utilisant environ 10 ± 1 mg de matériau époxy, dans des capsules « Tzero Aluminium » pour les systèmes secs et « Tzero Hermetic » pour les systèmes saturés en eau, sur un instrument DSC Q-2000 (TA Instruments) en mode modulé (MDSC) pour évaluer notamment la température de transition vitreuse T_g à différents états et pour quantifier le vieillissement physique (Chapitre I, partie C.II.2). Une modulation de température, de $\pm 0,48$

°C toutes les 60 s, a été superposée à un balayage de température (2 °C/min) de 20 °C à 140 °C, soit environ 50 °C au-dessus de la T_g. Après avoir atteint 140 °C, un refroidissement a été initié jusqu'à 20 °C, puis une deuxième montée en température jusqu'à 160 °C a été effectuée, le tout à la même vitesse de balayage en température. Toutes les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'azote avec un débit de 50 ml/min. Plusieurs échantillons identiques ont été testés pour la reproductibilité.

b. Analyses spectroscopiques infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Des analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été effectuées sur le système DGEBA/Jeffamine230 afin d'identifier les principaux pics caractéristiques des groupes chimiques présents dans le réseau polymère et suivre la dégradation éventuelle de la structure chimique des réseaux polyépoxydes au cours des vieillissements. Nous avons utilisé un spectromètre Thermo-Nicolet Magna IR 760 équipé d'un accessoire Smart MIRacle ATR avec un cristal de diamant. Les spectres ont été collectés sur une plage de 500-4000 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹. Chaque spectre a été produit par co-addition de 64 balayages. Plusieurs spécimens identiques ont été testés pour la reproductibilité.

c. Analyse mécanique dynamique (DMA)

La DMA permet de mesurer les propriétés mécaniques et viscoélastiques du matériau étudié mais également de visualiser ses relaxations structurales. Il est alors possible de mettre en évidence la température de relaxation principale α et les températures de relaxation secondaires. L'appareillage utilisé est une DMA Q800 de la marque TA Instrument en mode tension. Les paramètres analysés seront le module de conservation E', le module de perte E'' et le facteur d'amortissement tan (δ), qui correspond au rapport entre E'' et E'. Le même protocole d'étude est appliqué à tous les échantillons. Ce dernier consiste en l'application d'une amplitude de déformation de 10 μ m lors d'une montée en température de 20°C à 140°C à une vitesse de 3°C/min. La fréquence appliquée est de 1 Hz. Les échantillons ont une forme rectangulaire d'environ 15 mm de longueur, 4 mm de largeur et 0,13 mm d'épaisseur. Au moins 2 échantillons identiques sont testés.

d. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) a été employée pour évaluer la quantité d'eau absorbée dans la matrice polymère DGEBA/Jeffamine230. Les échantillons, d'une masse approximative de 25 \pm 3 mg, ont été placés dans des capsules en alumine (Alu Oxide) de 900 μ L. La méthode implique une montée en température progressive de 30 °C à 150 °C, à une vitesse de chauffe

de 2 °C par minute, suivie d'un isotherme à 150 °C pendant 20 minutes, sous atmosphère d'argon avec un débit de 30 g/l. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un système METTLER TOLEDO TGA 2 (STAR® System). Plusieurs échantillons ont été testés pour garantir la reproductibilité des résultats.

2. Méthodes électrochimiques

Afin d'étudier les mécanismes d'absorption d'eau par les revêtements, il est nécessaire d'utiliser des méthodes appropriées. Bien que la gravimétrie soit la méthode la plus couramment utilisée, elle n'est pas applicable aux revêtements en raison de la différence de masse importante entre le substrat et le revêtement [16,17]. Par conséquent, l'étude des mécanismes d'absorption d'eau par les revêtements est réalisée à l'aide d'une méthode électrochimique : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Pour mesurer l'évolution dimensionnelle (gonflement) des revêtements, à différents degrés du vieillissement, la microscopie électrochimique à balayage (SECM) a été utilisée.

a. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) consiste à appliquer une perturbation en potentiel sous forme d'une onde sinusoïdale à un point de polarisation du système, puis à enregistrer la réponse en courant du système sur une plage de fréquences spécifiques. Cette technique permet de distinguer les différentes contributions du système étudié en fonction de leur vitesse. Les fréquences élevées mettent en évidence les processus rapides, tandis que les fréquences plus basses révèlent la contribution des processus plus lents.

Lorsqu'un substrat métallique est recouvert d'un revêtement organique parfaitement étanche, nous pouvons décrire le système à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE) [18–21]. Ce circuit est composé d'une résistance de solution (R_s), qui représente la résistivité de la solution dans laquelle le système est immergé, et d'un condensateur plan (de capacité C) placé en série qui représente le revêtement appliqué sur le substrat métallique.

La capacité diélectrique (C) du revêtement reflète les caractéristiques physiques et chimiques du revêtement lui-même. Elle est liée à la permittivité relative du système selon l'équation (II-2).

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{d} \quad (II - 2)$$

Avec C : capacité du système étudié, ϵ_0 : permittivité du vide, ϵ_r : permittivité relative du système, S : surface de l'échantillon exposée et d : épaisseur du revêtement.

Il est important de noter que la permittivité relative du système est considérablement inférieure (3 à 8) à celle de l'eau (proche de 80) [22,23]. Ainsi, lors de l'immersion des revêtements, la permittivité relative du revêtement va augmenter en fonction de la quantité d'eau absorbée. Les mesures de la capacité diélectrique au cours du vieillissement hygrothermique permettent alors de calculer la quantité d'eau absorbée.

Les mesures SIE ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat Gamry REF 600+ au potentiel de circuit ouvert dans la gamme de fréquences 10 Hz - 1 MHz (12 points/décade). Une perturbation sinusoïdale de 50 mV rms a été choisie afin de mesurer l'absorption d'eau dans les revêtements DGEBA/Jeffamine230. En effet, lors de leur immersion en solution NaCl 30g/L, les revêtements (supposés sans défaut) se comportent de manière idéale (comportement capacitif pur sans processus faradique), ce qui permet d'utiliser une amplitude de perturbation plus importante que celle généralement utilisée dans les systèmes sous contrôle redox (cinétique ou diffusionnel, comme la corrosion). Ainsi, un comportement purement capacitif a été observé dans toute la gamme de fréquences, sans processus faradique, comme cela a déjà été rapporté dans nos travaux précédents [4].

Comme la partie haute fréquence de l'impédance est entièrement dominée par la réponse capacitive du revêtement [21,24], la capacité du revêtement (C_{HF}) a été calculée à une haute fréquence fixe ($f=10$ kHz) en utilisant les parties réelle (Z') et imaginaire (Z'') de l'impédance, comme le montre l'équation (II-3) :

$$C_{HF} = \frac{-Z''}{2\pi \times f \times ((Z')^2 + (Z'')^2)} \quad (II - 3)$$

En se basant sur la relation de Brasher et Kingsbury [25] et l'évolution de la capacité du revêtement C^t en fonction de la durée d'immersion, la fraction volumique d'eau peut être calculée (équation II-4) :

$$\chi_v(\%) = \frac{\log\left(\frac{C_{HF}^t}{C_{HF}^0}\right)}{\log(\varepsilon_w(T))} \times 100 \quad (II - 4)$$

Avec χ_v : prise en eau volumique, C_{HF}^t : capacité du revêtement au temps t, C_{HF}^0 : capacité initiale du revêtement et $\varepsilon_w(T)$: permittivité relative de l'eau en fonction de la température.

b. Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

La microscopie électrochimique à balayage SECM, du modèle M470 de la marque Biologic, a été utilisée pour mesurer in situ le gonflement des substrats revêtus. Ces échantillons ont été immergés dans une solution de NaCl à 3% (massique) avec l'ajout de 10 mM de ferrocyanure de potassium ($K_4[Fe(CN)]_6$) en tant qu'espèce redox. Les expériences SECM ont été réalisées à différentes températures d'immersion (30, 40 et 50 °C). Une microélectrode de 10 μm a été utilisée comme sonde. La sonde a été polarisée à 0,6 V/Ag/AgCl afin d'obtenir l'oxydation des ions ferrocyanure. Le courant de la sonde a été mesuré en approchant la sonde du substrat dans la direction z (courbe d'approche) avec une vitesse très lente de 0,5 $\mu\text{m/s}$. Lorsque la sonde est positionnée loin du substrat ($z = 0$), le courant de la sonde est constant car la concentration du médiateur redox est constante. Lorsque la sonde se rapproche du substrat, la diffusion du médiateur redox est bloquée par le revêtement isolant, sa concentration diminue à la surface de la sonde et donc, le courant diminue. La courbe d'approche est alors en mode « feedback négatif ».

La distance entre la sonde et le substrat revêtu à l'état initial est d_0 . Pendant l'immersion dans la solution saline, l'épaisseur du revêtement augmente en raison du gonflement et la distance d entre la sonde et le substrat revêtu devient plus petite que la distance initiale d_0 . L'épaisseur du revêtement est donc calculée comme l'évolution de la distance entre la sonde et l'échantillon gonflé (Figure II-7) [26,27].

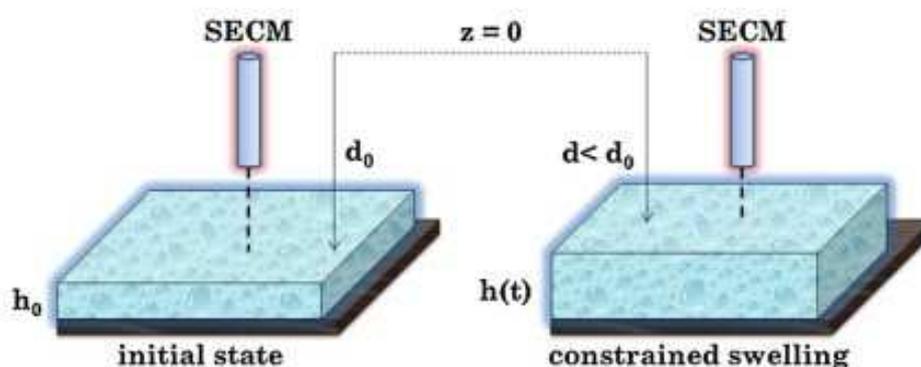


Figure II- 7 : Illustration schématique de la méthode SECM utilisée pour déterminer le gonflement du revêtement. La distance d entre la sonde et le substrat revêtu diminue en raison du gonflement. [26]

3. Tests mécaniques

Différents tests mécaniques sont employés pour évaluer les propriétés des réseaux polyépoxydes en tant que films libres ou revêtements, tant à leur état initial qu'au cours de leur vieillissement.

a. Essais de traction

Pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sous forme de films libres au cours du vieillissement hygrothermique couplé (ou pas) avec le vieillissement physique, des essais de traction sont réalisés. Ces essais sont effectués à l'aide d'une machine InstronTM 5969 (Figure II-8) équipée de mors pneumatiques (à 6 bars) et d'une cellule de force de 1 kN.



Figure II- 8 : Appareil de l'essai de traction InstronTM 5969

Les essais de traction ont été réalisés conformément à la norme ISO 527-2 [28] avec une vitesse de traction de 1 mm/min. Les mesures comprennent la détermination du module d'Young et de la contrainte maximale de chaque échantillon (les paramètres les plus répandus dans la littérature [29–31]). Pour obtenir des résultats fiables, au moins cinq essais sont réalisés pour chaque série et les résultats sont ensuite moyennés. Le module d'Young est calculé par régression des contraintes à des déformations de 0,05 % et 0,25 %. Les essais sont effectués à température ambiante.

b. Blister test

Pour préparer les échantillons de revêtement destinés au « Blister test », la résine a été appliquée, de la même manière que les revêtements sur Q-Panel expliquées dans la partie I.2.b de ce chapitre, sur des disques plats en aluminium A-46 comportant un trou de 6 mm de diamètre au centre (Figure II-9) afin de permettre par la suite l'injection sous pression du fluide sous le revêtement. Ces disques ont d'abord été polis à l'aide de papier de carbure de silicium de grain 2400, puis nettoyés à l'acétone. Il est essentiel de refermer le trou, avec une gommette autocollante ronde, afin d'empêcher la résine liquide DGEBA/Jeffamine230 de pénétrer dans celui-ci pendant le durcissement. Ainsi, lors de l'exécution du test de blister, aucune concentration de contrainte n'apparaît au niveau de la circonférence du trou, ce qui élimine tout risque de défaillance cohésive du revêtement.

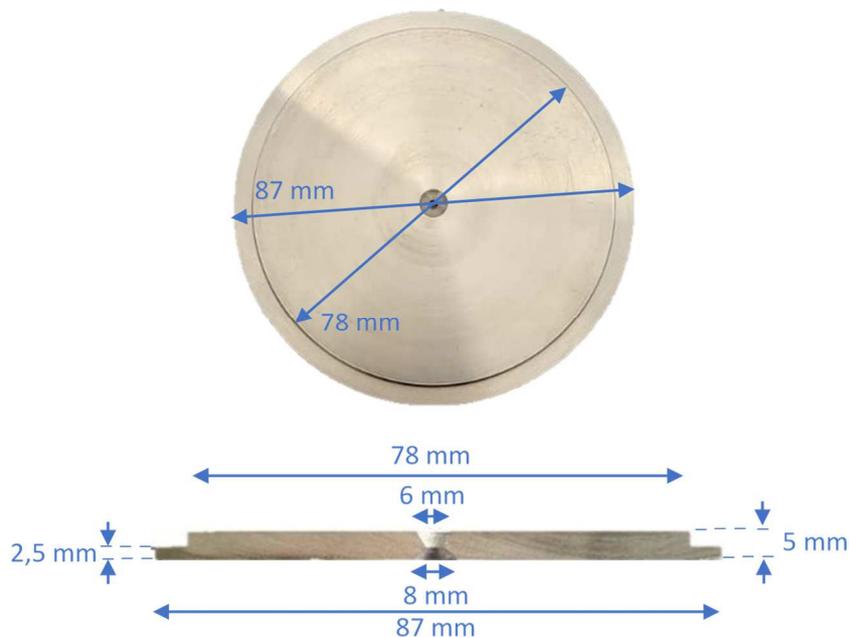


Figure II- 9 : Géométrie de l'éprouvette de blister test

Le dispositif de l'essai du « blister test » se compose de trois éléments principaux : un montage pour accueillir l'échantillon étudié, un circuit hydraulique permettant l'injection du fluide et la mesure de la pression, ainsi qu'une instrumentation complémentaire utilisée pour suivre la formation du blister et la propagation de la décohésion. De plus, le dispositif d'essai est axisymétrique.

L'éprouvette est placée sur un solide support qui intègre le circuit hydraulique pour l'injection du fluide à l'intérieur de celle-ci. Ce montage, constitué d'acier inoxydable pour éviter toute

corrosion (Figure II-10 (a)), permet de positionner les éprouvettes circulaires de manière centrée sur le point d'injection. Un joint torique est inséré entre le substrat et le support pour garantir l'étanchéité de l'ensemble.

Le système d'injection du fluide (Figure II-10 (b)), qui permet l'application d'une pression hydraulique sous le revêtement, est composé d'un tube en acier inoxydable haute pression reliant le support de l'éprouvette à une seringue en acier inoxydable haute pression (KD Scientific 780803 / 20 mL). La seringue est fixée sur une pousse-seringue programmable (KDS 410) qui permet le pilotage du déplacement du piston permettant de relever la pression mesurée par le capteur. Un raccord type té (T) en acier inoxydable est utilisé pour connecter le capteur de pression (Swagelok, modèle Transducer, plage de mesure de 0 à 250 bars) au circuit.

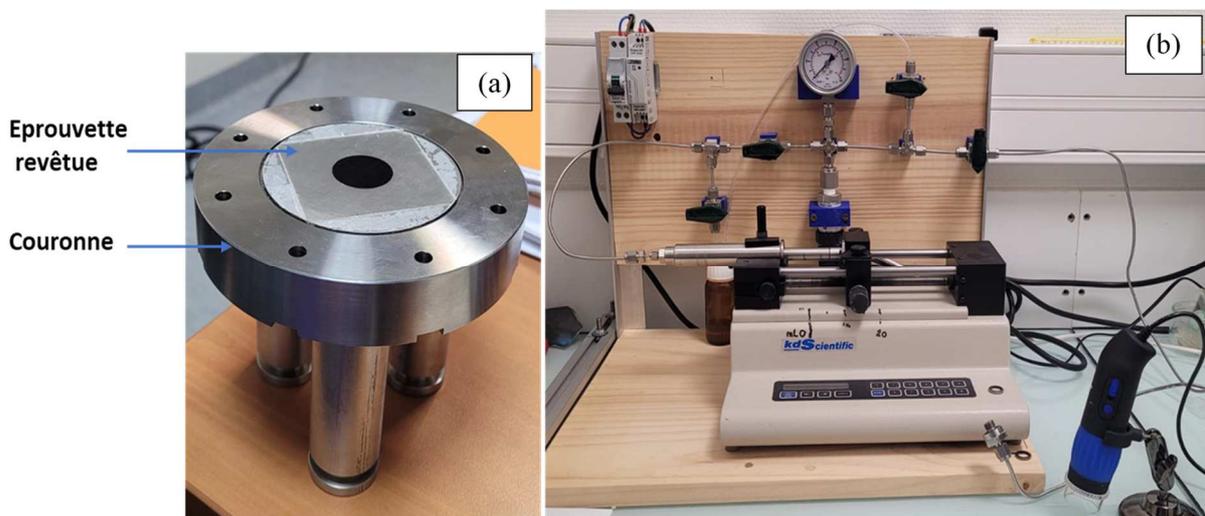


Figure II- 10 : Présentation (a) du montage de porte échantillon (b) du système d'injection de fluide

Un programme interne (codé en Wolfram Mathematica) a été développé pour mesurer la pression et contrôler le déplacement du piston de la seringue pendant le blister test. Ce programme est conçu pour fournir une interface simple et facile à utiliser pour contrôler les conditions d'essai et surveiller les résultats. Les utilisateurs peuvent facilement définir et ajuster le volume injecté et la vitesse d'injection, ce qui garantit que le revêtement est soumis au niveau de contrainte approprié et que les résultats sont précis et fiables. Le programme permet également aux utilisateurs de suivre la progression de l'essai en temps réel, avec des indicateurs visuels clairs des lectures de pression et de volume injecté.

Enfin, une Digital Microscope Camera (OWL MiraZoom MZ902) est positionnée au-dessus de l'éprouvette revêtue pour observer la formation du blister et sa propagation.

La Figure II-11 représente le schéma général de l'essai de blister utilisé dans cette étude.

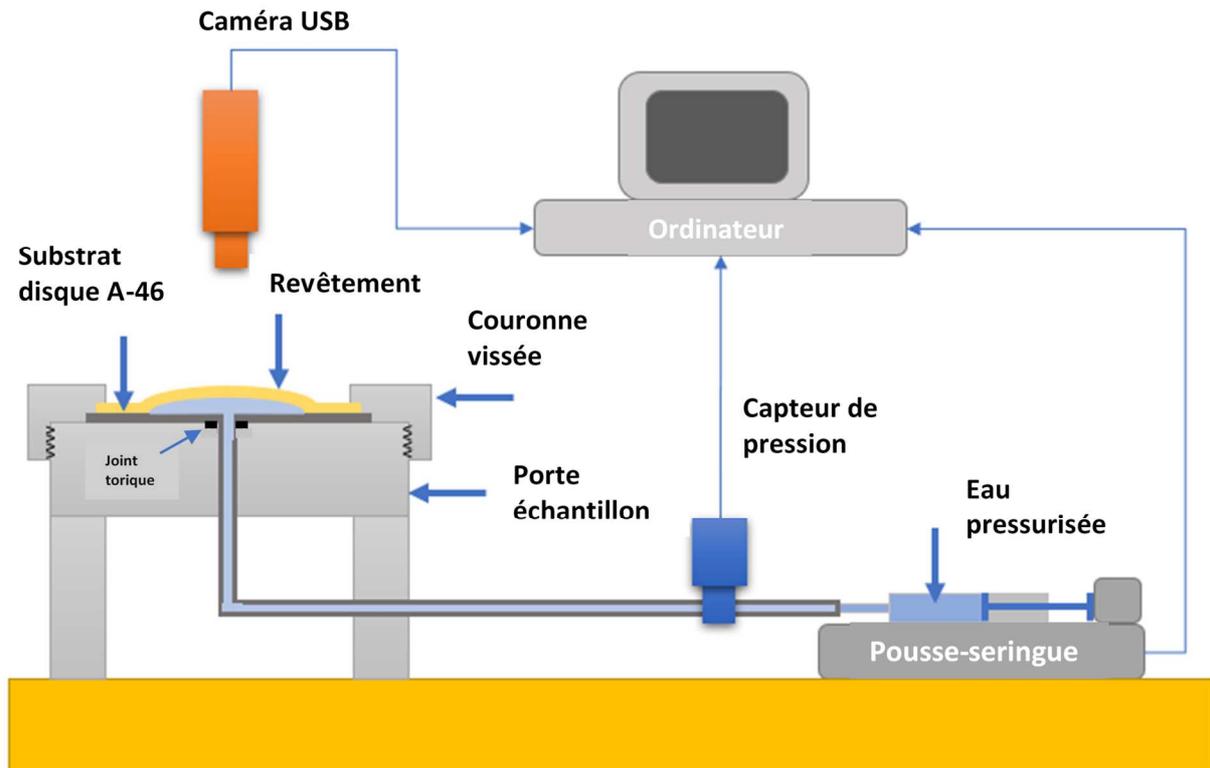


Figure II- 11 : Schéma général de l'essai de blister

✚ Les essais de faisabilité du blister test

Les premiers essais du blister test ont été réalisés dans le but de déterminer les paramètres essentiels pour réussir le test. Notre objectif était de trouver les conditions optimales, notamment la vitesse d'injection et la méthode de bouchage du trou, qui garantiraient la fiabilité des résultats.

Dans un premier temps, trois différentes vitesses d'injection ont été testées (50, 350 et 1400 $\mu\text{L}/\text{min}$) sur un système DGEBA/Jefamine230 non vieilli. Comme le montre la Figure II-12, nous avons obtenu la réponse du système en termes de pression en fonction du temps du test. Les trois vitesses testées ont présenté des valeurs identiques de pression critique (pression de défaillance du revêtement), la seule différence résidait dans la durée du test. Pour cette raison, nous avons choisi de travailler avec la vitesse de 350 $\mu\text{L}/\text{min}$, qui offrait une durée de test raisonnable.

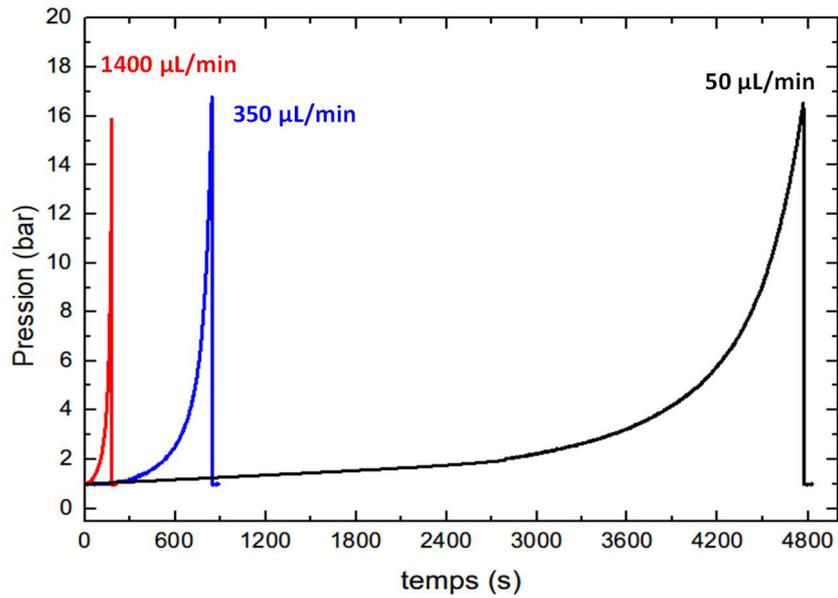


Figure II- 12 : Comparaison des vitesses d'injection et de leur impact sur la pression de défaillance du revêtement non vieilli.

La Figure II-13 présente différentes méthodes que nous avons testées pour boucher le trou afin d'éviter le coulage de la résine lors de la mise en forme des revêtements. La première méthode testée a impliqué l'utilisation de la cire en paraffine. L'idée était que la cire boucherait le trou lors de l'application de la résine sur l'éprouvette et disparaîtrait lors de la montée en température pendant la cuisson (avec une température de fusion de ~ 60 °C). Cependant, en raison de la géométrie du trou de l'éprouvette (Figure II-9), la cire n'a pas pu s'échapper comme prévu.

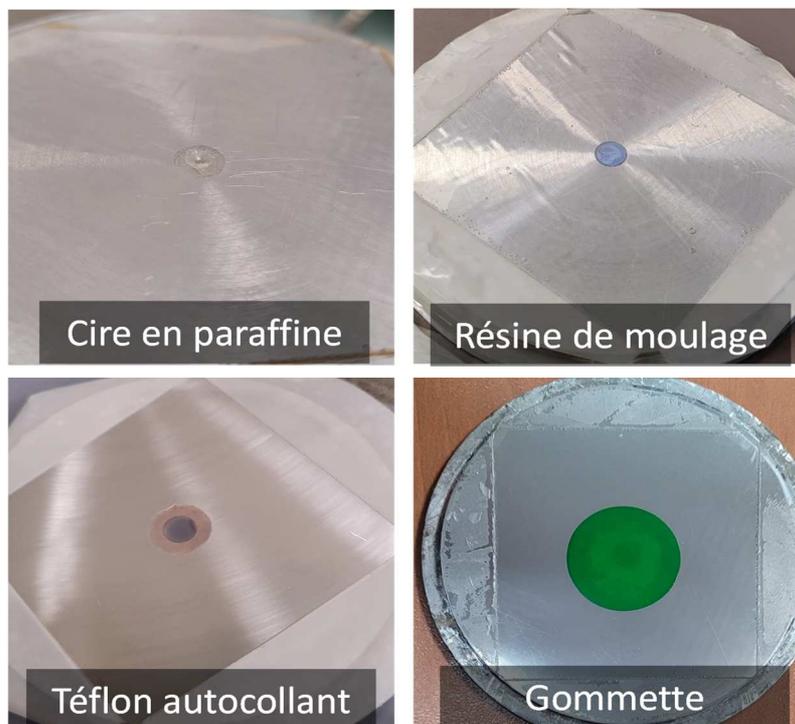


Figure II- 13 : Les différentes méthodes testées pour boucher le trou du blister test

Ensuite, plusieurs méthodes ont été testées, notamment l'utilisation de la résine de moulage ainsi que du film de téflon autocollant. Ce dernier a été largement utilisé avant que nous ne passions à l'utilisation d'une gommette autocollante ronde d'un diamètre de 24 mm. Cette modification visait à éviter toute concentration de contraintes au niveau de la circonférence du trou, éliminant ainsi tout risque de défaillance cohésive du revêtement, contrairement au film de téflon de diamètre plus petit (6 ou 10 mm) ayant entraîné de nombreuses défaillances cohésives comme la montre la Figure II-14.

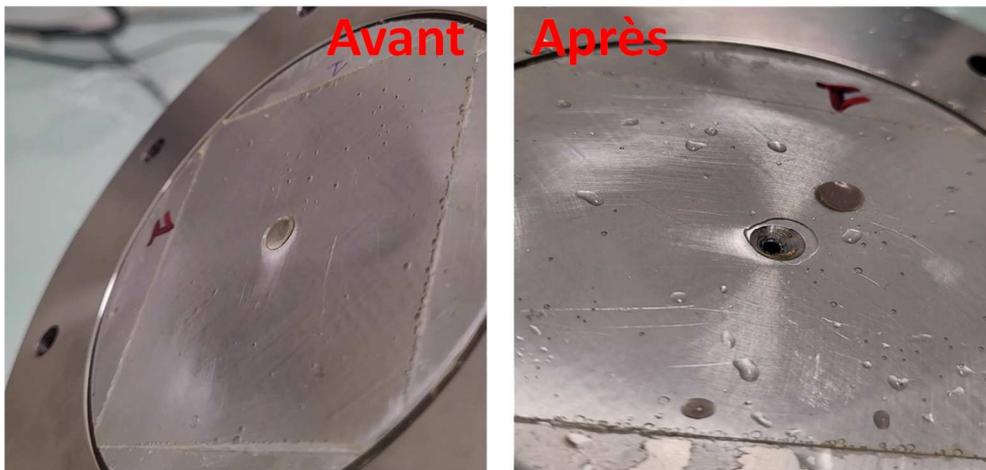


Figure II- 14 : Exemple d'une défaillance cohésive sur un revêtement non vieilli, utilisant un téflon autocollant de 6 mm pour le bouchage du trou, avec un débit de 350 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Références

- [1] T.F. Saunders, M.F. Levy, J.F. Serino, Mechanism of the tertiary amine-catalyzed dicyandiamide cure of epoxy resins, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 5 (1967) 1609–1617. <https://doi.org/10.1002/pol.1967.150050711>.
- [2] Y. Malajati, Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, Université Blaise Pascal, 2009. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00725456/document>.
- [3] J. Mijović, L. Tsay, Correlations between dynamic mechanical properties and nodular morphology of cured epoxy resins, *Polymer*. 22 (1981) 902–906. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(81\)90265-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(81)90265-2).
- [4] Y. Elkebir, S. Mallarino, D. Trinh, S. Touzain, Effect of physical ageing onto the water uptake in epoxy coatings, *Electrochimica Acta*. 337 (2020) 135766. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135766>.
- [5] Y. Elkebir, Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes, (n.d.) 183.
- [6] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, *Techniques de l'Ingénieur*. (2005) 22.
- [7] S. Chauffaille, Durabilité des assemblages collés : aspects mécaniques et physico-chimiques, Thèse de doctorat, Bordeaux 1, 2011. <https://www.theses.fr/2011BOR14237> (accessed June 21, 2023).
- [8] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, Chapter 18 - Properties Determining Mass Transfer In Polymeric Systems, in: D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis (Eds.), *Properties of Polymers (Fourth Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2009: pp. 655–702. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00018-2>.
- [9] W. Zeng, Y. Du, Y. Xue, H.L. Frisch, Solubility Parameters, in: J.E. Mark (Ed.), *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer, New York, NY, 2007: pp. 289–303. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_16.
- [10] F.G. Garcia, B.G. Soares, V.J.R.R. Pita, R. Sánchez, J. Rieumont, Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 2047–2055. <https://doi.org/10.1002/app.24895>.
- [11] F. Bignotti, S. Pandini, F. Baldi, R. De Santis, Effect of the resin/hardener ratio on curing, structure and glass transition temperature of nanofilled epoxies, *Polym Compos.* 32 (2011) 1034–1048. <https://doi.org/10.1002/pc.21120>.
- [12] D.D. Nguyen, Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, Thèse doctorale, Université de La Rochelle, 2012.
- [13] F. Piasecki, Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, 2013.
- [14] S.M. Kuo, E.M. Woo, Sub-Tg molecular relaxation and enthalpy relaxation behavior in amorphous glassy poly(ether imide), *J Polym Res.* 4 (1997) 213–219. <https://doi.org/10.1007/s10965-006-0027-x>.
- [15] S.L. Simon, D.J. Plazek, J.W. Sobieski, E.T. McGregor, Physical aging of a polyetherimide: Volume recovery and its comparison to creep and enthalpy measurements, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 35 (1997) 929–936. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19970430\)35:6<929::AID-POLB7>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19970430)35:6<929::AID-POLB7>3.0.CO;2-C).
- [16] V.B. Mišković-Stanković, D.M. Dražić, Z. Kačarević-Popović, The sorption characteristics of epoxy coatings electrodeposited on steel during exposure to different corrosive agents, *Corrosion Science*. 38 (1996) 1513–1523. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00042-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00042-X).

- [17] G.W. Walter, The application of impedance methods to study the effects of water uptake and chloride ion concentration on the degradation of paint films—II. Free films and attached/free film comparisons, *Corrosion Science*. 32 (1991) 1085–1103. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90095-7](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90095-7).
- [18] N. Fredj, Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques, Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2008.
- [19] D. Nguyen Dang, B. Peraudeau, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feugas, S. Touzain, Effect of mechanical stresses on epoxy coating ageing approached by Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements, *Electrochimica Acta*. 124 (2014) 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.111>.
- [20] A. Amirudin, D. Thieny, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Progress in Organic Coatings*. 26 (1995) 1–28. [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(95\)00581-1](https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00581-1).
- [21] A.S. Castela, A.M. Simões, Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements, *Progress in Organic Coatings*. 46 (2003) 130–134. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00220-5).
- [22] J.N. Murray, Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part III: Multiple test parameter measurements, *Progress in Organic Coatings*. 31 (1997) 375–391. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00099-4).
- [23] D. Loveday, P. Peterson, Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, *JCT CoatingsTech*. 2 (2004).
- [24] S. Duval, M. Keddam, M. Sfaira, A. Srhiri, H. Takenouti, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Epoxy-Vinyl Coating in Aqueous Medium Analyzed by Dipolar Relaxation of Polymer, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B520. <https://doi.org/10.1149/1.1512667>.
- [25] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *J. Appl. Chem.* 4 (1954) 62–72. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010040202>.
- [26] G. Bouvet, T. Dao, S. Mallarino, X. Feugas, S. Touzain, In situ monitoring of organic coating swelling by dynamic mechanical analysis and scanning electrochemical microscopy, *Progress in Organic Coatings*. 96 (2016) 13–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.01.026>.
- [27] C. Vosgien Lacombe, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, S. Touzain, Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation: a possible explanation of the different values obtained by electrochemical Impedance spectroscopy and gravimetry, *Electrochimica Acta*. 231 (2017) 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.051>.
- [28] ISO 527-2:2012, Plastiques — Détermination des propriétés en traction — Partie 2: Conditions d'essai des plastiques pour moulage et extrusion, ISO. (n.d.). <https://www.iso.org/fr/standard/56046.html>.
- [29] A. Le Guen-Geffroy, P.-Y. Le Gac, B. Habert, P. Davies, Physical ageing of epoxy in a wet environment: Coupling between plasticization and physical ageing, *Polymer Degradation and Stability*. 168 (2019) 108947. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108947>.
- [30] A.L. Guen-Geffroy, Marine ageing and fatigue of carbon/epoxy composite propeller blades, thèse doctorat, Université de Bretagne occidentale - Brest, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02612622> (accessed August 20, 2023).
- [31] E.S.-W. Kong, Physical aging in epoxy matrices and composites, in: Springer, USA, 1986: pp. 125–171. https://doi.org/10.1007/3-540-16423-5_14.

**CHAPITRE III : Étude du vieillissement
physique et hygrothermique : influence
de leur couplage sur les propriétés des
films libres époxy**

Table des matières

I.	Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial -----	81
1.	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	81
2.	Analyse calorimétrique différentielle modulée (MDSC).....	83
3.	Analyse thermomécanique (DMA)	84
4.	Essai de traction	85
II.	Étude du vieillissement physique (VP) dans le système DGEBA/Jeffamine230 -----	86
1.	Protocole de préparation des échantillons avec vieillissement physique (VP)	86
2.	Quantification du vieillissement physique (VP)	88
3.	Modélisation du vieillissement physique	93
III.	Étude du vieillissement hygrothermique (VH) : Interaction VP-VH dans le système DGEBA/Jeffamine230-----	96
1.	Méthode de vieillissement.....	96
2.	Influence du vieillissement physique (VP) sur le vieillissement hygrothermique (VH)	97
IV.	Impact du couplage VP/VH sur les propriétés du système DGEBA/Jeffamine230--	108
1.	Evolution des propriétés physico-chimiques lors du couplage VP/VH.....	108
2.	Effet du couplage VP/VH sur les propriétés mécaniques	114
V.	Synthèse-----	117
	Références -----	120

Ce chapitre présente une investigation sur le vieillissement physique et hygrothermique des films libres DGEBA/Jeffamine230. Nous commençons par une étude préliminaire des caractéristiques initiales, physico-chimiques et mécaniques, de cette résine époxy. Nous nous intéressons ensuite à l'étape de génération du Vieillissement Physique (VP), liée spécifiquement au processus de refroidissement après réticulation. Puis, nous abordons la quantification du VP à l'aide de la DSC modulée (MDSC), ainsi que la modélisation de son évolution par le modèle Kohlrausch-Williams-Watts (KWW). La partie suivante se concentre sur le Vieillissement Hygrothermique (VH) et l'influence du VP sur la saturation en eau et la cinétique de la diffusion. Enfin, nous examinons le couplage entre VP et VH et son impact sur les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du système DGEBA/Jeffamine230.

I. Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial

Dans cette partie, nous exposons une étude préliminaire portant sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la résine époxy DGEBA/Jeffamine230 sous forme de films libres. Ces échantillons ont été soumis à un refroidissement rapide après le cycle de réticulation, minimisant au maximum le vieillissement physique (cf. Chapitre II, I-2-c).

1. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Une caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée sur les films libres DGEBA/Jeffamine230. Cette analyse visait à identifier les pics caractéristiques majeurs et à déterminer la nature des groupes chimiques présents dans la structure du réseau polymère.

La Figure III-1 présente le spectre obtenu pour le système DGEBA/Jeffamine230 et le Tableau III-1 fournit des détails sur les attributions spécifiques de ces bandes, lesquelles s'accordent avec les caractéristiques rapportées dans la littérature concernant les résines époxy [1–3].

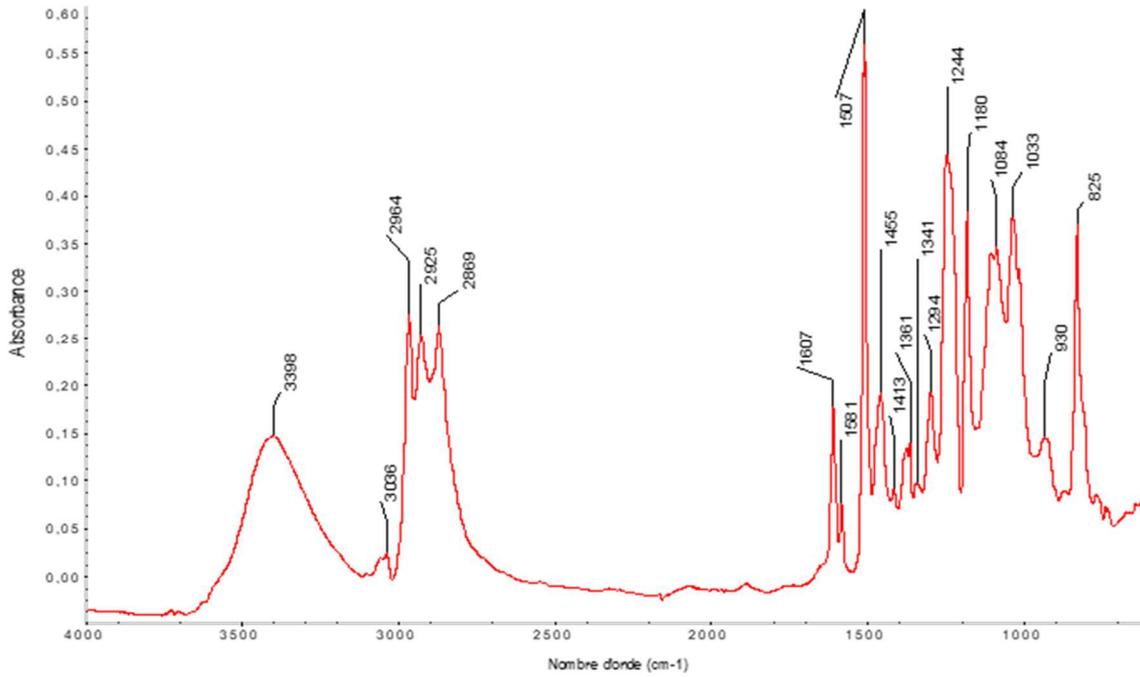


Figure III- 1 : Spectre FTIR du réseau DGEBA/Jeffamine230

Tableau III- 1 : Bandes d'absorption en FTIR pour le réseau DGEBA/Jeffamine230

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3398	$\nu_{O-H...}$ (alcool)
3036	ν_{C-H} aromatique
2964	ν_{C-H} aliphatique
2925	
2869	
1607	$\nu_{C=C}$ aromatique
1581	
1507	δ_{CH_2} cisaillement
1455	
1413	δ_{OH} (alcool)
1361	δ_{CH_2} sym. (torsion)
1341	δ_{CH_2} asym. (wagg)
1244	$\nu_{C(O)} - OC(alkyl)$ éther/Phényle
1180	$\delta_{CH(O-O)} + \nu_{C(O)} - OC(alkyl)$
1084	ν_{C-OH} (alcool)
1033	$\nu_{C(O)O} - C(alkyl)$ éther
1011	ν_{C-H} aromatique
825	γ_{OH} alcool (hors du plan)
	γ_{CH} aromatique

Il est observé que la bande d'absorption à 915 cm⁻¹, généralement associée à la vibration du cycle oxirane (cycle époxyde), est absente. Cette absence confirme que la réticulation de la résine polymère DGEBA/Jeffamine230 est complète (système complètement réticulé).

2. Analyse calorimétrique différentielle modulée (MDSC)

Pour caractériser les événements thermiques du réseau polymère DGEBA/Jeffamine230 et déterminer sa température de transition vitreuse T_g , des analyses calorimétriques différentielles modulées (MDSC) ont été effectuées sur des films libres. Le protocole utilisé est décrit dans la partie (II.1.a) du chapitre II. Le thermogramme (flux de chaleur total et « Reversing » en fonction de la température) obtenu est présenté dans la Figure III-2.

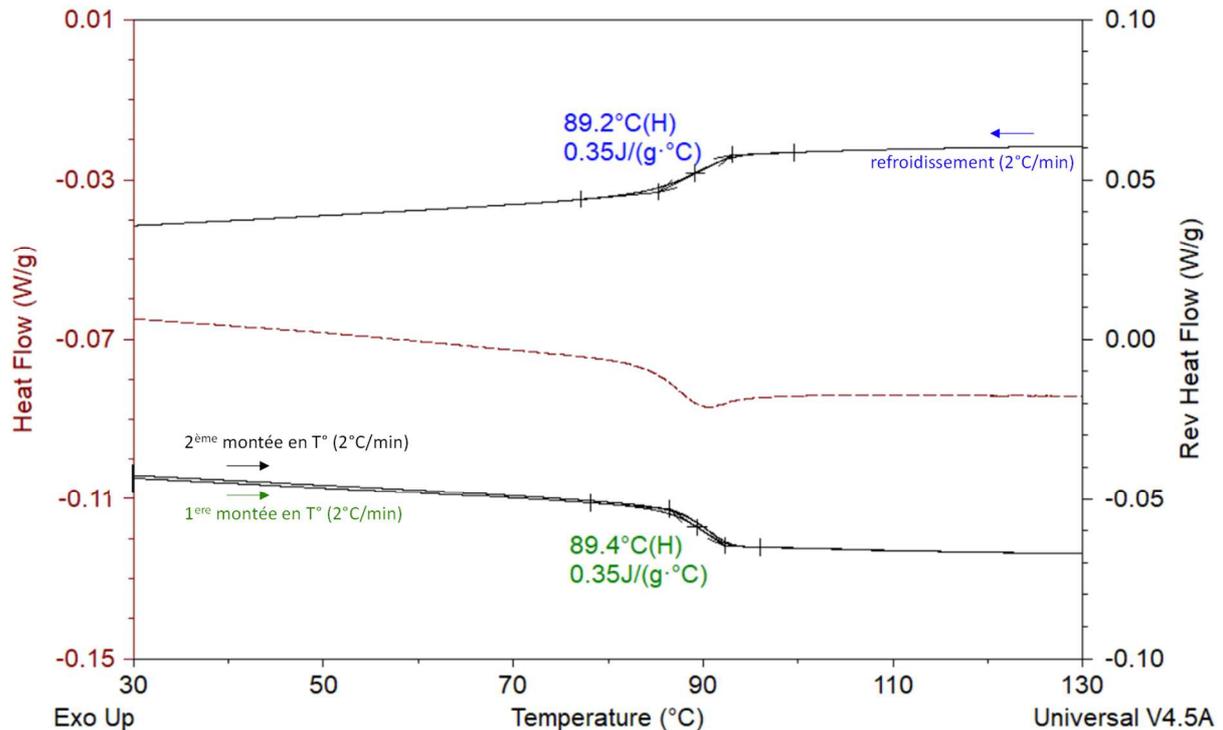


Figure III- 2 : Thermogramme MDSC obtenu pour le système DGEBA/Jeffamine230

Lors de la première montée en température, aucun pic exothermique n'est observé sur le flux de chaleur totale. De plus, lors de l'obtention de T_g identiques entre les deux montées en température sur le flux de chaleur « Reversing » confirment que le système étudié est totalement réticulé (même résultat trouvé précédemment avec FTIR). Cela est obtenu grâce à la dernière étape du cycle de cuisson, supérieure à T_g (7h à 120 °C).

Lors de la première montée, un petit pic endothermique, situé au niveau de la transition vitreuse, est visible sur le flux de chaleur totale et attribuable à la présence de vieillissement physique [4–8]. Ce VP a pu être généré soit :

- lors du refroidissement rapide appliqué au système après la dernière étape de cuisson à l'aide des souffleries. Dans ce cas, le protocole de refroidissement utilisé ne permettrait pas d'empêcher totalement le VP.

- lors de la montée en température. En effet, les vitesses de chauffe utilisées en MDSC sont faibles (2°C/min).

Il est à noter que lors d'une analyse DSC en mode standard sur le même système avec des vitesses de chauffe plus élevées (10 °C/min), ce pic endothermique n'est pas observé [9]. La faible vitesse de chauffe (2 °C/min) utilisée en MDSC est donc certainement en cause dans la génération du VP.

D'après les courbes obtenues lors de la chauffe et du refroidissement, le système DGEBA/Jeffamine230 présente un saut de capacité calorifique (ΔC_p) de 0,35 J/(g.K) et une Tg de l'ordre de 90 ± 1 °C, qui est une valeur proche de la valeur trouvée par Piasecki (87 °C) [2] et par Lee & Mckenna (87,3 °C) [10] pour le même système.

3. Analyse thermomécanique (DMA)

Il est également envisageable d'obtenir la température de relaxation principale en utilisant des essais thermomécaniques. Ces essais consistent à réaliser des balayages de température tout en soumettant les échantillons à des sollicitations mécaniques, ce qui permet d'observer les relaxations structurales au sein des matériaux examinés.

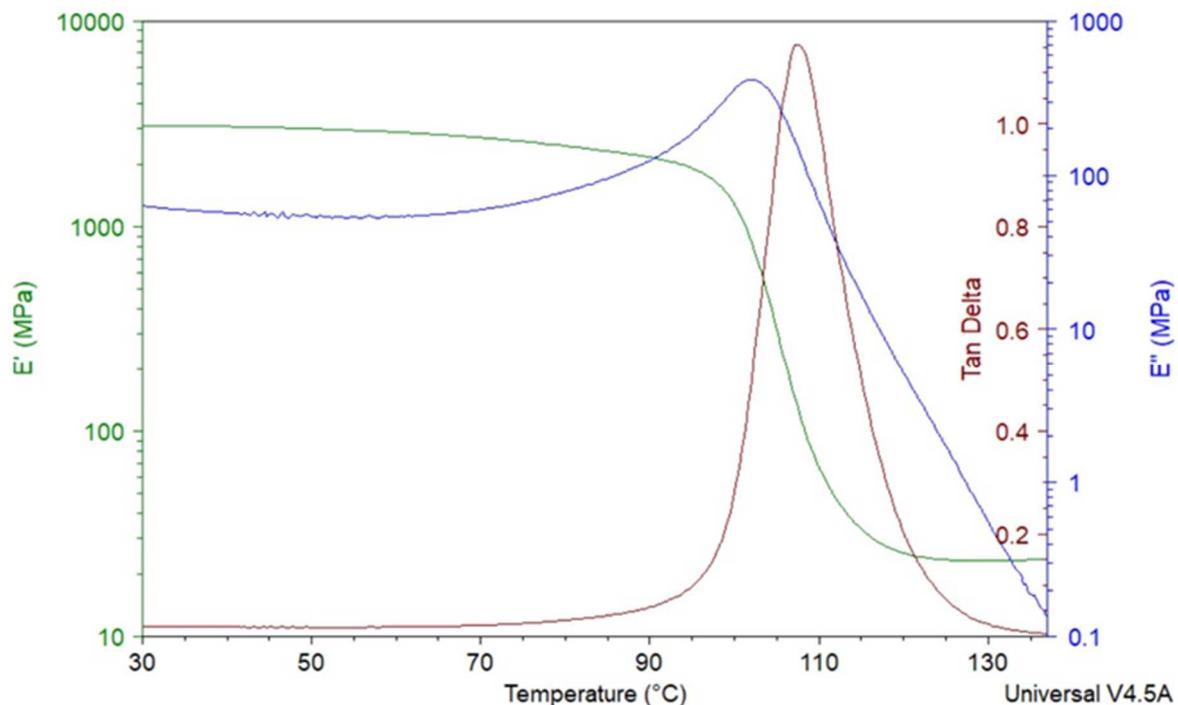


Figure III- 3 : Evolution du module de conservation E' , du module de perte E'' et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ pour le système DGEBA/Jeffamine230

Après la réalisation de ces essais, les relaxations structurales se manifestent sur la courbe du facteur d'amortissement $\tan \delta$ sous la forme de pics caractéristiques. Les données obtenues pour le système DGEBA/Jeffamine230 sont présentées dans la Figure III-3.

Les résultats nous montrent une relaxation qui se manifeste sur la courbe de $\tan \delta$ à une température de 106 °C, marquant la relaxation principale (α) en corrélation avec la transition vitreuse. Cette valeur diffère de celle obtenue par DSC (90 °C), une divergence couramment constatée dans la littérature [9,11,12] et qui s'explique par la différence de sollicitation entre les deux techniques de mesure. Cette disparité découle du fait que la relaxation α , évaluée par la DMA, marque la transition d'un réseau macromoléculaire figé mécaniquement (état vitreux) vers un état où les molécules deviennent mécaniquement mobiles (état caoutchoutique), tandis que la DSC se restreint aux propriétés thermodynamiques du système (influencées par la vitesse de chauffe).

4. Essai de traction

Les propriétés mécaniques initiales du réseau DGEBA/Jeffamine230 ont été obtenues grâce aux essais de traction réalisés jusqu'à rupture de l'échantillon (cf. chapitre II, partie II.3.a).

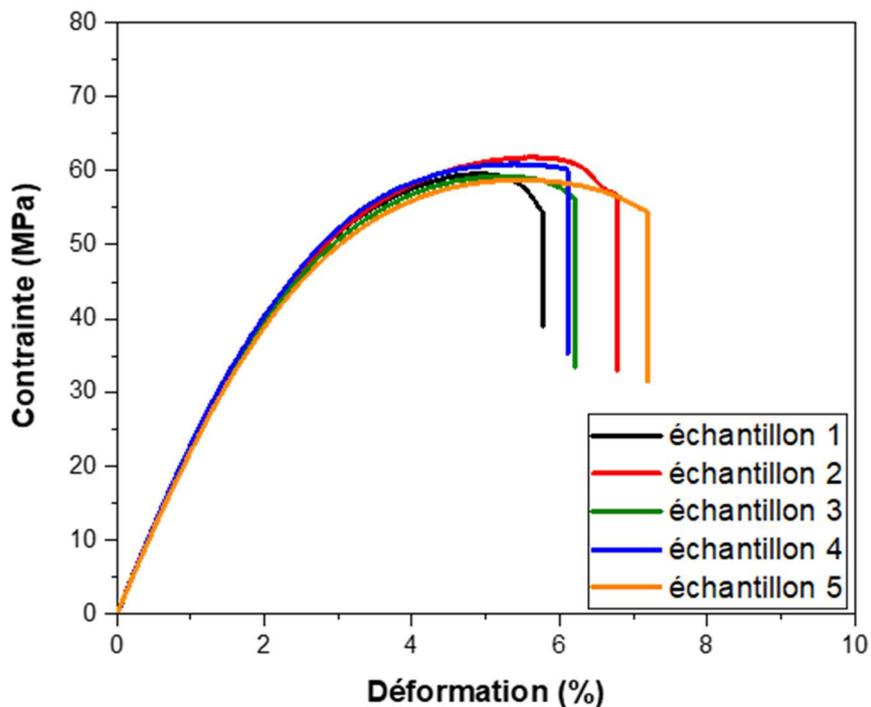


Figure III- 4 : Courbes typiques de contrainte-déformation du réseau DGEBA/Jeffamine230

La Figure III-4 regroupe les courbes contrainte-déformation des essais de traction obtenues pour le système initial DGEBA/Jeffamine230. Les résultats montrent une reproductibilité

remarquable, ce qui témoigne d'une homogénéité importante du réseau. Le comportement en traction des échantillons montre un comportement élasto-plastique typique avec une partie linéaire pour les faibles déformations.

Tableau III- 2 : Les valeurs moyennes des propriétés mécaniques obtenues par les essais de traction

Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
2413 ± 40	60 ± 2	6,4 ± 0,5

Le Tableau III-2 rassemble les valeurs des propriétés mécaniques obtenues à partir des courbes de traction pour le réseau polymère DGEBA/Jeffamine230. Ce dernier présente notamment une contrainte maximale d'environ $60 \pm 1,5$ MPa, une valeur qui se rapproche des données rapportées dans la littérature pour les systèmes époxy [13,14].

II. Étude du vieillissement physique (VP) dans le système DGEBA/Jeffamine230

La présente section du chapitre aborde tout d'abord le protocole permettant la génération du vieillissement physique (VP), en jouant sur l'étape de refroidissement après la cuisson du réseau polymère. Ensuite, nous quantifions ce phénomène par la MDSC et enfin nous modélisons l'évolution du VP à l'aide du modèle Kohlrausch-Williams-Watts (KWW).

1. Protocole de préparation des échantillons avec vieillissement physique (VP)

Pour un polymère amorphe à l'état caoutchoutique, les macromolécules présentent une mobilité relative entre elles. Cependant, lors de la mise en forme du polymère, précisément au cours de son refroidissement, cette mobilité moléculaire subit une diminution considérable. Ce processus conduit le polymère à entrer dans un état vitreux, phénomène connu sous le nom de vitrification. Lorsque le refroidissement est rapide et se produit à une température bien inférieure à la température de transition vitreuse ($T_g - 50^\circ\text{C}$), il induit une contraction du volume ainsi qu'un ralentissement notable des mouvements moléculaires à partir de cette température critique [15,16]. En conséquence, ce ralentissement empêche les relaxations structurales et donc le vieillissement physique (VP) [17].

Dans une étude précédente menée par Elkebir [9], sur le même système polymère (DGEBA/Jeffamine230), une cinétique de refroidissement très lente était appliquée afin

d'obtenir des films libres avec VP. Pour cela, les moules chauffés à 120°C étaient laissés dans l'étuve, four coupé et porte entrouverte.

Afin de mieux contrôler la génération du vieillissement physique dans le réseau polymère, deux protocoles de refroidissement différents et bien précis ont été appliqués dans notre travail. Le premier protocole consistait à retirer le moule contenant le film libre de résine époxy du four, après le plateau de 7 heures, et à le placer entre deux souffleries pour un refroidissement rapide (cf partie (I-2-c) du chapitre II). Le cycle de cuisson complet pour ce système sans VP est présenté dans la Figure III-5 (courbe noire avec lignes en pointillés). La température est rapidement abaissée en dessous de T_g , ce qui empêche la résine organique de vieillir physiquement. Le second protocole quant à lui consiste à maintenir le moule dans l'étuve. La température est abaissée de façon contrôlée ($\sim 0,5$ °C/min) jusqu'à un palier de refroidissement. Des vitesses de refroidissement supérieures ne sont pas possibles avec le matériel utilisé. Différentes températures (T_a^i ; i dans la plage de 88°C à 38°C) inférieures à T_g et différents temps (t_a^j ; j dans la plage de 1h à 76h) sont étudiés, comme le montre la courbe rouge de la Figure III-5, ce qui entraîne des quantités de vieillissement physique différentes.

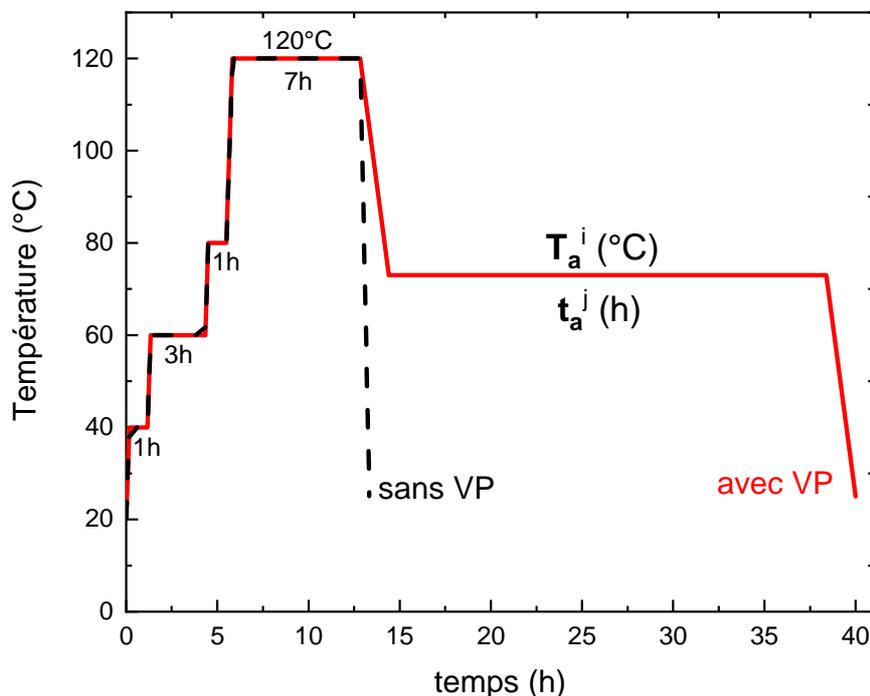


Figure III- 5 : Cycles de cuisson représentatifs des deux protocoles utilisés pour obtenir les systèmes sans et avec VP

2. Quantification du vieillissement physique (VP)

Le vieillissement physique des polymères peut se produire à toute température inférieure et proche de T_g . Il a été prouvé que la quantité de vieillissement physique dépendait à la fois de la durée et de la température auxquelles les systèmes ont été vieillis [17–19].

La Figure III-6 illustre les thermogrammes obtenus lors du premier passage pour les systèmes vieillis à différentes durées, avec un isotherme de 83 °C (soit $T_g - 7\text{ °C}$), en comparaison avec le système sans VP comme référence.

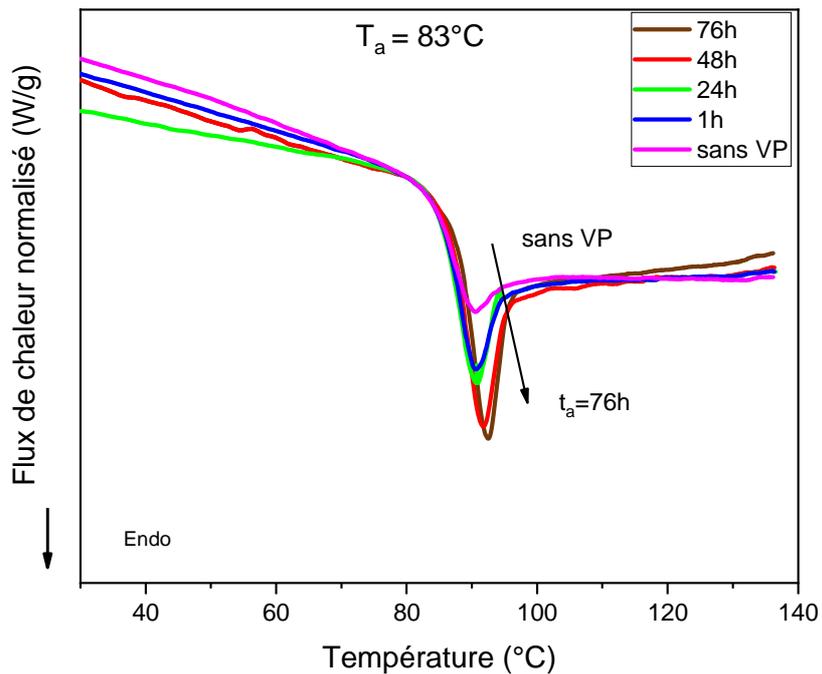


Figure III- 6 : Thermogrammes MDSC, en flux de chaleur normalisé, obtenus en chauffe pour des systèmes DGEBA/Jeffamine230 vieillis à 83 °C avec des durées différentes

Les thermogrammes des systèmes DGEBA/Jeffamine230 avec un VP obtenu de façon isotherme à 83 °C présentent un pic endothermique au niveau de T_g . L'augmentation du temps de vieillissement (t_a) a donc pour conséquence l'augmentation de l'intensité de ce pic. Le même comportement a déjà été remarqué par Lin et al. [20] sur un système époxy.

Pour quantifier précisément le vieillissement physique, nous avons effectué des analyses thermiques avec le mode modulé de la DSC (M-DSC). Dans ce mode, le thermogramme présente deux signaux : le flux de chaleur « reversing » (lié à la capacité calorifique) et le flux de chaleur « non-reversing » (lié à la cinétique) [21,22]. Ces deux signaux sont le résultat de la décomposition du changement d'enthalpie totale (flux de chaleur totale) [23,24].

Pour quantifier le vieillissement physique, deux signaux différents ont été analysés : le flux de chaleur totale et le flux de chaleur « non-reversing » (partie C.II.2 du chapitre I). La première méthode que nous présenterons est celle basée sur l'étude du flux de chaleur totale. Le VP est calculé à partir de la différence des surfaces créées entre le flux de chaleur totale des échantillons avec VP et sans VP ($VP = \Delta H = A - B$) sur les courbes du flux de chaleur totale en fonction de la température (Figure III-7).

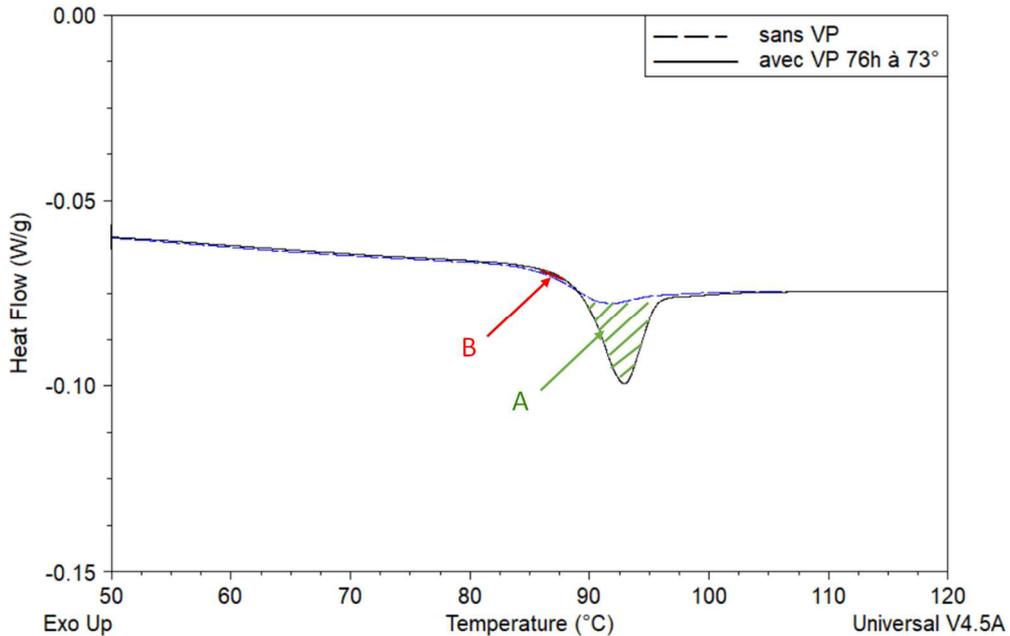


Figure III- 7 : Méthode de quantification du VP basée sur les courbes de flux de chaleur total (HF) lors de la 1^{ère} montée en température

La deuxième méthode utilise le flux de chaleur « non-reversing ». Les thermogrammes MDSC de deux systèmes sans et avec VP, obtenus par deux différents protocoles de refroidissement, sont donnés dans la Figure III-8.

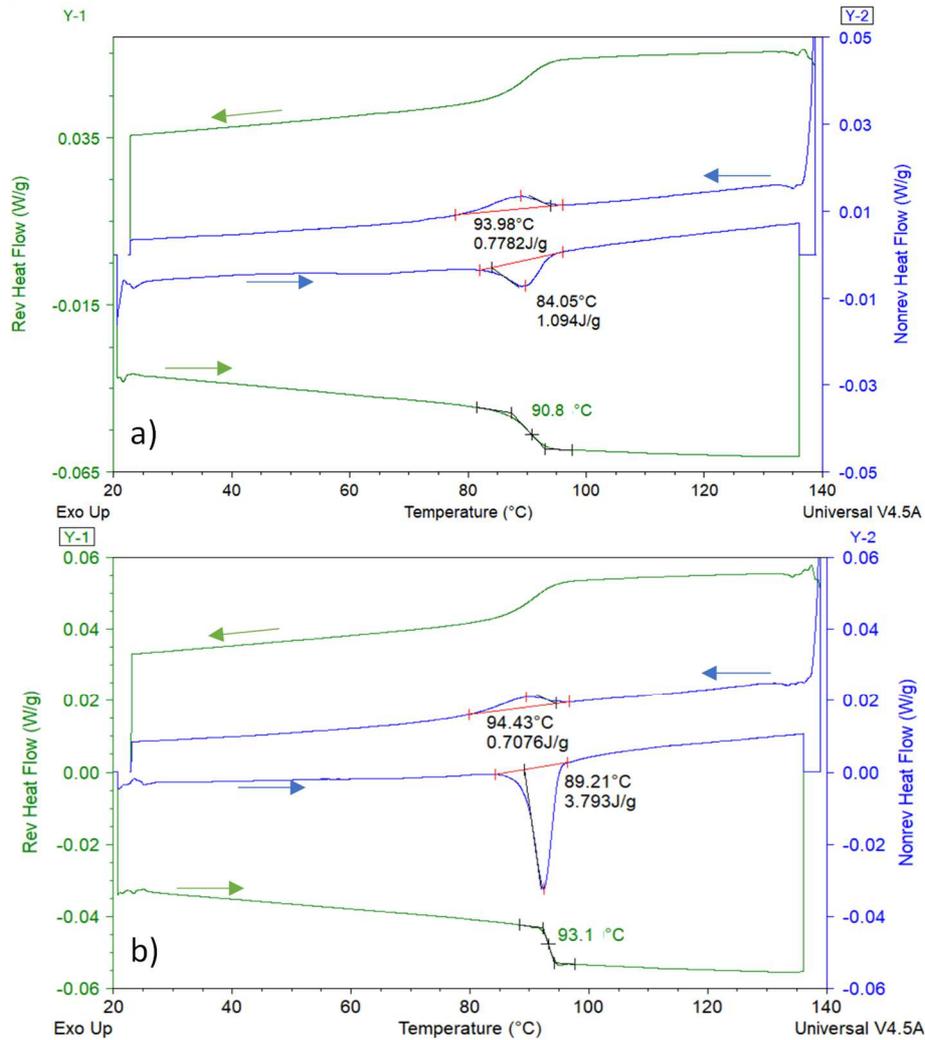


Figure III- 8 : Méthode de quantification du VP basée sur les courbes de flux de chaleur « non-reversing » (non-rev HF) lors de la 1^{ère} montée et la descente en température : a) sans VP, b) avec VP ($T_a=73^\circ\text{C}$ et $t_a=76\text{h}$)

Deux pics distincts se manifestent : l'un pendant la montée en température, associé au VP et à la fréquence de sollicitation, et l'autre lors du refroidissement, lié uniquement à la fréquence de sollicitation. La différence d'aire entre ces deux pics correspond à l'enthalpie de relaxation ΔH et révèle la quantité de vieillissement physique (VP) présente dans les systèmes étudiés (méthode de calcul donnée par le constructeur TA instrument).

Le thermogramme (a) de la Figure III-8 indique que même les systèmes qualifiés de « sans VP » affichent toutefois une légère quantité de VP (cf. partie I.2), avec une moyenne de $0,30 \pm 0,1$ J/g. Cette valeur sera soustraite de la valeur d'enthalpie de relaxation déterminée précédemment.

Grâce à la DSC en mode modulé, le phénomène de vieillissement physique est dissocié du phénomène de transition vitreuse. La valeur de T_g peut être alors précisément évaluée à partir du signal du flux de chaleur « reversing » (milieu de la transition) lors du premier passage. On

obtient alors une Tg d'environ 90 °C pour un système sans VP et une valeur légèrement plus élevée (93 °C) avec VP, en accord avec la littérature [24,25].

Les données quantifiant le vieillissement physique, obtenues par les deux méthodes MDSC à partir des systèmes soumis à divers paliers (temps/température) lors du refroidissement, sont rassemblées dans la Figure III-9.

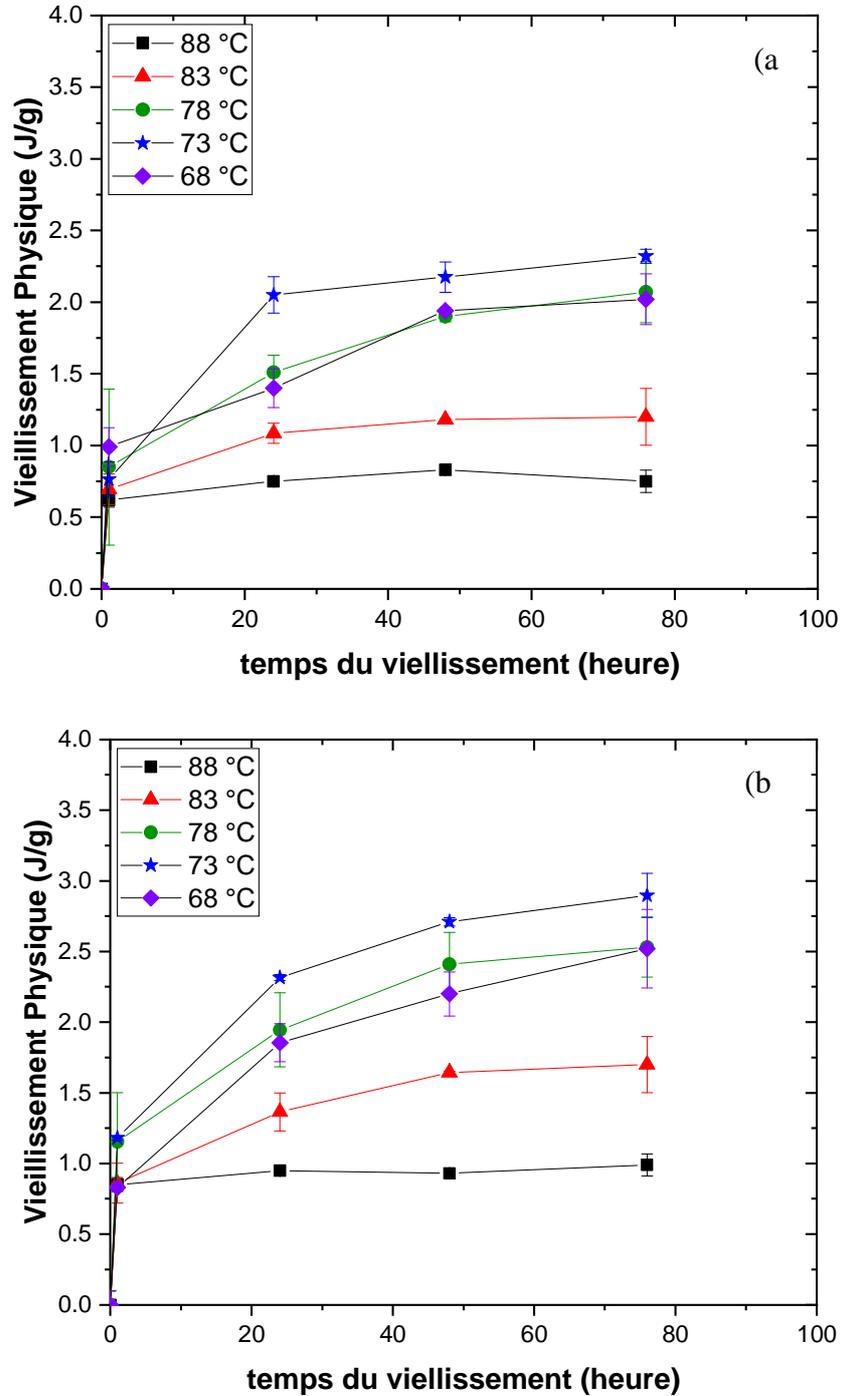


Figure III- 9 : Quantités de VP des différents systèmes obtenus pour plusieurs durées et températures de vieillissement par a) méthode HF et b) méthode « non-rev » HF

Nous pouvons remarquer qu'à une température très proche de la T_g , par exemple à l'isotherme de 88 °C (soit $T_g - 2$ °C), l'influence de la durée du palier n'est pas notable. Ceci s'explique par le fait que la cinétique des phénomènes de relaxation structurale est trop rapide à cette température de vieillissement, laquelle est peu éloignée de la ligne d'équilibre (Figure I-5), permettant ainsi d'atteindre l'équilibre en moins d'une heure de vieillissement. À mesure que l'on s'éloigne de T_g , l'effet de la durée (t_a^j) devient plus marqué. À toutes les températures (T_a^i), la quantité de VP augmente avec la durée du vieillissement.

Dans le but d'estimer au mieux la quantité maximale de VP pouvant se produire dans les films libres, nous avons procédé au vieillissement de systèmes sur une fourchette de température plus vaste en-dessous de T_g pendant une période de 76 heures (Figure III-10).

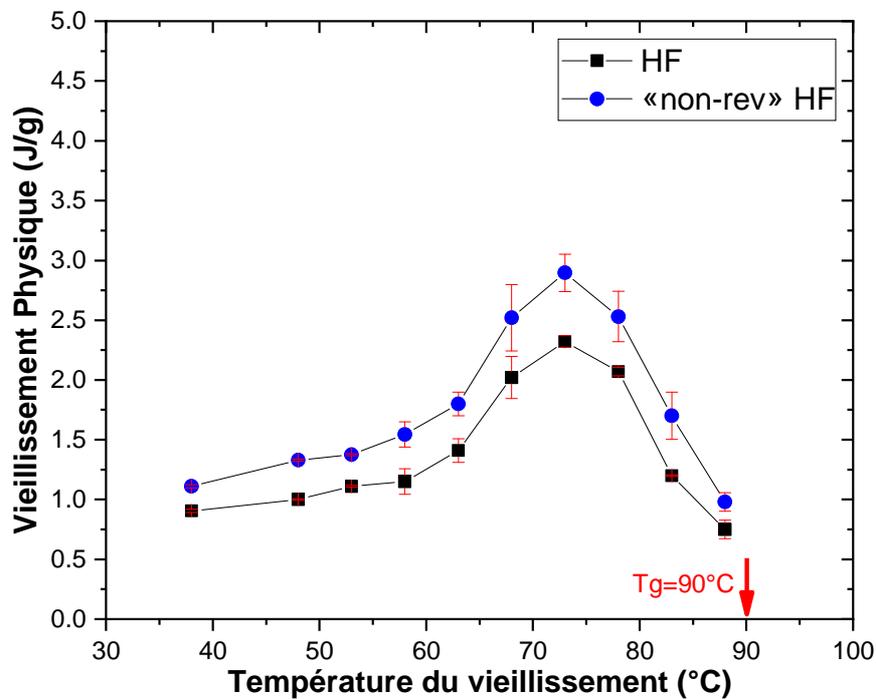


Figure III- 10 : La variation de la quantité de VP avec la température du vieillissement (T_a). Le temps du vieillissement était de 76h

La Figure III-10 illustre les changements de la quantité de VP avec T_a (température du vieillissement) pour une durée de 76h. Les résultats indiquent qu'il existe une température de vieillissement caractéristique à laquelle la quantité de vieillissement physique atteint un maximum. Cette température est de 73 °C pour le système DGEBA/Jeffamine230, correspondant à $T_g - 17$ °C. Des observations similaires ont été relevées par Hourston et al. [24] dans le cas du polystyrène et par Barral et al. [17] sur un système époxy.

À ce stade, cette température critique (T_c) marque le point où, pour des valeurs telles que $T_c < T_a < T_g$, la distance entre la ligne de refroidissement et la ligne d'équilibre s'agrandit (Figures I-5 et I-6), permettant potentiellement plus de VP en s'éloignant de T_g . Cependant, lorsque $T_a < T_c$, l'éloignement par rapport à T_g devient trop important, ce qui entraîne la vitrification de la structure macromoléculaire du polymère. A ces températures de vieillissement, la mobilité moléculaire n'est plus suffisante et limite la modification des conformations des chaînes de polymère.

Les quantités de vieillissement physique issues de la méthode « non-rev » HF sont supérieures à celles issues de la méthode HF. Les évolutions en temps et température de vieillissement sont cependant quant à elles similaires comme le montrent les Figures III-9 et III-10 respectivement.

La quantité de VP maximum atteinte, à 73 °C pendant 76h, est de $2,3 \pm 0,1$ J/g (HF) et de $2,9 \pm 0,2$ J/g (non-rev HF). Pour estimer la quantité de VP pour une longue durée, nous avons fabriqué un film libre qui a été vieilli à 73 °C pendant 384 heures. La quantité mesurée par MDSC de vieillissement physique dans ce cas est de $2,9 \pm 0,1$ J/g (HF) et de $3,3 \pm 0,1$ J/g (non-rev HF).

La modélisation du VP par un modèle théorique, est envisagée pour calculer le VP à l'infini à partir des données expérimentales et accéder au comportement cinétique complet, en calculant le temps de relaxation τ^{KWW} et son énergie d'activation.

3. Modélisation du vieillissement physique

Il existe plusieurs modèles pour décrire les phénomènes de relaxation et les comportements temporels des matériaux amorphes, tels que le modèle Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) [26], le modèle Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos (KAHR) [27] et le modèle Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [28,29]. Ce dernier est l'un des modèles les plus utilisés pour étudier la cinétique du processus de vieillissement physique [10,19,30–34].

Pour caractériser et décrire la cinétique étudiée dans le cadre de cette étude, il est possible de se concentrer sur une propriété représentative de l'état de vieillissement physique. L'enthalpie de relaxation (ΔH), qui représente la quantité de VP, a été choisie ici.

Des études précédentes sur le vieillissement physique ont employé l'équation KWW (III-1). Cette équation peut s'écrire avec divers paramètres, tels que le module de Young [10], la contrainte maximale [30] et l'enthalpie de relaxation [31,34]. Nous avons fait le choix d'utiliser ce dernier paramètre pour analyser notre système.

$$\Delta H(t) = \Delta H_{\infty} \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau^{KWW}}\right)^{\beta}} \right] \quad (III - 1)$$

Où t est le temps de vieillissement et β est le coefficient décrivant la distribution du temps de relaxation τ^{KWW} . La valeur de β tend à être proche de $\beta=1/3$. Cette valeur a été rapportée par Lee et McKenna [10], pour le même système DGEBA/Jeffamine230, et elle a été fixée pour le reste de la présente étude, de manière similaire à l'approche adoptée par Le Guen-Geffroy [30] dans son analyse d'une résine époxy. $\Delta H(t)$ et ΔH_{∞} sont respectivement l'enthalpie de relaxation instantanée et l'enthalpie de relaxation à l'équilibre thermodynamique (temps infini). Cette dernière peut être exprimée comme suit :

$$\Delta H_{\infty} = \Delta C_p (T_g - T_a) \quad (III - 2)$$

Avec T_g : la température de transition vitreuse, T_a : la température de vieillissement et ΔC_p : le saut de capacité calorifique à T_g du système. Les valeurs de ΔH_{∞} sont présentées dans le Tableau III-3.

Les données expérimentales de $\Delta H(t)$ (Figure III-9) ont été ajustées par l'équation KWW (III-1) en fonction du temps de vieillissement t_a . À partir du meilleur ajustement, grâce au logiciel de calcul Wolfram Mathematica, les paramètres $\tau^{KWW_{HF}}$ et $\tau^{KWW_{non-rev HF}}$ ont été obtenus pour décrire la cinétique du vieillissement physique du système DGEBA/Jeffamine230 (cf. Tableau III-3). Les valeurs de VP pour le vieillissement à 88 °C en fixant $\beta=1/3$ et avec la valeur $\Delta H_{\infty} = 0,7$ J/g ne permettent pas d'obtenir un ajustement correct, certainement en raison d'une valeur plus élevée pour β à des températures proches de T_g [35].

Tableau III- 3 : Paramètres cinétiques du processus de vieillissement physique du système DGEBA/Jeffamine230, à différentes températures de vieillissement (T_a), déterminés par les données expérimentales ajustées à l'équation (III-1) de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW).

Température (°C)	ΔH_{∞} (J/g)	$\tau^{KWW_{HF}}$ (h)	$\tau^{KWW_{non-rev HF}}$ (h)
88	0,70	-	-
83	2,45	153	35
78	4,20	229	82
73	5,95	507	215
68	7,70	2344	1224

Compte-tenu des valeurs ΔH_∞ calculées et des quantités de VP calculées par la méthode non-rev HF (cf. Figure III-9), il apparait que cette méthode sous-estime le temps de relaxation. En effet, pour un vieillissement à 73 °C la valeur de $\Delta H_\infty = 5,95 \text{ J/g}$ pour $\tau^{\text{KWW_non-rev HF}} = 215\text{h}$ alors qu'expérimentalement, $\Delta H(384\text{h}) = 3,3 \pm 0,1 \text{ J/g}$.

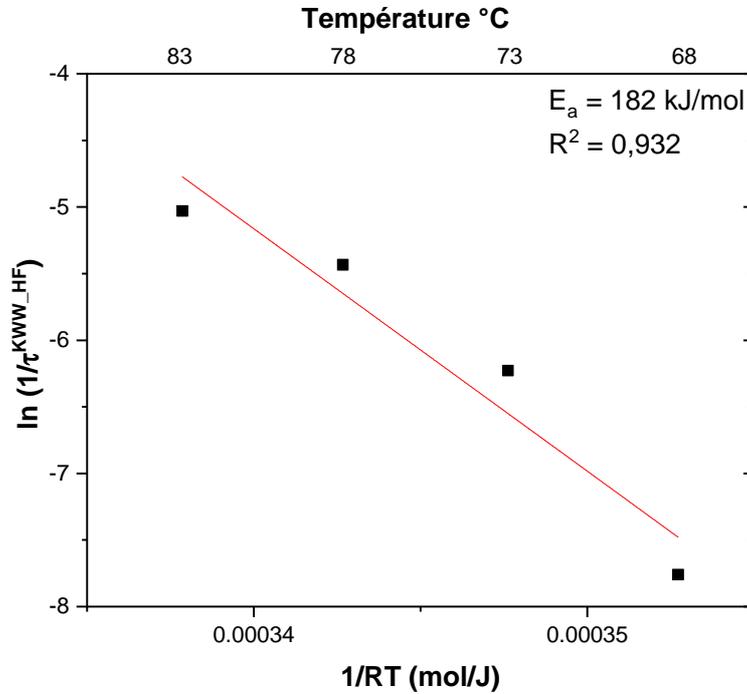


Figure III- 11 : Diagramme d'Arrhenius illustrant la relation entre la température du vieillissement et τ^{KWW} issu de HF

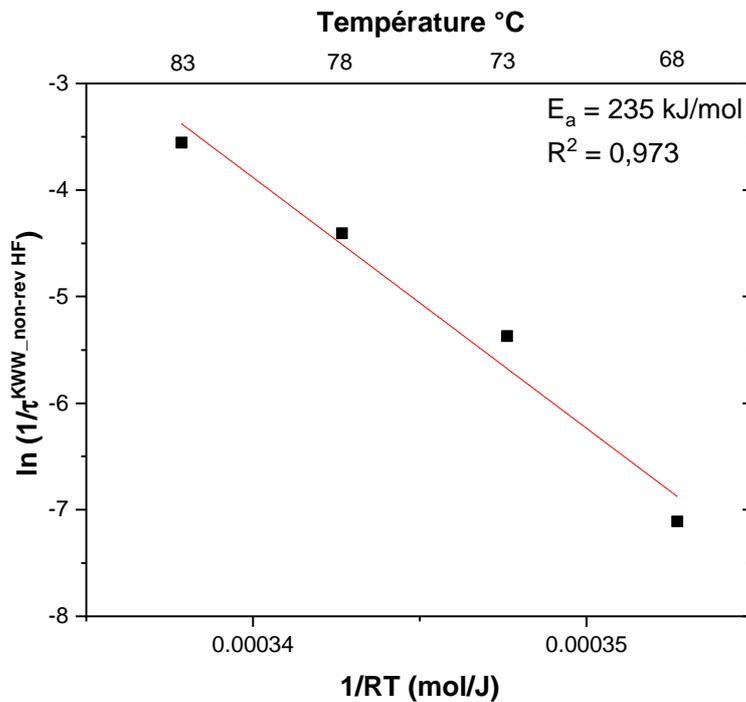


Figure III- 12 : Diagramme d'Arrhenius illustrant la relation entre la température du vieillissement et τ^{KWW} issu de non-rev HF

Nous pouvons étudier la dépendance à la température en appliquant un diagramme d'Arrhenius à la valeur du temps de relaxation (τ^{KWW}), comme le montrent les Figures III-11 et III-12. Les résultats mettent en évidence que l'équation d'Arrhenius s'accorde de manière significative avec les valeurs de τ^{KWW} . Les deux méthodes donnent une énergie d'activation voisine de 200 kJ/mol, une valeur qui se rapproche de celles présentes dans la littérature. Le Guen-Geffroy [30] a trouvé une valeur d'énergie d'activation de 106 kJ/mol pour un système époxy commercial en utilisant la contrainte maximale comme paramètre dans l'équation KWW. En reprenant les résultats obtenus par Lee et Mckenna [10] pour un système DGEBA/Jeffamine230 avec le module d'Young comme paramètre dans l'équation KWW, nous avons déterminé une valeur de 196 kJ/mol.

Après avoir mené une étude complète de la cinétique du vieillissement physique dans le système DGEBA/Jeffamine230, il est maintenant temps d'approfondir notre analyse en abordant le vieillissement hygrothermique dans la partie suivante.

III. Étude du vieillissement hygrothermique (VH) : Interaction VP-VH dans le système DGEBA/Jeffamine230

1. Méthode de vieillissement

Nous examinons le comportement de nos systèmes lorsqu'ils sont exposés à des environnements humides à travers des analyses gravimétriques. Le cycle de vieillissement hygrothermique consiste en deux phases : la sorption suivie de la désorption, toutes deux effectuées à la même température.

Dans le processus de sorption, des films libres (3 x 4 cm) d'une épaisseur de $130 \pm 10 \mu\text{m}$ sont préconditionnés dans un dessiccateur sous vide, à la température de vieillissement, pendant 24 heures afin de garantir leur séchage avant l'immersion.

Ces films sont ensuite immergés dans de l'eau ultrapure Milli-Q à différentes températures (30, 40, 50 et 60 °C). Nous avons choisi d'utiliser uniquement de l'eau pure pour ce vieillissement hygrothermique, car elle représente le milieu le plus agressif [1,36]. L'évolution de l'absorption d'eau par le système est suivie par gravimétrie. Nous effectuons des pesées régulières des échantillons à l'aide d'une balance de précision (10^{-5} grammes) de la marque PRECISIA, jusqu'à atteindre la saturation. Trois échantillons sont vieillis à chaque température étudiée, assurant ainsi la reproductibilité des mesures.

La teneur massique en eau est calculée grâce à l'équation (III-3) :

$$\chi_m (\%) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} * 100 = \frac{m_{H_2O}}{m_{polymère}} * 100 \quad (\text{III} - 3)$$

Où $m(t)$ est la masse du film polymère à l'instant (t) et m_0 représente la masse initiale du film polymère sec.

Une fois la saturation atteinte, les films libres entament une phase de désorption. Les films saturés d'eau sont disposés dans un dessiccateur sous vide et maintenus à la température de vieillissement, jusqu'à ce que leur masse demeure constante.

2. Influence du vieillissement physique (VP) sur le vieillissement hygrothermique (VH)

Dans cette partie, nous commencerons par exposer les courbes d'absorption d'eau de 3 systèmes DGEBA/Jeffamine230 avec 3 quantités de VP différentes (notées sans VP, inter VP et max VP) à 4 températures de vieillissements (30, 40, 50 et 60 °C). Ensuite, nous examinerons les quantités d'eau à l'équilibre, et procéderons au calcul des coefficients de diffusion de l'eau au sein du réseau polymère ainsi que les paramètres thermodynamiques associés. Nous terminerons par la présentation des courbes de désorption et la détermination de la quantité d'eau résiduelle.

Les quantités de VP (déterminées par la méthode HF) sélectionnées (pour un couple $[T_a ; t_a]$ défini) pour l'analyse du vieillissement hygrothermique sont exposées dans le Tableau III-4.

Tableau III- 4 : Les systèmes DGEBA/Jeffamine230 utilisés pour les essais de gravimétrie

	sans VP	inter VP ($T_a=83^\circ\text{C}$; $t_a=1\text{h}$)	max VP ($T_a=73^\circ\text{C}$; $t_a=76\text{h}$)
Quantité de VP (J/g)	0	$0,7 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$
$T_{g_{\text{heat}}}$ (°C)	90 ± 1	91 ± 1	92 ± 1
$T_{g_{\text{cooling}}}$ (°C)	90 ± 1	90 ± 1	90 ± 1

En choisissant des températures de vieillissement proches de la T_g du système DGEBA/Jeffamine230, il devient probable de générer du VP durant la phase de conditionnement (24 heures avant immersion à la température de vieillissement). Une vérification intermédiaire, avec des analyses MDSC, est donc effectuée après chaque étape de conditionnement des films libres sans VP.

a. Courbes de sorption

En utilisant la méthode de gravimétrie, nous traçons la progression de l'absorption d'eau en fonction du temps réduit (τ), où τ est calculé comme la racine carrée du temps divisée par l'épaisseur du film libre (Figures III-13, III-14, III-15 et III-16).

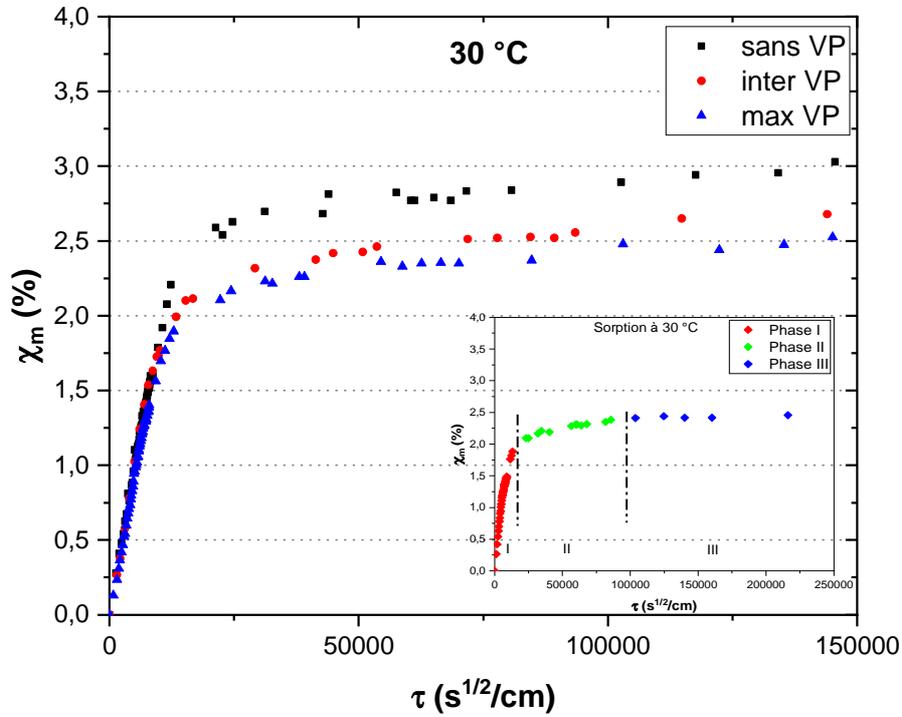


Figure III- 13 : Courbes de sorption des 3 systèmes (sans, inter et max VP) DGEBA/Jeffamine230 à 30 °C

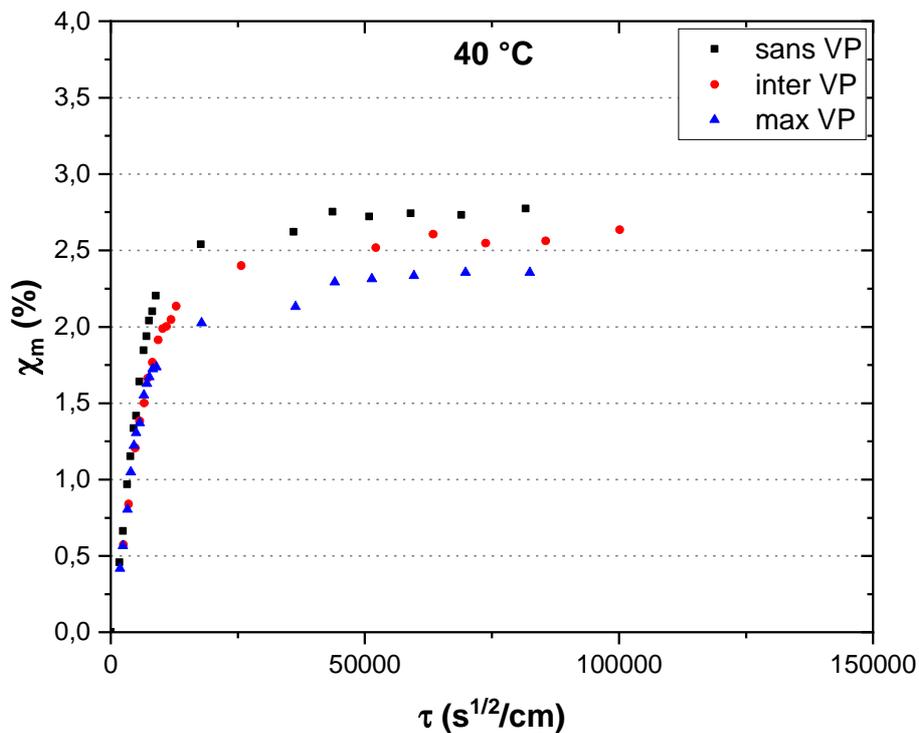


Figure III- 14 : Courbes de sorption des 3 systèmes (sans, inter et max VP) DGEBA/Jeffamine230 à 40 °C.

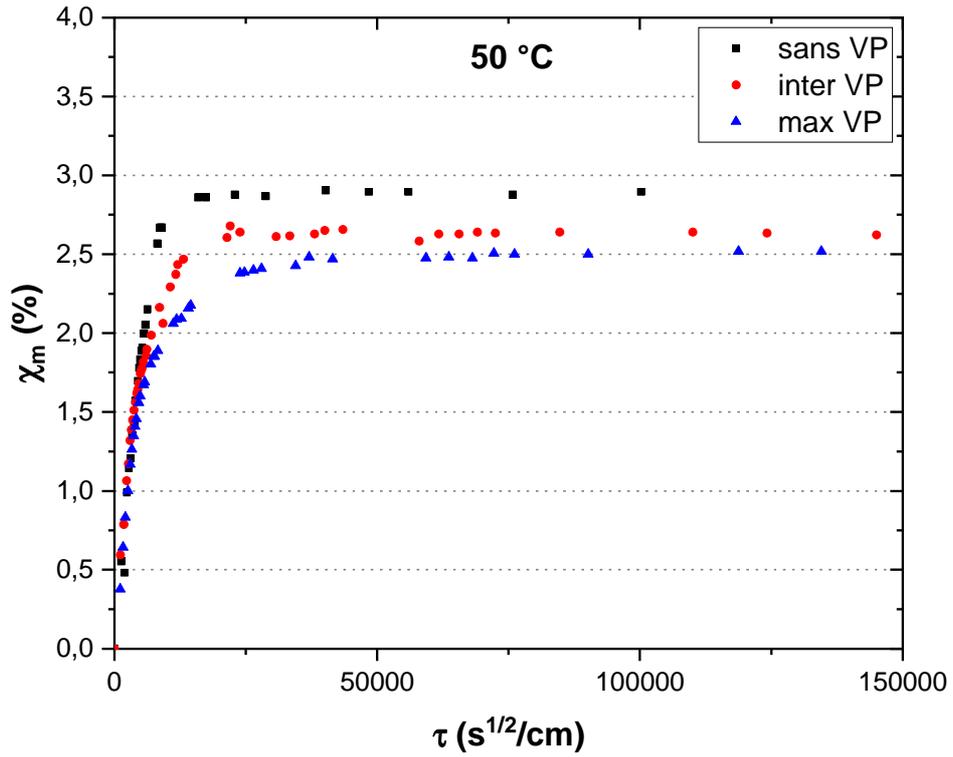


Figure III- 15 : Courbes de sorption des 3 systèmes (sans, inter et max VP) DGEBA/Jeffamine230 à 50 °C.

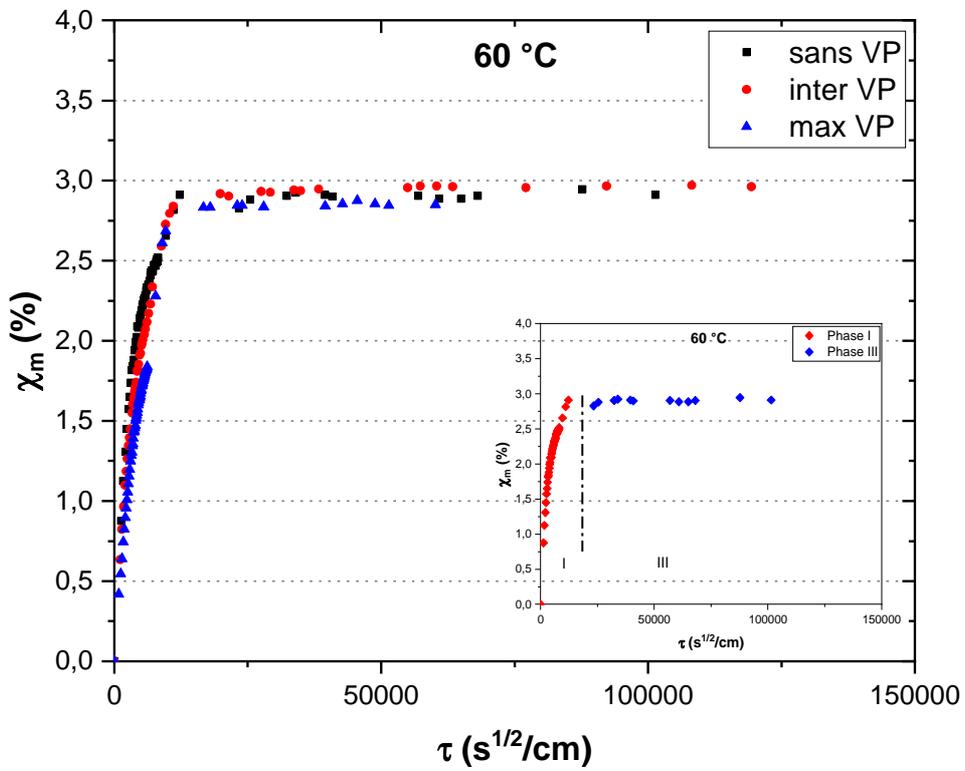


Figure III- 16 : Courbes de sorption des 3 systèmes (sans, inter et max VP) DGEBA/Jeffamine230 à 60 °C

Les courbes de prise en eau, des 3 systèmes (sans, inter et max VP), à 30, 40 et 50 °C sont composées de trois étapes :

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

Pour les échantillons vieillis à 60 °C, les courbes de prise en eau des 3 systèmes (min, inter et max VP) se composent quant à elles seulement de deux étapes :

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

Dans le scénario d'une diffusion purement fickienne, l'absorption d'eau suit une évolution en deux étapes distinctes : une phase de diffusion (étape I) suivie d'une phase de saturation (étape III). Cette séquence se vérifie lors de la sorption à 60 °C. Toutefois, l'émergence d'une phase intermédiaire (étape II) indique un comportement pseudo-fickien [37–42], observé lors des absorptions à 30, 40 et 50 °C (plus de détail dans la partie suivante (III-3)).

Les données présentées dans les Figures (III-13, III-14, III-15 et III-16) mettent également en évidence un trait commun : pour les trois systèmes étudiés, et indépendamment de la température de vieillissement appliquée, la quantité d'eau à saturation se situe entre 2,5 % et 3 %. Cette fourchette de valeurs est cohérente avec celles rapportées dans la littérature : 2,55 % par Piasecki [2] et 2,9 % par Elkebir [9] pour ce même réseau.

Afin d'étudier l'effet du vieillissement physique (VP) sur la prise en eau, nous nous intéressons aux teneurs massiques en eau à l'équilibre des trois systèmes (Figure III-17).

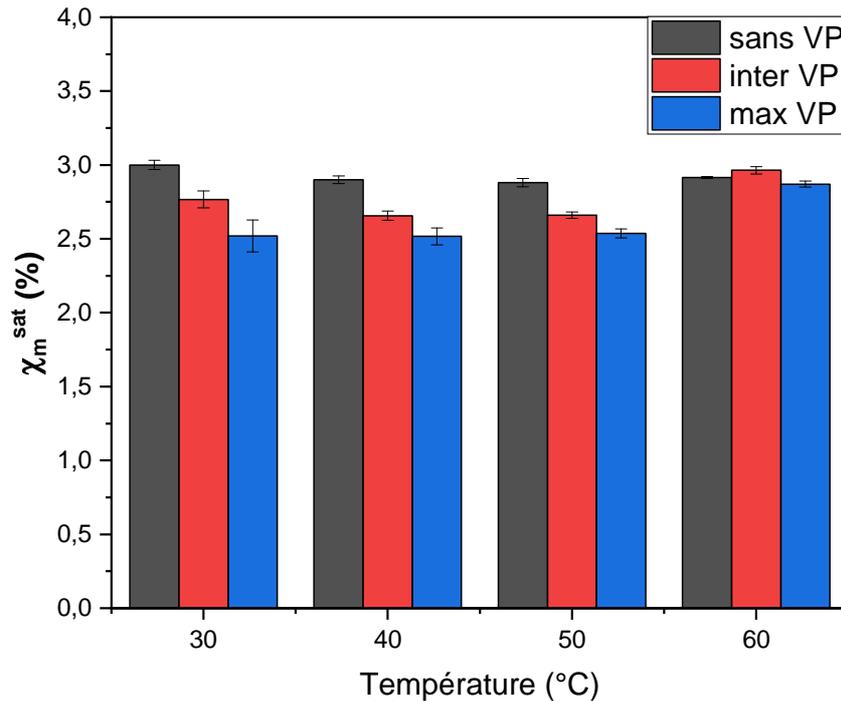


Figure III- 17 : Teneurs massiques en eau à saturation en fonction de la température pour les 3 systèmes étudiés (sans, inter et max VP)

D'après la Figure III-17, nous pouvons remarquer que la teneur massique en eau à saturation dépend peu de la température et ce, quel que soit la quantité du VP considérée pour les températures de vieillissement 30, 40 et 50 °C. De plus, pour ces températures, une différence notable de la quantité d'eau absorbée, entre les trois systèmes sans, inter et max VP, est observée. Les quantités d'eau à saturation des systèmes sans VP sont plus élevées que celles des systèmes inter VP, qui à leur tour sont plus élevées que celles des systèmes max VP. La quantité d'eau absorbée à saturation diminue donc avec l'augmentation du vieillissement physique (VP).

Les films libres sans VP ont une densité moindre que les films libres inter VP, qui à leur tour sont moins denses que les films libres max VP. Les films max VP contiennent alors moins de volumes libres et présentent une densité plus importante. Comme montré précédemment [9], cela permet donc de diminuer la quantité d'eau absorbée à l'équilibre dans le système max VP. Le volume libre semble alors jouer un rôle non négligeable dans la teneur en eau massique à l'équilibre [43]. En outre, la densification du système rapproche les chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres [15], ainsi que les sites polaires, renforçant ainsi les liaisons polymère-polymère. Cette densification bloque certains sites actifs capables d'attirer les molécules d'eau, car la diffusion de l'eau se fait par sauts de site polaire en site polaire [44,45]. Par conséquent, le VP densifie la structure du réseau : le volume libre diminue, les interactions

polymère-polymère sont renforcées, ce qui contribue à réduire la quantité d'eau absorbée à l'équilibre.

Toutefois, les trois systèmes vieilliss à 60 °C affichent une quantité équivalente d'eau à saturation. Ceci s'explique par le fait qu'à une température proche de T_g humide, qui est d'environ 70 °C (cf. Tableau III-8), les échantillons présentent une mobilité importante qui favorise les mouvements macromoléculaires, dépiégeant les sites jusqu'alors non accessibles. La microstructure (volume libre, sites accessibles) des trois systèmes semble donc similaire à cette température.

b. Modélisation de la diffusion de l'eau

Après l'étude de l'influence du VP sur le comportement du système DGEBA/Jeffamine230 à l'état saturé, nous allons étudier l'aspect cinétique du phénomène de sorption de l'eau. Dans l'étude précédente [9], il a été montré que la sorption suit la loi de Henry et obéit donc aux lois de Fick. Cependant, les courbes de sorption aux températures de vieillissement les plus faibles (30, 40 et 50 °C) ont également mis en évidence un comportement pseudo-fickien. Les courbes de sorption sont alors modélisées à l'aide du modèle Dual-Fick (cf. Chapitre I partie (C-III-2)), qui prend en compte deux processus de diffusion simultanés, selon l'équation (III-4) [11,42,46–49]:

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

Où $\chi_{m,i}$ est la teneur massique en eau maximale pour le processus de diffusion i , associé au coefficient de diffusion D_i et $\tau = \sqrt{t}/e$ est utilisé afin de comparer des échantillons de différentes épaisseurs.

Etant donné que les courbes de gravimétrie à 60 °C ont montré un caractère purement fickien, indiquant des mécanismes de sorption différents de ceux obtenus à plus basses températures, la cinétique de sorption à 60 °C ne sera pas considérée par la suite.

En utilisant le logiciel Excel (Microsoft) avec le module solveur, il devient possible de réduire l'écart entre les points expérimentaux des courbes de sorption et la solution calculée à partir des données d'entrée D_i et $\chi_{m,i}$ jusqu'à atteindre la solution optimale.

Les résultats du calcul des coefficients de diffusion en fonction de τ , pour les trois systèmes DGEBA/Jeffamine230, sont présentés dans le Tableau III-5.

Tableau III- 5 : Valeurs de D_1 et D_2 à différentes températures pour les 3 systèmes DGEBA/Jeffamine230 (sans, inter et max VP)

	sans VP		inter VP		max VP	
	$D_1(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_2(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_1(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_2(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_1(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_2(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$
30 °C	$9,9 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$1,7 \times 10^{-9}$	$1,9 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-9}$	$3,3 \times 10^{-11}$
40 °C	$1,9 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^{-10}$	$2,4 \times 10^{-9}$	$4,2 \times 10^{-11}$
50 °C	$4,0 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-9}$	$6,9 \times 10^{-9}$	$6,3 \times 10^{-10}$	$6,1 \times 10^{-9}$	$6,7 \times 10^{-10}$

Selon les données du Tableau III-5, le coefficient de diffusion (D_1) des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans VP est du même ordre de grandeur que celui des systèmes avec VP. En ce qui concerne le coefficient de diffusion (D_2), les valeurs sont toujours inférieures à celles de (D_1). Ces conclusions corroborent les observations faites par Elkebir [9] pour le même système.

Nous pouvons aussi remarquer que, d'une manière générale, une augmentation de la température conduit à une augmentation des deux coefficients de diffusion (D_1 et D_2) pour les trois systèmes étudiés. Cette observation souligne clairement une dépendance vis-à-vis de la température, qui suit une loi d'Arrhenius caractéristique des phénomènes de diffusion (équation (III – 5)).

$$D_i = D_{0,i} \exp \left[-\frac{\Delta H_i}{RT} \right], (i = 1,2) \quad (III - 5)$$

Où D_i est le coefficient de diffusion, $D_{0,i}$ est le facteur pré-exponentiel, ΔH_i est l'enthalpie de diffusion (énergie d'activation), R est la constante des gaz parfaits et T est la température en Kelvin.

Les Figures III-18 et III-19 présentent l'évolution des coefficients D_1 et D_2 , respectivement, en fonction de l'inverse de la température pour les trois systèmes DGEBA/Jeffamine230 (sans, inter et max VP).

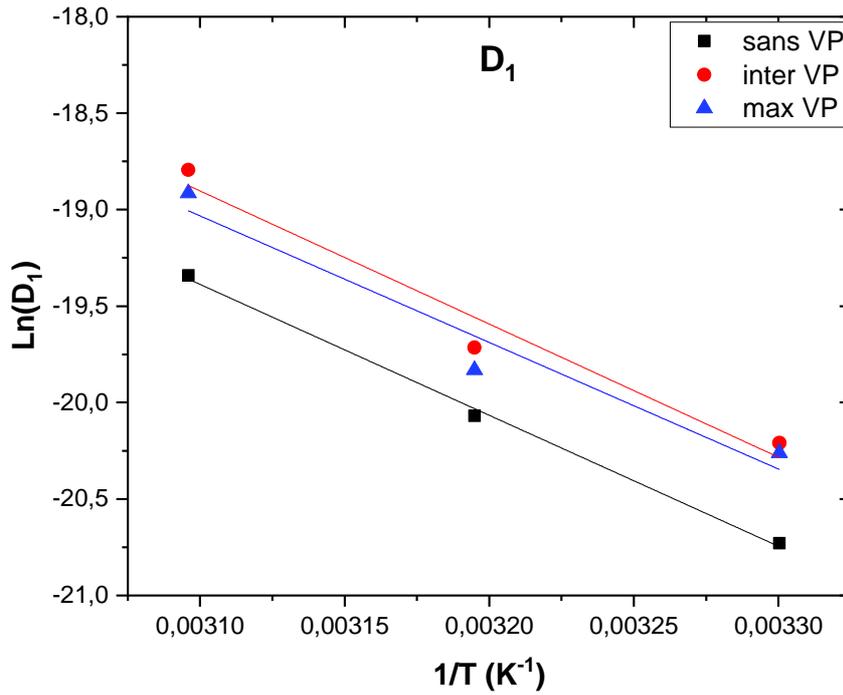


Figure III- 18 : Evolution du coefficient de diffusion D_1 en fonction de l'inverse de la température pour les 3 quantités de VP étudiées.

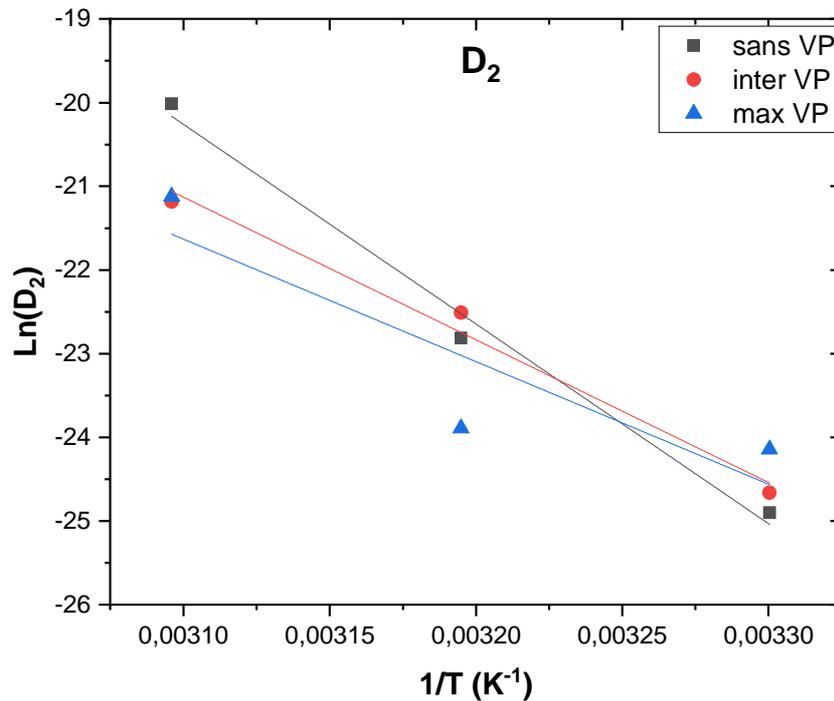


Figure III- 19 : Evolution du coefficient de diffusion D_2 en fonction de l'inverse de la température pour les 3 quantités de VP étudiées.

En se basant sur les courbes présentées dans les Figures III-18 et III-19, qui représentent un comportement linéaire de D_1 et D_2 (coefficients de diffusion) avec l'inverse de la température, il est possible de quantifier l'enthalpie du processus de diffusion (ΔH_i) ainsi que le facteur pré-

exponentiel ($D_{0,i}$) pour les coefficients de diffusion D_1 et D_2 . Les résultats correspondants pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230, à la fois sans, inter et max VP, sont récapitulés dans le Tableau III-6.

Tableau III- 6 : Paramètres thermodynamiques liés au processus de diffusion du système DGEBA/Jeffamine230 sans, inter et max VP.

	D_1		D_2	
	ΔH_1 (kJ/mol)	$D_{0,1}$ (cm ² /s)	ΔH_2 (kJ/mol)	$D_{0,2}$ (cm ² /s)
sans VP	56	5,2	198	$2,2 \times 10^{23}$
inter VP	57	12,1	142	$6,1 \times 10^{13}$
max VP	55	3,7	122	$2,1 \times 10^{10}$

Nous pouvons remarquer que pour le premier processus de diffusion (D_1) les valeurs d'enthalpie des 3 systèmes étudiés (sans, inter et max VP) sont similaires et les facteurs pré-exponentiels $D_{0,1}$ sont du même ordre de grandeur. Cela signifie que ce premier processus de diffusion est activé thermodynamiquement de la même manière pour les trois quantités de VP. L'eau diffuse et crée des interactions avec les chaînes macromoléculaires qui sont libres d'interagir avec elle et qui ne sont pas impliquées dans le processus de VP.

Cependant, pour le deuxième processus de diffusion (D_2), correspondant à la diffusion de l'eau dans le réseau polymère à travers des sites polaires qui deviennent accessibles par relaxation due à la plastification et au gonflement, ces paramètres thermodynamiques sont plus grands que ceux obtenus lors du premier processus de diffusions. La "seconde" diffusion d'une molécule d'eau demande donc plus d'énergie. De plus, les valeurs semblent être plus faibles pour des quantités de VP plus élevées. Le vieillissement physique conduit à une densification du réseau [50]. Les chaînes macromoléculaires se rapprochent les unes des autres, ce qui entraîne la création et/ou le renforcement de liaisons polymère-polymère et une réduction du volume libre [40]. Avec VP, une molécule d'eau qui diffuse peut alors atteindre plus facilement un autre groupe polaire du polymère en effectuant une transition moins énergétique (ΔH_2 plus faible avec VP) mais moins de voies de diffusion sont possibles ($D_{0,2}$ plus faible).

c. Courbes de désorption

Après avoir atteint la saturation en eau, les échantillons passent par une phase de désorption. Tout comme pour la sorption, le changement de la teneur en eau massique au fil du temps réduit pendant la désorption est mesuré par gravimétrie. Les courbes de désorption pour deux températures d'étude représentatives (30 °C, la plus éloignée de T_g , et 60 °C, la plus proche) ainsi que pour deux systèmes représentatifs (sans VP et max VP), qui symbolisent les extrémités, sont présentées dans la Figure III-20.

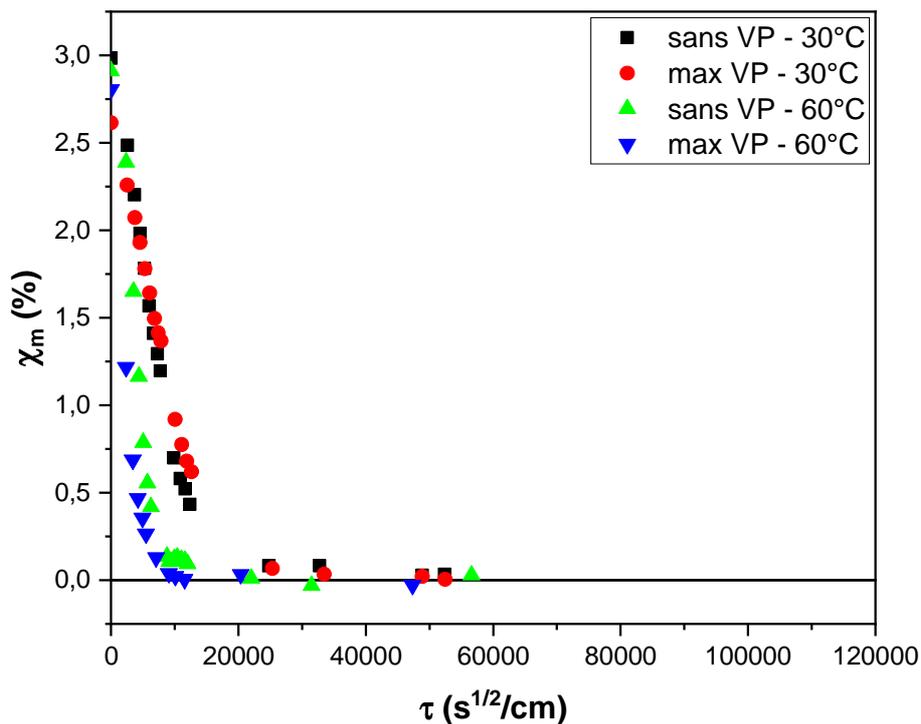


Figure III- 20 : Courbes de désorption représentatives du système DGEBA/Jeffamine230.

La Figure III-20 met en avant une diminution plus rapide de la quantité d'eau pour des températures de vieillissement plus élevées. Elle met aussi en évidence que la désorption, aux températures de vieillissement 30 et 60°C, présente deux phases bien définies :

- Une désorption rapide de l'eau.
- Une phase stationnaire où la teneur en eau demeure constante.

Ce comportement est également observé aux deux autres températures de vieillissement (40 et 50 °C) et pour toutes les quantités de VP (sans VP, inter VP et max VP). La désorption présente alors un comportement de type fickien indépendamment des températures de vieillissement

étudiées. La présence initiale de VP dans nos systèmes lors de la sorption n'affecte pas ce caractère fickien lors de la désorption.

Le processus de vieillissement hygrothermique du système DGEBA/Jeffamine230 se caractérise donc par une sorption de type pseudo-fickien et une désorption de type fickien. Ce changement dans le comportement diffusif est dû à l'augmentation du nombre de chemins de diffusion possibles par rapport au début de la sorption [42]. Cette observation est également cohérente avec des résultats précédemment rapportés dans la littérature pour des réseaux époxy [9,41,51,52].

A l'issue de l'étape de désorption, nous nous intéressons à la quantité d'eau résiduelle ($\chi_m^{\text{résid}}$). Les résultats obtenus en fin de vieillissement sont présentés dans le Tableau III-7.

Tableau III- 7 : Proportions d'eau en fin de désorption.

	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
$\chi_m^{\text{résid}}$ (%) sans VP	0,01 ± 0,02	0,04 ± 0,03	0,03 ± 0,06	0,03 ± 0,02
$\chi_m^{\text{résid}}$ (%) inter VP	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,04	0,00 ± 0,01
$\chi_m^{\text{résid}}$ (%) max VP	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,02

La teneur massique en eau à l'équilibre (Tableau III-7) atteint une valeur proche de zéro à la fin de la phase de désorption pour tous les systèmes étudiés et pour les quatre températures de vieillissement, indiquant l'absence d'eau résiduelle dans le réseau polymère. Cette absence de rétention d'eau révèle que l'eau n'est ni irréversiblement piégée ni fortement liée au réseau polymère.

En résumé, l'étude de l'influence du vieillissement physique (VP) sur le vieillissement hygrothermique (VH) dans le système DGEBA/Jeffamine230 révèle des interactions complexes entre ces deux phénomènes. Les résultats obtenus mettent en lumière comment le VP peut impacter les propriétés de sorption d'eau du matériau. Notre attention se tourne désormais vers l'étude des effets résultants du couplage VP/VH sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du système DGEBA/Jeffamine230.

IV. Impact du couplage VP/VH sur les propriétés du système DGEBA/Jeffamine230

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre I, il est nécessaire d'étudier le couplage VP/VH. Dans cette dernière section du chapitre, nous allons donc explorer l'interaction réciproque entre VP et VH et son influence sur les propriétés des films libres du système DGEBA/Jeffamine230. Notre étude se focalisera sur une température d'étude de 50 °C, qui permet d'obtenir rapidement la saturation en eau tout en favorisant une quantité significative de VP, grâce à sa proximité avec la température de transition vitreuse (T_g). Pour mieux comprendre les effets combinés de ces deux mécanismes de vieillissement, nous allons comparer les échantillons sans VP avec ceux présentant le VP maximum (max VP), étant donné que ces derniers présentent les différences les plus marquées, comme observé précédemment. Plusieurs états des échantillons (sorbé, rajeuni, désorbé et réabsorbé), issus du cycle de vieillissement appliqué, seront étudiés pour évaluer comment l'un de ces processus (plastification, vieillissement physique, ...) affectera l'autre.

1. Evolution des propriétés physico-chimiques lors du couplage VP/VH

a. Evolution de la structure chimique (FTIR)

Des analyses par spectroscopie FTIR sont réalisées sur un film libre non-vieilli et comparées aux spectres des films vieillis (Figure III-21), afin de s'assurer que la structure chimique du système n'a pas été modifiée par le cycle de vieillissement. Le protocole d'analyse correspond à celui décrit dans le paragraphe (II.1.b) du chapitre (II).

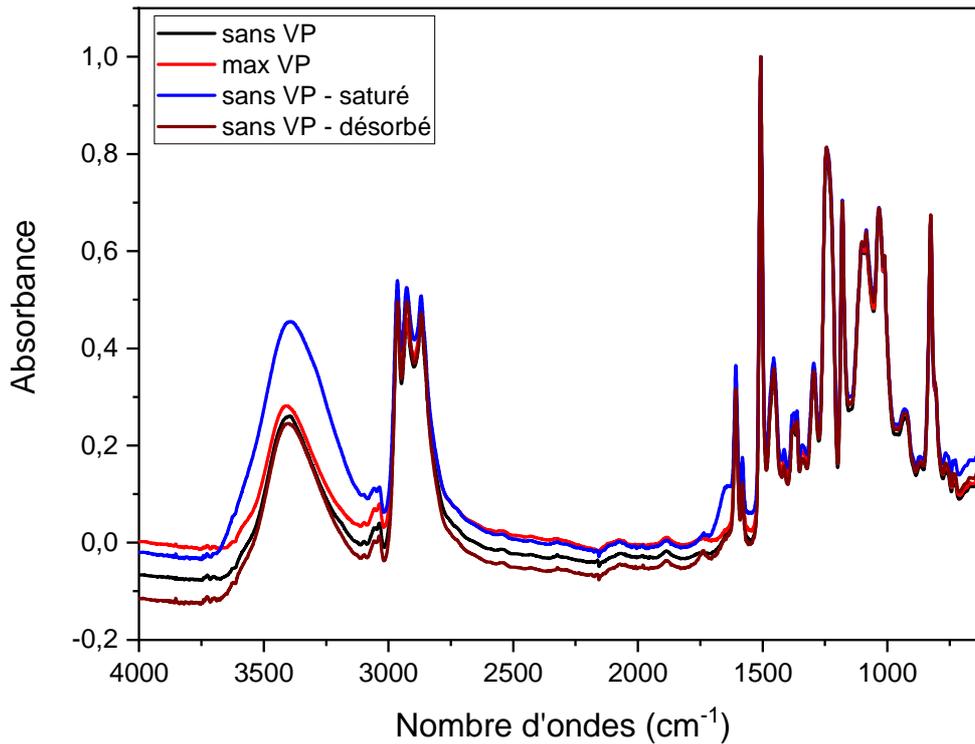


Figure III- 21 : Spectres FTIR du système DGEBA/Jeffamine230 sans VP à différents états (initial, saturé et désorbé à 50°C) et max VP à l'état initial

Les spectres DGEBA/Jeffamine230 sans VP et max VP sont identiques à l'état initial, ce qui montre l'absence d'influence du VP sur la structure chimique. A l'état saturé, on remarque une augmentation de l'absorbance de la bande vers 3400 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des fonctions OH résultant de la présence d'eau dans la matrice polymère. Les analyses infrarouges menées par Perret [53] sur des réseaux polyépoxy (DGEBA/DDM) révèlent que les principales bandes situées entre 3600 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} sont associées, après déconvolution, à différentes liaisons intra-segments I(OH—X) vers 3250-3300 cm^{-1} , à des liaisons inter-segments E(OH—X) vers 3400-3450 cm^{-1} , ainsi qu'à des OH libres vers 3600 cm^{-1} . Lorsque le système atteint la saturation, l'intensité de ces bandes augmente, ce qui confirme la formation d'interactions entre les molécules d'eau et les groupements polaires du réseau. En effet, les molécules d'eau diffusent au sein du polymère et cassent les liaisons faibles polymère-polymère pour créer des liaisons de type (I) ou de type (II) (cf. Chapitre 1 partie C.III.3). Ensuite, à l'état désorbé, l'absorbance de cette bande retrouve sa valeur initiale et le spectre du film libre à l'état désorbé se superpose avec celui à l'état initial. Concernant le reste du spectre, aucun pic n'apparaît, ne disparaît ni ne subit de décalage, indiquant ainsi l'absence de dégradation des réseaux polymères au cours de VH pour des systèmes sans VP. Les mêmes résultats sont obtenus pour des systèmes avec VP [9].

b. Evolution de Tg et de quantité de VP (MDSC)

Des analyses de MDSC ont été effectuées dans le but d'évaluer la température de transition vitreuse (Tg) et de quantifier le vieillissement physique (VP) des échantillons à différents états. L'utilisation de capsules hermétiques lors des analyses MDSC des échantillons saturés en eau, est essentielle pour éviter l'évaporation de cette dernière [11]. Le protocole suivi avec ces capsules hermétiques est identique à celui utilisé précédemment et présenté dans le chapitre II.

Pour étudier l'impact du couplage VP/VH sur les propriétés physico-chimiques du réseau DGEBA/Jeffamine230 (sans et max VP), nous avons soumis les échantillons à plusieurs cycles de vieillissement et effectué des mesures de Tg et de la quantité de VP à la fin de chaque cycle, comme illustré dans le schéma présenté dans la Figure III-22.

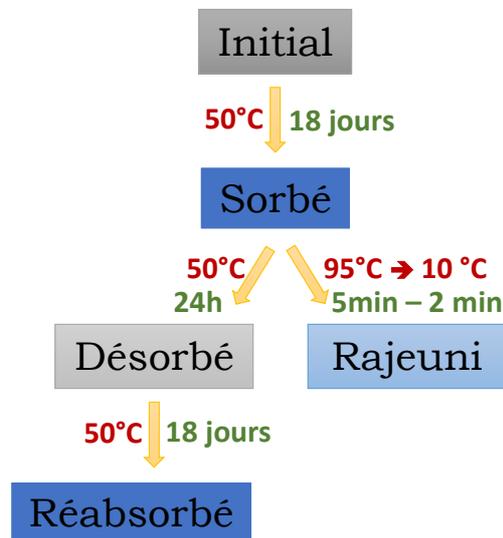


Figure III- 22 : Schéma des cycles de vieillissement pour l'étude du couplage VP/VH

Le processus de rajeunissement a été appliqué en exposant les échantillons à une température supérieure à leur température de transition vitreuse Tg (bain-marie à 95 °C pendant 5 minutes), suivie d'un refroidissement rapide (bac d'eau glacée), effaçant toute trace de vieillissement physique. Il convient de noter que ces échantillons étaient placés dans un sac hermétique pour maintenir la quantité d'eau absorbée et éviter d'accélérer la sorption en dépassant la Tg.

Le Tableau III-8 affiche les valeurs de Tg obtenues pour les deux systèmes, sans et max VP, à différents états (initial, sorbé, rajeuni, désorbé et réabsorbé : cf. thermogrammes DSC en annexes).

Tableau III- 8 : Les valeurs de Tg pour les 2 systèmes étudiés à 50 °C (sans et max VP) aux différents états.

Etat	Valeur de Tg (°C)				
	Initial	Sorbé	Rajeuni	Désorbé	Réabsorbé
sans VP	90 ± 1	70 ± 1	71 ± 1	91 ± 1	70 ± 1
max VP	92 ± 1	71 ± 1	71 ± 1	91 ± 1	71 ± 1

Comme montré précédemment, les valeurs de Tg des systèmes max VP sont légèrement supérieures à celles des systèmes sans VP [24,25]. En revanche, une différence de ~20 °C entre les systèmes initiaux et sorbés est remarquée, ce qui peut être attribué au phénomène de plastification après la pénétration de l'eau dans la matrice polymère [1,2,52,54,55]. Afin de décorrélérer l'effet du VH et du VP sur la Tg à l'état sorbé, un rajeunissement est effectué sur les deux systèmes sorbés. Les mêmes valeurs de Tg ont été obtenues suite au rajeunissement. Ainsi la diminution de Tg observée à l'état sorbé est dû uniquement à la plastification des systèmes et non à la présence de VP. Les deux systèmes (sans et max VP) retrouvent ensuite leurs valeurs initiales après la désorption. Cela suggère un effet réversible de la plastification sur le réseau DGEBA/Jeffamine230.

Les valeurs de quantité de VP (issues de la méthode HF) pour des échantillons à différents états sont présentées dans le Tableau III-9 (cf. thermogrammes DSC en annexes) :

Tableau III- 9 : Les valeurs de VP (HF) pour les 2 systèmes étudiés à 50 °C (sans et max VP) aux différents états.

Etat	Quantité de VP (J/g)				
	Initial	Sorbé	Rajeuni	Désorbé	Réabsorbé
sans VP	0	2,5 ± 0,2	0	0,3 ± 0,1	2,4 ± 0,2
max VP	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,2	0	0,4 ± 0,2	2,8 ± 0,2

On peut remarquer que l'absorption de l'eau (état sorbé) entraîne une augmentation significative de la quantité de VP dans le cas du système sans VP (2,5 J/g) et une légère augmentation dans le cas du système max VP (0,1 J/g). Cette augmentation résulte de deux phénomènes qui se produisent simultanément [56]. D'une part, la plastification due à la présence de l'eau absorbée dans la matrice polymère amène une plus grande mobilité des chaînes macromoléculaires, qui permet de générer plus facilement du VP. D'autre part, le vieillissement à 50 °C pendant 18 jours permet également le développement du VP.

Afin d'éliminer toute trace de VP, une partie des échantillons saturés en eau a subi un processus de rajeunissement. Les deux systèmes sorbés rajeunis (sans et max VP) ne présentent pas de VP.

Il est à noter que les thermogrammes obtenus ne montrent pas d'événements thermiques liés à la seule présence de l'eau qui viendraient fausser la quantification du VP dans les films libres saturés en eau.

Une autre partie des échantillons sorbés a été soumise à un processus de désorption suivi d'une réabsorption. Après la désorption, les deux systèmes présentent des quantités de VP similaires, voisines de 0,4 J/g. Cette diminution de VP pourrait s'expliquer par l'hypothèse selon laquelle, lors de la désorption rapide sous vide à 50 °C, les molécules d'eau sont contraintes de se détacher rapidement du réseau polymère. Cela ne laisse pas suffisamment de temps pour rétablir les interactions entre les sites polaires du polymère qui ont été libérés pendant la diffusion de l'eau à travers le réseau, grâce à la plastification et au gonflement induits par l'eau.

Lors de la seconde sorption, on note une ré-augmentation semblable de VP pour les deux systèmes. Cela peut être attribué aux mêmes phénomènes décrits lors de la première sorption et la similarité entre les deux systèmes est due au même point de départ : état désorbé avec VP semblable. Ainsi, les courbes gravimétriques (Figure III-23) de la seconde sorption montrent un comportement identique pour les deux systèmes. Si les échantillons sans VP adoptent des allures assez proches lors des deux sorptions, la seconde sorption des échantillons max VP est bien différente de la première. En effet, la première sorption montre un comportement pseudo-fickien marqué alors que la seconde sorption apparaît beaucoup plus fickienne, avec une quantité d'eau à saturation plus élevée. Cette modification du comportement diffusif peut s'expliquer de la manière suivante. Lors de la première sorption, la plastification due à l'eau permet de libérer les hétérogénéités du réseau macromoléculaire dans les deux systèmes, responsables du comportement pseudo-fickien [42].

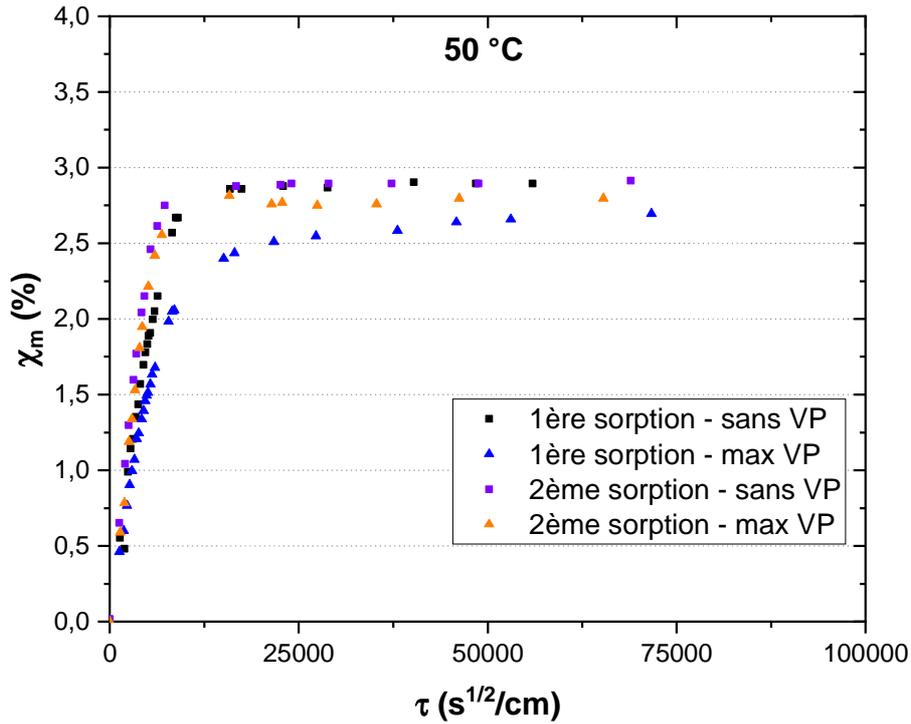


Figure III- 23 : Les courbes de la 1^{ère} et la 2^{ème} sorption pour les deux systèmes sans et max VP à 50 °C

La quantité d'eau à saturation des échantillons lors de la seconde sorption est similaire pour les deux systèmes, ce qui peut être attribué aux quantités de VP proches présentes dans ces échantillons à la fin de la désorption (Figures III-23 et III-24). Cette quantité d'eau a été confirmée à l'aide d'analyses thermogravimétriques (ATG) (cf. partie (II.1.d) du chapitre II).

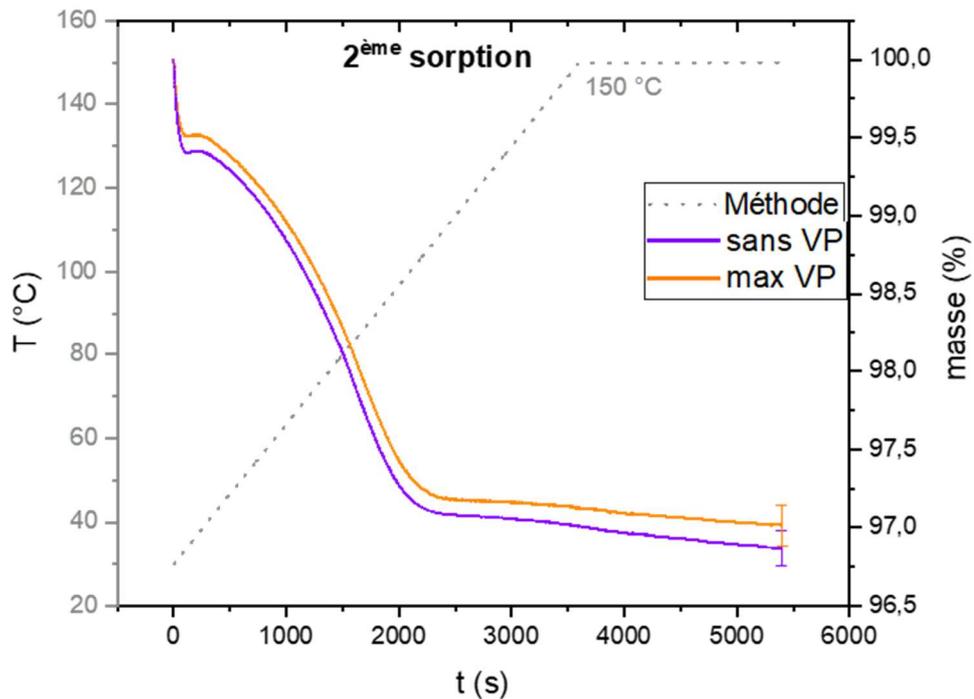


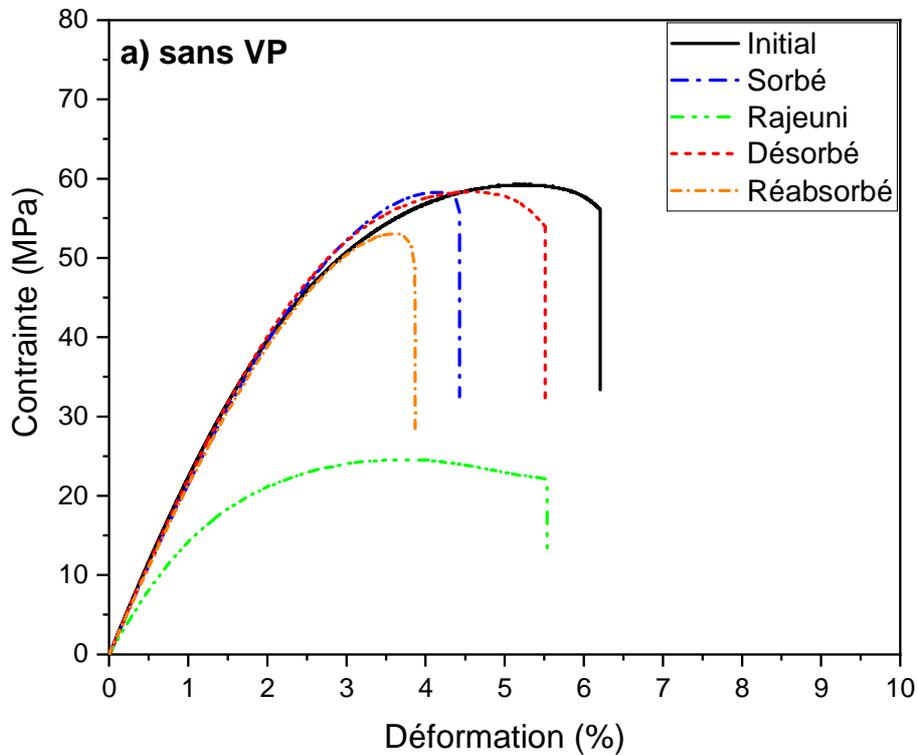
Figure III- 24 : Les courbes d'ATG des 2 systèmes sans et max VP après la 2^{ème} sorption à 50 °C

Les courbes d'ATG montrent que les deux systèmes sans et max VP présentent des quantités d'eau désorbé similaires à celles absorbées obtenues par la gravimétrie ($\sim 3 \pm 0,1 \%$).

2. Effet du couplage VP/VH sur les propriétés mécaniques

Les précédentes sections ont permis de comprendre les interactions entre VP et VH, ainsi que leurs effets sur T_g . Dans cette partie, nous explorerons l'influence de ce couplage VP/VH sur les propriétés mécaniques des films libres DGEBA/Jeffamine230.

Les deux systèmes étudiés précédemment (sans et max VP) à différents états (comme illustré dans la Figure III-22) ont été soumis à des essais de traction afin d'analyser les propriétés mécaniques de notre réseau époxy.



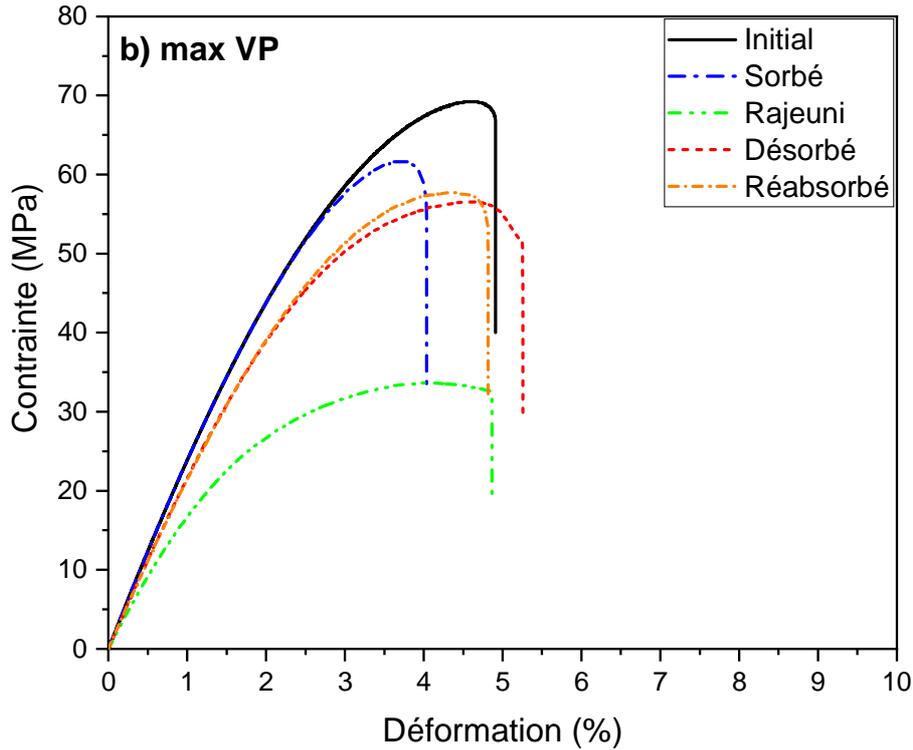


Figure III- 25 : Courbes typiques de contrainte-déformation du système DGEBA/Jeffamine230 à différents états du vieillissement. a) système sans VP et b) max VP

La Figure III-25 regroupe les courbes typiques de contrainte-déformation obtenus pour les deux systèmes (a) sans VP et (b) max VP à différents stades de vieillissement. Les propriétés mécaniques obtenues sont présentées dans le Tableau III-10.

Tableau III- 10 : Les propriétés mécaniques obtenues par les essais de traction des deux systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et max VP à différentes états.

Etat		Initial	Sorbé	Rajeuni	Désorbé	Réabsorbé
sans VP	Module de Young (MPa)	2413 ± 40	2279 ± 105	1723 ± 96	2278 ± 58	2198 ± 70
	Contrainte maximale (MPa)	60 ± 2	57 ± 4	28 ± 3	56 ± 2	50 ± 4
	Allongement à la rupture (%)	6,4 ± 0,5	4,0 ± 0,6	5,2 ± 1,3	5,3 ± 0,7	3,5 ± 0,3
max VP	Module de Young (MPa)	2519 ± 40	2456 ± 128	1799 ± 116	2288 ± 51	2274 ± 44
	Contrainte maximale (MPa)	70 ± 2	63 ± 3	30 ± 6	56 ± 3	58 ± 3
	Allongement à la rupture (%)	5,3 ± 0,3	4,5 ± 0,3	5,5 ± 1,8	5,4 ± 1	4,7 ± 0,3

Les propriétés à rupture ne seront pas analysées, compte-tenu de la forte dispersion des résultats, inhérente à la présence de défauts dans les échantillons et/ou de microfissures générées lors de la découpe. Les évolutions du module de Young et de la contrainte maximale sont similaires. Nous choisissons donc cette dernière propriété pour évaluer les propriétés mécaniques de notre système (Figure III-26), car c'est le paramètre le plus couramment utilisé dans la littérature [30,56–59].

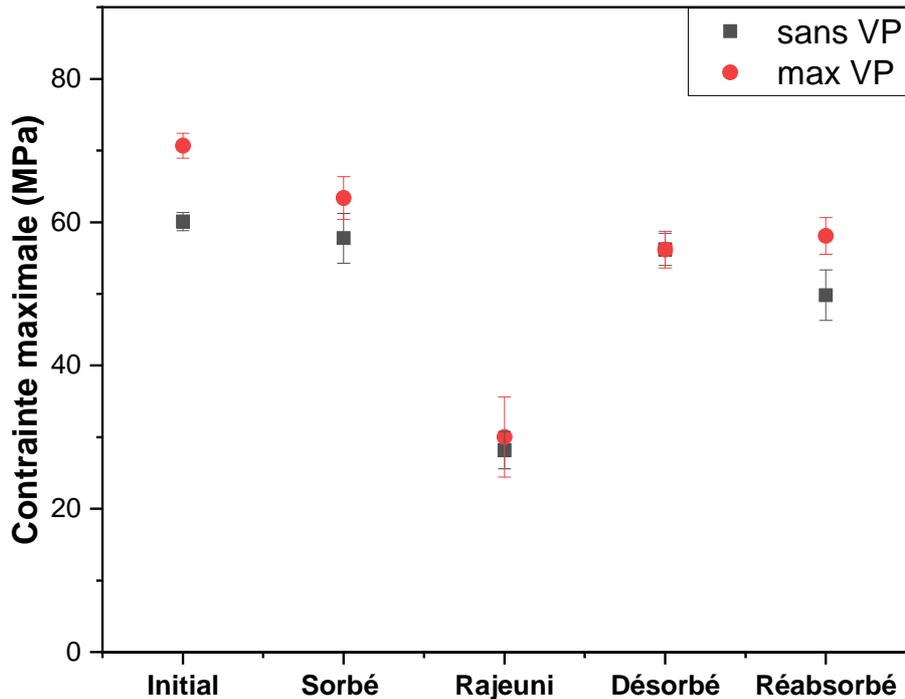


Figure III- 26 : L'évolution de la contrainte maximale à différents stades de vieillissement pour les deux systèmes sans et max VP.

Les essais de traction des échantillons à l'état initial sans et max VP révèlent une contrainte maximale d'environ 60 MPa et 70 MPa respectivement. Cette différence est due à la densification du système en présence de VP [30,56,60]. Les courbes des échantillons sorbés, pour les deux systèmes, présentent une réduction de la contrainte maximale, passant de 60 MPa à 57 MPa pour le système sans VP et de 70 MPa à 63 MPa pour le système max VP. Cette diminution est attribuable au phénomène de plastification, même si elle semble peu importante au regard de la littérature [59,61,62]. La différence observée entre les deux systèmes sans et max VP à l'état sorbé (57 MPa et 63 MPa respectivement) peut être attribuée à la quantité d'eau absorbée (Figure III-17).

Les essais de traction réalisés sur les échantillons sorbés puis rajeunis montrent une nette diminution de la contrainte maximale, passant de 57 à 28 MPa pour le système sans VP et de

63 à 30 MPa pour le système max VP. Cette étape de rajeunissement, permettant l'effacement du vieillissement physique, démontre que le VP joue un rôle prépondérant sur les caractéristiques mécaniques de cet époxy lorsqu'il est immergé en dessous de T_g .

Lorsque les échantillons sont désorbés à 50 °C sous vide, la contrainte maximale est identique pour les deux systèmes. Ce résultat est certainement relié aux quantités similaires de VP (environ 0,4 J/g) pour les deux systèmes à l'état désorbé.

Après la seconde sorption, les deux systèmes présentent une différence notable en termes de contrainte maximale (50 MPa pour le système sans VP et 58 MPa pour le système max VP) malgré des quantités de VP proches (respectivement 2,4 et 2,8 J/g) ainsi que des quantités d'eau à saturation très semblables. Ces faibles écarts entre les deux systèmes ne nous permettent pas d'apporter à ce jour une explication claire sur la différence de contrainte maximale observée.

L'analyse des propriétés mécaniques de notre matériau DGEBA/Jeffamine230 soumis au couplage du vieillissement physique (VP) et du vieillissement hygrothermique (VH) met en évidence l'importance cruciale d'étudier ces deux phénomènes conjointement. En effet, cette étude révèle comment le VP peut influencer de manière significative les propriétés mécaniques du matériau, notamment sa contrainte maximale. Comprendre ces interactions complexes entre le VP et le VH est essentiel pour la conception et l'application de matériaux polymères dans des environnements soumis à des variations d'humidité et de température, comme cela se produit dans de nombreuses applications industrielles.

V. Synthèse

Ce chapitre a fourni une étude approfondie sur les phénomènes de vieillissement physique et hygrothermique ainsi sur leur couplage dans le système DGEBA/Jeffamine230 sous forme de films libres.

- ✓ Étude initiale : Dans cette première partie, nous avons démarré notre investigation en décrivant les propriétés initiales de la résine époxy DGEBA/Jeffamine230 sous forme de films libres, établissant ainsi une référence pour la suite de l'étude. Les techniques de caractérisations physico-chimiques (FTIR, DSC et DMA) ont montré que le système est totalement réticulé et qu'il présente une T_g de 90 °C. Les essais de traction quant à eux, ont évoqué une tendance élasto-plastique classique des systèmes époxy.

- ✓ Vieillissement Physique (VP) : En appliquant plusieurs paliers de refroidissement avec divers couple t_a/T_a , nous avons obtenu différentes quantités de VP, quantifiées grâce à la MDSC. Nous avons observé qu'il existe une température critique où le VP atteint son maximum. À cette température, les relaxations structurales ne sont ni entravées par la proximité de l'équilibre (T_g) ni par la vitrification de la structure macromoléculaire du polymère (trop loin de T_g). L'utilisation du modèle KWW nous a permis de réaliser l'étude cinétique du VP, avec une attention particulière à la détermination du temps de relaxation τ^{KWW} .
- ✓ Vieillissement Hygrothermique (VH) : Nous avons examiné dans cette partie le comportement de nos systèmes lorsqu'ils sont exposés au VH, avec une interaction avec le VP, à travers des analyses gravimétriques. Nous avons montré que le VP ne modifie pas le comportement global de sorption de l'eau (l'absorption est pseudo-fickienne et la désorption purement fickienne) mais qu'il influence seulement la saturation en eau. Plus la quantité de VP est importante dans le système, moins le matériau absorbe l'eau, grâce à la conformation du système polymère. La modélisation de la diffusion de l'eau nous a permis de déterminer les coefficients de diffusion et ensuite les paramètres thermodynamiques. Les résultats ont révélé que l'enthalpie de diffusion et le facteur pré-exponentiel du second processus de diffusion varient en fonction de la disponibilité des sites polaires. Le blocage des sites d'attraction de l'eau par le VP a pour effet de réduire l'enthalpie de diffusion et de diminuer le nombre des chemins de diffusion, ce qui se traduit par une diminution du facteur pré-exponentiel. Ces résultats ont révélé les liens complexes entre le VP et le VH, jetant la lumière sur leurs impacts sur l'absorption d'eau et sa diffusion dans le réseau polymère.
- ✓ Couplage VP/VH : Enfin, nous avons analysé le couplage entre le VP et le VH, en se penchant sur ses effets sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du système DGEBA/Jeffamine230. Lors des deux types de vieillissement (VP et VH), le système ne présente pas de modification chimique de sa structure. Puis des cycles de vieillissement ont été appliqués, amenant différents états (sorbé, rajeuni, désorbé et réabsorbé), qui ont été caractérisés. Les valeurs de T_g , les quantités de VP ainsi que les contraintes maximales aux différents états ont été déterminées. Les résultats indiquent la génération de VP lors du VH. Le paramètre T_g ne semble pas être un bon indicateur de la présence de VP, contrairement au paramètre « contrainte maximale ». Lors de la seconde sorption, les deux systèmes adoptent un comportement fickien, indiquant la disparition des hétérogénéités de réseau. De plus, ils présentent des courbes similaires, associé à une quantité de VP identique lors de la

désorption Cette étude nous a donc permis de mieux comprendre comment ces deux types de vieillissement interagissent et modifient les performances globales du matériau.

Après avoir établi les corrélations entre les deux types de vieillissement et les propriétés des films libres DGEBA/Jeffamine230, la prochaine étape de cette étude consiste à analyser le comportement des revêtements époxy modèle appliqués sur des plaques d'aluminium. En comparant les réponses des revêtements avec celles des films libres, nous pourrions évaluer l'impact de l'interface entre le substrat et le revêtement. Nous examinerons ainsi l'influence du VP sur l'adhésion à l'aide du « Blister test ».

Références

- [1] Y. Malajati, Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, Université Blaise Pascal, 2009. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00725456/document>.
- [2] F. Piasecki, Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, 2013.
- [3] Y. Ngono, Y. Maréchal, N. Mermilliod, Epoxy–Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H₂O Molecules, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4979–4985. <https://doi.org/10.1021/jp984809y>.
- [4] S.M. Kuo, E.M. Woo, Sub-T_g molecular relaxation and enthalpy relaxation behavior in amorphous glassy poly(ether imide), *J Polym Res.* 4 (1997) 213–219. <https://doi.org/10.1007/s10965-006-0027-x>.
- [5] A.B. Brennan, F. Feller III, Physical aging behavior of a poly(arylene etherimide), *Journal of Rheology.* 39 (1995) 453–470. <https://doi.org/10.1122/1.550707>.
- [6] M.I.M. Habib, Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2017.
- [7] I. Echeverria, P.-C. Su, S.L. Simon, D.J. Plazek, Physical aging of a polyetherimide: Creep and DSC measurements, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 33 (1995) 2457–2468. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331717>.
- [8] F. Biddlestone, A.A. Goodwin, J.N. Hay, G.A.C. Mouldous, The relaxation spectrum and physical ageing of polyetherimide, *Polymer.* 32 (1991) 3119–3125. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90130-B](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90130-B).
- [9] Y. Elkebir, Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes, Thèse de doctorat, La Rochelle Université, 2019.
- [10] A. Lee, G. McKenna, Effect of crosslink density on physical ageing of epoxy networks, *Polymer.* 29 (1988) 1812–1817. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90396-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90396-5).
- [11] D.D. Nguyen, Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, Thèse doctorale, Université de La Rochelle, 2012.
- [12] C.V. Lacombe, Influence du taux de pigment sur la dégradation de revêtements polymères anticorrosion sous contraintes environnementales couplées, Thèse doctorale, La Rochelle Université, 2017.
- [13] R. Delannoy, Études expérimentales et théoriques de la thermo-oxydation de réseaux époxy-amines, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2022.
- [14] T.H. Nguyen, Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre : approche nanoscopique de l'étude des interphases, Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var, 2013.
- [15] L.C.E. Struik, Physical Aging in Amorphous Glassy Polymers, *Annals of the New York Academy of Sciences.* 279 (1976) 78–85. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1976.tb39695.x>.
- [16] C. G.'Sell, G.B. McKenna, Influence of physical ageing on the yield response of model DGEBA/poly(propylene oxide) epoxy glasses, *Polymer.* 33 (1992) 2103–2113. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90876-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90876-X).
- [17] L. Barral, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, P. Nogueira, M.J. Abad, C. Ramirez, Physical aging of an epoxy/cycloaliphatic amine resin, *European Polymer Journal.* 35 (1999) 403–411. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00132-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00132-3).
- [18] C. Ramírez, M.J. Abad, J. Cano, J. López, P. Nogueira, L. Barral, Enthalpy relaxation in an epoxy-cycloaliphatic amine resin, *Colloid Polym Sci.* 279 (2001) 184–189. <https://doi.org/10.1007/s003960000419>.

- [19] B. Quelennec, N. Delpouve, L. Delbreilh, R. Delannoy, E. Richaud, Physical Aging of an Epoxy Resin for Civil Engineering Applications from Fast Scanning Calorimetry Investigations, *Macromolecular Symposia*. 405 (2022) 2100230. <https://doi.org/10.1002/masy.202100230>.
- [20] Y.G. Lin, H. Sautereau, J.P. Pascault, Epoxy network structure effect on physical aging behavior, *J. Appl. Polym. Sci.* 32 (1986) 4595–4605. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320424>.
- [21] L.C. Thomas, Modulated DSC® Paper #2 Modulated DSC® Basics; Calculation and Calibration of MDSC® Signals, (n.d.).
- [22] Leonard C. Thomas, Modulated DSC® Paper #3 Modulated DSC® Basics; Optimization of MDSC® Experimental Conditions, (n.d.).
- [23] M. Reading, A. Luget, R. Wilson, Modulated differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*. 238 (1994) 295–307. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(94\)85215-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(94)85215-4).
- [24] D.J. Hourston, M. Song, A. Hammiche, H.M. Pollock, M. Reading, Modulated differential scanning calorimetry: 2. Studies of physical ageing in polystyrene, *Polymer*. 37 (1996) 243–247. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81094-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81094-9).
- [25] A. Roggero, L. Villareal, N. Caussé, A. Santos, N. Pébère, Correlation between the physical structure of a commercially formulated epoxy paint and its electrochemical impedance response, *Progress in Organic Coatings*. 146 (2020) 105729. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105729>.
- [26] C.T. Moynihan, P.B. Macedo, C.J. Montrose, C.J. Montrose, P.K. Gupta, M.A. DeBolt, J.F. Dill, B.E. Dom, P.W. Drake, A.J. Easteal, P.B. Elterman, R.P. Moeller, H. Sasabe, J.A. Wilder, Structural Relaxation in Vitreous Materials*, *Annals of the New York Academy of Sciences*. 279 (1976) 15–35. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1976.tb39688.x>.
- [27] A.J. Kovacs, J.J. Aklonis, J.M. Hutchinson, A.R. Ramos, Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses. II. A transparent multiparameter theory, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 17 (1979) 1097–1162. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170701>.
- [28] A.J. Kovacs, Glass transition in amorphous polymers: a phenomenological study, *Adv. Polym. Sci.* 3 (1963) 394–507.
- [29] R. Kohlrausch, Nachtrag uber die elastische Nachwirkung beim Cocon und Glasladen, *Ann. Phys.* 72 (1847) 7.
- [30] A.L. Guen-Geffroy, Marine ageing and fatigue of carbon/epoxy composite propeller blades, thèse doctorat, Université de Bretagne occidentale - Brest, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02612622>.
- [31] A. Drogoń, M. Skotnicki, A. Skotnicka, M. Pyda, Physical Ageing of Amorphous Indapamide Characterised by Differential Scanning Calorimetry, *Pharmaceutics*. 12 (2020) 800. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12090800>.
- [32] N. Rabiei, S.H. Amirshahi, M. Haghghat Kish, Description of physical aging kinetics of glassy polymers by interpretation of parameters of the Kohlrausch-Williams-Watts relaxation function via simulation, *Phys. Rev. E*. 99 (2019) 032502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.032502>.
- [33] S. Montserrat, P. Cortés, A.J. Pappin, K.H. Quah, J.M. Hutchinson, Structural relaxation in fully cured epoxy resins, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 172–174 (1994) 1017–1022. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90615-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90615-7).
- [34] K. Arabeche, L. Delbreilh, E. Baer, Physical aging of multilayer polymer films— influence of layer thickness on enthalpy relaxation process, effect of confinement, *J Polym Res*. 28 (2021) 431. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02809-2>.
- [35] B. Quelennec, Investigation des dynamiques relaxationnelles dans des systèmes époxy pour apporter une meilleure compréhension des effets de vieillissement physiques et chimiques

dans le cadre d'applications structurales., Thèse de doctorat, Université de Normandie, 2022. <https://theses.fr/en/2022NORMR059>.

[36] R.C.L. Tai, Z. Szklarska-Smialowska, Effect of fillers on the degradation of automotive epoxy adhesives in aqueous solutions, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. 28 (1993) 6205–6210. <https://doi.org/10.1007/BF00365045>.

[37] A.R. Berens, Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 1. Fickian diffusion of vinyl chloride in poly(vinyl chloride), *Polymer*. 18 (1977) 697–704. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(77\)90237-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(77)90237-3).

[38] N. Coniglio, K. Nguyen, R. Kurji, E. Gamboa, Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings*. 76 (2013) 1168–1177. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.011>.

[39] Y.J. Weitsman, M. Elahi, Effects of Fluids on the Deformation, Strength and Durability of Polymeric Composites – An Overview, *Mechanics of Time-Dependent Materials*. 4 (2000) 107–126. <https://doi.org/10.1023/A:1009838128526>.

[40] Y. Elkebir, S. Mallarino, D. Trinh, S. Touzain, Effect of physical ageing onto the water uptake in epoxy coatings, *Electrochimica Acta*. 337 (2020) 135766. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135766>.

[41] C. Vosgien Lacombe, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, S. Touzain, Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation: a possible explanation of the different values obtained by electrochemical Impedance spectroscopy and gravimetry, *Electrochimica Acta*. 231 (2017) 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.051>.

[42] G. Bouvet, Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles, (n.d.) 251.

[43] J.B. Enns, J.K. Gillham, Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorptio, and density of an amine-cured epoxy, *Journal of Applied Polymer Science*. 28 (1983) 2831–2846. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070280914>.

[44] M.J. Adamson, Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials, *Journal of Materials Science*. 15 (1980). <https://doi.org/10.1007/BF00550593>.

[45] J. Zhou, J.P. Lucas, Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature, *Polymer*. 40 (1999) 5513–5522. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00791-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00791-5).

[46] E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, The determination of coating performance with impedance measurements—II. Water uptake of coatings, *Corrosion Science*. 36 (1994) 957–977. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90197-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90197-X).

[47] W.K. Loh, A.D. Crocombe, M.M. Abdel Wahab, I.A. Ashcroft, Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 25 (2005) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2004.02.002>.

[48] M.D. Placette, X. Fan, Jie-Hua Zhao, D. Edwards, A dual stage model of anomalous moisture diffusion and desorption in epoxy mold compounds, in: 2011 12th Intl. Conf. on Thermal, Mechanical & Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems, IEEE, Linz, Austria, 2011: p. 1/8-8/8. <https://doi.org/10.1109/ESIME.2011.5765824>.

[49] J. Cocard, A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, What about the relevance of the diffusion parameters identified in the case of incomplete Fickian and non-Fickian kinetics?, *Journal of Composite Materials*. 53 (2019) 1555–1565. <https://doi.org/10.1177/0021998318805823>.

[50] L.C.E. Struik, Physical aging in plastics and other glassy materials, *Polymer Engineering & Science*. 17 (1977) 165–173. <https://doi.org/10.1002/pen.760170305>.

- [51] M.Y.M. Chiang, M. Fernandez-Garcia, Relation of swelling and Tg depression to the apparent free volume of a particle-filled, epoxy-based adhesive, *Journal of Applied Polymer Science*. 87 (2003) 1436–1444. <https://doi.org/10.1002/app.11576>.
- [52] M. Fernández-García, M.Y.M. Chiang, Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive: Hygrothermal Aging History, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 1581–1591. <https://doi.org/10.1002/app.10447>.
- [53] P. Perret, Caractérisation des réseaux polyépoxy : étude des zones interfaciales dans les composites unidirectionnels fibres de carbone-matrice polyépoxy dgeba-ddm, Thèse doctorale, Université Claude Bernard, 1988.
- [54] M.H. Klopffer, B. Flaconneche, Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*. 56 (2001) 223–244. <https://doi.org/10.2516/ogst:2001021>.
- [55] E. Brun, Vieillissement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique, UNIVERSITE Joseph Fourier Grenoble I, 2009.
- [56] A. Le Guen-Geffroy, P.-Y. Le Gac, B. Habert, P. Davies, Physical ageing of epoxy in a wet environment: Coupling between plasticization and physical ageing, *Polymer Degradation and Stability*. 168 (2019) 108947. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108947>.
- [57] M.-W. Ho, C.-K. Lam, K. Lau, D.H.L. Ng, D. Hui, Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays, *Composite Structures*. 75 (2006) 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2006.04.051>.
- [58] R. Delannoy, V. Tognetti, E. Richaud, Structure–Properties Relationships Involved in the Embrittlement of Epoxies, *Polymers*. 14 (2022) 4685. <https://doi.org/10.3390/polym14214685>.
- [59] P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, L. Barral, Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system, *Journal of Applied Polymer Science*. 80 (2001) 71–80. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010404\)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H).
- [60] D. GIBHARDT, C. BUGGISCH, D. MEYER, B. FIEDLER, Hygrothermal Aging History of Amine-Epoxy Resins: Effects on Thermo-Mechanical Properties, *Front. Mater.* 9 (2022) 826076. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.826076>.
- [61] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Some consequences of saline solution immersion on mechanical behavior of two marine epoxy-based coatings, *Progress in Organic Coatings*. 69 (2010) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.05.009>.
- [62] S. Sugiman, I.K.P. Putra, P.D. Setyawan, Effects of the media and ageing condition on the tensile properties and fracture toughness of epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability*. 134 (2016) 311–321. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.006>.

**CHAPITRE IV : Impact du vieillissement
physique sur le vieillissement
hygrothermique et l'adhésion des
revêtements DGEBA/Jeffamine230**

Table des matières

I. Physical ageing effect on water uptake and adhesion of epoxy coatings by EIS and the blister test -----	129
1. Introduction-----	130
2. Experimental -----	132
2.1. Materials -----	132
2.2. Techniques-----	133
2.2.1. Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) -----	133
2.2.2. FT-IR analysis -----	133
2.2.3. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)-----	133
2.2.4. Blister test (BT) -----	135
3. Results and discussion -----	136
3.1. Initial properties-----	136
3.2. Sorption curves-----	141
3.3. Kinetics of diffusion-----	144
3.4. Blister test-----	149
4. Conclusion-----	153
II. Comparaison de la sorption d'eau : SIE et gravimétrie -----	155
III. Prise en compte du gonflement (Evolution dimensionnelle)-----	158
1. Mesure du gonflement par microscopie électrochimique à balayage (SECM) -----	158
2. Impact du gonflement sur la prise en eau -----	161
IV. Comportement des revêtements à la seconde sorption -----	164
V. Synthèse -----	165
Références-----	167

Ce chapitre se consacre à l'étude des revêtements DGEBA/Jeffamine230, avec différentes quantités de vieillissement physique (VP) soumis à un vieillissement hygrothermique. L'impact de ces deux vieillissements sur l'adhésion de ces systèmes est ensuite investigué.

Dans la première partie, qui reprend la forme de l'article publié dans le journal *Electrochimica Acta* 454 (2023) 142381 intitulé « Physical ageing effect on water uptake and adhesion of epoxy coatings by EIS and the blister test », nous analysons les propriétés physico-chimiques des revêtements DGEBA/Jeffamine230 et l'effet du VP sur les mécanismes d'absorption d'eau (VH) par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), et son impact sur l'adhésion des revêtements à l'aide du « blister test ». La deuxième partie est consacrée à comparer les approches électrochimiques pour mesurer l'absorption d'eau au sein des revêtements et à prendre en compte l'évolution dimensionnelle de ces revêtements grâce à l'utilisation de la microscopie électrochimique à balayage (SECM). Enfin, la dernière partie aborde le comportement des revêtements lors d'une deuxième phase d'absorption d'eau, après une phase de désorption.

Résumé de l'article :

Dans un travail antérieur [1], il a été démontré que le vieillissement physique des revêtements organiques avait un effet significatif sur le processus d'absorption d'eau, conduisant notamment à des valeurs d'absorption d'eau plus faibles à saturation. La durée de vie d'un revêtement organique peut être liée à la teneur en eau à saturation, qui peut induire la corrosion du substrat, mais aussi à l'adhésion qui empêche le contact direct entre le substrat et l'environnement agressif. Dans notre étude, l'effet du vieillissement physique sur l'absorption d'eau et l'adhésion des revêtements époxy sur de l'aluminium a été examiné.

Un revêtement époxy modèle (DGEBA/Jeffamine230) a été appliqué sur des panneaux en aluminium et complètement réticulé en utilisant les cycles thermiques appropriés (cf. Chapitre II partie I.2.b et c). Différentes quantités de vieillissement physique ont été générées en contrôlant le refroidissement des systèmes et mesurées grâce à la calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC). Les panneaux revêtus ont ensuite été immergés dans une solution de chlorure de sodium (30 g/L) à différentes températures de vieillissement (30, 40 et 50 °C). L'absorption d'eau a été estimée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) grâce à la relation de Brasher et Kingsbury, et les coefficients de diffusion ont été évalués en utilisant le modèle de diffusion dual-Fick.

Pour différentes quantités de vieillissement physique, à l'état sec et saturé, l'adhésion a été évaluée en utilisant la méthode du blister test.

Résultats et Conclusions de l'article :

La caractérisation initiale des revêtements par FTIR a montré que les différents systèmes (sans, inter et max VP) présentent des spectres identiques, de sorte que le vieillissement physique n'affecte pas les propriétés chimiques. Les résultats de la DSC modulée ont montré une légère augmentation de T_g (+1°C) avec le vieillissement physique qui peut être expliquée par les relaxations structurales induites par le VP, conduisant à un réseau plus dense et donc, à une T_g plus élevée. Les mêmes résultats ont été observés sur les films libres (Chapitre III), et donc on peut conclure que la mise en forme n'a pas d'influence sur les propriétés initiales.

Le vieillissement hygrothermique des revêtements DGEBA/Jeffamine230 (sans, inter et max VP), suivi par spectroscopie d'impédance électrochimique, a montré que les quantités d'eau absorbées à saturation sont plus faibles en présence de VP. Cela s'explique par un réseau polymère plus dense dans le cas du vieillissement physique, qui entraîne simultanément une augmentation des interactions entre les chaînes de polymères et une diminution du volume libre, ce qui entrave l'absorption d'eau. L'analyse de la diffusion de l'eau dans les trois réseaux vieillis physiquement a montré que le comportement des revêtements est le même que celui des films libres, avec un comportement pseudo-fickien pour 30, 40 et 50 °C, ce qui indique que deux processus de diffusion différents doivent être pris en compte. Le premier est dû à la pénétration initiale de l'eau qui conduit à la plastification du polymère et à la libération de nouveaux sites polaires qui deviennent disponibles pour la diffusion de l'eau dans une deuxième étape, lorsque les chaînes de polymère sont détendues. Toutefois, ce processus de relaxation est plus faible dans le cas du vieillissement physique en raison des interactions plus fortes entre les chaînes de polymère.

L'étude a évalué également l'adhésion des revêtements sans et max VP avant et après immersion à 40 °C. Les revêtements étaient plus résistants à la rupture pour les systèmes secs et avec un vieillissement physique moins avancé. Les systèmes secs ont montré des ruptures cohésives en raison de la rigidité du DGEBA/Jeffamine230. Pour les systèmes saturés d'eau, la résistance à la rupture était considérablement réduite, quel que soit le niveau de vieillissement physique. Ces résultats suggèrent que l'adhérence est principalement influencée par la présence d'eau à l'interface du revêtement, et le vieillissement physique ne fait que retarder cette influence en diminuant la quantité d'eau à saturation.



Physical ageing effect on water uptake and adhesion of epoxy coatings by EIS and the blister test

Ismail Kada, Dao Trinh, Stéphanie Mallarino, Sébastien Touzain*

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, LaSIE UMR 7356 CNRS, La Rochelle Université, Avenue Michel Crépeau, La Rochelle 17000, France

Abstract

In a previous work, it was shown that the physical ageing of organic coatings had a strong effect onto the water uptake process, leading to lower water uptake values at saturation. The service life of an organic coating can be related to the water content at saturation, that may induce corrosion of the substrate, but also to the adhesion that prevents direct contact between the substrate and the aggressive environment. In this work, the effect of physical ageing onto water uptake and adhesion of epoxy coatings onto aluminium is then investigated.

A model epoxy coating (DGEBA/Jeffamine230) was applied onto aluminium panels and fully cured using adequate thermal cycles. Different amounts of physical ageing were created by controlling the cooling of the systems and measured thanks to modulated differential scanning calorimetry (MDSC). The coated panels were then immersed in sodium chloride solution ($30\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) at different ageing temperatures. The water uptake was calculated using EIS thanks to the Brasher and Kingsbury relation and the diffusion coefficients were evaluated using the dual-Fick diffusion model.

For different values of physical ageing and different amounts of water uptake, the adhesion was evaluated using the blister test method. The obtained results allow to discuss the effect of physical ageing onto the water uptake content and the adhesion of organic coatings.

Keywords

Physical ageing; Water uptake; Adhesion; Organic coatings; EIS; Blister test.

1. Introduction

Corrosion protection can be achieved through a variety of means and one cost-effective option is the use of epoxy-based coatings. However, these coatings may be subject to degradation in environments characterized by high humidity, salt content, oxygenation, and sunlight exposure. This leads to a weakening of the physical-chemical and mechanical properties and therefore to a degradation of the coatings [2–6]. It is then crucial to predict their lifetime through a better understanding of the phenomena that take place in the polymer, especially when they are submitted to “physical ageing”. This ageing phenomenon was described in details by Struik [7–9] and is due to structural relaxations of the polymer chains below the glass temperature (T_g) as a way to tend to an equilibrium state. Indeed, when polymers are cured above T_g and the temperature is cooled down below T_g , the polymer network is in a nonequilibrium state because the polymer chains do not have enough time during cooling to reach equilibrium. This leads to high values of volume, enthalpy and entropy and it means that the polymer network tends to recover an equilibrium state during its service life, leading in particular to a decrease of the free volume. Physical ageing (P.A.) of glassy polymers, as defined by Struik (and adopted in this paper), is then only due to structural relaxations which are in relation with non-null molecular mobility of polymer chains below T_g . It is then different from network changes due to an increase of the curing degree / small molecules absorption or to external factors (mechanical stresses, chemical degradation, thermal degradation, ...).

Mechanical, thermodynamic, and physical characteristics of epoxies are then specifically affected by P.A. in a way that drastically modifies the overall behavior of these polymers [10,11], which impacts performance and durability. Researchers have combined this phenomenon with water absorption into coatings, which is recognized as an essential problem [5] since water penetration is the first stage in their degradation process. Some authors report that physical ageing has a low influence on water diffusion in polymer, e.g Akele et al. [12] who studied the effect of physical ageing and water sorption in polycarbonates. Other studies showed that the quantity of water absorbed in polymers at equilibrium is mostly influenced by the polymer's structure [13–15]. This was clearly seen by Kong [11] in a study concerning physical ageing in neat epoxy and composites, where he demonstrated that the diffusion rate and water absorption at saturation were reduced in presence of physical ageing. More recently, a number of noteworthy studies, relating physical ageing and water uptake, have been published. Starkova et al. [16] studied the anomalous water absorption for a neat epoxy and epoxy/carbon composites and they found that after re-drying of their epoxy systems, thermal

and thermomechanical properties were conserved or improved, suggesting the presence of physical ageing in the polymer. Le Guen-Geffroy et al. in 2019 [17] investigated the relationship between physical ageing and plasticization in amine-epoxies hydrothermally aged in saltwater and discovered that physical ageing occurs more faster in a wet environment than in a dry environment. Moreover, the same researchers found later [18] that attention must be taken to distinguish property modifications caused by water penetration from those caused by physical ageing related to polymer chain reorganization. The last one tends to decrease fracture toughness. The mechanism of water absorption is slow at temperatures far below the glass transition temperature (T_g), but when temperatures are elevated to speed it, physical ageing is also accelerated. It is then clear that water diffusion processes and physical ageing can have reciprocal influences which have to be better explained.

Once water has diffused within the coating, it reaches the interface and can affect adhesion to the substrate so the durability of the coating/metal interface. Many methods have been developed (e.g. ISO 2409, ISO 4624) to evaluate the adhesion of organic coatings but very often, they are non-quantitative, non-reproducible, performed in dry conditions, or overestimate adhesion as a result of energy consumption by other phenomena, such as plastic deformation [19]. The blister test (BT) was proposed in 1961 by Dannenberg [20]. The principle is to inject a liquid at the coating/substrate interface in such a way the coating is detached from the substrate in form of a blister. Pressure and volume of the injected liquid are measured and used to compute the work needed for the blister formation. In order to inject the liquid at the coating/metal interface, a hole is drilled through the substrate before application of the coating. The main advantage of the BT is that it provides a measure of the normalized energy needed to initiate/ propagate a crack at the substrate/polymer interface [21] and it can be performed in presence or not of water.

The aim of this work is to investigate the effect of physical ageing onto the water absorption characteristics and adhesion of epoxy coatings applied onto aluminum substrates. Different amounts of physical ageing (P.A.) in epoxy networks were obtained by varying the cooling procedure and were measured by modulated differential scanning calorimetry (MDSC). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to measure water uptake and the blister test was used with dry and water-saturated coatings.

2. Experimental

2.1. *Materials*

The epoxy coatings were prepared from Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA D.E.R.TM 332) cured with an amine hardener Jeffamine D-230 (ref. 9046-10-0). All materials were obtained from Sigma Aldrich and were used without further purification. The DGEBA resin was mixed with stoichiometric amounts of the amine hardener at room temperature and then degassed under vacuum to remove air bubbles.

For coating samples, the mixture was deposited onto A-46 aluminium Q-panels (0.6 x 102 x 152 mm), cleaned with acetone and ultrasound. For blister test samples, the resin was applied onto A-46 aluminium discs, with a 6mm diameter hole in the center, which were first abraded using 2400 silicon carbide papers grits, and then cleaned with acetone. The hole has to be closed so the liquid DGEBA/JeffamineD-230 resin cannot go into the hole during curing. So, when the blister test is performed, there is no stress concentration at the hole circumference which might introduce cohesive failure of the coating within the thickness, instead of adhesive failure at the coating/interface. A sticker was used to block the hole instead of an inert blanking plug. The coating thickness above the sticker is then lower than that above the metal interface so cohesive cracks can be initiate parallel to the surface if adhesion is stronger than cohesion. Hence, cohesive and/or adhesive failures can be observed with the same test procedure. A large 24mm diameter sticker was used to avoid edge effects of the 6mm diameter hole drilled into the substrate.

All specimens were inserted in a mould constituted by two aluminium plates covered by Teflon sheets and separated by thick spacers to get the desired thickness. Then, the samples were cured in an oven till 120 °C, which is a temperature above T_g, using a curing protocol in order to obtain a homogeneous fully cured network, as presented elsewhere [1]. Finally, the dry film thickness for coatings samples was about 120 ± 10 µm while that of the blister samples was about 350 ± 20 µm (measured by an Elcometer 311 Gauge Thickness).

Three different epoxy networks with different physical ageing amounts were obtained thanks to three different cooling processes. The first process consisted of placing the mould containing the sample between two fans blowing air for a fast cooling just after the curing [1]. Then, the temperature was rapidly reduced below T_g, preventing physical ageing of the organic coating (systems without physical ageing). The second and third processes were to leave the samples-containing mould in the oven and to apply two cooling plateaux: 1 hour at 88°C (T_g-5 °C) for

a system with intermediate physical ageing and 76 hours at 73°C (T_g-20 °C) for a system with a maximum of physical ageing were applied for the second and the third cooling processes respectively. This allowed the temperature to be gradually reduced and the coated panel to be kept at temperatures below T_g for different periods of time, causing different amounts of physical ageing. The time/temperature couples were defined from an initial study (not presented here). The cured specimens were stored in a desiccator to prevent moisture ingress.

2.2. Techniques

2.2.1. Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC)

The DSC curves were obtained using about 11 ± 1 mg of epoxy material on a DSC Q-2000 instrument (TA Instruments) with MDSC as mode of operation to evaluate the glass transition temperature T_g at a dry state and to quantify the physical ageing. A temperature modulation of ± 0.48 °C every 60 seconds was overlaid on a temperature scan (2 °C/min) from 20 °C to 140 °C, approximately 50 °C above the T_g . The cooling ramp was done with the same temperature scan rate. All measurements were carried out under a nitrogen atmosphere with a flow of 50 ml/min. Several identical specimens were tested for reproducibility.

2.2.2. FT-IR analysis

Fourier transform infrared (FTIR) analyses of materials were carried out to characterize the different functional groups of the coatings with or without P.A. We used a Thermo-Nicolet Magna IR 760 spectrometer equipped with a Smart MIRacle ATR accessory with a diamond crystal. Spectra were collected over a range 500–4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . Each spectrum was produced by coaddition of 64 scans. Several identical specimens were tested for reproducibility.

2.2.3. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The coated aluminum Q-panels were conditioned in a vacuum desiccator at ageing temperature for 24 hours to ensure that they were dry before immersion and EIS tests. Coated panels were set in an electrochemical glass cell (Gamry) having a circular aperture with a silicon-rubber O-ring to get the tightness of the saline solution (NaCl 3% wt) used for the immersion tests. The assemblies were placed in ovens at different ageing temperatures (30°C, 40°C and 50°C). These ovens also act as a Faraday cage to limit external interferences on the system studied. For each temperature, we used several samples in order to obtain reproducible results. The water uptake

was evaluated in situ using a two-electrode cell, in which an epoxy-coated aluminium Q-panel acts as the working electrode (exposed area was 12.5 cm²) and a graphite rod as the counter electrode and pseudo-reference. EIS measurements were carried out using a Gamry REF 600+ at the open circuit potential (12 points per decade) in the 10 Hz-1 MHz frequency range. A 50 mV rms sinusoidal ac perturbation was chosen since a pure capacitive behavior was observed in the whole frequency range with no Faradic processes, as already reported in our previous work [1]. As the high frequency part of the impedance is completely dominated by the capacitive response of the coating [22,23], the coating capacitance (C_{HF}) was calculated at a fixed high frequency ($f = 10$ kHz) using the real (Z') and the imaginary (Z'') parts of the impedance, as shown in Eq. (IV-1):

$$C_{HF} = \frac{-Z''}{2\pi \times f \times ((Z')^2 + (Z'')^2)} \quad (IV - 1)$$

The water uptake χ_v was then calculated from the Brasher and Kingsbury relation (Eq. IV-2) [24] using the capacitance at high frequency (C_{HF}):

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

with C_{HF}^0 and C_{HF}^t the high frequency capacitance at $t=0$ (extrapolation at 0 of the first points of the curve $C_{HF} = f(t)$) and at time t , respectively, and $\epsilon_w(T)$ the relative permittivity of water (depending on temperature, see Table IV-1) [25,26].

Table IV- 1 : Relative permittivity of water depending on temperature

Temperature (°C)	30	40	50
ϵ_w	76.60	73.17	69.88

The Brasher and Kingsbury relation is known to give over-estimated water uptake values, as discussed in another paper [27]. In this previous work, we showed that it was possible to obtain water uptake values similar to those measured by gravimetry by introducing the time-dependant-thickness (measured by SECM [28]) into the Brasher and Kingsbury relation. This approach was also used in [1]. In the present paper, the coating swelling is not considered and the Brasher and Kingsbury relation is not modified because this data analysis erases the

temperature effect [1]. This allows to better evaluate the influence of ageing temperature onto water uptake process in coatings with or without physical ageing.

2.2.4. *Blister test (BT)*

The coated A-46 disc was inserted in the sample holder (stainless steel SS) and a screw-down crown was used to block the coated sample (Figure IV-1). AISI 316SS pipes (Swagelok) were connected to the sample holder and to the programmable syringe pump (KD Scientific). Sealing between the coated A-46 disc and the sample holder and between the sample holder and the pipes is ensured by O-rings. The stress was applied to the coating by injecting pressurized water on the rear face of the coated sample through a hole into the substrate that was drilled before application of the coating.

A pressure transducer allowed to measure pressure during the BT so the test results are given in the form of a pressure/volume or pressure/displacement evolution based. An USB microscope allowed to record videos/photographs during the BT.

In-house software (coded in Wolfram Mathematica) has been developed for controlling the pressure and displacement during blister testing of coatings. This software is designed to provide a simple and easy-to-use interface for controlling the test conditions and monitoring the results. Users can easily set and adjust the volume injected, the injected velocity and displacement parameters for the test, ensuring that the coating is subjected to the appropriate level of stress and that the results are accurate and reliable. The software also allows users to monitor the progress of the test in real-time, with clear visual indicators of the pressure and displacement readings.

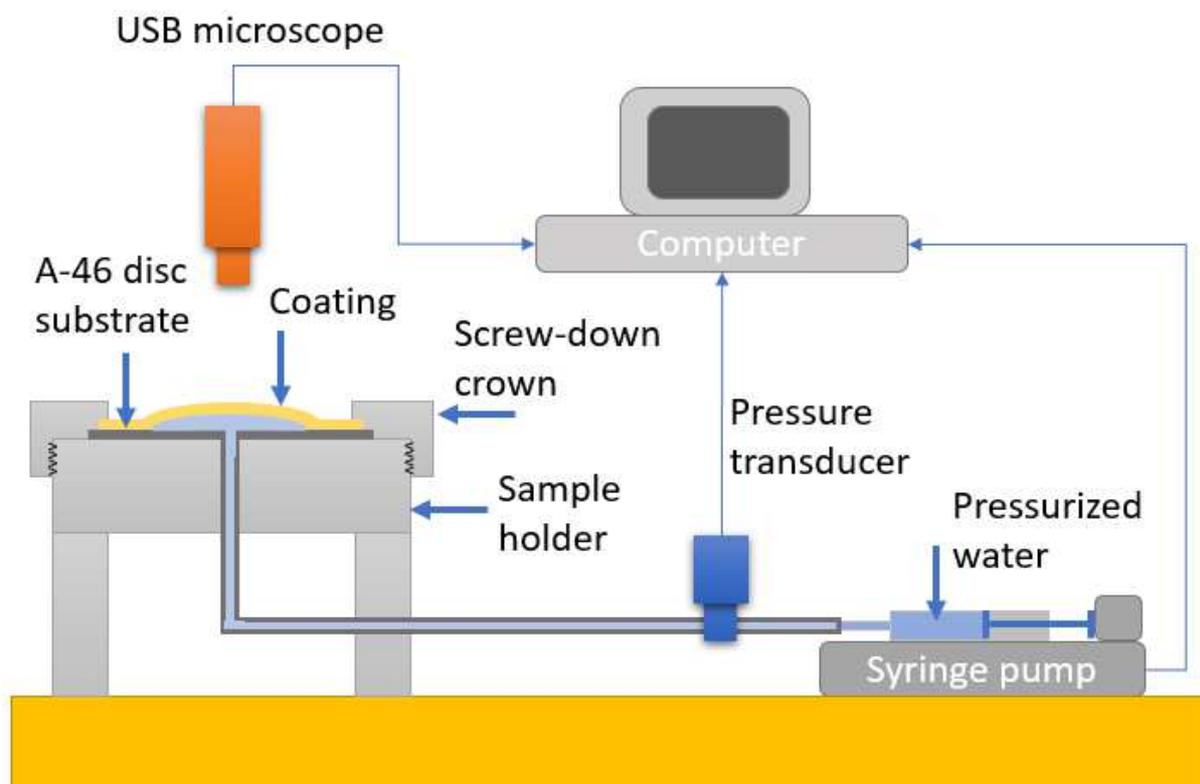


Figure IV- 1 : Schematic of the blister test

3. Results and discussion

The initial part of this study aims to identify differences in initial properties between the systems with three different amounts of physical ageing (Tg, P.A. amount). The second part focuses on the effects of these differences on the water uptake and its diffusion in the coating network, and finally with the blister test to examine the question of adhesion.

3.1. Initial properties

The DGEBA/Jeffamine-230 coatings, obtained with the 3 different P.A. amounts were characterized by FTIR and DSC after their collection from the oven (at the dry state) before immersion tests. FTIR spectra from the pure DGEBA resin and from the DGEBA/Jeffamine-230 were compared (Figure IV-2a and 2b): the major bands are in agreement with the results reported in literature concerning epoxy systems [29–31] and clearly show the presence of absorption band around 914 cm^{-1} assigned to the vibration of the epoxide groups for the pure resin while it is not observed for the DGEBA/Jeffamine-230 system with no P.A. FTIR spectra obtained for the three DGEBA/Jeffamine230 networks were identical: typical spectrum for the network with a maximum amount of P.A. is presented in Figure IV-2c and the subtraction

results from spectrum b - spectrum c are presented in Figure IV-2d. As it can be seen, the subtraction results are close to 0 which means that there is no difference in IR bands. Finally, since no peak related to the epoxy group was observed in all DGEBA/Jeffamine230 spectra, it can be concluded that the networks are completely crosslinked and that no significant chemical change can be seen in FTIR spectra between networks with or without P.A.

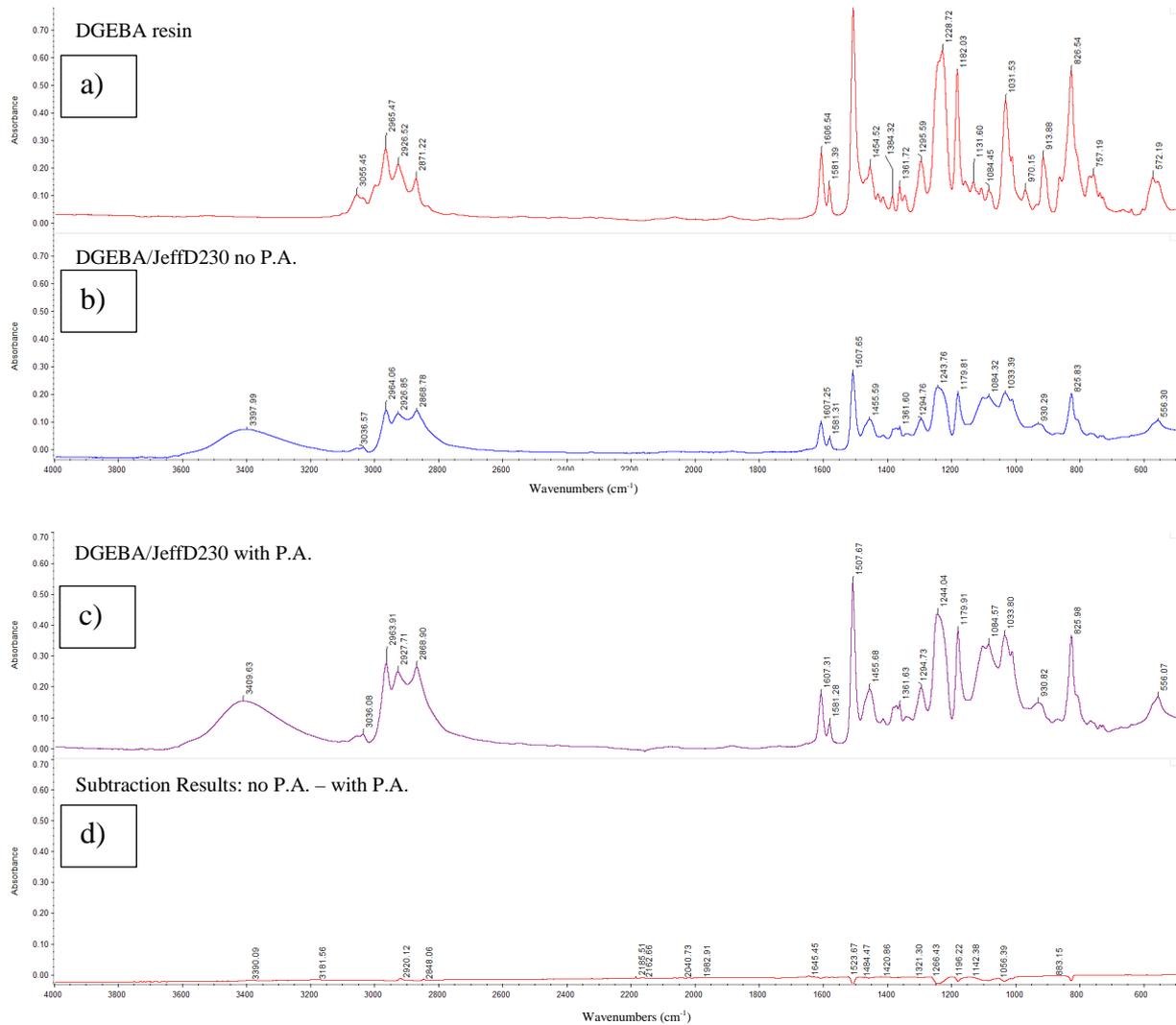


Figure IV- 2 : Typical FTIR spectra for a) the pure DGEBA resin b) DGEBA/Jeffamine230 system without P.A. c) DGEBA/Jeffamine230 system with P.A. d) subtraction results for spectrum b – spectrum c.

Figure IV-3 presents the changes of the total heat flow for the 3 different systems. All samples show structural relaxation phenomenon (physical ageing [7]) of the resin after the curing cycle since there is appearance of an endothermic peak around T_g , with various magnitudes, during the first DSC scan. It can be seen that, qualitatively, the magnitude of the endothermic peaks is apparently greater for the samples that were cooled at slower cooling rates (plateau of 76 hours at 73°C), followed by intermediate cooling rates (plateau of 1 hour at 88°C) and smaller for

systems with a fast cooling. However, the presence of the endothermic peak makes difficult the evaluation of T_g or simply, impossible.

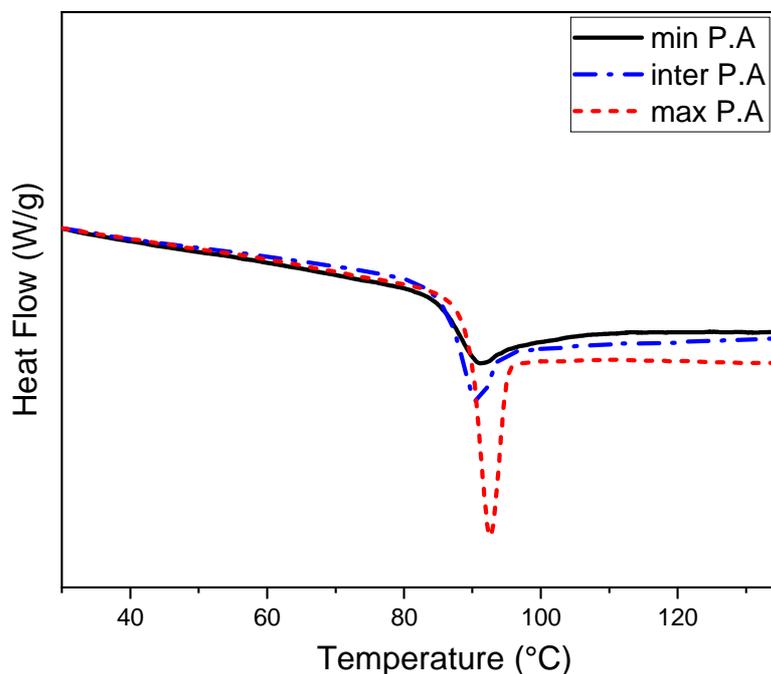
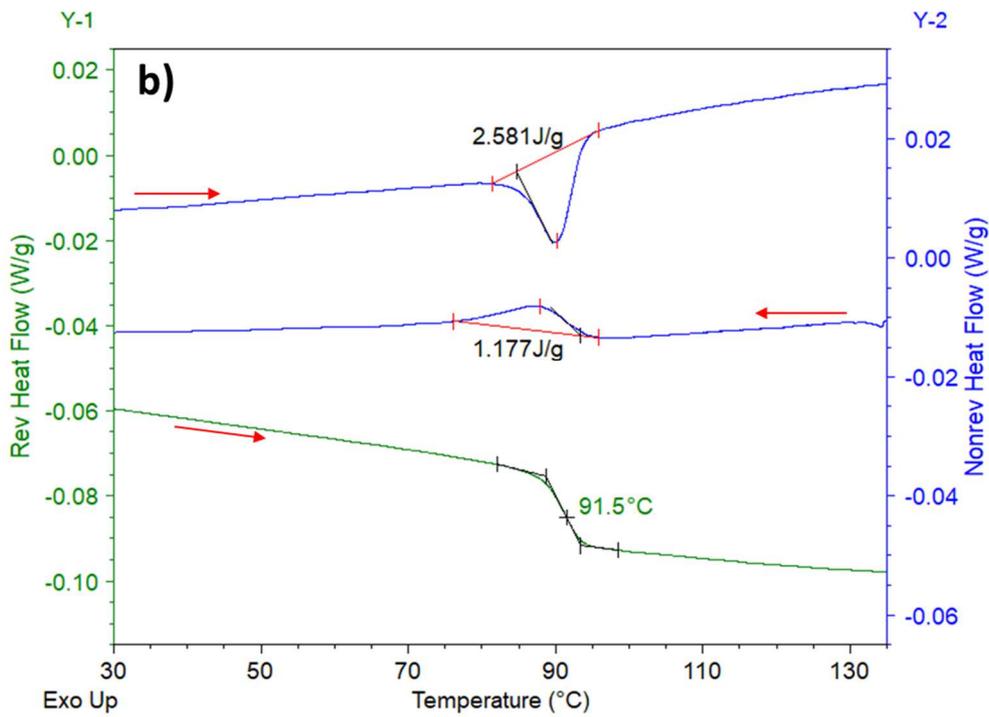
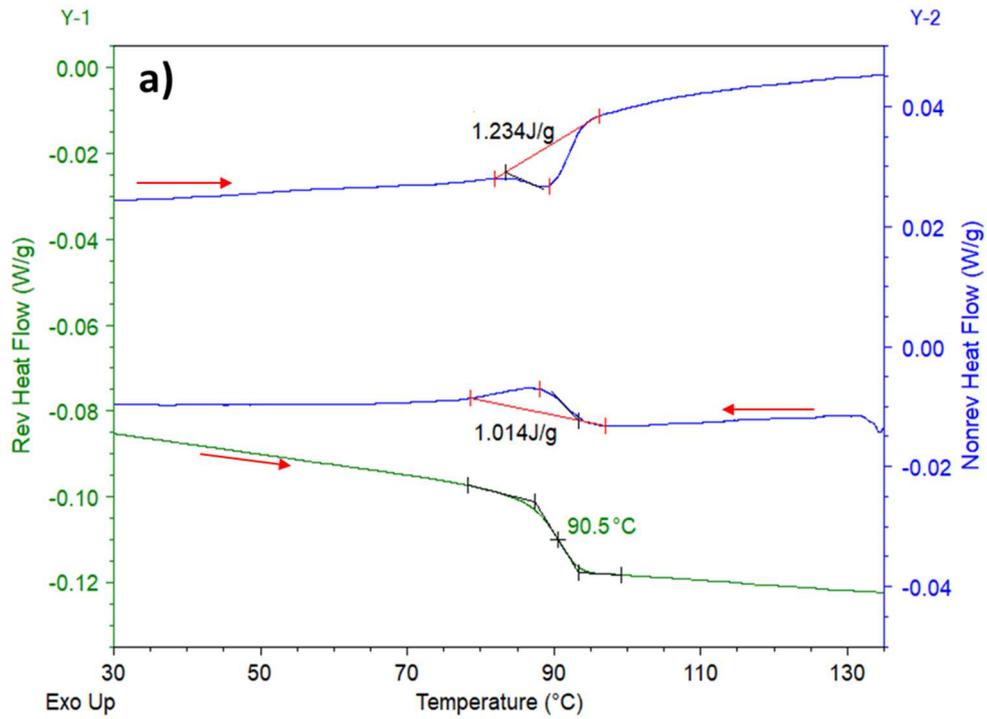


Figure IV- 3 : DGEBA/Jeffamine-230 coating's DSC thermograms (first scan) for three different systems: minimum, intermediate and maximum of Physical Ageing.

The evaluation of T_g and the measurement of the physical ageing were then performed with the modulated mode of DSC (M-DSC). In this mode, the thermogram presents two signals: the reversing heat flux and the non-reversing heat flux. These two signals are result of deconvolution from the total enthalpy change (Heat Flow) [32]. Figure IV-4 shows that T_g can be easily evaluated from the reversing heat flow signal (middle of transition) at about 91 °C for the 3 studied systems, with a minor increase in T_g with the structural relaxation [33,34]. The same value of T_g was achieved for the first and second scan, indicating that the system is completely cross-linked.



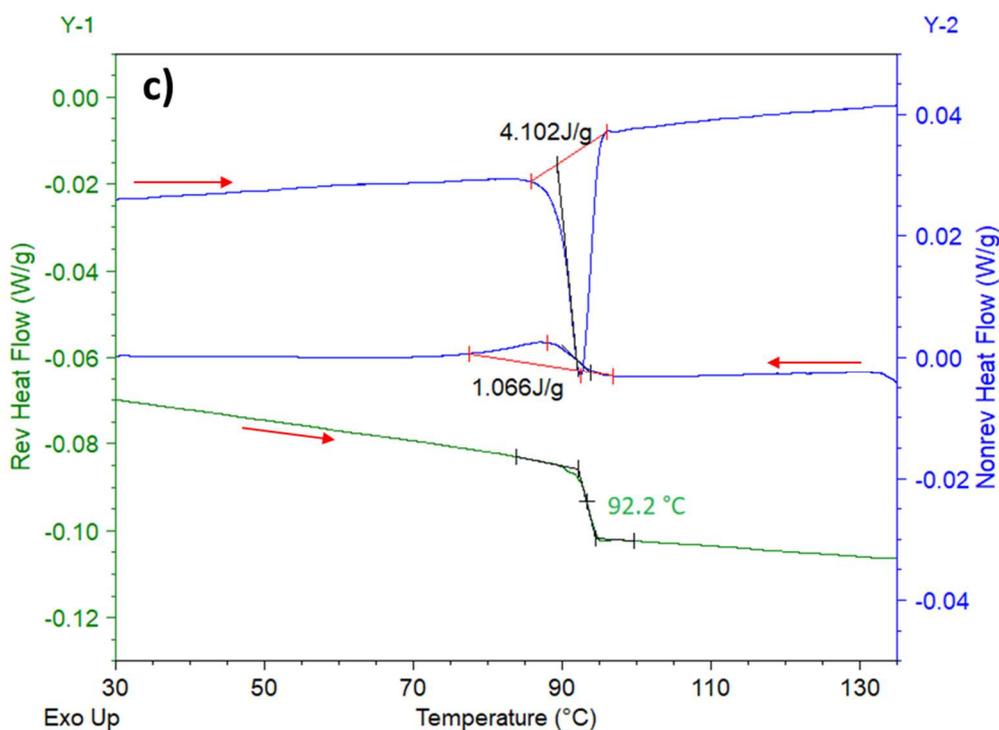


Figure IV- 4 : Modulated DSC thermograms of the DGEBA/Jeffamine-230 coatings: a) minimum, b) intermediate and c) maximum of P.A

Physical ageing quantification is performed using the non-reversing heat flux signal. Two peaks are observed: an endothermic one during the temperature rise, characteristic of the P.A. and the stress frequency, and an exothermal one during the cooling, characteristic of only the stress frequency [35,36]. The difference in area between these two peaks indicates the excess of enthalpy due to structural relaxations present in the polymer network [37] and is called amount (or extent) of physical ageing [38–41]. The amount of P.A. and the T_g of the 3 studied systems are given in Table IV-2.

Table IV- 2 : Initial characteristics of the 3 studied systems of DGEBA/Jeffamine-230

	min P.A.	inter P.A.	max P.A.
T_g (°C)	90 ± 0.5	91 ± 1	92 ± 1
Amount of P.A. (J/g)	0.3 ± 0.1	1.3 ± 0.2	3.2 ± 0.1

A slow cooling allowed for a considerable amount of P.A. to be obtained. Indeed, the amount of physical ageing is dependent on the step of cooling and a slow cooling allows for more time for the polymer chains to rearrange themselves, leading to a greater degree of physical ageing. In contrast, a fast cooling rate to temperatures well below the T_g does not allow enough time for the polymer chains to rearrange, resulting in a lower degree of physical ageing. The rapid

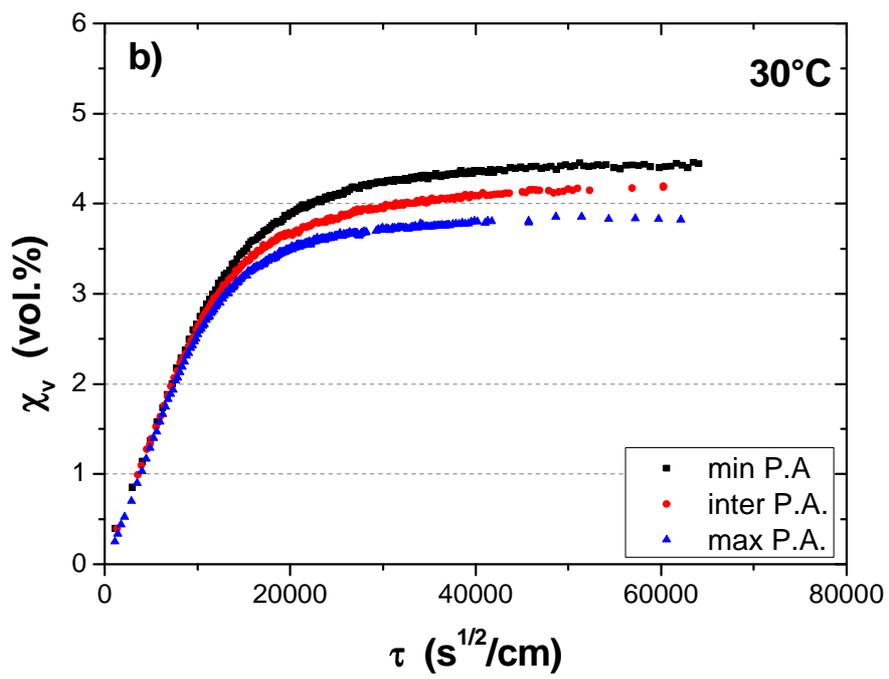
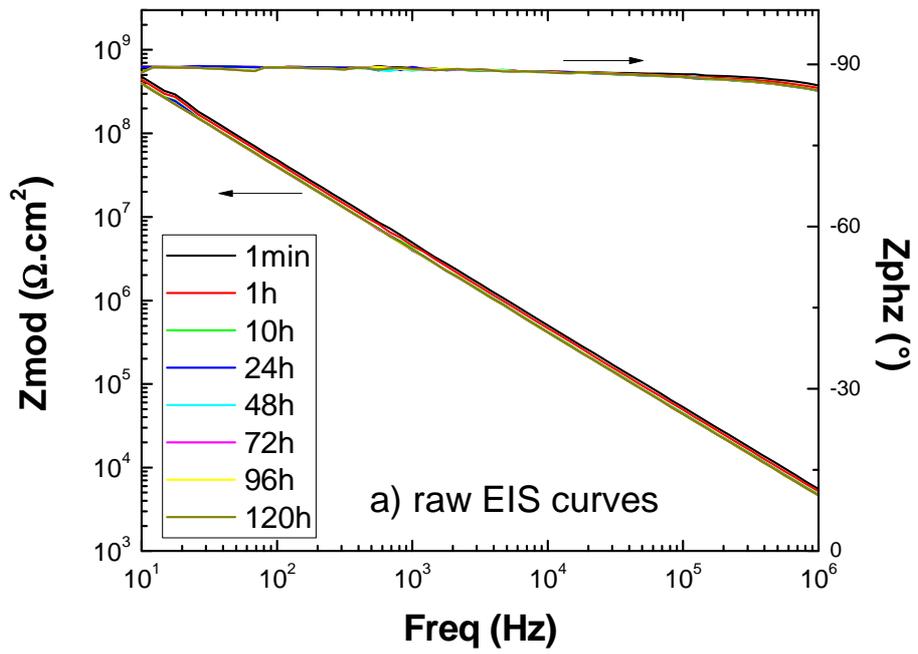
cooling was supposed to avoid physical ageing, but in fact, we still manage to obtain some trace of P.A.

The interesting point is that controlling cooling step allows obtaining coatings with different amounts of physical ageing, without any chemical modification, as seen with FTIR results.

3.2. Sorption curves

Typical raw EIS curves are presented in Figure IV-5 (a). As it can be seen, a pure capacitive behavior was obtained during the test period which means that the impedance is dominated by the coating response. Representative sorption curves obtained by EIS data using the Brasher and Kingsbury equation for the 3 different systems (min, inter and max of physical ageing) during immersion in NaCl 3 wt% solution at 30, 40 and 50 °C are presented in Figure IV-5. In these curves, the evolution of water volume fraction (χ_v) is presented as function of the reduced time ($\tau = t^{1/2}$ / thickness) in order to eliminate the thickness effect.

As it was seen previously [1], the volume water uptake measurements for all coated samples show a classical pseudo-Fickian behavior [6,42–44], with following features: for all systems, there is a rapid initial water absorption, followed by a slow water absorption and finally a plateau indicating water saturation. For all studied temperatures, systems with a minimum amount of P.A. have higher water uptake values at saturation than systems presenting maximum of P.A., with an intermediate system that takes place between the two values. Figure IV-6 points out the evolution of water uptake values χ_v (obtained from the Brasher and Kingsbury equation) at saturation with the ageing temperatures for the 3 different systems of P.A. It should be noticed that the same trends were observed with free films from gravimetry results (results not shown here).



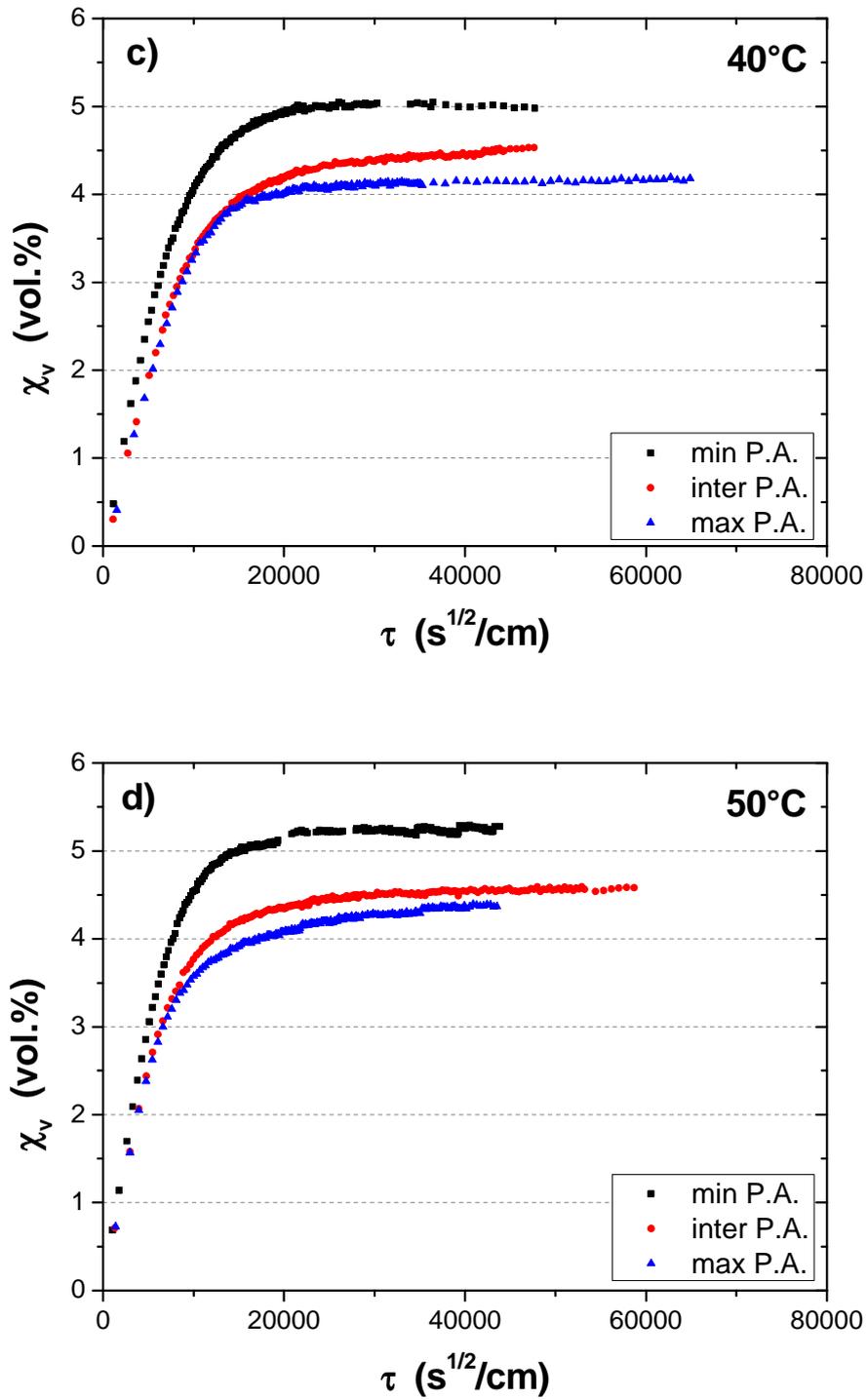


Figure IV- 5 : Raw EIS curves for a coating without P.A. immersed at 30°C (a) and volume water uptake curves for the 3 P.A. systems of coatings at different temperatures of immersion in NaCl 3 wt%: 30°C (b), 40°C (c) and 50°C (d).

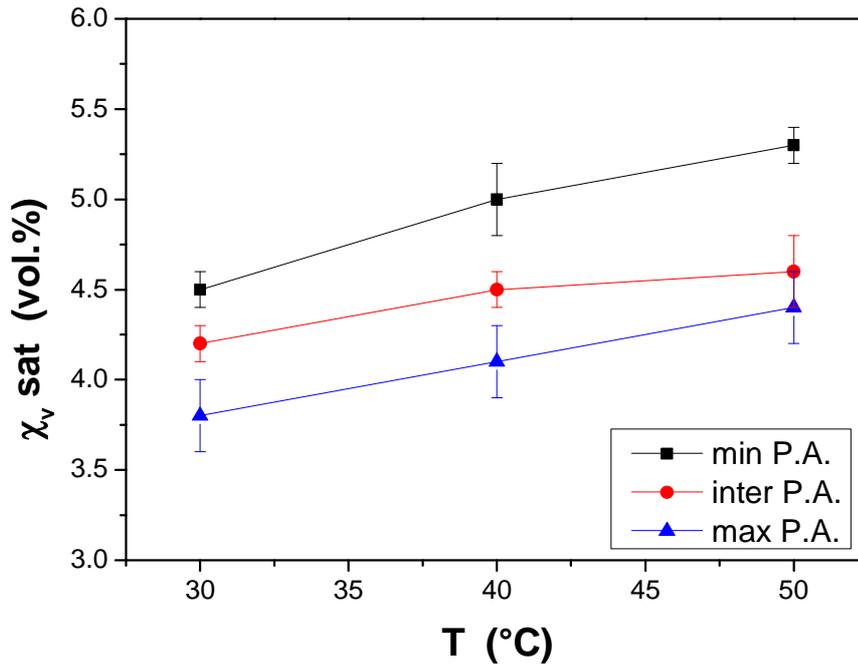


Figure IV- 6 : Water uptake values at saturation (estimated from B&K equation) for the 3 different systems at 30, 40 and 50 °C

The increased water uptake in systems with low levels of P.A. can be attributed to a higher free volume fraction and reduced polymer chain interactions. Conversely, systems with high levels of P.A. exhibit a denser polymer network, leading to stronger polymer chain interactions and a lower free volume, which impede water penetration and decrease water uptake.

The low value of water uptake at 30 °C most likely owing to the lower number of attractive molecular segments that can be contacted since the mobility is greatly limited at low temperatures (distant from humid $T_g=72$ °C [1]). This is in line with what has been found previously about epoxy based resins by Akele et al. [12], Ding et al. [45], Starkova et al. [46], and more recently Gibhardt and al. [47].

3.3. Kinetics of diffusion

Since the water uptake mechanism in DGEBA/Jeffamine230 systems behave as a pseudo-Fickian diffusion profile, sorption curves are fitted using the dual Fick model, which takes into account two simultaneous diffusion processes, following Eq. (IV-3) [48–50].

$$\chi_v(\tau) = \sum_{i=\{1,2\}} \left[\chi_{v,i}^{\infty} \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_i \cdot \tau^2}{4}\right) \right) \right] \quad (IV-3)$$

Where $\chi_v(\tau)$ is the volume water uptake at the reduced time τ ; $\chi_{v,i}^\infty$ is the water content at saturation for diffusion process i ($i=1,2$) and D_i is the diffusion coefficient for diffusion process i ($i=1,2$). Figure IV-7 shows an example of fitting results for a coating with minimal P.A. and another with maximal P.A. at 40 °C. The experimental curves (χ_{v_exp}) are fitted using Eq. IV-3 (χ_{v_calc}) where $\chi_{v_calc} = \chi_{v,1} + \chi_{v,2}$.

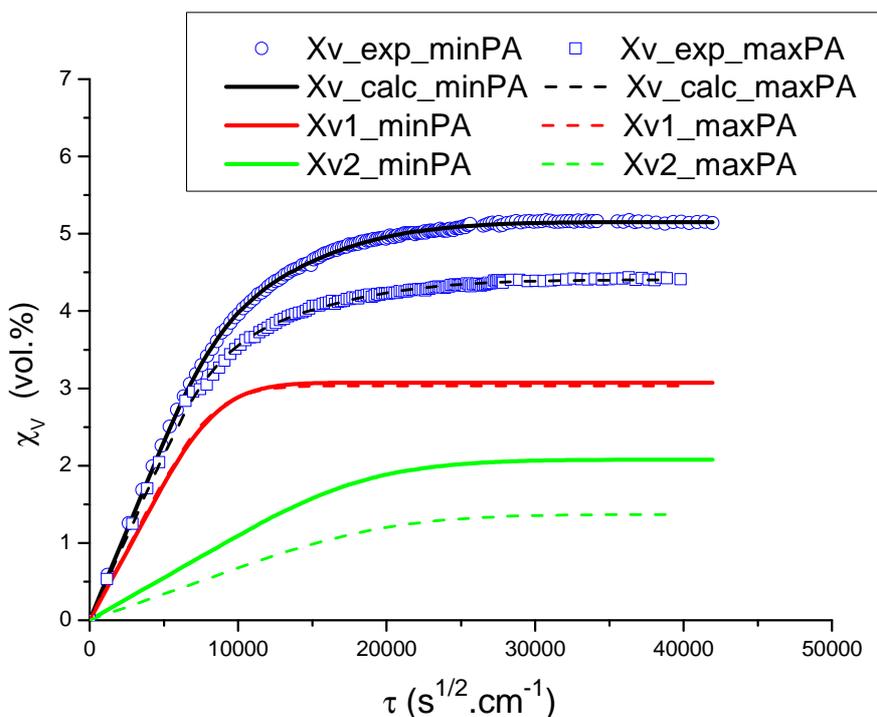


Figure IV- 7 : Typical sorption curves (obtained from B&K Eq.2) fitted using a dual Fick Eq. (3) for 2 systems; minimum of P.A. and maximum of P.A. during immersion at 40 °C.

The initial diffusion process (corresponding to the diffusion coefficient D_1 in Figure IV-7 and the water saturation $\chi_{v,1}^\infty$) is characterized by the absorption of water by the polymer network, which simultaneously leads to plasticization of the network. This plasticization and associated swelling lead to an increase in the mobility of the polymer chains, facilitating the relaxation and release of previously inaccessible polar sites. These newly available sites allow for further water absorption, which constitutes the secondary diffusion process (corresponding to the diffusion coefficient D_2 in Figure IV-7 and the water saturation $\chi_{v,2}^\infty$), resulting in a gradual increase in the water uptake capacity of the polymer [15,17].

The values of the diffusion coefficients (D_1 & D_2) of water calculated thanks to Eq. (IV-3), for all studied systems, are presented in Table IV-3.

Table IV- 3 : Values of diffusion coefficients D_1 and D_2 , calculated using Eq. (3), for coatings with minimum, intermediate and maximum of physical ageing at various ageing temperatures

	30 °C		40 °C		50 °C	
	D_1 (cm ² /s)	D_2 (cm ² /s)	D_1 (cm ² /s)	D_2 (cm ² /s)	D_1 (cm ² /s)	D_2 (cm ² /s)
min P.A.	$4.6 \pm 0.3 \cdot 10^{-9}$	$8.3 \pm 0.2 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \pm 0.3 \cdot 10^{-8}$	$2.8 \pm 0.5 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \pm 0.1 \cdot 10^{-8}$	$3.3 \pm 0.3 \cdot 10^{-9}$
inter P.A.	$4.8 \pm 0.4 \cdot 10^{-9}$	$5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-10}$	$9.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \pm 0.1 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \pm 0.4 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \pm 0.5 \cdot 10^{-9}$
max P.A.	$5.0 \pm 0.4 \cdot 10^{-9}$	$8.9 \pm 0.3 \cdot 10^{-10}$	$8.4 \pm 0.1 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \pm 0.4 \cdot 10^{-8}$	$9.7 \pm 0.5 \cdot 10^{-10}$

These results indicate a temperature-dependent behavior since both diffusion coefficients (D_1 and D_2) increase with the rise of temperature for the 3 studied systems (min, inter and max of P.A.), following an Arrhenius law characteristic of diffusion phenomena (Eq. IV-4) [51]:

$$D_i = D_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (IV - 4)$$

with $i = 1$ or 2 , ΔH_i is the enthalpy of diffusion associated with the number of polar groups and the distance between two polar groups, $D_{0,i}$ is the pre-exponential factor for the diffusion coefficient, R is the ideal gas constant and T is the temperature.

To investigate the evolution of these coefficients with temperature and P.A., and furthermore to calculate the thermodynamic parameters of the diffusion, the natural logarithm of the values of D_i ($\ln(D_i)$) is plotted as a function of the inverse of the absolute temperature (Figure IV-8). A linear behavior of D_1 and D_2 (diffusion coefficients) with the inverse of the temperature ($1/T$) is observed and consequently the Arrhenius' law is verified. The estimation of $D_{0,i}$ and ΔH_i is allowed (Table IV-4).

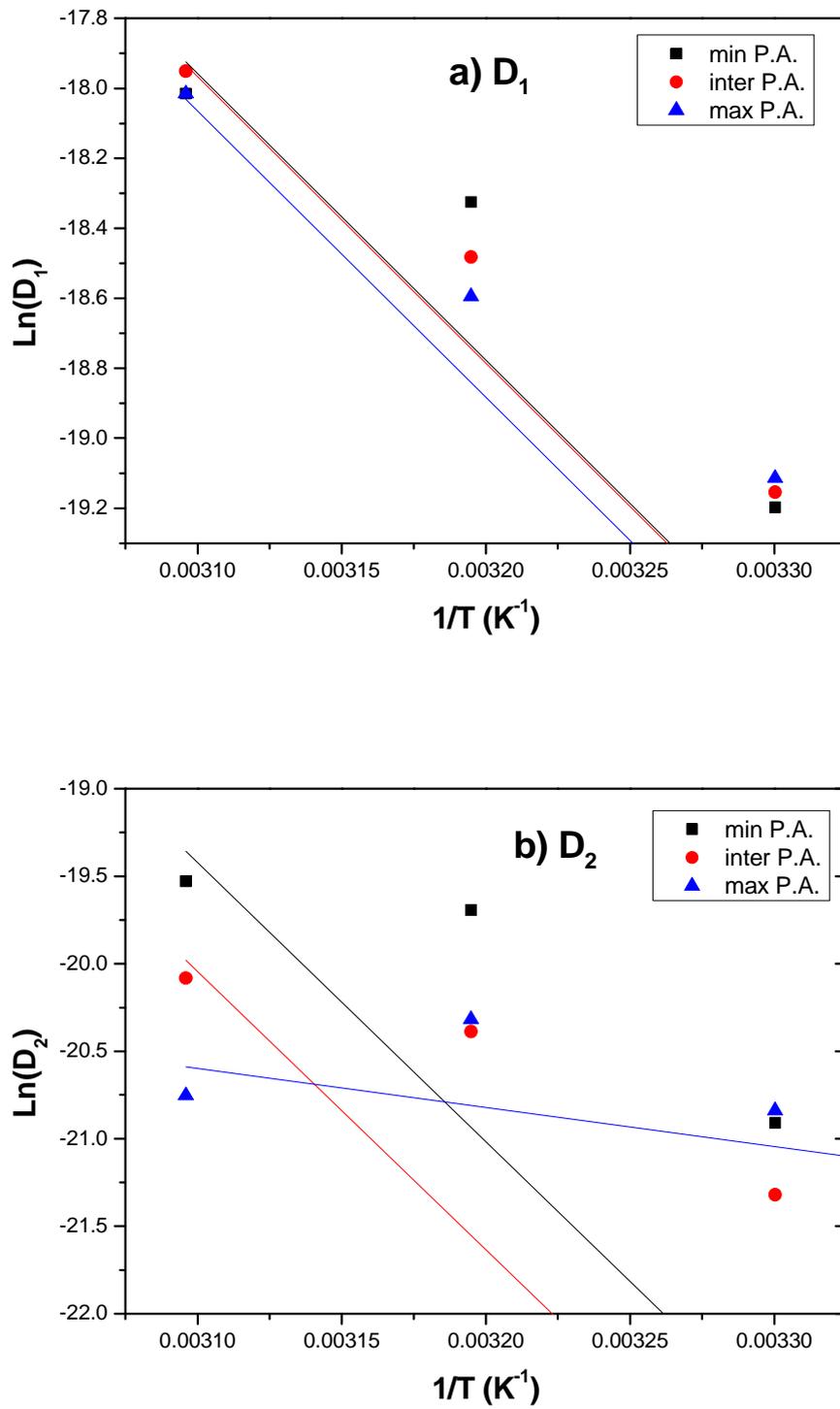


Figure IV- 8 : Evolution of the diffusion coefficients D_1 (a) and D_2 (b) as a function of the inverse of the temperature for the 3 studied systems (minimum, intermediate and maximum of P.A.)

Table IV- 4 : Arrhenius' parameters applied to the D_1 and D_2 coefficients for the 3 studied systems

	D_1		D_2	
	ΔH_1 (kJ/mol)	$D_{0,1}$ (cm ² /s)	ΔH_2 (kJ/mol)	$D_{0,2}$ (cm ² /s)
min P.A.	47	0.53	56	4.2
inter P.A.	50	1.7	49	0.28
max P.A.	44	0.17	44	5.1×10^{-9}

From Figure IV-8 (a), similar slopes were identified for the first diffusion process (D_1). Furthermore, Table IV-4 confirms that for D_1 , both ΔH and D_0 , which correspond respectively to the enthalpy of diffusion of water molecules in the polymer matrix and to the number and variety of diffusion paths, are identical for all values of physical ageing. This means that the first diffusion process is thermally activated in the same way for all three amounts of P.A. Water diffuses and creates interactions with the macromolecular chains that are free to interact with it and which are not involved in the P.A. process. However, D_2 corresponds to the diffusion of water in the polymer matrix via polar sites which become accessible by relaxation due to plasticization and swelling (Figure IV-8 (b)). For higher P.A. values, these thermodynamic parameters appear to be lower. The physical ageing leads to a densification of the network. The macromolecular chains move closer to each other, resulting in the creation and or reinforcement of polymer/polymer bonds and a reduction in the free volume. A diffusing water molecule can then more simply reach another polar group of polymer by making a less energy transition and also fewer diffusing pathways are possible [1,15,47]. In other words, the higher the physical ageing, the less the second diffusion is thermally activated, the interacting macromolecular chains are prevented from relaxing by the physical ageing and cannot contribute to the water diffusion (Figure IV-9).

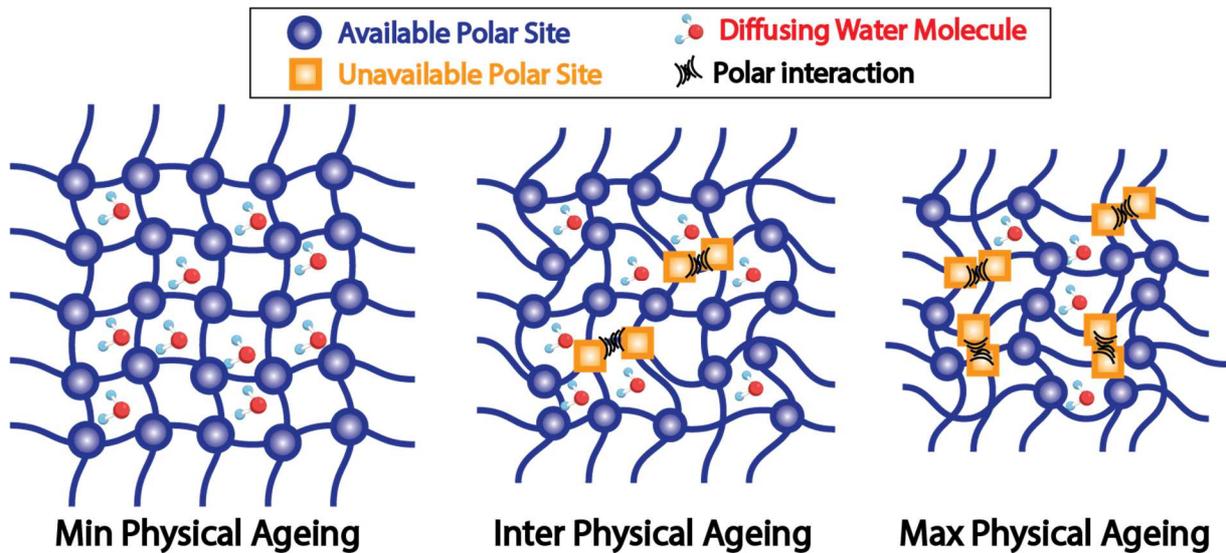


Figure IV- 9 : Schema describing the influence of physical ageing of a diffusing water in polymer network

3.4. Blister test

Results were obtained using the blister test (BT) at a constant liquid flow rate of 350 $\mu\text{L}/\text{min}$ and a sticker of 24 mm, between the substrate and the coating as a blister initiator. At least three identical samples were tested for reproducibility. As seen previously, the systems with a minimum amount of P.A. and a maximum amount of P.A. present the largest differences. Therefore, only these specimens with min and max P.A. are considered in this part.

Figure IV-10 presents the pressure vs. the injected volume for the dry systems. It can be clearly seen that during the BT experiment, and for both systems (min P.A. and max P.A.), the pressure increased continuously until the detachment of the coating at the blister initiator (removal of the sticker) and then it continued to increase until a critical pressure (P_c) where the coating fails.

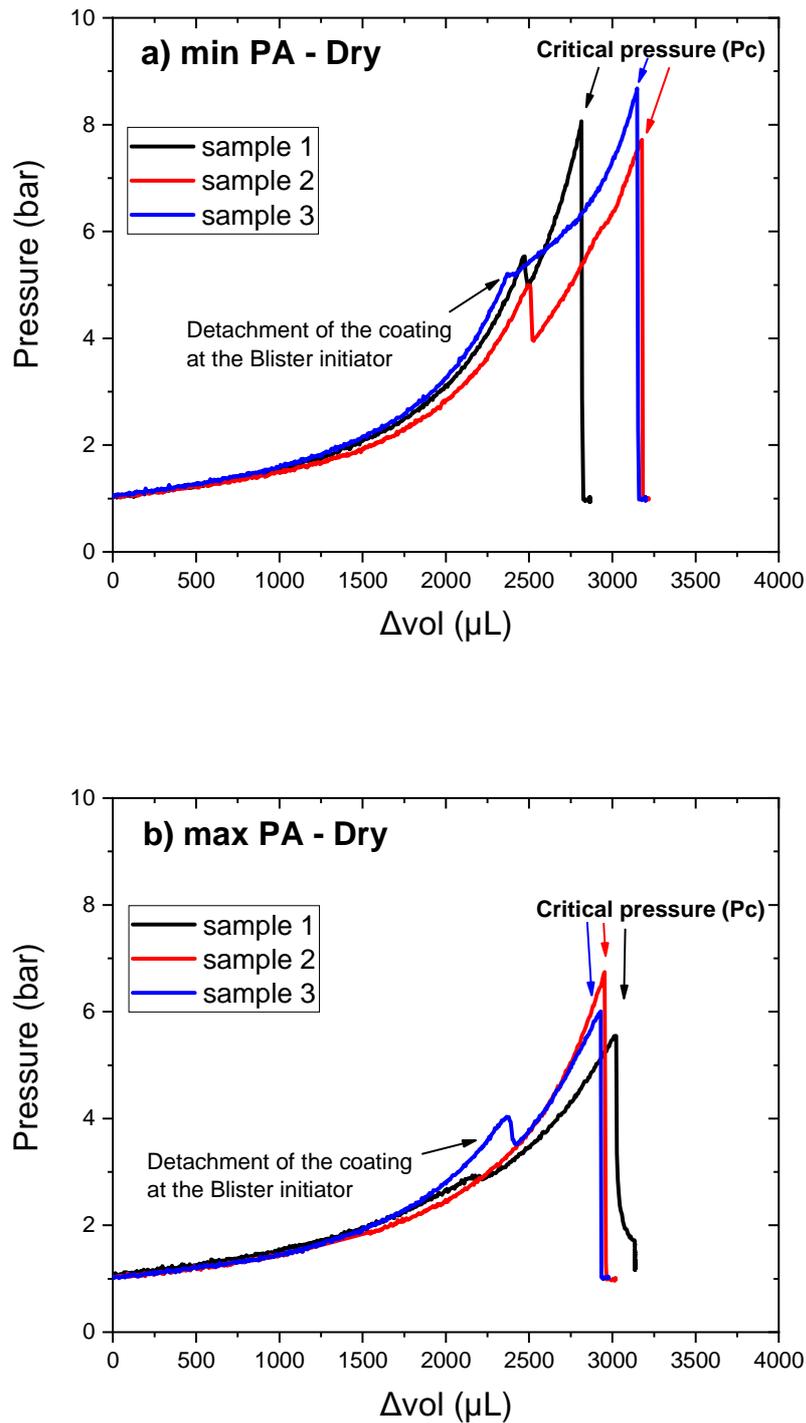


Figure IV- 10 : Blister test data in form of pressure versus injected volume for dry samples with a) min P.A. and b) max P.A.

Figure IV-11 shows the dry coating with min P.A. before and after the BT, thanks to the photographs recorded by the USB microscope. It can be easily noticed that the failure of the coating was at the level of the sticker without any propagation of the blister. This cohesive failure can be due to the fact that our system is very rigid and brittle so the coating cannot

elastically deform a lot with the applied stress. The same behavior is observed for the dry coating with a max P.A.

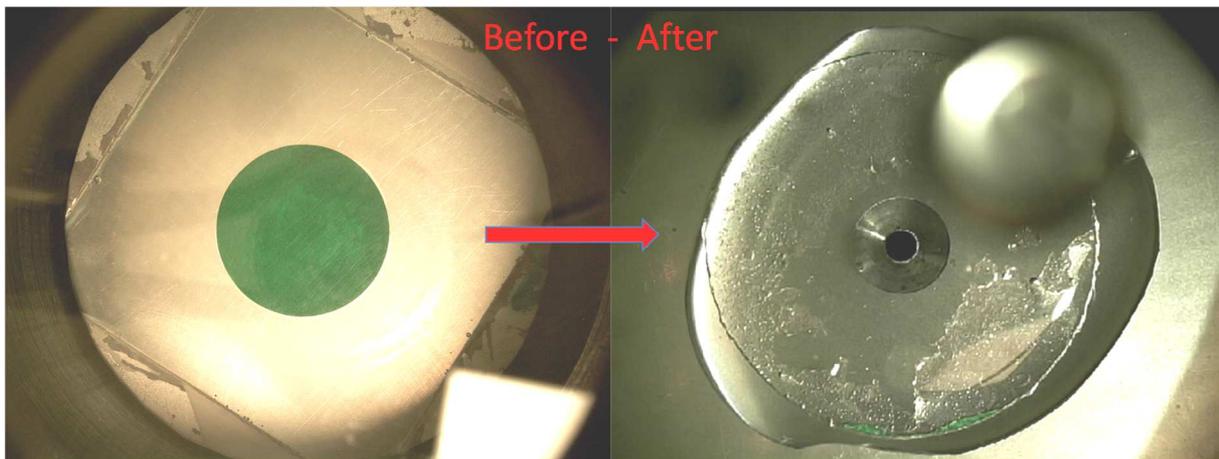


Figure IV- 11 : Photographs recorded by the USB microscope for a dry sample with min P.A.

Figure IV-12 shows the evolution of pressure as a function of injected volume for samples saturated in water at 40 °C. The critical pressure was very low comparing to the dry samples and a blister propagation can be observed after the critical pressure for both systems (min and max P.A.). Figure IV-13 confirms the adhesive failure and shows the delamination of the coating film caused by water propagation. The low values of P_c , for saturated samples, are due to plasticization and swelling of the polymer, which reduce the rigidity of the coating and thus allow a larger deformation of the coating and the appearance of a blister.

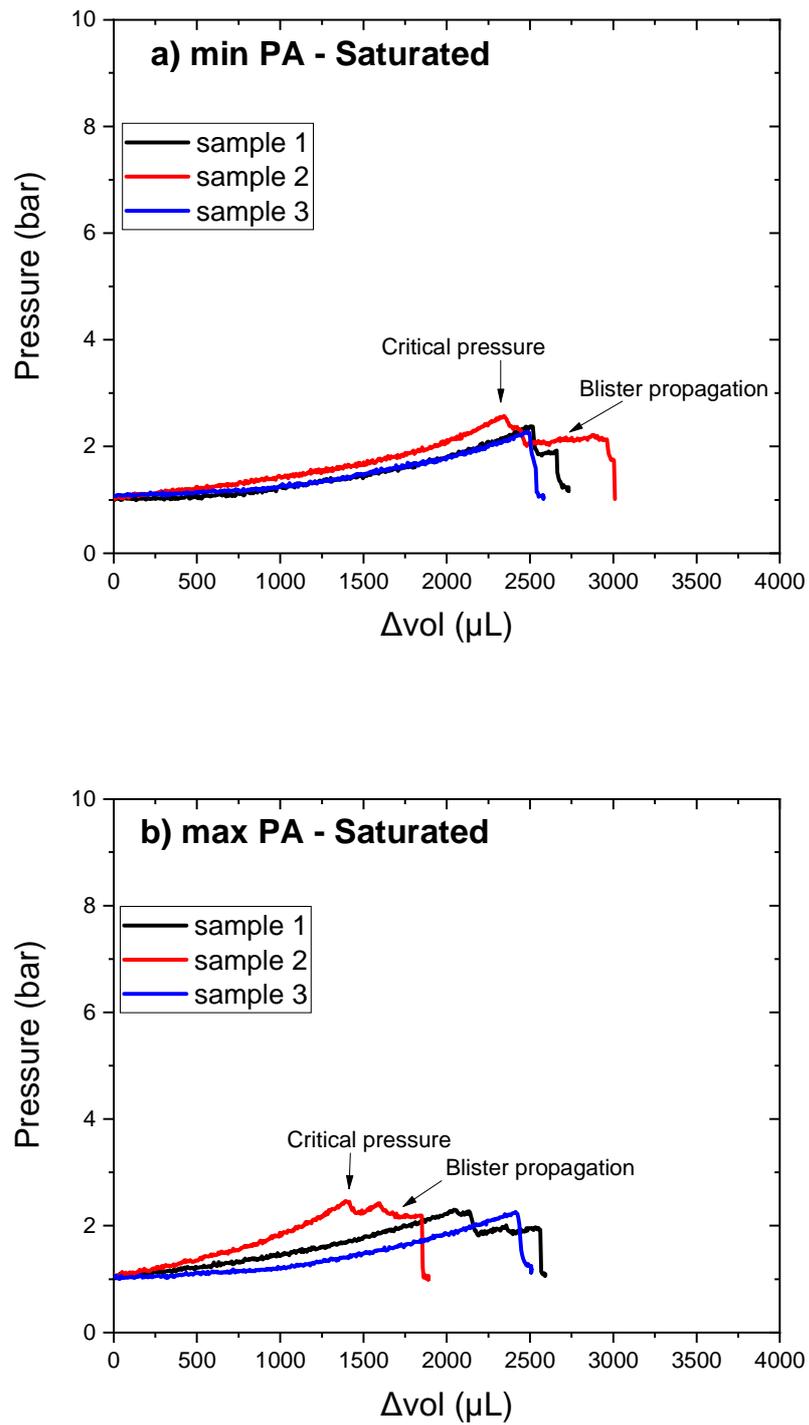


Figure IV- 12 : Blister test data in form of pressure versus injected volume for saturated samples at 40 °C with a) min P.A. and b) max P.A.

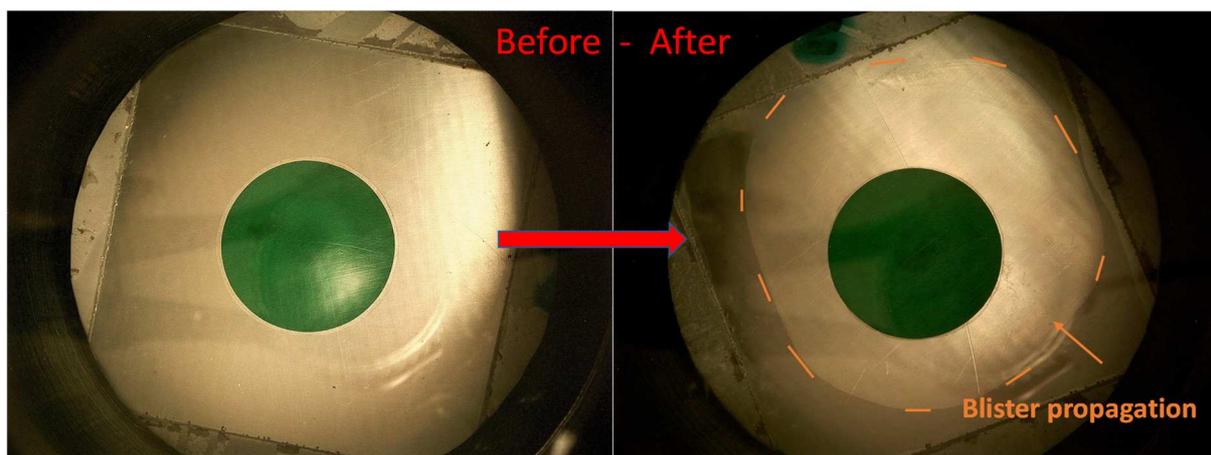


Figure IV- 13 : Photographs recorded by the USB microscope for a saturated sample with min P.A.

The average values of the critical pressure (P_c) were taken from graphs and are presented in Table IV-5. An important difference between P_c values for dry and saturated coatings for both systems (min and max P.A.) is observed. According to Gent and Schult [52] the work of detachment is decreased in the presence of a wetting liquid at the coating/substrate interface. Moreover, comparing P_c values for min and max P.A., the difference is only observed for the dry state. With max P.A., the network is denser and so, more rigid. Higher P_c values should be obtained. However, the strain is localized at the cracking point where the stress concentration is more important. This leads to a premature cohesive failure of the coating with max P.A. instead of an adhesive failure for lower P_c values.

Table IV- 5 : The average values of the critical pressure (P_c) for all studied systems

	Dry	Saturated
min P.A.	8.1 bars	2.4 bars
max P.A.	6.1 bars	2.3 bars

Future work using the blister test might focus on the quantitative effect of physical ageing and water uptake on the adhesion of epoxy coatings, using the critical pressure P_c to calculate the strength energy of adhesion.

4. Conclusion

In this work, DGEBA/Jeffamine230 epoxy coatings were obtained with three different amounts of physical ageing thanks to adapted cooling processes. Then, they were immersed in a saline solution to determine water uptake characteristics using EIS and they were submitted to the blister test to evaluate the effect of physical ageing onto adhesion properties.

Initial characterization of the coatings by FTIR showed that the different systems present identical chemical behaviors, so physical ageing does not significantly affect the chemical properties. Modulated DSC results showed a slight T_g increase (+1°C) with physical ageing which can be explained by the structural relaxation induced by P.A., leading to a denser network and higher T_g. During immersion in the saline solution at different ageing temperatures, the water uptake values at saturation were found to be lower with maximum amount of physical ageing. This was explained by a denser polymer network in the case of physical ageing that leads simultaneously to an increase of the polymer chain interactions and a decrease of the free volume, both impeding water uptake values.

Analysis of water diffusion within the three physically-aged networks showed a dual-Fick behavior, indicating that two different diffusion processes had to be considered. The first one is due to the initial water ingress that leads to the polymer plasticization and the release of new polar sites that become available for water diffusion in a second step, when polymer chains are relaxed. However, this relaxation process is lower in case of physical ageing because of stronger interactions between polymer chains.

The adhesion of physically-aged coatings was evaluated by the blister test, before and after immersion at 40 °C. The critical pressure needed for the coating failure was found to be higher for dry systems and for lower values of physical ageing. Cohesive failures were obtained for dry systems because the DGEBA/Jeffamine230 is rigid and can not deform. When the systems are water saturated, the critical pressure is much lower, with or without physical ageing. From all these results, it seems that adhesion is mainly governed by the presence of water at the coating interface and the physical ageing only delays the arrival of water at the metallic substrate.

The results of this study demonstrate the importance of considering the physical ageing and the impact of water absorption in evaluating the service life of organic coatings in real-world applications.

II. Comparaison de la sorption d'eau : SIE et gravimétrie

Afin de comparer la fraction volumique d'eau absorbée par les revêtements (mesurée par SIE grâce à la relation de Brasher et Kingsbury (Eq. IV-2) [24]) et la fraction massique d'eau absorbée par les films libres (gravimétrie), nous avons déterminé les teneurs massiques en eau à l'équilibre des revêtements en se basant sur les teneurs volumiques en eau à l'équilibre obtenues selon l'équation (IV-5).

$$\chi_m(\%) = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de revêtement}} \cdot 100 = \frac{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{V_{rev} \cdot \rho_{rev}} \cdot 100 = \chi_v \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{rev}} \quad (IV - 5)$$

En se basant sur les recherches de Tcharkhtchi et al. [53], nous pouvons supposer que la masse volumique du revêtement reste constante tout au long du processus de vieillissement, car la quantité d'eau absorbée demeure négligeable par rapport à la masse du revêtement sec. De plus, nous considérons que la variation de la masse volumique de l'eau en fonction de la température est minime. Les valeurs de masse volumique des systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans et avec VP sont respectivement de $1176,9 \pm 1,7 \text{ kg.cm}^{-3}$ et de $1176,0 \pm 1,6 \text{ kg.cm}^{-3}$ [54], tandis que la masse volumique de l'eau est de $995,6 \text{ kg.cm}^{-3}$ [55].

Table IV- 6 : Teneurs massiques en eau à l'équilibre calculées pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans, inter et max VP, à 3 températures de vieillissement différentes.

Température		30 °C	40 °C	50 °C
sans VP	X _m (%) revêtements	3,68 ± 0,10	4,22 ± 0,08	4,57 ± 0,09
	X _m (%) films libres	3,00 ± 0,03	2,90 ± 0,03	2,88 ± 0,03
inter VP	X _m (%) revêtements	3,54 ± 0,05	3,80 ± 0,02	3,81 ± 0,04
	X _m (%) films libres	2,77 ± 0,06	2,65 ± 0,03	2,66 ± 0,02
max VP	X _m (%) revêtements	3,25 ± 0,02	3,38 ± 0,05	3,60 ± 0,10
	X _m (%) films libres	2,52 ± 0,10	2,51 ± 0,06	2,52 ± 0,02

D'après le tableau (IV-6), qui regroupe les valeurs des teneurs massiques calculées pour les 3 systèmes sans, inter et max VP, à 3 températures de vieillissement, nous constatons une disparité entre les films libres et les revêtements. Ces différences de valeurs entre ces deux méthodes de mesure de l'absorption d'eau ont déjà été relevées dans la littérature [1,27,56–58]. Certains auteurs [27,58–60] remettent en question la fiabilité de la relation de Brasher et Kingsbury en raison d'une surestimation des teneurs en eau, attribuée à l'invalidité de certaines hypothèses, telles que l'homogénéité de la distribution de l'eau dans le matériau, l'absence d'interactions entre l'eau et le polymère, ou encore l'absence de gonflement.

Nguyen et al. [57] ont évalué la sorption d'eau des revêtements commerciaux chargés en utilisant trois approches basées sur les données d'impédance, puis les ont comparées à la gravimétrie. La première approche basée sur la relation de Brasher et Kingsbury (équation IV-2) [24] et la deuxième, une variante de celle-ci proposée par Sykes [59], ont donné des valeurs d'absorption considérablement éloignées de celles obtenues par la gravimétrie. En revanche, la troisième approche, qui repose sur une combinaison linéaire de constantes diélectriques développée par Castela et Simões [58], a fourni des valeurs d'absorption plus proches de celles de la gravimétrie. Il semble donc intéressant de comparer cette analyse (équation IV-6) avec nos résultats présentés précédemment.

$$\chi_{v_linéaire}(\%) = \frac{\varepsilon_t - \varepsilon_0}{\varepsilon_w - \varepsilon_0} \cdot 100\% \quad (IV - 6)$$

Avec ε_t est la permittivité relative en fonction du temps d'immersion, ε_0 est la permittivité relative à $t=0$ et ε_w est la permittivité relative de l'eau en fonction de la température (Tableau IV-1).

La Figure IV-14 présente l'absorption de l'eau (en teneurs massiques), de deux systèmes extrêmes sans et max VP à deux températures (30 °C et 50 °C), obtenue par la relation de (B&K), la relation linéaire et la gravimétrie (films libres).

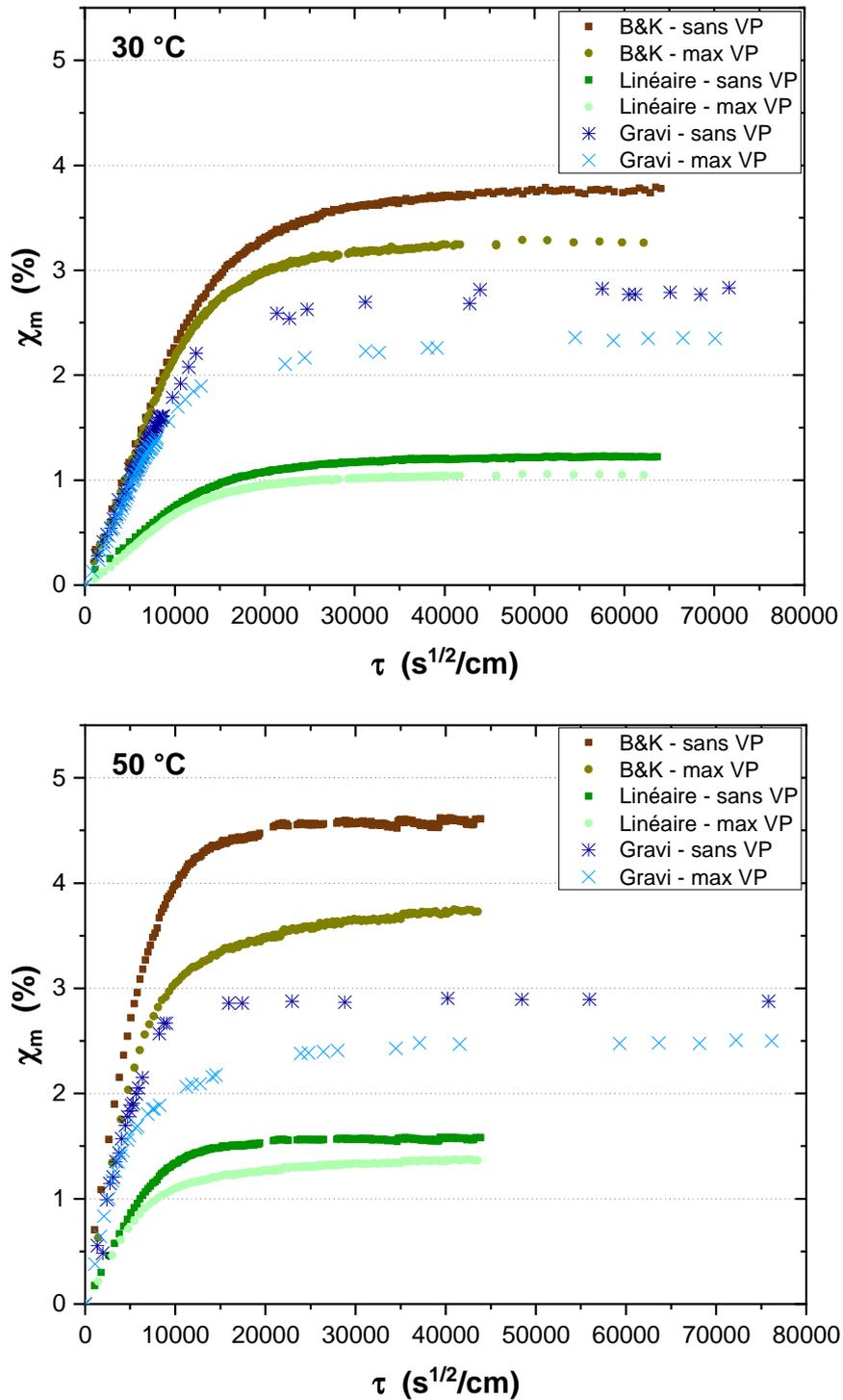


Figure IV- 14 : Comparaison entre la relation de B&K, la relation linéaire et la gravimétrie pour deux systèmes sans et max VP à 30 °C et à 50 °C (% massique)

La Figure IV-14 met en évidence une tendance particulière : les résultats obtenus grâce à la relation linéaire (équation IV-6) présentent une sous-estimation de la quantité d'eau absorbée, étant inférieurs de 3% à ceux obtenus par la relation de B&K et de 1% par rapport à la gravimétrie. Cette sous-évaluation de la quantité d'eau absorbée, en comparaison avec les mesures de gravimétrie, remet en question la validité de cette approche pour notre système

DGEBA/Jeffamine230. Il convient de noter que Sauvante-Moynot et al. [61] ont indiqué que l'accord entre les approches électrochimiques et la gravimétrie dépend également du système étudié.

Les recherches menées par Vosgien-Lacombe et al. [27], visant à adapter l'équation de Brasher et Kingsbury en fonction des valeurs expérimentales de gonflement (mesurées par SECM), ont permis de concilier les résultats obtenus par les deux techniques, à savoir la gravimétrie et la SIE. Par conséquent, il apparaît essentiel de prendre en considération le phénomène de gonflement dans les calculs.

III. Prise en compte du gonflement (Evolution dimensionnelle)

1. Mesure du gonflement par microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Des mesures de gonflement ont été effectuées sur trois systèmes de revêtements DGEBA/Jeffamine230 (sans, inter et max VP). Contrairement aux films libres, les revêtements ont la capacité de se déformer uniquement dans la direction de leur épaisseur. Les déformations ε_{11} et ε_{22} de ces systèmes sont nulles en raison de leur ancrage sur le substrat métallique. Le gonflement, qui représente un changement de volume pendant le vieillissement, est décrit alors par l'équation (IV-7) :

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \varepsilon_{33} \quad (IV - 7)$$

Où ε_{ii} est la déformation suivant la direction i .

L'évolution de l'épaisseur des revêtements est mesurée par microscopie électrochimique à balayage SECM (cf. partie II.2.b du Chapitre II). Le courant à la surface de la sonde SECM est mesuré lorsque celle-ci est abaissée en direction du revêtement isolant (courbes d'approche) et donne le courant normalisé (I_{norm}) en fonction de la longueur normalisée. La Figure (IV-15) présente un exemple de courbes d'approche obtenues.

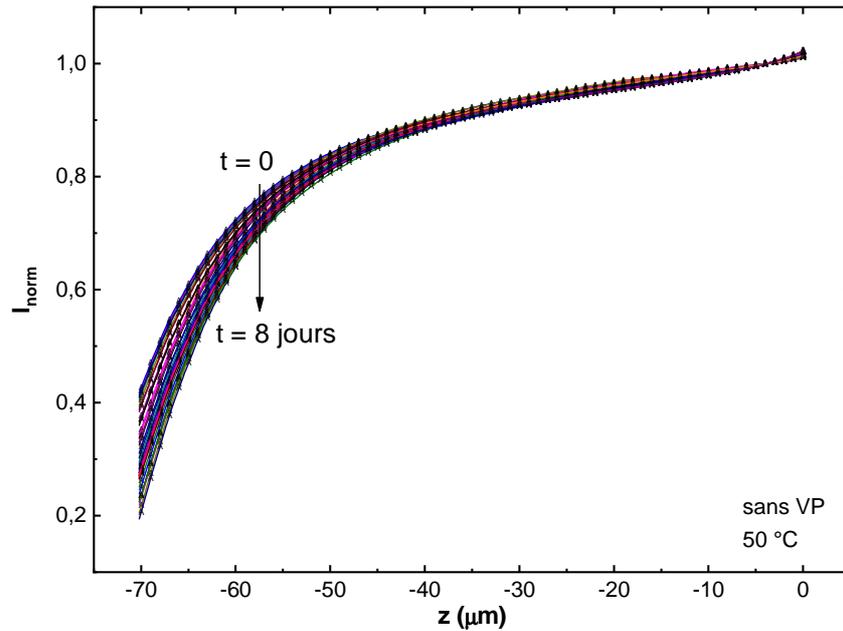


Figure IV- 15 : Courbes d'approche obtenues par SECM lors de l'immersion à 30 °C de revêtement sans VP (240 μm d'épaisseur)

Comme on peut le voir sur la Figure IV-15, les courbes d'approche (mode négative « feedback », cf. Chapitre II) montrent une valeur de courant décroissante avec l'augmentation du temps d'immersion. Cela signifie que la position où le courant sera nul, qui correspond à une distance nulle entre la sonde et le revêtement, est rencontrée plus rapidement lors de l'approche au cours de l'immersion, ce qui est le signe du gonflement du revêtement. La modélisation de ces courbes d'approche par l'équation (IV-8) permet d'obtenir la distance $d(t)_{I=0}$ où le courant de la sonde est nul à un instant donné [63,64].

$$I_{norm} = \frac{\frac{2,08}{RG^{0,358}} \cdot \left(L - \frac{0,145}{RG} \right) + 1,585}{\frac{2,08}{RG^{0,358}} \cdot (L + 0,0023 \cdot RG) + 1,57 + \frac{\ln(RG)}{L} + \frac{2}{\pi \cdot RG} \cdot \ln \left(1 + \frac{\pi \cdot RG}{2 \cdot L} \right)} \quad (IV - 8)$$

Avec I_{norm} : courant normalisé, RG : facteur géométrique dépendant de la sonde et L : longueur normalisée (distance sonde-revêtement divisée par le rayon de la sonde).

La différence entre $d(t)_{I=0}$ et $d(t=0)_{I=0}$ permet alors de mesurer le gonflement.

L'évolution de l'épaisseur des trois revêtements sans, inter et max VP au cours du vieillissement hydrothermique à trois températures différentes (30, 40 et 50 °C) est illustrée dans la Figure (IV-16).

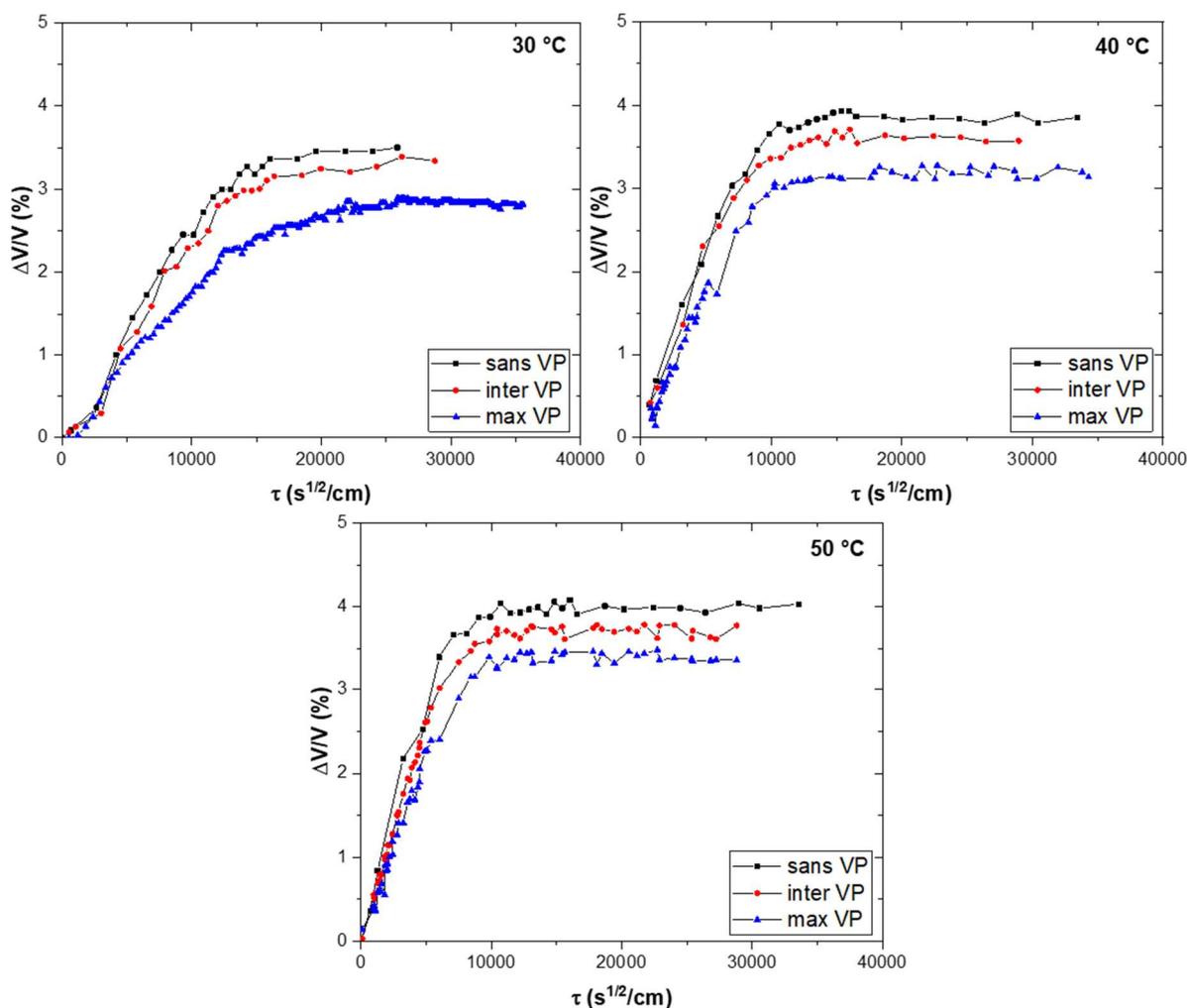


Figure IV- 16 : Evolution du gonflement des 3 systèmes (sans, inter et max VP) de revêtements DGEBA/Jeffamine230 à 3 températures différentes : 30, 40 et 50 °C

On remarque que les mesures de gonflement effectuées à trois températures différentes, pour les trois systèmes DGEBA/Jeffamine230, présentent une allure similaire à celle des courbes de sorption. La saturation correspond au point où le gonflement du revêtement atteint son maximum. Il est également observé que, pour les trois températures étudiées, les systèmes sans VP présentent le plus fort gonflement, suivis par les systèmes inter VP, puis les max VP. Ce résultat peut être expliqué par la quantité d'eau absorbée par chaque système. En effet, les systèmes sans VP absorbent plus d'eau (Figure IV-6), ce qui peut expliquer son gonflement plus important. De plus, les systèmes avec VP présentent davantage d'interactions entre les sites polaires du polymère, comme illustré dans la Figure IV-9, et donc l'effet des contraintes internes est maintenu plus durablement [65].

On peut également distinguer l'effet de la température sur la valeur maximale du gonflement et sa cinétique [1].

2. Impact du gonflement sur la prise en eau

Les résultats obtenus par SECM indiquent que les revêtements étudiés présentent un gonflement au contact de l'eau. Cette constatation remet en question l'hypothèse d'une épaisseur constante telle qu'elle est utilisée dans l'équation de Brasher et Kingsbury [24]. Par conséquent, il est possible de calculer l'absorption d'eau par les revêtements en prenant en considération cette évolution d'épaisseur [27]. Cette méthode, qui consiste à corriger la capacité d'un revêtement (équation IV-9) dans l'équation de B&K (IV-10), pourrait contribuer à expliquer les distinctions observées entre les films libres et les revêtements.

$$C_{HF_corr}(t) = \frac{S \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_r(t) \cdot e_0}{e_t} = C_{HF}(t) \cdot \frac{e_0}{e_t} \quad (IV - 9)$$

Avec e_0 : épaisseur initiale du revêtement

e_t : épaisseur réelle dépendant du temps mesurée par SECM

S : surface du revêtement

ϵ_0 : permittivité du vide = $8,854 \cdot 10^{-14}$ F.cm⁻¹

ϵ_t : permittivité relative du revêtement

$$\chi_v(\%) = \frac{\log\left(\frac{C_{HF_corr}^t}{C_{HF}^0}\right)}{\log(\epsilon_w(T))} \times 100 \quad (IV - 10)$$

Les valeurs obtenues à partir de l'équation (IV-10) sont ensuite traitées en utilisant l'équation (IV-5) pour calculer les teneurs massiques, ce qui permet de rendre la comparaison avec la gravimétrie plus pertinente.

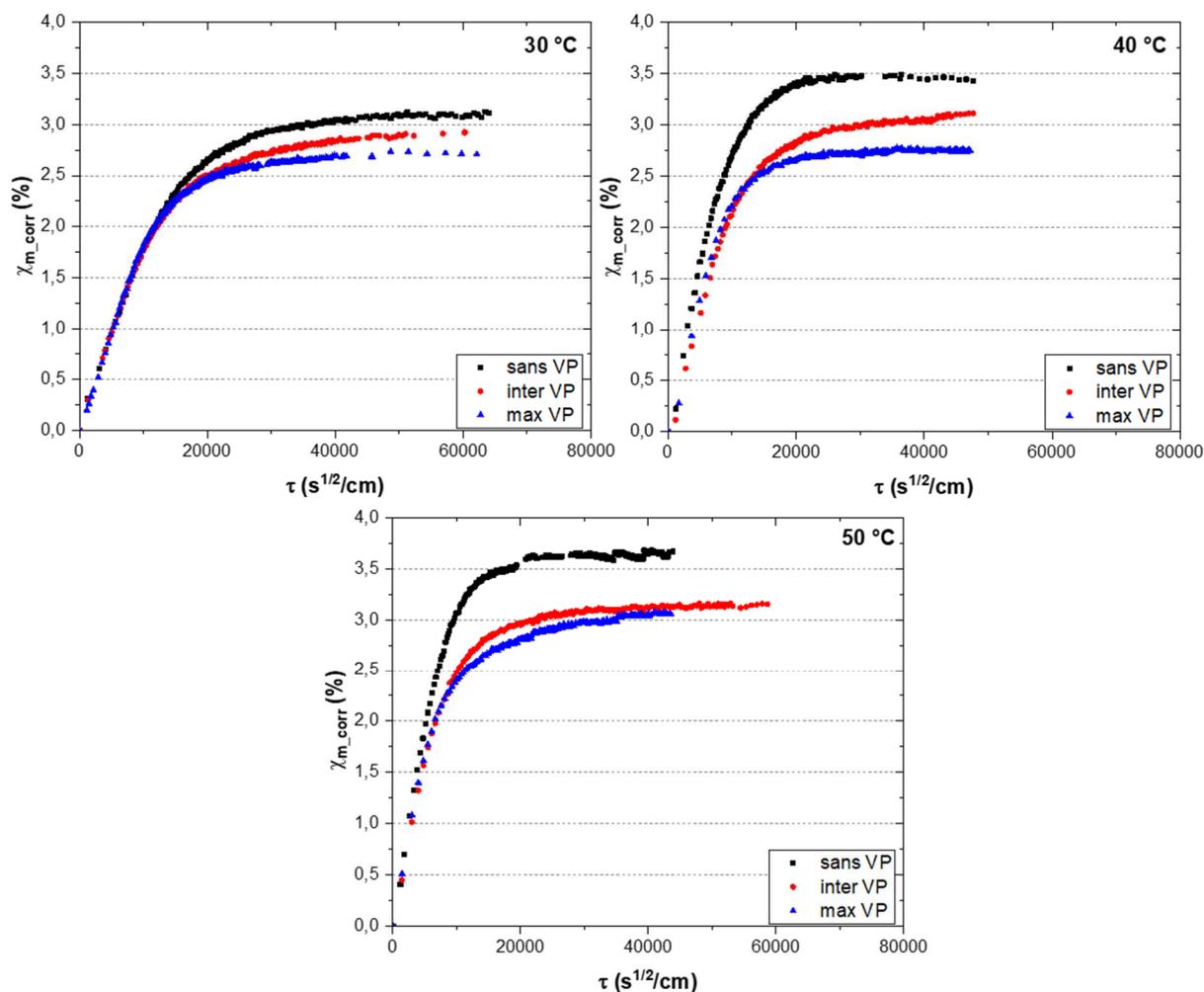


Figure IV- 17 : Courbes de sorption corrigées par le gonflement des 3 systèmes de revêtements DGEBA/Jeffamine230 à 3 températures différentes 30, 40 et 50 °C (%massique)

La Figure IV-17 présente les courbes de sorption, en prenant en compte le gonflement mesuré par SECM. Il est à noter que, pour les trois températures étudiées, les valeurs d'absorption d'eau à saturation, présentées dans le Tableau IV-7, sont inférieures à celles obtenues directement par la relation de Brasher et Kingsbury (Tableau IV-6).

Table IV- 7 : Teneurs massiques en eau à l'équilibre en tenant compte du gonflement pour les systèmes DGEBA/Jeffamine230 sans, inter et max VP, à 3 températures de vieillissement différentes.

Température	30 °C	40 °C	50 °C
sans VP	3,11 ± 0,10	3,44 ± 0,08	3,66 ± 0,09
inter VP	2,90 ± 0,05	3,09 ± 0,02	3,15 ± 0,04
max VP	2,71 ± 0,02	2,75 ± 0,02	3,05 ± 0,08

En outre, les courbes corrigées par le gonflement à basse température (30 °C) présentent des valeurs très proches de celles obtenues par gravimétrie (Figures IV-18), avec une différence de seulement 0,1% pour les systèmes sans VP et de 0,2% pour les systèmes max VP. Cependant, à 50 °C, l'écart entre les deux méthodes s'élève à 0,7% pour les systèmes sans VP et 0,5% pour les systèmes max VP. Cet écart aux températures plus élevées pourrait s'expliquer par les interactions eau-polymère plus fortes à ces températures, contredisant ainsi l'une des hypothèses de Brasher et Kingsbury.

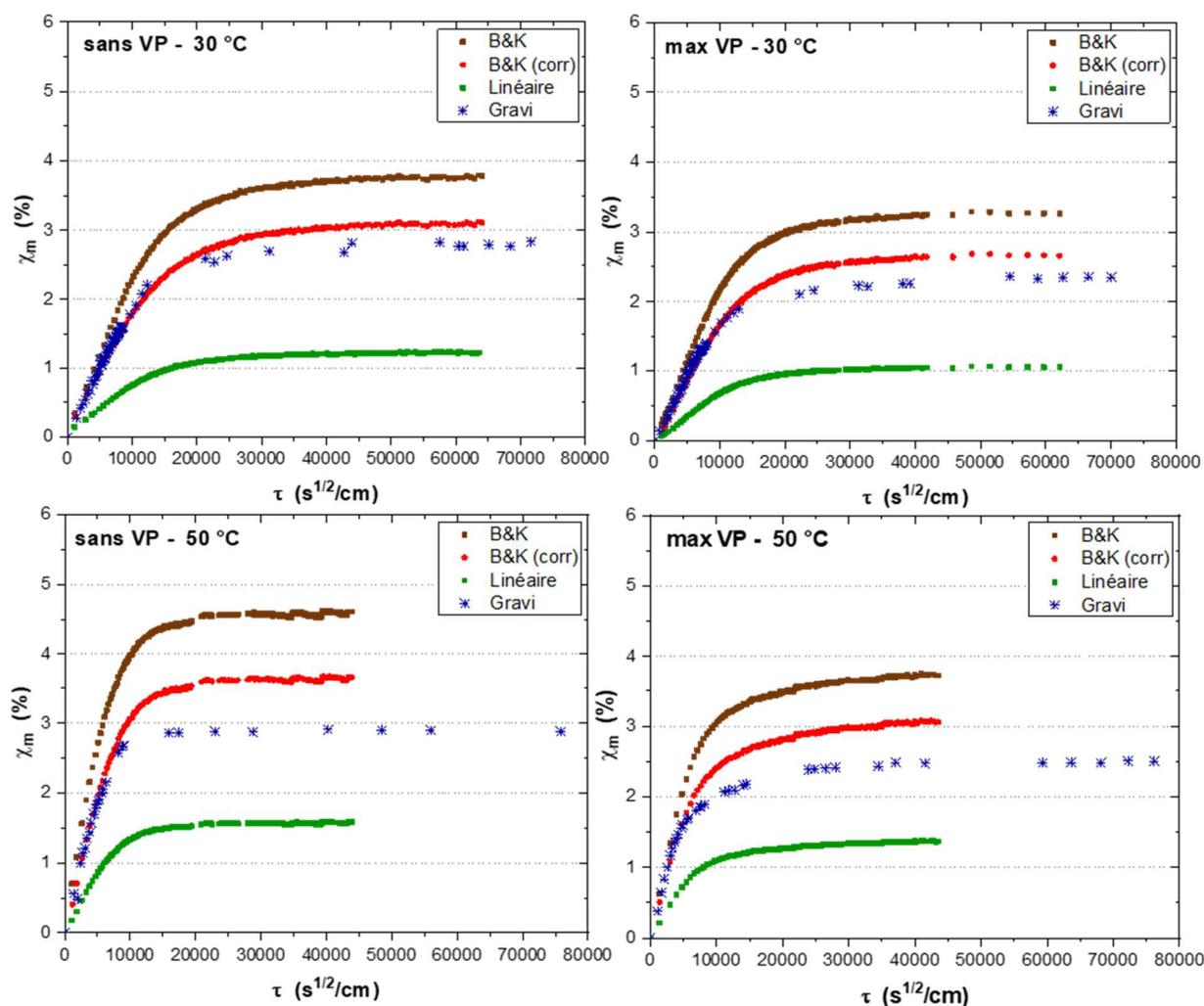


Figure IV- 18 : Comparaison entre la relation de B&K, la relation linéaire, la gravimétrie et les courbes corrigées par le gonflement (toutes en teneurs massiques) pour les systèmes sans et avec VP à 30 °C et à 50 °C

Ces résultats soulignent néanmoins que la prise en compte de la variation de l'épaisseur (gonflement) pendant l'immersion dans l'analyse des mesures électrochimiques (SIE) permet de converger vers des résultats plus proches voir similaires à ceux de gravimétrie.

IV. Comportement des revêtements à la seconde sorption

Comme dans l'étude précédente du couplage (VP/VH) des films libres (cf. partie IV.1.b du Chapitre III), nous allons ici comparer les échantillons sans VP à ceux présentant le VP maximal (max VP). En effet, ces derniers montrent les différences les plus significatives, comme observé précédemment (Figures IV-5 et IV-6). Notre analyse sera également menée à une température de 50°C, choisie pour atteindre rapidement la saturation en eau. Cela nous permettra de comparer le comportement à la deuxième sorption des revêtements à celui des films libres discuté dans le chapitre III.

Après la saturation en eau à 50 °C lors de la première sorption, les revêtements ont été placés dans une étuve pour un séchage sous vide (désorption) à 50 °C pendant 24h. Ensuite, une deuxième sorption a été lancée dans une solution de NaCl à 30g/L (comme décrit dans partie I.2.2.3). La Figure IV-19 présente les courbes de la première et la deuxième sorption pour les revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et max VP.

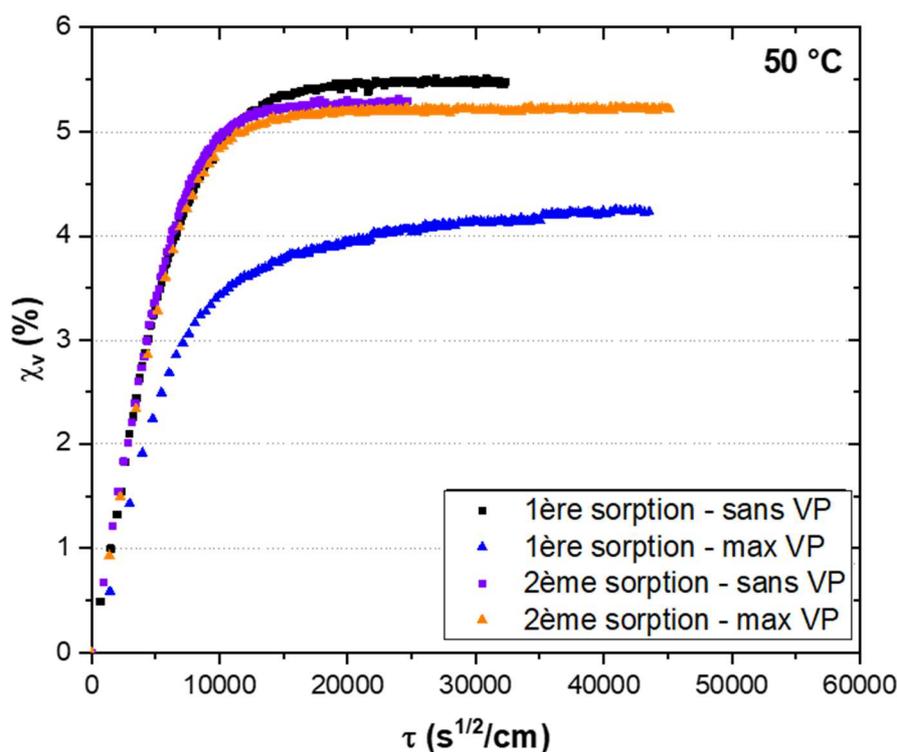


Figure IV- 19 : Courbes de la 1^{ère} et la 2^{ème} sorption du système DGEBA/Jeffamine230 sans et max VP immergés dans une solution saline NaCl 3% massique à 50 °C.

Lors de la seconde sorption, les deux systèmes se comportent de la même manière et présentent la même quantité d'eau à saturation. Pour les échantillons max VP, la première sorption est différente de la seconde. En effet, lors de la première sorption, on observe un comportement

pseudo-fickien marqué, tandis que lors de la seconde sorption, le comportement apparaît beaucoup plus fickien, avec une capacité d'absorption d'eau à saturation nettement plus élevée. Les systèmes sans VP présentent quant à eux un comportement sensiblement similaire lors des deux cycles de sorption. Ces mêmes résultats ont été observés dans le cas des films libres et les interprétations présentées dans la partie (IV.1.b) du chapitre (III) peuvent à nouveau être formulées.

V. Synthèse

Ce chapitre s'est consacré à l'étude des revêtements époxy DGEBA/Jeffamine230. Dans un premier temps et sous forme d'article, nous avons présenté une caractérisation physico-chimique initiale des revêtements, étudié leur absorption d'eau et les mécanismes associés au sein du réseau polymère, ainsi que leur adhésion à un substrat d'aluminium à différents stades de vieillissement. Ensuite, nous avons comparé l'absorption d'eau des revêtements, mesurée par SIE avec deux approches différentes, à celle mesurée par gravimétrie (sur des films libres), cherchant à corriger les différences grâce à la SECM, qui évalue le gonflement des revêtements. Enfin, nous avons examiné le comportement des revêtements lors de la seconde sorption. Tout cela nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La caractérisation physico-chimique initiale (par FTIR et MDSC) a démontré que la mise en forme n'a pas d'influence sur les propriétés du système DGEBA/Jeffamine230.
- Le vieillissement hygrothermique des revêtements DGEBA/Jeffamine230 (sans, inter et max VP), suivi par spectroscopie d'impédance électrochimique, a montré que les quantités d'eau absorbées à saturation sont plus faibles en présence de VP. Cela s'explique par un réseau polymère plus dense dans le cas du vieillissement physique, qui entraîne simultanément une augmentation des interactions entre les chaînes polymère et une diminution du volume libre, ce qui entrave l'absorption d'eau. L'analyse de la diffusion de l'eau dans les trois réseaux vieillis physiquement a montré que le comportement des revêtements est le même que celui des films libres, avec un comportement pseudo-fickien pour 30, 40 et 50 °C, ce qui indique que deux processus de diffusion différents doivent être pris en compte. Le premier est dû à la pénétration initiale de l'eau qui conduit à la plastification du polymère et à la libération de nouveaux sites polaires qui deviennent disponibles pour la diffusion de l'eau dans une deuxième étape, lorsque les chaînes de polymère sont détendues.

- La comparaison entre les différentes approches électrochimiques et la gravimétrie était nécessaire pour déterminer l'approche la plus adéquate. Avec l'approche linéaire on a obtenu des valeurs inférieures à la gravimétrie (sous-estimation), contrairement à la relation de Brasher et Kingsbury où les valeurs étaient supérieures (surestimation). La modification de cette dernière approche par la prise en compte de l'évolution de l'épaisseur du revêtement était nécessaire. Grâce à la SECM, nous avons pu estimer le gonflement des trois systèmes DGEBA/Jeffamine230 (sans, inter et max) aux trois températures de vieillissement (30, 40 et 50 °C). Les résultats obtenus indiquent que le gonflement est moindre dans les systèmes avec VP que sans VP, ce qui s'explique par le renforcement des liaisons entre les chaînes polymère et la persistance des contraintes internes. La correction des courbes obtenues par la relation de Brasher et Kingsbury, par le gonflement, a montré que les valeurs d'absorption d'eau à saturation des revêtements se rapprochent de celles des films libres, en particulier à basse température (30 °C), où les valeurs sont quasiment identiques.
- L'utilisation du « blister test » pour évaluer l'adhésion des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et max VP (sec et saturé en eau) a permis des observations importantes. Les revêtements étaient plus résistants à la rupture pour les systèmes secs et avec un vieillissement physique moins avancé. Les systèmes secs ont montré des ruptures cohésives en raison de la rigidité du DGEBA/Jeffamine230. Pour les systèmes saturés d'eau, la résistance à la rupture était considérablement réduite, quel que soit le niveau de vieillissement physique. Ces résultats mettent en évidence le rôle majeur de la présence d'eau à l'interface du revêtement dans l'adhérence, tandis que le vieillissement physique n'a fait que retarder cette influence, en diminuant la quantité d'eau à saturation.

Références

- [1] Y. Elkebir, S. Mallarino, D. Trinh, S. Touzain, Effect of physical ageing onto the water uptake in epoxy coatings, *Electrochimica Acta*. 337 (2020) 135766. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135766>.
- [2] O. Negele, W. Funke, Internal stress and wet adhesion of organic coatings, *Progress in Organic Coatings*. 28 (1996) 285–289. [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(95\)00606-0](https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00606-0).
- [3] F. Mansfeld, H. Xiao, L.T. Han, C.C. Lee, Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites, *Progress in Organic Coatings*. 30 (1997) 89–100. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(96\)00675-3](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(96)00675-3).
- [4] F. Deflorian, S. Rossi, An EIS study of ion diffusion through organic coatings, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 1736–1744. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.145>.
- [5] G.K. van der Wel, O.C.G. Adan, Moisture in organic coatings — a review, *Progress in Organic Coatings*. 37 (1999) 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(99\)00058-2](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00058-2).
- [6] D. Nguyen Dang, B. Peraudeau, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain, Effect of mechanical stresses on epoxy coating ageing approached by Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements, *Electrochimica Acta*. 124 (2014) 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.111>.
- [7] E.C.L. Struik, Physical aging in amorphous polymers and other materials, PhD thesis, Delft university, 1977.
- [8] L.C.E. Struik, Physical aging in plastics and other glassy materials, *Polymer Engineering & Science*. 17 (1977) 165–173. <https://doi.org/10.1002/pen.760170305>.
- [9] L.C.E. Struik, Physical Aging in Amorphous Glassy Polymers, *Annals of the New York Academy of Sciences*. 279 (1976) 78–85. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1976.tb39695.x>.
- [10] G.M. Odegard, A. Bandyopadhyay, Physical aging of epoxy polymers and their composites, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 49 (2011) 1695–1716. <https://doi.org/10.1002/polb.22384>.
- [11] E.S.-W. Kong, Physical aging in epoxy matrices and composites, in: K. Dušek (Ed.), *Epoxy Resins and Composites IV*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986: pp. 125–171. https://doi.org/10.1007/3-540-16423-5_14.
- [12] N. Akele, F. ThomINETTE, D. Paris, M.F. Pays, J. Verdu, Physical ageing and water sorption in polycarbonate, *J Mater Sci Lett*. 15 (1996) 1001–1002. <https://doi.org/10.1007/BF00241449>.
- [13] V. Bellenger, J. Verdu, E. Morel, Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures, *J Mater Sci*. 24 (1989) 63–68. <https://doi.org/10.1007/BF00660933>.
- [14] X. Colin, Nonempirical Kinetic Modeling of Non-fickian Water Absorption Induced by a Chemical Reaction in Epoxy-Amine Networks, in: P. Davies, Y.D.S. Rajapakse (Eds.), *Durability of Composites in a Marine Environment 2*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 1–18. https://doi.org/10.1007/978-3-319-65145-3_1.
- [15] G. Bouvet, N. Dang, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Mallarino, S. Touzain, Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings, *Progress in Organic Coatings*. 96 (2016) 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.011>.
- [16] O. Starkova, S. Chandrasekaran, T. Schnoor, J. Sevcenko, K. Schulte, Anomalous water diffusion in epoxy/carbon nanoparticle composites, *Polymer Degradation and Stability*. 164 (2019) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.010>.
- [17] A. Le Guen-Geffroy, P.-Y. Le Gac, B. Habert, P. Davies, Physical ageing of epoxy in a wet environment: Coupling between plasticization and physical ageing, *Polymer Degradation and Stability*. 168 (2019) 108947. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108947>.

- [18] A. Le Guen-Geffroy, P. Davies, P.-Y. Le Gac, B. Habert, Influence of Seawater Ageing on Fracture of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites for Ocean Engineering, *Oceans*. 1 (2020) 198–214. <https://doi.org/10.3390/oceans1040015>.
- [19] B.C. Rincon Troconis, G.S. Frankel, Effect of Roughness and Surface Topography on Adhesion of PVB to AA2024-T3 using the Blister Test, *Surface and Coatings Technology*. 236 (2013) 531–539. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.046>.
- [20] H. Dannenberg, Measurement of adhesion by a blister method, *J. Appl. Polym. Sci.* 5 (1961) 125–134. <https://doi.org/10.1002/app.1961.070051401>.
- [21] M. Arrigoni, S. Barradas, M. Braccini, M. Dupeux, M. Jeandin, M. Boustie, C. Bolis, L. Berthe, A comparative study of three adhesion tests (EN 582, similar to ASTM C633, LASAT (LASer Adhesion Test), and bulge and blister test) performed on plasma sprayed copper deposited on aluminium 2017 substrates, *Journal of Adhesion Science and Technology*. 20 (2006) 471–487. <https://doi.org/10.1163/156856106777144336>.
- [22] S. Duval, M. Keddam, M. Sfaira, A. Srhiri, H. Takenouti, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Epoxy-Vinyl Coating in Aqueous Medium Analyzed by Dipolar Relaxation of Polymer, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B520. <https://doi.org/10.1149/1.1512667>.
- [23] A.S. Castela, A.M. Simões, Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements, *Progress in Organic Coatings*. 46 (2003) 130–134. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00220-5).
- [24] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *J. Appl. Chem.* 4 (1954) 62–72. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010040202>.
- [25] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th Edition, 75th edition, CRC Press, 1994.
- [26] C.G. Malmberg, A.A. Maryott, Dielectric constant of water from 0 to 100 C, *J. Res. Natl. Bur. Stan.* 56 (1956) 1. <https://doi.org/10.6028/jres.056.001>.
- [27] C. Vosgien Lacombe, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, S. Touzain, Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation: a possible explanation of the different values obtained by electrochemical Impedance spectroscopy and gravimetry, *Electrochimica Acta*. 231 (2017) 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.051>.
- [28] G. Bouvet, T. Dao, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain, In situ monitoring of organic coating swelling by dynamic mechanical analysis and scanning electrochemical microscopy, *Progress in Organic Coatings*. 96 (2016) 13–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.01.026>.
- [29] Y. Malajati, Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, Université Blaise Pascal, 2009. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00725456/document>.
- [30] Y. Ngono, Y. Maréchal, N. Mermilliod, Epoxy–Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H₂O Molecules, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 4979–4985. <https://doi.org/10.1021/jp984809y>.
- [31] Y. Ngono, Y. Maréchal, Epoxy–amine reticulates observed by infrared spectrometry. III. Modifications of the structure and hydration abilities after irradiation in a humid atmosphere, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 39 (2001) 1129–1136. <https://doi.org/10.1002/polb.1089>.
- [32] M. Reading, A. Luget, R. Wilson, Modulated differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*. 238 (1994) 295–307. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(94\)85215-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(94)85215-4).
- [33] C.T. Moynihan, Phenomenology of the structural relaxation process and the glass transition, in: *ASTM Special Technical Publication*, 1249, 1994: pp. 32–49.
- [34] A. Roggero, L. Villareal, N. Caussé, A. Santos, N. Pébère, Correlation between the physical structure of a commercially formulated epoxy paint and its electrochemical impedance

- response, *Progress in Organic Coatings*. 146 (2020) 105729. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105729>.
- [35] D.J. Hourston, M. Song, A. Hammiche, H.M. Pollock, M. Reading, Modulated differential scanning calorimetry: 2. Studies of physical ageing in polystyrene, *Polymer*. 37 (1996) 243–247. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81094-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81094-9).
- [36] D.J. Hourston, M. Song, H.M. Pollock, A. Hammiche, Modulated differential scanning calorimetry: III. Applications to measurements of the glass transition temperature and increment of heat capacity, *Journal of Thermal Analysis*. 49 (1997) 209–218.
- [37] M. Song, Modulated Differential Scanning Calorimetry Observation of Physical Ageing in Polymers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,. 63 (2001) 699–707.
- [38] D.S. Matsumoto, Time-temperature superposition and physical aging in amorphous polymers, *Polymer Engineering & Science*. 28 (1988) 1313–1317. <https://doi.org/10.1002/pen.760282005>.
- [39] S.G. Croll, X. Shi, B.M.D. Fernando, The interplay of physical aging and degradation during weathering for two crosslinked coatings, *Progress in Organic Coatings*. 61 (2008) 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.024>.
- [40] T. Sakai, T. Tao, S. Somiya, Viscoelasticity of Shape Memory Polymer: Polyurethane series DiARY, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*. 1 (2007) 480–489. <https://doi.org/10.1299/jmmp.1.480>.
- [41] J.N. Hay, The physical ageing of amorphous and crystalline polymers, *Pure and Applied Chemistry*. 67 (1995) 1855–1858. <https://doi.org/10.1351/pac199567111855>.
- [42] A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters, *Polymer*. 19 (1978) 489–496. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90269-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90269-0).
- [43] M.M. Wind, H.J.W. Lenderink, A capacitance study of pseudo-fickian diffusion in glassy polymer coatings, *Progress in Organic Coatings*. 28 (1996) 239–250. [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(95\)00601-X](https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00601-X).
- [44] E.M. Davis, M. Minelli, M. Giacinti Baschetti, Y.A. Elabd, Non-Fickian Diffusion of Water in Polylactide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 8664–8673. <https://doi.org/10.1021/ie302342m>.
- [45] Y. Ding, M. Liu, S. Li, S. Zhang, W.-F. Zhou, B. Wang, Contributions of the Side Groups to the Characteristics of Water Absorption in Cured Epoxy Resins, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 202 (2001) 2681–2685. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010901\)202:13<2681::AID-MACP2681>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010901)202:13<2681::AID-MACP2681>3.0.CO;2-E).
- [46] O. Starkova, S.T. Buschhorn, E. Mannov, K. Schulte, A. Aniskevich, Water transport in epoxy/MWCNT composites, *European Polymer Journal*. 49 (2013) 2138–2148. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.05.010>.
- [47] D. Gibhardt, C. Buggisch, D. Meyer, B. Fiedler, Hygrothermal Aging History of Amine-Epoxy Resins: Effects on Thermo-Mechanical Properties, *Front. Mater.* 9 (2022) 826076. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.826076>.
- [48] W.K. Loh, A.D. Crocombe, M.M. Abdel Wahab, I.A. Ashcroft, Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 25 (2005) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2004.02.002>.
- [49] M.D. Placette, X. Fan, Jie-Hua Zhao, D. Edwards, A dual stage model of anomalous moisture diffusion and desorption in epoxy mold compounds, in: 2011 12th Intl. Conf. on Thermal, Mechanical & Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems, IEEE, Linz, Austria, 2011: p. 1/8-8/8. <https://doi.org/10.1109/ESIME.2011.5765824>.

- [50] J. Cocard, A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, What about the relevance of the diffusion parameters identified in the case of incomplete Fickian and non-Fickian kinetics?, *Journal of Composite Materials*. 53 (2019) 1555–1565. <https://doi.org/10.1177/0021998318805823>.
- [51] M. Huldén, C.M. Hansen, Water permeation in coatings, *Progress in Organic Coatings*. 13 (1985) 171–194. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(85\)80025-X](https://doi.org/10.1016/0033-0655(85)80025-X).
- [52] A.N. Gent, J. Schultz, Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material, *The Journal of Adhesion*. 3 (1972) 281–294. <https://doi.org/10.1080/00218467208072199>.
- [53] A. Tcharkhtchi, P.Y. Bronnec, J. Verdu, Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks, *Polymer*. 41 (2000) 5777–5785. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00801-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00801-0).
- [54] Y. Elkebir, Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes, (n.d.) 183.
- [55] M. Vedamuthu, S. Singh, G.W. Robinson, Properties of Liquid Water: Origin of the Density Anomalies, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2222–2230. <https://doi.org/10.1021/j100060a002>.
- [56] V.N. Nguyen, F.X. Perrin, J.L. Vernet, Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol–gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models, *Corrosion Science*. 47 (2005) 397–412. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.028>.
- [57] A.S. Nguyen, N. Causse, M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: Comparison between impedance measurements and gravimetry, *Progress in Organic Coatings*. 112 (2017) 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.004>.
- [58] A.S. Castela, A.M. Simões, Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements, *Progress in Organic Coatings*. 46 (2003) 55–61. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00190-X).
- [59] J.M. Sykes, A variant of the Brasher–Kingsbury equation, *Corrosion Science*. 46 (2004) 515–517. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.001>.
- [60] S.A. Lindqvist, Theory of Dielectric Properties of Heterogeneous Substances Applied to Water in a Paint Film, *Corrosion*. 41 (1985) 69–75. <https://doi.org/10.5006/1.3581974>.
- [61] V. Sauvart-Moynot, S. Duval, N. Gimenez, J. Kittel, Hot wet aging of glass syntactic foam coatings monitored by impedance spectroscopy, *Progress in Organic Coatings*. 59 (2007) 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.02.005>.
- [62] C. Vosgien Lacombe, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, S. Touzain, Effect of pigment and temperature onto swelling and water uptake during organic coating ageing, *Progress in Organic Coatings*. 124 (2018) 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.11.022>.
- [63] D. Trinh, Développement de la technique microscopie électrochimique à balayage en mode courant alternatif : mécanismes et cinétiques réactionnels, These de doctorat, Paris 6, 2011. <https://www.theses.fr/2011PA066599>.
- [64] R. Cornut, C. Lefrou, A unified new analytical approximation for negative feedback currents with a microdisk SECM tip, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 608 (2007) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.05.007>.
- [65] G. Bouvet, Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles, (n.d.) 251.
- [66] S. Mallarino, A. Renaud, D. Trinh, S. Touzain, The role of internal stresses, temperature, and water on the swelling of pigmented epoxy systems during hygrothermal aging, *Journal of Applied Polymer Science*. 139 (2022) e53162. <https://doi.org/10.1002/app.53162>.

[67] M.J. Adamson, Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials, *J Mater Sci.* 15 (1980) 1736–1745. <https://doi.org/10.1007/BF00550593>.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude des phénomènes de vieillissement physique (VP), hygrothermique (VH), ainsi que le couplage entre ces deux processus, dans le but de mieux comprendre leur influence sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques, les paramètres d'absorption de l'eau et l'adhésion de revêtements polymères modèles DGEBA/Jeffamine230.

Dans un premier temps, un système époxy modèle totalement réticulé, à partir d'un mélange stœchiométrique d'un prépolymère époxy DGEBA et d'une diamine aliphatique Jeffamine230 a été élaboré. Les propriétés initiales de la résine époxy DGEBA/Jeffamine230 sous forme de films libres ont été caractérisées, établissant ainsi une référence pour la suite de l'étude. Les techniques de caractérisations physico-chimiques (FTIR, DSC et DMA) ont montré que le système est totalement réticulé et qu'il présente une T_g de 90 °C, alors que les essais de traction ont révélé un comportement élasto-plastique classique des systèmes époxy. Puis, nous avons généré du VP dans le système polymère, de façon maîtrisée en utilisant différents paliers de refroidissement (durée t_a ; température T_a) ; il a alors été possible de quantifier le VP par DSC modulée et d'identifier une température critique où le VP atteint son maximum. Cette température critique se situe dans une plage où les relaxations structurales ne sont ni limitées par la proximité de T_g , ni par la vitrification élevée de la structure macromoléculaire du polymère. Afin de décrire plus précisément la cinétique des phénomènes de relaxation, le modèle Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) a été utilisé et le paramètre τ^{KWW} a été extrait. De plus, les analyses FTIR ont montré des structures chimiques identiques avec et sans VP à l'état initial, avec cependant une légère augmentation de T_g pour les systèmes avec VP.

Dans la partie sur le vieillissement hygrothermique, le VP interagit avec le VH. Les analyses gravimétriques montrent que le VP n'affecte pas le comportement global de sorption de l'eau (comportement pseudo-fickien) dans les films libres, mais diminue la valeur de saturation en eau ainsi que les paramètres thermodynamiques liés au second processus de diffusion de l'eau. Le VP n'affecte pas non plus le comportement en désorption des systèmes (comportement fickien). A la fin de cette étape, les systèmes ne présentent pas d'eau résiduelle indiquant une réversibilité du phénomène de sorption. Ensuite, nous avons analysé le couplage VP/VH dans le système DGEBA/Jeffamine230 lors d'un cycle sorption-désorption-réabsorption à 50°C. Aucune dégradation chimique du réseau n'est observée par FTIR et MDSC lors de ce cycle. Cependant, une évolution du VP est observée pendant ce cycle, ce qui montre que le VH induit du VP. En parallèle, on note une évolution de T_g uniquement due à la plastification (VH) et pas à la présence de VP. A l'issue d'un cycle de sorption-désorption, le

VP initial a été effacé, expliquant le comportement similaire en sorption lors de la deuxième absorption. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les valeurs évoluent au cours du cycle sorption-désorption-réabsorption avec une forte diminution pour l'état rajeuni. Ce dernier résultat montre le fort impact du VP sur ces propriétés.

La dernière partie de nos travaux a été consacrée à l'étude de l'effet du VP sur le VH par SIE et de l'effet du VP et du VH sur l'adhésion des revêtements DGEBA/Jeffamine230, déposé sur un substrat d'aluminium, par l'essai du « blister test ». Les résultats obtenus montrent qu'après la caractérisation physico-chimique initiale (par FTIR et MDSC), la mise en forme n'a pas d'influence sur les propriétés. Lors du vieillissement hygrothermique, les revêtements DGEBA/Jeffamine230 avec VP absorbent moins d'eau à saturation que ceux sans VP, en raison d'un réseau polymère plus dense et de la réduction du volume libre. L'analyse de la diffusion de l'eau a révélé un comportement similaire entre les revêtements et les films libres, avec un processus pseudo-fickien. De plus, le VP a ralenti la diffusion en renforçant les interactions entre les chaînes de polymères.

La comparaison entre différentes approches électrochimiques et la gravimétrie a souligné l'importance de prendre en compte l'évolution de l'épaisseur du revêtement (gonflement). L'utilisation de la SECM a permis d'évaluer le gonflement des systèmes DGEBA/Jeffamine230. La correction des courbes de sorption par le gonflement a révélé une concordance entre les valeurs d'absorption d'eau à saturation des revêtements et celles des films libres, en particulier à basse température (30 °C), où elles sont pratiquement identiques.

L'utilisation du « blister test » pour évaluer l'adhésion des revêtements DGEBA/Jeffamine230 sans et max VP (sec et saturé en eau) a permis les observations suivantes. Les revêtements étaient plus résistants à la rupture pour les systèmes secs et sans VP. Les systèmes secs ont montré des ruptures cohésives en raison de la rigidité du DGEBA/Jeffamine230. Cependant, lorsque les systèmes étaient saturés d'eau, la résistance à la rupture était considérablement réduite, quel que soit le niveau de vieillissement physique. Ces observations laissent entrevoir que l'adhésion est principalement impactée par la présence d'eau à l'interface du revêtement, tandis que le vieillissement physique agit en différant cette influence grâce à la réduction de la quantité d'eau à saturation.

De façon générale, les résultats de nos travaux montrent que le VH induit du VP lors d'un cycle de vieillissement à une température proche de T_g , et qu'une attention toute particulière doit être portée pour suivre l'influence du VP sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des résines époxy lors de l'élaboration des vieillissements accélérés en laboratoire.

Les résultats de ce travail de thèse nous permettent de proposer de nombreuses perspectives :

- Nous avons constaté que, pour obtenir une même quantité de VP, différents couples $[t_a/T_a]$ peuvent être appliqués. Il serait donc intéressant de savoir s'il y a un impact du couple sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du système DGEBA/Jeffamine230 ainsi que sur les paramètres d'absorption de l'eau.
- La modélisation du vieillissement physique par l'équation KWW avec un paramètre différent de l'enthalpie de relaxation (utilisée dans nos travaux), tel que la contrainte maximale pour la comparaison avec les résultats de Le Guen-Geffroy [1] ou le module de Young pour la comparaison avec Lee et McKenna [2], sur le même système DGEBA/Jeffamine230. Il serait également nécessaire d'étudier un système saturé pour comparer les cinétiques (temps de relaxation) à l'air et en présence de l'eau.
- Etudier le couplage VP/VH à d'autres températures (loin de T_g) pour différencier l'effet de la température, en accordant une attention particulière aux systèmes réabsorbés afin d'expliquer les différences observées entre les deux systèmes dans ce travail.
- Approfondir l'examen des hypothèses de la relation de Brasher et Kingsbury [3], notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la distribution de l'eau dans le matériau et l'absence d'interactions entre l'eau et le polymère, afin de parvenir à un accord entre l'approche électrochimique et la gravimétrie à toutes les températures.
- L'utilisation du test confiné « constrained blister test » pour orienter la fissure parallèlement à l'interface et retarder, voire empêcher, la rupture cohésive prématurée.
- Le remplacement du durcisseur (un système moins rigide) pour coupler les essais de blister et le SECM. Avec ce système moins rigide, le gonflement et le cloquage pourraient être mesurés simultanément par le SECM et la caméra optique. Ce couplage permettrait d'avoir une estimation plus précise et plus quantitative de l'adhésion en mesurant le décollement du revêtement.

[1] A.L. Guen-Geffroy, Marine ageing and fatigue of carbon/epoxy composite propeller blades, thèse doctorat, Université de Bretagne occidentale - Brest, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02612622>.

[2] A. Lee, G. McKenna, Effect of crosslink density on physical ageing of epoxy networks, *Polymer*. 29 (1988) 1812–1817. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90396-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90396-5).

[3] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *J. Appl. Chem.* 4 (1954) 62–72. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010040202>.

Annexes

I. Thermogrammes M-DSC

1. Films libres DGEBA/Jeffamine230 : état initial

Les Figures 1 et 2 présentent les thermogrammes obtenus pour des films libres du système DGEBA/Jeffamine230 à l'état initial, sans VP et max VP respectivement :

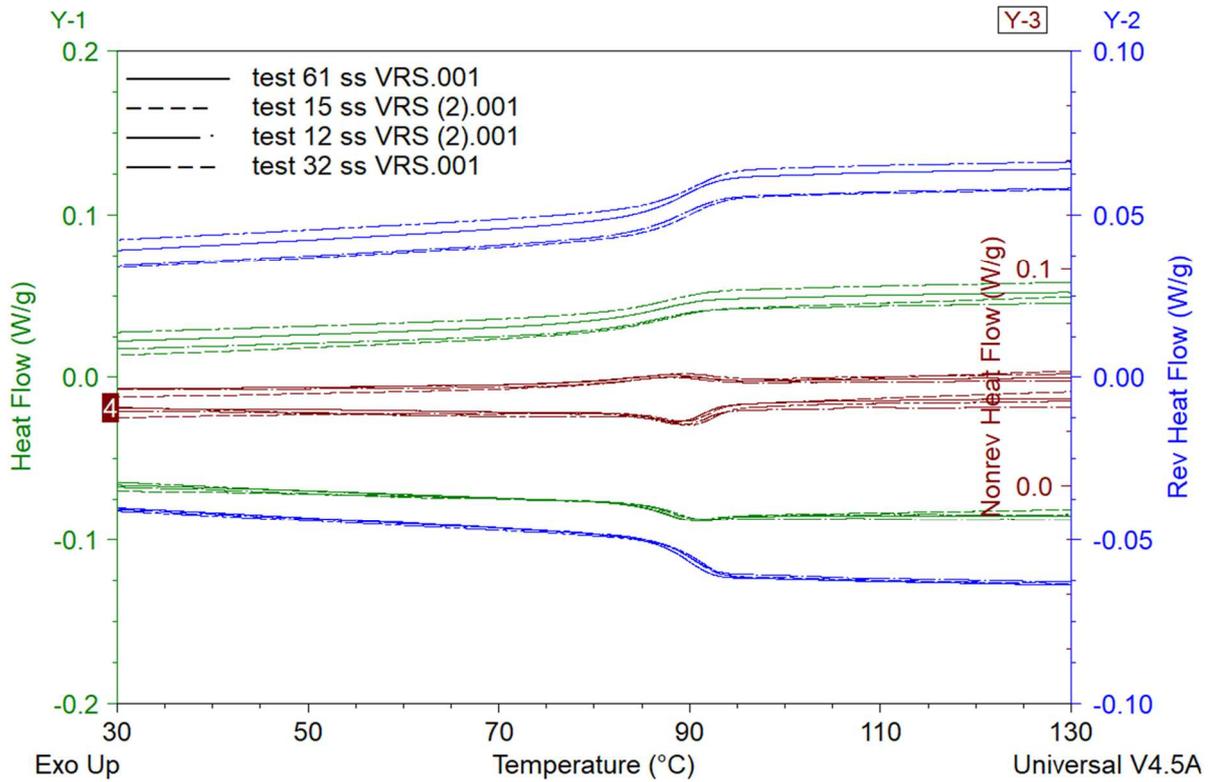


Figure 1 : Thermogrammes M-DSC des films libres DGEBA/Jeffamine230 sans VP

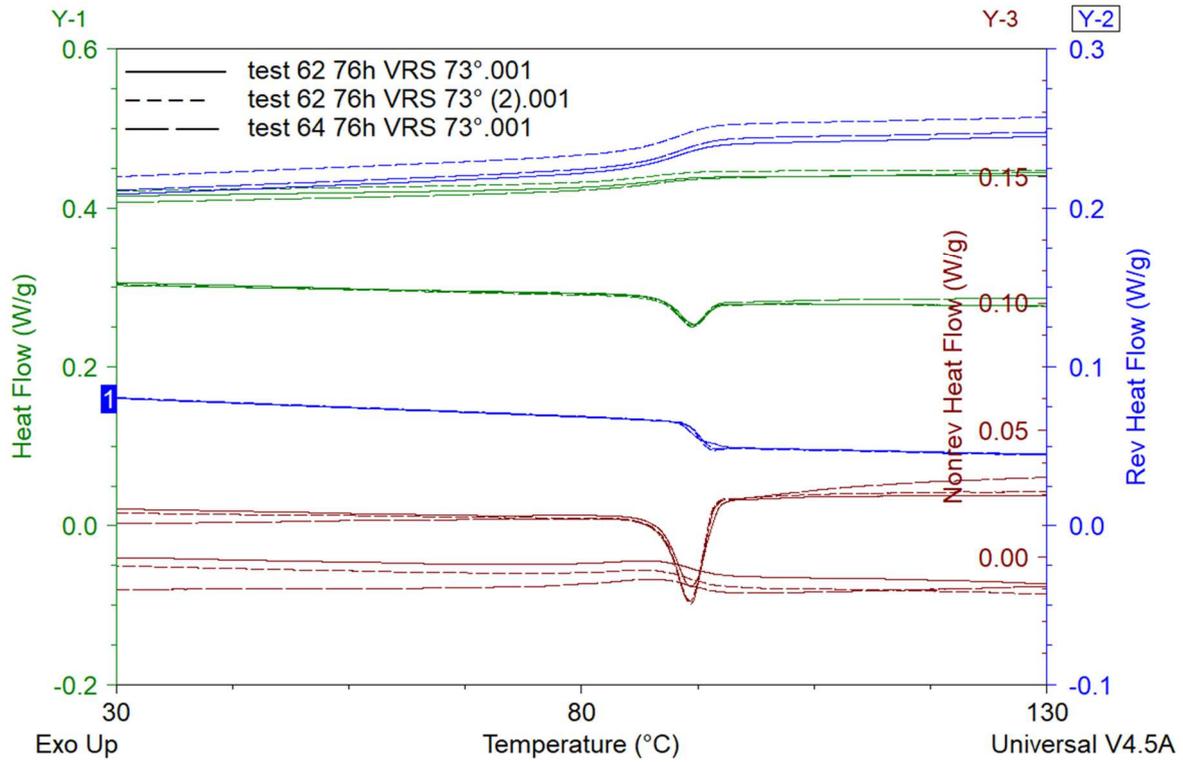


Figure 2 : Thermogrammes M-DSC des films libres DGEBA/Jeffamine230 max VP

2. Films libres DGEBA/Jeffamine230 : état sorbé

Les thermogrammes obtenus pour les films libres du système DGEBA/Jeffamine230 sorbé sont présentés dans la Figure 3 :

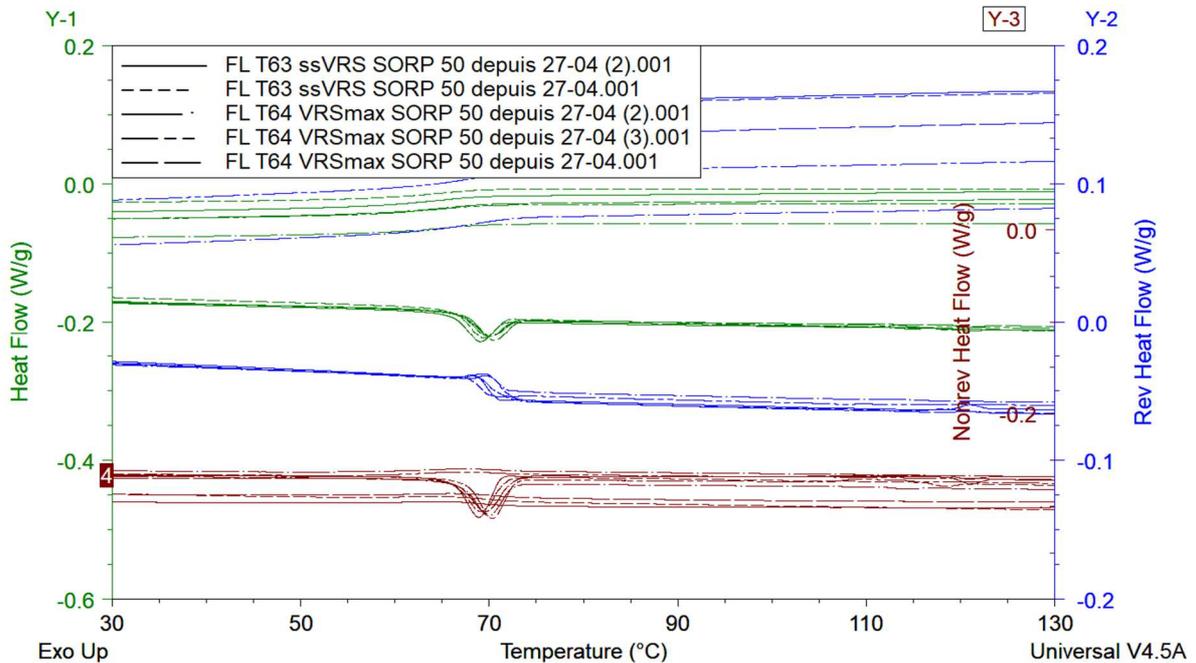


Figure 3 : Thermogrammes M-DSC des films libres DGEBA/Jeffamine230 sans et max VP à l'état sorbé

3. Films libres DGEBA/Jeffamine230 : état désorbé

Les thermogrammes obtenus pour les films libres du système DGEBA/Jeffamine230 désorbé sont présentés dans la Figure 4 :

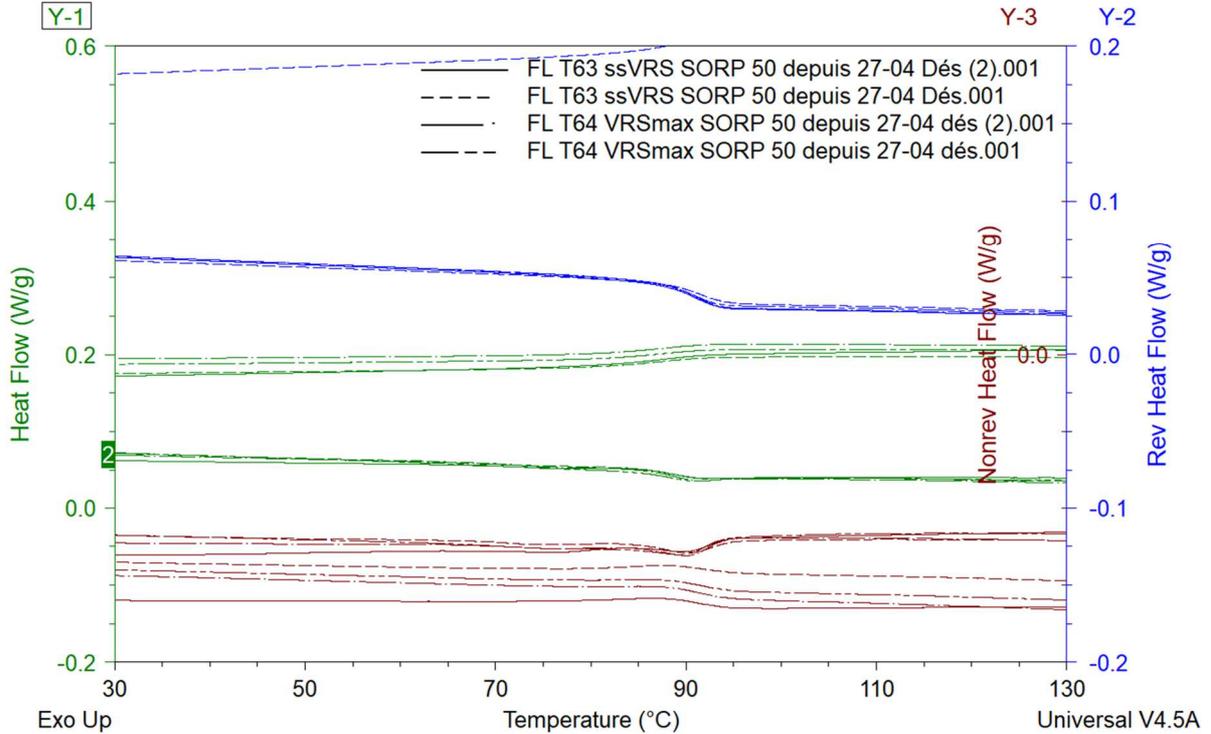


Figure 4 : Thermogrammes M-DSC des films libres DGEBA/Jeffamine230 sans et max VP à l'état désorbé

4. Films libres DGEBA/Jeffamine230 : état réabsorbé

Les thermogrammes obtenus pour les films libres du système DGEBA/Jeffamine230 réabsorbé sont présentés dans la Figure 5 :

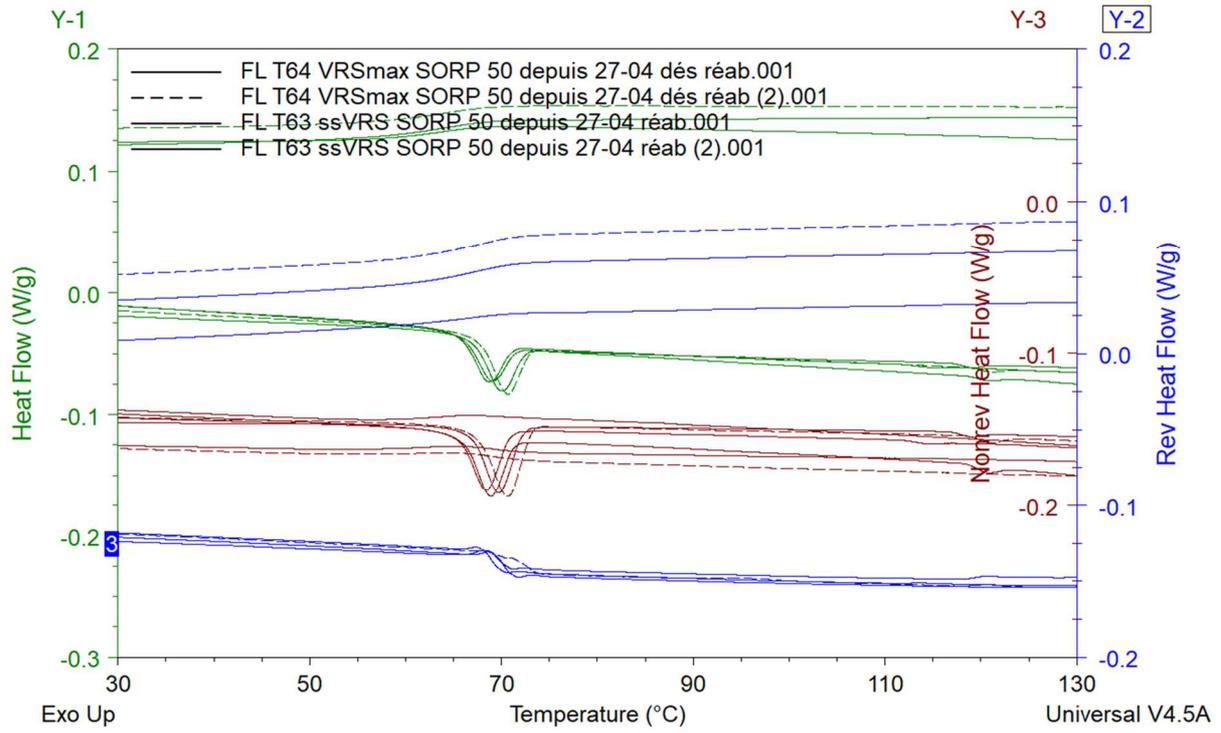


Figure 5 : Thermogrammes M-DSC des films libres DGEBA/Jeffamine230 sans et max VP à l'état réabsorbé

Rôle du vieillissement physique sur l'adhésion des revêtements polymères anticorrosion

Résumé :

La prévention de la corrosion peut être réalisée de différentes manières, et l'utilisation de revêtements à base d'époxy s'avère être l'une des solutions les plus efficaces et économiques. Il est donc essentiel de prédire leur durée de vie en acquérant une meilleure compréhension des phénomènes qui se produisent dans le polymère, notamment lorsqu'ils sont exposés au "vieillissement physique et/ou hygrothermique".

Dans notre étude, nous nous intéressons au rôle du vieillissement physique de système DGEBA/Jefamine230 modèle totalement réticulé sur le vieillissement hygrothermique, ainsi que l'effet du couplage de ces deux vieillissements sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et l'adhésion des revêtements déposés sur aluminium. Les résultats de notre étude mettent en lumière que le vieillissement hygrothermique engendre un vieillissement physique, en particulier à des températures proches de T_g . Cela souligne l'importance de surveiller attentivement l'influence du vieillissement physique sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des résines époxy lors de la mise en place de processus de vieillissement accéléré en laboratoire. Par ailleurs, les essais de cloquage (blister test) ont montré que l'adhésion est principalement impactée par la présence d'eau à l'interface du revêtement, tandis que le vieillissement physique agit en différant cette influence grâce à la réduction de la quantité d'eau à saturation.

Mots clés : revêtement époxy, vieillissement physique, vieillissement hygrothermique, couplage, adhésion, Blister test, MDSC, SIE, SECM.

The role of physical aging on the adhesion of anticorrosion polymer coatings

Abstract:

Corrosion prevention can be achieved in several ways, and the use of epoxy-based coatings is proving to be one of the most effective and economical solutions. It is therefore essential to predict their lifetime by gaining a better understanding of the phenomena occurring in the polymer, particularly when exposed to "physical and/or hygrothermal ageing".

In our study, we investigate the role of physical aging of fully cross-linked DGEBA/Jefamine230 systems on hygrothermal aging, as well as the effect of the coupling of these two aging processes on the physicochemical, mechanical and adhesion properties of coatings deposited on aluminum. The results of our study show that hygrothermal ageing leads to physical ageing, particularly at temperatures close to T_g . This underlines the importance of carefully monitoring the influence of physical ageing on the physicochemical and mechanical properties of epoxy resins when setting up accelerated ageing processes in the laboratory. Moreover, the blister test showed that adhesion is mainly affected by the presence of water at the coating interface, while physical ageing acts to defer this influence by reducing the amount of water at saturation.

Keywords: epoxy coating, physical ageing, hygrothermal ageing, coupling, adhesion, Blister test, MDSC, EIS, SECM.



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour
l'Environnement UMR-CNRS 7356
17042 LA ROCHELLE CEDEX

