
CHAPITRE II

CARACTERISATION EXPERIMENTALE ET MECANISMES DE VIEILLISSEMENT DES ADHESIFS EPOXYDES DESTINES AU GENIE CIVIL

Ce chapitre sera consacré à l'étude d'une sélection d'adhésifs époxydes pouvant être utilisés pour la réalisation d'assemblages collés en Génie Civil.

Dans la première partie, une caractérisation chimique sommaire permettra d'identifier les constituants de base des systèmes commerciaux retenus. Les principales caractéristiques physico-chimiques des réseaux seront également déterminées par des techniques d'analyse thermique ou viscoélastique.

Dans un second temps, nous étudierons les effets des vieillissements physique et hydrothermique sur les propriétés physiques et mécaniques des adhésifs massiques. Certaines modélisations décrites dans le chapitre I seront mises en œuvre pour caractériser les cinétiques de vieillissement.

Enfin, nous comparerons les cinétiques de vieillissement des adhésifs massiques et celles des joints de colle in situ dans les assemblages collés. Nous pourrons ainsi voir si le confinement de la résine et les phénomènes d'interface éventuels modifient les mécanismes de vieillissement.

II.A. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ADHESIFS

II.A.1. Description des adhésifs sélectionnés

Nous avons sélectionné cinq systèmes époxydes bi-composants pour cette étude de base concernant les adhésifs structuraux :

- un système modèle simplifié sans charge ni additif, constitué d'un prépolymère de type DGEBA et d'un durcisseur diéthylènetriamine (DETA). Afin d'assurer une parfaite maîtrise de la formulation, nous avons sélectionné des constituants très purs dont les caractéristiques connues sont rassemblées dans le tableau II-A-1.

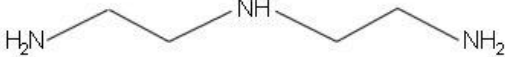
	Base époxydique	Durcisseur aminé
Nature chimique	Diglycidyléther de Bisphénol A (DGEBA)	Diéthylènetriamine (DETA) 
Provenance	EPIKOTE 828 (SHELL)	DETA pure à 99% (ALDRICHT)
Propriétés	- Indice de polymérisation moyen: $\bar{n} = 0,14$ - Masse molaire : $374,53 \text{ g.mol}^{-1}$ - Indice d'époxyde IE : $IE = 5,34 \text{ mol.kg}^{-1}$	- Masse molaire: $103,7 \text{ g.mol}^{-1}$ - Indice d'amine IA : $IA = 48,5 \text{ mol.kg}^{-1}$
Rapport de mélange à la stœchiométrie (en parties pondérales)	100	11,02

Tableau II-A-1 : Système époxyde modèle EPIKOTE828/DETA

- quatre systèmes époxydes bi-composants industriels, présentant des consistances variables, et capables de polymériser à température ambiante. Les caractéristiques fournies par les fabricants sont très sommaires et rassemblées dans le tableau II-A-2. La nature chimique et le nombre des constituants (durcisseurs, charges, additifs) ne sont pas communiqués sur les notices techniques des produits, ce qui est très fréquent pour les adhésifs commerciaux.

Système	Araldite AV121N +HY991	Araldite AW136H +HV997	Araldite AV138M +HY998	EPONAL 380 2 compo- sants
Fournisseur	VANTICO FRANCE	VANTICO FRANCE	VANTICO FRANCE	BOSTIK FINDLEY
Rapport de mélange à la stœchiométrie (parties pondérales)	100/25	100/60	100/40	100/100
Consistance	Pâte facile à étaler	Légèrement thixotrope	thixotrope	thixotrope
Temps de durcissement à 25°C	24h	48h	24h	24h
Température de transition vitreuse	55°C	60°C	95°C	_____
Résistance au cisaillement (MPa) Norme ISO 4587	14	18	14	_____
Module de cisaillement (GPa) DIN 53445	_____	0,8	3,0	_____

Tableau II-A-2 :Caractéristiques des systèmes époxydiques commerciaux mentionnées sur les notices techniques

La procédure de mise en œuvre préconisée pour réaliser un collage à partir de ces adhésifs est la suivante :

- préparation des surfaces par abrasion mécanique puis dégraissage (à l'acétone par exemple),
- mélange des deux composants jusqu'à obtention d'une pâte homogène,
- application sur les surfaces propres et sèches,
- accostage des pièces à assembler et mise en pression immédiate après l'encollage (la pression doit être uniforme sur toute la surface de contact pour obtenir un collage optimal).

Afin de compléter les données concernant la nature chimique des constituants et les propriétés de ces adhésifs commerciaux, nous proposons de réaliser des caractérisations physico-chimiques en utilisant les techniques expérimentales disponibles au LCPC.

II.A.2. Techniques de caractérisation des adhésifs

II.A.2.1. Méthodes d'analyse chimique

➤ *Détermination de l'indice d'époxyde et de l'indice de basicité totale*

Ces deux indices caractérisent respectivement :

- la concentration de groupements réactifs époxydes (fonctions oxyranes) contenue dans un kilogramme de prépolymère,
- la concentration en hydrogènes labiles contenue dans le durcisseur. Ces hydrogènes labiles proviennent généralement des groupements amines, mais peuvent également être fixés sur d'autres groupements réactifs.

La détermination de l'indice d'époxyde se fait par un dosage en retour (norme NFP 18-812). Les fonctions époxydes réagissent avec un excès connu d'acide chlorhydrique. L'excès d'ions Cl^- est ensuite dosé par une solution de nitrate d'argent, l'équivalence étant détectée par potentiométrie.

La détermination de l'indice de basicité se fait par neutralisation des fonctions basiques au moyen d'acide perchlorique (norme NFP 18-813). Le point d'équivalence est déterminé par méthode potentiométrique. Les modes opératoires sont détaillés en annexe 1.

➤ *Détermination des teneurs en liant et en matière pulvérulente*

Les composants des systèmes époxydes utilisés en Génie Civil comportent généralement des charges particulières destinées à augmenter la viscosité du produit ou à conférer des propriétés de thixotropie. La détermination des teneurs en liant et en matière pulvérulente (charges) s'effectue en séparant les phases liquides et solides par centrifugations répétées. Le produit est préalablement dilué à l'aide d'un solvant, généralement la MEC ou méthyléthyl cétone (norme NFP 30-074).

➤ *Détermination de l'extrait sec des produits (norme NFP 30-013)*

Cet essai permet d'évaluer la teneur en matières non volatiles dans les adhésifs. Il consiste à étuver les produits pendant 3 heures à 105°C, de manière à éliminer l'humidité et la quasi-totalité des solvants.

➤ *Détermination de la teneur en cendres (norme NFP 18-807)*

La teneur en cendres à 950°C est une mesure conventionnelle de la teneur en matières non volatiles et non combustibles à cette température (elle correspond à la teneur en résidus minéraux). La valeur du taux de cendres est généralement proche de celle de la teneur en matière pulvérulente.

➤ *Analyse fonctionnelle par spectroscopie infrarouge*

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la nature de certaines liaisons interatomiques dans une molécule. Elle peut donc faciliter l'identification de groupements fonctionnels dans un produit de composition inconnue.

Le principe de la spectroscopie infrarouge est le suivant :

Un échantillon irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure du produit.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) utilise un interféromètre de Michelson. Elle permet d'obtenir les spectres avec un temps d'acquisition très court (40 à 50s).

Un spectre infrarouge représente généralement la transmittance, c'est-à-dire la proportion de lumière transmise à travers l'échantillon, en fonction du nombre d'onde (qui correspond à l'inverse de la longueur d'onde). La mesure d'absorption de la lumière s'effectue par l'application de la loi de Beer-Lambert, selon la formule :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

où: A correspond à l'absorbance,
 I_0 à l'intensité lumineuse incidente,
 I à l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon,
 ϵ au coefficient d'absorption molaire,
 l à l'épaisseur de l'échantillon,
 et C à la concentration de l'échantillon.

La transmittance T et l'absorbance A sont reliées par la relation :

$$A = -\log(T)$$

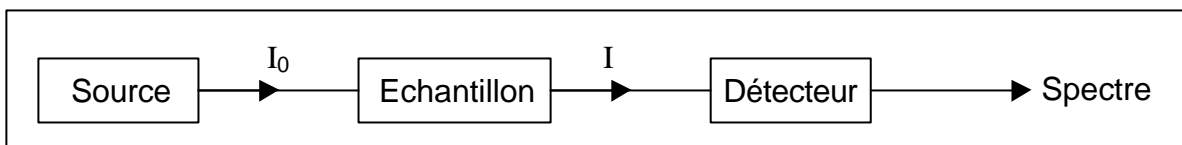


Figure II-A-1 : Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge

Pour la réalisation de ces analyses, le protocole expérimental est adapté à la nature des produits :

- les liquides visqueux non aqueux (cas des résines, des liants et des durcisseurs) sont étalés en fine couche sur une lamelle NaCl, qui est ensuite placée dans l'appareil IRTF préalablement taré avec une lamelle de NaCl propre,
- pour les produits solides (cas de la matière pulvérulente ou du polymère réticulé), on réalise une pastille au KBr à 1%, en mélangeant 0,2g de KBr à 0,002g de produit.

Les analyses sont ensuite effectuées à l'aide d'un appareil IRTF NICOLET IMPACT 410. Les spectres obtenus représentent la densité optique (ou absorbance) en fonction du nombre d'onde. Ces spectres sont lissés pour s'affranchir des perturbations liées aux irrégularités d'étalement du produit sur les lamelles et aux vibrations des pastilles ou des lamelles dans le portoir de l'appareil. Les spectres sont ensuite directement affichés en transmittance par le logiciel de traitement.

II.A.2.2. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet d'observer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique du matériau tel qu'une évolution structurale (transition vitreuse ou effet du vieillissement physique) ou une réaction chimique (réaction entre une résine époxydique et un durcisseur amine par exemple). En effet, le calorimètre mesure le flux de chaleur à apporter à l'échantillon testé pour le maintenir à la même température qu'un échantillon de référence. Le signal ainsi enregistré est proportionnel à la différence de flux de chaleur (dH/dT) entre l'échantillon testé et la référence.

L'appareil utilisé est un calorimètre NETZSCH DSC 200, préalablement calibré à l'aide d'un échantillon d'indium. Chaque échantillon est placé dans une capsule d'aluminium scellée, la référence étant constituée par une capsule d'aluminium vide. Les échantillons sont analysés sur une plage de température allant de -70 à 200°C , avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. Deux passages successifs sont réalisés pour chaque échantillon. L'allure des thermogrammes obtenus pour des adhésifs époxydes est représentée sur la figure II-A-2.

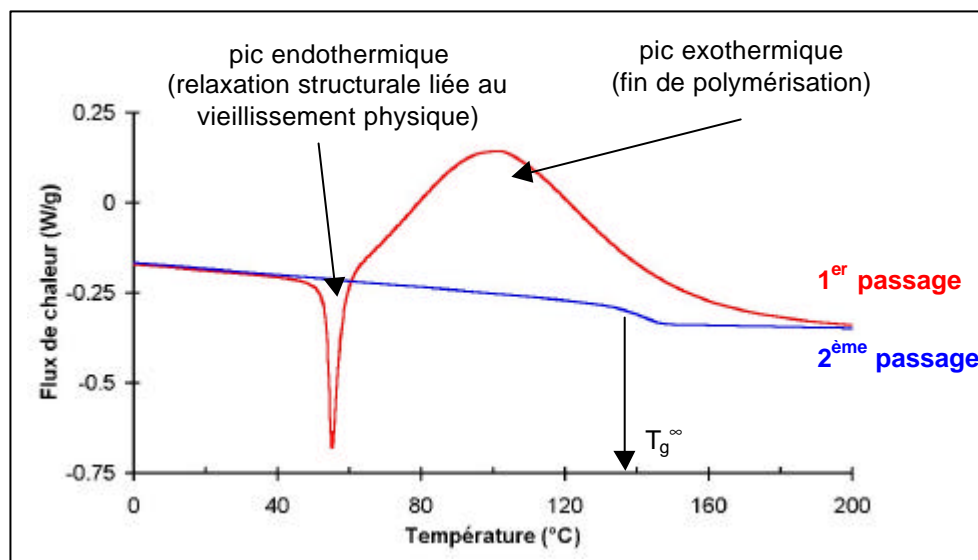


Figure II-A-2 : Allure des thermogrammes obtenus en DSC pour un adhésif époxyde (après réticulation à température ambiante)

Le thermogramme correspondant au premier passage montre généralement :

- un pic endothermique (ou pic de relaxation structurale) qui traduit un rattrapage d'enthalpie du polymère lors du passage de la transition vitreuse [103]. La présence de ce pic indique que le réseau a subi un vieillissement physique (cf. paragraphe I-B-2-1-1). Le pic masque en général le saut de chaleur spécifique lié à la transition vitreuse (T_g), et il est donc souvent difficile d'évaluer la température de transition vitreuse au premier passage. La T_g du polymère est alors identifiée au niveau du sommet du pic endothermique,
- un pic exothermique qui correspond à une fin de réticulation du polymère. L'aire de ce pic est d'autant plus grande que le nombre de monomères résiduels est élevé dans le réseau. On peut évaluer le degré d'avancement de la réticulation à partir du rapport entre l'aire de ce pic et la chaleur totale de polymérisation du matériau.

$$x = 1 - \frac{\Delta H}{\Delta H_{\text{tot}}} \quad (\text{IIA-1})$$

En effectuant le second passage, on s'affranchit du phénomène de vieillissement physique et de la fin de la réticulation. Le saut de chaleur spécifique lié à la transition vitreuse est alors bien visible, et on peut aisément déterminer la température de transition vitreuse T_g^{v} du matériau totalement polymérisé à partir du point d'inflexion de la courbe.

II.A.2.3. Caractérisation viscoélastique par spectrométrie dynamique

Le comportement des polymères amorphes, et plus particulièrement des colles époxydes, est de type viscoélastique. Il se décompose en une composante purement élastique qui peut être restituée par l'échantillon et en une composante visqueuse dissipative. Ce comportement peut être étudié par spectrométrie mécanique dynamique.

Cette technique consiste à appliquer une déformation de très faible amplitude ($\sim 10^{-4}$) à une certaine fréquence sur l'échantillon. L'analyse du signal de contrainte résultant permet alors d'évaluer la raideur du matériau et l'angle de déphasage entre contrainte et déformation. L'exploitation des données permet ensuite d'accéder:

- au module d'élasticité E' , appelé ici module de conservation,
- à la composante visqueuse du module E'' , ou module de perte,
- au facteur d'amortissement ou facteur d'angle de perte $\tan \delta$, qui correspond au rapport E''/E' . L'évolution du facteur d'amortissement en fonction de la température permet de mettre en évidence les relaxations mécaniques associées aux mobilités moléculaires localisées ou à grande distance des chaînes de polymère.

L'appareil utilisé dans le cadre de nos expériences est un viscoanalyseur METRAVIB, sur lequel nous avons testé des éprouvettes de résine de type parallélépipédiques (5mm*5mm*40mm) en mode traction/compression. Les essais ont été réalisés avec une amplitude de déplacement de 5 μ m, et des fréquences de 5 et 10Hz. Les propriétés viscoélastiques ont été déterminées sur une plage de température allant de l'ambiante à 200°C, en prenant soin d'encadrer au mieux la

zone de transition vitreuse des matériaux. La figure II-A-3 présente un spectre caractéristique obtenu par spectrométrie mécanique pour un adhésif époxyde.

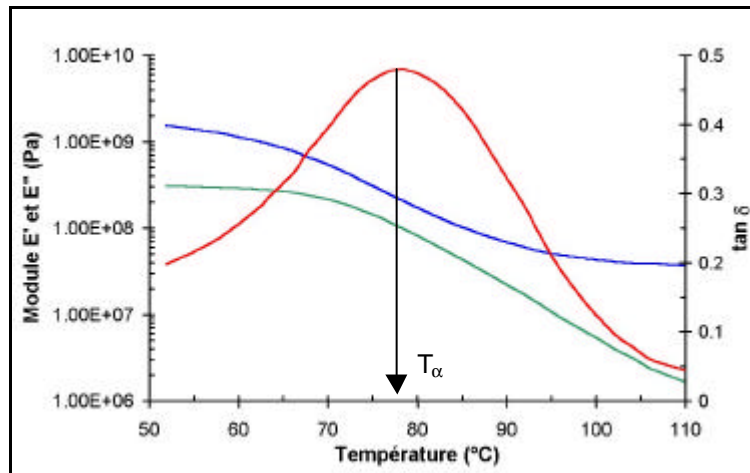


Figure II-A-3 : Allure des spectres obtenus par sollicitation mécanique dynamique ($f=5\text{Hz}$)

La relaxation mécanique principale associée au phénomène de transition vitreuse se traduit sur les spectres par :

- une chute importante du module de conservation E' ,
- un pic de $\tan \delta$ caractéristique d'une mobilité à grande distance des chaînes macromoléculaires.

La température de relaxation T_a peut être différente de la température de transition vitreuse thermodynamique mesurée par la DSC (en général $T_a > T_g$) en raison des fréquences de sollicitation élevées qui sont utilisées.

II.A.2.4. Caractérisation mécanique par essais de traction

Des éprouvettes de traction de type haltère ISO 1B ont été caractérisées sur une machine d'essais ZWICK 1474 équipée d'un capteur de force de 100kN. Ces essais ont permis de tracer les courbes force/allongement (figure II-A-4) et d'évaluer le comportement à la rupture des différents adhésifs (contrainte et déformation à la rupture).

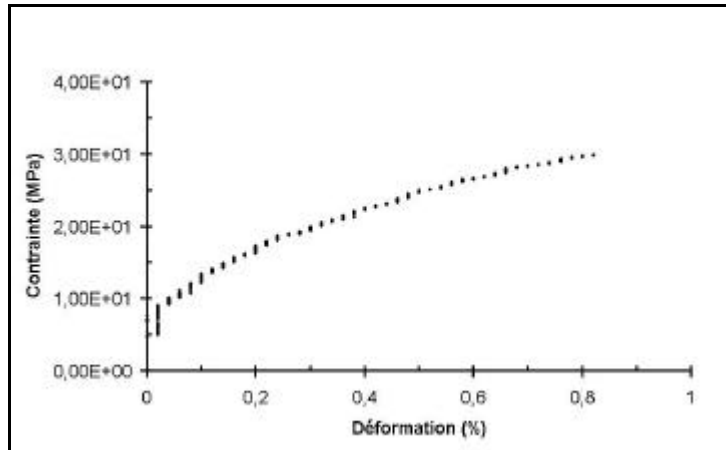


Figure II-A-4 : Allure des courbes de traction sur éprouvette de résines époxydes

Les conditions d'essais sont les suivantes :

- serrage des éprouvettes au moyen de mors auto-bloquants,
- mesure de l'allongement par extensiométrie optique,
- utilisation d'une précharge de 150N, puis mise en charge avec une vitesse de déplacement de la traverse de 1mm/mn jusqu'à la rupture.

II.A.3. Résultats expérimentaux

II.A.3.1. Caractérisation chimique des constituants

Le tableau II-A-3 regroupe les principaux résultats d'analyse obtenus pour les différents systèmes époxydes commerciaux étudiés : indices d'époxyde, teneurs en liant et en matière pulvérulente, extrait sec et teneur en cendres. L'indice de basicité totale n'a pas pu être déterminé sur la plupart des durcisseurs car ceux-ci ont précipité lors du dosage par l'acide perchlorique.

On peut constater que les indices d'époxyde des différents liants sont inférieurs à ceux du prépolymère EPIKOTE de l'adhésif modèle ($IE = 5,34 \text{ mol.kg}^{-1}$). Après polymérisation totale, les réseaux de l'EPONAL 380 et de la résine AV121N/HY991 seront moins denses que celui de la résine modèle EPIKOTE/DETA, leur indice d'époxyde étant presque deux fois inférieur à celui de l'EPIKOTE.

De plus, les teneurs en charges des résines et des durcisseurs sont élevées (à l'exception des durcisseurs HY991 et HV997 qui ne sont pas ou peu chargés). Les propriétés des adhésifs seront donc fortement dépendantes de la nature de ces charges. On peut aisément calculer la teneur en charges totale dans l'adhésif, après mélange des deux constituants (résine + durcisseur), à partir des rapports de mélange et des taux de matière pulvérulente ou des taux de cendre de chacun de ces constituants. On obtient alors le classement suivant, à taux de charge croissant:

- EPIKOTE/DETA: non chargé
- AW136H/HV997: 14% de charges en masse

- EPONAL 380: 36% de charges en masse
- AV121N/HY991: 43% de charges en masse
- AV138M/HY998: 49% de charges en masse

Système étudié	Compo-sant	Indice d'époxyde du liant (mol.kg ⁻¹)	Indice de basicité totale (mol.kg ⁻¹)	% de liant	% de matière pulvérulente	Extrait sec (%)	Taux de cendres (%)
Araldite AV121N HY991	R	1,38 ± 0,02		40,6	59,0	99,4	54,1
	D		précipité	non déterminés		91,0	
Araldite AW136H HV997	R	4,5 ± 0,6		76,7	22,2	98,6	21,0
	D		précipité	non déterminés		95,5	2,2
Araldite AV138M HY998	R	4,5 ± 0,2		47,4	52,7	99,0	47,9
	D		précipité	non déterminés		93,7	52,4
Eponal 380	R	2,7 ± 0,3		60,7	39,2	99,8	33,5
	D		1,1 ± 0,3	non déterminés		91,0	38,0

Tableau II-A-3: Principaux résultats des analyses chimiques pour les différents systèmes époxydes étudiés (R se rapporte aux résines et D aux durcisseurs).

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont ensuite été réalisées sur les liants et les charges des différents systèmes, afin d'identifier la nature chimique des principaux composés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II-A-4 (nature des composés et position des bandes infrarouges caractéristiques). Les spectres infrarouges correspondants sont présentés en Annexe 2.

Ces analyses ont montré que les résines sont constituées:

- d'un prépolymère époxyde, qui s'avère être le DGEBA (diglycidyléther de bisphénol A) pour l'ensemble des systèmes étudiés,
- d'un ou plusieurs plastifiants esters. La nature exacte de ces esters n'a pas pu être déterminée avec les moyens d'analyse utilisés,
- de charges majoritaires, qui peuvent être de la calcite (CaCO₃), du sulfate de calcium (CaSO₄) ou du kaolin selon le système considéré,
- de charges siliceuses secondaires que l'on retrouve dans tous les adhésifs.

La nature de ces charges a d'ailleurs été confirmée par analyses en diffraction des rayons X.

De la même façon, la formulation des durcisseurs comprend:

- au moins une amine primaire, généralement de type diamine aliphatique ou aromatique,
- une amine secondaire (uniquement pour le durcisseur HV997). Ce type d'amine peut être utilisé comme diluant réactif, car il mène à la formation de chaînes pendantes dans le réseau,

Systèmes/ Constituants		Composés identifiés		Bandes d'absorption caractéristiques (cm ⁻¹)
Araldite AV121N HY991	R	Liant	prépolymère DGEBA	3056, 2964, 2930, 2872, 1608, 1510, 1457, 1291, 1248, 1184, 1037, 916, 830, 773
			plastifiant de type ester	1726
		charges	silice	1033, 797, 695
			kaolin	1033, 197, 695, 540, 471
	D	Liant	amine primaire noyau aromatique	1653 1610
Araldite AV138M HY998	R	Liant	prépolymère DGEBA	3058, 2966, 2928, 2872, 1608, 1510, 1455, 1298, 1246, 1184, 1036, 916, 832, 758
			plastifiant de type ester	1733, 1697
		charges	silice (hydratée et non hydratée)	1080, 983
			CaSO ₄	~1160, ~1110, 635, 610
	D	Liant	amine primaire noyau aromatique	1650 1605
			charges	silice (hydratée et non hydratée)
		CaSO ₄	~1150, ~1110, 636, 610	
Araldite AW136H HY997	R	Liant	prépolymère DGEBA	3057, 2967, 2928, 2873, 1608, 1510, 1454, 1298, 1246, 1184, 1036, 916, 831, 757
			plastifiant de type ester	1734
		charges	silice (hydratée et non hydratée)	1075, 984
			CaSO ₄	1186, ~1110, 638, 610
	D	Liant	amine primaire amine secondaire	1569, 1650 1486
			charges	silice
Eponal 380	R	Liant	prépolymère DGEBA	3057, 2965, 2927, 2872, 1608, 1510, 1454, 1295, 1246, 1184, 1036, 916, 831, 756
			plastifiant de type ester	1724
		charges	silice	1018
			CaCO ₃	3677, 1425, 875, 712
	D	Liant	amine primaire aliphatique	1641
			charges	silice
		CaCO ₃	3644, 1429, 874, 712	

Tableau II-A-4 : Identification de certains constituants des adhésifs par spectroscopie IRTF (R se rapporte aux résines et D aux durcisseurs)

- des charges identiques à celles de la résine qui est associée au durcisseur.

De manière générale, les différences de compositions entre systèmes commerciaux proviennent essentiellement de:

- l'indice d'époxyde du prépolymère DGEBA,
- la fonctionnalité des amines et la longueur de la chaîne du durcisseur,
- la nature de l'ester utilisé comme plastifiant dans la résine,
- la teneur et la nature minérale des charges majoritaires.

II.A.3.2. Transition vitreuse et caractéristiques viscoélastiques au voisinage de T_g

II.A.3.2.1. Polymérisation et transition vitreuse des systèmes étudiés

La polymérisation des systèmes époxydes s'effectue par polycondensation entre la base époxyde et le durcisseur (cf. paragraphe I-B-1). La cinétique de réticulation dépend fortement de la température du milieu réactionnel. L'ensemble des systèmes étudiés a été polymérisé à température ambiante (20°C). Pour chacun de ces systèmes, nous avons réalisé des analyses par calorimétrie différentielle à balayage à différents stades de la polymérisation.

Les figures II-A-5 et II-A-6 montrent respectivement l'allure des thermogrammes DSC pour le système modèle EPIKOTE/DETA et pour le système commercial EPONAL 380, après différentes durées de polymérisation à 20°C.

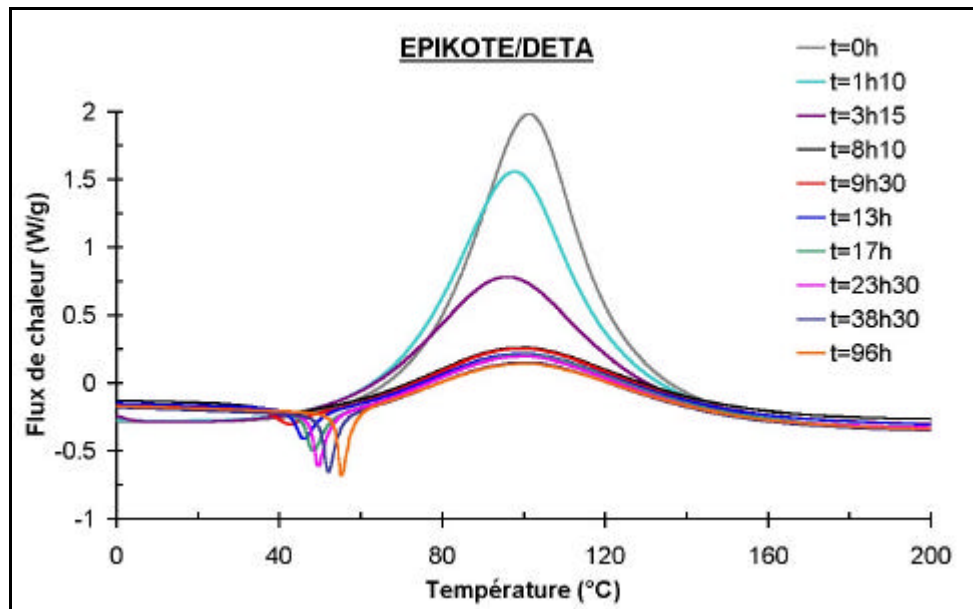


Figure II-A-5: Thermogrammes DSC du système modèle EPIKOTE/DETA, après des durées de polymérisation variables à température ambiante (vitesse de chauffe de 10°C/mn)

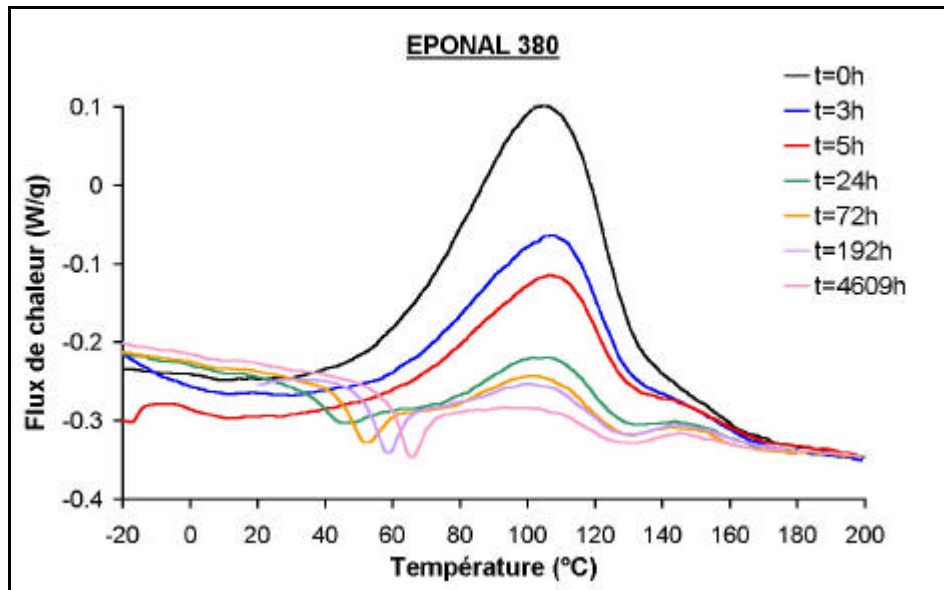


Figure II-A-6: Thermogrammes DSC du système commercial EPONAL 380, à différents stades de la polymérisation à température ambiante (la vitesse de chauffe de la DSC est de 10°C/mn)

L'observation des thermogrammes permet de faire les constatations suivantes:

- au cours de la réticulation, l'aire du pic exothermique diminue progressivement en raison de la diminution de la quantité de monomères résiduels. Cependant, même après des temps de polymérisation supérieurs à un mois, ce pic exothermique reste encore visible, signe que la réticulation des adhésifs reste incomplète.
- l'augmentation progressive de la température de transition vitreuse T_g témoigne de l'avancement de la réaction et de la construction du réseau polymère. Tant que cette T_g est inférieure à la température ambiante (20°C), la transition vitreuse est identifiée sur les thermogrammes DSC par un saut de chaleur spécifique classique. Lorsque la T_g devient supérieure à la température ambiante, la vitrification du réseau intervient et la mobilité moléculaire chute brutalement. Le système est alors figé dans un état hors équilibre thermodynamique et l'adhésif est soumis au phénomène de vieillissement physique décrit dans le paragraphe I-B-2-1. Ce phénomène est mis en évidence par l'apparition d'un pic endothermique sur les thermogrammes, au voisinage de la transition vitreuse.

Des évolutions similaires sont observées pour l'ensemble des systèmes époxydes étudiés.

Les figures II-A-7 et II-A-8 montrent les évolutions du degré d'avancement et de la température de transition vitreuse en fonction du temps de polymérisation à température ambiante pour le système EPIKOTE/DETA et pour l'EPONAL 380. Le degré d'avancement est déterminé à partir de l'aire du pic exothermique résiduel sur les thermogrammes DSC.

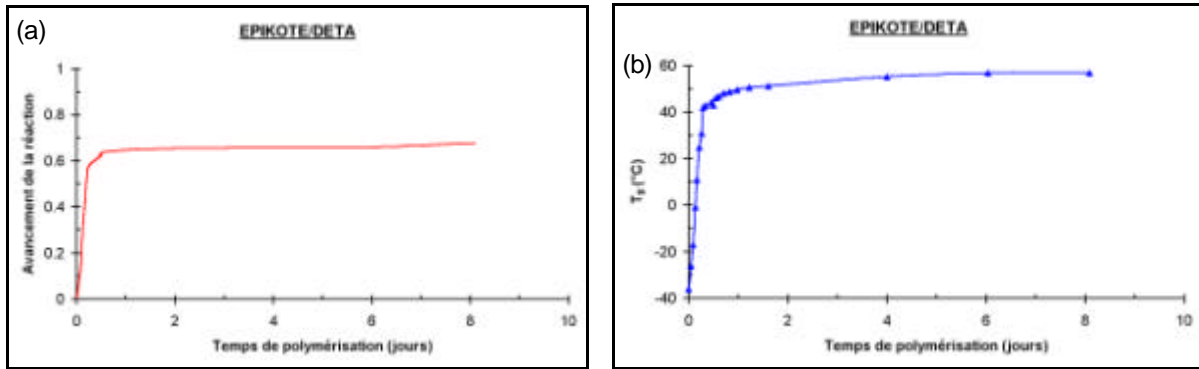


Figure II-A-7: Evolutions du degré d'avancement de la réaction (a) et de la température de transition vitreuse T_g (b) en fonction de la durée de polymérisation à 20°C pour le système modèle EPIKOTE/DETA.

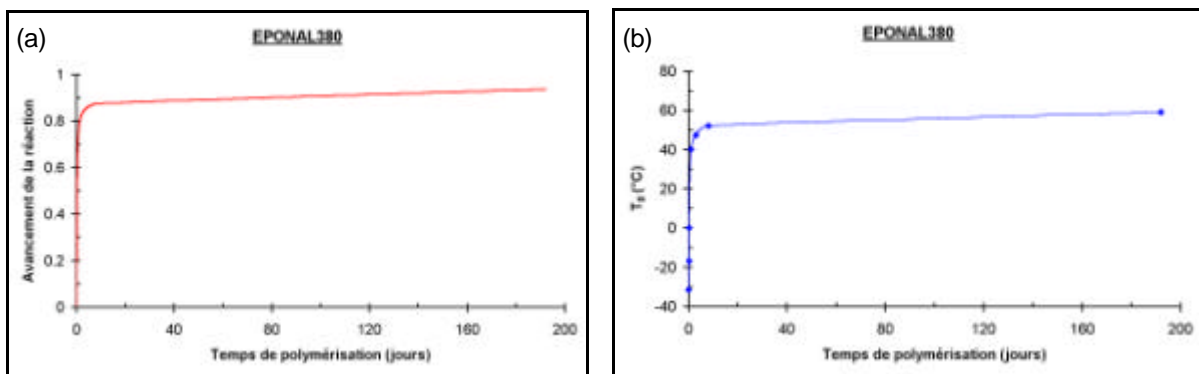


Figure II-A-8: Evolutions du degré d'avancement de la réaction (a) et de la température de transition vitreuse T_g (b) en fonction de la durée de polymérisation à 20°C pour le système commercial EPONAL 380.

L'évolution du degré d'avancement en fonction du temps montre clairement que la cinétique de polymérisation est très rapide en début de réaction, mais ralentit considérablement au bout de quelques dizaines d'heures. De la même façon, l'augmentation de la température de transition vitreuse est très rapide en début de réaction, avant le changement de régime lié à la vitrification du réseau. Ce changement est perceptible après 10 heures pour le réseau EPIKOTE/DETA et 24 heures pour l'EPONAL 380. Pour des durées de polymérisation plus grandes, T_g tend vers une valeur limite, qui dépend du système étudié.

Le tableau II-A-5 regroupe les valeurs limites de la température de transition vitreuse atteintes par nos différents systèmes lors d'une polymérisation de plusieurs mois à température ambiante (T_g^1 mesurée en DSC au premier passage). Les valeurs de la température de transition vitreuse T_g^2 mesurées au deuxième passage sont également mentionnées dans le tableau.

Système	T_g^1 premier passage (°C)	T_g^2 deuxième passage (°C)
EPIKOTE/DETA	66 ±1	144 ±1
EPONAL 380	63 ±1	54 ±1
AV138M/HY998	69 ±1	63 ±1
AW136H/HV997	67 ±1	—
AV121N/HY991	60 ±1	53 ±1

Tableau II-A-5: Températures de transition vitreuse mesurées en DSC au premier passage (T_g^1) et au deuxième passage (T_g^2) sur les différents systèmes époxydes après réticulation de plusieurs mois à température ambiante (vitesse de chauffe de 10°C/mn en DSC)

On remarque que la polymérisation à l'ambiante conduit à une T_g^1 d'équilibre comprise entre 60 et 70°C pour l'ensemble des systèmes. Au second passage, certains systèmes voient leur T_g diminuer, ce qui est assez inhabituel puisque l'on devrait mesurer la T_g^{∞} des matériaux totalement polymérisés. On peut penser que certains constituants des adhésifs commerciaux se dégradent à haute température en DSC (probablement les plastifiants ester), ce qui entraînerait une diminution de la densité de réticulation.

II.A.3.2.2. Caractéristiques viscoélastiques au voisinage de la transition vitreuse

Le comportement viscoélastique des systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380 a également été étudié par spectrométrie mécanique. Des échantillons ont été réticulés plusieurs mois à température ambiante, de manière à ce que la structure chimique n'évolue plus, puis caractérisés au moyen du viscoanalyseur METRAVIB en mode traction-compression. La figure II-A-9 présente les spectres isochrones obtenus à la fréquence de 5Hz pour les deux systèmes époxydes mentionnés.

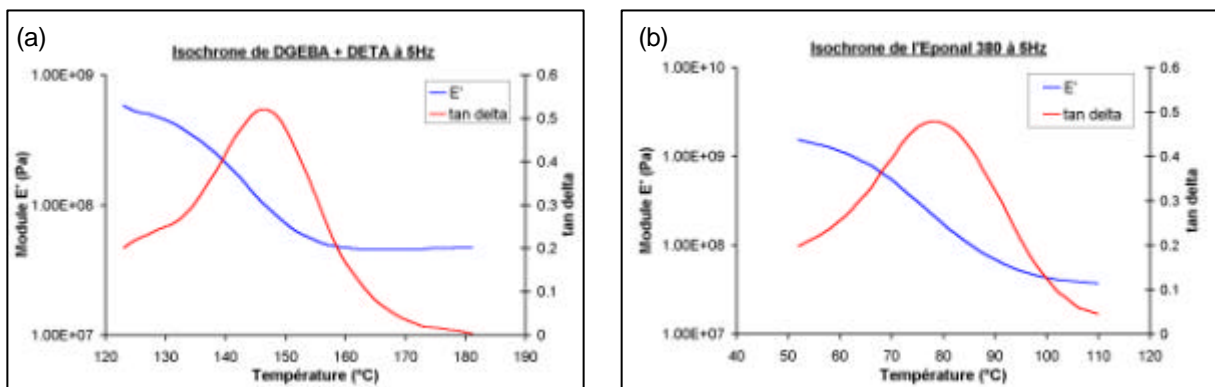


Figure II-A-9: Evolutions du module de conservation E' et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température (spectres isochrones à 5Hz) pour le système modèle EPIKOTE/DETA (a) et pour le système commercial EPONAL 380 (b).

Comme l'on pouvait s'y attendre, le passage de la transition vitreuse est marqué par:

- une chute importante du module de conservation E' , de l'ordre d'une décade et demie pour le système EPIKOTE/DETA (non chargé) et d'une décade pour l'EPONAL 380 (système chargé),
- un pic de relaxation principale, associée au phénomène de transition vitreuse, avec une amplitude de $\tan \delta$ voisine de 0,5. Les températures de relaxation mécanique T_a sont respectivement de 146°C et 80°C pour les deux systèmes, et sont sensiblement différentes des températures de transitions vitreuses T_g thermodynamiques observées en DSC à 10°C/mn. La valeur élevée de T_a obtenue pour le système EPIKOTE/DETA laisse penser que la réticulation du réseau se poursuit au cours de l'essai.

Dans un second temps, nous avons analysé le comportement isotherme des deux systèmes en appliquant le principe d'équivalence temps-température énoncé par Williams-Landel-Ferry (cf. paragraphe I-B-1-4).

Les échantillons ont été caractérisés en conditions isothermes avec des fréquences de sollicitation comprises entre 5 et 50Hz, et à des températures comprises entre 120°C et 180°C pour le système EPIKOTE/DETA, et entre 52°C et 110°C pour l'EPONAL 380.

Les figures II-A-10 et II-A-11 montrent les évolutions du module de conservation E' et de $\tan \delta$ en fonction de la fréquence de sollicitation pour les deux systèmes.

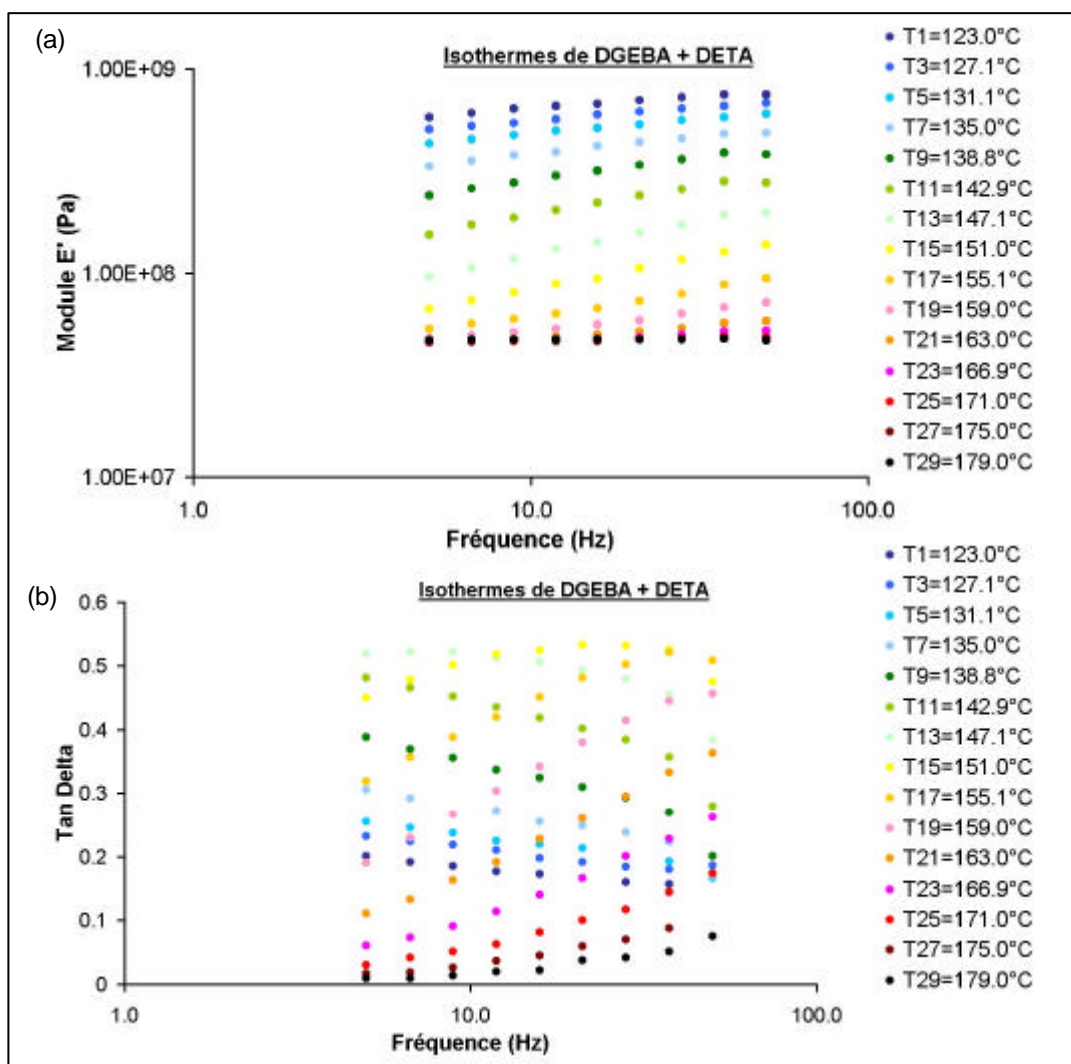


Figure II-A-10: Evolutions du module E' (a) et de $\tan \delta$ (b) en fonction de la fréquence de sollicitation et à différentes températures pour le système modèle EPIKOTE/DETA.

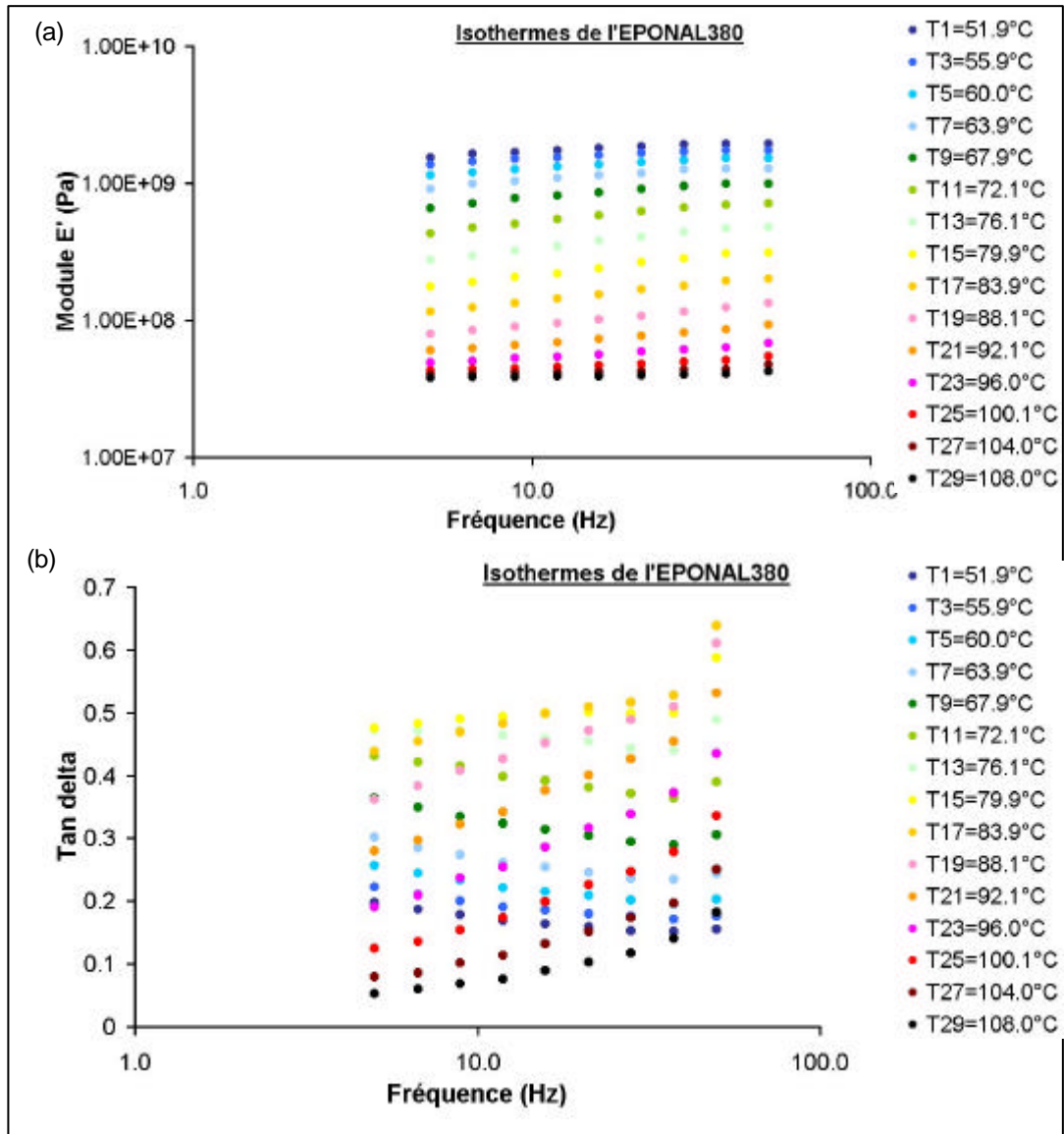


Figure II-A-11: Evolutions du module E' (a) et de $\tan \delta$ (b) en fonction de la fréquence de sollicitation et à différentes températures pour le système commercial EPONAL 380.

Les courbes maîtresses ont ensuite été construites par translation horizontale des courbes isothermes le long de l'axe des fréquences. Les températures de 147,1°C et de 80°C ont été choisies comme températures de référence T_0 pour le système EPIKOTE/DETA et pour l'EPONAL 380, respectivement. Les différentes courbes maîtresses sont présentées sur les figures II-A-12 et II-A-13.

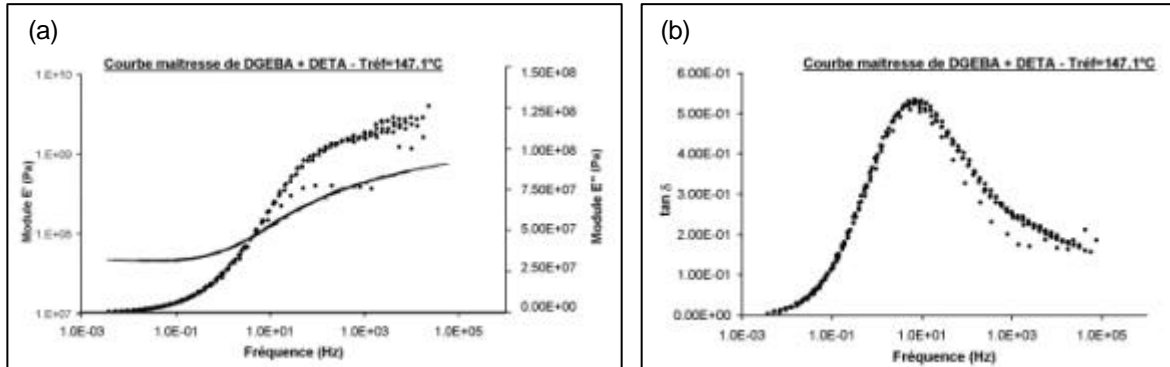


Figure II-A-12: Courbes maîtresses en E' et E'' (a), et en $\tan \delta$ (b) pour le système EPIKOTE/DETA (température de référence $T_0 = 147,1^\circ\text{C}$)

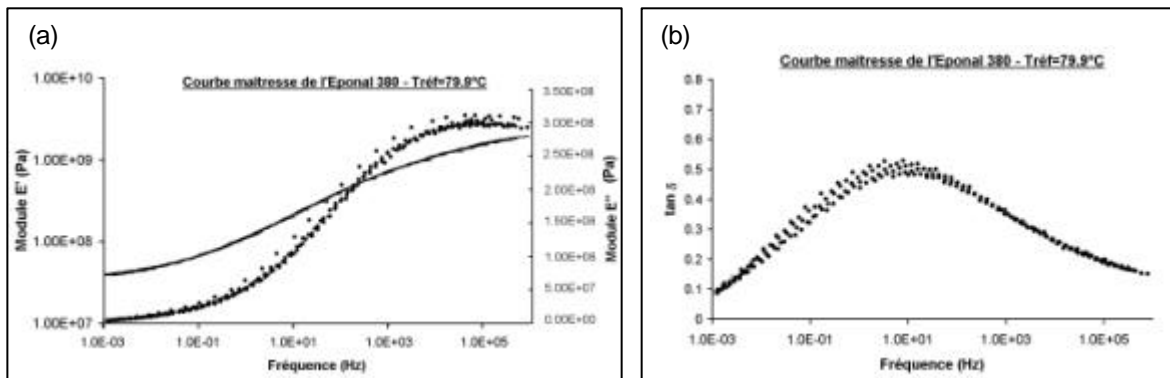


Figure II-A-13: Courbes maîtresses en E' et E'' (a), et en $\tan \delta$ (b) pour le système EPONAL 380 (température de référence $T_0 = 80^\circ\text{C}$)

La relation WLF permet d'exprimer les facteurs de translation horizontale $\log(a_{T/T_0})$ sous la forme:

$$\log(a_{T/T_0}) = \log\left(\frac{f_0}{f}\right) = \log\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{-c_1^0 \cdot (T - T_0)}{c_2^0 + (T - T_0)} \quad (\text{IB-3})$$

Les figures II-A-14 et II-A-15 présentent les évolutions des coefficients de translation expérimentaux $\log(a_{T/T_0})$ en fonction de la température relative $(T - T_0)$ pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380 respectivement. En faisant correspondre les courbes expérimentales et théoriques, nous avons déterminé les valeurs des constantes "universelles" C_1^0 et C_2^0 pour les deux systèmes. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau II-A-6.

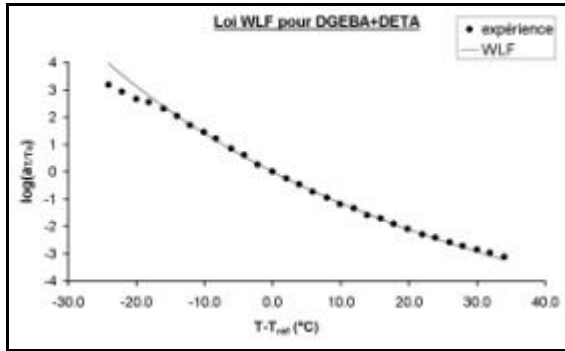


Figure II-A-14: Evolutions expérimentale et simulée par l'équation WLF des coefficients de translation $\log(a_{T/T_0})$ en fonction de la température relative pour le système EPIKOTE/DETA

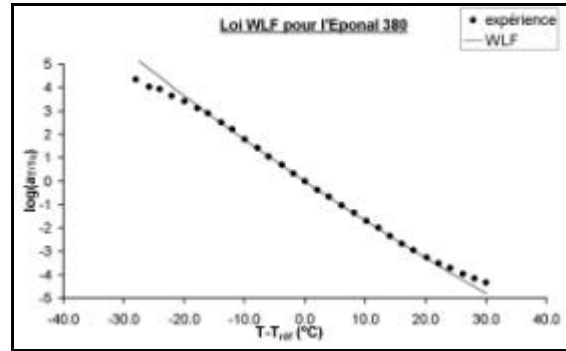


Figure II-A-15: Evolutions expérimentale et simulée par l'équation WLF des coefficients de translation $\log(a_{T/T_0})$ en fonction de la température relative pour le système EPONAL 380

La comparaison des courbes expérimentales et théoriques permet de constater que la loi WLF est valable dans la plage de températures comprises entre $T_{réf} -15^{\circ}\text{C}$ et $T_{réf} +20^{\circ}\text{C}$ pour les deux systèmes étudiés.

L'énergie d'activation apparente de la relaxation principale peut également être déterminée par la relation:

$$E_a(T) = R \cdot \frac{d(\ln a_{T/T_0})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 2.303 \cdot R \cdot \frac{d(\log a_{T/T_0})}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

$$\Rightarrow E_a(T) = 2.303 \cdot RT^2 \cdot \frac{C_1^0 \cdot C_2^0}{(C_2^0 + T - T_0)^2} \quad (\text{IIA-2})$$

En prenant la température de transition mécanique comme température de référence, nous obtenons alors:

$$E_a(T_\alpha) = 2.303 \cdot RT_\alpha^2 \cdot \frac{C_1^0}{C_2^0} \quad (\text{IIA-3})$$

La théorie WLF nous permet alors de calculer la fraction de volume libre f_0 à la température T_0 , ainsi que le coefficient d'expansion thermique de la fraction de volume libre α_f , à partir des relations:

$$C_1^0 = \frac{b}{2.3 \times f_0} \quad \text{et} \quad C_2^0 = \frac{f_0}{\alpha_f} \quad (\text{IB-8})$$

L'ensemble de ces résultats est rapporté dans le tableau II-A-6.

Système	$T_{réf}$ (°C)	C_1^0	C_2^0 (K)	E_a (kJ/mol)	f_0	α_f (K^{-1})
EPIKOTE/DETA	146	$13 \pm 0,1$	103 ± 1	426	$3,3 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-4}$
EPONAL 380	80	$62 \pm 0,1$	359 ± 1	410	$7,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-5}$

Tableau II-A-6: Grandeurs caractéristiques issues de l'analyse WLF pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380.

Il apparaît que la fraction de volume libre et le coefficient d'expansion thermique de ce volume libre sont nettement plus élevés pour le système EPIKOTE/DETA que pour l'EPONAL 380. La présence de charges minérales dans le second système peut expliquer ce phénomène. On peut donc s'attendre à observer des effets de vieillissement physique plus marqués pour le système EPIKOTE/DETA que pour l'EPONAL 380.

II.B. EVOLUTION DES PROPRIETES DES ADHESIFS MASSIQUES DANS LE TEMPS - PHENOMENES DE VIEILLISSEMENT

II.B.1. Evolution de la microstructure dans un environnement standard

Les analyses DSC présentées dans le paragraphe II-A-3-b ont mis en évidence deux phénomènes qui gouvernent l'évolution microstructurale de l'adhésif soumis à des conditions d'environnement standard (20°C, 50%HR):

- la cinétique de polymérisation. Après vitrification du réseau, nous avons vu que la cinétique de réaction devient contrôlée par la diffusion lente des monomères dans le matériau. La polymérisation peut donc s'étaler sur des semaines, voire des mois, pendant lesquels la densité de réticulation et les propriétés de l'adhésif vont évoluer.
- le phénomène de vieillissement, qui traduit une évolution du système figé à l'état vitreux vers un état d'équilibre thermodynamique, par réorganisation conformationnelle des chaînes macromoléculaires (cf. paragraphe I-B-2). Il conduit également à une densification progressive du réseau et à une évolution des propriétés mécaniques de l'adhésif. La cinétique de vieillissement physique dépend de la mobilité des chaînes et donc de l'écart entre la température de vieillissement T_a et la température de transition vitreuse T_g du réseau.

Ces deux phénomènes, réticulation et vieillissement, se déroulent simultanément et sont interdépendants:

- immédiatement après la vitrification du réseau, la T_g de l'adhésif est encore proche de la température ambiante et la cinétique de vieillissement physique est rapide.
- l'écart entre la température ambiante et la T_g va ensuite s'accroître au cours de la réticulation. La mobilité macromoléculaire du réseau vitreux va alors chuter, ce qui entraînera un ralentissement de la cinétique de vieillissement physique.

Il est donc difficile d'étudier séparément les effets du vieillissement physique et de la fin de la réticulation sur les propriétés physiques et mécaniques de nos adhésifs. On peut néanmoins proposer une méthode pour appréhender de manière quantitative la cinétique de vieillissement physique.

II.B.1.1. Approche quantitative de la cinétique de vieillissement physique

Les thermogrammes DSC permettent aisément d'évaluer l'aire du pic endothermique caractéristique de la relaxation structurale et du vieillissement physique, ainsi que son évolution dans le temps.

Le tableau II-B-1 regroupe les valeurs déterminées pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380. Les aires des pics endothermiques de l'EPONAL

380 sont recalculées pour tenir compte du taux de charges minérales (qui ne participent pas au processus viscoélastique):

EPIKOTE/DETA		EPONAL 380	
Temps (mn)	Aire du pic (J/g)	Temps (mn)	Aire du pic (J/g)
570	-1,15	1470	-0,23
660	-1,65	4350	-1,20
780	-2,93	11550	-1,85
870	-3,27	276540	-1,91
1020	-4,37		
1200	-4,78		
1410	-5,72		
1770	-5,47		
2310	-5,88		
5760	-5,89		

Tableau II-B-1: Evolution de l'aire du pic endothermique en fonction du temps pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380 (thermogrammes DSC réalisés avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn)

Il semble que l'on se rapproche d'un état d'équilibre à 20°C au bout d'une quarantaine d'heures dans le cas de la colle modèle EPIKOTE/DETA et de 200 heures environ dans le cas de l'EPONAL 380.

Soit d_H la différence entre l'aire du pic endothermique au temps t et l'aire du pic à l'équilibre. Cette grandeur d_H correspond à un excès d'enthalpie du système dans son état hors équilibre au temps t et à la température de 20°C. La figure II-B-1 représente les évolutions de l'excès d'enthalpie du système d_H par rapport à l'état d'équilibre pour l'EPIKOTE/DETA et pour l'EPONAL 380.

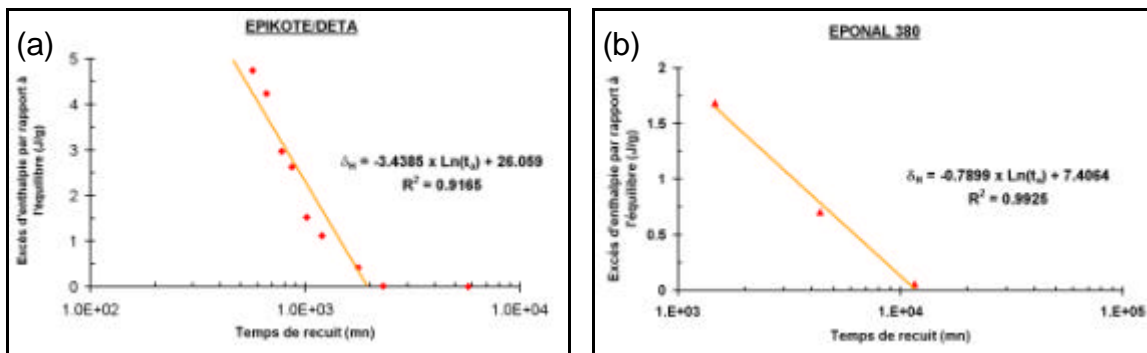


Figure II-B-1 : Evolution de l'excès d'enthalpie par rapport à l'état d'équilibre en fonction du temps, pour les systèmes EPIKOTE/DETA (a) et EPONAL 380 (b)

On observe une évolution quasi-linéaire de l'excès d'enthalpie des systèmes avec le logarithme du temps avant d'atteindre l'état d'équilibre.

On peut alors définir un taux de relaxation d'enthalpie selon la relation suivante :

$$\beta_H = - \frac{d\delta_H}{d(\log t_a)} \quad (\text{IIB-1})$$

où: β_H est le taux de relaxation de l'enthalpie pendant le vieillissement ,
 $d\delta_H$ est l'excès d'enthalpie au temps t par rapport à l'état d'équilibre à 20°C.

En effectuant une régression logarithmique à partir des points expérimentaux (figures II-B-2), on obtient respectivement des taux de relaxation de 0,79 J/g/décade de temps de recuit pour l'EPONAL 380 et de 3,44 J/g/décade de temps de recuit pour le système EPIKOTE/DETA.

Ainsi, on constate que le taux de relaxation est quatre fois moins important pour l'EPONAL 380 que pour le système EPIKOTE/DETA. Ceci peut s'expliquer par la présence des charges dans le système commercial, qui réduit le volume libre disponible pour les phénomènes de mobilité macromoléculaire, et ralentirait la cinétique de vieillissement physique.

II.B.1.2. Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction du temps

Afin d'évaluer l'influence conjointe de la réticulation lente de l'adhésif et du vieillissement physique sur les propriétés viscoélastiques, nous avons caractérisé les matériaux par spectrométrie mécanique, après des durées variables de "vieillissement" en conditions standards (20°C, 50% H.R.).

La figure II-B-2 présente les spectres viscoélastiques du module E' et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ pour le système EPIKOTE/DETA, après différentes périodes de "vieillissement" à l'ambiante. La figure II-B-3 montre les mêmes évolutions pour l'EPONAL 380. Les essais ont été réalisés à la fréquence de 5 Hz.

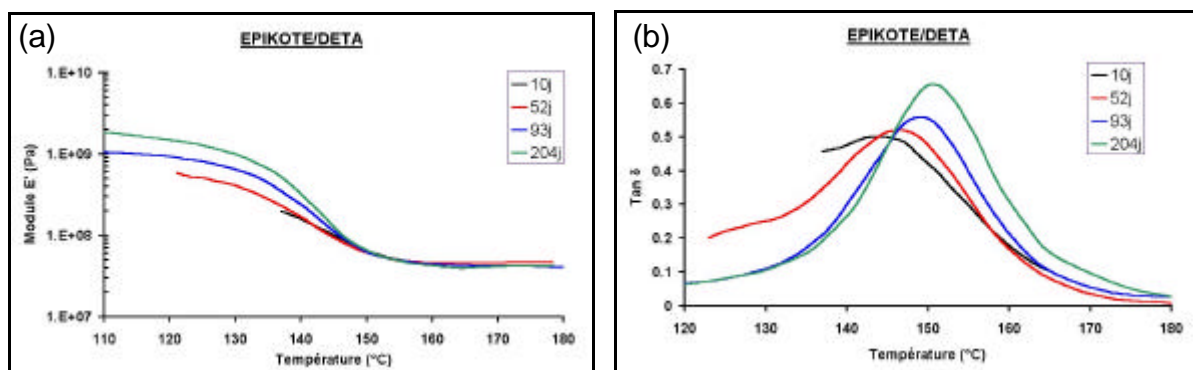


Figure II-B-2 : Allures des spectres du module de conservation E' (a) et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ (b) pour le système EPIKOTE/DETA, après différentes périodes de "vieillissement en conditions standards" (fréquence de 5 Hz)

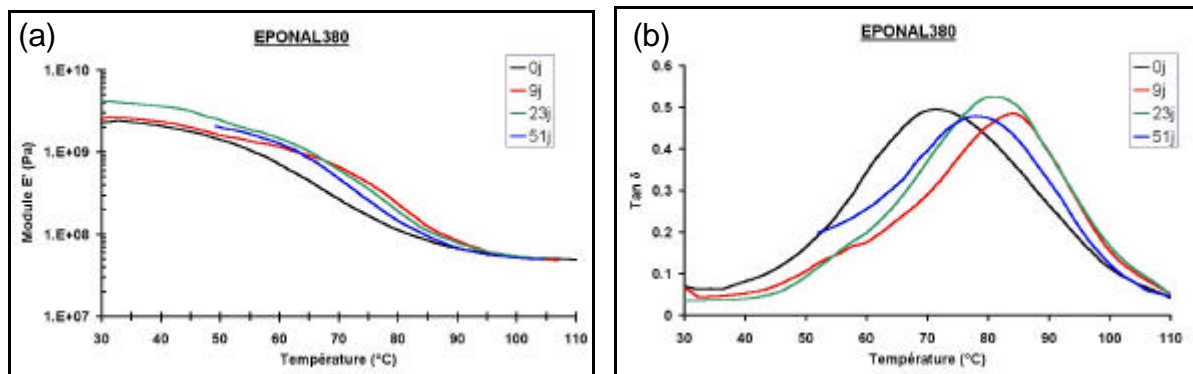


Figure II-B-3 : Allures des spectres du module de conservation E' (a) et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ (b) pour l'EPONAL 380, après différentes périodes de "vieillissement en conditions standards" (fréquence de 5 Hz)

L'observation des spectres viscoélastiques fait apparaître :

- une augmentation avec le temps de vieillissement du module de conservation E' dans le domaine vitreux. Cette augmentation de la rigidité de l'adhésif peut résulter à la fois de la densification du réseau induite par le vieillissement physique et de l'augmentation progressive de la densité de réticulation,
- un décalage de la relaxation principale vers les hautes températures. Ce phénomène est comparable à l'augmentation progressive de la température de transition vitreuse thermodynamique observée en DSC, et trouve là encore son origine dans l'influence conjointe de la fin de la réticulation et du vieillissement physique,
- une augmentation de l'amplitude la relaxation principale, accompagnée d'un rétrécissement de la largeur du pic dans le cas du système EPIKOTE/DETA uniquement. Cet effet est plus difficile à interpréter, mais pourrait résulter d'une redistribution des temps de relaxation des chaînes macromoléculaires.

La figure II-B-4 présente de manière plus fine l'évolution en fonction du temps du module de conservation à l'état vitreux pour les deux systèmes d'adhésifs. On choisit de se placer à 30°C en dessous de la température de relaxation mécanique.

Dans les deux cas, le module de conservation varie de façon linéaire avec le temps. On constate de plus que ce phénomène de rigidification est beaucoup plus rapide dans le cas de l'EPONAL 380 que du système EPIKOTE/DETA, ce qui va à l'encontre des cinétiques de vieillissement physique évaluées pour les deux systèmes. Des phénomènes particuliers liés à la présence des charges dans l'EPONAL 380 doivent donc être invoqués pour expliquer cette différence de comportement.

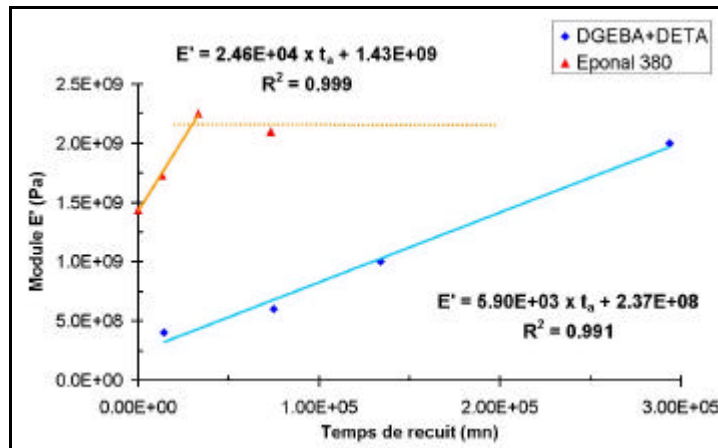


Figure II-B-4 : Evolution du module de conservation E' à 30°C en dessous de la relaxation mécanique en fonction du temps pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380

II.B.2. Effets du vieillissement en milieu humide

L'étude bibliographique a montré que les assemblages collés soumis à des environnements humides peuvent subir des chutes de performances significatives (cf. paragraphe I-B-2-1-1). En effet, la diffusion des molécules d'eau au sein de l'adhésif ou au niveau des interfaces peut engendrer :

- un phénomène de plastification, se traduisant par une diminution de la température de transition vitreuse et une chute des propriétés mécaniques du joint de colle,
- des phénomènes d'hydrolyse qui tendent à réduire la densité de réticulation et sont également pénalisantes vis-à-vis des propriétés mécaniques de l'adhésif.

Dans ce paragraphe, nous commencerons par caractériser de manière quantitative la cinétique d'absorption de l'eau par nos différents adhésifs. Nous étudierons ensuite l'influence du vieillissement humide sur les propriétés mécaniques et viscoélastiques des systèmes époxydes, en essayant de modéliser les effets observés.

II.B.2.1. Cinétique d'absorption de l'eau par les adhésifs

II.B.2.1.1. Protocole expérimental

Pour mener à bien l'étude sur la cinétique d'absorption d'eau, nous avons réalisé des échantillons parallélépipédiques de dimension $5 \times 5 \times 40 \text{ mm}^3$ à partir des différents systèmes étudiés. Les éprouvettes ont été polymérisées pendant 24 heures à température ambiante, puis placées en étuve à 50°C pendant 48 heures afin de compléter la réticulation. Elles ont ensuite été immergées dans deux types de milieux aqueux :

- soit dans de l'eau distillée,
- soit dans une solution alcaline représentative du milieu béton (4 g/L de NaOH et 28,05 g/L de KOH) présentant un pH de 13,2.

Chaque éprouvette est immergée dans un flacon individuel étanche, et maintenue à température constante de 20°C.

À échéances programmées, chaque éprouvette est sortie de son flacon, essuyée, pesée sur une balance METTLER AE240 (précision à 10⁻⁴g), puis replongée dans la solution.

Lorsque la saturation en eau est atteinte, les éprouvettes sont :

- soit analysées par spectrométrie mécanique dynamique pour évaluer l'influence de la prise en eau sur les propriétés viscoélastiques,
- soit séchées à l'air ambiant à 20°C ou en étuve à 50°C, afin d'étudier le processus de désorption.

La teneur en eau est calculée en faisant le rapport entre la quantité d'eau absorbée et la masse initiale de l'éprouvette et en le ramenant à un pourcentage:

$$\text{teneur en eau} = \frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m(t) - m(t_0)}{m(t_0)} \times 100 \quad (\text{IIB-2})$$

Au moins 5 éprouvettes sont utilisées pour obtenir une valeur moyenne de la prise en eau, pour un type d'adhésif donné dans une solution donnée.

II.B.2.1.2. Cinétique d'absorption

La figure II-B-5 représente les évolutions expérimentales des prises de masse des éprouvettes en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée ou dans la solution alcaline. Les prises de masse sont également représentées en fonction de la racine carrée du temps d'immersion, afin de comparer le mécanisme d'absorption à un processus Fickien (cf. paragraphe I-B-2-1-1).

Pour les éprouvettes immergées dans l'eau distillée, on observe une évolution linéaire de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps d'immersion et ce, quel que soit l'adhésif considéré. La loi de Fick semble relativement bien respectée.

En revanche, lorsque l'on considère les éprouvettes immergées dans la solution représentative du milieu béton (pH 13,2), on observe une divergence marquée entre l'expérience et la théorie de Fick, et des niveaux de prise de masse globalement plus élevés que dans l'eau distillée.

La loi de Fick ne permet donc pas de décrire le mécanisme d'absorption dans sa globalité puisque des divergences importantes sont observées en fonction de la nature de la solution utilisée.

Nous proposons donc de modéliser la cinétique d'absorption en couplant une loi de Fick et une loi de relaxation. La prise en compte de phénomènes d'hydrolyse éventuels sera également envisagée dans un second temps.

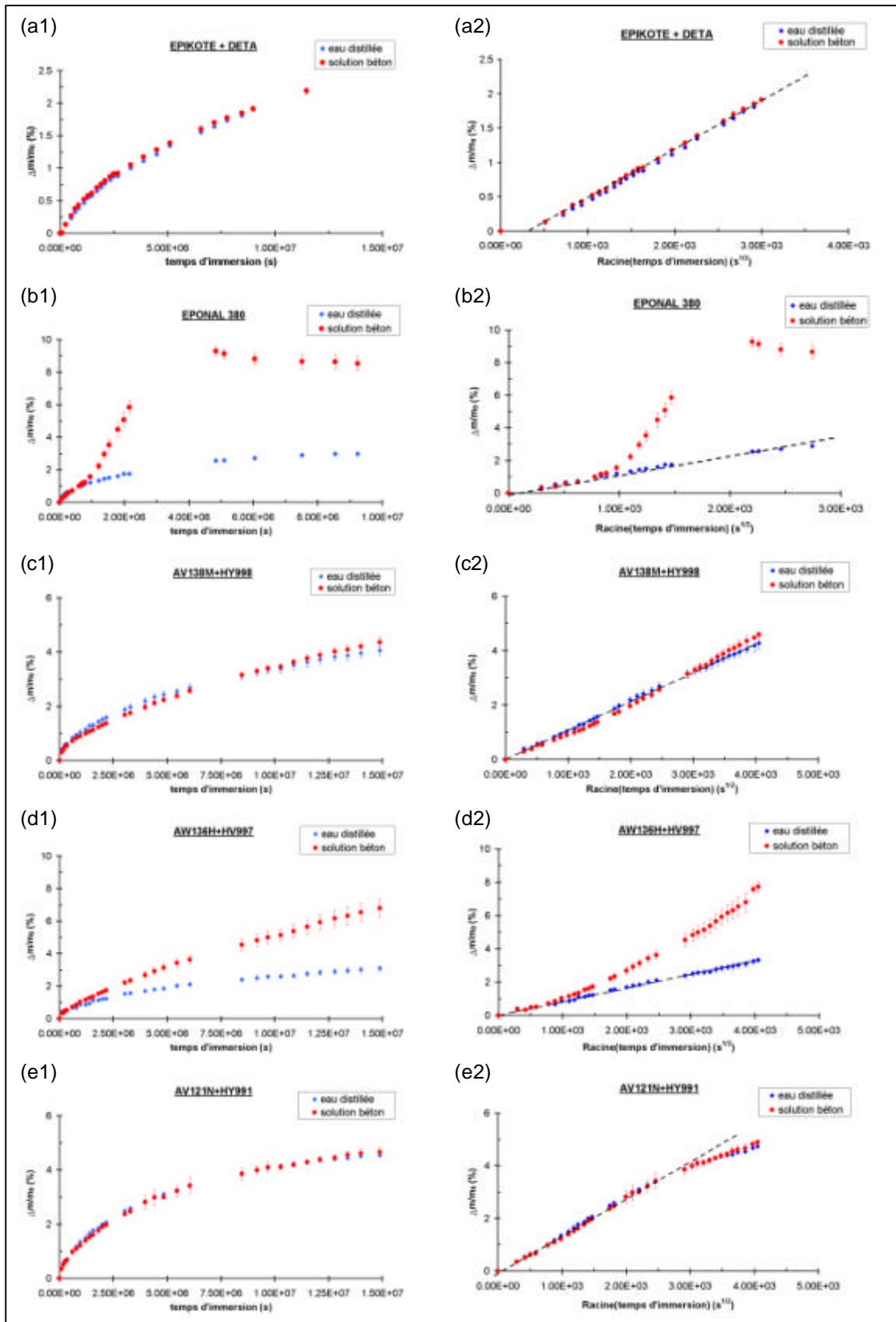


Figure II-B-5 : Evolution de la masse relative des échantillons d'adhésifs immergés dans l'eau distillée et dans la solution béton – (1), en fonction du temps et (2), en fonction de la racine carrée du temps

➤ *Modélisation par un couplage loi de Fick/loi de relaxation*

Nous avons vu dans l'étude bibliographique que les cinétiques d'absorption liées à la diffusion Fickienne et au phénomène de relaxation des chaînes de polymère peuvent être décrites respectivement par les relations :

$$\frac{dC_F}{dt} = D \cdot \Delta C_F \quad (\text{IB-27})$$

$$C_R(t) = C_R^0 \cdot \left(1 - e^{-k \cdot t^2}\right) \quad (\text{IB-28}^{\text{bis}})$$

où: C est la concentration en molécules d'eau,
 D le coefficient de diffusion d'eau dans l'adhésif,
 k un coefficient caractéristique du temps de relaxation.

La résolution de la deuxième loi de Fick pour les éprouvettes de géométrie parallélépipédique (calculs détaillés en Annexe 3) fournit une expression pour le profil de concentration lié au mécanisme de diffusion :

$$C_F(t, x, y) = C_F^\infty \cdot \left[1 - \frac{16}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} C_{n,k} \cdot \sin\left(\pi \cdot \frac{x}{l_k}\right) \cdot \sin\left(\pi \cdot \frac{y}{l_n}\right) \cdot e^{-\left(\frac{1}{l_k^2} + \frac{1}{l_n^2}\right) \pi^2 \cdot D \cdot t} \right]$$

avec: $C_{n,k} = \frac{1}{2k+1} \cdot \frac{1}{2n+1}$

$$\frac{1}{l_k} = \frac{2k+1}{b} \quad (\text{A3-16})$$

$$\frac{1}{l_n} = \frac{2n+1}{b}$$

En intégrant ce profil sur les dimensions totales de l'éprouvette, on obtient l'expression de la quantité d'eau absorbée au temps t par les phénomènes de diffusion (m_F) qui vient s'ajouter à celui de l'eau absorbée par les phénomènes de relaxation (m_R) :

$$m_F(t) = m_F^\infty \cdot \left[1 - \frac{64}{\pi^4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{(2k+1)^2 + (2n+1)^2}{b^2} \pi^2 \cdot D \cdot t} \right] \quad (\text{IIB-3})$$

$$m_R(t) = m_R^\infty \cdot \left[1 - e^{-k \cdot t^2} \right] \quad (\text{IIB-4})$$

où m_F^∞ et m_R^∞ sont respectivement les quantités d'eau absorbées à saturation par phénomène de diffusion et par phénomène de relaxation.

La quantité totale d'eau absorbée devra donc être modélisée par la relation :

$$m(t) = m_F(t) + m_R(t) \quad (\text{IIB-5})$$

A partir des données expérimentales déjà présentées sur la figure II-B-5, nous avons calculé les différentes constantes du modèle de couplage, de manière à faire coïncider au mieux les courbes théoriques et l'expérience par la méthode des moindres carrés.

Les valeurs des constantes sont regroupées dans le tableau II-B-2 et les simulations théoriques sont présentées sur la figure II-B-6.

➤ *Simulation des phénomènes de diffusion et de relaxation*

L'approche théorique permet de dissocier les composantes de l'absorption relatives aux phénomènes de diffusion et de relaxation des chaînes. Les simulations des prises de masse associées à ces deux mécanismes d'absorption sont présentées sur la figure II-B-7 pour l'ensemble des adhésifs étudiés, immergés soit dans l'eau distillée (a), soit dans la solution représentative du milieu béton (b).

On observe des différences de comportement relativement marquées entre les adhésifs étudiés.

Ces différences peuvent difficilement être interprétées en termes de variations de la densité de réticulation des réseaux car les analyses DSC ont montré que l'ensemble des adhésifs présente des températures de transition vitreuse équivalentes (autour de 60°C) dans les conditions de réticulation mises en œuvre. Il faut donc invoquer l'influence d'autres paramètres, et en particulier de la composition des adhésifs. En effet, la présence de constituants spécifiques plus ou moins hydrophiles dans la formulation des colles peut jouer un rôle non négligeable dans les mécanismes d'absorption.

Le tableau II-B-3 rappelle la teneur en charges et la nature des additifs (charges et plastifiants) identifiés par spectroscopie infrarouge.

Système	Taux de charges total (%)	Nature des charges	Type de plastifiant
EPIKOTE/DETA	0	—	—
AW136H/HV997	14	Silice CaSO ₄	Ester
EPONAL 380	36	Silice Kaolin	Ester
AV121N/HY991	43	Silice CaCO ₃	Ester
AV138M/HY998	49	Silice CaSO ₄	Ester

Tableau II-B-3 : Rappel des taux de charges et de la nature des charges et des plastifiants identifiés par spectroscopie IRTF

		eau distillée		solution béton pH=13,2	
EPIKOTE+DETA $T_g=66^\circ\text{C}$	F	$D=7,0\times 10^{-15}$	$m_F^\infty=6,5$	$D=7,0\times 10^{-15}$	$m_F^\infty=6,5$
	R	$k=3,5\times 10^{-14}$	$m_R^\infty=0,5$	$k=3,5\times 10^{-14}$	$m_R^\infty=0,5$
Eponal 380 $T_g=63^\circ\text{C}$	F	$D=2,3\times 10^{-13}$	$m_F^\infty=3,2$	$D=2,0\times 10^{-13}$	$m_F^\infty=2,5$
	R	$k=9,4\times 10^{-14}$	$m_R^\infty=0,2$	$k=1,5\times 10^{-13}$	$m_R^\infty=7,0$
AV138M+HY998 $T_g=69^\circ\text{C}$	F	$D=5,8\times 10^{-14}$	$m_F^\infty=5,9$	$D=2,1\times 10^{-14}$	$m_F^\infty=7,3$
	R	$k=3,2\times 10^{-15}$	$m_R^\infty=0,9$	$k=9,0\times 10^{-15}$	$m_R^\infty=1,2$
AW136H+HV997 $T_g=67^\circ\text{C}$	F	$D=6,5\times 10^{-14}$	$m_F^\infty=3,8$	$D=7,0\times 10^{-14}$	$m_F^\infty=4,6$
	R	$k=3,0\times 10^{-15}$	$m_R^\infty=1,0$	$k=8,0\times 10^{-15}$	$m_R^\infty=4,0$
AV121N+HY991 $T_g=60^\circ\text{C}$	F	$D=2,8\times 10^{-13}$	$m_F^\infty=3,4$	$D=1,9\times 10^{-13}$	$m_F^\infty=3,9$
	R	$k=1,4\times 10^{-14}$	$m_R^\infty=1,3$	$k=1,4\times 10^{-14}$	$m_R^\infty=1,1$

Tableau II-B-2: Valeurs des paramètres d'absorption pour les différentes colles - La majuscule F se rapporte à la diffusion fickienne, et R au phénomène de relaxation - D est en m^2/s , k en s^{-2} , et m_F^∞ et m_R^∞ sont en pourcentage. L'erreur sur les différents paramètres est de l'ordre de 10% maximum.

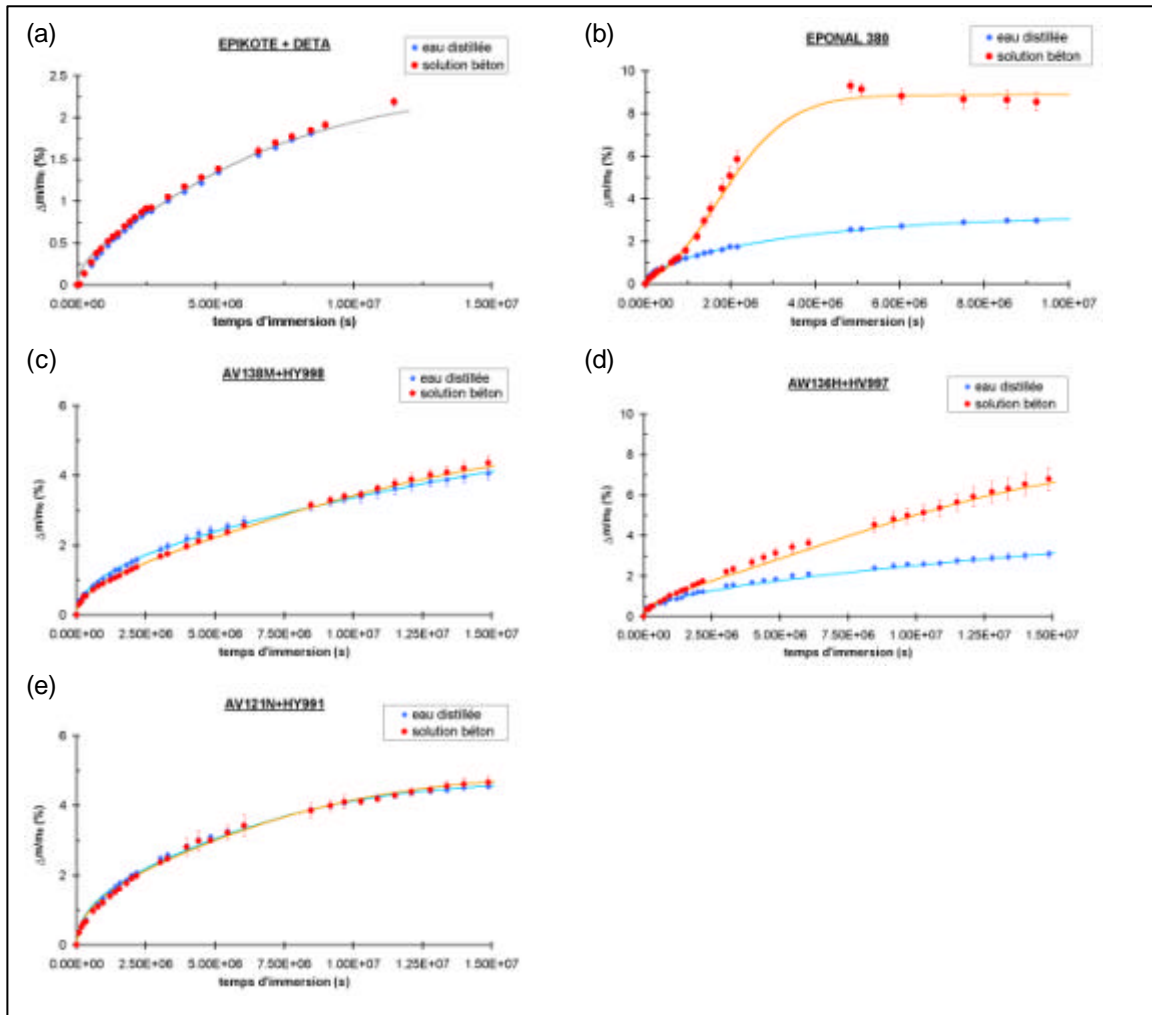


Figure II-B-6 : Simulation de la cinétique d'absorption d'eau par le modèle couplant loi de Fick et absorption complémentaire par relaxation des chaînes. Courbes théoriques et valeurs expérimentales obtenues pour nos différents adhésifs (a) à (e)

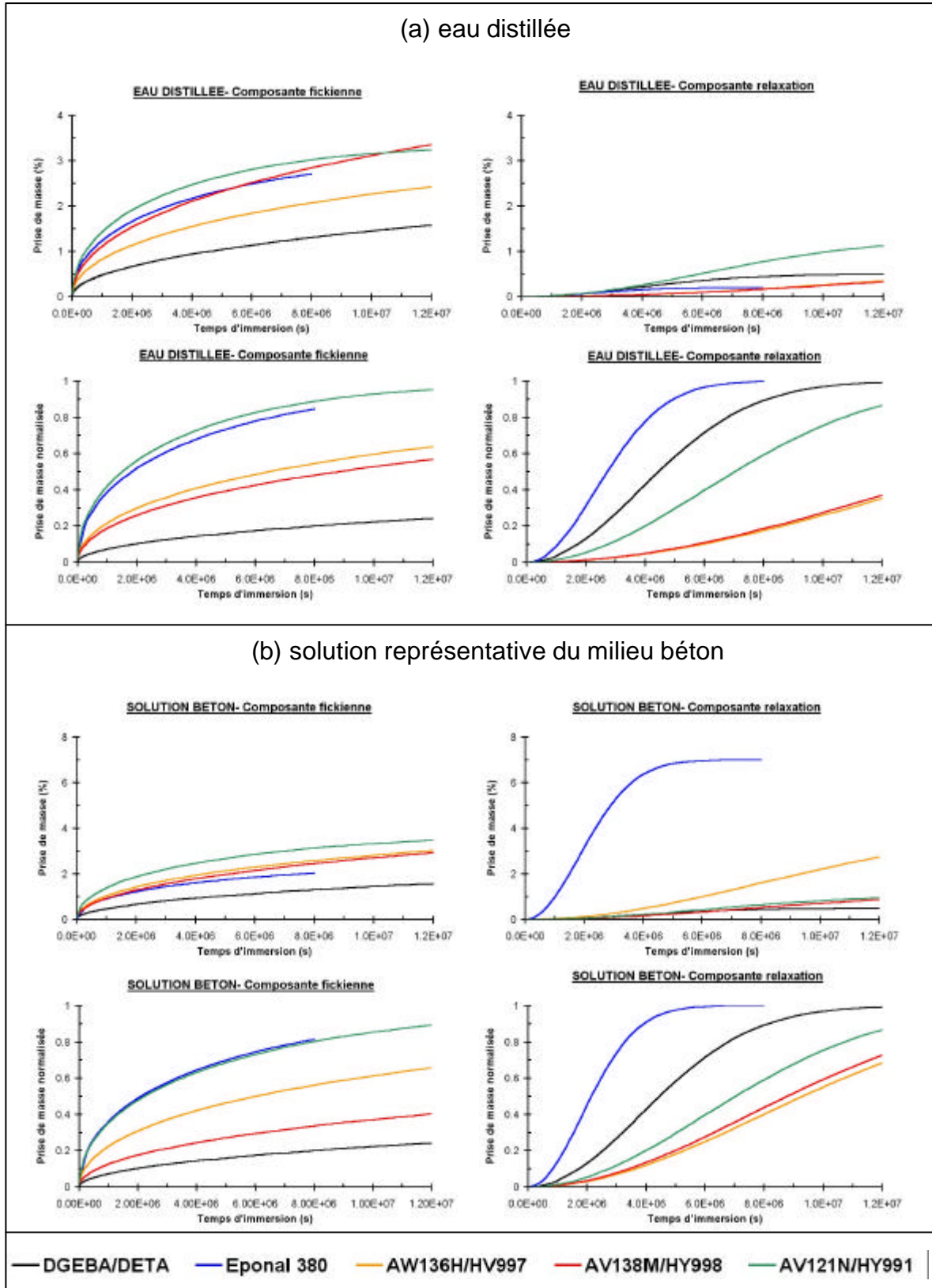


Figure II-B-7 : Simulation des cinétiques d'absorption liées aux phénomènes de diffusion et de relaxation des chaînes macromoléculaires. Données théoriques brutes ou normalisées pour les différents adhésifs immergés dans l'eau distillée (a) ou dans la solution alcaline (b)

Bien qu'il soit difficile de dégager des tendances générales sur la figure II-B-7, on observe néanmoins les points suivants :

- la résine modèle non chargée et non plastifiée présente l'absorption par diffusion la plus faible, ce qui peut être corrélé à l'absence d'additifs hydrophiles. En revanche, la simulation met en évidence une composante liée à la relaxation des chaînes très marquée pour cette résine. Ceci peut être associé à la mobilité importante des chaînes, qui n'est pas affectée par la présence de charges.
- parmi les systèmes chargés et plastifiés, les deux adhésifs contenant les charges à base de sulfate de calcium présentent les cinétiques de diffusion les plus lentes et les composantes de relaxation les moins marquées, bien que les taux de particules ne soient pas identiques.
- les systèmes contenant des charges siliceuses ou de la calcite possèdent à la fois des composantes de diffusion et des composantes de relaxation élevées.

Il semble donc que la nature des charges et la présence de plastifiants jouent un rôle important sur les mécanismes responsables de l'absorption, sans que l'on puisse élucider totalement le mode d'action de ces additifs (ceci sort d'ailleurs du cadre de la thèse).

➤ *Influence du milieu aqueux*

La figure II-B-8 (a) permet de comparer les cinétiques de diffusion modélisées pour les adhésifs immergés dans l'eau distillée et dans la solution alcaline. De la même manière, la figure II-B-8 (b) superpose les cinétiques de relaxation modélisées pour les matériaux immergés dans les deux types de milieux.

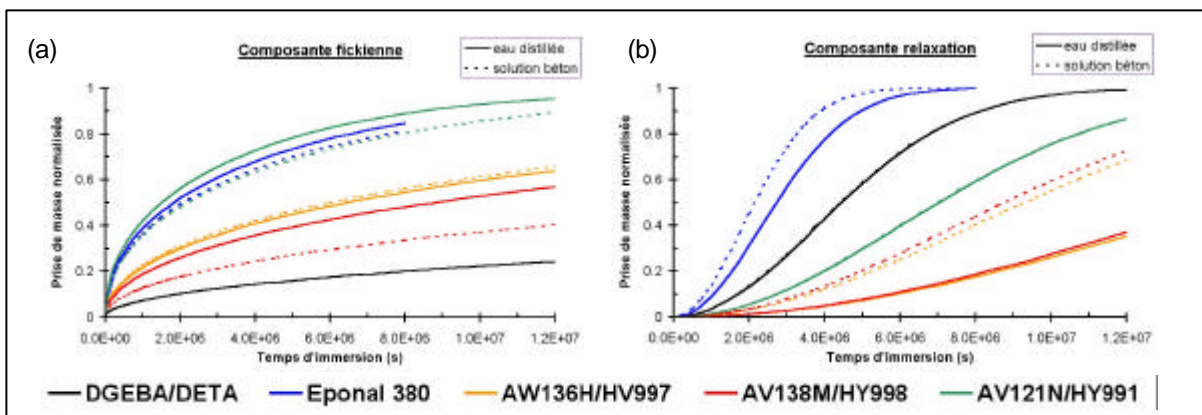


Figure II-B-8 : Cinétique d'absorption des adhésifs par mécanisme de diffusion (a) et par relaxation des chaînes (b) dans les deux types de milieux aqueux (eau distillée et solution alcaline)

L'étude des courbes correspondant aux systèmes époxydes chargés permet de faire les remarques suivantes :

- les simulations théoriques font apparaître une légère influence du milieu aqueux sur la cinétique de diffusion fickienne. En effet, la vitesse de diffusion semble relativement plus faible pour les matériaux immergés dans la solution alcaline. On

peut penser que la migration d'ions Na^+ et K^+ dans le réseau rend inaccessibles certains sites hydrophiles du matériau.

- l'influence du milieu est plus marquée sur la cinétique d'absorption par relaxation des chaînes, car la saturation est atteinte beaucoup plus rapidement dans le milieu alcalin que dans l'eau distillée. Cet effet serait lié à la forte concentration en ions OH^- (plus polaires que les molécules d'eau) dans la solution alcaline, qui se substitueraient facilement aux liaisons intramoléculaires du polymère et faciliteraient la mobilité moléculaire des chaînes.

Les cinétiques d'absorption de l'adhésif modèle ne contenant pas d'additifs (EPIKOTE/DETA) ne semblent pas affectés par la nature du milieu d'immersion.

II.B.2.1.3. Prise en compte des phénomènes d'hydrolyse dans la modélisation

Nous avons vu que le modèle de couplage diffusion/relaxation des chaînes permet de décrire de façon satisfaisante la cinétique d'absorption des différents adhésifs immergés. Ce modèle est d'ailleurs l'un des plus utilisés dans la littérature. Il existe cependant une autre alternative pour rendre compte de l'écart observé entre la cinétique de prise de masse expérimentale et un comportement purement Fickien. On peut ainsi faire l'hypothèse qu'une partie de la prise de masse de l'échantillon provient des phénomènes d'hydrolyse des fonctions époxydes résiduelles (cf. paragraphe I-B-2-1-2).

En effet, la réaction d'hydrolyse entre les fonctions époxydes et les molécules d'eau conduit à la formation de diols et entraîne une prise de masse du réseau (figure II-B-9).

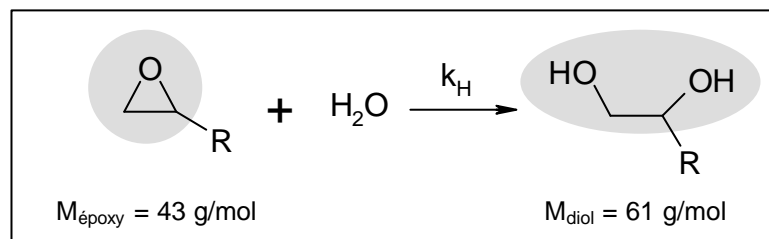


Figure II-B-9: Bilan massique de la réaction d'hydrolyse des fonctions époxy

On suppose que l'hydrolyse intervient après saturation en eau de la matrice polymère et qu'elle ne fait pas varier la concentration en eau libre dans le réseau car la consommation de molécules d'eau liée à l'hydrolyse est instantanément compensée par diffusion.

La cinétique d'hydrolyse est alors gouvernée par la relation:

$$\frac{dC_{\text{diol}}}{dt} = k_H \cdot C_{\text{époxy}} \cdot C^\infty = k_H \cdot (C_{\text{époxy}}^0 - C_{\text{diol}}) \cdot C^\infty \quad (\text{IB-29})$$

avec: C_{diol} , et $C_{\text{époxy}}$, les concentrations en fonctions diol et époxy au temps t ,
 $C_{\text{époxy}}^0$, la concentration initiale en fonctions époxy,
 C^∞ , la concentration en eau à saturation.

En intégrant cette relation, on obtient:

$$C_{\text{diol}} = C_{\text{époxy}}^0 \cdot \left(1 - e^{-k_H \cdot C_{\text{époxy}}^0 \cdot t}\right) \quad (\text{IIB-6})$$

Or, l'évolution des espèces présentes dans le réseau polymère en fonction du temps est décrite dans le tableau II-B-4.

Alors:

$$\Delta m = n_{\text{diol}} \cdot (M_{\text{diol}} - M_{\text{époxy}}) \quad (\text{IIB-7})$$

L'augmentation de masse Δm de l'éprouvette d'adhésif due aux réactions d'hydrolyse sera donc:

$$\Delta m = m_{\text{époxy}}^0 \cdot \left(\frac{M_{\text{diol}}}{M_{\text{époxy}}} - 1\right) \cdot \left(1 - e^{-k_H \cdot C_{\text{époxy}}^0 \cdot t}\right) = \Delta m^\infty \cdot \left(1 - e^{-k_H \cdot C_{\text{époxy}}^0 \cdot t}\right) \quad (\text{IIB-8})$$

Espèces présentes	A l'instant initial	A l'instant t	
	Epoxy	Epoxy	Diol
Concentrations	$C_{\text{époxy}}^0$	$C_{\text{époxy}}^0 - C_{\text{diol}}$	C_{diol}
Nombre de Moles	$n_{\text{époxy}}^0$	$n_{\text{époxy}}^0 - n_{\text{diol}}$	n_{diol}
Masses	$m_{\text{époxy}}^0$	$m_{\text{époxy}}^0 - n_{\text{diol}} \cdot M_{\text{époxy}}$	$n_{\text{diol}} \cdot M_{\text{diol}}$

Tableau II-B-4: Evolutions des concentrations en fonctions époxy et diol au cours de la réaction d'hydrolyse (n_i représente les quantités de matière et m_i les masses correspondantes)

L'augmentation de masse due à l'hydrolyse peut donc être modélisée par une relation de type Langmuir, la détermination du préfacteur $D^{\frac{1}{2}}m$ permettant de déterminer le nombre de chaînes pendantes dans le réseau $n_{\text{époxy}}^0$.

On essaye de modéliser l'écart à la diffusion fickienne par une relation de type Langmuir. Pour cela, on trace sur la figure II-B-10 le logarithme de l'écart normalisé entre la prise en masse réelle et la quantité d'eau absorbée par diffusion. Si, selon la relation précédente, cette courbe est une droite, alors la prise en masse supplémentaire peut s'expliquer par la réaction d'hydrolyse des groupements époxy.

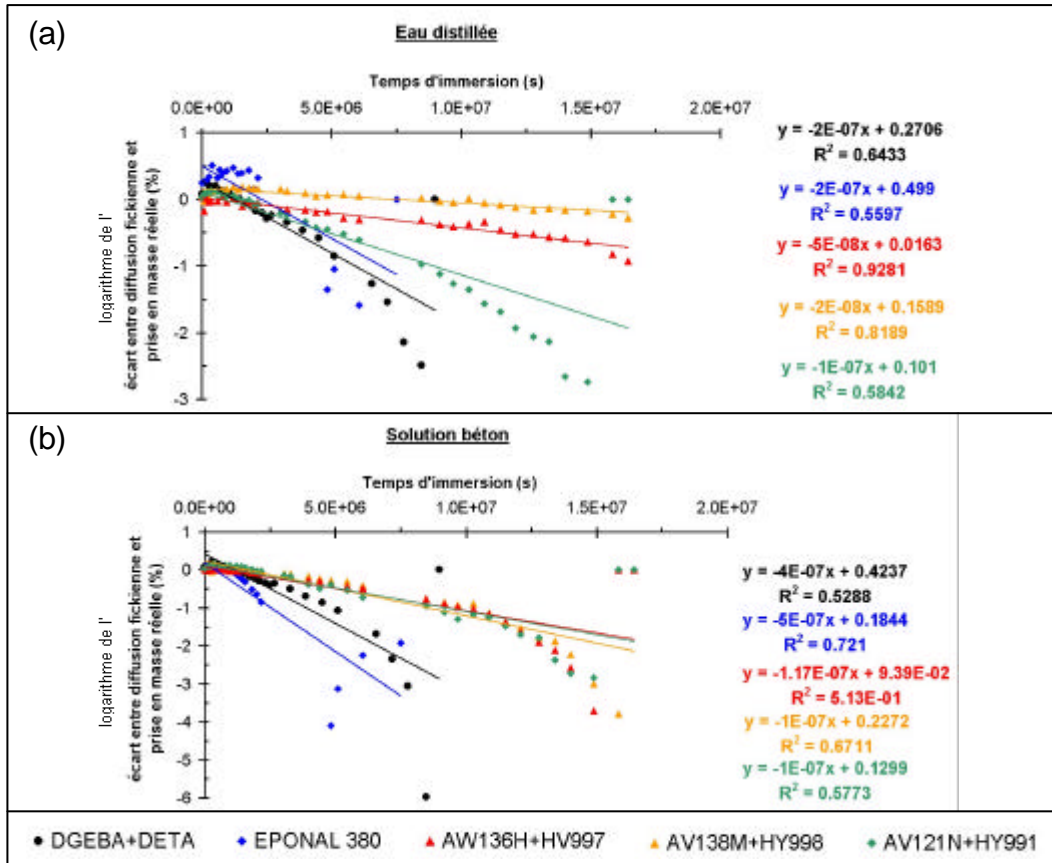


Figure II-B-10: Ecart entre la prédiction de l'absorption d'eau par la diffusion Fickienne et la prise de masse expérimentale (a) dans le cas de l'eau distillée et (b) dans le cas de la solution alcaline

Il semble que la modélisation proposée, basée sur une loi de Langmuir, ne permette pas de rendre compte de l'écart observé entre la prise de masse expérimentale et le comportement Fickien pur.

Ceci nous amène à formuler deux hypothèses:

- l'hydrolyse ne suffit pas à décrire la prise de masse supplémentaire observée expérimentalement, et il faut alors considérer un phénomène de relaxation des chaînes complémentaire. Nous aurions alors une modélisation basée sur un couplage diffusion/hydrolyse/relaxation des chaînes. Des essais de simulation ont montré que cette piste ne donne pas de résultats concluants.
- Il faudrait prendre en compte l'hydrolyse d'autres constituants des adhésifs en plus de celle des fonctions époxy (hydrolyse des fonctions ester du plastifiant par exemple). Mais le degré de complexité du modèle deviendrait alors dissuasif.

Pour conclure, seule la modélisation basée sur le couplage diffusion/relaxation des chaînes (sans prise en compte de l'hydrolyse) fournit des résultats satisfaisants et permet de décrire les cinétiques d'absorption de l'ensemble des adhésifs. Nous utiliserons donc ce modèle dans la suite de ce travail.

II.B.2.2. Réversibilité du processus d'absorption

II.B.2.2.1. Cinétique de désorption

Afin de voir si le phénomène d'absorption est réversible, nous avons étudié les cinétiques de désorption des différents adhésifs en plaçant les échantillons saturés en solution aqueuse à l'air ambiant (20°C, 50% H.R.) et dans une étuve à 50°C, puis en mesurant l'évolution de leurs masses dans le temps.

La figure II-B-11 présente les évolutions de masses expérimentales des échantillons initialement saturés en eau distillée et en solution alcaline. Les simulations théoriques obtenues à l'aide du modèle de couplage diffusion/relaxation des chaînes décrit précédemment sont également tracées sur cette figure. Les lois d'évolution de masses appliquées à la description du processus de désorption s'écrivent de la manière suivante dans le modèle:

$$m(t) = m_F(t) + m_R(t) \quad (\text{IIB-9})$$

avec:

$$m_F(t) = m_F^{\text{résiduelle}} \left[1 + \left(\frac{m_F^0}{m_F^{\text{résiduelle}}} - 1 \right) \cdot \frac{64}{\pi^4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\left(\frac{1}{l_k^2} + \frac{1}{l_n^2} \right) \pi^2 \cdot D \cdot t} \right]$$

$$\text{avec } l_k = \frac{b}{2k+1} \text{ et } l_n = \frac{b}{2n+1} \quad (\text{IIB-10})$$

$$m_R(t) = m_R^{\text{résiduelle}} \left[1 + \left(\frac{m_R^0}{m_R^{\text{résiduelle}}} - 1 \right) \cdot e^{-k \cdot t^2} \right] \quad (\text{IIB-11})$$

Les différents coefficients optimisés du modèle sont regroupés dans le tableau II-B-5, où figure également la teneur résiduelle en eau après désorption.

L'étude des cinétiques de désorption et des constantes du modèle nous amène à faire les constatations suivantes :

- pour l'ensemble des adhésifs, on conserve une quantité d'eau résiduelle après désorption. Seul l'EPONAL 380 qui était saturé en solution alcaline présente une perte de matière de l'ordre de 2% en masse après désorption. Ce comportement particulier peut être attribué à des phénomènes d'hydrolyse de certains constituants de l'adhésif (plastifiants à base d'ester) en milieu basique, et à l'extraction des produits d'hydrolyse dans le milieu aqueux,
- la vitesse de désorption dans l'air ambiant (20°C, 50% H.R.) est pratiquement équivalente pour tous les adhésifs. En effet, les constantes cinétiques relatives aux phénomènes de diffusion et de réorganisation des chaînes sont du même ordre de grandeur pour l'ensemble des systèmes époxydes (tableau II-B-5).
- la cinétique de désorption est plus rapide que la cinétique d'absorption évaluée dans le paragraphe précédent. On peut supposer que les phénomènes de relaxation qui ont permis une prise de masse complémentaire à la diffusion

fickienne permettent également une désorption plus rapide des molécules d'eau lors du séchage.

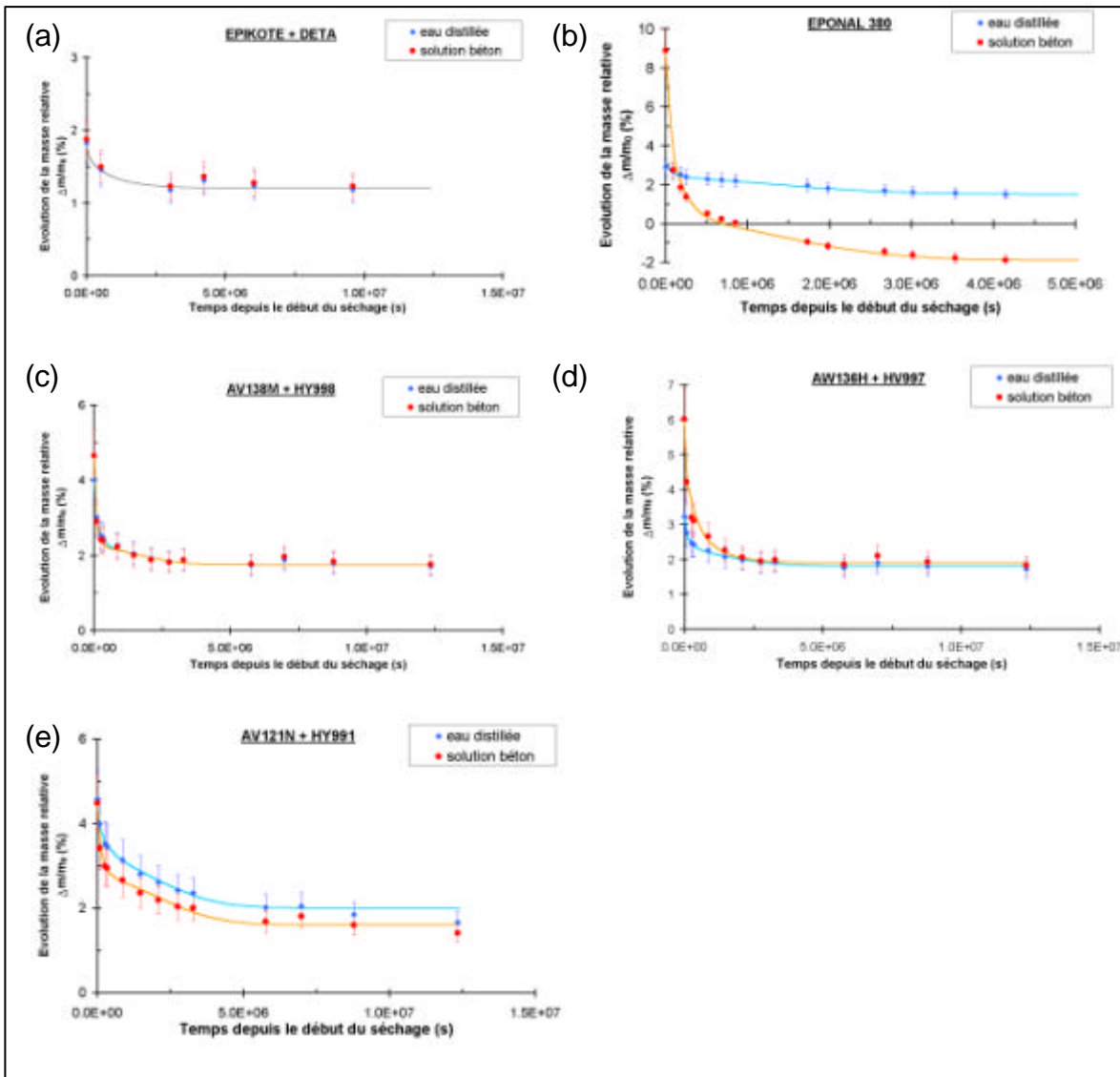


Figure II-B-11 : Evolutions expérimentales et simulées de la masse relative des adhésifs en fonction du temps lors du processus de désorption à 20°C (échantillons saturés en eau distillée ou en solution alcaline à $t=0$). m_0 se rapporte à la masse de l'échantillon non vieilli.

		eau distillée		solution béton pH=13,2	
DGEBA+DETA $T_g=66^\circ\text{C}$	/	$m^{\text{rés}}=1,2$		$m^{\text{rés}}=1,2$	
	F	$D=1,2\times 10^{-12}$	$m_F^0=1,8$ $m_F^{\text{rés}}=1,2$	$D=1,2\times 10^{-12}$	$m_F^0=1,8$ $m_F^{\text{rés}}=1,2$
	R	pas de relaxation		pas de relaxation	
Eponal 380 $T_g=63^\circ\text{C}$	/	$m^{\text{rés}}=1,5$		$m^{\text{rés}}=-1,9$	
	F	$D=7,0\times 10^{-12}$	$m_F^0=1,5$ $m_F^{\text{rés}}=0,8$	$D=7,0\times 10^{-12}$	$m_F^0=7,1$ $m_F^{\text{rés}}=-1,7$
	R	$k=2,5\times 10^{-13}$	$m_R^0=1,5$ $m_R^{\text{rés}}=0,7$	$k=2,5\times 10^{-13}$	$m_R^0=1,8$ $m_R^{\text{rés}}=-0,2$
AV138M+HY998 $T_g=69^\circ\text{C}$	/	$m^{\text{rés}}=1,8$		$m^{\text{rés}}=1,8$	
	F	$D=6,0\times 10^{-12}$	$m_F^0=3,5$ $m_F^{\text{rés}}=1,7$	$D=1,0\times 10^{-11}$	$m_F^0=4,2$ $m_F^{\text{rés}}=1,7$
	R	$k=2,0\times 10^{-13}$	$m_R^0=0,5$ $m_R^{\text{rés}}=0,1$	$k=2,0\times 10^{-13}$	$m_R^0=0,5$ $m_R^{\text{rés}}=0,1$
AW136H+HV997 $T_g=67^\circ\text{C}$	/	$m^{\text{rés}}=1,8$		$m^{\text{rés}}=1,9$	
	F	$D=4,0\times 10^{-12}$	$m_F^0=2,9$ $m_F^{\text{rés}}=1,9$	$D=2,7\times 10^{-12}$	$m_F^0=5,6$ $m_F^{\text{rés}}=1,8$
	R	$k=1,5\times 10^{-13}$	$m_R^0=0,3$ $m_R^{\text{rés}}=-0,1$	$k=2,0\times 10^{-13}$	$m_R^0=0,4$ $m_R^{\text{rés}}=0,1$
AV121N+HY991 $T_g=60^\circ\text{C}$	/	$m^{\text{rés}}=2,0$		$m^{\text{rés}}=1,6$	
	F	$D=3,0\times 10^{-12}$	$m_F^0=2,8$ $m_F^{\text{rés}}=1,4$	$D=4,5\times 10^{-12}$	$m_F^0=2,8$ $m_F^{\text{rés}}=1,0$
	R	$k=1,2\times 10^{-13}$	$m_R^0=1,7$ $m_R^{\text{rés}}=0,6$	$k=1,0\times 10^{-13}$	$m_R^0=1,7$ $m_R^{\text{rés}}=0,6$

Tableau II-B-5: Valeurs des paramètres de désorption à 20°C pour les différents adhésifs - La majuscule F se rapporte à la diffusion fickienne, et R au phénomène de relaxation - D est en m^2/s , k en s^{-2} , et $m_F^{\%}$ et $m_R^{\%}$ sont en pourcentage. L'erreur sur les différents paramètres est de l'ordre de 10% maximum.

La figure II-B-12 permet de comparer les composantes de désorption liées à la diffusion et à la réorganisation des chaînes, en fonction de la nature de la solution saturante initiale (eau distillée ou solution alcaline), pour l'ensemble des adhésifs.

La comparaison des simulations propres aux deux mécanismes permet de voir que :

- la perte de masse liée à la diffusion est nettement plus rapide que celle qui résulte du mécanisme de réorganisation des chaînes, ce dernier n'intervenant que lorsqu'une grande partie de l'eau présente dans l'adhésif a déjà été évacuée.
- la nature de la solution saturante influe peu sur la cinétique de désorption par réorganisation des chaînes. Une légère diminution de la cinétique de désorption par le mécanisme de diffusion est observée pour les adhésifs initialement saturés en solution alcaline.

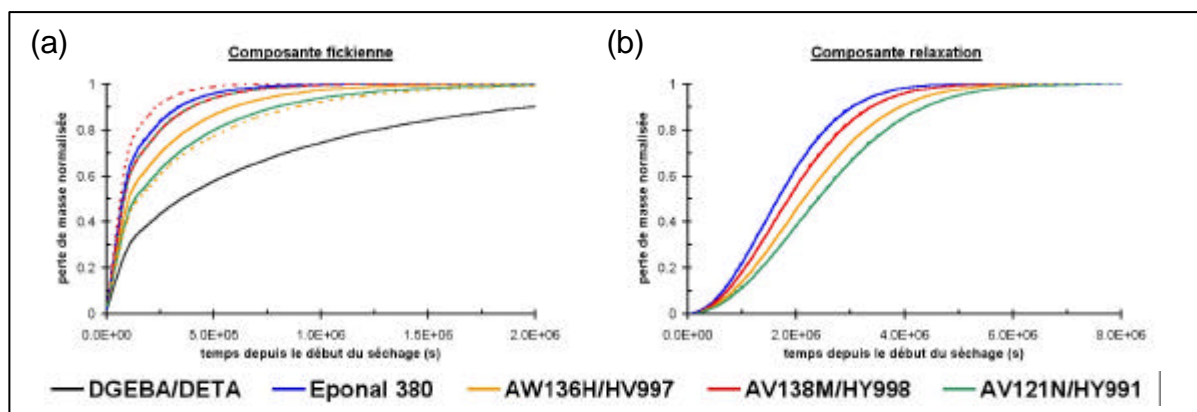


Figure II-B-12 : Evolutions théoriques des pertes de masse normalisées en fonction du temps lors de la désorption dans l'air ambiant, pour les adhésifs initialement saturés en eau distillée (—) ou en solution alcaline (---). On distingue les pertes en masse liées au processus de diffusion Fickienne (a) et au processus de réorganisation des chaînes (b).

L'étude du processus de désorption a donc montré que l'absorption n'est pas un phénomène réversible. Une quantité d'eau résiduelle reste définitivement fixée sur les sites hydrophiles des différents matériaux.

Pour certains adhésifs dont les constituants sont sensibles à l'hydrolyse en milieu basique (cas de l'EPOVAL 380), une perte de matière peut être observée après désorption.

De manière générale, la cinétique de désorption dans l'air est indépendante de la nature de la solution saturante de départ.

II.B.2.2.2. Cyclage – Réabsorption

La réabsorption a été étudiée dans le cas de l'EPOVAL 380, pour lequel la quantité d'eau absorbée par relaxation des chaînes est plus importante que celle absorbée par diffusion simple.

La figure II-B-13 compare les prises de masse de cet adhésif mesurées expérimentalement lors de la première absorption et de la réabsorption, que ce soit dans l'eau distillée ou dans la solution alcaline.

Les résultats expérimentaux montrent que :

- la cinétique globale est plus rapide lors de la réabsorption que lors de la première absorption. Les effets non réversibles qui interviennent pendant la première absorption (hydrolyses éventuelles, réorganisation des chaînes et du volume libre) semblent accélérer les phénomènes de réabsorption ultérieurs, et conduire à une augmentation de la quantité d'eau à saturation,
- la nature du milieu aqueux (eau distillée ou solution alcaline) ne semble plus jouer de rôle sur la cinétique de réabsorption.

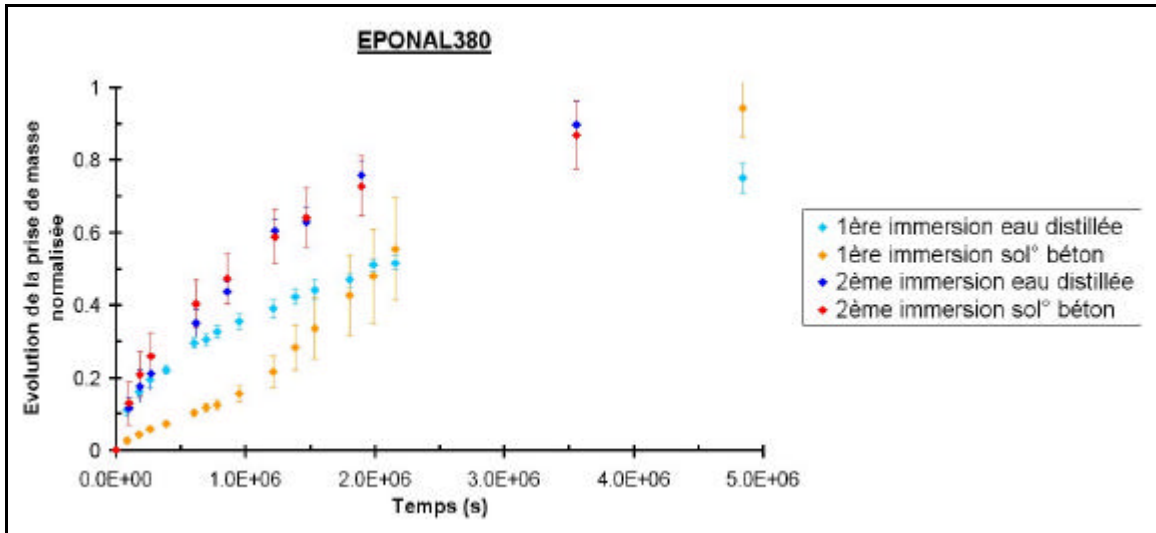


Figure II-B-13 : Cinétiques expérimentales d'absorption et de réabsorption pour l'adhésif EPONAL 380 immergé dans l'eau distillée et dans la solution alcaline.

La cinétique de réabsorption a ensuite été modélisée à l'aide de la loi couplant la diffusion et la relaxation des chaînes. Les valeurs des coefficients du modèle sont regroupées dans le tableau II-B-6, et la figure II-B-14 permet de comparer les cinétiques de diffusion et de relaxation simulées pour la première absorption et pour la réabsorption.

		eau distillée		solution béton pH=13,2	
EPONAL 380	F	$D=5,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	$m_F^\infty=1,3 \%$	$D=5,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	$m_F^\infty=4,0 \%$
$T_d=63^\circ\text{C}$	R	$k=7,0 \times 10^{-13} \text{ s}^{-2}$	$m_R^\infty=0,3 \%$	$k=5,9 \times 10^{-13} \text{ s}^{-2}$	$m_R^\infty=0,7 \%$

Tableau II-B-6: Valeurs des paramètres du modèle permettant de simuler la réabsorption de l'EPONAL 380 (F se rapporte à la diffusion fickienne, et R à l'absorption par relaxation des chaînes). L'erreur sur les différents paramètres est de l'ordre de 10% maximum.

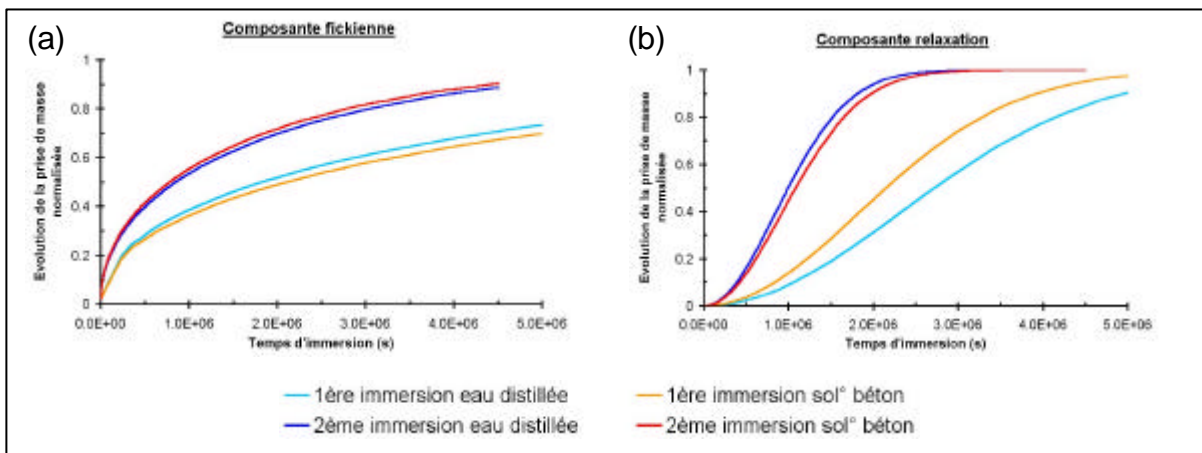


Figure II-B-14 : Simulations des cinétiques de diffusion (a) et d'absorption par relaxation de chaînes (b) au cours des premières et seconde absorptions. Données pour l'EPONAL 380 immergé dans l'eau distillée et dans la solution alcaline.

Les simulations permettent de confirmer l'augmentation des vitesses de diffusion et de relaxation au cours de la réabsorption. Elles confirment également l'augmentation des valeurs de prise de masse à saturation par rapport au premier cycle d'absorption.

Le modèle couplant diffusion et relaxation permet donc de décrire de façon satisfaisante des cycles d'absorption et de désorption successifs, quel que soit le milieu aqueux dans lequel sont immergés les échantillons d'adhésifs.

II.B.2.3. Effet du vieillissement humide sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des adhésifs

II.B.2.3.1. Influence sur les propriétés mécaniques

L'influence de la teneur en eau sur les propriétés de l'adhésif EPONAL 380 a été évaluée en réalisant des essais de traction sur éprouvettes ISO 1B à différents stades du vieillissement.

➤ *Mode opératoire*

Plusieurs lots d'éprouvettes haltères normalisées ont été réalisées:

- un lot de référence permettant d'évaluer les propriétés mécaniques de l'adhésif à l'état sec,
- un second lot a été immergé dans l'eau distillée,
- et un dernier lot a été immergé dans la solution alcaline.

L'ensemble des éprouvettes a été stocké à la température de 20°C, jusqu'à réalisation des essais mécaniques.

Des éprouvettes de ces différents lots ont été prélevées des solutions et caractérisées sur la machine d'essai à deux échéances :

- au bout d'une semaine de vieillissement,
- après saturation des échantillons immergés, soit environ deux mois après le début du vieillissement.

Des éprouvettes saturées en solutions ont également été séchées à l'air ambiant, puis testées après retour à l'équilibre afin d'évaluer le niveau de recouvrance des propriétés mécaniques.

➤ *Résultats expérimentaux*

Le tableau II-B-7 regroupe les caractéristiques mécaniques déterminées par essais de traction (module d'Young et contrainte à la rupture), ainsi que les teneurs en eau des différentes éprouvettes.

La figure II-B-15 présente les courbes force-allongement pour les différentes éprouvettes d'EPONAL 380 testées.

		Teneur en eau (%)	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)
Non vieilli		0	6800 ± 1000	25 ± 2,5
Après 1 semaine d'immersion	Eau distillée	0,64 ± 0,06	2800 ± 900	22 ± 1
	Solution béton	0,62 ± 0,02	3100 ± 400	25 ± 2
A saturation en eau	Eau distillée	2,9 ± 0,2	775 ± 200	12 ± 1
	Solution béton	4,6 ± 0,3	620 ± 100	11 ± 1
Après séchage à l'air libre	Eau distillée	1,5 ± 0,1	1700 ± 400	14 ± 1
	Solution béton	-0,85 ± 0,15	2600 ± 800	16 ± 2

Tableau II-B-7: Propriétés mécaniques de l'Eponal 380 déterminées sur la presse Zwick après vieillissement humide à température ambiante dans l'eau distillée et dans la solution alcaline (moyennes sur 5 éprouvettes)

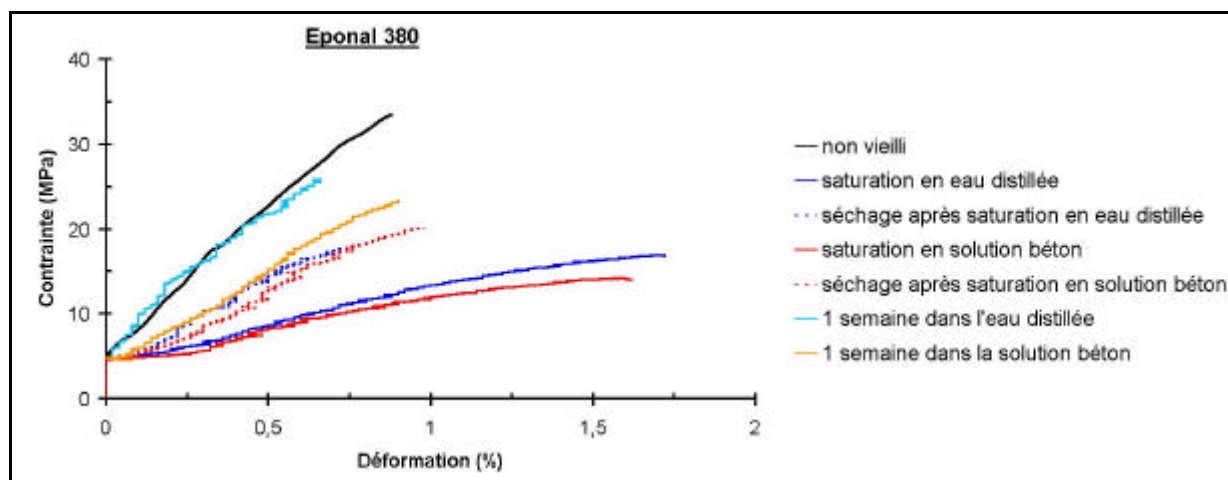


Figure II-B-15 : Courbes force-allongement pour les éprouvettes d'EPONAL 380 soumises à différentes périodes de vieillissement en milieu aqueux (courbes moyennes)

L'analyse des résultats expérimentaux permet de faire les remarques suivantes :

- la prise en eau des éprouvettes conduit à une chute importante de la rigidité et de la contrainte à la rupture. En effet, une prise en eau de 0,6% en masse conduit à une diminution de moitié de la rigidité, et cette même rigidité est divisée par dix à la saturation. Les évolutions semblent identiques dans les deux milieux aqueux. En revanche, l'allongement à la rupture augmente avec la teneur en eau des éprouvettes, ce qui traduit l'augmentation de ductilité du matériau. Ces différents effets résultent du phénomène de plastification du polymère induit par les molécules d'eau (cf. paragraphe I-B-2-1-2).
- les propriétés mécaniques des éprouvettes séchées restent nettement inférieures à celles des éprouvettes de référence. Les effets du vieillissement humide ne sont donc pas réversibles.

➤ *Modélisation des effets du vieillissement humide sur les caractéristiques mécaniques en traction*

La figure II-B-16 représente les évolutions expérimentales de la contrainte à la rupture et du module d'Young en fonction de la teneur en liquide des échantillons, selon une échelle linéaire (a) ou selon une échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées (b).

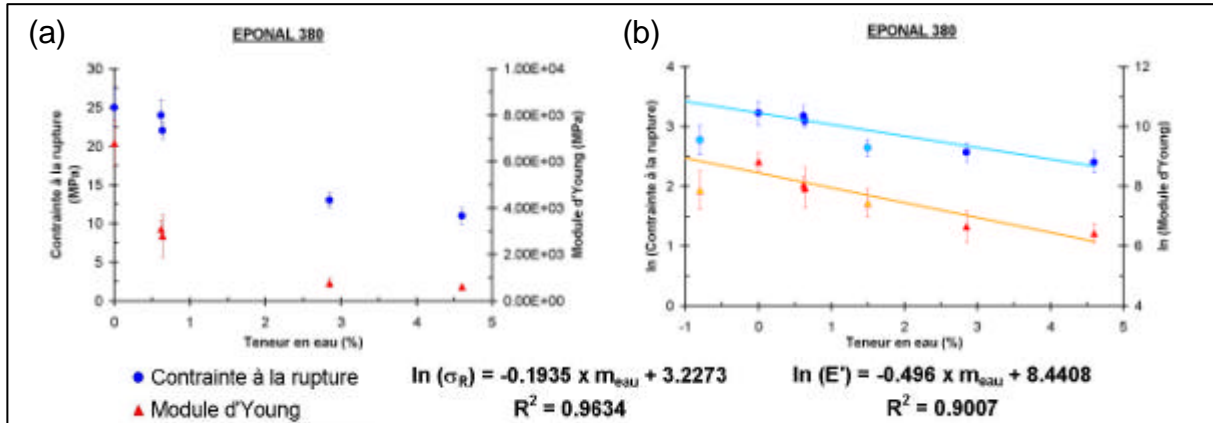


Figure II-B-16: Evolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture en fonction de la teneur en eau pour l'Eponal 380 - (a) échelle linéaire et (b) échelle logarithmique de l'ordonnée (les points clairs représentent les valeurs des éprouvettes après séchage)

Il semblerait en première approximation que les évolutions du module d'Young et de la contrainte à la rupture puissent être modélisées par une loi de type exponentielle (cf. figure II-B-16b):

$$\sigma_R \propto e^{-k_1 \cdot m_{\text{eau}}} \quad (\text{IIB-12})$$

$$\text{et } E' \propto e^{-k_2 \cdot m_{\text{eau}}} \quad (\text{IIB-13})$$

En tenant compte des incertitudes de mesure, il semble que cette loi permette également de décrire l'évolution des propriétés mécaniques lors de la phase de séchage des échantillons initialement saturés en eau distillée. En revanche, cette loi d'évolution ne semble plus valide dans le cas du séchage des éprouvettes initialement saturées en solution alcaline. En effet, les propriétés mécaniques expérimentales sont systématiquement inférieures à celles prédites par la loi exponentielle. On peut donc penser que des dégradations additionnelles du réseau par hydrolyse en milieu basique contribuent à affaiblir les propriétés des adhésifs.

II.B.2.3.2. Influence du vieillissement humide sur les propriétés viscoélastiques

Après ce premier aperçu des effets du vieillissement humide sur les propriétés mécaniques, nous nous sommes également intéressés à l'évolution des propriétés viscoélastiques des adhésifs. Ces analyses sont susceptibles de fournir de

précieuses informations sur les modifications microstructurales induites par le vieillissement humide.

➤ *Mode opératoire*

Les essais de caractérisation viscoélastiques ont été réalisés sur des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions $5 \times 5 \times 40 \text{ mm}^3$. Comme précédemment pour les essais de traction, nous avons réparti les éprouvettes en trois lots différents :

- un lot d'éprouvettes de référence qui ne subissent pas de vieillissement,
- un lot qui est immergé dans l'eau distillée, à 20°C .
- un lot immergé dans la solution alcaline, à 20°C .

Après saturation des éprouvettes immergées, une partie d'entre elles est analysée à l'aide du viscoanalyseur METRAVIB, tandis que l'autre partie est mise à sécher dans une étuve à 50°C . Ces éprouvettes sont également testées après stabilisation de la cinétique de désorption.

➤ *Résultats expérimentaux*

Les spectres viscoélastiques à 5 Hz du module de conservation E' sont présentés sur la figure II-B-17 pour les éprouvettes de référence, les éprouvettes saturées en solutions, ou les éprouvettes séchées.

De la même façon, la figure II-B-18 montre les spectres de $\tan \delta$ obtenus pour les trois types d'éprouvettes et pour l'ensemble des adhésifs.

L'analyse des spectres expérimentaux des modules E' permet de dégager les tendances suivantes :

- le module de conservation des adhésifs à l'état vitreux (en dessous de la température de relaxation) diminue sensiblement avec la durée de vieillissement en immersion. Cet effet résulte des phénomènes de plastification des réseaux polymères par les molécules d'eau et peut être comparé à l'évolution du module d'Young observée pendant les essais de traction quasi-statiques,
- le module de conservation des adhésifs à l'état caoutchoutique (au-dessus de la température de relaxation) semble également diminuer avec la durée de vieillissement, particulièrement dans la solution alcaline. Cet effet ne semble pas toujours réversible après séchage des échantillons. Il peut être attribué à des phénomènes de dégradation des réseaux par hydrolyse (en milieu acide dans le cas de l'eau distillée, et en milieu basique dans le cas de la solution alcaline) qui induiraient une diminution de la densité de réticulation.

De la même façon, l'observation des spectres de $\tan \delta$ permet de voir les évolutions suivantes :

- le pic de relaxation principale associé à la transition vitreuse du polymère voit son amplitude diminuer et sa largeur augmenter considérablement dans les échantillons saturés en liquide. Ceci traduit une redistribution des temps de relaxation des chaînes macromoléculaires liée à l'effet des molécules d'eau sur les interactions intra et intermoléculaires du réseau polymère.

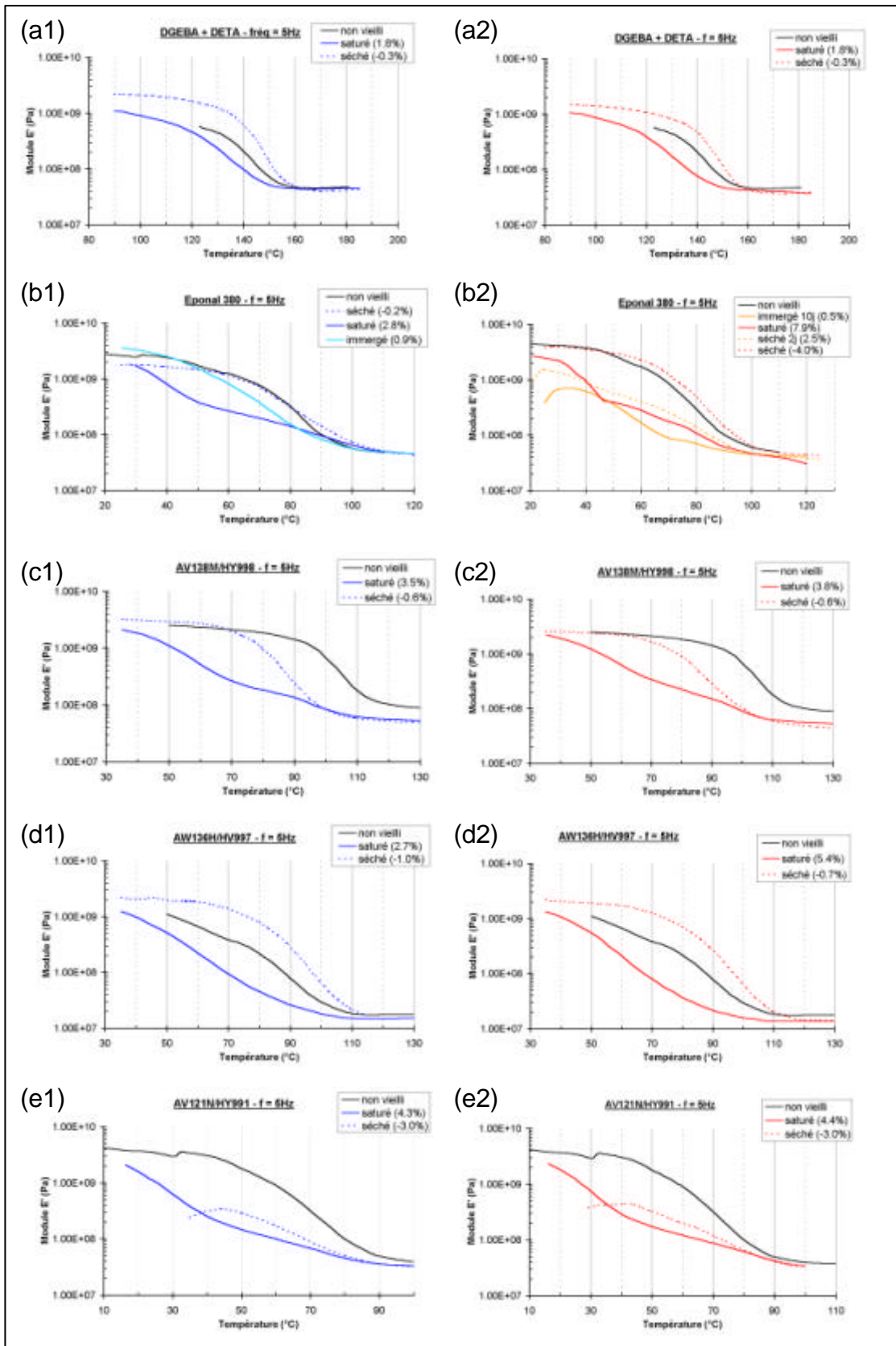


Figure II-B-17 : Spectres isochrones (fréquence de 5 Hz) du module de conservation E' pour les éprouvettes des différents adhésifs vieillis dans l'eau distillée (a1) à (e1), ou vieillis dans la solution alcaline représentative du milieu béton (a2) à (e2)

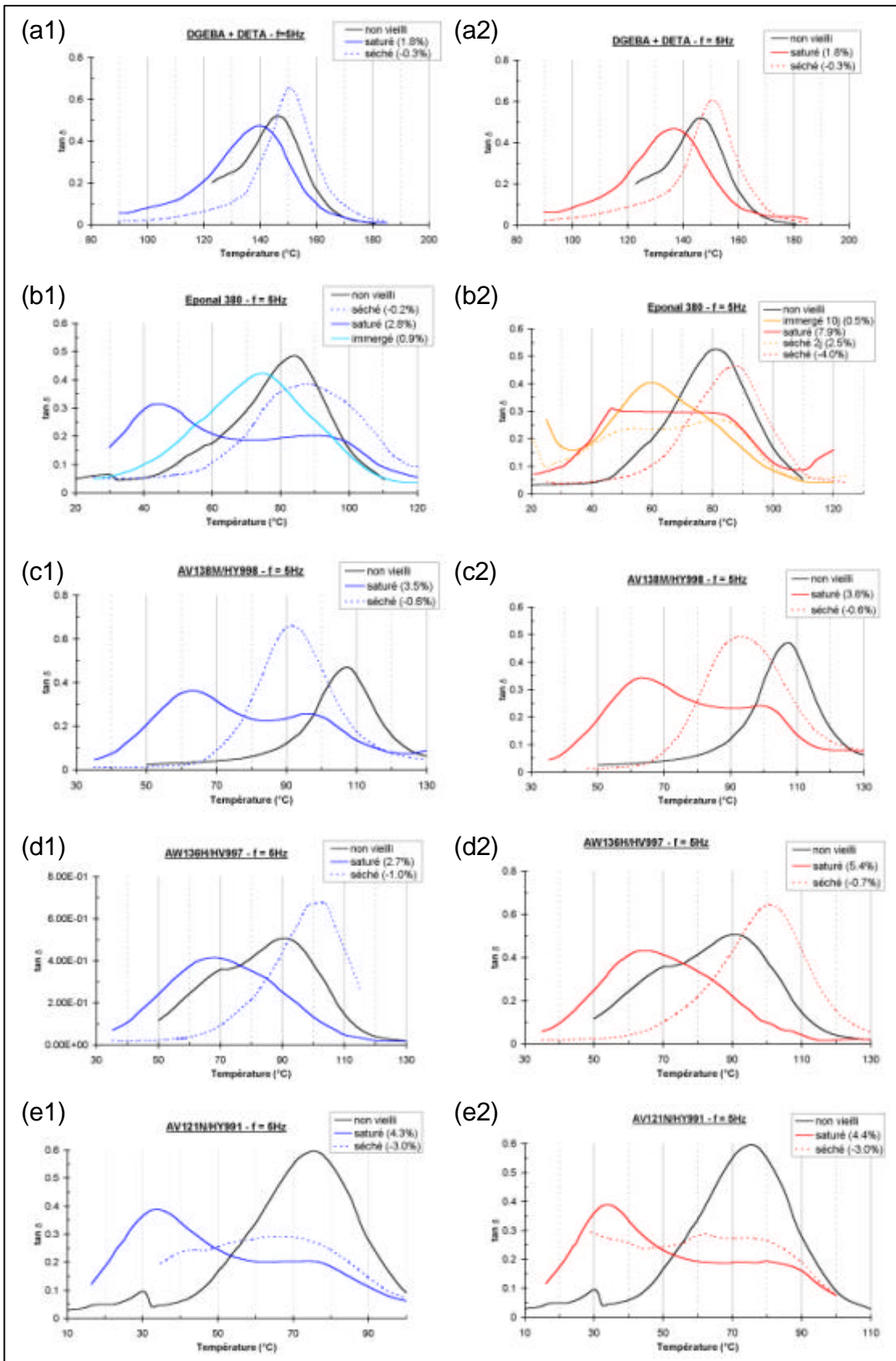


Figure II-B-18 : Spectres isochrones (fréquence de 5 Hz) du facteur d'amortissement $\tan \delta$ pour les éprouvettes des différents adhésifs vieillis dans l'eau distillée (a1) à (e1), ou vieillis dans la solution alcaline représentative du milieu béton (a2) à (e2)

- parallèlement, le décalage du pic de relaxation vers les basses températures est caractéristique du phénomène de plastification,
- on note l'apparition d'un second pic de relaxation à basse température dans les adhésifs commerciaux saturés en liquide. Ce pic additionnel mettrait en évidence l'existence d'interactions préférentielles entre les molécules d'eau et certains sites hydrophiles de ces matériaux (plastifiants esters ou charges).

➤ *Modélisation*

Nous avons tenté de modéliser le décalage de la température de relaxation principale T_a lié au phénomène de plastification à partir des données expérimentales obtenues lors du vieillissement par immersion des échantillons de résine EPONAL 380.

Pour cela, nous avons utilisé le modèle entropique développé dans la littérature, qui permet d'exprimer la T_g du polymère humide selon la relation :

$$T_g^{\text{humide}} = T_g^{\text{sec}} \cdot \frac{1 - R \cdot y(r)}{M_s \cdot \Delta C_p} \quad (\text{IB-24})$$

où : R est la constante des gaz parfaits,
 ΔC_p est le changement de capacité calorifique au cours de la transition vitreuse
 et les autres grandeurs sont définies par:

$$\left\{ \begin{array}{l} y(r) = r \cdot \ln\left(\frac{1}{r}\right) + (1-r) \cdot \ln\left(\frac{1}{1-r}\right) \\ r = \frac{M_s}{M_w} \cdot f \\ M_s = \frac{N_a}{N_s} \end{array} \right. \quad (\text{IB-25})$$

Avec : M_w la masse moléculaire de l'eau,
 f la masse d'humidité absorbée par gramme de résine "sèche",
 N_a le nombre d'Avogadro
 et N_s le nombre de sites pouvant établir des liaisons hydrogène par gramme de résine.

La figure II-B-19 montre l'évolution de la température de relaxation T_a expérimentale en fonction de la variable $y(r)$. Conformément aux prévisions du modèle, cette évolution semble bien linéaire, et la régression nous permet d'évaluer le nombre de sites du polymère pouvant établir des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau : $N_s = (3,7 \times 10^{21} \pm 0,2 \times 10^{21})$ sites/g de résine pour l'EPONAL 380.

Ce modèle d'entropie conformationnelle semble ainsi permettre de décrire l'évolution de la température de relaxation principale associée à T_g en fonction de la variable $y(r)$ et donc de la teneur en eau du matériau.

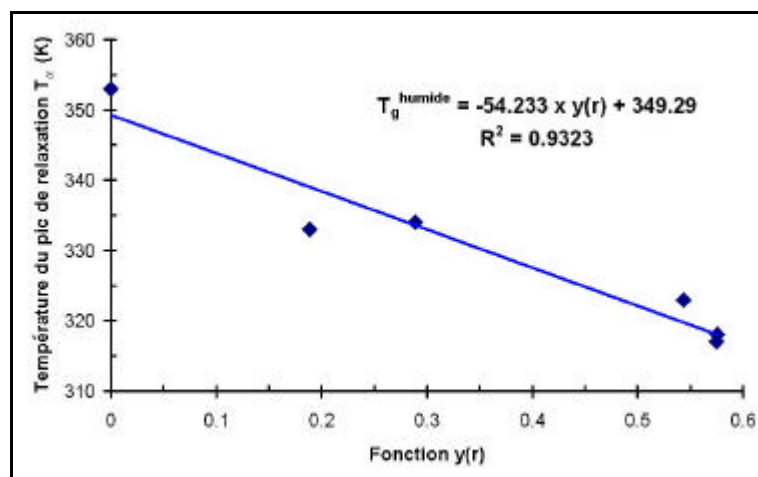


Figure II-B-19 : Modélisation des effets de plastification sur la température de relaxation mécanique T_a de l'EPONAL 380 – Evolutions expérimentale et théorique de T_a en fonction de $y(r)$.

Bilan de l'étude des mécanismes de vieillissement pour les adhésifs massiques

Le travail effectué jusqu'à présent nous a permis de mieux appréhender les mécanismes de vieillissement des adhésifs époxydes massiques, que ce soit en milieu standard ou en milieu humide. Nous avons pu observer expérimentalement l'influence de ces vieillissements sur certaines propriétés mécaniques et physico-chimiques des matériaux.

L'intégration des données expérimentales dans des modèles analytiques simples nous a ensuite permis :

- de développer une approche quantitative pour caractériser les cinétiques de vieillissement,
- de disposer d'outils prédictifs aptes à décrire l'évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques des adhésifs massiques en fonction de la durée de vieillissement.

Ces résultats constituent une première étape importante. Il est maintenant nécessaire de vérifier que l'approche cinétique et les modèles prédictifs proposés restent valides pour décrire le vieillissement des joints adhésifs dans les assemblages collés.

II.C. CINÉTIQUES DE VIEILLISSEMENT DES ADHÉSIFS DANS LES ASSEMBLAGES COLLES

Un joint adhésif est par définition confiné entre deux substrats dans un assemblage collé. Il peut présenter un comportement physico-chimique ou mécanique différent de celui de l'adhésif massique, en raison de l'existence de répartitions de contraintes particulières au sein du polymère, ou d'effets d'interfaces liés aux interactions adhésif/substrats.

Nous proposons donc d'étudier les phénomènes de vieillissement physique et de vieillissement humide pour une configuration d'assemblage collé afin de vérifier la validité des approches cinétiques et des modélisations développées dans le paragraphe II-B.

II.C.1. Cinétique de vieillissement physique

➤ Mode opératoire

Nous avons réalisé des assemblages collés en utilisant de petites plaques d'acier inoxydable, de longueur 23 mm et de largeur 10 mm. Ces substrats sont poncés au papier de verre fin (grain 240) et dégraissés à l'acétone.

Un adhésif a été choisi parmi les cinq systèmes époxydes étudiés: il s'agit de l'EPONAL 380. Cet adhésif présente en effet une consistance légèrement pâteuse qui semble bien adaptée à la réalisation des collages (peu de bulles formées lors du mélange de la résine et du durcisseur, bonne imprégnation des substrats, bonne tenue dimensionnelle de l'assemblage lors du durcissement de l'adhésif).

Après encollage de l'une des plaques métalliques, des cales de 4mm sont insérées afin de contrôler l'épaisseur du joint de colle, puis la seconde plaque est appliquée de manière à constituer l'assemblage. La polymérisation de l'adhésif se déroule à température ambiante.

A différentes échéances, des fragments des joints adhésifs sont prélevés et analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

➤ Résultats expérimentaux

La figure II-C-1 illustre l'évolution des pics de relaxation structurale caractéristiques du phénomène de vieillissement physique, au cours de la conservation des assemblages collés dans les conditions standard (20°C, 50% H.R.).

Le tableau II-C-1 rapporte également l'aire de ces pics endothermiques en fonction du temps de maintien des échantillons à température ambiante.

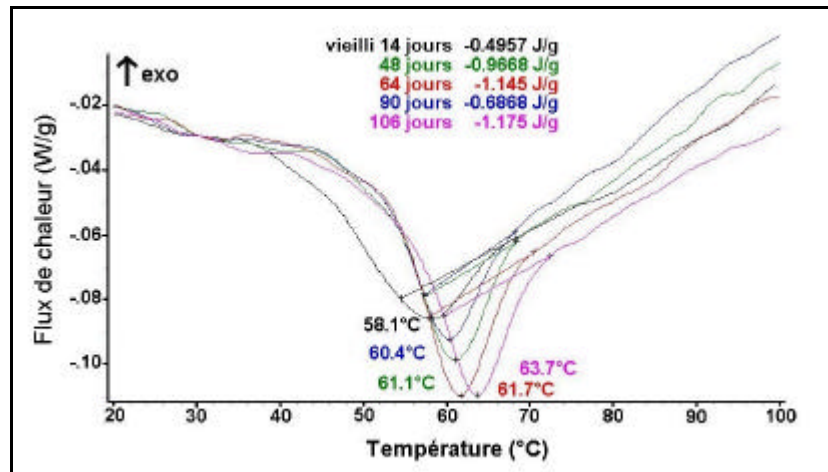


Figure II-C-1: Thermogrammes DSC de l'adhésif EPONAL 380 prélevé sur les assemblages collés, après différentes périodes de conservation à température ambiante (zoom sur la partie des thermogrammes montrant le pic de relaxation structurale).

(vitesse de chauffage de 10°C/mn)

Temps de conservation (mn)	Position du pic endothermique (°C)	Aire du pic endothermique (J/g)*
20160	58,1	-0,75
69120	61,1	-1,46
92160	61,7	-1,73
129600	60,4	-1,04
152640	63,7	-1,77

Tableau II-C-1: Evolution de l'aire des pics endothermiques liés au vieillissement physique en fonction du temps de conservation à 20°C. (*) L'aire est ramenée à la quantité de polymère effective dans l'adhésif EPONAL 380.

Comme pour l'adhésif massique, on observe une augmentation progressive de l'aire du pic de relaxation structurale avec le temps de conservation des éprouvettes. Cependant, la cinétique de vieillissement physique de l'adhésif dans les assemblages collés semble plus lente que celle de l'EPONAL 380 massique. En effet, l'équilibre est atteint au bout de deux mois (stabilisation de l'aire du pic endothermique), alors qu'il était observé au bout d'une semaine pour les échantillons massiques.

On peut penser que les contraintes internes du joint de colle et les effets d'interfaces réduisent sensiblement la mobilité moléculaire des chaînes du polymère, et limitent les possibilités de réorganisation du réseau au cours du vieillissement physique.

➤ Modélisation

Si l'on considère que l'état d'équilibre à 20°C est atteint pour le temps de stockage le plus long (106 jours), on peut à nouveau calculer l'excès d'enthalpie au temps t qui

correspond à la différence entre l'aire du pic endothermique au temps t et l'aire du pic à l'équilibre.

La figure II-C-2 présente l'évolution de cet excès d'enthalpie en fonction du logarithme du temps de conservation à 20°C, pour les échantillons d'EPONAL 380 prélevés sur les assemblages collés. A titre de comparaison, la courbe d'évolution correspondant à l'adhésif massique est également représentée sur cette figure.

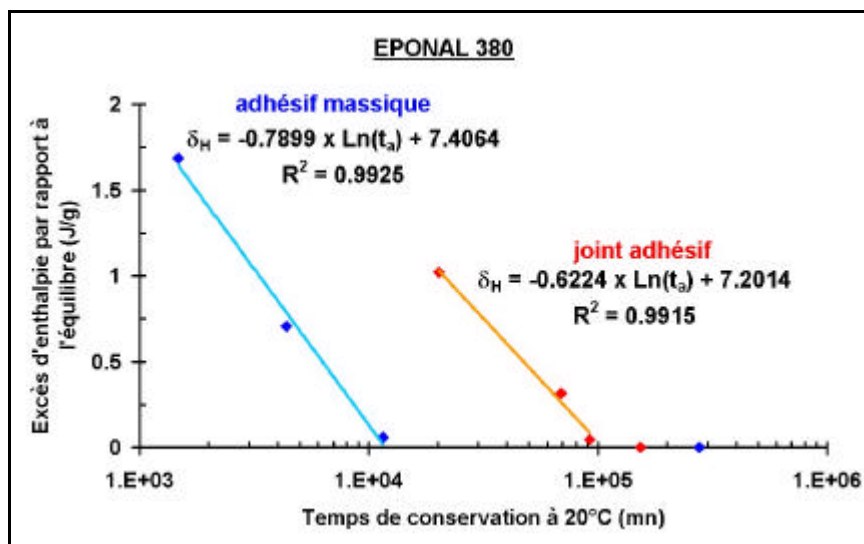


Figure II-C-2: Evolution de l'excès d'enthalpie par rapport à l'équilibre en fonction du temps de conservation à 20°C, pour les échantillons d'EPONAL 380 prélevés sur assemblages collés et pour les échantillons massiques - Données expérimentales (à régressions logarithmiques ($\frac{3}{4}$ / $\frac{3}{4}$))

Pour le joint comme pour l'adhésif massique, on constate que les évolutions de l'excès d'enthalpie peuvent être modélisées par des fonctions linéaires du logarithme du temps de conservation à 20°C. Cependant des différences significatives sont visibles :

- la droite de régression du joint adhésif est décalée vers les temps longs par rapport à celle de l'adhésif massique. Ceci confirme le fait que l'équilibre est atteint plus tardivement pour l'adhésif confiné au sein de l'assemblage collé,
- la pente de la droite de régression, qui correspond à une vitesse de relaxation d'enthalpie, est plus faible pour l'adhésif prélevé dans le joint que pour l'adhésif massique (respectivement 0,62 et 0,79 J/g/décade de temps).

Ces résultats confirment les différences de cinétiques de vieillissement physique observées entre l'adhésif massique et le polymère confiné. Ces différences sont probablement liées à une modification de l'aptitude à la mobilité des chaînes du polymère dans les assemblages collés.

Néanmoins, la modélisation proposée pour décrire quantitativement la cinétique de vieillissement reste valable dans les deux configurations ($d_H = f(\log \text{ temps})$)

II.C.2. Phénomènes de vieillissement en milieu aqueux

Nous avons ensuite caractérisé la cinétique d'absorption des joints adhésifs EPONAL 380, en immergeant les assemblages collés dans différents milieux aqueux.

➤ Mode opératoire

Des assemblages collés métal/époxy/métal ont été réalisés selon le même protocole que les spécimens utilisés pour l'étude de la cinétique de vieillissement physique, à quelques différences près:

- les plaques métalliques ont été soigneusement pesées avant la fabrication des assemblages, de manière à pouvoir évaluer indépendamment la masse du joint adhésif à partir de la masse totale de l'assemblage collé,
- la polymérisation de l'adhésif a été effectuée pendant 48 heures en étuve à 50°C, de manière à atteindre rapidement un état d'équilibre du réseau époxyde.

Un lot d'assemblage a été immergé dans l'eau distillée à 20°C, et un autre lot dans la solution alcaline représentative du milieu béton à 20°C.

A différentes échéances, les collages sont retirés des solutions, essuyés et pesés avant d'être replongés dans les milieux aqueux.

Les échantillons qui atteignent le palier de saturation sont mis à sécher à l'air libre à 20°C pour suivre la cinétique de désorption.

La teneur relative en eau dans le joint de colle est calculé à partir de la prise de masse Δm de l'échantillon immergé selon la relation :

$$\text{teneur en eau (\%)} = \frac{\Delta m}{m_{\text{assemblage}} - (m_{\text{plaque1}} + m_{\text{plaque2}})} \times 100 \quad (\text{IIC-1})$$

Des valeurs moyennes sont obtenues à partir des pesées effectuées sur quatre assemblages collés identiques immergés.

II.C.2.1. Cinétique d'absorption des joints immergés

La figure II-C-3 présente les évolutions expérimentales de la teneur en liquide des joints d'EPONAL 380 en fonction du temps, pour les assemblages collés immergés dans l'eau distillée ou dans la solution alcaline.

Afin de pouvoir comparer la cinétique d'absorption des joints d'EPONAL 380 à celle de l'adhésif massique, nous avons effectué des simulations théoriques pour un adhésif massique fictif ayant des dimensions équivalentes à celles de nos joints expérimentaux. Ces simulations ont été réalisées au moyen du modèle décrit dans le paragraphe II-B-2-1-2, basé sur un couplage des processus d'absorption par diffusion fickienne et par relaxation des chaînes.

Nous avons vu que les termes d'absorption relatifs à ces deux processus s'écrivent respectivement (le calcul est détaillé en Annexe 3):

$$m_F(t) = m_F^\infty \cdot \left[1 - \frac{64}{\pi^4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\left(\frac{(2k+1)^2}{l^2} + \frac{(2n+1)^2}{L^2}\right) \pi^2 \cdot D \cdot t} \right] \quad (\text{IIC-2})$$

$$m_R(t) = m_R^\infty \cdot \left[1 - e^{-k \cdot t^2} \right] \quad (\text{IIC-3})$$

où : m_F^∞ et m_R^∞ sont les quantités d'eau absorbées à saturation par phénomènes de diffusion ou de relaxation

l et L sont ici les dimensions de l'adhésif massique fictif, prises égales à celles des joints expérimentaux

Les valeurs des paramètres du modèle qui ont permis de réaliser les simulations sont celles qui ont été déterminées expérimentalement pour l'adhésif massique EPONAL 380 dans le paragraphe II-B-2-1-2. Elles sont rappelées dans le tableau II-C-2.

		Eau distillée		Solution béton	
EPONAL 380 $T_g=63^\circ\text{C}$	F	$D=2,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	$m_F^\infty=3,2 \%$	$D=2,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	$m_F^\infty=3,2 \%$
	R	$k=9,4 \times 10^{-14} \text{ s}^{-2}$	$m_R^\infty=0,2 \%$	$k=9,4 \times 10^{-14} \text{ s}^{-2}$	$m_R^\infty=0,2 \%$

Tableau II-C-2 : Valeurs des paramètres du modèle d'absorption pour l'EPONAL 380 massique (F se rapporte à la diffusion fickienne, R au processus de relaxation des chaînes)

Les cinétiques d'absorption simulées pour des adhésifs EPONAL 380 massiques immergés dans l'eau distillée et dans la solution alcaline sont finalement représentées sur la figure II-C-3.

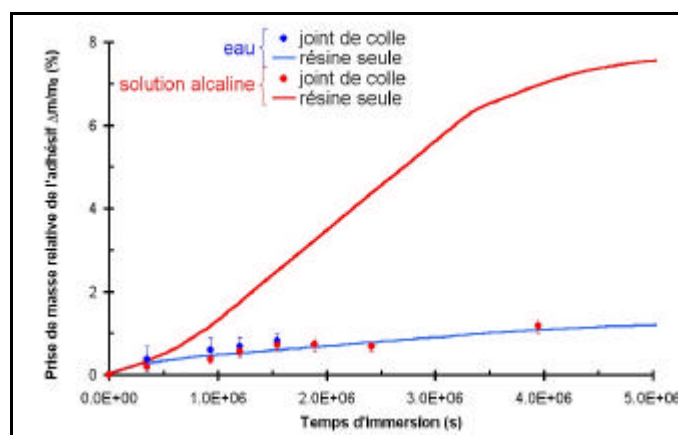


Figure II-C-3 : Comparaison entre les cinétiques d'absorption expérimentales des joints de colle EPONAL 380 et les simulations obtenues pour des échantillons massiques de dimensions équivalentes (immersion dans l'eau distillée et dans la solution alcaline représentative du milieu béton)

L'observation des courbes d'absorption expérimentale des joints d'EPONAL 380 et des courbes simulées pour les échantillons d'adhésif massique permet de faire les remarques suivantes :

- la cinétique d'absorption des joints est peu influencée par la nature du milieu d'immersion, ce qui n'est pas le cas pour l'adhésif massique. En particulier, on n'observe pas de prise de masse additionnelle pour les joints immergés dans la solution alcaline,
- les évolutions de la teneur en liquide des joints en fonction du temps d'immersion, dans l'eau distillée ou dans la solution alcaline, sont très comparables à la simulation effectuée pour l'adhésif massique immergé dans l'eau distillée.

Il semble donc que les possibilités d'absorption soient plus limitées dans les joints que dans l'adhésif massique. En particulier, l'absorption additionnelle par mécanisme de relaxation des chaînes (qui était très élevée dans le cas de l'adhésif massique immergé dans la solution alcaline) est ici beaucoup plus restreinte. Ceci peut être expliqué par une diminution de la mobilité moléculaire du réseau polymère dans les joints, et par une diminution de la surface d'échange directe entre le polymère et le milieu aqueux (les interfaces polymère/métal ne sont pas directement en contact avec le liquide). Il semble par ailleurs que les phénomènes de diffusion capillaire des liquides aux interfaces adhésif/métal ne jouent pas un rôle important dans la cinétique d'absorption globale des joints. Enfin, ces résultats expérimentaux et théoriques montrent que la cinétique d'absorption des joints (quel que soit la nature du milieu aqueux dans lequel sont immergés les assemblages) peut être simulée au moyen du modèle de couplage diffusion/relaxation, en utilisant les paramètres obtenus pour l'adhésif massique immergé dans l'eau distillée.

II.C.2.2. Cinétique de désorption des joints

La figure II-C-4 montre l'évolution de la teneur relative en liquide des joints lors de la désorption à l'air libre des assemblages (saturation en liquide au temps $t=0$). Comme précédemment, nous avons également simulé la cinétique de désorption d'échantillons d'adhésifs massiques ayant des dimensions analogues à celles des joints, à l'aide du modèle couplant les processus de diffusion/relaxation. Les termes d'évolution des teneurs en liquide relatives à ces deux processus s'écrivent ici :

$$m_F(t) = m_F^{\text{résiduelle}} \cdot \left[1 + \left(\frac{m_F^0}{m_F^{\text{résiduelle}}} - 1 \right) \cdot \frac{64}{\pi^4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} C_{n,k} \cdot e^{-\left[\left(\frac{2k+1}{l} \right)^2 + \left(\frac{2n+1}{L} \right)^2 \right] \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t} \right] \quad (\text{IIC-4})$$

$$\text{où } C_{n,k} = \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \frac{1}{(2n+1)^2}$$

$$m_R(t) = m_R^{\text{résiduelle}} \cdot \left[1 + \left(\frac{m_R^0}{m_R^{\text{résiduelle}}} - 1 \right) \cdot e^{-k \cdot t^2} \right] \quad (\text{IIC-5})$$

où : $m_F^{résiduelle}$ et $m_R^{résiduelle}$ sont les quantités d'eau résiduelles après désorption par phénomènes de diffusion ou de relaxation
 l et L sont la largeur et la longueur de l'adhésif massique fictif (identiques à celles du joint expérimental).

Des piqûres étant apparues sur les assemblages immergés dans l'eau distillée, la suite des expériences n'a été réalisée que sur les assemblages immergés dans la solution alcaline.

Les valeurs des paramètres du modèle qui ont permis de réaliser la simulation sont celles qui ont été déterminées dans le paragraphe II-B-2-2-1, pour décrire la désorption de l'adhésif massique EPONAL 380. Ces valeurs sont rappelées dans le tableau II-C-3. La courbe d'évolution correspondante est également représentée sur la figure II-C-4.

Enfin, le modèle couplant diffusion et relaxation a permis de modéliser les cinétiques de désorption du joint d'EPONAL 380. Les paramètres du modèle optimisés pour cette simulation sont également mentionnés dans le tableau II-C-3. La simulation correspondante est ajoutée sur la figure II-C-4.

		Solution alcaline pH=13,2			
		Adhésif massique		Joint	
EPONAL 380 $T_g=63^\circ\text{C}$		$m^{rés} = -1,9 \%$		$m^{rés} = -0,6 \%$	
F	$D=7,0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$m_F^0 = 7,1 \%$ $m_F^{rés} = -1,7 \%$	$D=1,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$m_F^0 = 1,3 \%$ $m_F^{rés} = -0,4 \%$	
R	$k=2,5 \times 10^{-13} \text{ s}^{-2}$	$m_R^0 = 1,8 \%$ $m_R^{rés} = -0,2 \%$	$k=6,0 \times 10^{-13} \text{ s}^{-2}$	$m_R^0 = 0 \%$ $m_F^{rés} = -0,2 \%$	

Tableau II-C-3: Valeurs des paramètres du modèle permettant de décrire la désorption de l'EPONAL 380 sous forme d'échantillon massique ou de joint pour les assemblages immergés dans la solution alcaline.

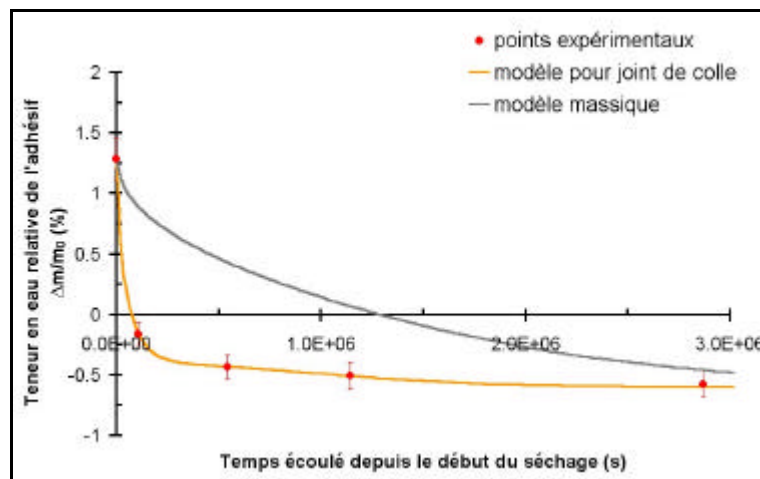


Figure II-C-4 : Cinétique de désorption expérimentale des joints d'EPONAL 380 (o) et simulations théoriques obtenues à partir du modèle de diffusion/relaxation pour les joints et les échantillons massiques immergés dans la solution alcaline

On observe une cinétique de désorption nettement plus rapide pour les joints que pour l'adhésif massif. Les paramètres du modèle montrent que le processus de désorption par diffusion est prépondérant par rapport au mécanisme de relaxation de chaînes dans le cas des joints.

II.C.2.3. Cycles d'absorption successifs

Un cycle d'absorption-désorption à l'air libre-réabsorption a été effectué sur des joints d'EPONAL 380, en prenant la solution alcaline représentative du milieu béton comme milieu d'immersion.

Le figure II-C-5 montre les évolutions expérimentales de la prise de masse des joints lors des première et seconde absorptions. Les simulations théoriques obtenues à l'aide du modèle de diffusion/relaxation des chaînes sont également tracées sur cette figure. Les paramètres du modèle correspondant aux deux phases d'absorption sont regroupés dans le tableau II-C-4.

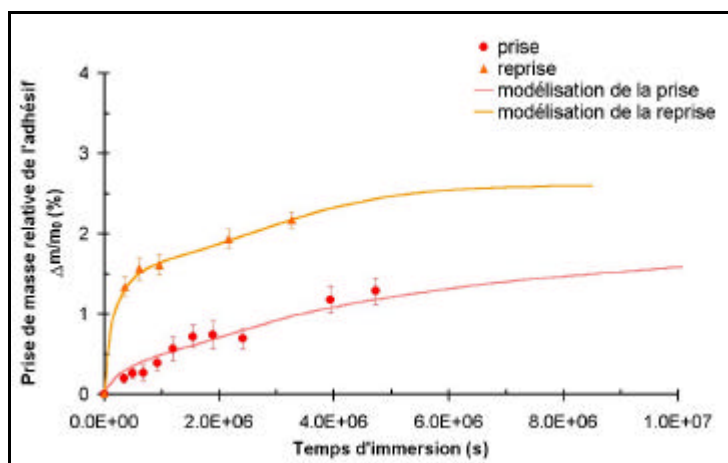


Figure II-C-5: Evolutions expérimentales et théoriques en fonction du temps des prises de masse des joints d'EPONAL 380 immergés dans la solution alcaline (absorption et réabsorption)

		Solution alcaline pH=13,2			
		Absorption		Réabsorption	
EPONAL 380 $T_g=63^\circ\text{C}$	F	$D=2,3\times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	$m_F^\infty=3,2 \%$	$D=3,0\times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	$m_F^\infty=1,6 \%$
	R	$k=9,4\times 10^{-14} \text{ s}^{-2}$	$m_R^\infty=0,2 \%$	$k=8,0\times 10^{-14} \text{ s}^{-2}$	$m_R^\infty=1,0 \%$

Tableau II-C-4: Valeurs des paramètres du modèle permettant de décrire les cinétiques de prise de masse du joint d'EPONAL 380 pour deux absorptions successives dans la solution alcaline.

Comme nous l'avons déjà vu pour les adhésifs massiques (cf. paragraphe II-B-2-2-2), la cinétique de prise de masse des joints immergés est beaucoup plus rapide lors de la seconde absorption que lors du premier cycle.

Nous pouvons encore attribuer cet effet à l'influence des phénomènes non réversibles (hydrolyse, réorganisation des chaînes) qui modifient la microstructure du polymère au cours de la première absorption, et conditionnent la cinétique de réabsorption.

La prise de masse à saturation est également plus importante lors de la réabsorption. Il s'agit cependant d'une valeur apparente, qui ne tient pas compte de la perte de masse subie par le joint au cours de la première absorption.

Ainsi, si nous représentons l'évolution relative de la masse des joints adhésifs en fonction du temps sur l'ensemble du cycle absorption-désorption-réabsorption (figure II-C-6), nous voyons que lors de la réabsorption, on rejoint en fait un niveau de saturation proche de celui atteint lors de la première phase d'absorption.

Il est également intéressant de noter que la cinétique d'absorption des joints immergés dans la solution alcaline est comparable à celle de l'adhésif massif immergé dans la solution distillée (figure II-C-6).

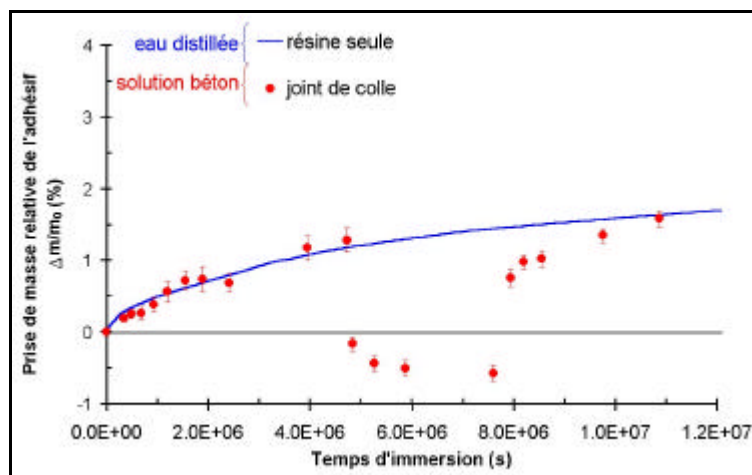


Figure II-C-6: Evolution expérimentale en fonction du temps des prises de masse des joints d'EPONAL 380 immergés dans la solution alcaline pour un cycle complet absorption-désorption-réabsorption (o) et évolution théorique pour un échantillon massif de mêmes dimensions immergé dans l'eau distillée (—)

Bilan du chapitre II

Cette partie du travail de thèse a permis de mieux appréhender les mécanismes de vieillissement des adhésifs époxydes utilisés en Génie Civil.

Dans une première étape, nous nous sommes attachés à décrire les processus mis en jeu lors du vieillissement des adhésifs massiques en milieu standard (20°C, 50%H.R.) ou en milieu aqueux (immersion dans l'eau distillée ou dans une solution alcaline représentative du milieu béton). Il en est ressorti que:

- la réticulation lente du polymère et le vieillissement physique sont les deux principaux mécanismes susceptibles de faire évoluer la microstructure de l'adhésif dans les conditions standard. Une approche expérimentale associée à des modélisations phénoménologiques simples ont permis de décrire la cinétique de vieillissement physique, ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques et viscoélastiques des adhésifs massiques en fonction du temps,

- lors du vieillissement en milieu aqueux, la cinétique d'absorption dépend fortement de la composition des adhésifs (nature des charges et des plastifiants) mais également de la nature de la solution dans laquelle sont immergés les échantillons. Dans tous les cas, cette cinétique peut être décrite par un modèle basé sur un couplage des théories d'absorption par diffusion fickienne et par relaxation des chaînes macromoléculaires.

Une approche expérimentale et théorique a également permis de décrire l'évolution de certaines propriétés mécaniques et viscoélastiques en fonction de la teneur en liquide dans les adhésifs, ou en fonction du temps de vieillissement. Ces évolutions résultent de processus de plastification du réseau par les molécules d'eau, ou de dégradations hydrolytiques.

Dans une seconde étape, nous avons comparé les cinétiques de vieillissement des adhésifs massiques à celles des joints de colle dans des assemblages collés modèles. L'étude expérimentale a montré que les cinétiques de vieillissement physique ou de vieillissement humide peuvent être modifiées dans les joints adhésifs, en raison de répartitions de contraintes particulières ou d'effets d'interface. Néanmoins, les approches théoriques développées pour les adhésifs massiques semblent rester valides à condition d'ajuster les variables des modèles.
