



Adhésion du polyamide 11 : mécanismes et vieillissement hygrothermal

Fabienne Poulard

► To cite this version:

Fabienne Poulard. Adhésion du polyamide 11 : mécanismes et vieillissement hygrothermal. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998. Français. NNT : . tel-00005639

HAL Id: tel-00005639

<https://pastel.hal.science/tel-00005639>

Submitted on 5 Apr 2004

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

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



Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

THESE

présentée par

Fabienne POULARD

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES MINES DE PARIS**

Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

ADHESION DU POLYAMIDE 11 : MECANISMES ET VIEILLISSEMENT HYGROTHERMAL

Soutenance le 24 septembre 1998

Membres du Jury

MM.	J.	RAULT	Rapporteur
	J.J.	VILLENAVE	Rapporteur
	N.	SPASSKY	Examineur
	M.	AVALLET	Examineur
	M.E.R.	SHANAHAN	Directeur de thèse

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris
BP.87 91003 EVRY Cedex

Je tiens à remercier ici l'ensemble des personnes qui ont contribué à ce travail.

Tout d'abord Monsieur TROTTIER, directeur du Centre des Matériaux de l'ENSMP, et Monsieur SHANAHAN, directeur de la thèse.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs AVALLET et THOLLON, de GAZ DE FRANCE, qui ont suivi le déroulement de l'étude.

Merci à l'ensemble des acteurs du Centre qui, de la salle de chimie au labo photo, du microscope au secrétariat, ont toujours été disponibles et ont contribué, par leurs compétences, au bon déroulement de ce travail.

Enfin,

Merci à Yann, un grand merci pour ton aide et ta bonne humeur ;

Merci aux membres du groupe AMC et Composites - je ne vous cite pas, je risque d'en oublier - , ainsi qu'à tous ceux qui ont donné de leur temps pour la relecture de "l'œuvre" ;

Merci à mes parents et mes amis pour leur soutien constant.

RESUME

L'utilisation de canalisations en matière plastique pour la réalisation et la rénovation de réseaux de distribution constitue l'une des avancées importantes de l'industrie gazière de ces trente dernières années. La jonction des canalisations thermoplastiques se fait selon le principe d'adhésion par diffusion de chaînes macromoléculaires de part et d'autre de l'interface.

Le polyéthylène est le polymère thermoplastique couramment employé par la plupart des compagnies car ses caractéristiques techniques ont permis la mise au point d'installations sûres et économiquement compétitives. Son inconvénient majeur est la difficulté de l'assembler sans fusion de la zone concernée (électro-soudage), technique qui nécessite des installations sur chantier assez lourdes. Aussi Gaz de France a jugé important d'évaluer précisément l'intérêt technique et économique d'une technologie concurrente, fondée sur des tubes en polyamide 11 assemblés par collage. Les réseaux enterrés doivent avoir une durée de vie minimale de 50 ans mais, sous l'influence de l'humidité et de la température, une dégradation des jonctions peut entraîner un problème de fiabilité des installations.

L'objectif de l'étude est d'évaluer la durée de vie à long terme d'assemblages en polyamide 11, collés par le biais d'une colle-solvant, sous l'effet de l'eau et la température.

Une première partie expérimentale permet, par un essai de pelage, d'identifier les principaux paramètres qui agissent sur la formation de l'interphase collée et d'étudier leur influence sur les caractéristiques physiques et la résistance mécanique d'un joint collé. Elle met en évidence l'effet de la mise en solution du polymère PA11 par la colle et permet de caractériser la formation de la zone collée (progression du solvant de part et d'autre de l'interface initiale, évolution de la résistance mécanique, corrélation entre mécanismes et faciès de rupture) selon les paramètres d'élaboration (temps de pré-séchage, durée et température de séchage, quantité de colle). Le travail réalisé permet de proposer des recommandations pour le protocole d'élaboration du joint et d'analyser les différentes contributions énergétiques qui interviennent lors de la rupture ainsi que les phénomènes de fragilisation.

Une seconde partie étudie l'influence d'un vieillissement hygrothermique sur la dégradation de joints collés (températures de 20 à 90°C). Outre les éprouvettes en PA11, deux types d'assemblages sont utilisés, en particulier des éprouvettes "tube/manchon" qui modélisent la jonction d'une canalisation gazière réelle. Trois domaines de température ont été mis en évidence, aussi bien sur le matériau PA11 que pour les joints. Ils influent sur l'évolution des propriétés en termes de cinétique d'absorption d'eau, de diminution des caractéristiques mécaniques du PA11 et de résistance du joint collé. A long terme et à température d'exposition élevée, on observe la destruction totale des liaisons au niveau du joint. Il apparaît un rôle de protection joué par la partie massique en PA11 de part et d'autre de la zone interfaciale. Une modélisation a été développée afin d'extrapoler le comportement de ses assemblages collés tube/manchon à long terme et pour des températures d'exposition plus basses.

Mot clés : collage, joint, diffusion, polyamide, vieillissement hygrothermique, pelage, essais mécaniques

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre I : Bibliographie

INTRODUCTION

I. UN POLYAMIDE PARTICULIER : LE PA11.....	3
I.1. Synthèse du PA11 et applications.	3
I.2. Structures cristalline et amorphe du PA11.....	5
I.2.1. Morphologie.....	5
I.2.2. Polymorphisme de la structure cristalline.....	6
I.2.3. Phase amorphe.....	8
I.3. Propriétés générales du PA11.....	9
I.3.1. Propriétés physiques.....	9
I.3.2. Relaxations α , β , γ	10
I.3.3. Résistance à l'environnement.....	11
I.3.4. Propriétés électriques et mécaniques.....	13
II. ADHESION - DIFFUSION DES CHAINES POLYMERES.....	14
II.1. Les polymères et leurs solutions.....	15
II.1.1. Propriétés d'une chaîne macromoléculaire seule.....	15
II.1.2. Chaîne en présence de solvant.....	16
II.2. Dynamique des polymères.....	18
II.1.1. Mouvement des polymères en solution diluée.....	18
II.1.2. Notions de concentration critique et d'enchevêtrement.....	19
II.1.3. Diffusion de chaînes dans les systèmes enchevêtrés.....	20
II.3. Interdiffusion à une interface symétrique polymère-polymère.....	22
II.3.1. Modèle de reptation et de chaînes mineures.....	22
II.3.2. Dynamique des chaînes à l'interface.....	24
II.4. Mécanique.....	27
II.4.1. Energie de rupture et paramètres moléculaires.....	27
II.4.2. Modèles micromécaniques.....	29

III. TEST DE PELAGE.....	33
III.1. Analyses du test de pelage.....	34
III.1.1. Analyse en contraintes.....	34
III.1.2. Analyse en énergie.....	36
III.1.3. Bilan global.....	39
III.2. Relation pelage / viscoélasticité.....	40
III.3. Rupture saccadée ou stick-slip.....	42
IV. VIEILLISSEMENT.....	44
IV.1. Définition.....	44
IV.2. Cinétique de diffusion d'une petite molécule dans un polymère.....	44
IV.2.1. Diffusion fickienne.....	44
IV.2.2. Diffusions non fickiennes.....	46
IV.3. Vieillissement par absorption de solvant.....	47
IV.3.1. Interactions solvant/polymère.....	47
IV.3.2. Conséquences physiques.....	48
IV.3.3. Conséquences chimiques.....	50
IV.4. Conséquences d'un vieillissement en milieu humide sur les polyamides.....	52
IV.4.1. Diffusion de l'eau dans les PA.....	52
IV.4.2. Influence du vieillissement sur les propriétés.....	55

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre II : Matériaux, Techniques et Caractérisations

INTRODUCTION

I. LES MATERIAUX : LE PA11 ET LA COLLE-SOLVANT.....	63
I.1. Les éprouvettes en PA11.....	63
I.2. La colle-solvant.....	64
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	65
II.1. Tests mécaniques.....	65
II.1.1. Montage de pelage.....	65
II.1.2. Essai de traction.....	67
II.2. Caractérisations physico-chimiques.....	68
II.2.1. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC)	68
II.2.2. Analyse viscoélasticimétrique (DMTA)	70

II.2.3. Gravimétrie.....	71
II.2.4. Densimétrie.....	71
II.2.5. Conditions de vieillissement et de séchage.....	72
II.2.6. Mouillage.....	72
III. CARACTERISATION DES MATERIAUX ET DES EPROUVETTES COLLEES.....	75
III.1. Les éprouvettes en PA11.....	75
III.1.1. Films.....	75
III.1.2. Tubes.....	78
III.1.3. Manchons.....	79
III.1.4. Haltères.....	80
III.2. Colle-solvant.....	81
III.2.1. Analyse des constituants de la colle-solvant.....	81
III.2.2. Calcul des paramètres de solubilité.....	84
III.2.3. Calcul des paramètres moléculaires.....	85
III.3. Les éprouvette collées.....	88
III.3.1. Conservation des matériaux.....	88
III.3.2. Epreuves de pelage.....	88
III.3.3. Protocole des assemblages tube/manchon.....	90

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre III : Structure du joint et mécanismes d'adhésion

INTRODUCTION

I. DIFFUSION DE LA COLLE-SOLVANT DANS LE JOINT.....	97
I.1. Absorption et diffusion de la colle-solvant dans le PA11.....	97
I.1.1. Absorption de la colle-solvant.....	97
I.1.2. Evaporation et diffusion de la colle-solvant.....	98
I.2. Influence de la colle-solvant sur le PA11.....	100
I.2.1. Conséquences sur la structure du PA11.....	100
I.2.2. Influence sur les propriétés mécaniques.....	103
I.2.3. Observation de la microstructure.....	105
I.3. Suivi du solvant dans le joint collé.....	107
I.3.1. Evaporation au cours du séchage.....	107
I.3.2. Diffusion du solvant dans une éprouvette collée.....	107

II. INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LA RESISTANCE DES JOINTS.....	114
II.1. Durée de pré-séchage.....	114
II.2. Durée et température de séchage.....	117
II.2.1. Etude des premières heures de séchage à 20°C.....	117
II.2.2. Séchage à différentes températures et durées longues.....	120
II.3. Quantité de colle.....	125
II.3.1. Energie de pelage.....	125
II.3.2. Stick-slip.....	126
II.3.3. Observations des faciès de rupture.....	130
II.4. Discussion.....	133

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre IV : Vieillissement

INTRODUCTION

I. VIEILLISSEMENT DU POLYAMIDE 11.....	141
I.1. Cinétique d'absorption d'eau.....	141
I.1.1. Films en PA11.....	141
I.1.2. Tubes et manchons.....	144
I.1.3. Eprouvettes haltères.....	148
I.2. Evolution des propriétés physiques.....	149
I.2.1. Relaxations α et β lors d'un vieillissement à 20°C.....	149
I.2.2. Température de transition vitreuse à différentes températures de vieillissement.....	149
I.2.3. Evolution des domaines cristallins.....	151
I.2.4. Observations visuelles.....	152
I.3. Evolution des propriétés mécaniques.....	154
I.4. Conclusion de l'étude sur le vieillissement du PA11.....	156
II. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU JOINT COLLE.....	158
II.1. Vieillissement de la jonction collée film/film.....	158
II.1.1. Variation de masse sous l'effet de l'eau et de la température.....	158
II.1.2. Vieillissement et pelage.....	160
II.1.3. Observation des conséquences du vieillissement.....	163
II.2. Vieillissement de l'assemblage tube/manchon.....	165
II.2.1. Variation de la masse sous l'effet de l'eau et la température.....	165
II.2.2. Evolution de la résistance des joints.....	167
II.2.3. Observation des conséquences du vieillissement.....	172

II.3. Rupture dans le joint au cours du vieillissement.....	174
II.3.1. Comparaison entre assemblages collés film/film et tube/manchon.....	177
II.3.2. Etude de la dégradation des joints collé.....	179
II.4. Conclusion de l'étude sur le vieillissement du joint collé.....	183

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Conclusion générale

Annexes

1. Calcul des composantes de l'énergie de surface du PA11
2. Calcul du coefficient correctif β
3. Influence du séchage sur l'absorption

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation de canalisations en matière plastique pour la réalisation et la rénovation de réseaux de distribution constitue l'une des avancées importantes de l'industrie gazière de ces trente dernières années. La jonction des canalisations thermoplastiques se fait selon le principe d'adhésion par diffusion de chaînes macromoléculaires de part et d'autre de l'interface.

Le polyéthylène est le polymère thermoplastique couramment employé par la plupart des compagnies car ses caractéristiques techniques ont permis la mise au point d'installations sûres et économiquement compétitives. Il présente un inconvénient majeur qui est la difficulté de l'assembler sans fusion de la zone concernée, c'est-à-dire qu'il nécessite un collage par diffusion sous l'effet de la température (électro-soudage). Or cette technique nécessite des installations sur chantier assez lourdes. Une compagnie de gaz australienne (AGL) a développé, au début des années 70, une technique fondée sur des tubes en polyamide 11, assemblés par collage. Les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques du polyamide 11 semblent par ailleurs intéressantes. Gaz de France a jugé important d'évaluer précisément l'intérêt technique et économique de cette technologie concurrente pour les réseaux de distribution.

Les réseaux enterrés doivent avoir une durée de vie minimale de 50 ans mais, sous l'influence de l'humidité et de la température, une dégradation des jonctions peut entraîner un problème de fiabilité des installations. De telles durées sont importantes si l'on considère que les matériaux plastiques sont historiquement des matériaux "récents", tout comme les théories développées sur les phénomènes de diffusion des chaînes macromoléculaires, et que les données expérimentales actuelles sur la durée de vie à long terme sur de tels joints collés sont peu nombreuses.

L'objectif de l'étude est d'évaluer la durée de vie à long terme d'assemblages en polyamide 11, collés par le biais d'une colle-solvant, sous l'effet de l'eau et la température.

L'étude, financée par Gaz de France, se décompose en quatre parties. La première est une étude bibliographique et présente les principales notions théoriques utilisées au cours des chapitres suivants. La seconde introduit les matériaux (polyamide 11 et colle-solvant), les techniques expérimentales utilisées ainsi que les deux types d'assemblages collés qui seront testés. Ces derniers se présentent sous la forme d'éprouvettes "film/film", plus appropriées à une étude fondamentale, et d'éprouvettes que nous nommerons "tube/manchon" et qui modélisent la jonction réelle.

Les deux dernières parties "Structure du joint et mécanismes d'adhésion" et "Vieillessement" présentent l'étude expérimentale proprement dite. Nous étudions dans un premier chapitre les paramètres qui influent sur la formation du joint (tels que les conditions de séchage et la quantité de colle utilisée), afin d'étudier la formation du joint et d'améliorer le procédé de collage. Puis nous nous intéressons à l'influence des conditions de vieillissement (eau et température) sur la résistance des joints collés, afin d'extrapoler le comportement à long terme. Au début de ces derniers chapitres figure un tableau récapitulatif des essais réalisés (éprouvettes, techniques et objectifs) afin de faciliter la compréhension du lecteur.

BIBLIOGRAPHIE

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I. UN POLYAMIDE PARTICULIER : LE PA11	3
I.1. Synthèse du PA11 et applications.....	3
I.2. Structures cristalline et amorphe du PA11	5
I.2.1. Morphologie.....	5
I.2.2. Polymorphisme de la structure cristalline.....	6
I.2.3. Phase amorphe	8
I.3. Propriétés générales du PA11.....	9
I.3.1. Propriétés physiques	9
I.3.2. Relaxations α , β , γ	11
I.3.3. Résistance à l'environnement.....	12
I.3.4. Propriétés électriques et mécaniques	14
II. ADHESION - DIFFUSION DES CHAINES POLYMERES	15
II.1. Les polymères et leurs solutions	16
II.1.1. Propriétés d'une chaîne macromoléculaire seule.....	16
II.1.2. Chaîne en présence de solvant.....	17
II.2. Dynamique des polymères.....	19
II.2.1. Mouvement des polymères en solution diluée	19
II.2.2. Notions de concentration critique et d'enchevêtrement.....	20
II.2.3. Diffusion de chaînes dans les systèmes enchevêtrés.....	21
II.3. Interdiffusion à une interface symétrique polymère-polymère	23
II.3.1. Modèle de reptation et de chaînes mineures.....	23
II.3.2. Dynamique des chaînes à l'interface.....	25
II.4. Mécanique.....	28
II.4.1. Energie de rupture et paramètres moléculaires	28
II.4.2. Modèles micromécaniques	30

III. TEST DE PELAGE.....	34
III.1. Analyses du test de pelage.....	35
III.1.1. Analyse en contraintes	35
III.1.2. Analyse en énergie	37
III.1.3. Bilan global	40
III.2. Relation pelage / viscoélasticité	41
III.3. Rupture saccadée ou stick-slip	43
IV. VIEILLISSEMENT.....	46
IV.1. Définition	46
IV.2. Cinétique de diffusion d'une petite molécule dans un polymère.....	46
IV.2.1. Diffusion fickienne	46
IV.2.2. Diffusions non fickiennes	48
IV.3. Vieillissement par absorption de solvant.....	49
IV.3.1. Interactions solvant/polymère	49
IV.3.2. Conséquences physiques.....	50
IV.3.3. Conséquences chimiques	52
IV.4. Conséquences d'un vieillissement en milieu humide sur les polyamides.....	54
IV.4.1. Diffusion de l'eau dans les PA.....	54
IV.4.2. Influence du vieillissement sur les propriétés.....	57

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Le chapitre bibliographique a comme objectifs d'introduire les principales notions abordées dans l'étude générale, de replacer certains domaines dans leur contexte historique ou de les approfondir de manière plus théorique. Divisé en quatre sections, il suivra de près les thèmes des chapitres suivants.

Le premier paragraphe est une présentation du matériau polymère considéré, le Polyamide 11, en particulier de sa structure moléculaire et de ses caractéristiques fondamentales (liaisons H, cristallinité...) qui déterminent ses propriétés physiques et mécaniques dont on précisera quelques ordres de grandeurs.

Dans notre étude, le mécanisme de base de l'adhésion est la diffusion de chaînes macromoléculaires sous l'action d'un solvant. La seconde partie, plus théorique, développera donc les relations polymère/solvant puis les modèles dynamiques des chaînes macromoléculaires conduisant à la formation d'une interface. Les caractéristiques de l'interdiffusion des chaînes vont en effet conditionner la résistance mécanique du joint, à travers les micromécanismes mis en jeu lors de la sollicitation.

Nous verrons que le test de mesure de l'adhérence est primordial, ainsi que les conditions expérimentales. Notre étude fondamentale du joint collé repose principalement sur l'essai de pelage, nous lui consacrons donc le troisième paragraphe. Ce test a fait l'objet de nombreuses études approfondies par le passé et on abordera succinctement les différentes méthodes d'analyses des résultats en termes de contraintes ou d'énergie à rupture. Etant donné notre système particulier de collage par diffusion, on s'intéressera particulièrement aux contributions viscoélastiques et/ou plastiques et aux paramètres moléculaires intervenant dans les mécanismes de rupture.

La quatrième et dernière partie, est consacrée au vieillissement hygrothermique des polymères. Nous aborderons notamment la cinétique de diffusion d'une petite molécule puis les conséquences d'un vieillissement en milieu humide, en particulier sur un polymère hydrophile tel que le polyamide.

I. UN POLYAMIDE PARTICULIER : LE PA11

Dans les années 30 les travaux de Carothers pour la compagnie Du Pont conduisent, à partir de l'acide adipique et d'hexaméthylène diamine, à la synthèse d'une molécule de haute masse molaire : le polyamide 6-6. Les polyamides (PA), plus connus sous le terme générique de Nylon, ont connu un développement rapide car, premiers polymères obtenus sous forme semi-cristalline, ils possédaient une température d'utilisation élevée et de bonnes propriétés mécaniques. D'abord produits sous forme de fibres, leur usage s'est ensuite étendu aux résines techniques. Il existe aujourd'hui une très grande variété de polyamides ou copolymères polyamides.

La nomenclature des polyamides aliphatiques linéaires dépend de leur mode de synthèse. Ils sont obtenus soit par polycondensation d'un acide dicarboxylique avec une diamine (type AABB) ou d'un ω -aminoacide, soit par polyaddition par ouverture de cycle lactames (type AB). Les lettres A et B représentent respectivement les groupes amine et acide.

<u>type AABB</u>	diamine n + diacide m	→	PAnm	$[-NH-(CH_2)_n-NH-CO(CH_2)_{m-2}-CO-]$
	aminoacide n	→	PAn	
<u>type AB</u>				$[-NH-(CH_2)_{n-1}-CO-]$
	lactame	→	PAn	

Les polyamides aliphatiques sont identifiés par les nombres n et m qui indiquent le nombre d'atomes de carbone dans le(s) monomère(s) de départ. De manière plus générale, suivant la parité des indices n et m on parle de polyamide pair, impair, pair-pair, pair-impair, etc...

Nous nous intéresserons plus particulièrement au polyamide 11, également appelé poly(undécanamide), en présentant successivement son mode de synthèse, sa structure moléculaire, ainsi que ses principales propriétés.

I.1. Synthèse du PA11 et applications

Le polyamide 11, synthétisé pour la première fois par Carothers en 1935 (Kohan, 1973), est produit à l'échelle industrielle en France depuis 1955. On rencontre souvent le nom commercial de Rilsan ou Nylon 11.

Sa formule développée est : $HOOC-[-(CH_2)_{10}-NH-CO-]_m-(CH_2)_{10}-NH_2$

Le monomère est préparé à partir de d'huile de ricin, traitée par du méthanol et oxydée en acide undécylénique. Celui-ci, par réactions successives avec le bromure d'hydrogène HBr et l'ammoniaque NH_3 permet d'obtenir l'acide ω -amino undécanoïque (Fig.I.1).

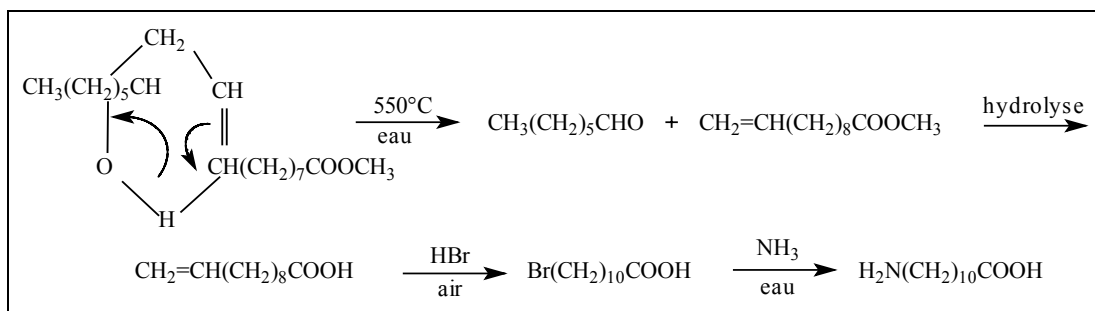


Figure I.1 Synthèse de l'acide ω -amino undécanoïque (Kohan, 1973)

Le polyamide 11 est préparé par condensation de cet acide, sous azote, à une température de 250°C environ. Les taux de conversion atteints sont généralement élevés (Fig.I.2).

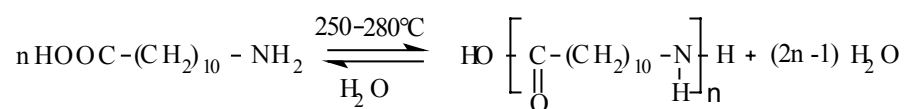


Figure I.2 Réaction de polycondensation du PA11

Du fait de la longueur des motifs aliphatiques $-\text{CH}_2-$ et de la disposition des groupes amide dans la chaîne, les polyamides ont des structures variées dont dépendent toutes leurs propriétés et offrent une large gamme de domaines d'application. De manière générale, ils présentent une résistance élevée à la rupture en traction, de bonnes propriétés mécaniques dans un large domaine de température (entre -50°C et $+170^\circ\text{C}$ selon la structure), une résistance aux chocs répétés et aux sollicitations à grande vitesse, une tenue en fatigue, une résistance aux solvants et aux huiles. Leurs faiblesses sont une grande sensibilité à l'humidité et à l'oxydation à haute température ainsi qu'une résistance limitée au feu.

Voici quelques exemples d'utilisations du PA11, classés par secteurs industriels :

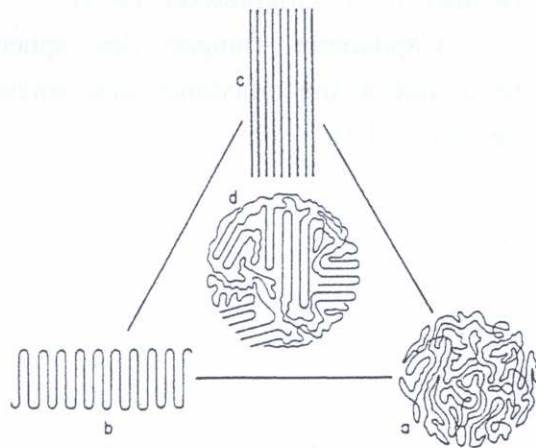
- automobile : raccords et canalisations d'essence, conduites de freinage pneumatique, circuits hydrauliques et pneumatiques, pièces de transmission, recouvrement de pièces mécaniques
- électricité et électronique : connecteurs, prises, câbles de couvertures chauffantes, gainage de fibres optiques
- médical: cathéters, seringues
- industries pétrolières et gazières : flexibles de collecte off shore, canalisations et raccords pour distributions de gaz
- agro-alimentaire : films alimentaires, mousses, canalisations pour fluides alimentaires
- sports et loisirs : semelles de chaussures, éléments de raquette de tennis, têtes de marteaux

On les trouve également dans le domaine des composites, comme matrice polymère avec renforts pour l'amélioration des propriétés mécaniques (fibres de verre ou de carbone) ou pour l'amélioration des propriétés autolubrifiantes (graphite).

I.2. Structures cristalline et amorphe du PA11

I.2.1. Morphologie

Il est généralement admis que la morphologie d'un polymère est une combinaison de 3 conformations différentes (Fig.I.3.a.b.c) :



(a) pelote statistique, ou molécules irrégulièrement repliées, caractéristiques de l'état amorphe

(b) chaînes repliées, composantes des structures lamellaires

(c) chaînes étirées (en extension)

(d) représente une combinaison de (a), (b) et (c).

Figure I.3 Conformations possibles d'une macromolécule linéaire (Van Krevelen, 1990)

Les polyamides sont des polymères semi-cristallins, c'est à dire qu'ils sont formés de zones cristallines et de zones amorphes, inter ou intra-cristallines.

Dans les zones cristallines, les molécules se replient pour former des lamelles, lesquelles s'arrangent ensuite sous forme de sphérolites. Les tailles et orientations de ces derniers dépendent de l'élaboration, en particulier de la vitesse de refroidissement ou des processus de mise en œuvre tels que l'étirage (drawing) ou le laminage (rolling). La figure I.4 indique l'échelle de taille des différents niveaux de structure cristalline.

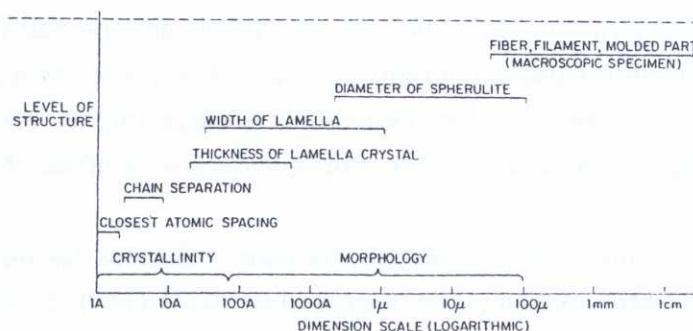


Figure I.4 Echelles d'observation des différents niveaux de structure cristalline (Kohan, 1973)

Les propriétés de biréfringence des sphérolites proviennent de l'arrangement radial des lamelles et sont à la base de leur mise en évidence grâce à des polariseurs croisés ("croix de Malte"). Elles permettent de déterminer les axes optiques majeur (indice de réfraction le plus élevé) et mineur du sphérolite. Si le sphérolite croît avec son rayon parallèle à l'axe principal des cristaux, il est appelé "sphérolite à biréfringence positive" ou "sphérolite positif", si la croissance s'effectue suivant l'axe mineur, on parle alors de "sphérolite négatif".



La cristallisation des polyamides s'effectue sous forme sphérolitique et, pour le polyamide 11, les seuls sphérolites observés sont les sphérolites négatifs à aspect frangé. (Kohan, 1973 ; Gogolewski, 1979).

L'apparence frangée des sphérolites serait due à une croissance des lamelles en hélice (Fig.I.5).

Figure I.5 Sphérolites à aspect frangé du PA11 (Kohan, 1973)

I.2.2. Polymorphisme de la structure cristalline

La cristallinité des nylons dépend de l'alignement des chaînes et de la régularité de formation des liaisons hydrogène. La structure cristalline des nylons aliphatiques peut présenter deux phases principales : la phase α (ou β) (sous laquelle cristallisent les polyamides impairs les plus importants commercialement), et la phase γ .

La phase α , stable, correspond à une structure cristallographique triclinique avec un motif constitutif par cellule unité. Les molécules, liées par des liaisons H, sont disposées en zigzag plane dans des feuillets empilés les uns sur les autres.

La phase β résulte d'une faible perturbation de la phase α . Elle est mise en évidence sur les diagrammes de diffraction X de fibres car elle se rencontre principalement dans des échantillons possédant un très haut degré d'orientation. Son interprétation n'est pas clairement explicitée : les phases α et β correspondent certainement à différentes étapes dans un continuum de stades d'organisation.

La phase γ est caractéristique de la majorité des nylons de type pair-impair, impair-pair, impair-impair et pair. L'empilement est pseudo-hexagonal, c'est à dire que le réseau ne possède pas toutes les symétries d'une structure hexagonale. Les liaisons H, presque totales, entraînent une structure plus compacte et un motif répétitif de la chaîne plus court que dans le cas d'une chaîne en extension.

Pour un polyamide sous forme triclinique, les deux réflexions les plus intenses d'un spectre de rayons X (RX) correspondent au plan (100) et au doublet (010)-(110). Si la cristallinité est élevée, ces pics sont bien résolus et une mesure de leur séparation donne une indication du degré d'ordre. Lorsque l'ordre est très faible, les deux pics sont presque confondus et une confusion existe alors dans la dénomination de cette structure intermédiaire souvent appelée dans la littérature pseudo hexagonale, bien qu'elle ne corresponde pas à la phase γ . Les plans (010) sont parallèles aux plans liés par liaisons H et l'axe c est choisi parallèle à l'orientation des chaînes macromoléculaires par convention (Fig.I.6).

Il est souvent difficile pour les polyamides de déduire un degré de cristallinité d'un spectre de RX car la séparation entre pics cristallins et fond amorphe est délicate. Cette mauvaise résolution est due aux imperfections du réseau cristallin et à la petite taille des cristallites.

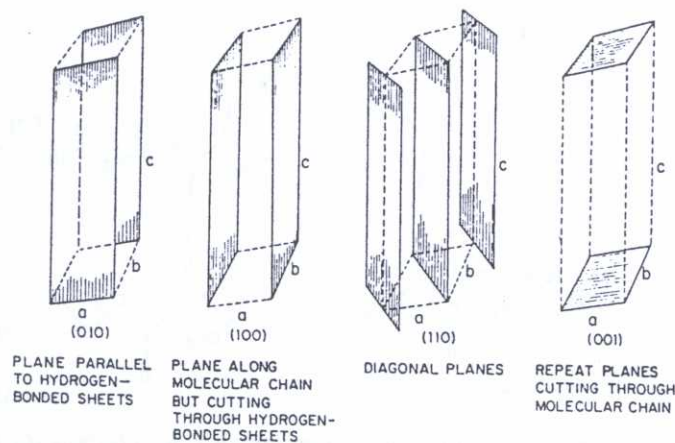


Figure I.6 Plans cristallographiques principaux du PA6-6 (Kohan, 1973)

Les nylons impairs tels que le PA11 cristallisent principalement sous la forme α (ou β), mais en réalité, la méthode d'élaboration peut conduire à des phases intermédiaires, en particulier des structures pseudo hexagonales, plus ou moins proches des 2 phases principales α et γ (Fig.I.7.a). La méthode d'obtention des films, par exemple, peut entraîner des phases cristallisées très proches de la phase α (Fig.I.7.b). De même, un recuit permet une transition $\gamma \rightarrow \alpha$, ou des cristaux plus ou moins parfaits (Fig.I.7.c) (Gogolewski, 1979 ; Kim et coll., 1985).

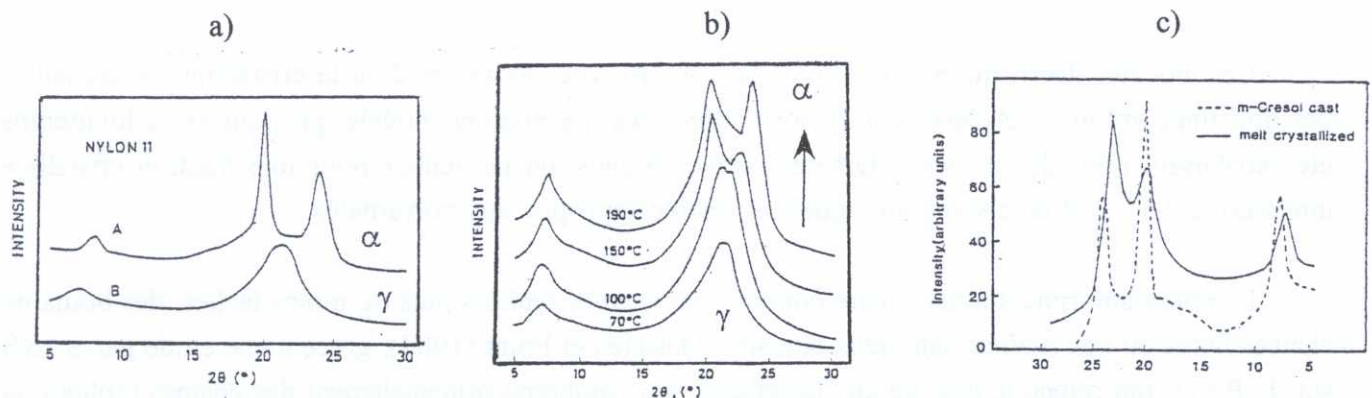


Figure I.7 Spectres de diffraction X a) film précipité d'une solution (A) et film trempé (B)
b) superposition des spectres d'un film élaboré par solution de m-crésol et d'un film refroidi depuis l'état fondu (a et b tirés de Onogi et coll., 1974).
c) film recuit à 70°C, 100°C, 150°C, 190°C (Kim et coll., 1985)

L'analyse IR permet également de mettre en évidence les formes α ou γ qui ont des bandes d'absorption différentes dans la zone 700 cm^{-1} .

Dans le cas des polyamides impairs l'arrangement des chaînes et la formation des liaisons hydrogène peut être aussi bien parallèle qu'antiparallèle (Fig.I.8). Les analyses par rayons X ne permettant pas de trancher de manière absolue, un désaccord existe pour savoir quel arrangement prédomine. Certains considèrent la forme antiparallèle plus probable parce qu'elle requiert un moindre réarrangement des chaînes lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu et parce qu'elle est inévitable dans le cas de replis de chaîne.

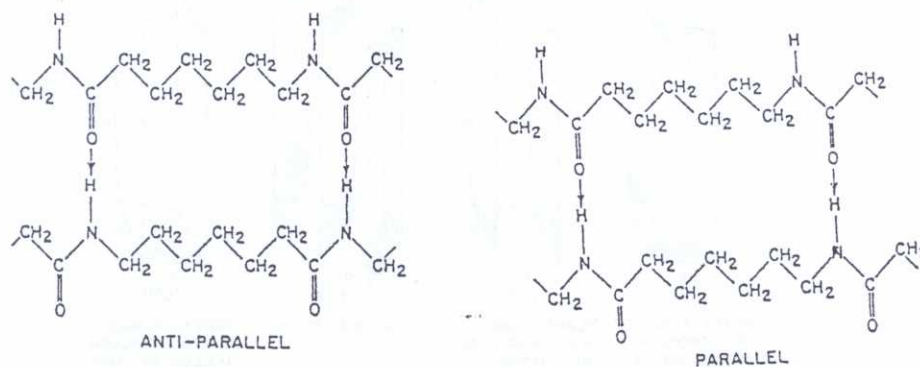


Figure I.8 Représentation schématique des arrangements des chaînes du PA7 (Kohan, 1973)

I.2.3. Phase amorphe

Deux modèles sont proposés pour décrire l'arrangement des zones cristalline et amorphe :

- un système à deux phases constitué d'une phase ordonnée, sur des domaines de taille de l'ordre d'une cristallite, et une autre phase, bien distincte, désordonnée (amorphe) ;
- un système à une phase où les parties amorphes sont en réalité des défauts d'une phase ordonnée.

Ces modèles décrivent en fait deux types de structures extrêmes dont la cristallinité et les tailles des domaines ordonnés et désordonnés sont différentes. Le premier modèle, plus ancien, a longtemps été satisfaisant pour décrire les polymères semi-cristallins, en particulier pour une fraction cristalline inférieure à 0,8 : c'est la raison pour laquelle il semble approprié aux polyamides.

La phase amorphe interlamellaire contient des chaînes repliées plus ou moins lâches, des bouts de chaînes libres ou des chaînes liant deux lamelles. Dosières et Point (1984), grâce à une étude par SAXS sur du PA11, ont retenu le modèle dit "lamellaire" qui comprend principalement des chaînes repliées au détriment de chaînes liens. Ils en déduisent de plus une taille de lamelle de 7,3 nm (Fig.I.9).

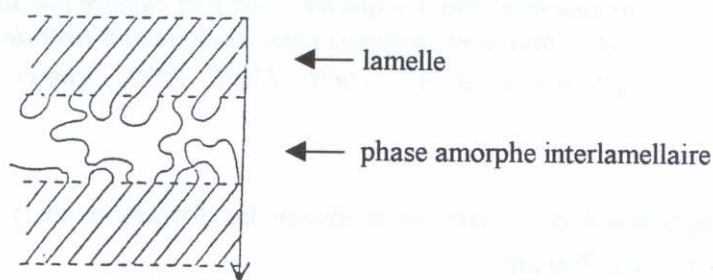


Figure I.9 Phase amorphe interlamellaire (Dosières et Point, 1984)

Plus récemment, un autre modèle a proposé de prendre en compte l'influence des fractions cristallines qui réduiraient la mobilité des chaînes des parties amorphes situées dans leur voisinage par rapport aux chaînes appartenant à des zones amorphes plus éloignées (Van Krevelen, 1990).

I.3. Propriétés générales du PA11

Le but de ce paragraphe est de présenter un certain nombre de caractéristiques physiques et mécaniques du polyamide 11 en faisant apparaître les similitudes, ou au contraire ce qui le distingue des autres "classes" de PA.

I.3.1. Propriétés physiques

Fusion

Dans une même série de polyamides, le point de fusion est d'autant plus élevé que le rapport "groupes amides/groupes aliphatiques" au sein du motif constitutif de la chaîne est plus important. D'autre part, pour une concentration en groupes CONH donnée, les points de fusion iront décroissants selon que le polyamide appartienne à la classe PA pair-pair, PA impair ou PA pair.

Les températures de fusion dépendent non seulement de la structure du PA (longueur et arrangement des chaînes), mais aussi de la méthode utilisée pour leur détermination (Tab.I.1). La plage de fusion est en général assez étroite. La température de fusion du PA11 varie entre 182°C et 200°C (Kohan, 1973 ; Schroeder et Cooper, 1976 ; Van Krevelen, 1990).

Lorsqu'une méthode calorimétrique (DSC) est utilisée, la largeur du pic de fusion donne des indications sur le degré d'ordre, l'homogénéité ou les forces entre les chaînes des cristaux. L'enthalpie de fusion du PA11 cristallin est de l'ordre de 41,4 kJ.mol⁻¹ (soit 226 J.g⁻¹) (Gogolewski, 1979).

Method	Melting point (°C)			
	Nylon-11	Nylon-6	Nylon-610	Nylon-66
Fisher-Johns	191 (188-194)	220 (218-226)	219 (216-223)	260 (256-263)
Capillary	190 (188-193)	219 (214-223)	217 (212-221)	259 (254-266)
Kofler Hot Stage	191 (185-196)	221 (214-230)	220 (212-230)	261 (250-268)
X-Ray	192	226	227	267
DTA, start	188	220	221	261
peak	192	224	224	264
end	194	228	226	269

Tableau I.1 Détermination des températures de fusion de PA par différentes méthodes (Kohan, 1973)

Le suivi des bandes NH par spectrométrie IR a permis de montrer que, même à l'état fondu, une fraction importante des groupes amide reste liée par liaisons hydrogène ce qui peut justifier la faible valeur de l'entropie de fusion, caractéristique commune à tous les polyamides (Tobin et Carrano, 1956).

Transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) est déterminée par la phase amorphe, sa nature (§I.2.3) et la raideur de la chaîne (nombre de groupes amide et intensité des liaisons hydrogène).

Empiriquement, la température de transition vitreuse peut être calculée à l'aide d'une méthode de contributions de groupes, ou encore déduite de la température de fusion par la relation : $T_g/T_f = 2/3$ (Van Krevelen, 1990). Cette dernière relation appliquée au PA11 permet d'estimer la plage de transition vitreuse entre 30 et 42°C.

Expérimentalement, la méthode de détermination (DSC, DMTA) ainsi que les conditions expérimentales influent sur la valeur relevée d'où les grandes disparités d'un auteur à l'autre (Tab.I.2).

T_g (°C)	46°C (Van Krevelen, 1990)	30°C (Trotignon et coll.,1994)	43°C (Enc. Pol. Sc. Eng., 1969)
---------------------------	---------------------------	--------------------------------	---------------------------------

Tableau I.2 Valeurs de la transition vitreuse du PA11

Densité

La densité d'un matériau semi-cristallin peut être calculée par une loi des mélange en utilisant des densités des phases cristalline (ρ_c) et amorphe (ρ_a) et la proportion relative de chacune d'elles. Le tableau I.3 ci-dessous présente diverses valeurs expérimentales relevées dans la littérature.

ρ_c	ρ_a	Références
1,12 - 1,23	1,01	Van Krevelen (1990)
	1,01	Gogolewski (1979)
	1,15	Trotignon et coll. (1994)
$\rho_{\text{moyen}} = 1,04 - 1,05$		Puffr et Kubanek (1991)

Tableau I.3 Densité des phases amorphe et cristalline du PA11

I.3.2. Relaxations α , β , γ

Les relaxations viscoélastiques (mesurées par le pendule de torsion ou par DMTA) correspondent à l'activation de divers types de mouvements moléculaires dans la structure du polymère. Elles sont étroitement liées aux relaxations observées par analyse diélectrique.

La transition α met en jeu des segments de chaîne assez longs dans les parties amorphes et elle est généralement associée à la température de transition vitreuse du matériau mesurée par des méthodes calorimétriques. La largeur du pic à mi-hauteur ainsi que son intensité donnent des indications sur les interactions présentes dans les parties sollicitées. La transition α est sensible à la présence d'une molécule plastifiante.

L'origine des mouvements moléculaires responsables de la seconde transition, appelée β , n'est pas clairement établie (Serpe et Chaupard, 1996). La transition β semble liée à la présence de liaisons hydrogène entre chaînes. Nous discuterons de manière plus détaillée des facteurs agissant sur cette transition dans la section IV.

La transition γ apparaît à des températures plus basses, autour de 140K. Elle est généralement associée aux mouvements de relaxation des portions méthylène mais des mesures diélectriques ont montré que les dipôles amide y participent également (Bares et Janacek, 1967) et que la présence d'eau peut la modifier (Kohan, 1973).

La température, le taux d'humidité relative, ou plus généralement la présence d'une molécule plas-tifiante, sont les principaux paramètres qui induisent des changements sur les conformations des chaînes ou les interactions entre elles, sur leur mobilité, et donc sur les températures des relaxations α , β , γ .

I.3.3. Résistance à l'environnement

L'objectif de ce paragraphe est de fournir un aperçu général de la résistance des PA à un environnement chimique. Les rôles particuliers de l'eau ou des solvants propres au PA11 seront détaillés dans les parties suivantes.

Agents chimiques

Les polyamides présentent une bonne résistance à l'action d'un grand nombre de substances chimiques tels que les huiles, hydrocarbures, esters, éthers, cétones, ou aldéhydes ainsi qu'à l'eau salée. En général, les polyamides sont plus résistants aux bases qu'aux acides.

Deux paramètres principaux gouvernent la relation polyamide/solvant : la proportion de phase cristalline, puisque la pénétration du solvant sera facilitée dans les phases amorphes moins organisées, mais surtout la capacité qu'aura le solvant à détruire les liaisons hydrogène responsables de la cohésion des PA dans les parties cristallines comme amorphes.

Les solvants susceptibles de gonfler ou détruire les PA sont donc ceux contenant un ion H^+ capable de concurrencer l'hydrogène du groupe amide lié au groupe carboxyle. Ainsi, les polyamides seront plus sensibles aux alcools (phénol, crésol), hydrocarbures aromatiques ou halogénés, acides minéraux forts, eau, ou aux solutions concentrées de sels dont les cations peuvent former des complexes relativement stables avec les groupements amides (K, Li, $ZnCl_2$...).

Le tableau I.4 ci-dessous donne les valeurs d'absorption de différents solvants pour les PA6, PA6-6, PA6-10, PA11.

Nylon	% Wt gain ^a			
	6	66	610	11
Water	11	10	4	1.8
Methyl alcohol	19	14	16	9.5
Ethyl alcohol	17	12	13	10.5
n-Propyl alcohol	18	12	17	--
n-Butyl alcohol	16	9	17	--
Ethylene glycol	13	10	4	--
Glycerol	3	2	2	--
Benzyl alcohol	55	38	40	--
Phenylethyl alcohol	31	9	29	--
Acetaldehyde	16	14	16	--
Benzaldehyde	26	10	35	--
Methylene chloride	20	16	24	19
Chloroform	34	27	40	33
Trichlorethylene	5	4	20	--
Perchlorethylene	2	2	3	11
Carbon tetrachloride	4	2	3	4.5
Acetone	4	2	5	4.5
Methyl acetate	3	2	5	5.5
Aliphatic hydrocarbons	1	1	1	1
Benzene	1	1	4	7.5
Toluene	1	1	3	6.8
Cyclohexane	1	1	1	1

^a Low crystallinity specimens equilibrated at room temperature. Adapted from Ref. 47.

Tableau I.4 Comparaison de l'absorption de solvants
par le PA6, PA6-6, PA6-10, PA11
(Kohan, 1973)

Outre la température et la présence ou non de contraintes qui peuvent accélérer l'absorption d'un solvant donné, la nature elle-même du polyamide joue un rôle (fréquence des groupes amides). L'acide formique par exemple dissout la majorité des polyamides excepté le polyamide 11 dont le meilleur solvant est le méthyl phénol (crésol).

Photooxydation et agents atmosphériques

Le vieillissement atmosphérique entraîne une fragilisation et un changement de couleur du matériau. Les polyamides ne résistent que moyennement à l'action de la lumière solaire, combinée à l'oxygène de l'air, ou à une radiation plus énergétique. On peut alors avoir des réactions de réticulation ou au contraire des coupures de chaînes et formation de radicaux libres.

I.3.4. Propriétés électriques et mécaniques

Nous nous contenterons de donner un aperçu des principales propriétés électriques et mécaniques par un tableau récapitulatif de différentes valeurs données dans la littérature (Tab.I.5).

PROPRIETES	UNITES	(1)	(2)	(3)
Masse volumique	g.cm^{-3}	1,04	1,05	1,03
Température de fusion	°C	183 - 187		
Contrainte au seuil d'écoulement	MPa	-40°C 55-70 23°C 34		36
Allongement au seuil d'écoulement	%	23°C 20		22
Contrainte à la rupture	MPa	-40°C 65 23°C 53-58	(ASTM D638) 58	(ISO R527) 58
Allongement à la rupture	%	-40°C 40 23°C 300-350	(ASTM D638) 330	300
Module de traction	MPa			
Module de flexion	MPa	970 - 1200	1000	1000
Dureté Rockwell		R108	R108	R108
Conductibilité thermique	W.(m.K)^{-1}	0,290		
Résistivité transversale	$\Omega.\text{cm}$	$7,8 \times 10^{13}$	4×10^{14}	
Constante diélectrique		100Hz-10MHz : 3,7	100Hz-10MHz : 44	1MHz : 4
Facteur de pertes diélectriques		100Hz-10MHz : 0,05		1MHz : 0,03

Tableau I.5 Propriétés du PA11

(1) Trotignon et coll. (1994) - (2) Puffr et Kubanek (1991) - (3) Document interne GDF

Synthèse

Le PA11 est un polymère thermoplastique, semi-cristallin, appartenant à la classe des PA impairs. La majorité de ses propriétés sont conditionnées par la présence des liaisons hydrogène entre les chaînes, et par conséquent, par les facteurs susceptibles de les modifier (concentration en groupes amides du motif constitutif, intensité des interactions entre les groupes...), ainsi que par la proportion de phase cristalline et sa morphologie (taille des sphérolites, degré d'organisation).

La diversité de ses applications, seul ou comme matrice de composite, reflète les principales qualités du PA11 (bonnes propriétés mécaniques, résistance à de nombreux solvants et bases, ...). Cependant, comme tous les polyamides, un défaut majeur est sa sensibilité à l'humidité. Nous consacrerons la section IV du chapitre bibliographique à étudier l'influence de ce facteur sur le PA11.

II. ADHESION - DIFFUSION DES CHAINES POLYMERES

Les mécanismes d'adhésion sont encore assez mal connus et font appel à des domaines pluridisciplinaires. Les principales théories sont : l'ancrage mécanique, les forces électrostatiques, la formation de liaisons chimiques, l'adsorption thermodynamique (ou mouillage), les couches de faible cohésion et la théorie de la diffusion (Shanahan, 1991). C'est cette dernière qui est le mécanisme prédominant dans les systèmes de cette étude que nous allons développer plus en détail.

Le terme générique *d'interdiffusion* est souvent employé pour décrire des processus de mélange, d'enchevêtrement ou d'homogénéisation à une interface, à une échelle moléculaire ou macroscopique.

Proposée par Voyutskii en 1949 (Voyutskii et Margolina, 1957) pour expliquer l'autohésion des élastomères, la diffusion de chaînes polymères de part et d'autre d'une interface intervient dans différents procédés :

- la pégosité (tack) d'élastomères, ou la résistance à cru (green strength), causées par la présence de forces dispersives à travers l'interface et par l'interdiffusion de longues chaînes de molécules entre deux élastomères identiques non réticulés.
- le soudage (welding) entre deux polymères vitreux ou semi-cristallins, de même nature ou compatibles. Il se réalise à une température supérieure à la T_g des polymères par chauffage ou par l'action d'un solvant. On parle aussi de cicatrisation (crack healing) lorsque les deux surfaces sont reconstituées après rupture.
- le mélange de polymères non miscibles ou peu miscibles. Dans ce cas, pour augmenter la très faible épaisseur de diffusion, on a recours à des compatibilisants sous forme de copolymères aléatoires (random copolymer) ou copolymères à blocs (block copolymer). Le rôle de ces copolymères, dont les blocs sont de même nature ou compatibles avec chacun des homopolymères, est de diminuer l'énergie interfaciale entre les deux surfaces, et de diffuser de part et d'autre de l'interface afin de former des liaisons physiques par enchevêtrement.

Nous allons nous intéresser particulièrement au cas de la diffusion de deux polymères identiques (auto adhésion) par mise en solution.

Les deux paragraphes suivants donneront succinctement des repères théoriques sur les polymères en solution (diluées et concentrées) puis sur la dynamique des chaînes macromoléculaires. Une troisième partie présentera les différents mécanismes de rupture microscopiques mis en jeu lors de la séparation afin de relier propriétés mécaniques, résistance et microstructure.

II.1. Les polymères et leurs solutions

Ce paragraphe a pour objectif de définir un certain nombre de paramètres moléculaires caractéristiques auxquels nous ferons référence par la suite. Les données sont principalement tirées de Van Krevelen (1990) et Doi (1996).

II.1.1. Propriétés d'une chaîne macromoléculaire seule

II.1.1.1. Chaîne idéale

Le modèle de chaîne idéale prend en compte les interactions à courte portée (short range interactions), c'est-à-dire les influences exercées sur un segment de chaîne par ses proches voisins.

Le modèle utilisé est le modèle de marche au hasard (random walk model) qui considère le polymère formé de N segments rigides r_i reliés par des articulations (Fig.I.10). Dans un premier temps, excepté la longueur b fixée, aucune restriction n'est imposée aux segments de la chaîne, toutes les directions ont même probabilité d'où le nom de "chaîne à enchaînement libre".

On définit :

r_i : vecteur symbolisant la liaison i

R : vecteur bout à bout

N : nombre de liaisons

b : longueur d'une liaison

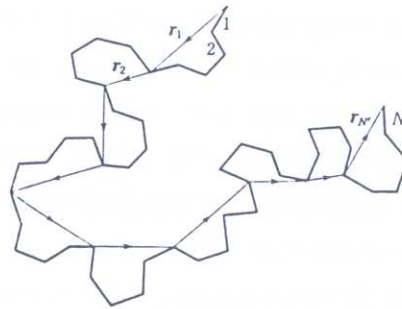


Figure I.10 Chaîne polymère de N segments rigides (—) et chaîne équivalente de Kuhn ($\rightarrow$) (Doi, 1996)

La dimension la plus généralement utilisée pour caractériser la répartition d'un polymère dans l'espace est la distance joignant une extrémité du polymère à l'autre, R .

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \vec{r}_i^2 \rangle = Nb^2 \quad (1)$$

La quantité $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ est une mesure de la taille du polymère, elle est un indicateur de son expansion et implique un fort repliement de la chaîne qui est dite "en pelote". Cette quantité est parfois appelée longueur de déplacement de la chaîne, qu'il faut distinguer de la longueur de la chaîne en pleine extension appelée longueur du contour de la chaîne.

Plus couramment on exprime la taille du polymère par son rayon de giration R_g . La quantité R_g^2 est égale au carré de la distance moyenne entre les segments et le centre de masse du polymère et, dans le cas d'une chaîne idéale :

$$R_g^2 = \frac{Nb^2}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6} \quad (2)$$

Le modèle précédent suppose que la direction de chaque liaison est aléatoire, indépendante de l'orientation de ses proches voisines. Kuhn (Doi, 1996) a montré qu'une chaîne dont les angles de valence et les rotations possibles sont fixés peut être symbolisée par une *chaîne idéale équivalente* de N éléments de longueur a auxquels on applique le modèle de marche au hasard (Fig.I.10).

On définit alors une grandeur caractéristique de la chaîne, C_∞ , comprise entre 1 (pelote compacte) et 10 (pelote plus expansée) :

$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} (R^2 / Nb^2)$$

Si N est très grand, ces modèles de chaîne idéale et de chaîne équivalente, qui ignorent les interactions à longue portée, permettent une description globale de la chaîne. Le modèle de marche aléatoire montre que la distribution des distances bout à bout est une distribution de type gaussienne. La chaîne gaussienne, modélisée par une succession de ressorts reliés entre eux se comporte comme un ressort de constante d'élasticité équivalente $k = 3kT/b^2$: ce modèle est souvent appelé "bead spring model".

II.1.1.2. Chaîne réelle

On représente encore le polymère comme un ensemble de segments connectés, disposés aléatoirement mais en ajoutant la notion de volume exclu qui exprime le fait que deux segments ne peuvent ni traverser ni occuper le même site. On impose à la configuration de la chaîne non seulement les restrictions dues aux segments voisins (angles, rotations), mais aussi les restrictions provenant de segments plus éloignés (interactions à longue portée) qui interdisent le recouvrement de deux portions de chaîne : c'est le modèle de marche aléatoire auto évitante.

La taille moyenne d'une telle chaîne, avec la condition de volume exclu, est plus grande que celle d'une chaîne idéale. Si l'on suppose que la chaîne occupe un volume distribué de manière égale dans une région de volume Rg^3 son rayon de giration est alors :

$$Rg \sim b N^{3/5} \quad \text{pour } N \gg 1$$

La simulation numérique, pour $N \gg 1$, donne une formule de type : $Rg \approx N^v$ avec $v = 0.588$, très proche de la valeur théorique 3/5 déterminée par les calculs statistiques (Doi, 1996).

On peut montrer que, dans la plupart des cas, on peut garder l'approximation d'une distribution gaussienne pour représenter la distribution spatiale de la chaîne réelle.

II.1.2. Chaîne en présence de solvant

Les interactions à longue portée comprennent à la fois l'effet de volume exclu, et l'influence de l'environnement sur les conformations de chaîne. On dit alors que la chaîne est dans un état perturbé qui diffère de l'état non perturbé (indice 0) par le facteur d'expansion moyenne, α , de la molécule.

$$\langle R^2 \rangle = \alpha \langle R^2 \rangle_0$$

Chaque type d'interaction est caractérisé par une énergie d'interaction propre, ϵ_{ij} : polymère/polymère (ϵ_{pp}) ; polymère/solvant (ϵ_{ps}) ; solvant/solvant (ϵ_{ss}).

Le modèle de mélanges idéaux

C'est le modèle moléculaire le plus simple où l'on suppose que les volumes moléculaires du soluté et du solvant sont égaux et que les énergies élémentaires d'interaction, ϵ_{ij} , ont même amplitude. Le mélange s'effectue sans variation de volume ni effet thermique (Fig.I.11.a).

Le modèle de réseau liquide

Flory et Huggins ont considéré pour représenter un mélange polymère-solvant un modèle de réseau liquide où chaque molécule de solvant et chaque segment de chaîne occupent un site du réseau, de même volume, tous les sites étant occupés (Fig.I.11.b).

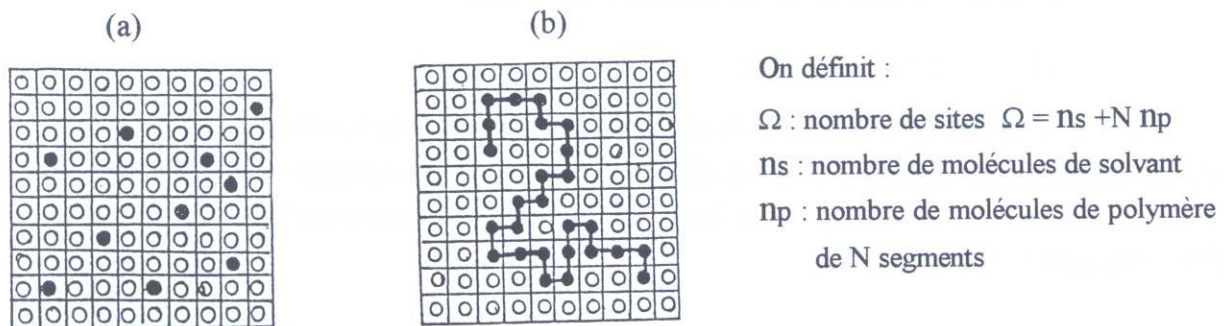


Figure I.11 Modèles de réseau de Flory - Huggins (Flory, 1953)

a) modèle de mélanges idéaux b) modèle de réseau liquide

Lorsque les énergies ϵ_{ij} sont différentes, la variation d'énergie associée au contact polymère/solvant est :

$$\Delta\epsilon = 1/2 (\epsilon_{ss} + \epsilon_{pp}) - \epsilon_{sp} > 0$$

Flory et Huggins ont calculé les variations de l'énergie libre de mélange et du potentiel chimique et ils ont défini un paramètre sans dimension, caractéristique du comportement du polymère en présence de solvant, appelé paramètre d'interaction χ .

Le paramètre d'interaction peut aussi s'exprimer à partir des paramètres de solubilité du solvant et du polymère, δ_s et δ_p :

$$\chi = a + b/T (\delta_s - \delta_p) \quad \text{avec } a \text{ et } b \text{ des constantes}$$

- lorsque χ est faiblement positif ($< 0,5$), voire négatif, les interactions segment/solvant sont très favorisées et les chaînes s'étirent : on est en présence d'un "bon solvant"
- lorsque χ est positif, les interactions segment/solvant ne sont plus prédominantes, les chaînes occupent un volume plus restreint et se replient : on est en présence d'un "mauvais solvant"

- lorsque $\chi = 0,5$, la chaîne se comporte en solution comme si les autres n'existaient pas et elle est dans un état non perturbé : ce sont les "conditions Θ "

La théorie de Flory-Huggins ne s'applique que pour des mélanges peu polaires, c'est-à-dire à faible effet thermique, et elle n'est pas valable dans le cas de solutions très diluées.

II.2. Dynamique des polymères

Différentes théories ont été proposées pour décrire le mouvement d'une chaîne macromoléculaire dans les systèmes enchevêtrés. Elles s'appuient sur des cas modèles (mouvement des polymères en solution diluée) et y ajoutent les notions d'enchevêtrements lorsque la concentration augmente.

II.2.1. Mouvement des polymères en solution diluée

II.2.1.1. Modèle de Rouse

Rouse considère une molécule de polymère, animée d'un mouvement brownien, qu'il schématise par le modèle de "bead-spring", c'est-à-dire une série linéaire de sphères connectées par des ressorts de longueur b . Les sphères subissent une force de frottement proportionnelle à leur vitesse lorsqu'elles se déplacent dans le solvant

Le mouvement du centre de masse CM est caractérisé par les grandeurs suivantes, fonction de la masse molaire, M , la température, T , la constante de Boltzmann, k_B , et le temps, t :

- la moyenne du carré de la position du centre de masse, $R_{CM}(t)$,
- le coefficient de diffusion déterminé en utilisant la relation d'Einstein, D_{Rouse} ,
- le temps de relaxation, τ_R , qui est le temps nécessaire au centre de masse pour diffuser sur une longueur comparable à la taille du polymère.

Rouse prédit : $D_{Rouse} \approx M^{-1}$
 $\tau_R \approx M^2$

ce qui n'est pas en très bon accord avec l'expérience qui donne :

$$D \approx M^{-\nu} \quad \nu = 1/2 \text{ dans les conditions } \Theta,$$

$$\tau_R \approx M^{3\nu} \quad \text{où l'exposant } \nu \text{ dépend du solvant} \quad \nu \approx 3/5 \text{ dans un bon solvant,}$$

$$\nu \approx 1/3 \text{ dans un mauvais solvant.}$$

II.2.1.2. Les interactions hydrodynamiques

En réalité les sphères s'influencent les unes les autres car le solvant transmet les perturbations engendrées par le mouvement de chacune d'elles. Zimm (Van Krevelen, 1990) a modifié le modèle de Rouse pour tenir compte de ces effets hydrodynamiques.

Les calculs théoriques du coefficient de diffusion D_{CM} et du temps de relaxation τ_R exprimant le mouvement du centre de masse concordent avec les expériences réalisées dans les conditions Θ car :

$$D_{CM} \approx M^{-1/2}$$

$$\tau_R \approx M^{3/2}$$

II.2.2. Notions de concentration critique et d'enchevêtrement

Lorsque la concentration (définie ici en nombre de segments de polymère par unité de volume) d'une solution de polymère augmente, les molécules entrent en contact plus facilement, puis commencent à se chevaucher et à s'enchevêtrer. La figure I.12 ci-dessous illustre les différents cas.

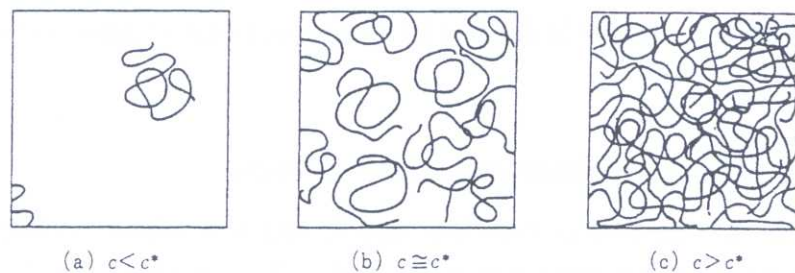


Figure I.12 Solution de polymère (a) diluée (b) à la concentration critique (c) concentrée (Doi, 1996)

La concentration critique ou concentration de recouvrement qui correspond à la formation d'enchevêtrements est

$$c^* = N b^3 / R_g^3 \quad \text{c'est à dire} \quad c^* \approx N^{(1-3\nu)}$$

La concentration limite où le mélange à l'état liquide est composé seulement de polymère est appelé polymère à l'état fondu.

Le mouvement de la chaîne dépend de la concentration :

- gonflée par un bon solvant, en régime dilué, une pelote de polymère suit une marche auto évitante.
- en régime semi-dilué ($c > c^*$) les chaînes s'interpénètrent et la solution peut être assimilée à un réseau dont la maille aurait une longueur caractéristique en dessous de laquelle les effets de volume exclu et d'interactions hydrodynamiques ne se font plus sentir : on parle d'écrantage
- en masse (c'est le cas des solutions très concentrées ou d'un polymère à l'état fondu), le modèle de marche aléatoire est une assez bonne représentation, mais il faut tenir compte des contraintes imposées par la présence des autres molécules. Le modèle de Rouse présenté ci-dessus décrit raisonnablement la dynamique des chaînes pour un polymère à l'état fondu lorsque les chaînes sont de tailles trop faibles pour former des enchevêtrements.

II.2.3. Diffusion de chaînes dans les systèmes enchevêtrés

Le coefficient de diffusion caractérisant la diffusion du centre de masse de chaînes macromoléculaires de même nature est appelé coefficient d'auto-diffusion D_s .

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{\langle R_{CM}(t)^2 \rangle}{6t} \right)$$

On distinguera 3 théories qui décrivent la mobilité moléculaire des chaînes dans un système enchevêtré (Klein, 1979) : couplage par enchevêtrement, diffusion par reptation et diffusion coopérative. Les paramètres principaux sont la masse moléculaire du polymère, qui favorise ou non les enchevêtrements physiques, et la concentration du mélange. Une concentration élevée agit non seulement sur les forces de frottement entre chaînes, mais induit également la présence de contraintes topologiques ou stériques traduisant le fait que les chaînes ne peuvent pas se couper.

Couplage par enchevêtrements (entanglement coupling theory)

Elle est fondée sur les mêmes principes que le cas des solutions diluées, c'est-à-dire qu'elle s'inspire de la théorie du mouvement brownien appliquée à la chaîne, mais elle tient compte des restrictions créées par la présence d'enchevêtrements. La grandeur étudiée est la force de frottement qui s'exerce sur une molécule.

On distingue deux domaines de masse molaire :

- lorsque la masse molaire M est faible, inférieure à une valeur critique M_c , on se retrouve dans les conditions où le mouvement du solvant n'est pas influencé par la présence des molécules de polymère. Malgré l'interpénétration des pelotes qui doit avoir lieu dans le système réel, les effets à longue portée sont ignorés : le solvant, ou le polymère dans son fondu, exerce sur la chaîne considérée une force proportionnelle à sa taille. On obtient la relation suivante pour le coefficient de diffusion :

$$D \approx M^{-1}$$

- au dessus d'une valeur critique de la masse molaire des enchevêtrements se forment et, lorsque le temps de désenchevêtrement est supérieur comparé au temps d'observation, le système peut être assimilé à un réseau tridimensionnel réticulé, pour lequel les noeuds sont les enchevêtrements physiques (Fig.I.13).

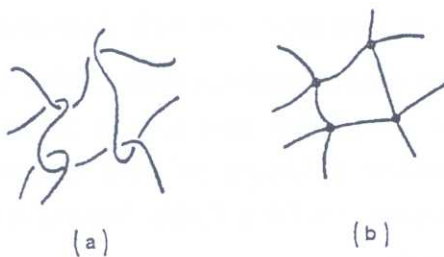


Figure I.13 Représentation idéale :

(a) d'un enchevêtrement dans l'état fondu

(b) du réseau équivalent (Brochard-Wyart, 1991)

Cette théorie suppose que l'effet des enchevêtrements se traduit principalement par une augmentation du frottement exercé sur les chaînes. L'assimilation du système à un comportement de type caoutchoutique permet de rendre compte des propriétés viscoélastiques du système ; cependant les contraintes spatiales et topologiques créées le long d'une chaîne fortement imbriquée avec ses voisines ne sont pas prises en considération.

Diffusion par reptation

De Gennes (1971, 1976) a étudié le problème d'une chaîne flexible diffusant dans un réseau tridimensionnel d'obstacles fixes que la chaîne ne peut pas couper. Il a développé le concept du "tube" initialement proposé par Edwards pour représenter l'effet des contraintes exercées sur tout le contour de la chaîne. La chaîne se déplace en s'extirpant progressivement d'un tube virtuel dans lequel elle est placée, d'où le nom de reptation. Elle génère autour d'elle au fur et à mesure une nouvelle portion de tube qui "assure" qu'elle ne traverse aucun obstacle adjacent (Fig.I.14).

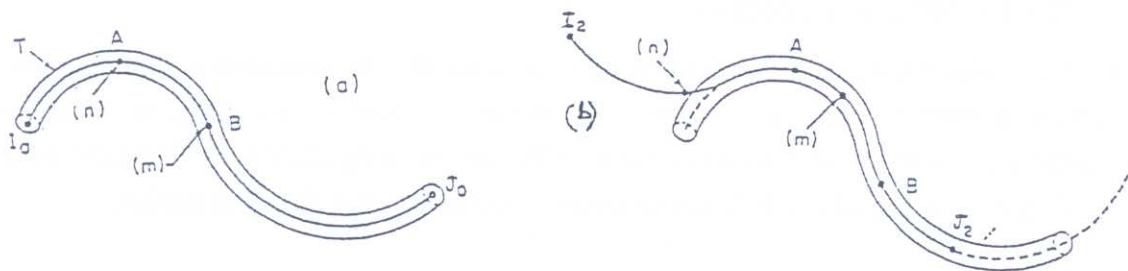


Figure I.14 Chaîne s'échappant (b) de son tube initial (a) (De Gennes, 1971)

Le mouvement du polymère dans son tube est décrit par le modèle de Rouse et les paramètres intervenant sont le nombre de segments, la longueur des segments, le coefficient de frottement et la taille des mailles du réseau. Par la suite ce modèle a été repris et étendu au cas du mouvement du polymère dans son fondu.

Le modèle de reptation largement reconnu et employé aujourd'hui est développé plus en détail et appliqué au cas des interfaces amorphes dans le paragraphe II.3.1 ci-dessous.

Diffusion coopérative (cooperative diffusion)

C'est une approche différente, développée par Edwards et Grant en 1973, qui reprend également le concept d'un tube entourant la molécule afin de l'empêcher de couper les autres chaînes voisines. Elle s'applique aux solutions fondues. Le contour du tube est défini par les autres chaînes. Il se déplace avec elles et entraîne donc la chaîne qu'il enferme. Ici les enchevêtrements sont ignorés, alors que ce sont les mouvements combinés des chaînes (fluctuations de concentration) qui sont pris en compte pour le calcul.

II.3. Interdiffusion à une interface symétrique polymère-polymère

La résistance d'une interface polymère amorphe symétrique (A/A) dépend de la structure formée pendant le collage par diffusion, donc de la dynamique et des propriétés des chaînes qui diffusent.

Il est reconnu aujourd'hui que la théorie de la reptation de de Gennes décrit bien les caractéristiques essentielles du mouvement des chaînes dans un polymère formé de pelotes statistiques. D'autres auteurs ont adapté ou transformé celle-ci, en fonction des particularités de leurs systèmes dans lesquels intervient le phénomène d'interdiffusion. Edwards et Doi (Edwards et Grant, 1973 ; Doi et Edwards, 1978) l'ont appliquée à l'étude rhéologique des solutions fondues ou concentrées.

II.3.1. Modèle de reptation et de chaînes mineures

Nous reprenons et développons plus en détail le modèle de reptation brièvement évoqué au §II.2. et nous le complétons par le concept de chaînes mineures (minor chains) proposé par Wool (1991).

II.3.1.1. Modèle de reptation

La chaîne polymère est confinée dans un tube qui symbolise les contraintes topologiques imposées par les enchevêtrements avec ses voisines. La chaîne se déplace en rampant et en s'extirpant progressivement du tube initial. Le mouvement s'effectue par propagation de "défauts" le long de la chaîne, ces défauts se comportant de la même manière que les atomes d'un gaz parfait.



L'axe central du tube, appelé chemin primitif, est plus court que la chaîne réelle mais sa trajectoire correspond à la répartition de la chaîne dans l'espace par rapport à ses voisines (Fig.I.15).

La chaîne se déplace autour de cette trajectoire.

Figure I.15 Chaîne réelle (—) primitive path (---)
(Doi et Edwards, 1978)

Ici encore, pour définir le coefficient de diffusion D_t et le temps de relaxation τ_R , deux cas sont à distinguer selon la taille de la chaîne :

- pour une chaîne de taille N inférieure à la longueur entre enchevêtrements, N_e , la diffusion de la chaîne se fait selon les lois de Rouse :

$$D_t = D_{\text{Rouse}} \approx M^{-1}$$

$$\tau_R = \tau_{\text{Rouse}} = D_t^{-1} \cdot R_g^2 \approx M^2$$

- pour $N > N_e$, de Gennes suppose que le mouvement curviligne de la chaîne dans son tube suit le

modèle de Rouse. Il définit un temps de relaxation τ_{rep} qui correspond au temps nécessaire à la chaîne pour s'échapper de son tube, c'est-à-dire diffuser sur une longueur de l'ordre de son rayon de giration, R_g . Le diamètre du tube effectif correspond au rayon de giration R_{ge} associé à une chaîne de taille critique N_e ($R_{ge} = a N_e^{1/2}$, a est la taille des mailles du réseau). Ainsi :

- pour $t < \tau_{rep}$, le coefficient de diffusion curviligne D_t vérifie :

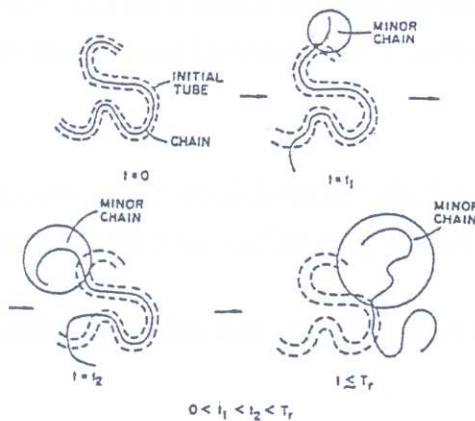
$$D_t \approx \frac{k_B T}{N} \approx M^{-1}$$

- à $t = \tau_{rep}$ le centre de masse s'est déplacé sur une longueur $R_{CM}(\tau_{rep})$ de l'ordre de R_g

$$D_{CM} \approx \frac{R_g^2}{\tau_{rep}} \approx \frac{N}{N^3} \approx M^{-2} \quad \text{avec} \quad \tau_{rep} \approx \frac{N^3}{2k_B T} \approx M^3$$

II.3.1.2. Le modèle de reptation de chaînes mineures

La figure I.16 illustre la manière dont la chaîne se dégage de son tube initial ($t=0$).



Au cours du temps, les extrémités, puis des portions plus importantes (t_1 , t_2), s'échappent du tube en oubliant leurs conformations initiales : elles sont appelées chaînes mineures. Les cercles représentent les enveloppes sphériques où la probabilité de localisation des chaînes mineures est la plus importante.

Figure I.16 Modèle de reptation pour une chaîne en pelote dans son fondu (Wool, 1991)

Le concept de chaîne mineure est utile quand on s'intéresse à la diffusion de chaînes au contact d'une interface car ce sont les extrémités de chaînes qui s'extirpent en premier. En effet, l'interdigitation peut se faire selon deux voies (Fig.I.17), mais la probabilité d'avoir une diffusion de portion de chaîne (configuration a) est négligeable devant la diffusion d'une extrémité de chaîne (configuration b).



Figure I.17 Deux modes de diffusion contribuant au phénomène d'interdiffusion (De Gennes, 1982)

II.3.2. Dynamique des chaînes à l'interface

Hypothèses (Wool, 1995)

Pour décrire les phénomènes, il faut considérer plusieurs échelles de temps auxquelles sont associées des temps de relaxation propres :

- deux temps de relaxation liés aux segments : τ_0 et τ_e

pour $t < \tau_0$: les segments ne sentent ni les connections entre eux ni les contraintes topologiques.

$\tau_0 < t < \tau_e$: la perturbation se propage, les déplacements sont plus importants et les connections entre segments entrent en compte. Pendant cette période, la distance de diffusion d'un monomère est de l'ordre du rayon de giration R_{ge} de la chaîne enchevêtrée.

- un temps de relaxation associé à la chaîne, qui correspond au temps de relaxation de Rouse : τ_R

$\tau_e < t < \tau_R$: dans cet intervalle de temps le mouvement doit être séparé en deux : le long du tube, la chaîne a un mouvement de Rouse ; dans la direction perpendiculaire au contour du tube la chaîne a un mouvement entravé par les contraintes créées par ses voisines. C'est ce second mouvement qui limite la diffusion des monomères.

- le temps de reptation : τ_{rep}

$\tau_R < t < \tau_{rep}$: le mouvement de la chaîne suit les lois de diffusion du modèle de chaîne mineure. C'est la durée la plus importante pour le phénomène d'adhésion car les profondeurs de diffusion atteintes sont de l'ordre du rayon de giration.

$t > \tau_{rep}$: la chaîne a "oublié" son ancienne conformation et redevient une pelote statistique avec un mouvement global fickien.

Afin de définir le concept de loi d'échelle et les différentes propriétés moléculaires, on fait les hypothèses suivantes :

- les fins de chaînes sont distribués au hasard près de la surface et, bien que leur répartition initiale, du fait de la surface, ne soit pas gaussienne, la dynamique n'est pas perturbée. Après diffusion à travers l'interface, on retrouve une densité de répartition des segments de type gaussienne, conduisant à une homogénéisation de cette zone.

- on considère principalement l'intervalle de temps $\tau_R < t < \tau_{rep}$ où seules les chaînes mineures contribuent au transfert de masse de part et d'autre de l'interface. Lorsque t tend vers τ_{rep} l'interpénétration et le nouvel enchevêtrement des chaînes sont terminés et les propriétés moléculaires de l'état vierge (massique) sont obtenues à l'interface.

Propriétés moléculaires et lois d'échelle

Une propriété moléculaire $H(t)$, fonction du temps t et de la masse molaire M , sera définie ainsi :

$$\begin{aligned} H(t) &= f(t^s, M^r) && \text{pour } t < \tau_{\text{rep}} && \text{(dynamique)} \\ H_{\infty} &= f(M^r) && \text{pour } t = \tau_{\text{rep}} && \text{(à l'équilibre)} \end{aligned}$$

soit $H(t) = H_{\infty} (t / \tau_{\text{rep}})^{r/4}$ avec $H_{\infty} = H(\tau_{\text{rep}})$ et $\tau_{\text{rep}} \approx M^3$

Le but final est de relier une propriété $H(t)$, qui contrôle le mécanisme de rupture, à la résistance de l'interface G_{IC} .

Pour représenter ces propriétés, imaginons l'interface cousue par les chaînes. On s'intéresse principalement aux paramètres suivants (Tab.I.6) :

- le nombre de chaînes interceptant l'interface par unité d'aire, $n(t)$, qui peut également être obtenu par un calcul à l'aide de paramètres moléculaires (Wool, 1991)

$$n = 1.31 [(C_{\infty} j) / (M_0 M)]^{1/2} b \rho N_A$$

avec C_{∞} le rapport caractéristique, M et M_0 respectivement les masses de la molécule et celle d'un motif constitutif, j le nombre de liaisons dans un motif constitutif, b la longueur d'une liaison, ρ la masse volumique et N_A le nombre d'Avogadro.

- la longueur (curviligne) des segments de chaîne ayant diffusé à travers l'interface : $l(t)$
- le nombre de ponts traversant l'interface : $p(t)$
- la profondeur de diffusion moyenne des monomères : $X(t)$

Le paramètre $X(t)$ fait apparaître les différents types de diffusion suivant l'intervalle de temps considéré : entre $\tau_R < t < \tau_{\text{rep}}$, dépendance en puissance $t^{1/4}$; pour $t > \tau_{\text{rep}}$ une diffusion fickienne en $t^{1/2}$. Quand le tube initial est effacé, le mouvement de centre de masse XCM décrit le déplacement de la chaîne dans son ensemble.

- le nombre de monomères traversant l'interface : $N(t)$

Molecular aspect	Symbol	Dynamic relation $H(t)$	Static relation H_{∞}	r	s
General property	$H(t)$	$t^{r/4} M^{-s/4}$	$M^{(3r-s)/4}$	r	s
No. of chains	$n(t)$	$t^{1/4} M^{-5/4}$	$M^{-1/2}$	1	5
No. of bridges	$p(t)$	$t^{1/2} M^{-3/2}$	M^0	2	6
Average monomer depth	$X(t)$	$t^{1/4} M^{-1/4}$	$M^{1/2}$	1	1
Total monomer depth	$X_0(t)$	$t^{1/2} M^{-3/2}$	M^0	2	6
Average contour length	$l(t)$	$t^{1/2} M^{-1/2}$	M	2	2
Total contour length, no. of monomers, N	$L_0(t)$	$t^{3/4} M^{-7/4}$	$M^{1/2}$	3	7
Average bridge length	$l_p(t)$	$t^{1/4} M^{-1/4}$	$M^{1/2}$	1	1
Center of mass depth ^a	X_{cm}	$t^{1/2} M^{-1}$	$M^{1/2}$	2	4
Diffusion front length	N_f	$t^{1/2} M^{-3/2}$	M^0	2	6

^a This equation applies to chains in the bulk and does not apply to chains whose center of mass is within a radius of gyration of the surface.

Tableau I.6 Propriétés moléculaires conditionnant l'interdiffusion à une interface-polymère (Wool, 1991)

Synthèse

Le développement précédent constitue une présentation succincte rapide des théories sur la diffusion des chaînes macromoléculaires, mécanisme de base de l'adhésion dans notre étude expérimentale. Des paramètres importants sont le coefficient de diffusion Dt et le temps de relaxation τ_R , qui varient en fonction de la masse molaire, du temps et de la concentration de la solution de polymère.

Nous avons sélectionné dans les trois tableaux ci-dessous les principaux résultats sur la dynamique des chaînes et les propriétés qui conditionnent la tenue de l'interface.

	COEFFICIENT DE DIFFUSION		TEMPS DE RELAXATION
EN SOLUTION			
Modèle de Rouse	$Dt = D_{Rouse} \approx M^{-1}$		$\tau_R = \tau_{Rouse} \approx M^2$
Interactions hydrodynamiques	$Dt \approx M^{-1/2}$		$\tau_R \approx M^{3/2}$
SYSTEMES ENCHEVETRES			
(Reptation)	M<Me	$Dt = D_{Rouse} \approx M^{-1}$	
	M>Me	$Dt = D_{Rouse} \approx M^{-1}$ pour $t < \tau_{rep}$ $Dt = D_{rep} \approx M^{-2}$ pour $t > \tau_{rep} \approx M^3$	

PROPRIETE MOLECULAIRE	$H(t) = f(t^s, M^r)$ pour $t < \tau_{rep}$ $H_\infty = f(M^r)$ pour $t = \tau_{rep}$	$\tau_{rep} \approx M^3$
------------------------------	---	--------------------------

PROPRIETES MOLECULAIRES		$t < \tau_{rep}$	$t > \tau_{rep}$
Nombre de chaînes	$n(t)$	$t^{1/4} M^{-5/4}$	$M^{-1/2}$
Nombre de ponts traversant l'interface	$p(t)$	$t^{1/2} M^{-3/2}$	M^0
Profondeur de diffusion moyenne	$X(t)$	$t^{1/4} M^{-1/4}$	$M^{1/2}$
Longueur des segments de chaîne ayant diffusé à travers l'interface	$l(t)$	$t^{1/2} M^{-1/2}$	M

L'étude de la diffusion macromoléculaire nécessite des techniques expérimentales assez lourdes dont nous ne disposons pas dans le cadre de notre étude du joint collé PA11. Néanmoins, la masse molaire des échantillons étant fixée nous pourrions nous intéresser aux paramètres tels que la concentration en solvant et l'évolution de la résistance interfaciale au cours du temps.

II.4. Mécanique

Lorsque deux surfaces de polymère sont amenées au contact intime, on a une adhésion immédiate provenant de la variation du travail thermodynamique de surface. La résistance adhésive est faible, de l'ordre de grandeur d'une énergie de surface et, pour l'augmenter, il faut un processus de diffusion de la matière de part et d'autre de l'interface. La diffusion des chaînes à travers l'interface donne lieu à une interpénétration des chaînes et la formation de liens physiques entre molécules. En fonction de la température (par rapport à la température de transition vitreuse) et du temps, une diffusion complète sera atteinte jusqu'à la disparition optique et mécanique de l'interface et la recouvrance du matériau vierge.

La résistance mécanique peut être mesurée en termes de contrainte (σ), de ténacité (K) ou d'énergie à rupture (G). Les tests mécaniques les plus courants sont la mesure de la ténacité associée à la propagation d'une fissure, ainsi que le test de pelage. Différents modèles ont été proposés pour relier la résistance aux paramètres caractéristiques de la diffusion (le temps t , la masse molaire M). Ils diffèrent par l'hypothèse de base : quelle propriété moléculaire contrôlera la résistance de l'interface ?

En réalité il semble qu'il faille étudier le problème sous l'angle "d'enchevêtrements efficaces", prenant en compte le nombre de fois qu'une chaîne va traverser l'interface, mais aussi sa profondeur de diffusion. Les modèles basés sur la théorie de la reptation, pendant l'intervalle de temps $\tau_R < t < \tau_{rep}$ qui correspond à une longueur de diffusion des chaînes de l'ordre de leur rayon de giration, semblent être ceux qui donnent le meilleur accord avec l'expérience. Les paramètres à considérer sont donc la taille (masse molaire M), le temps (t), mais aussi la densité des chaînes présentes à l'interface dans le cas de copolymères à bloc (Σ).

Une autre approche consiste à modéliser les micromécanismes responsables de la rupture. Trois principaux ont été identifiés :

- la *succion* (ou *pull-out*) : les chaînes sont désenchevêtrées et extirpées d'un côté de l'interface ;
- la *scission* de chaînes par rupture de liaisons covalentes ;
- le *craquelage* (ou *crazing*) à l'interface, mécanisme très consommateur d'énergie, qui se traduit par la formation et l'élongation de fibrilles avant rupture finale par pull-out ou scission.

Ces deux approches (mesure de la résistance et micromécanismes) sont très liées et sont à la base d'études, non seulement sur le soudage (welding) ou cicatrisation (crack healing) de polymères vitreux, mais aussi sur le rôle des copolymères à blocs pour réaliser des mélanges de polymères incompatibles.

II.4.1. Energie de rupture et paramètres moléculaires

Jud et coll. (1981) ont étudié la cicatrisation de deux blocs de PMMA par un test de rupture, en mode I. L'idée initiale est que l'énergie de l'interface (G_c) est proportionnelle au nombre de liens formés à travers le joint (N) et à l'aire de contact (A). Les propriétés du matériau à l'état vierge sont notées par l'indice 0, la rupture en mode I par l'indice I.

Le rapport A/A_0 reflète l'importance de l'aire réelle de contact entre les deux surfaces, influencée par la rugosité ou l'application d'une pression au moment du collage.

$$\frac{G_{IC}}{G_{ICO}} \approx \frac{A}{A_0} \times \frac{N}{N_0}$$

Le nombre de liens physiques par unité de surface $N(t)$ est proportionnel à la longueur de diffusion des chaînes $l(t)$:

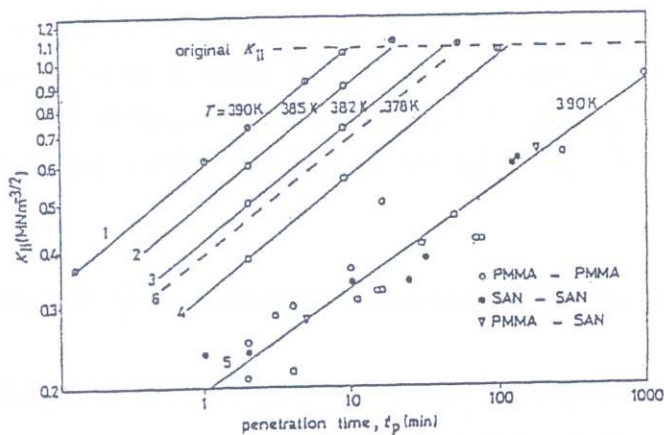
$$\langle l(t)^2 \rangle = 2Dt \times t$$

et, par conséquent :

$$G_{IC} \approx (K_{IC})^2 \approx G_{ICO} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{1/2}$$

τ_0 est le temps nécessaire à une cicatrization complète, c'est à dire quand le nombre d'enchevêtrements du matériau vierge est retrouvé.

La relation précédente est bien vérifiée sur les expériences de Jud et coll. (Fig.I.18), mais n'explique pas du tout la dépendance de G_{IC} avec la masse molaire. Jud et coll. calculent néanmoins une profondeur de pénétration de 2,5 nm, donc de l'ordre du rayon de giration pour des chaînes de PMMA de masse critique M_c (5 nm).



- 1-4 : cicatrization du PMMA immédiatement après rupture
- 5 : soudage de deux surfaces polies et séchées sous vide
- 6 : cicatrization à 390K immédiatement après rupture d'échantillons de PMMA séchés

Figure I.18 Ténacité en fonction du temps de pénétration (Jud et coll., 1981)

Prager et Tirrell (1981), de Gennes (1982) supposent que G_c est proportionnel au nombre de ponts $p(t)$ traversant l'interface. Ils ont établi la relation suivante :

$$G_c \approx t^{1/2} M^{-3/2} \quad G_\infty \approx M^0$$

Wool postule que G_c est proportionnel à la longueur ayant diffusé $l(t)$, d'où l'expression suivante :

$$G_c \approx t^{1/2} M^{-1/2} \quad G_\infty \approx M^1 \quad (3)$$

D'autres expériences avec des élastomères ont conduit à des expressions différentes pour G_c . Bien que le processus de jonction soit le même, les mécanismes et les énergies de rupture pour soudage de

thermoplastiques (TP) ou le tack et soudage d'élastomères sont très différents car thermoplastiques et élastomères ont des propriétés mécaniques très dissemblables. Récemment Bhowmick et Takashi (1996), sur des systèmes élastomère/élastomère ou élastomère/TP soumis à un test de pelage ou un essai de cisaillement en recouvrement, montrent, en utilisant la relation (3), que l'énergie mesurée G_c est proportionnelle à l'épaisseur de la zone interfaciale, donc à la profondeur de diffusion.

Les raisons des écarts entre chercheurs proviennent principalement de la variété des expériences menées (welding/healing, nature des matériaux, tests mécaniques) dans lesquelles les mécanismes de rupture et donc les contributions énergétiques sont très différentes.

II.4.2. Modèles micromécaniques

Le paragraphe précédent souligne l'intérêt de comprendre les micromécanismes de rupture intervenant lorsque les phénomènes de diffusion des chaînes sont responsables de l'adhésion. Les copolymères à bloc ont été largement employés car particulièrement intéressants pour étudier ces mécanismes.

Mécanisme de pull-out ou succion

Le mécanisme de pull-out correspond à un glissement des chaînes hors de leur tube. Tout en subissant les forces de frottement du milieu les entourant, elles sont extraites sans rupture. Le pull-out peut intervenir lorsque :

- la chaîne est plus courte que la masse molaire minimale nécessaire à un enchevêtrement,
- la densité des chaînes pontantes est faible,
- la profondeur de diffusion est réduite (faibles températures, temps de diffusion courts),
- la vitesse de séparation est très lente.

Il existe plusieurs études sur les mécanismes de pull-out, ou sur le passage de ce type de rupture à d'autres mécanismes (rupture et crazing) (Xu et coll., 1991 ; Creton et coll., 1992 ; Raphael et de Gennes, 1992 ; Ji et de Gennes, 1993 ; Brown, 1994 ; Kramer et coll., 1994).

Wool et coll. (1989) comparent les expressions théoriques établies par d'autres auteurs pour l'évolution de la contrainte à rupture (fonction du temps, de la vitesse de déformation et de la masse molaire) aux nombreuses données expérimentales concernant en général des systèmes élastomères. Les modèles sur l'énergie de rupture montrent qu'il existe une vitesse de propagation limite en dessous de laquelle l'énergie G est une constante (de l'ordre du taux de restitution d'énergie critique G_c quand la vitesse tend vers 0) et au dessus de laquelle G augmente avec la vitesse de propagation de fissure (Lin et Taylor, 1994). G dépend de la longueur des chaînes polymères, N , et de leur densité surfacique, Σ .

Xu et coll. (1991) ont élaboré un modèle liant l'ouverture en extrémité de fissure à la contrainte appliquée, à un paramètre matériau et à la densité de chaînes de part et d'autre de l'interface Σ (Fig.I.19).

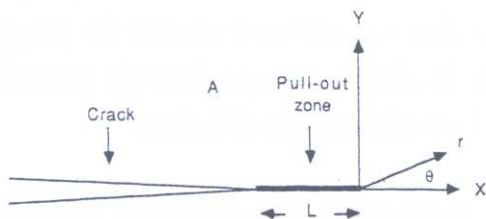


Figure I.19 Représentation schématique d'une fissure se propageant dans une zone de pull-out (Xu et al., 1991)

Hypothèses :

- (i) fissure se propageant en mode I
- (ii) "small scale pull-out" : région concernée à l'interface de petite taille par rapport à la longueur de la fissure
- (iii) forces suffisamment faibles pour qu'aucune déformation inélastique n'ait lieu dans l'éprouvette
- (iv) "one sided pull-out", c'est à dire extraction des chaînes d'un seul côté de l'interface

Sous réserve des hypothèses (i) à (iv), ils déterminent la longueur de la zone de pull-out L et l'énergie nécessaire G_c , proportionnelles à la longueur du contour de chaîne dans la zone $y > 0$, donc à N :

$$G_c \approx \Sigma N^2$$

Les auteurs soulignent les limites du modèle à savoir :

- l'hypothèse de l'extraction limitée à un seul côté. Ils montrent qu'une vitesse de pelage plus élevée, augmentant la contrainte maximale dans la zone, va entraîner la transition d'un mécanisme d'extraction d'un seul côté à une extraction des deux côtés de l'interface. Néanmoins les relations théoriques établies restent valables à un facteur 2 près.
- la non prise en compte de transitions possibles avec les autres mécanismes de scission et crazing
- la surestimation probable de l'énergie de pull-out G_c . En effet, le modèle suppose que les chaînes extraites restent étirées, ce qui n'est pas forcément exact dans la zone proche de l'extrémité de fissure où la force de frottement est insuffisante pour compenser les forces entropiques qui poussent les chaînes à retrouver une conformation en pelote.

Ce modèle est repris par Creton et coll. (1992) dans le cas d'une interface Polystyrène/Poly(2-vinylpyridine) (PS/PVP), lorsque la longueur des blocs PVP (N_{PVP}) est inférieure à la longueur entre enchevêtrements (N_{EPVP}). Ils observent que le passage d'un mécanisme de pull-out à un mécanisme de crazing, pour une densité surfacique critique, Σ^* , devrait se faire à une énergie G théorique beaucoup plus faible que les valeurs expérimentales trouvées. Ils supposent donc l'existence d'autres mécanismes dissipatifs accompagnant le pull-out, par exemple la formation d'une craze très fine au sein de laquelle la rupture finale aurait lieu par extraction.

Wool et coll. (1996) ont modélisé le problème en étudiant la séparation de 2 plaques en bois reliées par n clous par unité d'aire (nail model). La force d'extraction f dépend de la longueur du clou L , du coefficient de frottement par unité de longueur ζ_0 et de la vitesse d'extraction V . En régime dynamique, l'exposant a est égal à 1 et il existe une force seuil (pour $a=0$) à partir de laquelle l'extraction se produit. L'énergie de rupture à vitesse constante est :

$$G_c \approx \frac{1}{2} \zeta_0 V^a \Sigma L^2 \quad \text{soit} \quad G_c \approx \Sigma L^2$$

La transition de ce modèle à une densité surfacique réelle de chaînes polymères fait intervenir d'autres contributions que celle issue du frottement, entre autres un terme énergétique de surface. Wool est amené à distinguer différents cas dans lesquels le pull-out peut être le mécanisme responsable de la rupture :

- interfaces symétriques polymères amorphes : tout dépend alors si le paramètre L représente la taille de la chaîne ou seulement la longueur des segments pontants. Dans la première hypothèse $G_c(\text{chaîne})$ est proportionnel à $M^{3/2}$, alors que la seconde hypothèse, retenue par Wool et qui semble correspondre à ses observations expérimentales, donne $G_c(\text{ponts}) \approx M$ (pour $M < M_c$).

- cas du mouillage, ou des très faibles temps de contact après soudage : ce cas est comparable à celui d'interfaces faibles amorphes.

- cas d'une adhésion réalisée avec des copolymères à blocs : la solution développée à partir du modèle des clous correspond à celle proposée par Creton et coll. (1992) pour des copolymères à blocs de faible masse molaire : $G_c(\Sigma) \approx \Sigma$.

En conclusion, les différents modèles proposés ne s'appliquent que lorsqu'il n'y a pas d'autres mécanismes dissipateurs tels que le crazing et que les molécules ne sont pas enchevêtrées. Le pull-out pur ne se rencontre donc qu'avec les systèmes fragiles où la résistance est essentiellement contrôlée par frottement.

Mécanisme de rupture de liaisons

Si l'enchevêtrement est suffisant et si la déformation plastique est absente, on a rupture des chaînes à une contrainte σ

$$\sigma = f_b \cdot \Sigma$$

où f_b est la force pour casser une liaison et Σ la densité surfacique de chaînes réellement actives.

La contrainte est donc indépendante de la masse molaire.

Mécanisme de crazing

C'est le mécanisme le plus consommateur d'énergie, mais aussi le plus complexe. Hui, à partir du modèle de Brown (Creton et coll., 1992 ; Brown, 1994) donne l'expression théorique suivante pour l'énergie de rupture

$$G_c = \left(\frac{1}{A_c^2} \right) \frac{\Sigma^2 f_b^2 (2\pi D)}{\sigma_{cr}} \left(\frac{S_{22}}{S_{12}} \right)^{1/2} (1 - \lambda) \quad \text{soit} \quad G_c \approx \Sigma^2$$

où A_c est une constante, D est le diamètre de la fibrille, λ le rapport d'élongation de la fibrille, S_{12} et S_{22} les modules de cisaillement et de tension du matériau, σ_{cr} la contrainte seuil de formation d'une craze, f_b la force pour casser une chaîne polymère.

Leurs travaux sur les systèmes Polystyrène/Poly(2-vinylpyridine) (PS/PVP) font apparaître, après formation d'une craquelure, différents lieux de rupture suivant la longueur des chaînes et leur densité :

l'une dans le copolymère au niveau des points de jonction des blocs, l'autre dans le PS massique. Ceci les amène à remettre en cause la densité surfacique utilisée, c'est-à-dire la densité de copolymère présent, qui n'est pas représentative. Il faut considérer une densité efficace Σ_{eff} , c'est-à-dire un enchevêtrement du copolymère avec une chaîne homopolymère, à une distance au moins égale à N_e de l'extrémité de la chaîne. Or lorsque la densité Σ ou la longueur N augmente, on aura de plus en plus tendance à avoir des enchevêtrements du copolymère sur lui-même aux dépens des enchevêtrements effectifs. De plus, pendant le processus de fibrillation une partie des brins efficaces vont être perdus, réduisant encore plus la densité réelle.

Brown (1990) a proposé une autre explication lorsque les deux polymères ont une ténacité très différente. Ils suggèrent que lorsque l'enchevêtrement à l'interface atteint un certain niveau de résistance, la fissure est alors détournée vers le matériau le moins résistant au crazing. Cet effet a comme conséquence de donner une ténacité apparente globale plus élevée, mais qui ne provient pas de l'interface elle-même.

Synthèse

En pratique, suivant la nature des matériaux et les conditions expérimentales, la rupture d'une interface peut avoir lieu par l'un ou une combinaison de ces trois mécanismes (Fig.I.20) :

- extraction des chaînes par glissement contrôlé par le frottement (ξ)
- scission des chaînes connectrices contrôlée par la résistance des liaisons covalentes (f_b)
- initiation d'une craquelure lorsque la contrainte critique σ_{cr} est atteinte (ce qui conduit à la rupture dans la zone interfaciale ou dans les parties massiques)

La profondeur de diffusion des chaînes et la densité de ponts établis de part et d'autre de l'interface vont favoriser un type de rupture. Une étude complète sur les transitions d'un mode à l'autre ou leur combinaison a été réalisée par Kramer et coll. (1994) dans le cas de deux interfaces amorphes non miscibles collées par l'intermédiaire de copolymères (Fig.I.20). Ces auteurs soulignent les conditions qui optimiseront la ténacité de la structure collée.

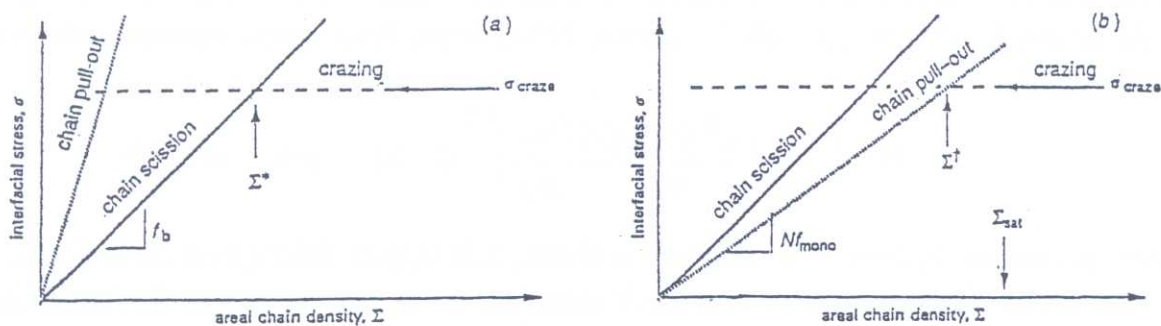


Figure I.20 Contrainte, mécanismes et transitions de rupture en fonction de la densité surfacique et des propriétés moléculaires (Kramer et coll., 1994)

III. TEST DE PELAGE

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, le type d'essai d'adhésion peut influencer sur les résultats obtenus. Il existe plusieurs tests d'adhésion, plus ou moins fiables, qui se prêtent à l'étude de la résistance d'une interface (joint de recouvrement, bout-à-bout, torsion, clivage...). Le type de sollicitation (traction, cisaillement, clivage...) peut influencer sur la résistance mesurée. Le choix de l'essai dépendra également de la nature des matériaux en contact. Si au moins l'un des matériaux est suffisamment flexible, l'essai de pelage est souvent un bon choix car il permet un contrôle continu de l'adhésion et le calcul d'une énergie globale d'adhésion.

Plusieurs géométries de ce test existent, et en général la configuration adoptée est telle que l'angle de pelage, θ , reste constant pendant l'essai (Fig.I.21).

Dès à présent on peut souligner que l'énergie mesurée est généralement supérieure à l'énergie nécessaire à la séparation interfaciale (adhésion proprement dite) car il y a déformation, plus ou moins réversible du (des) substrat(s), ce qui dissipe de l'énergie.

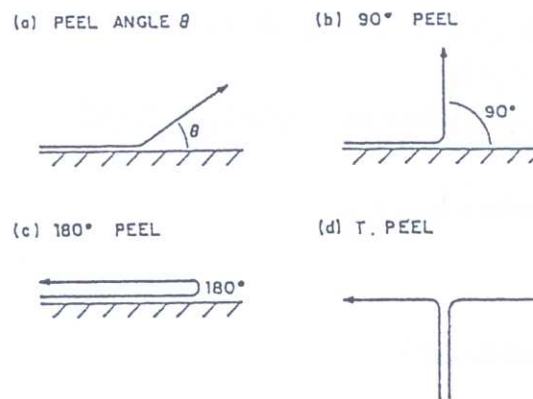


Figure I.21 Configurations typiques du test de pelage (Wu, 1982)

Un type d'éprouvette largement utilisé est constitué (i) d'un substrat rigide (adhérent) souvent considéré comme élastique et (ii) d'un adhésif supporté par une peau flexible pour lesquels il faut faire des hypothèses sur le comportement élastique, viscoélastique ou plastique (Fig.I.22). Parfois, le film adhésif est pelé directement du substrat rigide.

Historiquement, deux voies théoriques d'analyse du test de pelage ont été développées. D'abord une analyse en termes de *contraintes*, pour laquelle des hypothèses plus ou moins simplifiées sur les caractéristiques des matériaux peuvent être faites. La simulation numérique, par éléments finis, contribue de manière importante à ce type d'analyse. L'autre alternative est d'utiliser le principe d'un bilan d'énergie afin de déterminer l'*énergie de séparation* du système.

Plusieurs facteurs, tels que l'angle de pelage, l'épaisseur de l'adhésif, la vitesse de pelage, l'environnement..., influencent la répartition des contraintes et la résistance mesurée, mais aussi les modes de rupture en régime permanent (cohésif, adhésif) ou en régime saccadé (stick-slip), et mettent en jeu des mécanismes microstructuraux différents.

III.1. Analyses du test de pelage

La diversité des nomenclatures utilisées dans la littérature nous incite à définir certaines grandeurs fréquemment utilisées dans la suite du texte.

t	épaisseur	σ	contrainte normale
b	largeur	τ	contrainte de cisaillement
x	longueur pelée	E	module d'Young
$e = \Delta x/x$	élongation	μ	module de cisaillement
θ	angle de pelage	$\tilde{G}$	énergie de séparation
v	vitesse de pelage	G	énergie de pelage
$P = F/b$	force de pelage par unité de largeur	w	énergie thermodynamique d'adhésion

Les indices suivants désigneront :

a	l'adhésif
o	le point origine, O, point de détachement
r	la peau de pelage
y	le domaine de déformation plastique ("yield")

Les autres termes seront précisés dans le texte.

III.1.1. Analyse en contraintes

D'après Anderson et coll. (1976), la répartition des contraintes dans la zone de rupture résulte de deux modes de chargement (modes I, II) suivant l'angle de pelage choisi.

Les premières analyses (Spies, 1953 ; Bikerman, 1957) traitent le cas d'un adhésif élastique pelé à partir d'un substrat rigide élastique avec un angle de 90° . On considère que les contraintes sont constantes dans la largeur ainsi que l'épaisseur de l'adhésif, et que la rupture se produit quand la contrainte maximale atteinte correspond à la contrainte à rupture de l'adhésif. Cette analyse a ensuite été généralisée pour des angles de pelage variables (Mylonas, 1963 ; Kaelble, 1965 ; Gent et Hamed, 1975) en prenant en compte (Fig.I.22) :

- le moment m de la force pour la partie détachée (hypothèse des petites déformations en flexion)
- le mode de rupture, cette dernière n'étant pas toujours cohésive mais interfaciale.

Kaelble a analysé la répartition des contraintes normales, σ , et de cisaillement, τ , dans le joint et il aboutit à la relation suivante pour la force de pelage, F

$$F = \frac{b t_a}{1 - \cos \theta} \left[\frac{K \sigma_o}{\sqrt{2E_a}} + \sqrt{3} \cos \theta \frac{\tau_o}{\sqrt{2\mu_a}} \right]^2 \quad (4)$$

avec $K = \beta m / (\beta m + \sin \theta)$ et $\beta = [E_a b / (4E_r I_a)]^{1/4}$ où I est le moment d'inertie

En réalité, la contrainte normale n'est pas toujours nulle pour $x > 0$ à la suite des restes de matière provenant de la fibrillation et de la cavitation dans l'adhésif (Kaelble, 1965) (Fig.I.22).

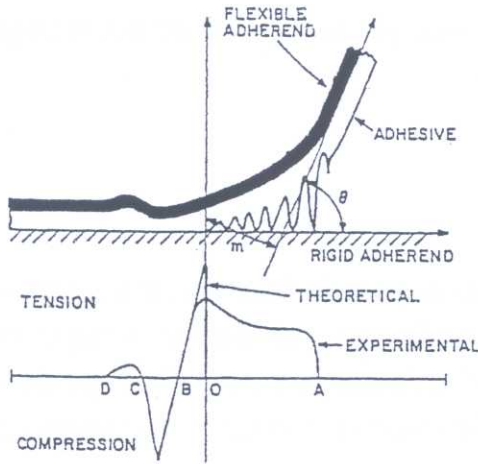


Figure I.22 Représentation de l'adhésif pelé et des contraintes normales dans l'adhésif (Wu, 1982)

Quelques études (Kendall, 1973 (a) ; Loukis et Aravas, 1991) ont attribué un comportement viscoélastique linéaire au film placé au contact d'un substrat rigide élastique et, après avoir déterminé la courbure du film détaché, ont abouti au calcul de l'énergie nécessaire à la rupture.

Déjà soulignés par Kaelble en 1965 lorsque l'angle de pelage ou la vitesse varie, les écarts observés entre les mesures expérimentales et théoriques amènent certains auteurs à prendre en considération l'énergie plastique dissipée proche de la zone de rupture (Gent et Hamed, 1975 et 1977 (a) et (b) ; Anderson et coll., 1976).

L'analyse est étendue aux cas où les déformations plastiques et les dissipations visqueuses ne sont pas localisées dans la zone de détachement, mais sur des zones plus grandes. Elle est basée sur le principe que presque toute l'énergie de rupture est donnée par le produit de la contrainte moyenne avec l'élongation à rupture pendant le fluage plastique.

Lorsque les adhérents sont soumis à un allongement supérieur à l'allongement au point d'écoulement e_y , on peut calculer la composante P_y de la force correspondant à l'énergie nécessaire au travail plastique. Pour un pelage à 180° , Gent et Hamed (1977 (a)) donnent l'expression suivante :

$$P_y = \frac{1}{4} (\sigma_y e_y t) \left[\left(\frac{t}{2R e_y} \right) + \left(\frac{2R e_y}{t} \right) - 2 \right] \quad (5)$$

où R est le rayon de courbure maximal.

La plasticité n'apparaît que dans certaines conditions : adhésion élevée conduisant à une force importante ou épaisseur des films trop faible par exemple. Thouless et Jensen (1992) font une distinction claire entre deux sources de plasticité. La première provient de la portion de film détachée sous l'influence de la force appliquée, alors que la seconde est associée à la taille de la zone plastique à l'interface par rapport à l'épaisseur totale du film. Selon l'angle de pelage et les caractéristiques mécaniques des constituants du système, ils évaluent à l'aide de critères empiriques la validité de

l'hypothèse d'une plasticité locale, à petite échelle. L'analyse numérique par éléments finis sur un adhésif élastique (Crocombe et Adams, 1981) a permis d'introduire des critères de plasticité pour évaluer les champs de contrainte et de déformation près de la rupture, puis par la suite, d'étendre à l'hypothèse de larges déformations en flexion (Crocombe et Adams, 1982 ; Adams et coll., 1983).

En général, la quantité d'énergie dissipée irréversiblement n'est pas négligeable devant l'énergie totale dépensée.

III.1.2. Analyse en énergie

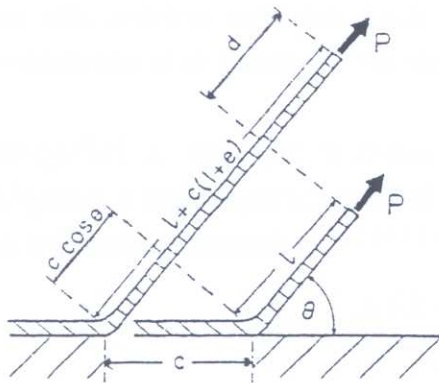
La détermination de la répartition réelle des contraintes en fond de fissure devient complexe si l'on n'impose pas d'hypothèses simplificatrices au système étudié. Une alternative, lorsque l'on veut déterminer l'énergie d'adhésion, consiste à appliquer le principe de conservation de l'énergie du système. L'énergie apportée par le travail de la force appliquée est alors égale à la somme des énergies dépensées dans différents processus de rupture lors du pelage.

Ici aussi, historiquement, l'analyse en énergie prend en considération des contributions de plus en plus complexes afin de remonter à l'énergie intrinsèque de rupture.

Si les différents éléments sont inextensibles, le travail de la force de pelage par unité de largeur du film P est égal à l'énergie totale de séparation par unité d'aire $\tilde{G}$, ou taux de restitution d'énergie.

$$\tilde{G} = P(1 - \cos\theta) \quad (6)$$

La relation (6) est la plus immédiate, mais de nombreux écarts avec l'expérience sont relevés, d'où l'introduction d'un terme élastique (Kendall, 1971 et 1975 ; Anderson et coll. 1976).



Cette énergie élastique est stockée par la partie nouvellement pelée (Fig.I.23).

L'énergie élastique d'élongation de la partie détachée de l'adhésif et l'énergie élastique de flexion sont restituées lorsque la sollicitation disparaît.

Figure I.23 Pelage d'un film élastique (Gent et Kaang, 1987)

$$\tilde{G} = \frac{-P^2}{2Et} + P(1 + e - \cos\theta) \quad (7)$$

Les valeurs de l'énergie $\tilde{G}$ obtenues avec la relation (7) ne sont pas compatibles avec les valeurs d'énergie thermodynamique associée à la création de surface car $\tilde{G}$ contient des contributions

provenant de processus irréversibles. De nombreux travaux ont tenté de les prendre en compte dans leurs analyses en introduisant des termes viscoélastiques et plastiques.

Plusieurs études (Gent et Jeong (1985) par pelage et Gent et Kaang (1987) par déchirement) ont illustré l'influence de la flexion de l'adhésif ou de la peau de pelage près de la ligne de séparation en variant les angles de pelage ou en imposant (grâce à des rouleaux) une courbure constante pendant le pelage (Fig.I.24). En régime d'équilibre dynamique, la forme du film reste identique pendant le test et, à partir de l'équation de courbure du film et l'hypothèse d'un comportement viscoélastique linéaire, Loukis et Aravas (1991) ont déterminé les contributions énergétiques tenant compte des elongations axiale et en flexion.

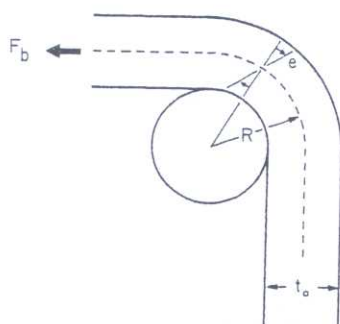


Figure I.24 Courbure et elongation e d'une bande sous l'effet de la flexion imposée par le rouleau (Gent et Jeong, 1985)

Une déformation plastique sous l'effet d'une flexion sévère peut être abordée en étudiant l'elongation dans l'épaisseur de la bande et en comparant celle-ci à e_y , elongation au seuil de plasticité du matériau (Gent et Hamed, 1977(a)) (Fig.I.25.a). La distribution peut ne toucher qu'une partie extérieure de la bande (Fig.I.25.b).

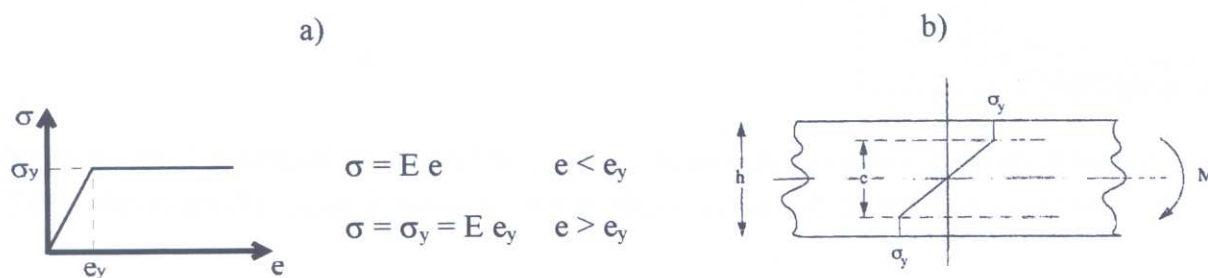


Figure I.25 a) Relation contrainte/allongement pour un solide élastoplastique (Gent et Hamed, 1977 (a))
b) Distribution de contraintes élastoplastiques (Williams, 1993)

Cette déformation plastique se traduit parfois par un enroulement et/ou une elongation résiduels de la bande après le test.

Une étude fondée sur un test similaire ("le tear test") montre l'influence de l'épaisseur de l'adhésif ainsi que celle d'une courbure imposée ou non (Gent et Jeong, 1985). L'angle au niveau de la ligne de détachement dans ce dernier cas prend naturellement une valeur différente de l'angle de pelage théorique afin de minimiser les pertes (Williams, 1993).

Derail and coll. (1997) ont montré sur un système "peau en aluminium/élastomère/substrat en aluminium rigide" que le rayon de courbure R_c est parfois imposé par l'adhésif.

A faible vitesse, l'adhésif suit le rayon de courbure imposé par les rouleaux, puis il y a une décroissance rapide de R_c avec la vitesse v , de la forme

$$R_c = k v^{-0.5} + R_0$$

jusqu'à une valeur limite R_0 qui dépend de la peau flexible (k est une constante) (Fig.I.26.a et b).

Le comportement du matériau est modélisé par un comportement plastique idéal ($\sigma = \sigma_y$ constante pour $e > e_y$) ou avec renforcement structural ($\sigma = \sigma_y + \alpha E e$ pour $e > e_y$).

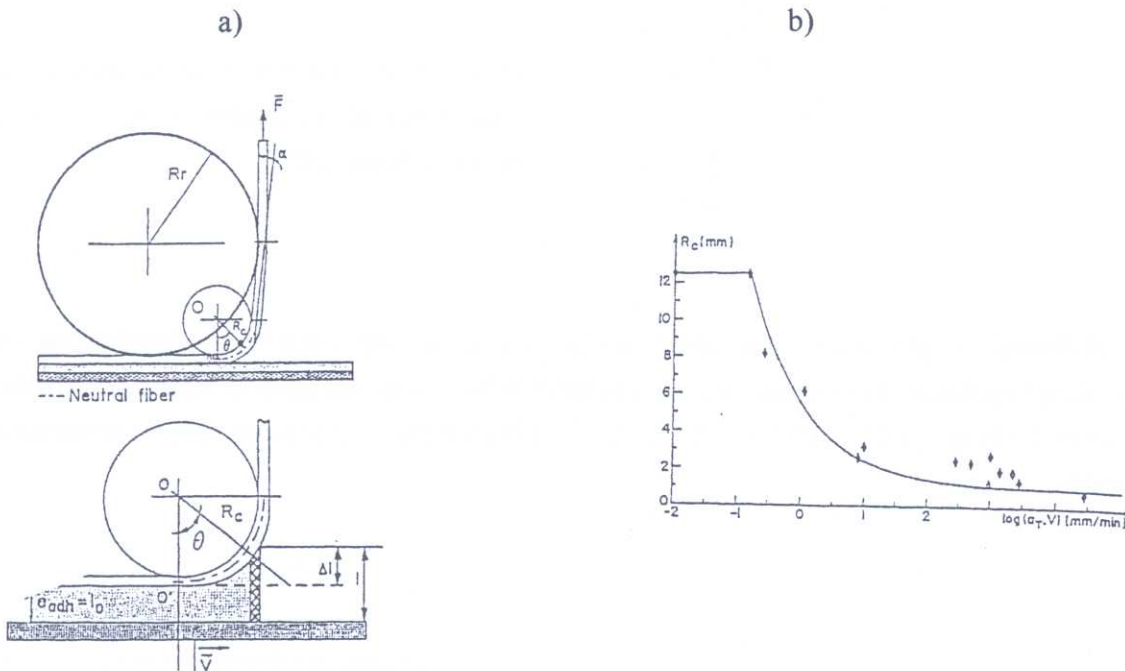


Figure I.26 a) Rayon de courbure schématique de la peau et de l'adhésif en fonction de la vitesse de pelage
b) Variation du rayon de courbure en fonction de la vitesse de pelage (Derail et coll., 1997)

III.1.3. Bilan global

L'analyse en terme d'énergie se prête mieux à l'interprétation des résultats expérimentaux lorsque les systèmes sont complexes et, par la suite, nous la privilégierons, aux dépens d'une analyse en contraintes.

L'énergie fournie par la force de pelage par unité de largeur P est dépensée en :

- énergie intrinsèque d'adhésion provenant de la rupture des liaisons physiques, ϕ , et chimiques, χ , (à laquelle il peut s'ajouter une contribution provenant de l'extraction des chaînes), G^O
- énergie dissipée plus ou moins localement dans la région de séparation sous l'effet de la traction et de la flexion, qui peut être de nature viscoélastique ou plastique, U_D
- énergie emmagasinée ou dépensée dans la portion détachée, à longue distance de la fissure, qui peut être de nature élastique, viscoélastique ou plastique, U_B
- énergies supplémentaires, provenant de diverses sources, peu importantes en général, telles que les frottements, le travail du poids ou l'énergie cinétique, regroupées dans le terme U_d

$$P (1 + \cos\theta) = G^O + U_D + U_B + U_d \quad (8)$$

Différentes propositions ont été avancées pour lier les contributions dissipées à des mécanismes moléculaires. Il faut distinguer les contributions énergétiques provenant des parties massiques de l'éprouvette qui, sous l'influence de la force et/ou de l'angle, se déforment réversiblement ou irréversiblement (U_B), des processus se produisant en surface ou sur une très faible épaisseur autour de la fissure et qui concernent véritablement les structures moléculaires responsables de l'adhésion ($G^O + U_D$). La difficulté consiste à définir les notions "d'épaisseur" ou de "distance à l'extrémité de fissure".

Pour Kendall (1973 (b)) les effets de surface contiennent une composante réversible (le travail intrinsèque d'adhésion W_a^O pour une rupture interfaciale ou W_c^O pour une rupture cohésive) et une composante irréversible, G_D . G_D est liée à des processus dissipatifs locaux fonction de la vitesse de pelage, attribués à des réarrangements, fluage, et/ou "frottements" moléculaires, alors que $W_{(a, c)}^O$ sont indépendants de la vitesse, de l'angle de pelage ou de la géométrie des constituants.

Goldfarb et Farris (1991) ont prolongé cette approche en comparant le pelage d'un film polyimide (PI) sur un substrat aluminium (Al) et le pelage d'un film Al sur un substrat PI. Bien que les mécanismes de rupture à l'interface soient identiques dans les deux expériences, la nature et la proportion des processus dissipatifs sont différentes : une partie est dissipée sous forme de chaleur (prépondérante pour le film Al) et une autre est stockée dans le matériau (partie non négligeable dans le cas du film PI). Cette dernière contribution serait due à des réarrangements ou déformations moléculaires qui augmentent l'énergie interne du matériau.

III.2. Relation pelage / viscoélasticité

La recherche d'un lien entre les propriétés rhéologiques et thermodynamiques semble d'abord provenir d'une analyse plus fine de la transition d'une rupture interfaciale (adhérent/adhésif) à une rupture cohésive (dans la masse de l'adhésif). Cette transition est observée lorsque le couple [vitesse de pelage/température] varie. Kaelble (1969), Gent et Petrich (1969) ont étudié des copolymères amorphes non réticulés adhérant sur divers substrats polymères. Ils ont mis en évidence un lien entre la courbe WLF de l'adhésif d'une part, les énergies de pelage et la transition adhésive/cohésive d'autre part. Par la suite, un modèle rhéologique simple a été élaboré par Hata (1972) pour représenter qualitativement les phénomènes.

Basée sur l'observation expérimentale que l'énergie de pelage G , mesurée à des vitesses v , et/ou températures d'essai T , différentes conduisait à la réalisation de courbes maîtresses de type Williams, Landel et Ferry (WLF) (Williams et coll., 1955), une autre écriture de G a été introduite sous la forme :

$$G = G^0 \cdot F(v, T) \quad (9)$$

F traduit les processus dissipatifs et G^0 les propriétés de l'interface.

Andrews et Kinloch (1973) ont évalué G^0 par différents essais, dont le pelage d'un élastomère réticulé sur divers substrats polymères. Lorsque seules des liaisons interfaciales sont rompues, G^0 est directement associé au travail thermodynamique de surface. Dans le cas d'une rupture cohésive, G^0 est associé à la rupture de liaisons covalentes et l'énergie dissipée viscoélastiquement est alors beaucoup plus élevée.

Les termes dissipatifs étant étroitement liés à la résistance de l'interface, Gent et Schultz (1972), pour des élastomères, ont proposé une relation de la forme suivante :

$$G = G^0 \cdot [1 + \phi(v)] \quad (10)$$

ϕ est la fonction de dissipation et G^0 équivaut ici au travail thermodynamique d'adhésion, w .

Dans de nombreux cas, G^0 doit être considérée comme une valeur seuil de rupture. En effet, G^0 provient de la nature des liaisons interfaciales et inclut les processus dissipatifs qui leur sont directement liés, d'où la multiplicité des explications proposées. Ainsi Carré et Schultz (1984), dont les travaux reposent sur les énergies de pelage mesurées dans différents liquides, ont introduit un facteur dissipatif moléculaire, $g(Mc)$, qui tient compte du fait que, même lorsque la fonction ϕ de dissipation est négligeable, l'énergie G^0 peut être supérieure au travail thermodynamique d'adhésion w (somme de deux termes w_ϕ et w_χ qui représentent respectivement les liaisons physiques et les liaisons chimiques) :

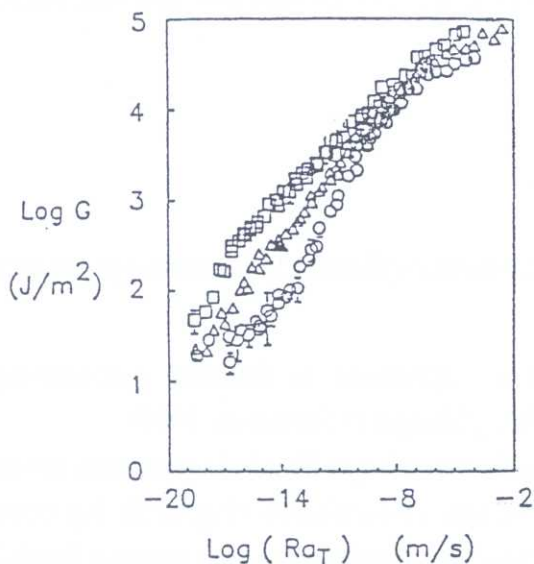
$$G^0 = w \cdot g(Mc)$$

Grâce à un pelage dans l'air ou en milieu(x) liquide(s), sur des systèmes [élastomère/substrat aluminium], ils ont étudié les contributions provenant des interactions physiques ou acide-base, des liaisons chimiques à l'interface ou dans la masse de l'élastomère. Une revue de leurs travaux est réalisée par Vallat et Nardin (1996). Cette approche repose néanmoins sur l'hypothèse que les facteurs de dissipation $g(Mc)$ restent les mêmes quel que soit le milieu (air ou liquide), c'est-à-dire qu'il n'y ait aucune interaction adhésif/liquide, et que le comportement soit viscoélastique et non plastique.

Sur des films polyuréthane, Kamyab et Andrews (1996) montrent que le terme G^0 est supérieur au travail thermodynamique de surface car il contient un terme non viscoélastique de dissipation autour du front de rupture.

L'équation (10) impose que lorsque la vitesse de séparation tende vers zéro, le terme $\phi(v)$ tende vers zéro, alors que l'on observe néanmoins souvent une valeur de G supérieure à G^0 . Shanahan et Michel (1991) ont attribué cet effet à un phénomène entropique reliant l'énergie de séparation quasi-statique à un ordonnancement des chaînes macromoléculaires près de l'interface, fonction de la masse molaire entre ponts de réticulation, M_c .

Une autre illustration peut être tirée de l'étude du degré de réticulation et de la longueur des liens moléculaires lorsque deux élastomères sont réticulés après mise en contact (Gent et Lai, 1994 ; Gent, 1996). Les élastomères choisis ont des températures de transition vitreuse différentes de manière à corrélérer résultats mécaniques et propriétés viscoélastiques. Les auteurs établissent une relation de type WLF et déterminent l'existence d'un seuil G_0 minimal proportionnel à la densité des liaisons C-C à l'interface (Fig.I.28).



Symbole	O	Δ	$\square$
Peroxyde de dicumyl (%)	5	1.5	0.5
E (MPa) (*)	5.25	1.77	0.82
G_0 (J.m ⁻²) (*)	18 ± 4.5	27 ± 5.5	41.5 ± 4.5

(*) G_0 , énergie seuil ; E, module d'Young

Figure I.28 Energie de rupture en fonction de la vitesse R et du facteur de déplacement a_T et évolution des propriétés pour 3 élastomères Styrène/Butadiène en fonction de leur degré de réticulation (Gent et Lai, 1994) (le degré de réticulation est déterminé par le pourcentage de peroxyde)

Le facteur ϕ est explicité sous la forme $\phi(v) = K v^n$ (Gent et Schultz, 1972 ; Maugis, 1997), la valeur $n=0.6$ étant souvent obtenue pour les élastomères.

Plusieurs tentatives ont été développées pour lier ϕ aux propriétés viscoélastiques du matériau, à travers le module de cisaillement complexe (Mullins, 1959 ; Gent, 1996), ou le facteur d'amortissement du film pelé, $\tan\delta$, déterminé par DMTA dans le cas de petites déformations (Kamyab et Andrews, 1996).

La relation (10) est généralisée à d'autres matériaux par Maugis et Barquins (Maugis, 1985 ; Maugis, 1997 ; Maugis et Barquins, 1988), pour des essais de différentes natures ("blister", "torsion", "tearing"...) et géométries (propagation de fissure en mode I) sous la forme :

$$G - w = w \cdot \phi(a_T v) \quad (11)$$

ϕ est une fonction sans dimension, a_T est le facteur de translation de WLF pour l'équivalence temps-température et w est l'énergie d'adhésion intrinsèque, c'est-à-dire le travail thermodynamique pour séparer deux surfaces. Dans une revue très complète sur l'adhérence des solides, d'un point de vue mécanique, Maugis détaille le cas des solides viscoélastiques pour divers types de matériaux (Maugis, 1997) et traite également le phénomène de "stick-slip" qui sera abordé au paragraphe III.3.

Lorsque l'on a affaire à un polymère, la séparation peut s'accompagner de déformation et d'arrachage de chaînes, de fibrilles, donc une contribution dissipative s'ajoutant à l'effet de frottement dû à la vitesse. Si cette contribution est très élevée, les courbes apparaîtront parallèles, décalées du facteur a_T et on observera un comportement de type de la relation (9) et de la figure I.28.

$$G = G^0 \cdot F(a_T v).$$

Lorsque l'adhésion est faible, l'équation $G = w [1 + \phi(a_T v)]$ est vérifiée donnant des courbes parallèles quand w varie.

III.3. Rupture saccadée ou stick-slip

Comme nous l'avons écrit précédemment, Maugis et Barquins explicitent la fonction $\phi(a_T v)$ ainsi :

$$G - w = w \alpha(T) v^n$$

où w est l'énergie thermodynamique intrinsèque et $\alpha(T)v^n$ représente la fonction viscoélastique dépendant de la température T et de la vitesse v (Maugis, 1985 ; Maugis et Barquins, 1988).

La fonction $\phi(a_T v)$ est liée aux pertes viscoélastiques dans le matériau sollicité. Les auteurs précités introduisent une seconde branche $\log G$ - $\log v$ positive, après une discontinuité (Fig.I.28). La courbe $\log G$ - $\log v$ peut donc être considérée comme la superposition d'une courbe avec une rupture fragile et des effets dynamiques, et d'une courbe pour les pertes viscoélastiques.

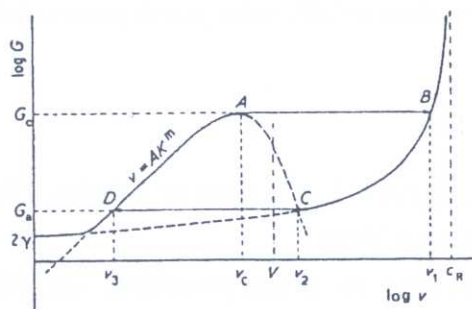


Figure I.28 Diagramme schématique d'une courbe $\log G$ - $\log v$ (Maugis, 1985)

Sur la figure I.28, G_c est le taux critique de restitution d'énergie à une vitesse v_c , à la fin de la première branche positive. Après v_c , la vitesse de fissure saute sur la seconde branche positive et la rupture apparaît catastrophique. Ainsi, pour $w < G < G_c$, on observe une propagation lente et stable de la fissure, pour $G > G_c$, la propagation est rapide. La courbe peut être déplacée suivant le milieu où on effectue le test (et/ou la réduction de l'énergie de surface) grâce au facteur multiplicatif w . Lorsque la vitesse d'essai est imposée entre v_c et v_1 , une propagation de fissure instable va être observée : ce phénomène est appelé stick-slip.

Le phénomène de rupture saccadée ou "stick-slip" est assez communément rencontré dans une certaine gamme de températures et de vitesses d'essai (Maugis, 1985). Il peut s'accompagner d'une émission acoustique caractéristique et de stries sur le faciès de rupture, de fréquence spatiale variable.

Les courbes [force $P = f$ (déplacement)] ont un aspect "en dents de scie" (Fig.I.29.a), l'énergie à rupture étant définie par la différence entre G_i , maximale, relative à l'initiation de la fissure, et G_a , minimale, lors de l'arrêt.

Sur la figure I.28, la zone de rupture saccadée correspond à un trajet ABCD. En A, la vitesse de fissure est trop faible et passe à une vitesse v_1 (point B) sur la seconde branche, où elle ralentit (C) mais la vitesse v_2 est encore trop élevée. La fissure saute alors en D, où elle semble arrêtée. La majorité du temps est passée sur la partie DA, où la vitesse est faible. C'est cette transition d'une rupture cohésive à adhésive, pour chaque cycle, qui crée le faciès de rupture caractéristique sur la bande pelée (Fig.I.29.b). En général, quand la vitesse imposée v augmente, G_i diminue alors que G_a reste à peu près constant. La fréquence augmente avec la vitesse v et décroît avec la longueur de bande déjà pelée.

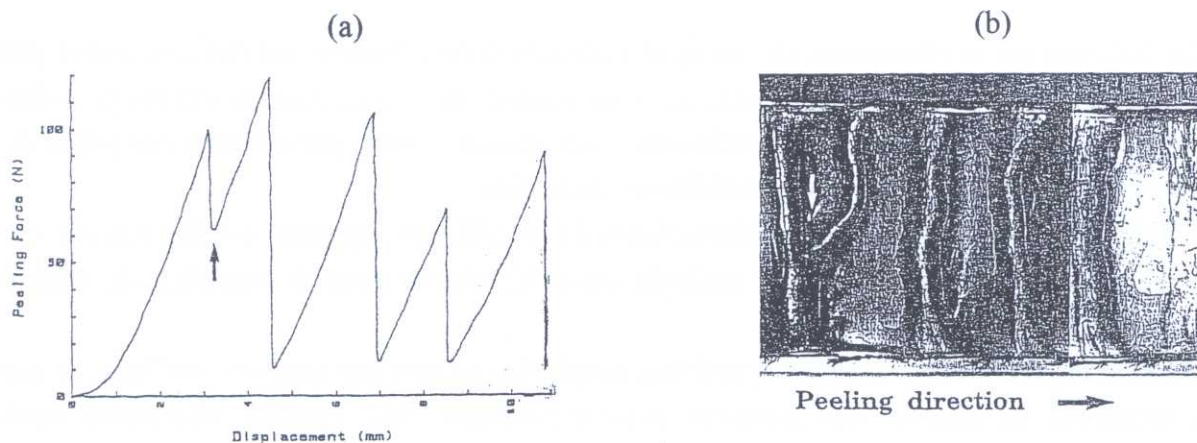


Figure I.29 (a) Enregistrement expérimental de la force de pelage en fonction du temps ou du déplacement
(b) Faciès de rupture d'une bande après pelage (correspondant à l'enregistrement (a))
(Ryschenkow et Arribart, 1996)

L'essai de pelage peut être considéré comme un assez bon essai mécanique pour mesurer l'énergie d'adhésion d'un système, si l'on prend en compte les différents facteurs qui sont impliqués. En particulier, les contributions élastiques, viscoélastiques ou plastiques doivent être analysées. Lorsqu'il permet d'avoir accès à l'énergie d'adhésion intrinsèque, l'essai de pelage est adapté pour comprendre les mécanismes fondamentaux de l'adhésion.

IV. VIEILLISSEMENT

IV.1. Définition

On appelle vieillissement toute altération lente et souvent irréversible des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effets de l'environnement (Verdu, 1990 (a)). La connaissance de la cinétique du vieillissement et de ses conséquences est indispensable pour la prédiction de la durée de vie ou l'analyse d'une expertise. Les phénomènes font appel à de nombreux domaines : physique des matériaux, mécanique (relations structures-propriétés), chimie (mécanismes diffusionnels et réactionnels), photochimie, radiochimie... ainsi que toutes les techniques de caractérisation qui les accompagnent.

On distingue le vieillissement physique, qui peut être réversible, du vieillissement chimique qui implique une modification de la structure chimique du polymère telle qu'une réaction ou une variation de la masse molaire.

Après avoir présenté les caractéristiques de la cinétique de diffusion d'une petite molécule dans un polymère, on s'intéressera plus particulièrement dans les paragraphes suivants aux modifications induites sur un matériau polymère par l'absorption d'un solvant. On étudiera ensuite les conséquences d'un vieillissement hydrolytique sur un polyamide.

IV.2. Cinétique de diffusion d'une petite molécule dans un polymère

La diffusion est un phénomène de transport moléculaire dont l'origine est l'existence d'un gradient de concentration du soluté (dans notre cas l'eau ou un solvant organique) dans un solvant (le polymère). Le gradient tend à homogénéiser la répartition du soluté dans le solvant par diffusion des points de plus forte concentration vers les points de plus faible concentration.

L'origine des développements mathématiques de la diffusion reposent sur les travaux de Fick (1855) qui a établi ses équations par analogie entre les phénomènes de transfert de chaleur par conduction et transfert de masse.

Mais le modèle fickien, dont les hypothèses simplifiées ne sont pas toujours vérifiées, ne parvient pas à modéliser la plupart des systèmes polymère-solvant. Les théories ultérieures attribuent généralement le comportement non fickien ou anormal à une différence entre la mobilité du soluté et la vitesse de réarrangement des chaînes polymères (Marom, 1985).

IV.2.1. Diffusion fickienne

La diffusion est dite *fickienne* si elle vérifie les deux lois de Fick.

- la première loi traduit l'hypothèse que le gradient de concentration, moteur de la diffusion, induit un flux qui lui est proportionnel.

$$\vec{F} = - \vec{\text{grad}} C$$

où C est la concentration en soluté et F le flux

- la seconde correspond au bilan de conservation de la matière au cours du temps.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} F = \text{div} \left(-D \vec{\text{grad}} C \right) \quad \text{où } D \text{ est le coefficient de diffusion}$$

Si la diffusion se fait dans une seule direction, x , et que D est indépendant de la concentration, la deuxième loi s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Crank (1983) a présenté des solutions mathématiques à ces équations pour différentes géométries et conditions aux limites.

Dans le cas d'une plaque mince, d'épaisseur $2h$, initialement à la concentration C_0 et dont les surfaces sont gardées à la concentration uniforme C_1 , la concentration est donnée par :

$$\frac{C-C_0}{C_1-C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left\{ -D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4h^2} \right\} \cos \left(\frac{(2n+1)\pi x}{2h} \right) \right] \quad (12)$$

Si m_t est la masse de diffusant qui est entrée au temps t , et m_{∞} la masse à saturation après un temps infini (12) s'écrit alors :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left\{ -D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4h^2} \right\} \right] \quad (13)$$

Aux temps courts, une solution approchée de l'équation (13) est :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = \frac{4}{2h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{pour} \quad \frac{m_t}{m_{\infty}} \leq 0.5 \quad (14)$$

Dans le cas d'une plaque épaisse de dimension finie, il faut apporter une correction pour les effets de bord à l'aide d'un facteur de forme β (Shen et Springer, 1976).

Le coefficient de diffusion dans la direction de l'épaisseur est alors :

$$D_x = D \times \beta^{-2} \quad \text{avec} \quad \beta = \left(1 + \frac{2h}{\ell} + \frac{2h}{L} \right), \quad L \text{ longueur et } \ell \text{ largeur}$$

Les principales caractéristiques d'une diffusion fickienne sont :

- en début de sorption ou de désorption les courbes sont linéaires en fonction de $\sqrt{t}$,
- après la partie linéaire, les courbes d'absorption et de désorption sont concaves par rapport à l'axe des abscisses,
- les courbes d'absorption réduites $m_t/m_{\infty} = f(\sqrt{t}/2h)$ sont superposables pour différentes épaisseurs $2h$ en début d'absorption,
- les courbes d'absorption et de désorption coïncident si D est constant.

D dépend souvent de la température T par une loi de type Arrhénius, où D_0 est une constante appelée indice de perméabilité, E_a est l'énergie d'activation de la diffusion et R est la constante des gaz parfaits :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

IV.2.2. Diffusions non fickiennes

Suivant les vitesses relatives de pénétration du soluté et de relaxation du polymère à l'état vitreux, on classe les phénomènes diffusionnels en trois grandes catégories :

- cas I ou diffusion fickienne, abordée dans le paragraphe IV.2.1 précédent, où la vitesse de diffusion est très inférieure à la mobilité des chaînes, l'équilibre à saturation est rapidement atteint et les conditions aux limites sont indépendantes du temps.

- cas II, autre cas extrême pour lequel la vitesse de pénétration est beaucoup plus rapide que tout autre processus de relaxation. Le cas II est caractérisé par une frontière nette entre la partie gonflée, élastique, et le cœur du matériau, vitreux. La frontière avance à une vitesse constante jusqu'à ce que tout le matériau soit imprégné.

Les courbes en début d'absorption pour les cas I et II vérifient une équation du type

$$\frac{m_t}{m_\infty} = k t^n \quad \text{où l'exposant } n \text{ prend la valeur } 0.5 \text{ pour le cas I et } 1 \text{ pour le cas II}$$

- diffusion non fickienne ou anormale (lorsque $0.5 < n < 1$) : la mobilité de l'espèce diffusante et la relaxation du polymère sont du même ordre de grandeur.

La figure I.30 représente les principaux types de diffusions anormales relevés dans la littérature.

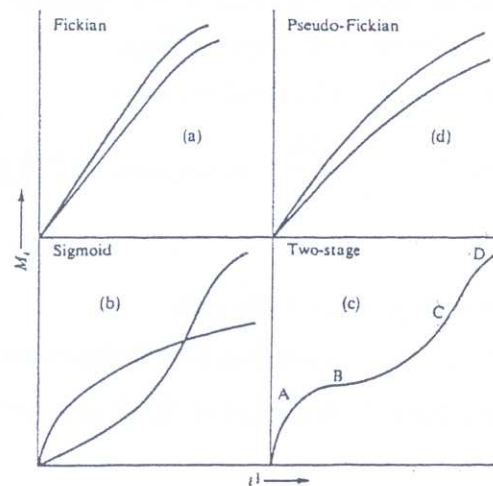


Figure I.30 Courbes de sorption-désorption non fickiennes comparées à une courbe fickienne (Crank, 1983)

- comportement sigmoïdal : absence de partie linéaire aux temps courts, mais la courbe présente un point d'inflexion à 50% de l'absorption à saturation environ (Fig.I.30.b).
- comportement à deux plateaux : la première étape, fickienne, conduit à un pseudoplateau qui est suivi d'une reprise de l'absorption pour atteindre l'équilibre final (Fig.I.30.c).
- comportement pseudo-fickien : la partie linéaire est plus courte que pour une absorption fickienne, le palier de saturation plus long à atteindre et les courbes réduites pour différentes épaisseurs ne se superposent pas (Fig.I.30.d).

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire les diffusions anormales, mais nous nous contenterons d'en citer brièvement deux. Berens et Hopfenberg (1978) ont formulé un modèle dans lequel l'absorption peut être décrite par la superposition de deux termes indépendants, le premier de type fickien et le second exprimant la relaxation macromoléculaire. Les modèles doubles de sorption (développés à partir de la théorie de Langmuir) supposent que les molécules diffusantes sont divisées en deux populations. L'une peut diffuser dans le polymère alors que l'autre est liée au matériau, immobilisée dans des microvides (trous) (références tirées de Maron, 1985).

IV.3. Vieillissement par absorption de solvant

Expérimentalement, le vieillissement est effectué par immersion en milieu liquide ou sous l'effet d'expositions en phase vapeur. Dans le cas d'une immersion, il faut non seulement tenir compte de la température, mais aussi de la composition du milieu réactionnel (pH, ions...).

IV.3.1. Interactions solvant/polymère

L'interaction plus ou moins forte d'un polymère avec un solvant dépend de leurs structures chimiques respectives, menant parfois à la dissolution dans le cas d'un polymère linéaire. Elle peut être évaluée par l'intermédiaire de leurs paramètres de solubilité δ_s et δ_p , où les indices s et p désignent respectivement le solvant et le polymère. Le paramètre de solubilité δ est défini par :

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} = \frac{F}{V}$$

où E_{coh} est l'énergie cohésive, V le volume molaire et F la constante d'attraction molaire.

Hildebrand (1916) a montré que l'enthalpie de mélange polymère-solvant, critère thermodynamique de la solubilité est proportionnelle à $(\delta_s - \delta_p)^2$. Cette relation ne prend en considération aucune force spécifique entre les unités structurales : elle doit donc être considérée avec précaution pour les systèmes formés de polymères cristallins ainsi qu'en présence de liaisons hydrogène ou de groupements très polaires. Néanmoins, on peut considérer en première approximation que l'effet du solvant sur le polymère est d'autant plus fort que la différence $|\delta_s - \delta_p|$ est plus faible. Cette quantité intervient également dans le paramètre d'interaction χ ainsi défini (Van Krevelen, 1990) :

$$\chi \approx 0,34 + \frac{V_s}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2$$

L'énergie cohésive dépend non seulement des forces dispersives, mais également des interactions entre groupements polaires et liaisons H. C'est pourquoi de manière plus fine, on distingue trois contributions dans le paramètre de solubilité, chacune d'elle correspondant à un type d'interaction : dispersive (δ_d), polaire (δ_p), liaisons hydrogène (δ_h) (Van Krevelen, 1990). L'enthalpie de mélange est alors proportionnelle à :

$$\left[(\delta_{d,S} - \delta_{d,P})^2 + (\delta_{p,S} - \delta_{p,P})^2 + (\delta_{h,S} - \delta_{h,P})^2 \right]^{1/2}$$

Les composantes δ_d , δ_p , δ_h ne sont connues que pour un nombre limité de solvants, aussi on fait appel à diverses méthodes expérimentales ou empiriques pour leur détermination. Expérimentalement l'énergie cohésive des substances de faibles masses molaires peut être déduite d'une mesure de la chaleur d'évaporation. Pour les polymères, substances de hautes masses molaires, il faut dissoudre dans un liquide d'énergie E_{coh} connue ou comparer les gonflements obtenus pour évaluer δ .

Les paramètres de solubilité peuvent également être calculés par des relations théoriques qui utilisent la méthode de contribution de groupes de Small où chaque unité structurale apporte une contribution fonction de son environnement (Van Krevelen, 1990). Nous avons choisi la méthode Hoftyzer et Van Krevelen (Van Krevelen, 1990), fondée sur les relations :

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h \quad \text{et} \quad \delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

où les composantes δ_d , δ_p , δ_h de l'unité structurale i sont définies par :

$$\delta_d = \frac{\sqrt{\sum F_{di}}}{V} \quad ; \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}}}{V} \quad ; \quad \delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V}$$

avec F_{di} : composante dispersive, F_{pi} : composante polaire, E_{hi} : énergie de liaison hydrogène.

La composante δ_p est réduite (multipliée par un facteur inférieur à 1) si des groupements polaires identiques sont présents dans une position symétrique.

IV.3.2. Conséquences physiques

Plastification

Le phénomène de plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'insèrent dans le réseau macromoléculaire, affaiblissant ou détruisant les liaisons secondaires responsables de la cohésion du matériau vierge (Fig.I.31).

La plastification pure est réversible en théorie, mais dans la réalité elle induit des réarrangements morphologiques ou facilite la relaxation de contraintes internes. Ce phénomène sera donc accentué par la présence dans la structure du polymère de groupements susceptibles d'agir avec le solvant, de chaînes de faible masse molaire (ou une densité de réticulation peu élevée), ou encore par un taux de cristallinité bas.

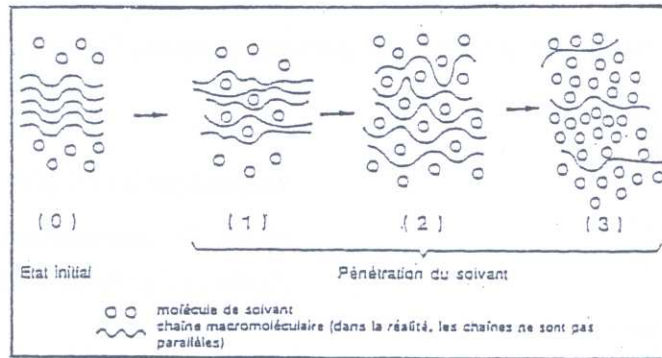


Figure I.31 Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère (Verdu, 1990 (a))

La plastification se traduit par des modifications des propriétés mécaniques du matériau accompagnées par une diminution de la température de transition vitreuse.

Bueche en 1962 (Van Krevelen, 1990) a proposé une expression pour calculer la température de transition vitreuse modifiée par la présence d'une molécule plastifiante :

$$T_g = \frac{T_{gs} + (K T_{gs} - T_{gp}) \phi_s}{1 + (K - 1) \phi_s} \quad \text{avec} \quad K \approx \alpha_s / \alpha_p$$

où ϕ_s est la fraction volumique de solvant et α_i est défini par $\alpha_i = \alpha_{li} - \alpha_{gi}$ avec α_{li} et α_{gi} coefficients d'expansion thermique respectivement au dessus et en dessous de T_g pour le solvant ($i \equiv S$) ou le polymère ($i \equiv P$).

D'autres expressions ont été déterminées de manière empirique :

– loi de Fox (Van Krevelen, 1990)

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_s}{T_{gs}} + \frac{w_p}{T_{gp}} \quad \text{avec} \quad w_p \text{ et } w_s \text{ fractions massiques de polymère et solvant}$$

– relations basées sur une loi des mélanges (Serpe et Chaupart, 1996)

$$T_g = w_s T_{gs} + w_p T_{gp} + \Omega w_s w_p \quad \text{où } \Omega \text{ est un paramètre empirique.}$$

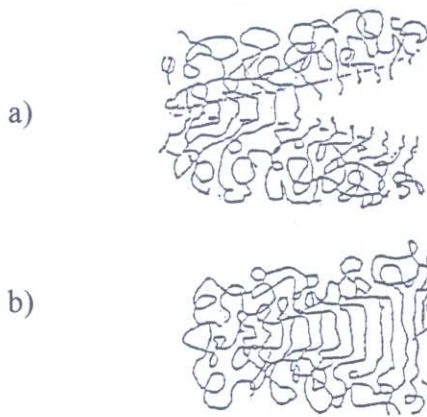
Gonflement

Le gonflement accompagne toute pénétration du solvant dans le polymère. Il peut entraîner des modifications irréversibles dans la structure du matériau lorsqu'il existe en son sein des hétérogénéités qui induisent des contraintes entre zones plus ou moins gonflées. Ce phénomène, appelé gonflement différentiel, peut intervenir par exemple :

- entre zones amorphes où le solvant pénètre plus facilement, et zones cristallines moins gonflées,
- lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration,
- si le matériau est soumis à des cycles successifs d'absorption/séchage.

Endommagement

L'endommagement se traduit par la formation de craquelures ou fissures (Verdu, 1990 (a)).



craquelage (crazing)

zones de polymères constituées de vide et de fibrilles de polymère très orientées (Fig.I.32.a).

fissuration (cracking)

la craze peut conduire à la formation d'une microfissure puis d'une fissure (Fig.I.32.b).

Figure I.32 Craquelage a) et fissuration b)

Migration d'adjuvants

La disparition d'un adjuvant (plastifiant, colorant, stabilisant,...) se traduit par la perte des propriétés qu'il était censé apporter. La figure I.33 schématise les différents mécanismes de perte d'adjuvants.

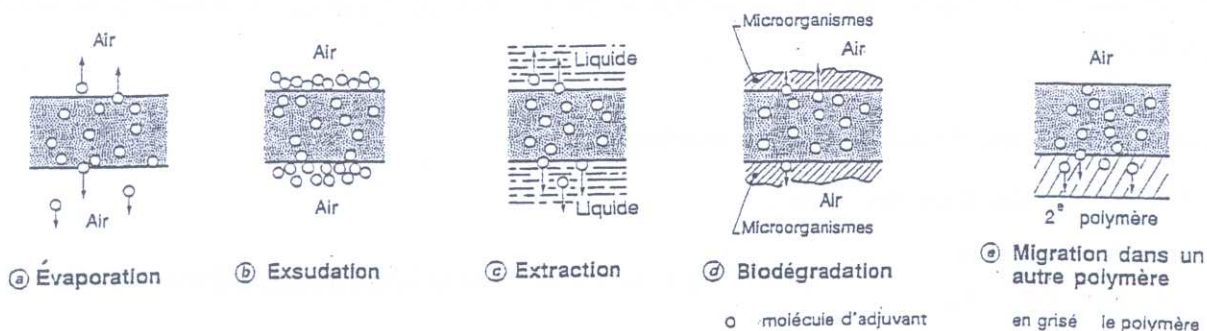


Figure I.33 Schématisation des différents mécanismes de perte d'adjuvants (Verdu, 1990 (a))

Dans le cas d'extraction (c) qui peut accompagner un vieillissement en immersion, la solubilité de l'adjuvant dans le liquide joue un rôle important. De plus, le départ de cette molécule peut engendrer la contamination du milieu liquide.

IV.3.3. Conséquences chimiques

Verdu (1985) souligne la difficulté de découpler au cours d'un vieillissement les effets issus de plusieurs phénomènes présentant ou non des interactions entre eux (hydrolyse, action de la température, diffusion ou départ d'une molécule...)

Les conséquences d'un vieillissement chimique sont une altération du squelette des macromolécules par différents mécanismes :

- des coupures du squelette entraînant une diminution de la masse molaire, ou une diminution de la densité de réticulation et donc une perte de propriétés mécaniques ;
- des réactions de réticulation, en particulier pour les polymères comportant des doubles liaisons dans la chaîne ou des groupements réactifs n'ayant pas été polymérisés ;
- des réactions au niveau des groupements latéraux : par substitution d'un groupe sur un autre, élimination de groupes au profit d'une double liaison, ou cyclisation intramoléculaire.

On peut classer le vieillissement en fonction de la cause externe : photochimique, biologique, thermochimique... De plus, certains processus sont gouvernés par la diffusion d'un réactif : oxydation (O_2) ou hydrolyse (H_2O).

Le vieillissement hydrolytique touche principalement les polymères dont la chaîne possède des hétéroatomes (O ou N) (Verdu, 1985). Il peut être catalysé par un milieu acide ou basique, ou par la présence d'agents oxydants. Un vieillissement hydrolytique se caractérise par des coupures statistiques du squelette, sans possibilité de stabilisation de la dégradation qui peut même être auto catalytique (ex : polyesters) (Fig.I.34).

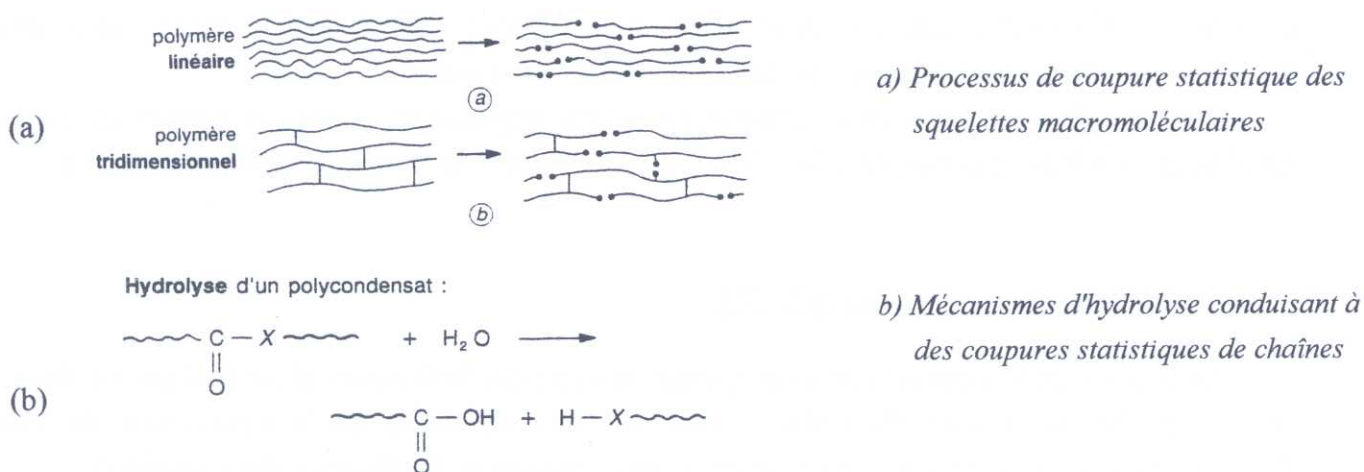


Figure I.34 Vieillissement hydrolytique (Verdu, 1985)

Il faut ici encore souligner les conséquences de la disparition d'un stabilisant. Consommé par réaction chimique ou par diffusion, il conditionne bien souvent la durée de vie d'un matériau. Dans ce cas, on observe deux stades dans le vieillissement (Fig.I.35) :

- (1) stade où le stabilisant est consommé, mais assure la protection : vieillissement lent
- (2) stade où sa disparition entraîne une accélération brusque de la dégradation

Enfin, ces processus sont accélérés par la température ainsi que par la présence dans le matériau d'hétérogénéités, de phases de morphologies différentes (interfaces cristallines/amorphes) ou d'impuretés.

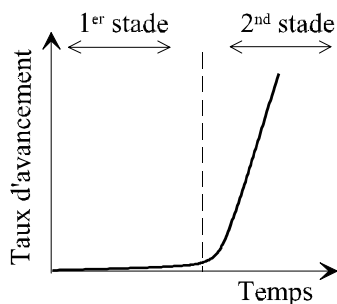


Figure I.35 Stades de consommation d'un stabilisant au cours du temps (Verdu, 1990 (a))

IV.4. Conséquences d'un vieillissement en milieu humide sur les polyamides

La sensibilité des polyamides aux solvants a été abordée au I.3.3, nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce paragraphe à l'action de l'eau, combinée ou non à la température.

La présence de l'eau, qui conditionne la majeure partie de propriétés physiques ou mécaniques des PA est primordiale, aussi bien lors de leur mise en œuvre (Kohan, 1973 ; Puffr et Kubanek, 1991) que pour une utilisation ultérieure. De ce fait, la littérature est assez riche en études sur les conséquences de l'humidité sur les PA les plus courants (PA6, PA6-6, PA6-10), bien qu'elle soit plus réduite en ce qui concerne le vieillissement par immersion. Par manque d'études spécifiques sur PA11, nous serons amenés à illustrer certains points par des résultats obtenus sur d'autres polyamides.

Dans la suite, les pourcentages d'absorption seront exprimés en masse par rapport au matériau initial (sec), sauf indication contraire. Par "HR", nous ferons référence au taux d'humidité relative.

IV.4.1. Diffusion de l'eau dans les PA

La quantité d'eau absorbée par un polyamide va dépendre de la nature et de la structure physique de celui-ci, du pourcentage d'humidité relative de l'atmosphère ou de la composition du milieu d'immersion, et bien sûr du temps, de la température ou encore de l'application d'une contrainte.

Parmi les principaux paramètres structuraux influençant la cinétique d'absorption des PA, on distingue particulièrement la concentration en groupes amine et la présence de zones cristallines. En effet, lorsque le rapport du nombre de groupes aliphatiques non polaires de la chaîne sur le nombre de fonctions amine $-CH_2-$ / $-COONH$ augmente, l'absorption à saturation diminue (Fig.I.36).

Razumovskii et coll. (1985) ont établi une relation linéaire entre le logarithme du coefficient de diffusion D et la concentration en fonctions amine pour différents polyamides. Ils trouvent un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques pour les PA6, PA6-6, PA6-10, sous réserve de connaître la structure du PA.

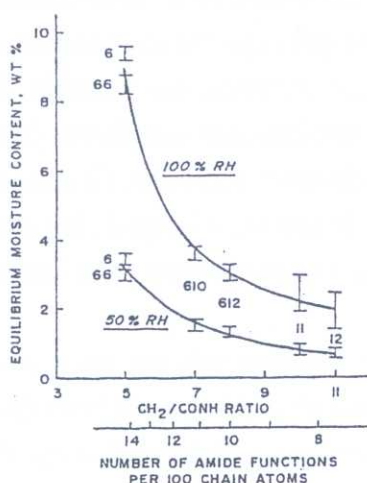


Figure I.36 Absorption à saturation de PA aliphatiques en fonction de la concentration en fonctions amines pour différents HR (Kohan, 1973)

Le tableau I.7 ci-dessous montre que les polyamides absorbent l'eau à des vitesses et à des niveaux de saturation différents. La valeur à saturation du PA11, de l'ordre de 3%, est faible comparée à celles du PA6 ou PA6-10 (de 6 à 9%). De plus, contrairement à la majorité des polyamides, le palier de saturation atteint à l'équilibre en immersion ou pour une HR donnée est fonction de la température d'exposition.

	Absorption d'eau (%)		
	24h ASTM D-570	50% HR	Saturation
PA6	1,6	2,7	9,5
PA6-6	1,5	2,5	8,0
PA6-10	0,4	1,5	3,5
PA6-12	0,4	1,3	3,0
PA11	0,25	0,8	1,9 - 2,9 (*)
PA12	0,25	0,7	1,4 - 2,5 (*)

Tableau I.7 Absorption d'eau pour différents polyamides (Kohan, 1973)

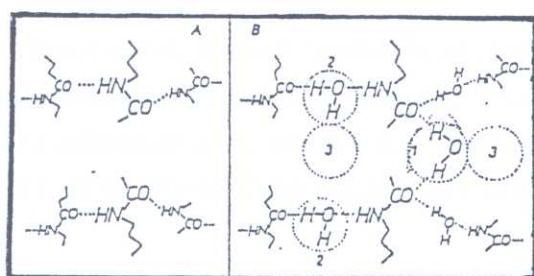
(*) variable avec la température

La cristallinité a également une importance sur la capacité du matériau à absorber des molécules d'eau. De nombreux auteurs ont mis en évidence que l'absorption de l'eau se faisait presque exclusivement dans les parties amorphes du PA.

Starkweather (1959) a montré que la masse d'eau absorbée par des échantillons en PA6 et PA6-10 (température et HR données) était proportionnelle à la fraction amorphe. Par contre Murthy et coll. (1989) sur un PA6 ou Yue et Chan (1991) sur des PA6 et PA6-10, après immersion, observent bien une diminution du pourcentage d'eau absorbée quand le pourcentage de cristallinité augmente, mais sans relation mathématique évidente entre ces deux paramètres.

Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ces désaccords. Tout d'abord, le volume de phase amorphe ne reflète pas le volume réellement accessible par l'eau car les domaines amorphes ne présentent pas tous le même degré d'organisation. Il a été mis en évidence, par exemple, deux types de phases amorphes, l'une interlamellaire, l'autre à l'extérieur des empilements lamellaires (Murthy et coll., 1989). La quantité absorbée doit être rapportée à la fraction réellement accessible (Razumovskii et coll., 1985). De plus les chercheurs divergent sur le nombre exact d'états sous lesquels les molécules d'eau sont absorbées par le polyamide, bien que deux soient reconnus universellement : eau liée et eau libre.

Puffr et Sebenda (1967) ont proposé le mécanisme de sorption suivant, pour lequel, dans les régions accessibles, trois molécules d'eau sont liées à deux groupes amides, sous trois états (Fig.I.37). Or les molécules non liées sont susceptibles de former des agrégats si l'absorption est élevée, ce qui pourrait expliquer en partie la non linéarité de l'absorption avec la fraction cristalline.



- 1) eau fortement liée, dont l'activité est faible, qui forme des liaisons H entre 2 groupes carboxyles COOH
- 2) eau plus faiblement liée entre un groupe C=O et un groupe N-H
- 3) sites où la molécule se condense sur une autre molécule d'eau

Figure I.37 Localisation des molécules d'eau absorbées dans un PA6

A. PA amorphe sec - B. pression de vapeur saturante (Puffr et Sebenda, 1967)

Hernandez (Hernandez et Gavara, 1994) propose un modèle inspiré du modèle du double mode de sorption, appliqué au cas de PA amorphes. Une fraction de l'eau absorbée, eau liée, est décrite par l'équation de Langmuir, et l'autre, eau libre, par l'équation de Flory-Huggins, l'utilisation d'une fonction décrivant la formation d'agrégats permet de relier la fraction massique d'eau absorbée et l'activité de celle-ci dans le polymère.

Il est souvent observé une augmentation du coefficient de diffusion avec la concentration en eau dans le matériau. Ceci est souvent attribué à une plus grande mobilité des chaînes, facilitant le mouvement des molécules d'eau.

IV.4.2. Influence du vieillissement sur les propriétés

Les conséquences du vieillissement peuvent être réversibles, en particulier si l'absorption reste faible, ou au contraire modifier la structure du PA en dérangeant les liaisons H préexistantes et en favorisant les réarrangements moléculaires dans le matériau (Starkweather, 1959).

Le gonflement des zones amorphes par exemple provoque une transition de la forme cristalline α à β pour un PA6 (Murthy et coll., 1989-étude par SANS et IR) ou un PA6-6 (Vergelati, 1993- étude aux RX). Murthy avance l'hypothèse que le gonflement des zones interlamellaires écarte les lamelles et provoque la rupture des molécules liens. L'empilement des lamelles est modifié et il observe une augmentation de la cristallinité sur un film partiellement hydrolysé. La présence d'eau peut donc avoir comme effet une augmentation de la densité du matériau.

L'évolution des propriétés macroscopiques est complexe car fonction :

- de la quantité d'eau absorbée (à faible taux on observe parfois l'effet inverse d'une plastification),
- de la proportion et de l'arrangement des phases cristallines, qui nous l'avons vu, sont susceptibles d'évoluer.

Relaxations α , β , γ

Comme illustré sur la figure I.38 la présence d'eau entraîne globalement une diminution des températures des transitions viscoélastiques.

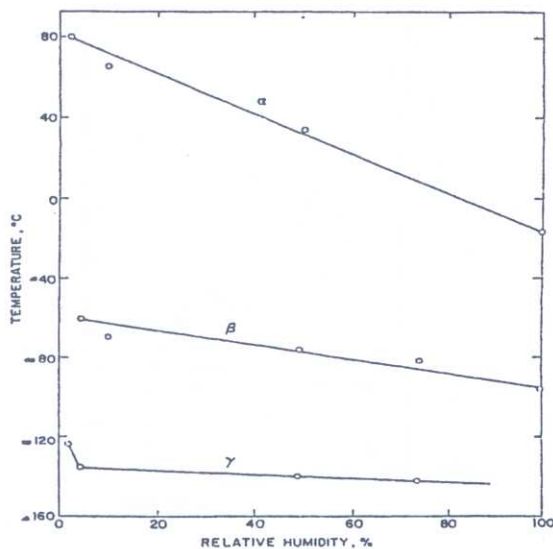


Figure I.38 Influence de l'humidité sur les températures des relaxations du PA6-6 (Kohan, 1973)

La chute de température est notable sur la transition α qui est associée aux mouvements des chaînes dans la phase amorphe, et que l'on peut relier à la baisse de la température de transition vitreuse mesurée par DSC.

La relaxation β est plus complexe et sujette à différentes explications. Kohan (1973) relève la présence de deux pics β sur le PA6-6, l'un lié à la structure résultant du mode de mise en œuvre, l'autre

à la présence d'eau. De manière générale, le pic β est plus prononcé lorsque le pourcentage d'eau augmente, mais son évolution dépend de la nature du PA. Il a été proposé d'attribuer cette évolution à la présence des molécules d'eau qui forment des liaisons H avec les fonctions amines non liés à d'autres fonctions amines. Starkweather (1959) a suggéré de lier cette relaxation au début d'un mouvement/passage de l'eau d'un site à un autre. A l'aide d'une molécule plastifiante, plus grosse qu'une molécule d'eau, et en suivant le nombre de groupes NH liés dans la phase amorphe, Serpe et Chaupart (1996) ont montré que les changements induits sur la relaxation β du PA11 provenaient plutôt de passage des chaînes d'une conformation cis à trans.

La relaxation γ est peu sensible, excepté en tout début d'absorption.

Propriétés mécaniques

La littérature comprend de nombreuses études sur les modifications engendrées par la présence d'eau sur les propriétés mécaniques, des PA6, PA6-6 et PA6-10 en particulier.

Lorsque la teneur en eau augmente, le module d'Young ainsi que la contrainte au seuil d'écoulement diminuent car l'eau joue un rôle de plastifiant. La figure I.39 et le tableau I.8 illustrent l'effet de la diminution de la température de transition vitreuse sur les courbes de traction. Pour un matériau sec, la température d'essai est inférieure à la température de transition vitreuse, alors qu'après exposition, la diminution de la température de transition vitreuse donne un comportement identique à un test effectué à une température d'essai plus élevée.

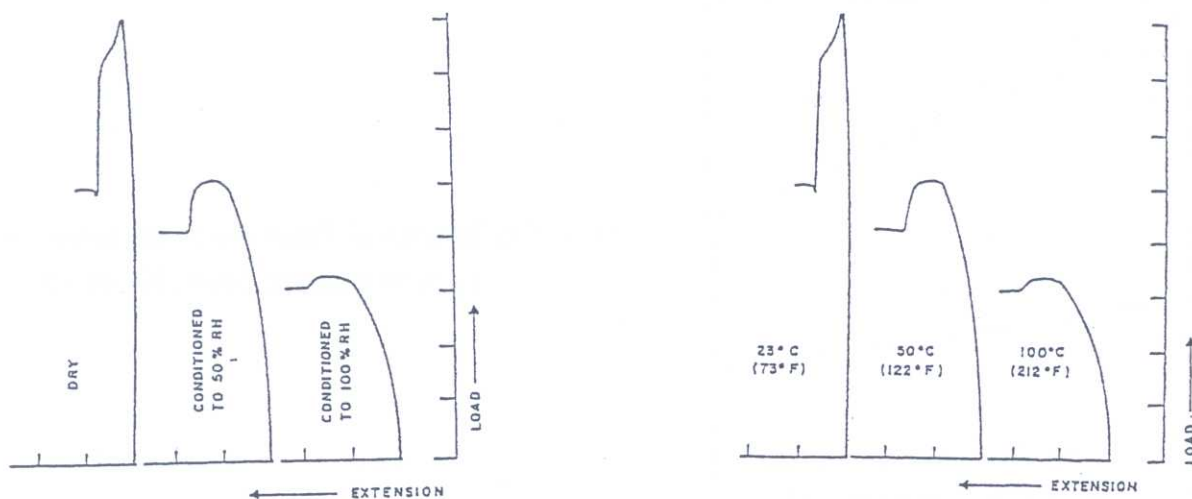


Figure I.39 Effets de l'humidité (pour une température 23°C)(a) et de la température (b) sur les courbes de traction du PA6 (vitesse de traction 5.1 cm.min⁻¹) (Kohan, 1973)

	PA6-6		PA6-10		PA11		PA12	
	Sec	50% RH	Sec	50% RH	Sec	50% RH	Sec	50% RH
Contrainte maximale (MPa)								
-40°C	11.0	10.4	8.4	8.5	7	--		--
23°C	8.4	7.8	6.0	5.0	6.0	5.6		5.3
77°C	6.3	4.1	3.7	--	4.2	--		--
Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)								
-40°C	11.0	10.4		8.5	--	--	8.1	
23°C	8.4	6.0		5.0	--	--	5.3	4.1
77°C	4.6	4.1		--	--	--	2.5	
Allongement à rupture (%)								
-40°C	20	20	20	30	37	--		--
23°C	60	300	20	220	120	330	250	250
77°C	340	350	300	--	400	--		--
Allongement au seuil d'écoulement (%)								
-40°C	4	--	10	13	--	--	--	--
23°C	5	25	10	30	--	--	10	20
77°C	30	30	30	--	--	--	--	--
Module de flexion (MPa)								
-40°C	330	350	230	260	135			
23°C	290	125	200	115	120	106		
77°C	50	58	50	--	20			

Tableau I.8 Propriétés en traction (ASTM D-638) de PA commerciaux (tiré de Kohan, 1973)

La plastification provoque une augmentation de la ténacité avec la température et le pourcentage d'humidité relative.

Il faut tenir compte également du caractère anisotrope de certains matériaux tels que les films (dans lesquels les molécules sont orientées dans le sens de l'étirage et les liaisons H dans la direction transverse). En effet le module d'Young ainsi que l'expansion n'évoluent pas de la même façon sous l'action de l'eau dans les différentes directions.

CONCLUSION

Ce chapitre bibliographique a introduit et développé les principaux thèmes auxquels nous ferons référence dans l'étude expérimentale.

Le polymère considéré, le PA11, est un polymère thermoplastique semi-cristallin dont les propriétés physiques et mécaniques semblent principalement gouvernées par la présence et l'intensité des liaisons hydrogène entre les chaînes, ainsi que par la répartition et les morphologies des phases cristalline et amorphe.

Le collage de notre joint expérimental en PA11 met en jeu un mécanisme d'adhésion par diffusion sous l'action d'un solvant, avec enchevêtrement des chaînes macromoléculaires. C'est pourquoi, dans la seconde partie, nous avons brièvement présenté les théories décrivant le comportement des polymères en solution et la dynamique des chaînes macromoléculaires afin de mettre en évidence les principaux paramètres et grandeurs caractérisant ces phénomènes (masse molaire, concentration, temps de relaxation, coefficient de diffusion...). "L'efficacité" de l'enchevêtrement influe sur la résistance mécanique de l'interphase collée, à travers les micromécanismes intervenant lors de la rupture du joint.

La troisième section est consacrée au test de pelage, essai de caractérisation que nous utiliserons pour mesurer la résistance mécanique des joints collés. Nous avons insisté sur l'analyse de l'énergie mesurée, en essayant de distinguer différentes contributions énergétiques identifiées dans la littérature, notamment au niveau microscopique.

Enfin, la dernière partie, après une présentation générale des mécanismes de vieillissement, étudie plus spécialement l'influence d'un vieillissement hygrothermique sur le PA11. Celui-ci comme la plupart des polyamides est en effet particulièrement sensible à un environnement humide. Outre les caractéristiques de la diffusion d'une petite molécule au sein du matériau, nous avons exposé les principales conséquences du vieillissement sur la morphologie, les propriétés physiques et mécaniques du PA11.

BIBLIOGRAPHIE

- ADAMS R.D., CROCOMBE A.D. et HARRIS J.A.** The mechanics of peel, in *Adhesion* 7, 1983, p.39-58
- ANDERSON G.P., DE VRIES K.L. et WILLIAMS M.L.** The peel test in experimental adhesive fracture mechanics. *Experimental Mechanics*, 1976, 24, p.11-15
- ANDREWS E.H. et KINLOCH A.J.** Mechanic of adhesive failure (I) et (II). *Proceedings of the Royal Society*, A332, 1973, p.385-399, p.401-414
- BARES J. et JANACEK J.** Low temperature relaxation of some polyamides, *Journal of Polymer Science, part C*, 1967, n°16, p.293-304
- BERENS A.R. et HOFENBERG H.B.** Diffusion and relaxation in glassy polymer powders. 2. Separation of diffusion and relaxation parameters. *Polymer*, 1978, 19, p.489-496
- BHOWMICK A.K. et TAKASHI I.** Polymer-polymer adhesion in the presence of compatibilizer. *Journal of Adhesion*, 1996, vol.59, n°1-4, p.265-280
- BIKERMAN J.J.** *Journal of Applied Physics*, 1957, vol.28, p.1484
- BROCHARD-WYARD F.** Polymer-Polymer Interdiffusion Kinetics, in *Fundamental of Adhesion*, Ed. L.H. LEE, Plenum Press, 1991, p.181-205
- BROWN H.R.** Mixed mode effects on the toughness of polymer interfaces. *Journal of Materials Science*, 1990, vol.25, n°4, p.2791-2794
- BROWN H.R.** Adhesion between polymers. *IBM Journal of Research and Developement*, 1994, vol.38, n°4, p.379-389
- CARRE A. et SCHULTZ J.** Polymer-Aluminium adhesion. Part II. *Journal of Adhesion*, 1984, vol.17, p.135-156
- CRANK J.** *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1983 2nd Ed. reprinted, 414 p.
- CRETON C., KRAMER E.J., HUI C.Y. et BROWN H.R.** Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymer. *Macromolecules*, 1992, 25, p.3075-3088
- CROCOMBE A.D. et ADAMS R.D.** Peel analysis using the finite element method. *Journal of Adhesion*, 1981, vol.12, p.127-139
- CROCOMBE A.D. et ADAMS R.D.** An Elasto-Plastic investigation of the peel test. *Journal of Adhesion*, 1982, vol.13, p.241-267
- DE GENNES P.G.** Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *Journal of Chemical Physics*, 1971, vol.55, n°2, p.572-579
- DE GENNES P.G.** *Macromolecules*, 1976, vol.9, n°4, Part I - II, p.587-598
- DE GENNES P.G.** The formation of polymer-polymer junctions, in *Microscopic Aspects of Adhesion and Lubrification*. Ed. J.M. Georges. Elsevier, 1982, p.355-367
- DERAIL C., ALLAL A., MARIN G. et TORDJEMAN P.** Relationship between viscoelastic and peeling properties of model adhesives. *Journal of Adhesion*, 1997, vol.61, p.123-157
- DOCUMENT INTERNE GDF** : données AGL sur les propriétés du Rilsan B

- DOI M.** *Introduction to polymer physics*, 1996, Oxford Science Publication, 120 p.
- DOI M. et EDWARDS S.F.** Dynamics of concentrated polymer systems. Part I,II,III. *Journal of Chemical Society-Faraday Trans*, 1978, vol.74, 2, p.1789-1801, p.1802-1818, p.1819-1832
- DOSIERE M. et POINT J.T.** Anisotropic swelling of doubly oriented PA11 with a lamellar structure. *Journal of Polymer Science, Pol. Phys. Ed.*, 1984, vol.22, p.749-758
- EDWARDS S.F. et GRANT J.W.V.** The effect of entanglements on the viscosity of a polymer melt. *Journal of Physics, A: Math, Nucl. Gen.*, 1973, vol.6, p.1186-1195
- ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY** 1969, Wiley, vol.11
- FICK A.** *Annals of Physics*, 1855, 170, p.59
- FLORY P.J.** *Principles of polymer chemistry*, 1953, Cornell University Press, 672 p.
- GENT A.N.** Adhesion and Strength of viscoelastic solids. Is there a relationship between adhesion and bulk properties? *Langmuir*, 1996, vol.12, p.4492-4496
- GENT A.N. et HAMED G.R.** Peel mechanics, *Journal of Adhesion*, 1975, vol.7, p.92-95
- GENT A.N. et HAMED G.R.** Peel mechanics for an elastic plastic adherend. *Journal of Applied Polymer Science*, 1977, vol.21, p.2817-2831 (a)
- GENT A.N. et HAMED G.R.** Peel mechanics of adhesive joints. *Polymer Engineering and Science*, 1977, vol.17, n°7, p.462-466 (b)
- GENT A.N. et JEONG J.** Contribution of bending energy losses to the apparent tear energy. *International Journal of Fracture*, 1985, 29, p.157-168
- GENT A.N. et KAANG S.Y.** Effect of peel angle upon peel force. *Journal of Adhesion*, 1987, vol.24, p.173-181
- GENT A.N. et LAI S.M.** Interfacial bonding, energy dissipation and adhesion. *Journal of Polymer Science, part B : Pol. Physics*, 1994, vol.32, p.1542-1555
- GENT A.N. et PETRICH R.P.** Adhesion of viscoelastic materials to rigid substrates. *Proceedings of the Royal Society*, 1969, A.310, p.433-448
- GENT A.N. et SCHULTZ J.** Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic materials. *Journal of Adhesion*, 1972, vol.3, p.281-294
- GOGOLEWSKI S.** Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides-Nylon 11. *Colloid and Polymer Science*, 1979, 257, p.811-819
- GOLDFARB J.L. et FARRIS R.J.** Calorimetric measurements of the heat generated by the peel adhesion test. *Journal of Adhesion*, 1991, vol.35, p.233-244
- HATA T.** Mechanisms of adhesive failure. *Journal of Adhesion*, 1972, vol.4, p.161-170
- HERNANDEZ R.J. et GAVARA R.G.** Sorption and transport of water in Nylon 6 films. *Journal of polymer Science, part B*, 1994, vol.32, n°32, p.2367-2374
- HILDEBRAND J.H.** *Journal of the American Chemical Society*, 1916, 38, p.1452
- HOFTYZER P.J. et VAN KREVELEN D.W.**, in *Properties of Polymers*, 3rd revised Ed.,Elsevier, 1990, Chap.7, p.152-155
- JI H. et DE GENNES P.G.** Adhesion via connector molecules : the many stitch problem. *Macromolecules*, 1993, 26, p.520-525

- JUD K., KAUSCH H.H. et WILLIAMS J.G.** Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers. *Journal of Materials Science*, 1981, vol.16, p.204-210
- KAELBLE D.H.** Peel adhesion : Micro fracture mechanics of interfacial unbonding of polymers, *Transactions of the Society of Rheology*, 1965, vol.9, n°2, p.135-163
- KAELBLE D.H.** Peel adhesion : Influence of surface energies and adhesive rheology, *Journal of Adhesion*, 1969, vol.1, p.102-122
- KAMYAB I. et ANDREWS E.H.** Interfacial and bulk contributions to peeling energy, *Journal of Adhesion*, 1996, vol.56, p.131-134
- KENDALL K.** The adhesion and surface energy of elastic solids. *Journal of Physics : D*, 1971, vol.4, p.1186-1192
- KENDALL K.** Peel adhesion of solid films : the surface and bulk effects. *Journal of Adhesion*, 1973, vol.5, p.179-202 (a)
- KENDALL K.** The shapes of peeling solid films. *Journal of Adhesion*, 1973, vol.5, p.105-117 (b)
- KENDALL K.** Thin film peeling : the elastic term. *Journal of Physics : D*, 1975, vol.8, p.1449-1452
- KIM K.G., NEWMAN B.A. et SCHEINBEIM J.I.** Temperature dependence of the crystal structures of nylon 11. *Journal of Polymer Science, Pol. Phys. Ed.*, 1985, vol.23, p.2477-2482
- KLEIN J.** The self diffusion of polymers. *Contemporary Physics*, 1979, vol.20, n°6, p.611-629
- KOHAN M.I.** *Nylons*, 1973, Ed. M.I. KOHAN , 683 p.
- KRAMER E.J., NORTON L.J., DAI C.A., SHA Y. et HUI C.Y.** Strengthening polymer interfaces. *Faraday Discuss.*, 1994, 98, p.31-46
- LIN B. et TAYLOR P.L.** Dynamics of polymer chain pull-out. *Macromolecules*, 1994, 27, p.4212-4219
- LOUKIS M.J. et ARAVAS N.** The effect of viscoelasticity in the peeling of polymeric films. *Journal of Adhesion*, 1991, vol.35, p.7-22
- MAROM G.** The role of water transport in composite materials, chap.IX, in *Polymer Permeability*. Ed. J. COMYN. Elsevier, 1985, p.341-374
- MAUGIS D.** Subcritical crack growth, surface energy fracture toughness, stick slip and embrittlement. *Journal of Materials Science*, 1985, vol.20, p.3041-3073
- MAUGIS D.** Adhérence des solides : aspects mécaniques. *Revue de métallurgie-CIT*, 1997, n°5, p.655-690
- MAUGIS D. et BARQUINS M.** Stick-slip and peeling of adhesive tapes. *Adhesion*, 1988, vol.12, p.205-221
- MULLINS L.** Rupture of rubber, part.IX : role of hysteresis in the tearing of rubber. *Transactions of the Institute of Rubber Industry*, 1959, vol.35, p.213-222
- MURTHY N.S., STAMM M., SIBILA J.P. et KRIMM S.** Structural changes accompanying hydration in nylon 6. *Macromolecules*, 1989, 22, p.1261-1267
- MYLONAS C.** Analysis of peeling. *Proceedings of the 4th International Congress on Rheology*, 1963, part 2, Ed. E.H. LEE, Interscience, p.423-447
- ONOGI S., ASADA T., FUKUI Y. et TACHINAKA I.** The mechanical and rheo-optical properties of PA11 and PA12. *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.*, 1974, vol.52, n°2, p.368-392

- PRAGER S. et TIRRELL M.** The healing process at polymer-polymer interfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 1981, 75, p.5194-5198
- PUFFR R. et KUBANEK V.** *Lactam based Polyamides*, vol.1 et vol.2, CRC Press Inc., 1991
- PUFFR R. et SEBENDA J.** On the structure and properties of polyamides : XXVII. The mechanism of water sorption in polyamides. *Journal of Polymer Science, part C*, 1967, n°16, p.79-93
- RAPHAEL E. et DE GENNES P.G.** Rubber-rubber adhesion with connector molecules. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96, p.4002-4007
- RAZUMOVSKII L.P., MARKIN V.S. et ZAIKOV G. YE.** Sorption of water by aliphatic polyamides. *Review. Polymer Science USSR*, 1985, vol.27, n°4, p.751-768
- RYSCHENKOW G. et ARRIBART H.** Adhesion failure in the stick-slip regime : optical and AFM characterizations and mechanical analysis. *Journal of Adhesion*, 1996, vol.58, p.143-161
- SCHROEDER L.R. et COOPER S.L.** Hydrogen bonding in PA. *Journal of Applied Physics*, 1976, vol.47, n°10, p.4310-4317
- SERPE G. et CHAUPART N.** Relaxation-structure relationship in bulk and plasticized PA11. *Journal of Polymer Science, Part B : Pol. Physics*, 1996, vol.34, p.2351-2365
- SHANAHAN M.E.R.** Adhesion and wetting : similarities and differences. *Rubber World*, octobre 1991, p.28-36
- SHANAHAN M.E.R. et MICHEL F.** Physical adhesion of rubber to glass : crosslink density effects near equilibrium. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1991, vol.11, n°3, p.170-176
- SHEN C.H. et SPRINGER G.S.** Moisture absorption and desorption of composite materials. *Journal of Composite Materials*, 1976, vol.10, p.2-20
- SPIES G.J.** *Aircraft Engineering*, 1953, 25, p.64
- STARKWEATHER H.W.Jr.** The sorption of water by nylons. *Journal of Applied Polymer Science*, 1959, vol.2, n°45, p.129-133
- THOULESS M.D. et JENSEN H.M.** Elastic fracture mechanics of the peel test geometry. *Journal of Adhesion*, 1992, vol.38, p.185-197
- TOBIN M.C. et CARRANO M.J. I.R.** spectra of polymers : 1.Effect of crystallinity on the IR spectrum of PE and on the IR spectra of PA6 and PA11. *Journal of Chemical Physics*, 1956, vol.25, n°5, p.1044-1052
- TROTIGNON J.P., PIPERAUD M., VERDU J. et DROBRACZYNSKI A.** *Précis de matières plastiques : Structure-propriétés-mise en oeuvre et applications*, Nathan afnor, 1994, 216 p.
- VALLAT F. et NARDIN N.** A review of adhesion mechanisms using the peel test in air an liquid media. *Journal of Adhesion*, 1996, vol.57, p.115-131
- VAN KREVELEN D.W.** *Properties of polymers* , 3rd revised Ed.,Elsevier, 1990, 875 p.
- VERDU J.** *Traité Plastiques : Action de l'eau. Techniques de l'ingénieur*, A3165, 1985, 6 p.
- VERDU J.** *Traité Plastiques : Vieillissement Chimique. Techniques de l'ingénieur*, A3150, 1990, 17 p.
- (a)**
- VERDU J.** *Traité Plastiques : Vieillissement Physique. Techniques de l'ingénieur*, A3151, 1990, 14 p.
- (b)**

- VERGELATI C., IMBERTY A. et PEREZ S.** Water induced crystalline transition of PA 66 : a combined X-ray and molecular modeling approach. *Macromolecules*, 1993, 26, p.4420-4425
- VOYUTSKII S.S. et MARGOLINA L.YU.** The nature of self adhesion (Tack) of polymers. I. *Rubber chemistry and Technology*, 1957, 30, p.531-543
- WILLIAMS J.G.** Root rotation and plastic work effects in the peel test. *Journal of Adhesion*, 1993, vol.41, p.225-239
- WILLIAMS M.L., LANDEL R.F. et FERRY J.D.** The temperature dependance of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, vol.77, p.3701-3707
- WOOL R.P.** Welding, Tack and Green Strength of polymers, in *Fundamental of Adhesion*, Ed. L.H LEE, 1991, Plenum Press, p.207-248
- WOOL R.P.** *Polymer Interfaces-Structure and strength*, 1995, Hanser, 494 p.
- WOOL R.P., BAILEY D.M. et FRIEND A.D.** The nail solution : adhesion at interfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1996, vol.10, n°4, p.305-325
- WOOL R.P., YUAN B.L. et MAC GAREL O.J.** Welding of polymer interfaces. *Polymer Engineering and Science*, 1989, vol.29, n°19, p.1340-1367
- WU S.** Fracture of adhesive bond (chap.XIV), in *Polymer Interfaces and Adhesion*, 1982, Marcel Dekker, 630 p.
- XU D.B., HUI C.Y., KRAMER E.J. et CRETON C.** A micromechanical model of crack growth along polymer interfaces. *Mechanics of Materials*, 1991, 11, p.257-268
- YUE C.Y. et CHAN C.Y.** Assessment of moisture content in nylon using DSC. *Polymer testing*, 1991, vol.10, p.189-194

MATERIAUX,
TECHNIQUES,
ET CARACTERISATIONS

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I. LES MATERIAUX : LE PA11 ET LA COLLE-SOLVANT 63

I.1. Les éprouvettes en PA1163

I.2. La colle-solvant64

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 65

II.1. Tests mécaniques65

II.1.1. Montage de pelage65

II.1.2. Essai de traction67

II.2. Caractérisations physico-chimiques68

II.2.1. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC)68

II.2.2. Analyse viscoélasticimétrie (DMTA)70

II.2.3. Gravimétrie71

II.2.4. Densimétrie71

II.2.5. Conditions de vieillissement et de séchage72

II.2.6. Mouillage72

III. CARACTERISATION DES MATERIAUX ET DES EPROUVETTES COLLEES 75

III.1. Les éprouvettes en PA1175

III.1.1. Films75

III.1.2. Tubes78

III.1.3. Manchons79

III.1.4. Haltères80

III.2. Colle-solvant81

III.2.1. Analyse des constituants de la colle-solvant81

III.2.2. Calcul des paramètres de solubilité84

III.2.3. Calcul des paramètres moléculaires85

III.3. Les éprouvette collées88

III.3.1. Conservation des matériaux88

III.3.2. Eprouvtes de pelage88

III.3.3. Protocole des assemblages tube/manchon90

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Le thème de l'étude est le collage par diffusion d'un joint en polyamide 11, en particulier son évolution sous l'effet d'un vieillissement hygrothermique. La jonction collée est formée de deux parties massiques de polyamide 11, qui diffusent de part et d'autre de l'interface initiale sous l'action d'une colle-solvant. Le suivi de la structure du joint et de son évolution au cours du vieillissement, qui feront l'objet des chapitres suivants, sont réalisés sur deux catégories d'éprouvettes collées :

- les éprouvettes formées de deux films en PA11, dites "éprouvettes de pelage", car soumises à un essai de pelage, test classique pour une étude fondamentale des mécanismes d'adhésion ;
- les assemblages formés d'un tube et d'un bouchon, appelés par convention "assemblages tube/manchon", qui modélisent la jonction collée réelle des canalisations gazières (deux tubes reliés par un manchon).

Le chapitre "Matériaux, techniques et caractérisations" a pour but de définir et caractériser les matériaux de l'étude (PA11 et colle-solvant), de préciser les conditions d'élaboration des jonctions collées, ainsi que les techniques expérimentales utilisées.

Le second chapitre de ce manuscrit s'articule donc de la manière suivante : une première partie introduit les deux "matériaux" de base (les différents éléments en PA11 et la colle-solvant Nylink[®]), puis la deuxième section expose les techniques expérimentales employées pour caractériser les matériaux et les joints collés avant ou après vieillissement. On verra successivement les deux principaux essais mécaniques, puis les techniques d'analyse physicochimiques et les techniques d'observation. Une troisième partie donne les principales caractéristiques mécaniques et physicochimiques des éléments en PA11, et décrit les modes d'élaboration des éprouvettes collées (film/film et tube/manchon).

I. LES MATERIAUX : LE PA11 ET LA COLLE-SOLVANT

Nous présentons dans cette section les deux "matériaux" de la jonction collée : les éprouvettes en polyamide 11 et la colle-solvant.

I.1. Les éprouvettes en PA11

Les éprouvettes en PA11 utilisées au cours de l'étude sont les suivantes (doc. interne GDF-a) :

- les films, produits sous forme de bandes de 18 cm de largeur environ, disponibles en 3 épaisseurs (50, 100 et 250 μm). En sortie d'extrudeuse, le film est coulé sur une filière plate, puis enroulé sur des cylindres sur lesquels il cristallise. Sous l'effet du refroidissement, les bords du film se contractent d'où une ondulation, une sur-épaisseur et la présence de contraintes résiduelles. Les différents échantillons sont prélevés dans la partie "utile" de la bande, c'est-à-dire en s'affranchissant d'une zone de 1 à 1,5 cm des bordures. L'épaisseur des bandes extrudées est contrôlée en jouant sur le débit de matière et la vitesse d'enroulement. Elf Atochem, fournisseur de ces films, estime les variations d'épaisseur de l'ordre de 20%. Expérimentalement, une bande d'épaisseur nominale 250 μm par exemple varie de 200 à 250 μm . Par la suite nous désignerons les films de manière abrégée, par l'intermédiaire des épaisseurs nominales : "film 50 μm ", "film 100 μm ", "film 250 μm ".

- des tubes de diamètres externes 18 et 32 mm et d'épaisseurs respectives 1 et 1,6 mm

- des bouchons, que nous appellerons par la suite "manchons", associés aux tubes, de diamètres internes 18 et 32 mm. L'intérieur des manchons présente des rainures (un schéma figure au paragraphe III.3.3).

- les éprouvettes haltères, de type ISO I, sont obtenues par injection. Ces éprouvettes nous serviront principalement à caractériser l'évolution des propriétés mécaniques du PA11 massique sous l'effet du vieillissement, les tubes ne pouvant être directement testés.

Les tubes, manchons et haltères sont représentés sur la figure II.1.

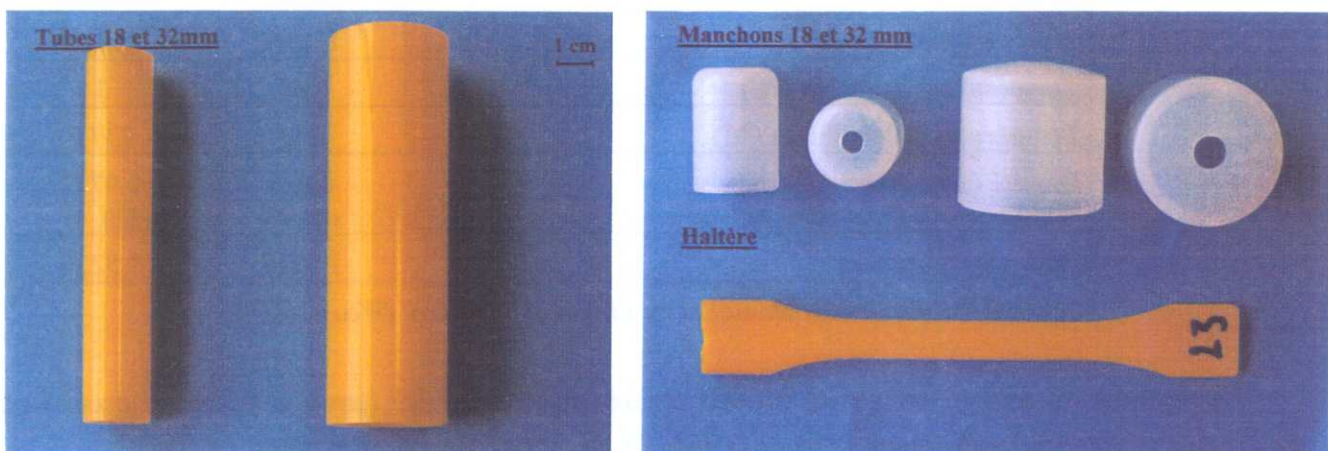


Figure II.1 Tubes, manchons et haltères en PA11

Le polyamide 11 contient 0,4% en masse d'un pigment jaune (excepté pour les manchons), et un agent anti-oxydant dont le rôle est de protéger le polymère contre la lumière et la chaleur (2-hydroxy 4-dodécyl benzophénone). La masse molaire en nombre du PA11 sous forme de film, tube et haltère, quelle que soit la mise en œuvre (injection ou extrusion), est estimée entre 20000 et 22000 g.mol⁻¹. Les données ne précisent pas l'indice de polymolécularité. Aucune information n'a été fournie en ce qui concerne les manchons.

Les propriétés physicochimiques et mécaniques du PA11 et des joints collés seront traitées dans le paragraphe III.

I.2. La colle-solvant

La colle-solvant (Nylink[®]) est constituée d'un mélange de deux solvants isomères, d'un pigment et d'un faible pourcentage de chaînes de PA11.

Plusieurs années de recherche ont été nécessaires au fabricant pour mettre au point la formulation de la colle car c'est la dissolution du PA11 par le solvant qui assure une bonne diffusion des chaînes. De plus, le mélange doit répondre à certains impératifs industriels tels qu'une utilisation à basse température, une faible toxicité, une couleur et une viscosité facilitant la reconnaissance du produit et sa mise en oeuvre (Document interne GDF-b)).

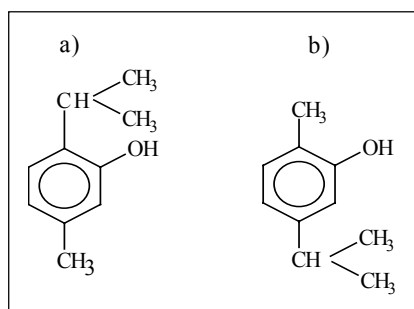


Figure II.2 Thymol (a) - Carvacrol (b)

Les solvants sont deux isomères, le thymol et le carvacrol (ou 2 isopropyl-5-méthyl phénol), dans une proportion de 1/2.

Le carvacrol (Fig.II.2) sert à dissoudre le thymol dont le point de fusion est supérieur à la température ambiante (Tab.II.1).

	Thymol	Carvacrol
Masse molaire (g.mol⁻¹)	150,22	150,22
Température de fusion (°C)	52	1
Température d'ébullition (°C)	233	237,7
Densité (température du liquide, température de l'eau référence)	0,925 (80, 4)	0,9772 (20, 4)
Indice de réfraction	1,5227	1,5230

Tableau II.1 Propriétés physiques du thymol et carvacrol (Weast, 1977)

Le pigment de couleur rouge est présent en très faible quantité (environ 0,2% en masse) par rapport aux solvants qui constituent 95% de la colle. Il permet de visualiser le dépôt de colle.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Tests mécaniques

Les essais mécaniques sont effectués sur une machine de traction à vis de type Instron, avec un logiciel d'acquisition ATS (Acquisition et Traitement du Signal).

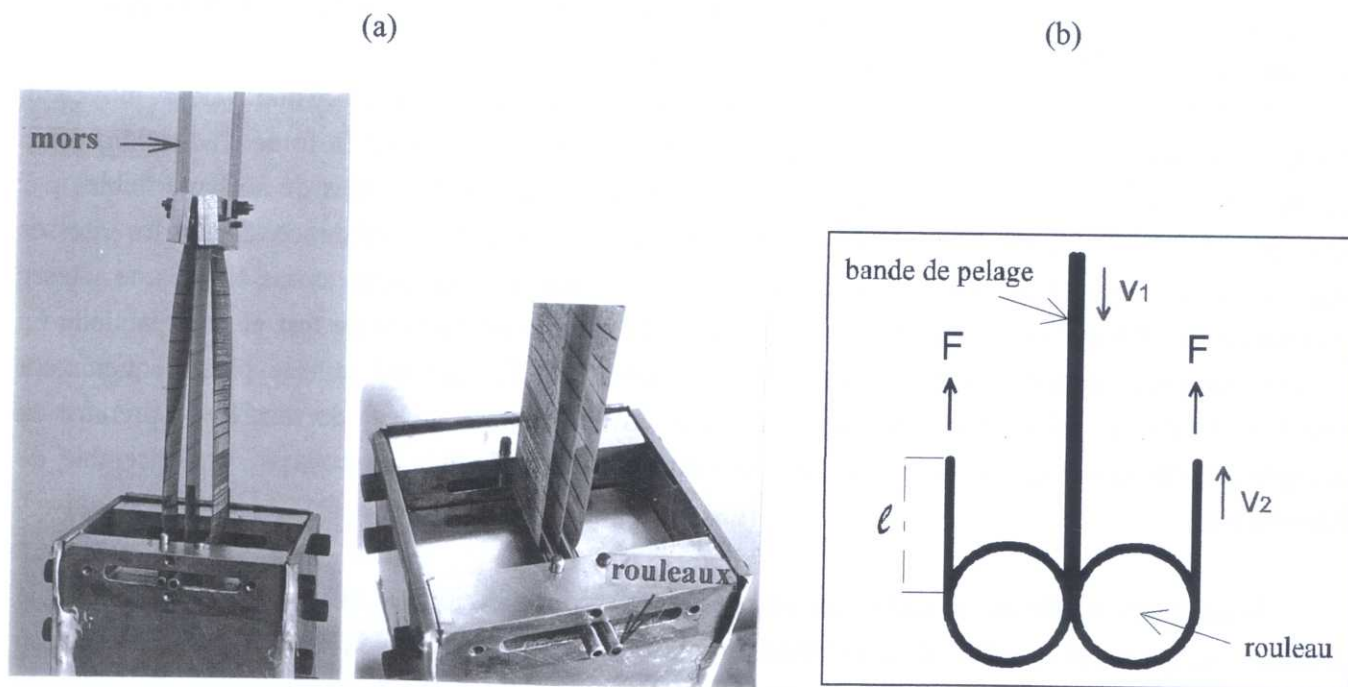
Le dispositif de pelage, caractérisant les éprouvettes collées film/film, est adopté comme essai d'adhésion (cf. chap.I §III) pour une étude fondamentale de la jonction collée.

L'assemblage "tube/manchon", qui modélise la jonction réelle des canalisations plastiques, est testé par traction.

II.1.1. Montage de pelage

Principe

Un dispositif de pelage a été développé pour les besoins de l'étude. Le montage est représenté sur la figure II.3. Les essais de pelage sont réalisés à vitesse de traverse imposée, v_2 , à température ambiante.



1cm
—

(a) montage réel

Figure II.3 Dispositif de pelage

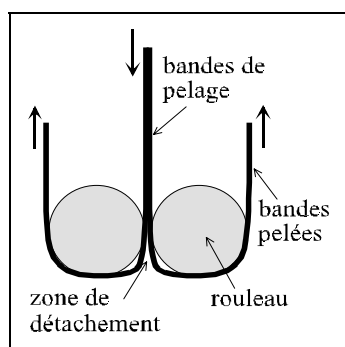
(b) schéma du dispositif

v_1 : vitesse de décohesion des bandes

v_2 : vitesse imposée par la traverse

D'après la dénomination classique, pour la géométrie adoptée, notre essai de pelage serait un essai à 360°. Néanmoins, comme dans la plupart des études expérimentales rapportées dans la littérature (cf.

chap.I §III), l'angle réel au point de détachement est différent de l'angle théorique imposé (entre 180 et 360°). En effet, les rouleaux, de diamètre 5 mm, contrôlent la courbure proche de la zone de détachement mais dans certaines conditions expérimentales, par exemple des énergies d'adhésion élevées, la bande n'épouse pas parfaitement le profil imposé (Fig.II.4). Les forces de pelage exercées sur les rouleaux sont trop élevées pour adopter un diamètre de rouleaux plus faible.



*Figure II.4 Schéma de la courbure des bandes
(en fonction de l'énergie d'adhésion)
dimensions réelles : diamètre des rouleaux 5 mm
et longueur totale des bandes de 25 cm environ*

Vitesses de pelage

On teste une gamme de vitesses de 0,01 à 50 mm.min⁻¹ pour chaque bande. Ces vitesses sont alternées (rapide/faible) et sont testées plusieurs fois par bande.

La force de pelage mesurée pour une vitesse donnée oscille autour d'une valeur moyenne. Néanmoins, pour les vitesses les plus faibles (0,01 à 0,05 mm.min⁻¹), selon la force d'adhésion, et en particulier lorsque la durée du test doit être réduite (caractérisation de durées de séchage faibles par exemple), ce n'est pas toujours possible d'obtenir une valeur stable de la résistance. Seules les vitesses supérieures à 0,2 mm.min⁻¹ sont alors utilisées pour la caractérisation. Nous avons choisi une vitesse "référence" de 0,5 mm.min⁻¹, située dans le milieu de la gamme de vitesses de test et pour laquelle on observe rarement le phénomène de stick-slip (cf. chap.I §III.3). Elle est utilisée plus fréquemment (environ 5 fois par échantillon, soit tous les 4 à 5 cm de longueur pelée) de manière à prendre en compte les variations de la force dues aux éventuelles hétérogénéités de collage sur l'ensemble de l'éprouvette.

Nous avons vérifié que la différence entre la vitesse de séparation, v_1 , et la vitesse imposée par la traverse, v_2 , qui serait le reflet d'une déformation plastique, était négligeable (Fig.II.3). La déformation plastique des bandes mesurée après la rupture reste faible (< 1%). Lors de l'exploitation des résultats expérimentaux, dans un premier temps, nous négligerons donc les contributions provenant de l'énergie élastique ou les déformations plastiques éventuelles par unité de longueur pelée.

Après essai, on observe un enroulement résiduel plus ou moins important des films pelés, que l'on attribue aux dissipations lors de la séparation, au niveau de la zone collée, et non à une déformation plastique des bandes après séparation sous l'action des forces exercées. Cette courbure des bandes, qui disparaît au cours du temps par relaxation du polymère, est relevée expérimentalement après chaque essai de pelage.

Exploitation des essais

L'acquisition est complétée par un enregistrement sur papier. La force moyenne, pour une vitesse donnée, est évaluée sur l'intervalle de temps considéré, puis les résultats obtenus à différents endroits de l'éprouvette pour une même vitesse sont moyennés. Pour le stick-slip, on détermine la force moyenne, les forces maximale et minimale (ou leurs intervalles de variation) ainsi que la fréquence du phénomène (en coups.min⁻¹).

On peut lier la force expérimentale mesurée F (en N) ou la force par unité de largeur de bande P (en N.m⁻¹) à l'énergie de rupture G (en J.m⁻²), en appliquant dans un premier temps la relation simple :

$$G = \frac{2F}{w} = 2P \quad \text{où } w \text{ est la largeur de bande de pelage}$$

Dans la suite de l'étude, nous négligeons les contributions suivantes dans l'énergie de rupture :

- le frottement des rouleaux,
- le travail du poids (mouvement du centre de gravité des composants),
- l'énergie viscoélastique ou plastique, emmagasinée dans la portion détachée, à longue distance de la fissure.

II.1.2. Essai de traction

Les essais de traction sont réalisés sur une machine de traction Instron, à température ambiante, avec des cellules de charge de 50 à 1000 daN. Les conditions expérimentales sont fonction de la nature des échantillons testés qui sont soit les éléments en PA11, soit les assemblages collés tube/manchon.

• films PA11 de 250 µm d'épaisseur

La gamme de vitesses va de 1 à 50 mm.min⁻¹. Les dimensions des échantillons sont calculées d'après la norme ASTM D882-91 : 6 mm (largeur) × 60 mm (longueur utile). La déformation importante du PA11 induit souvent un "amincissement" des éprouvettes, dont les extrémités glissent hors du mors avant rupture. Par conséquent, nous nous sommes principalement intéressés au module élastique et au seuil d'écoulement et, lorsque l'essai le permettait, aux valeurs à rupture.

• haltères de type ISO I

La gamme de vitesses à notre disposition ne peut pas répondre aux spécifications de la norme ASTM D638-91, à savoir une rupture se produisant en moins de 5 minutes. Nous avons donc choisi la vitesse maximale (50 mm.min⁻¹) et exploité le module élastique et le point d'écoulement, sans considérer les valeurs à rupture.

• assemblages tube/manchon

La géométrie de ces éprouvettes a nécessité la conception et la réalisation d'un dispositif particulier dont une illustration figure sur la photo II.5. Les éléments du montage tels que le cylindre,

inséré dans le tube, et le cône évitent la striction du tube et permettent le maintien de l'ensemble dans le dispositif.

La vitesse de traction est 10 mm.min^{-1} . L'essai est mené jusqu'à rupture du joint ou du tube. Avant essai, on mesure la longueur de la zone de collage (une illustration figure plus loin dans le texte sur le schéma II.18).

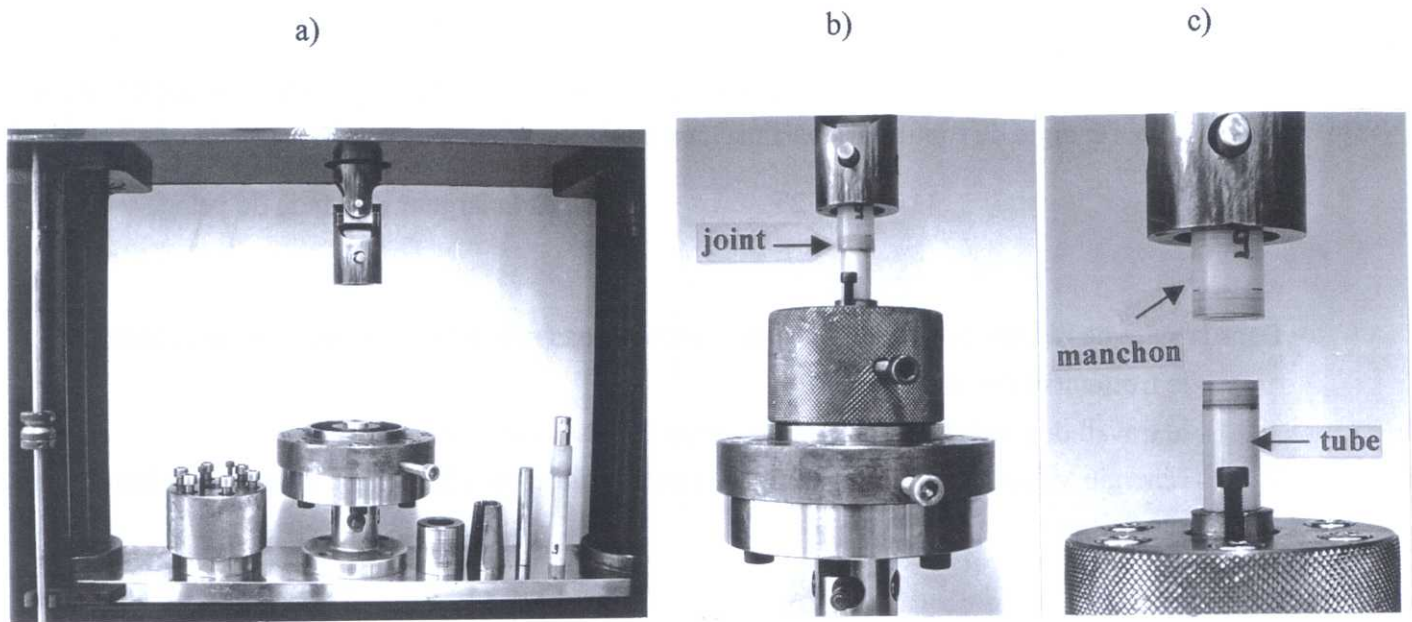


Figure II.5 Dispositif de test des assemblages collés tubes/manchons :

(a) les différents éléments (cylindre, cône, tube, manchon) (b) avant rupture (c) après rupture

II.2. Caractérisations physico-chimiques

II.2.1. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC)

Principe

Le principe de l'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) est basé sur la mesure de la différence du flux de chaleur entre un échantillon et une référence maintenus à la même température. Elle permet de déterminer des transitions du premier ordre telles que la fusion, la cristallisation ou l'évaporation (pic enthalpique exo ou endothermique), ou les changements de capacité calorifique caractérisant la transition vitreuse.

L'aire du pic de fusion ΔH peut être associée à un taux de cristallinité, X_c :

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\infty}} \quad \text{avec } \Delta H_{\infty}, \text{ enthalpie de fusion du matériau 100\% cristallin.}$$

Conditions expérimentales

L'appareil, de marque Setaram DSC 92, est étalonné à l'aide de métaux purs. Les creusets, percés, sont en aluminium. La masse de matériau déposée dans les creusets est fonction du type d'éprouvette où le prélèvement est effectué :

- pour les tubes, manchons et haltères, la masse moyenne est 60 ± 5 mg
- pour les films, la masse dépend de l'épaisseur ($50 \mu\text{m}$: 15 à 20 mg, $100 \mu\text{m}$: 35 mg, $250 \mu\text{m}$: de 45 à 50 mg)

Les essais sont réalisés à $3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sous air, immédiatement après exposition lorsque les échantillons ont subi un traitement (vieillissement, séchage, absorption...). La gamme de température testée est -80°C à 220°C .

Exploitation des résultats

La détermination des températures des transitions est souvent conventionnelle. Si la température de fusion est, dans notre cas, définie avec une assez bonne précision (au maximum du pic de fusion), la température de transition vitreuse est plus délicate à établir. La largeur en température d'une transition peut d'ailleurs apporter des informations sur la (les) structure(s) moléculaires responsables de la transition.

La transition vitreuse, que nous avons choisi de caractériser par les températures T_{g1} , T_{g2} et T_g , présente parfois un pic de relaxation, attribué à la mise en oeuvre et à l'histoire thermique du matériau (Fig.II.6).

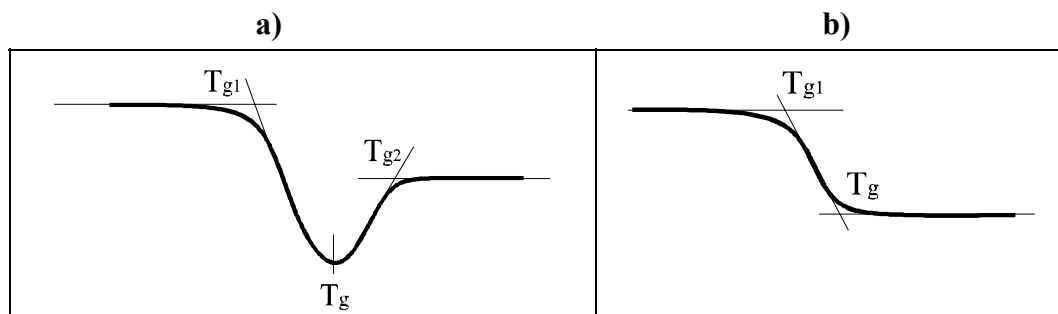


Figure II.6 Transition vitreuse : détermination des températures T_{g1} , T_{g2} , T_g
(a) en présence d'une relaxation (b) en l'absence de relaxation

La zone de fusion est déterminée par les températures T_f , T_{f1} et T_{f2} et par l'enthalpie de fusion ΔH (aire du pic) (Fig.II.7).

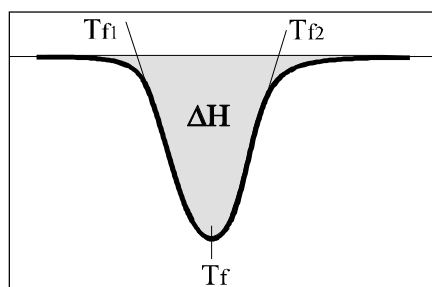


Figure II.7 Fusion : détermination des températures T_f , T_{f1} , T_{f2} et de l'enthalpie de fusion ΔH

Les thermogrammes DSC présentés par la suite dans le texte, sont normés par rapport à la masse de l'échantillon afin de comparer l'intensité des phénomènes d'un essai à l'autre. L'exothermie est dirigée vers le haut et les courbes sont artificiellement décalées en ordonnée pour plus de clarté.

II.2.2. Analyse viscoélasticimétrique (DMTA)

Les analyses viscoélasticimétriques sont réalisées sur un viscoanalyseur Métravib R815 qui permet un balayage en température de -150°C à 500°C et un balayage en fréquence de 5 Hz à 1000 Hz.

Principe

L'analyse détermine les composantes élastiques et visqueuses d'un matériau, lorsqu'il est soumis à une déformation sinusoïdale à une fréquence et une température données.

La déformation imposée, ε , s'exprime en notation complexe :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \text{ avec } t \text{ le temps, } \omega \text{ la pulsation, et } \varepsilon_0 \text{ l'amplitude de déformation maximale.}$$

La contrainte complexe résultante, σ^* , est déphasée par rapport à la déformation ε d'un angle δ (ou déphasage) :

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)] \text{ avec } \sigma_0 \text{ l'amplitude de déformation maximale et } \delta \text{ l'angle de perte}$$

Le module complexe du matériau s'écrit donc :

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad \text{ou} \quad E^* = E' + i E''$$

E' , appelé module de conservation, en phase avec la déformation, représente l'énergie accumulée sous forme élastique (et réversible).

E'' , appelé module de perte ou de dissipation, en déphasage avec la déformation, représente l'énergie dissipée par des frottements internes.

Le facteur de perte ou d'amortissement, $\tan \delta$, s'exprime par :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

L'évolution de $\tan \delta$ ou E'' en fonction de la température T (ω constante) ou la pulsation ω (T constante) fait apparaître plusieurs pics attribuables aux relaxations liées à des mouvements moléculaires du polymère : la relaxation α souvent assimilée à la transition vitreuse, la relaxation β et la relaxation γ . Expérimentalement, nous n'observerons pas la relaxation γ (autour de -133°C) car nos expériences débutent à -100°C environ.

Procédure expérimentale

Les expériences de DMTA sont effectuées sur des films d'épaisseur 250 μm , principalement dans le but de suivre les évolutions de la température de transition vitreuse et les caractéristiques dissipatives du matériau PA11 sain, plastifié par la colle, l'eau ou un autre solvant.

Les échantillons de dimensions 16 (à 18) $\times$ 30 mm^2 , dont l'épaisseur réelle est mesurée avant essai en 3 points le long du film, sont sollicités en traction compression à fréquence constante.

Les conditions d'essai sont les suivantes : fréquence de 5 Hz, gamme de température de - 100°C à 200°C, vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹.

On s'intéressera donc dans la suite du texte :

- au module élastique E' (en particulier dans l'état vitreux où il sera appelé $E'_{-100^{\circ}\text{C}}$ et à température ambiante, $E'_{20^{\circ}\text{C}}$)
- au module de dissipation E'' (température et amplitude de la relaxation)
- au facteur d'amortissement $\tan\delta$ (température et amplitude de la relaxation)

Les valeurs (ou amplitude) de E'' et $\tan\delta$ sont définies par le maximum du pic de relaxation.

II.2.3. Gravimétrie

Les pesées sont effectuées sur une balance Mettler (AT250) qui permet une précision de mesure de 10⁻⁵ g. Les mesures gravimétriques ne sont pas réalisées en continue : les échantillons (tubes, manchons, films, haltères) qui ont subi un vieillissement hygrothermique ou qui ont absorbé un solvant sont tamponnés et séchés à l'air comprimé après avoir été retirés de leur milieu d'immersion.

La variation massique d'un échantillon s'exprime par :

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

avec m_0 masse initiale avant exposition et m_t masse après un temps t d'exposition.

Aux temps courts (inférieurs à 2 h), la durée de pesée est retranchée de la durée d'exposition lorsque le suivi de l'absorption se fait en discontinu sur le même échantillon (c'est-à-dire par des cycles séchage/immersion successifs). Aux temps longs, le temps de pesée est négligé.

La masse est relevée lorsqu'elle est stable, ou après une durée fixée (de l'ordre de quelques minutes) lorsque sa valeur évolue au cours du temps. De manière générale, les échantillons soumis à une température élevée (supérieure à 60°C) ne présentent pas d'instabilité lors du retour à température ambiante. Par contre l'équilibre n'est pas atteint pour des échantillons immergés à 20°C dans l'eau distillée, ou dans des solvants volatils fortement absorbés par le polymère (acides, crésol...).

II.2.4. Densimétrie

Principe

Les mesures de densité, basées sur le principe d'Archimède, sont réalisées avec un dispositif de mesure couplé à une balance Mettler. La masse volumique est déterminée à l'aide d'un liquide (dans notre cas, l'eau distillée) de masse volumique connue.

Le calcul de la masse volumique du solide, ρ_s , s'effectue de la manière suivante :

$$\rho_s = \frac{m_a}{m_a - m_l} \times \rho_0$$

où ρ_0 est la masse volumique du liquide à la température T , m_a la masse du solide dans l'air et m_l la masse de solide dans le liquide.

Les mesures sont moyennées sur trois échantillons et exprimées avec une précision de 10^{-2} . La poussée de l'air est négligée (0.001 g.cm^{-3}).

Taux de cristallinité

On peut également évaluer le taux de cristallinité X_c des polymères semi-cristallins, connaissant leur masse volumique ρ_s , ainsi que celles du polymère amorphe ρ_a , et du polymère 100 % cristallin, ρ_c .

$$X_c = \frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

II.2.5. Conditions de vieillissement et de séchage

Le vieillissement en immersion est effectué dans l'eau distillée, à différentes températures (20°C , 40°C , 60°C , 75°C , 90°C) selon les éprouvettes (les précisions figureront dans les sections correspondantes). Selon le nombre et leur taille, les échantillons sont conservés dans des bocaux hermétiques de capacité variable (de 50 ml à 5 l). Les bocaux sont placés dans des cuves de vieillissement régulées ($\pm 2^\circ\text{C}$).

Le séchage a lieu dans des étuves (40°C , 60°C , 75°C et 90°C) régulées à $\pm 1^\circ\text{C}$. Le taux d'humidité est estimé entre 5 et 10 % (gel de silice).

II.2.6. Mouillage

D'un point de vue thermodynamique, on peut définir une énergie réversible d'adhésion, W_a qui correspond à la somme des énergies libres des nouvelles surfaces créées après séparation interfaciale des solides 1 et 2 dans l'air (γ_1 , γ_2) moins l'énergie interfaciale récupérée (γ_{12}) (Dupré, 1869) (Fig.II.8.a).

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1)$$

Si la séparation a lieu en milieu liquide, on mesure une énergie réversible d'adhésion, W_{aL} , avec γ_{1L} et γ_{2L} les énergies libres des nouvelles surfaces créées après séparation des solides 1 et 2 dans le liquide.

$$W_{aL} = \gamma_{1L} + \gamma_{2L} - \gamma_{12} \quad (2)$$

Lorsque les solides 1 et 2 sont identiques, les équations (1) et (2) donnent accès à l'énergie de cohésion, dans l'air, W_c , ou en présence de liquide, W_{cL} :

$$W_c = 2 \gamma_1$$

$$W_{cL} = 2 \gamma_{1L}$$

L'équation fondamentale du mouillage est l'équation de Young (3) qui définit l'angle de contact θ à l'équilibre d'une goutte posée sur une surface solide (Fig.II.8.b).

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos\theta = 0 \quad (3)$$

γ_{SV} et γ_{LV} sont respectivement les énergies libre du solide et du liquide en phase vapeur et γ_{SL} est l'énergie libre interfaciale.

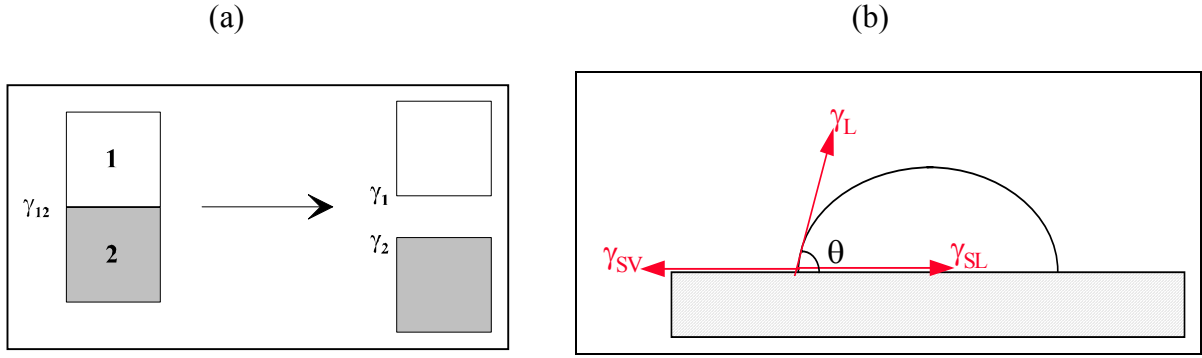


Figure II.8 (a) Bilan énergétique de la rupture d'une interface

(b) Etalement d'une goutte sur une surface solide : équation de Young

Pour les solides de faible énergie libre de surface, on assimile γ_{SV} à l'énergie libre de surface du solide en l'absence de vapeur, γ_S . Avec $\gamma_{LV} = \gamma_L$, l'équation (3) permet d'isoler γ_{SL} , mais ne donne pas accès à γ_S seule. Divers modèles existent pour γ_{SL} mais en l'absence de preuve de la validité de l'un ou l'autre aujourd'hui, nous adopterons celui de Fowkes (1962).

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - I_{SL}^{nd} \quad (4)$$

γ_S^d , γ_L^d sont les contributions dispersives de γ_S , γ_L et I_{SL}^{nd} correspond aux interactions non dispersives.

I_{SL}^{nd} reste toujours inconnu, mais en adoptant le modèle de Owens et Wendt (1969) (bien que discutable) on peut écrire :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^{nd} \gamma_L^{nd}} \quad (5)$$

où γ_S^{nd} et γ_L^{nd} sont les contributions non dispersives de γ_S et γ_L .

D'autres approches plus complexes ont été développées (par exemple Van Oss et coll., 1988), mais pour cette étude, les équations (4) et (5) semblent adéquates. En combinant les équations (3) et (4), on obtient :

$$\cos\theta = 2\frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} \times \sqrt{\gamma_S^d} + \frac{I_{SL}^{nd}}{\gamma_L} - 1 \quad (6)$$

Lorsque l'on porte graphiquement $\cos\theta$ en fonction de $2\sqrt{\gamma_L^d}/\gamma_L$, les mesures de θ avec des liquides apolaires permettent de tracer une droite qui passe par $\cos\theta = -1$ (I_{SL}^{nd} étant nul), de pente égale à $\sqrt{\gamma_S^d}$. Quant aux liquides polaires, l'écart entre $\cos\theta$ et cette droite équivaut à I_{SL}^{nd}/γ_L et permet d'estimer γ_S^{nd} à partir de la relation de Owens et Wendt.

Les liquides utilisés pour caractériser le PA11 par mesure des angles de contact avançants sont le décane, le tricrésylphosphate (TCP), le diiodométhane (considérés comme apolaires), l'éthanol, et le glycérol (tous deux polaires) (Tab.II.2).

Pour la mise en évidence du mécanisme de diffusion par pelage (cf. §III.3.2), les liquides utilisés pour des raisons expérimentales sont le décane, l'eau et l'acide acétique.

	(mJ.m ⁻²)	γ_L	γ_L^d	γ_L^{nd}	Wc_L	Références
TCP		40,9	39,2	1,7	0,81	Comyn (1992)
Acide acétique		28,1	24,8	3,3	1,79	expérience
Diiodométhane		50,8	48,5	2,3	2,38	Dahlquist (1968)
Ethanol		22,4	17,0	5,4	6,95	Comyn (1992)
Décane		23,8	23,8	0	8,99	Vial et Carré (1991)
Glycérol		63,4	37,0	26,4	21,75	Comyn (1992)
Eau		72,8	21,8	51,0	59,28	Comyn (1992)

Tableau II.2 Valeurs des énergies libres des liquides utilisés (contributions dispersives et non dispersives) et du travail thermodynamique de décohésion Wc_L du PA11 dans ces liquides

III. CARACTERISATION DES MATERIAUX ET DES EPROUVETTES COLLEES

On rappelle que les deux "matériaux" de base de la jonction collée étudiée sont des éléments en PA11 (tube et manchon pour les assemblages "tube/manchon", film pour les assemblages "de pelage") et la colle-solvant. Les haltères et les films en PA11 sont nécessaires à des caractérisations plus spécifiques au PA11.

Nous verrons successivement les propriétés mécaniques et physicochimiques des éprouvettes en PA11, la caractérisation de la colle-solvant et le protocole de collage des assemblages.

III.1. Les éprouvettes en PA11

III.1.1. Films

Transitions et cristallinité

Les essais de DSC ont permis de déterminer les domaines de transition vitreuse et de fusion pour les trois épaisseurs de film (suivant la méthode décrite dans le paragraphe II.2.1).

Les résultats figurent dans le tableau II.3 ci-dessous. Un exemple de spectre DSC réalisé sur les films peut être consultée un peu plus loin dans le texte (Fig.II.10).

Epaisseur (μm)	Transition vitreuse			Fusion			ΔH (J.g^{-1})	Taux crist. (%)
	T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f2} ($^{\circ}\text{C}$)		
50	40 ± 1	54 ± 1	61 ± 1	174 ± 1	188 ± 1	197 ± 1	45	20
100	40 ± 2	53 ± 1	61 ± 1	176 ± 1	190 ± 1	199 ± 1	47	21
250	40 ± 1	50 ± 1	61 ± 1	179 ± 1	190 ± 1	202 ± 1	48	21

Tableau II.3 Transition vitreuse, fusion, et cristallinité des films en PA11 pour 3 épaisseurs

La température de transition vitreuse est située entre 50 et 55°C. Le pic de fusion à 190°C est net, et le taux de cristallinité est estimé à 21% environ quelle que soit l'épaisseur du film (la valeur ΔH_{∞} utilisée pour un échantillon 100% cristallin est 226 J.g^{-1}).

Densité

La densité, déterminée à partir du principe d'Archimède sur les films de 250 μm , est égale à 1,03. Le taux de cristallinité calculé est de 14% environ en supposant la densité des phases amorphes (ρ_a) de 1,01 et la densité des phases cristallines (ρ_c) de 1,15. Cette valeur est légèrement inférieure au taux déterminé par DSC, ce qui est dû à l'imprécision sur les valeurs ρ_c qui varient dans une plage assez importante de 1,12 à 1,23 (cf. chap.I §I.3.1).

Propriétés viscoélastiques

Les films d'épaisseur 250 μm ont été testés en DMTA. La direction de sollicitation (traction/compression) est parallèle à la direction de filage.

Pour mémoire, les grandeurs mises en évidence sont (cf. §II.2.2 pour les définitions) :

- le module réel E' : le module vitreux entre -100°C et -90°C ($E'_{-100^\circ\text{C}}$), le module à 20°C ($E'_{20^\circ\text{C}}$), la différence $\Delta E' = E'_{-100^\circ\text{C}} - E'_{20^\circ\text{C}}$
- le module imaginaire E'' : les pics E''_β et E''_α respectivement associés aux transitions β et α
- $\tan\delta$ ($= E''/E'$) pour les transitions β et α

La reproductibilité sur les températures est satisfaisante d'un essai à l'autre ; par contre la valeur du module imaginaire E'' , donc celui de $\tan\delta$, sont plus variables (tableau II.4).

essai n°	$E'_{-100^\circ\text{C}}$ (GPa)	$E'_{20^\circ\text{C}}$ (GPa)	$\Delta E'$ (GPa)	E''_β		E''_α		$\tan\delta$ (β)		$\tan\delta$ (α)	
				T_β ($^\circ\text{C}$)	(MPa)	T_α ($^\circ\text{C}$)	(MPa)	T_β ($^\circ\text{C}$)	valeur	T_α ($^\circ\text{C}$)	valeur
1	1,84	1,16	0,68	- 67	93	42	75	- 64,5	0,060	55	0,160
2	1,65	0,98	0,67	- 67	92	46	65	- 63,0	0,065	55	0,153
3	1,85	1,12	0,73	- 67	110	46	72	- 62,0	0,070	54	0,140
4	1,80	1,20	0,60	- 66	94	47	75	- 63,0	0,060	52	0,154

Tableau II.4 Relaxations viscoélastiques pour 4 films 250 μm

Par la suite, les valeurs références des films en PA11 seront celles du tableau II.5.

$\Delta E'$ (GPa)	E''_β		E''_α		$\tan\delta$ (β)		$\tan\delta$ (α)	
	T_β ($^\circ\text{C}$)	(MPa)	T_α ($^\circ\text{C}$)	(MPa)	T_β ($^\circ\text{C}$)	valeur	T_α ($^\circ\text{C}$)	valeur
$0,67 \pm 0,05$	$- 67 \pm 1$	97 ± 9	45 ± 3	72 ± 5	$- 63 \pm 1$	$0,065 \pm 0,005$	54 ± 2	$0,150 \pm 0,01$

Tableau II.5 Valeurs moyennes (température et amplitude) des relaxations viscoélastiques des films 250 μm

La dissipation visqueuse du pic β (environ 100 MPa) est élevée par rapport à celle de la transition α (de l'ordre de 72 MPa). La température du pic de $\tan\delta$ pour la relaxation α (55°C) est très proche de la température de transition vitreuse déterminée conventionnellement par DSC.

Propriétés en traction

Le test de traction a été réalisé sur les films 250 μm selon la méthode indiquée dans le paragraphe II.1.2 pour quatre vitesses de traction (50, 10, 5, 1 mm.min^{-1}).

A certaines vitesses de traction, les courbes présentent un seuil d'écoulement marqué suivi d'une augmentation de la contrainte due à un renforcement structural. Le seuil d'écoulement intervient pour

un allongement de l'ordre de 35%, aussi lorsque le seuil d'écoulement est inexistant, la contrainte σ_y indiquée dans le tableau II.6 correspond à un allongement de 35%.

Vitesse (mm.min ⁻¹)	Module d'Young E (MPa)	σ_v (MPa)
50	825 ± 50	34,0 ± 1,0
10	690 ± 150	30,0 ± 1,5 (*)
5	545 ± 85	29,5 ± 0,5 (*)
1	570	27,0 (**)

Tableau II.6 Module d'Young et contrainte au seuil d'écoulement en traction pour les films 250 μm

(*) déterminé pour un allongement de 35% (**) essai unique

La dispersion des résultats n'est pas corrélée avec les variations d'épaisseur des films dans la largeur ou la longueur des bandes. Il est possible que les différences de refroidissement induisent des hétérogénéités qui se répercutent sur la structure microscopique d'où une variation importante des propriétés mécaniques selon l'endroit où l'éprouvette est prélevée.

Caractérisation de la surface

Lors d'un collage par diffusion, dans lequel interviennent à la fois le mécanisme d'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires et les liaisons faibles entre elles, la nature et l'état des surfaces au contact sont des paramètres importants. Dans le cas d'un collage entre deux parties de même nature, outre la rugosité (que l'on peut apprécier à une échelle macroscopique ou microscopique), il est utile de connaître l'énergie libre de surface thermodynamique des deux surfaces au contact.

Nous avons donc caractérisé les films, utilisés par la suite pour les éprouvettes de pelage, à l'aide de la méthode de mouillage. Ces mesures ont été complétées par des observations visuelles et au MEB.

•Energie libre de surface

Les composantes de l'énergie de surface du PA11 ont été calculées expérimentalement par mouillage et les résultats comparés à des données bibliographiques (Andrews et Kinloch, 1973) et à un calcul théorique proposé par Vial et Carré (1991) (annexe A2.1). Une ondulation de la surface des films en PA11 (échelle de l'ordre du mm) et la présence d'électricité statique compliquent les mesures. Les résultats expérimentaux sont analysés suivant la méthode indiquée au paragraphe II.2.6. On obtient les valeurs suivantes :

$$\gamma_s^{\text{nd}} = 3,4 \text{ mJ.m}^{-2}, \gamma_s^{\text{d}} = 35,1 \text{ mJ.m}^{-2}, \gamma_s = 38,5 \text{ mJ.m}^{-2}$$

Andrews et Kinloch (1973) utilisent les données suivantes

$$\gamma_s^{\text{nd}} = 0,8 \pm 0,6 \text{ mJ.m}^{-2}, \gamma_s^{\text{d}} = 43,9 \pm 2,9 \text{ mJ.m}^{-2}, \gamma_s = 44,0 \pm 2,6 \text{ mJ.m}^{-2}$$

Leurs résultats sont supérieurs à nos valeurs expérimentales, mais les auteurs ne précisent ni la méthode de détermination, ni les caractéristiques du matériau PA11.

- Observation de la surface

Visuellement, la surface des films présente des ondulations déjà signalées (creux et bosses parallèles au sens de coulée, d'intensité plus ou moins importante).

Les observations par microscopie optique à lumière polarisée ne nous ont pas permis de détecter la présence de sphérolites.

L'aspect de la surface au microscope électronique à balayage ne révèle aucune microstructure particulière (Fig.II.9). Les sphérolites sont en général difficiles à déceler sur le PA11 de part leur petite taille (Chaupt, 1995) et nous n'avons effectué aucune attaque chimique ou attaque au faisceau électronique pour les mettre en évidence.

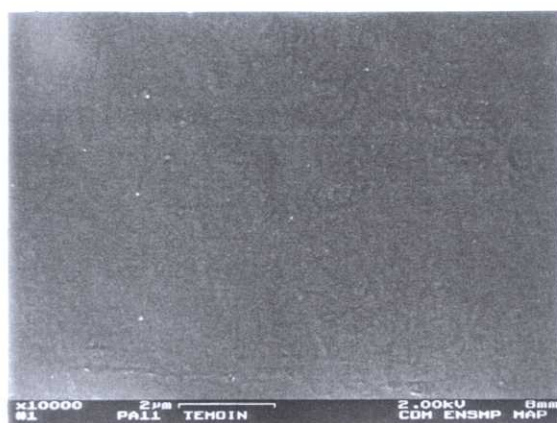


Figure II.9 Surface d'un film en PA11

III.1.2. Tubes

Certains essais de caractérisation des tubes ont été réalisés au préalable chez le fournisseur et/ou Gaz de France. Nous avons complété ces données par la détermination des températures de transition vitreuse et de fusion, une mesure de la densité, et une évaluation du taux de cristallinité par DSC.

Transitions et cristallinité

Le tableau II.7 présente les valeurs de la transition vitreuse et de la fusion (chaque valeur est la moyenne d'au moins deux essais). Une illustration d'un spectre DSC sur les tubes peut être consultée au paragraphe III.1.4 (Fig.II.10).

Diamètre (mm)	Transition vitreuse			Fusion			ΔH (kJ.g ⁻¹)	Taux crist. (%)
	T _{g1} (°C)	T _g (°C)	T _{g2} (°C)	T _{f1} (°C)	T _f (°C)	T _{f2} (°C)		
18	49 ± 2	57 ± 1	64 ± 2	181 ± 1	191 ± 1	200 ± 2	42 ± 2	19
32	39 ± 5	52 ± 1	66 ± 2	181 ± 1	192 ± 1	202 ± 2	42 ± 2	19

Tableau II.7 Caractéristiques des thermogrammes DSC pour les tubes

On retrouve une température de transition vitreuse de 55°C environ et une température de fusion de 192°C, comme pour les films en PA11. Le taux de cristallinité est comparable à celui des films bien qu'un peu plus faible, de l'ordre de 20%.

Densité

La mesure de la densité donne des valeurs proches de celle des films 250 µm (Tab.II.8).

Diamètre	Densité
18	1,03 ± 0,01
32	1,05 ± 0,02

Tableau II.8 Mesures de densité pour les tubes

Autres données et caractérisations

Les données supplémentaires peuvent être consultées dans le tableau II.9 ci-dessous.

	Fabricant		GDF (*)
Masse volumique (kg.m ⁻³)		1030	
Point de fusion (°C)		183-187	
Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	ISO R527	36	42 ± 1
Allongement au seuil d'écoulement (%)	ISO R527	22	~ 25
Contrainte à rupture (MPa)	ISO R527	60	40 ± 1
Allongement à rupture (%)	ISO R527	≥ 300	175 ± 35
Module d'élasticité en flexion (MPa)	ISO 178	1000	
Résistance à l'impact Charpy (kJ.m ²)		pas de rupture	
Dureté Rockwell P	ISO 2039	108	

Tableau II.9 Données du fabricant et de GDF sur le PA11 (document interne GDF-b)) (*) tubes 32mm

III.1.3. Manchons

Les résultats figurent dans les tableaux II.10 et II.11 ci-dessous. On observe un bon accord avec les résultats précédents pour les films et les tubes en PA11.

Transition et cristallinité

Diamètre (mm)	Transition vitreuse			Fusion			ΔH	Taux crist.
	Tg ₁ (°C)	Tg (°C)	Tg ₂ (°C)	Tf ₁ (°C)	Tf (°C)	Tf ₂ (°C)	(kJ.g ⁻¹)	(%)
18	42 ± 2	53 ± 1	62 ± 2	179 ± 0	193 ± 0	202 ± 0	48 ± 2	21
32	41 ± 6	56 ± 1	65 ± 5	179 ± 4	192 ± 2	203 ± 1	43 ± 2	19

Tableau II.10 Caractéristiques des thermogrammes DSC pour les manchons

Densité

Diamètre (mm)	Densité
18	$1,03 \pm 0,01$
32	$1,03 \pm 0,01$

Tableau II.11 Mesures de densité pour les manchons

III.1.4. Haltères

Transitions et cristallinité

Un exemple de thermogramme sur les éprouvettes haltères est donné sur la figure II.10. Les résultats sont consignés dans le tableau II.12.

Transition vitreuse			Fusion			ΔH	Taux crist.
T _{g1} (°C)	T _g (°C)	T _{g2} (°C)	T _{f1} (°C)	T _f (°C)	T _{f2} (°C)	(kJ.g ⁻¹)	(%)
44 ± 6	50 ± 1	58 ± 5	180 ± 1	192 ± 1	204 ± 4	40 ± 2	18

Tableau II.12 Caractéristiques des thermogrammes DSC pour les haltères

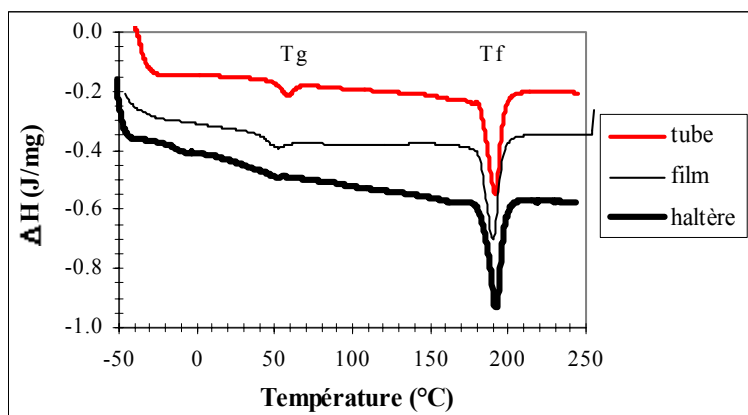


Figure II.10 Thermogrammes DSC pour les tube 18 mm, film 250 µm et haltère
(les courbes sont artificiellement décalées en ordonnée)

Densité

La densité de 1,04 déterminée est très voisine des valeurs précédentes pour les autres éléments (films, tubes, manchons).

Propriétés mécaniques

Les essais de traction ont été réalisés à la vitesse de 50 mm.min^{-1} , suivant la procédure décrite au paragraphe II.1.2. Les courbes présentent un seuil d'écoulement suivi d'un renforcement structural avant rupture (Tab.II.13).

Module d'Young (GPa)	$1,3 \pm 0,3$
Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	40 ± 2
Allongement au seuil d'écoulement (%)	35 ± 1
Allongement à rupture (%)	610 ± 10

Tableau II.13 Propriétés mécaniques en traction pour les haltères

Après essai, les modifications dimensionnelles de la zone utile de l'éprouvette montrent, aux erreurs de mesures près étant donné les déformations très importantes, que le matériau a la particularité d'avoir une variation de volume quasi négligeable.

III.2. Colle-solvant

On rappelle que la colle-solvant (Nylink®) est constituée d'un mélange de deux solvants isomères, d'un pigment et d'un faible pourcentage de chaînes de PA11.

III.2.1. Analyse des constituants de la colle-solvant

Le fabricant (document interne GDF-a)) précise que le mélange cristallise en dessous de -20°C . Or un suivi de la viscosité en fonction de la température (par DMTA) indique une augmentation régulière de la viscosité aux alentours de -36°C , puis brutale à partir de -50°C (Fig.II.11). La mesure s'est révélée impossible en dessous de -60°C du fait de la solidification de la colle.

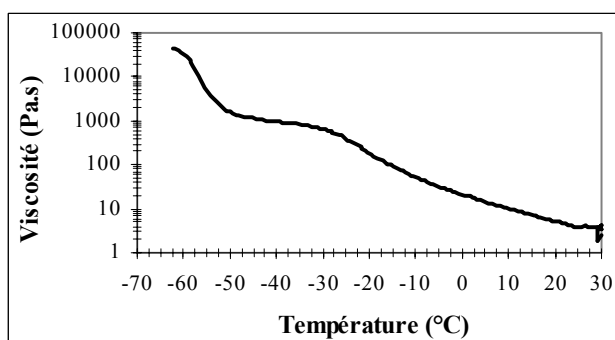


Figure II.11 Evolution de la viscosité de la colle

Nous avons séparé et caractérisé les différents constituants de la colle, à savoir :

- le mélange de solvants carvacrol/thymol + pigment (Infra Rouge (IR))
- le polymère PA11 extrait de la colle (DSC, IR)

Séparation des constituants

Les chaînes de PA11 contenues dans la colle sont séparées du solvant par précipitation sous l'effet d'un ajout de méthanol. Le mélange thymol/carvacrol/méthanol est ensuite distillé pour recueillir la base solvant (thymol + carvacrol) de la colle. Le polymère, cristallisé, est récupéré après une succession de lavages pour éliminer le colorant et d'éventuelles charges présentes. La quantité de PA11 recueillie après séparation correspond à une fraction de 4,5 à 5% en masse de colle, ce qui est en accord avec les données du fabricant.

Analyse de la partie solvant

Le spectre infra-rouge réalisé sur la colle est assez complexe et les principales bandes du thymol et carvacrol, intenses, masquent les bandes propres au PA11.

Le spectre du distillat, après extraction des chaînes, a été comparé aux spectres du thymol (Hummel et Scholl, 1988), de la colle et du carvacrol (réalisés préalablement par GDF). La concordance entre les quatre spectres est bonne, excepté dans la région 3050 à 3500 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des groupes -OH. La bande d'absorption très large et intense à 3330 cm^{-1} présente sur le spectre de la colle est décalée vers des valeurs plus élevées. On pourrait l'attribuer à la disparition de chaînes PA11, mais les absorptions du thymol et du carvacrol purs dans ce domaine ont lieu pour des valeurs plus faibles. Il serait également possible que ce décalage provienne de la présence résiduelle de méthanol bien qu'aucune bande propre au méthanol pur ne soit visible dans d'autres parties du spectre et ne confirme cette hypothèse.

Analyse du PA11

Le polymère PA11 extrait de la colle, sous forme de résidu sec, a été analysé par IR (Fig.II.12). On distingue sur le spectre (Tab.II.14) :

- les bandes d'absorption caractéristiques des polyamides aliphatiques attribuées aux mouvements d'élongation (ν) des groupes NH liés, à la bande amide I [$\nu(\text{C}=\text{O})$] et la bande amide II [$\nu(\text{C}-\text{C})$, $\delta(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$] respectivement à 3300 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} et 1550 cm^{-1}
- un épaulement à 3450 cm^{-1} correspondant au mouvement des groupes NH libres
- le doublet caractéristique de la vibration de valence $\nu(\text{CH}_2)$ (asymétrique et symétrique) à 2920 et 2850 cm^{-1}
- les bandes caractéristiques de la bande amide III du PA11 [$\nu(\text{C}-\text{N})$ et $\delta(\text{NH})$] à 1280 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} .

Des mesures effectuées par chromatographie à exclusion stérique par Elf Atochem (dissolution dans alcool benzylique à 130°C) ont permis de définir les masses molaires des chaînes contenues :

masse molaire en nombre	$\overline{\text{Mn}} = 15000 \text{ à } 18000 \text{ g.mol}^{-1}$
masse molaire en masse	$\overline{\text{Mw}} = 36000 \text{ à } 42000 \text{ g.mol}^{-1}$
indice de polymolécularité	$\text{Ip} = 2,2 \text{ à } 2,4$

Etant donné la taille non négligeable de ces chaînes par rapport à celle du PA11 massique elles pourraient jouer un rôle non négligeable dans les processus d'enchevêtrement.

Données bibliographiques sur les PA aliphatiques		PA11 extrait de la colle
Position (cm ⁻¹)	Attribution	Position expérimentale (cm ⁻¹)
environ 700 (690 - 730)	bande amide V	683
	formes α ou γ	721
720	ρ (CH ₂)	721
900 ... 1030	δ (CONH)	938 ; 1058
1250 ... 1280	bande amide III :	1224
	ν (C-N) et δ (NH)	1245 - 1260 ; 1280
1200 - 1370	ω (CH ₂) τ (CH ₂)	1280 - 1375
1470	γ (CH ₂)	1419 - 1438 ; 1489
1540 ... 1550	bande amide II	
	ν (C-N) et δ (NH) + ν (C-C)	1542
1640	bande amide I	
	ν (C=O) libres et liés	1638
2850 ... 2960	ν (CH ₂)	
2850	symétrique	2854
2920	asymétrique	2920
3100 ... 3500	ν (NH)	3090
3300	NH liés	3310
3450	NH libres	épaulement

Tableau II.14 Bandes IR caractéristiques du PA11 (Hummel et Scholl, 1988 et données expérimentales)

Notations :

ν élongation

ω balancement dans le plan

ρ rotation dans le plan

γ balancement hors du plan

δ déformation dans le plan

τ torsion dans le plan

L'utilisation de petits caractères (par exemple : 938) indique une bande d'intensité plus faible que les bandes d'absorption principales (par exemple : 1224).

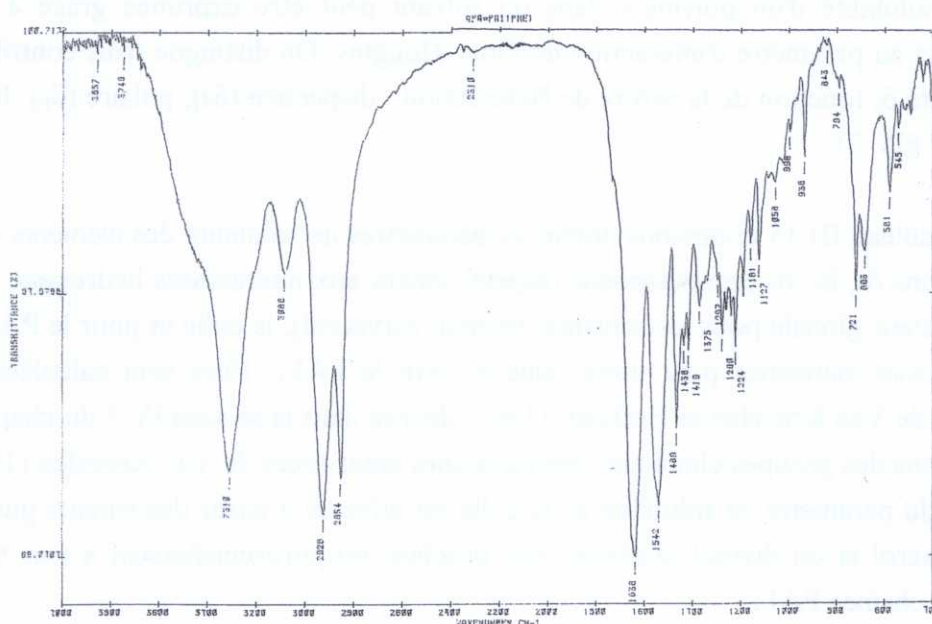


Figure II.12 Spectre IR du PA11

Les thermogrammes DSC font apparaître une plage de transition vitreuse peu nette située entre 0 et 10°C. Cet intervalle de température, différent de l'intervalle [45°C-55°C] moyen observé sur les échantillons en PA11, indique une transition vitreuse plus basse. Le point de fusion est 192°C, le taux de cristallinité calculé varie entre 31% et 48%. La température de fusion semble indépendante de la nature de nos échantillons (film, tube, manchon, haltère, PA11 contenu dans la colle), voire même de la taille des chaînes polymères. On peut l'attribuer à la présence des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion du matériau et restent très intenses même dans l'état fondu.

Le résidu de colle séchée a été observé par MEB (Fig.II.13).

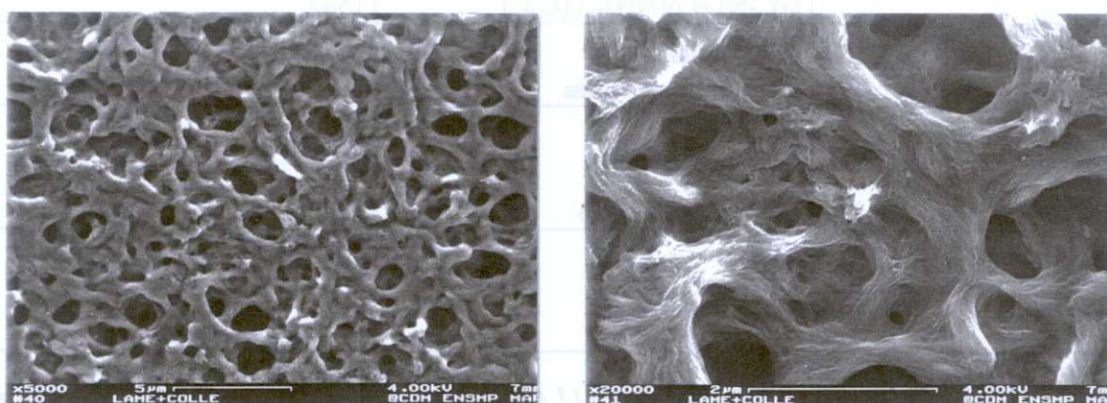


Figure II.13 Résidu de colle séché sur une lame de verre observé par MEB

III.2.2. Calcul des paramètres de solubilité

La solubilité d'un polymère dans un solvant peut être exprimée grâce à leurs paramètres de solubilité et au paramètre d'interaction de Flory-Huggins. On distingue trois contributions du paramètre de solubilité δ , fonction de la nature de l'interaction : dispersive (δ_d), polaire (δ_p), liaison hydrogène (δ_h) (cf. chap.I §IV.3).

Le tableau III.15 ci-dessous donne les paramètres de solubilité des éléments du système. Les trois contributions δ_h , δ_d , δ_p correspondent respectivement aux interactions hydrogène, dispersive et polaire et δ à la valeur globale pour les solvants (thymol, carvacrol), la colle et pour le PA11. Les composantes δ_d , δ_p , δ_h sont inconnues pour notre colle et pour le PA11. Elles sont calculées suivant la méthode empirique de Van Krevelen et Hoftyzer (1967) décrite dans la section IV.3 du chapitre I, les valeurs des contributions des groupes chimiques des molécules étant tirées de Van Krevelen (1990).

Le calcul du paramètre de solubilité de la colle est effectué à partir des valeurs globales des paramètres δ du carvacrol et du thymol, d'ailleurs très proches, proportionnellement à leur fraction relative, sans inclure les chaînes PA11.

$(J.cm^{-3})^{1/2}$	δ_h	δ_d	δ_p	δ
PA11	11.2	18.1	5.1	21.9
Thymol	11.1	17.4	3.2	20.9
Carvacrol	11.4	18.4	3.3	21.9
Colle				21.6

Tableau II.15 Paramètres de solubilité du PA11 et des constituants de la colle

III.2.3. Calcul des paramètres moléculaires

Des paramètres tels que la taille des chaînes, la concentration en solvant et le temps vont conditionner les caractéristiques de la diffusion des chaînes macromoléculaires (coefficient de diffusion, profondeur de pénétration, nombre de fois qu'une chaîne traverse l'interface...) (cf. chap.I §II). Nous n'avons pas accès aux lois d'échelle qui déterminent l'évolution de ces différentes grandeurs en fonction du temps ou de la masse molaire, néanmoins on peut évaluer certaines d'entre elles pour des chaînes de PA11 de masse molaire fixée et un temps d'observation considéré comme supérieur au temps de reptation. On choisira une masse molaire en nombre moyenne de 20000 g.mol⁻¹, qui correspond à la masse molaire moyenne des chaînes de notre système (PA11 "massique", chaînes PA11 de la colle).

Rayon de giration

• 1^{er} calcul : méthode de contribution de groupes de Van Krevelen et Hoftyzer (1967), appliquée à un polymère en solution dans les conditions θ (Van Krevelen, 1990).

Ils montrent que $[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} = \Phi_0 \frac{\langle r^2 \rangle_0^{3/2}}{M}$

$$\text{soit } (R_g)_{\theta} = \sqrt{\langle r^2 \rangle_0 / 6} = (M/6)^{1/2} [K_{\theta} / \Phi_0]^{1/3} \quad (7)$$

avec η_{θ} : viscosité mesuré dans les conditions θ

Φ_0 : une constante universelle $\approx 2,5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

M : masse molaire moyenne

$\langle r^2 \rangle$: moyenne du carré de la distance bout à bout

$K_{\theta} M^{1/2}$: relation empirique de Mark (1938) et Houwink (1940) dans les conditions θ

K_{θ} est déduit de la relation (8) où $J = \sum(n_i J_i)$ est la fonction de viscosité moléculaire intrinsèque calculée en sommant les i contributions des n groupements de la molécule, et Z est le nombre d'atomes du squelette principal par unité structurale.

$$J = K_{\theta}^{1/2} M - 4,2 Z \quad (8)$$

On calcule :

$$K_{\theta} = 0.223 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{g}^{-3/2}$$

$$R_{g\theta} = (20000/6)^{1/2} [(0,223 \times 10^{-6}) / (2,5 \times 10^{23})]^{1/3} \approx 5,56 \cdot 10^{-9} \text{ m} \approx 5,56 \text{ nm}$$

$(J.cm^{-3})^{1/2}$	δ_h	δ_d	δ_p	δ
PA11	11.2	18.1	5.1	21.9
Thymol	11.1	17.4	3.2	20.9
Carvacrol	11.4	18.4	3.3	21.9
Colle				21.6

Tableau II.15 Paramètres de solubilité du PA11 et des constituants de la colle

III.2.3. Calcul des paramètres moléculaires

Des paramètres tels que la taille des chaînes, la concentration en solvant et le temps vont conditionner les caractéristiques de la diffusion des chaînes macromoléculaires (coefficient de diffusion, profondeur de pénétration, nombre de fois qu'une chaîne traverse l'interface...) (cf. chap.I §II). Nous n'avons pas accès aux lois d'échelle qui déterminent l'évolution de ces différentes grandeurs en fonction du temps ou de la masse molaire, néanmoins on peut évaluer certaines d'entre elles pour des chaînes de PA11 de masse molaire fixée et un temps d'observation considéré comme supérieur au temps de reptation. On choisira une masse molaire en nombre moyenne de 20000 g.mol⁻¹, qui correspond à la masse molaire moyenne des chaînes de notre système (PA11 "massique", chaînes PA11 de la colle).

Rayon de giration

• 1^{er} calcul : méthode de contribution de groupes de Van Krevelen et Hoftyzer (1967), appliquée à un polymère en solution dans les conditions θ (Van Krevelen, 1990).

Ils montrent que $[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} = \Phi_0 \frac{\langle r^2 \rangle_0^{3/2}}{M}$

$$\text{soit } (R_g)_{\theta} = \sqrt{\langle r^2 \rangle_0 / 6} = (M/6)^{1/2} [K_{\theta}/\Phi_0]^{1/3} \quad (7)$$

avec η_{θ} : viscosité mesuré dans les conditions θ

Φ_0 : une constante universelle $\approx 2,5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

M : masse molaire moyenne

$\langle r^2 \rangle$: moyenne du carré de la distance bout à bout

$K_{\theta} M^{1/2}$: relation empirique de Mark (1938) et Houwink (1940) dans les conditions θ

K_{θ} est déduit de la relation (8) où $J = \sum(n_i J_i)$ est la fonction de viscosité moléculaire intrinsèque calculée en sommant les i contributions des n groupements de la molécule, et Z est le nombre d'atomes du squelette principal par unité structurale.

$$J = K_{\theta}^{1/2} M - 4,2 Z \quad (8)$$

On calcule :

$$K_{\theta} = 0.223 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{g}^{-3/2}$$

$$R_{g\theta} = (20000/6)^{1/2} [(0,223 \times 10^{-6}) / (2,5 \times 10^{23})]^{1/3} \approx 5,56 \cdot 10^{-9} \text{ m} \approx 5,56 \text{ nm}$$

limites du calcul :

- en toute rigueur (chap.I §II), $R_g = \alpha R_{g0}$, puisque la formule (7) s'applique dans les conditions θ
- on utilise comme valeur de M la masse molaire en nombre moyenne des chaînes de PA11

• 2nd calcul (Wool, 1995)

$$(R_g)_\theta = \sqrt{\langle r^2 \rangle_0 / 6} = \sqrt{(C_\infty M j) / (6 M_0)} \times b_0 \quad (9)$$

avec C_∞ : rapport caractéristique

M_0 : masse molaire du motif constitutif

j : nombre de liaisons dans le squelette principal du monomère

b_0 : longueur d'une liaison

C_∞ permet de corriger le rapport $M j / M_0$, caractérisant le nombre de liaisons simples de la molécule, par rapport aux angles de valence et de rotation fixés. Il est choisi égal à la valeur déterminée pour le PA12 dans le m-crésol (solvant du PA11) : 6,77 (Bandrup et Immergut, 1989).

Les autres paramètres sont : $M_0 = 183,3 \text{ g.mol}^{-1}$ et $b_0 = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, longueur d'une liaison C-C :

$$R_g = [(6,77 \times 20000 \times 12) / (6 \times 183,3)] \times 1,54 \times 10^{-10} \cong 5,92 \text{ nm}$$

limites du calcul :

- une valeur approximative est utilisée pour C_∞ et pour b_0
- la masse molaire M choisie est la masse molaire en nombre

On note une bonne concordance entre les deux valeurs du calcul du rayon de gyration.

Masse molaire critique entre enchevêtrements M_e

• 1^{er} calcul : fondé sur la méthode de contribution de groupes de Van Krevelen et Hoftyzer (1967) qui développe la théorie d'un polymère dans son fondu de Mark (1938) et Houwink (1940) appliquée dans les conditions θ (Van Krevelen, 1990). Ils montrent que :

$$K_\theta M_e^{1/2} \cong 13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

Avec la même valeur de K_θ que précédemment, on calcule :

$$M_e \cong 3400 \text{ g.mol}^{-1}$$

• 2nd calcul : Wool (1995) donne la relation suivante :

$$M_e = 30,89 (z b / c)^2 j M_0 C_\infty \quad (11)$$

avec M , M_0 , C_∞ , j , b_0 : définis précédemment

c : longueur d'une cellule unité

z : nombre de monomères par longueur c

On choisit les mêmes valeurs que précédemment pour M , M_0 , C_∞ , j , b_0

$c = 1,65 \text{ nm}$, longueur d'une cellule cristalline

$z = 1$

$$M_e = 30.89 \times [1 \times 1,54 / (1,65 \times 10)]^2 \times 12 \times 183,3 \times 6,77 \cong 4000 \text{ g.mol}^{-1}$$

limites du calcul :

- une valeur approximative est utilisée pour C_∞ et pour b_0
- la masse molaire M utilisée est la masse molaire en nombre
- c est choisi égal à la longueur d'une cellule cristalline

remarque :

Le calcul de a , longueur du chaînon équivalent de Kuhn (cf. chap.I §II), donne :

$$a = \sqrt{\frac{6 \times R_g}{N}} \quad \text{avec } N = M/M_0 \quad \text{soit pour } 5,5 < R_g \text{ (nm)} < 5,91,29 < a(\text{\AA}) < 1,38$$

La valeur de a est inférieure à celle d'une liaison simple C-C, $b_0 = 1,54 \text{ \AA}$, utilisée pour les calculs et qui ne tient pas compte de la liaison C-N, ni des conformations prises par les chaînes dans la réalité.

Les deux méthodes donnent des valeurs légèrement différentes plus faibles que les valeurs calculées par Wool (1995) pour d'autres polymères linéaires. Les deux valeurs de M_e calculées sont néanmoins du même ordre de grandeur, et elles sont très inférieures aux masses molaires des chaînes impliquées dans notre système de collage (18000 à 22000 g.mol^{-1}). Ces dernières devraient donc jouer un rôle actif dans les processus d'enchevêtrement, après diffusion.

Nombre de chaînes ayant diffusé, n_∞ et nombre de ponts par unité d'aire, p_∞

Nous appliquons les relations suivantes (Wool, 1995) :

$$n_\infty = 1,31 \rho N_A \left((C_\infty j) / M_0 \right)^{1/2} b_0 M^{-1/2} \quad (12)$$

$$p_\infty = c \rho N_A / (\sqrt{2} M_0 z) \quad \text{pour } t = \tau_{rep} \quad (13)$$

avec M , M_0 , C_∞ , j , b_0 , z précédemment définis, ρ la densité, et N_A le nombre d'Avogadro.

Avec les valeurs numériques précisées ci-dessus, on obtient :

$$n_\infty \cong 5,8 \cdot 10^{17} \text{ chaînes.m}^{-2}$$

$$p_\infty \cong 3,9 \cdot 10^{19} \text{ ponts.m}^{-2}$$

Ainsi, on peut définir p_c , le nombre de fois qu'une chaîne traverse l'interface :

$$p_c = (n_\infty / p_\infty) \cong 6,7 \text{ fois / chaîne}$$

III.3. Les éprouvette collées

Les éprouvettes collées sont de deux types :

- éprouvette de pelage, confectionnée à partir des films 250 μm , dont le but est de permettre une étude plus fine des phénomènes dans le joint proprement dit
- assemblage tube/manchon qui "modélise" l'assemblage réel et que nous avons étudié pour des diamètres externes de tubes de 18 mm et 32 mm

Cette section présentera pour chaque assemblage les conditions de stockage et les techniques d'élaboration des joints.

III.3.1. Conservation des matériaux

Le polyamide 11

Dès la réception des tuyaux extrudés, les éprouvettes "tube" sont découpées et nettoyées à l'acétone. L'état de surface extérieur, en particulier pour le diamètre 32 mm, présente des salissures et des rayures. Les manchons sont percés et nettoyés individuellement à l'acétone.

Le premier lot de tubes et manchons de diamètre 18 mm a tout d'abord été conservé en dessiccateur sous vide, à l'abri de la lumière. Devant les problèmes posés par le volume d'éprouvettes et surtout la sensibilité du polyamide à la durée de stockage qui entraînait, après sortie du dessiccateur des absorptions d'eau très variables d'un échantillon à l'autre, tous les autres lots (tube, manchon, film, haltère) ont été conservés dans une salle climatisée à 20°C, avec un taux d'humidité relative de 50% et dans le noir.

La colle

La colle a été stockée pendant toute la durée de l'étude à 8°C. Deux pots du même lot de fabrication ont été nécessaires. Le premier a principalement servi au début de l'étude pour la réalisation des assemblages tube/manchon. Après 2 ans et demi un phénomène de gélification est apparu, dû à la présence d'interactions entre les molécules du mélange, mais réversible en chauffant légèrement la colle à 50°C environ. Les éprouvettes de pelage sont réalisées exclusivement avec le second pot qui n'a jamais présenté cette gélification.

III.3.2. Eprouvettes de pelage

Protocole d'élaboration

Les éprouvettes sont réalisées à partir des films 250 μm . Après différents essais, nous avons adopté une largeur de bande de 2,5 cm et une longueur variant de 15 à 25 cm environ. La largeur a été choisie de manière à ce que le rapport périmètre/surface ne soit pas trop élevé et que les "effets de bord" éventuels provenant d'une quantité de colle pulvérisée sur les bords plus faible que dans la zone centrale soient minimisés.

Les bandes sont découpées dans le sens de filage des films et la colle est vaporisée à l'aide d'un pistolet sur chaque face des films de PA11 qui sont ensuite assemblés et mis à sécher en étuve sous une faible pression ($\sim 40 \text{ kg.m}^{-2}$). La répartition de la colle n'est pas régulière sur toute la surface, mais elle s'effectue de manière aléatoire et anisotrope, contrairement à la répartition obtenue avec un pinceau (le pinceau est utilisé pour réaliser les premiers joints lors des études préliminaires et pour les assemblages tube/manchon).

Il n'a pas été possible de réaliser des éprouvettes parfaitement reproductibles, ce qui complique la comparaison des résultats d'une éprouvette à l'autre. Afin d'avoir une référence avant tout traitement ultérieur, nous avons donc choisi de caractériser la plupart d'entre elles suivant une procédure standardisée.

Le pré-séchage et le séchage (durée et température) sont des paramètres variables, mais dans la suite de l'étude, les températures de séchage sont comprises entre $7,5^\circ\text{C}$ à 75°C et les durées de séchage entre 0 et 500 h.

Illustration du mécanisme de diffusion

Un essai de pelage effectué dans l'air donne accès à l'énergie d'adhésion G_A , et en milieu liquide à G_{AL} . On peut ainsi comparer le rapport G_{AL}/G_A expérimental au rapport W_{AL}/W_A déterminé par calcul théorique à partir des énergies de surfaces thermodynamiques (cf.§II.2.6).

Le PA11 possède des groupements polaires (carboxyle, amide, alcool) et une grande partie de ses propriétés provient de la présence de liaisons hydrogène entre les molécules. Les liquides, qui ne doivent en principe ni gonfler, ni réagir avec le PA11, ont été choisis de manière à faire apparaître les divers types de liaisons faibles éventuellement responsables de l'adhésion :

- liquide apolaire : décane
- liquides polaires : eau, acides (acide acétique, acide formique)

Expérimentalement, la présence de liquide se traduit par :

- une vitesse seuil du passage d'une rupture continue à stick-slip, v_s , différente d'un pelage sous air ;
- sur la zone des vitesses $v < v_s$, une diminution de la résistance ;
- sur la zone $v \geq v_s$, des valeurs de résistance moyennes qui se rapprochent des valeurs obtenues sous air, mais une fréquence et une nature de stick-slip différentes.

En effet, la vitesse de pelage influe sur le rapport G_{AL}/G_A c'est-à-dire que les courbes sous air et en milieu liquide ne sont pas parallèles et décalées sur toute la gamme de vitesse (Fig.II.14).

Suivant la nature du liquide, les résultats expérimentaux varient. Par exemple :

- décane : aux faibles vitesses, on observe une résistance de pelage plus faible, aux vitesses les plus élevée, la courbe rejoint la courbe de pelage sous air (Fig.II.14.b). C'est certainement une viscosité du liquide trop importante, qui à haute vitesse, empêche celui-ci de pénétrer en fond de fissure : on se retrouve alors localement dans les conditions sous air (Shanahan et Schultz, 1978).

• eau, acide acétique et acide formique : aux faibles vitesses, on observe une résistance de pelage plus faible. Mais le stick-slip apparaît à une vitesse v_s plus élevée et la courbe de pelage liquide a parfois tendance à dépasser celle sous air (Fig.II.14.b). Dans ce cas, c'est l'effet d'absorption du liquide par l'échantillon qui semble prévaloir. Selon la vitesse de pelage (donc la durée du test pour cette vitesse), le taux d'absorption sera plus ou moins élevé, en particulier pour l'acide formique. D'autant plus que le volume libre dans la zone interfaciale est certainement différent de celui du PA11 massique (à la suite du collage et du séchage), et que l'immersion en milieu liquide a lieu sous contrainte.

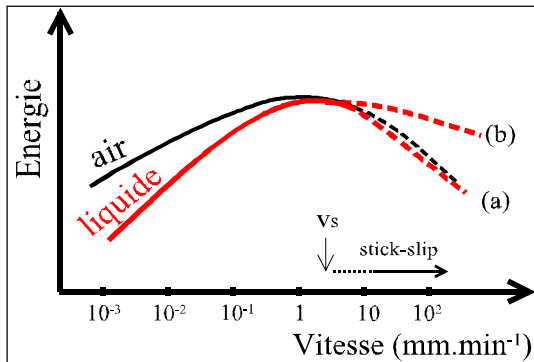


Figure II.14 Courbes de pelage expérimentales sous air et en milieu liquide (a,b) : énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de test

L'expérience de pelage ne fait pas apparaître de relation simple entre le rapport théorique W_{AL}/W_A et le rapport des valeurs expérimentales G_{AL}/G_A . La présence d'un liquide polaire ne se traduit pas par une énergie d'adhésion très faible qui indiquerait la destruction de liaisons responsables de la force d'adhésion mais entraîne une variation des propriétés mécaniques de l'échantillon au cours du test, ce qui est contraire aux hypothèses initiales. Les déformations viscoélastiques et plastiques, aussi bien dans la zone de séparation qu'à longue distance de la fissure induisent des contributions énergétiques massives qui priment sur la destruction de liaisons faibles à l'interface.

Les résultats montrent donc, comme on attendait, que l'adhésion entre deux films de PA11 n'est pas uniquement due à la présence de liaisons faibles (Van der Waals) ou plus fortes (hydrogène) mais principalement à des liaisons chimiques provenant de la diffusion de macromolécules de part et d'autre de l'interface.

III.3.3. Protocole des assemblages tube/manchon

Les assemblages tube/manchon sont collés par emmanchement du manchon sur le tube extérieur. Il faut contrôler la longueur du joint et la quantité de colle déposée. L'ensemble est ensuite soumis à un cycle de séchage, mis au point par Gaz De France.

Détermination de la longueur de joint collée

La longueur de joint collée doit entraîner la rupture de l'assemblage dans le joint et non dans le tube. La théorie élémentaire des joints à simple recouvrement (Volkersen, 1938) montre qu'il existe une concentration de contraintes aux extrémités (Fig.II.15). De surcroît, le rapport $\tau_m / \bar{\tau}$, où τ_m et $\bar{\tau}$ représentent respectivement les contraintes maximale et moyenne, augmente avec la longueur de recouvrement. Ceci a pour effet qu'un joint perd son "efficacité" lorsque sa longueur, l , croît.

Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur de l , le joint sera plus résistant que le tube et la rupture aura lieu dans ce dernier (Fig.II.16). Au contraire, pour l faible, on rencontre des problèmes pratiques de collage. Par conséquent, il faut optimiser la valeur de l .

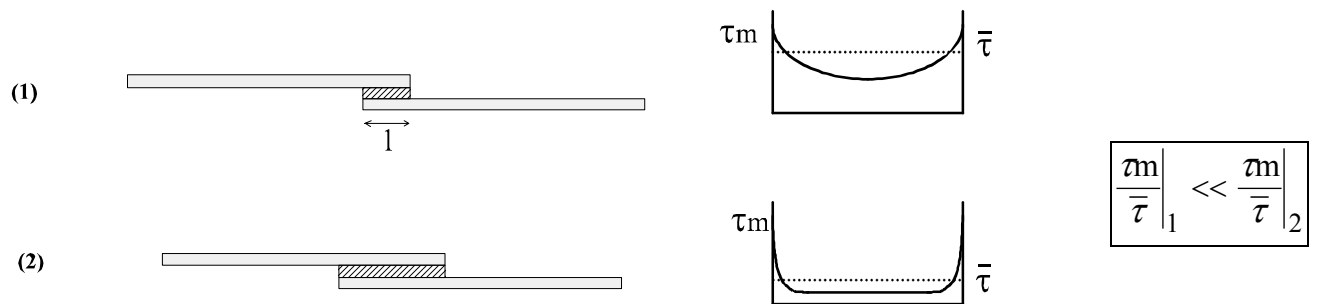


Figure II.15 Distribution de contraintes dans un joint de simple recouvrement de longueur l (1) l faible (2) l élevée

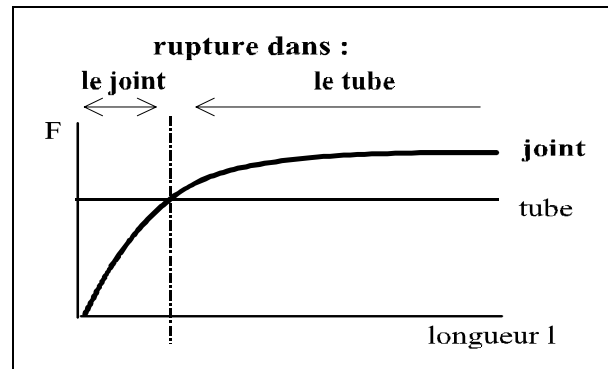


Figure II.16 Evolution théorique de la force à la rupture en fonction de la longueur de joint collé

Après des tests sur des longueurs collées variables, il a été choisi une longueur de collage de 8 mm pour les tubes de diamètre 18 mm (document interne GDF-c)).

On procède à la même étude pour les tubes de diamètre 32 mm. Au-dessus d'une longueur collée de 12 mm, la rupture se produit dans le tube par déchirement après striction. Au-dessous, la rupture de l'assemblage se produit dans le joint (Fig.II.17). La géométrie du manchon ne permet pas le collage sur une longueur inférieure à 6 mm. On choisit une longueur de joint de 10 mm.

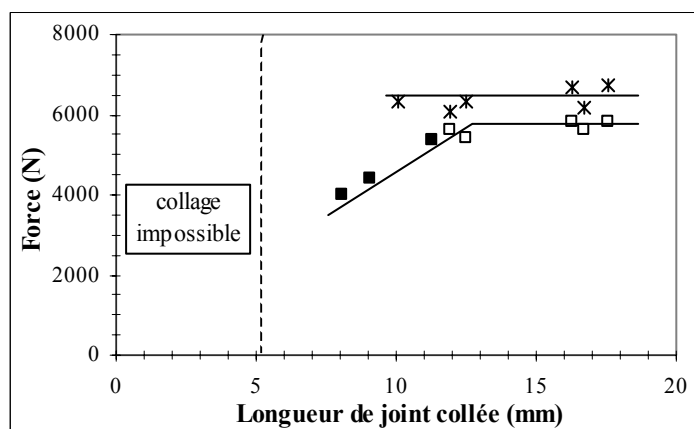


Figure II.17 Evolution de la force à la rupture en fonction de la longueur de joint collée pour les assemblages 32 mm

- rupture dans le joint
- rupture dans le tube
- ✕ force au seuil d'écoulement

Protocole de collage

Les tubes ont une longueur de 10 cm environ. La zone du joint est nettoyée avant collage, délimitée au stylo feutre. Nous procédons de même pour les manchons.

La colle est appliquée à l'aide d'un pinceau dans le manchon puis sur la zone du tube et l'ensemble est immédiatement assemblé. Contrairement au collage des canalisations, nous avons pris soin de ne pas déposer un surplus de colle débordant sur le tube en dessous du manchon, après jonction des deux parties, afin d'éviter une dissolution locale du PA11 qui aurait pu affaiblir la zone sous le joint.

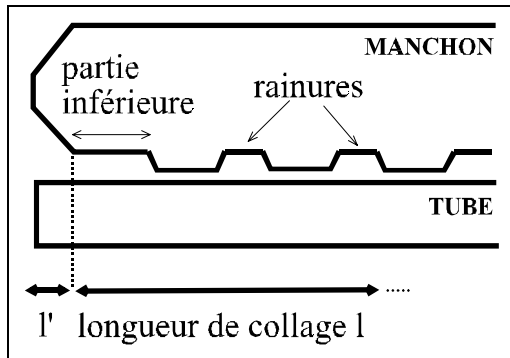


Figure II.18 Mesure de la longueur de joint collé

Le séchage s'effectue en deux temps, d'après les recommandations de GDF : d'abord sous hotte à température ambiante pendant 2 h, puis en étuve à 40°C pendant 24 h. La quantité de colle résiduelle ne peut pas être déduite des pesées (après assemblage et après séchage en étuve) puisqu'une fraction d'humidité résiduelle dans le PA11 participe à la variation de masse.

Dès à présent nous soulignons les difficultés pour contrôler exactement la longueur collée étant donnée la géométrie interne du manchon conçue pour une application pratique. Par exemple, la présence de rainures, sortes de réservoirs de colle, complique singulièrement l'étude théorique, ne serait-ce que par le nombre de défauts induits.

A l'extrémité du manchon, il n'y a pas de collage sur une longueur l' de l'ordre de 1,5 mm. La longueur de collage de 10 mm choisie correspond à un collage effectif sur une longueur l (Fig.II.18).

CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre les conditions d'élaboration des deux principaux types de jonctions collées que nous étudierons (assemblages film/film et assemblages "tube/manchon"), ainsi que les techniques de caractérisation employées, en particulier l'essai de pelage développé dans le cadre de cette étude.

Nous avons également détaillé les caractéristiques des deux composants des joints : le polyamide 11 et la colle-solvant qui permet le collage par diffusion.

Le polyamide 11, polymère semi-cristallin, est étudié sous différentes géométries (tube, manchon, film et haltère). Le procédé de mise en forme ne semble pas influencer sur les principales caractéristiques des éprouvettes initiales en PA 11. Ainsi, on a pu déterminer :

- une densité de 1,03 à 1,05
- un point de fusion à 190°C environ et un taux de cristallinité évalué à 20%
- un domaine de transition vitreuse déterminé conventionnellement par DSC et par DMTA (pic $\tan\delta$) autour de 55°C environ.

Le PA11 est un polymère ductile, présentant un renforcement structural avant rupture et une bonne ténacité.

L'autre composant de base de notre assemblage est la colle-solvant Nylink[®] qui permet l'interdiffusion des chaînes polymères. Les caractéristiques des deux solvants isomères (thymol et carvacrol) ont été précisées, en particulier les paramètres de solubilité du mélange.

Les chaînes polymères, présentes en faible quantité dans la colle (environ 5% en masse), semblent avoir une masse molaire suffisante pour jouer un rôle dans les enchevêtrements qui sont nécessaires à une bonne adhésion.

BIBLIOGRAPHIE

- ANDREWS E.H. et KINLOCH A.J. Mechanics of adhesive failure (I) et (II). *Proceedings of the Royal Society*, A332, 1973, p.385-399, p.401-414
- BANDRUP J. et IMMERGUT E.H. *Polymer Handbook*, 1989, Wiley, 3^{ème} Ed.
- CHAUPART N. Vieillissement hydrolytique du polyamide 11. *Thèse : Université Paris 6*, 1995, 174 p.
- COMYN J. Contact angles and adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1992, vol.12, n°3, p.145-149
- DAHLQUIST C.A. in : *Aspect of Adhesion 5*, 1968, Ed. D.J. Alrer, University of London Press, p.183-201
- DOCUMENTS INTERNES GAZ DE FRANCE
- a) Rapport d'analyses de Elf-Atochem
 - b) Notices d'information AGL sur les tubes et manchons en PA11 et la colle Nylink®
 - c) BRACHO-TROCONIS C. et SHANAHAN M.E.R , rapport interne, 1994
- DUPRE A. *Théorie mécanique de la chaleur*, 1869, Gauthier-Villars, p.369
- FOWKES F.M. Determination of interfacial tensions, contact angles and dispersion forces in surfaces by assumin additivity of intermolecular interaction in surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 1962, vol.66, p.382
- HUMMEL D.O. et SCHOLL F. *Atlas of Polymer and Plastics analysis*, 1988, vol.2, part b/I, p.380
- OWENS D.H. et WENDT R.C. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, vol.13, p.1741-1747
- SHANAHAN M.E.R. et SCHULTZ J. Influence of wetting properties of the liquid on environmental stress cracking of PE at high stress. *Journal of Polymer Science : Polym. Phys. Ed.*, 1978, vol.16, p.803-812
- VAN KREVELEN D.W. *Properties of polymers* , 1990, 3rd revised Ed., Elsevier, 875p.
- VAN KREVELEN D.W et HOFTYZER P.J. *Journal of Polymer Science : Polym. Phys.*, 1967, vol.11, p.2189
- VAN OSS C.J., GOOD R.J. et CHAUDHURY M.K. Additive and non additive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir*, 1988, vol.4, p.884-891
- VIAL J. et CARRE A. Calculation of Hamaker constant and surface energy of polymers by a simple group contribution method. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1991, vol.11, n°3, p.140-143
- VOLKERSEN O. *Luftfahrtforsch*, 1938, vol.15, p.41
- WEAST R.C. *CRC Handbook of chemistry and physics*, 1977, CRC Press.
- WOOL R.P. *Polymer Interfaces-Structure and strength*, 1995, Hanser, 494 p.

STRUCTURE DU JOINT
ET
MECANISMES D'ADHESION

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I.DIFFUSION DE LA COLLE-SOLVANT DANS LE JOINT 97

I.1.Absorption et diffusion de la colle-solvant dans le PA1197

I.1.1.Absorption de la colle-solvant97

I.1.2.Evaporation et diffusion de la colle-solvant98

I.2.Influence de la colle-solvant sur le PA11100

I.2.1.Conséquences sur la structure du PA11100

I.2.2.Influence sur les propriétés mécaniques103

I.2.3.Observation de la microstructure105

I.3.Suivi du solvant dans le joint collé107

I.3.1.Evaporation au cours du séchage107

I.3.2.Diffusion du solvant dans une éprouvette collée107

II.INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LA RESISTANCE DES JOINTS 114

II.1.Durée de pré-séchage114

II.2.Durée et température de séchage.....117

II.2.1.Etude des premières heures de séchage à 20°C.....117

II.2.2.Séchage à différentes températures et durées longues120

II.3.Quantité de colle126

II.3.1.Energie de pelage126

II.3.2.Stick-slip127

II.3.3.Observations des faciès de rupture131

II.4.Discussion.....133

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

TABLEAU RECAPITULATIF DES ESSAIS REALISES
--

ACTION DE LA COLLE-SOLVANT SUR LE PA11 (sections I.1 et I.2)

GEOMETRIE		ESSAIS	CONDITIONS D'ESSAI	OBJECTIFS
FILM 250 μ m (dimensions en mm ²)	22,5 $\times$ 26	gravimétrie	dépôt de colle puis séchage à 20, 40, 75, 90°C absorption de colle : durées : "sec", 1h, 2h, 7h, 24h	évaporation de la colle ----- variation de masse, gonflement
	22,5 $\times$ 26	DSC	absorption de colle : durées : "sec", 1h, 2h, 7h, 24h	transitions : vitreuse, fusion
	16 $\times$ 25	DMTA		suivi des relaxations α et β
	6 $\times$ 75	traction (0,5 à 50 mm.min ⁻¹)		propriétés mécaniques E, σ_y , ϵ_y

ACTION DE LA COLLE-SOLVANT SUR LE JOINT COLLE (sections I.3 et II)

GEOMETRIE		ESSAIS	PARAMETRES ETUDIES	OBJECTIFS
FILM/FILM 250 μ m (dimensions en mm ²)	245 x 25	pelage microscopie	durée de pré-séchage à 20°C: 0, 15, 30, 60 min	résistance modes de rupture observations de l'aspect et des faciès de rupture
		gravimétrie pelage microscopie	séchage à 7,5°, 20°, 40°, 60°, 75°C durée : 0 à 500 h quantité de colle : 1,5 à 8%	
	16 x 25	gravimétrie	séchage à 7,5°, 20°, 40°, 60°, 75°C	variation de masse
		DMTA	durée : 0 à 1000 h	suivi des relaxations α et β

INTRODUCTION

L'évolution de la résistance d'un joint collé dépend des caractéristiques initiales de celle-ci (microstructure et propriétés associées), et donc généralement de son mode d'élaboration.

Le joint étudié ici est de la forme *PA11 massique (film) / colle (solvant+PA11) / PA11 massique (film)* où les liaisons se font par interdiffusion des deux parties polymères. Dans notre système, trois diffusions aux cinétiques potentiellement différentes interviennent :

- la diffusion du solvant de la colle dans le PA11 massique,
- la diffusion des chaînes PA11 contenues dans la colle,
- l'interdiffusion des chaînes des deux parties massiques PA11.

C'est un système complexe car l'identification des constituants, de composition chimique similaire, est délicate et l'étude de la diffusion macromoléculaire réclame des techniques nucléaires spécialisées.

Avant d'aborder la dégradation des liaisons du joint, il est nécessaire d'identifier les principaux paramètres qui agissent sur la formation de l'interphase collée, et d'étudier leur influence, d'une part sur les caractéristiques physiques de celle-ci, et d'autre part sur la résistance mécanique du joint.

Dans un premier temps, nous étudierons l'effet de la mise en solution du polymère PA11 par la colle solvant (diffusion, gonflement, modification des propriétés physiques et mécaniques) afin de mieux comprendre les affinités du couple colle/PA11. Puis nous tenterons de caractériser, à travers les modifications engendrées par le solvant sur le PA11, sa progression dans le joint collé.

La seconde partie aura pour but de suivre la formation de l'interphase collée grâce au test de pelage et à l'observation des différents faciès de rupture. On caractérisera successivement :

- les premières étapes de formation de l'adhésion pour des temps de contact relativement courts,
- l'influence de trois paramètres sur la résistance des joints : temps et température de séchage, quantité de colle.

Enfin, à l'aide des résultats précédents et les observations des faciès de rupture, nous tenterons de relier mécanismes de rupture et résistance macroscopique.

I. DIFFUSION DE LA COLLE-SOLVANT DANS LE JOINT

C'est principalement l'influence de la partie solvant de la colle qui va apparaître dans cette section. Tous les tests sont réalisés sur des films en PA11 d'épaisseur 250 μm .

I.1. Absorption et diffusion de la colle-solvant dans le PA11

I.1.1. Absorption de la colle-solvant

Procédure expérimentale

L'absorption a été réalisée en immersion dans la colle-solvant à 20°C, sur des films de 250 μm d'épaisseur, de géométries variables car ils sont utilisés par la suite pour diverses caractérisations. La longueur est prise dans le sens de filage et la géométrie est décrite par la notation [largeur $\times$ longueur] en mm^2 :

- (1) [16 $\times$ 25] testé par DMTA
- (2) [6 $\times$ 75 à 80] testé par un essai de traction
- (3) [22,5 $\times$ 26] testé par DSC

Les numéros (1), (2), (3) réfèrent aux légendes des figures III.1 et 2.

Les durées d'immersion sont : un trempage de quelques secondes (noté "sec"), 1 h, 2 h, 7 h et 24 h.

Résultats

Les figures III.1 montrent l'absorption de la colle-solvant par les films de 250 μm d'épaisseur en fonction de la durée d'immersion à 20°C.

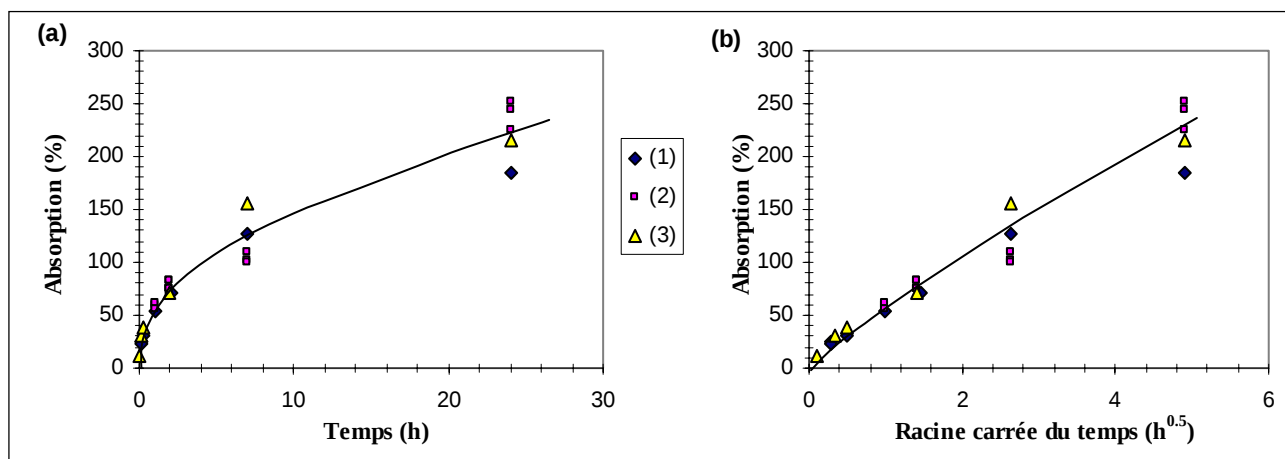


Figure III.1 Absorption de la colle-solvant par le PA11 en fonction a) du temps
b) de la racine carrée du temps

Le pourcentage absorbé est très important, entre 170% et 250% en masse du polymère après 24 h d'immersion. L'absorption, quasiment instantanée, semble linéaire en fonction de la racine carrée du temps à partir d'une durée de 15 à 30 min (Fig.III.1.b).

Cette absorption de colle provoque également un gonflement important du polymère : dans un premier temps dans l'épaisseur du polymère (Fig.III.2.a), puis dans la longueur et largeur (Fig.III.2.b).

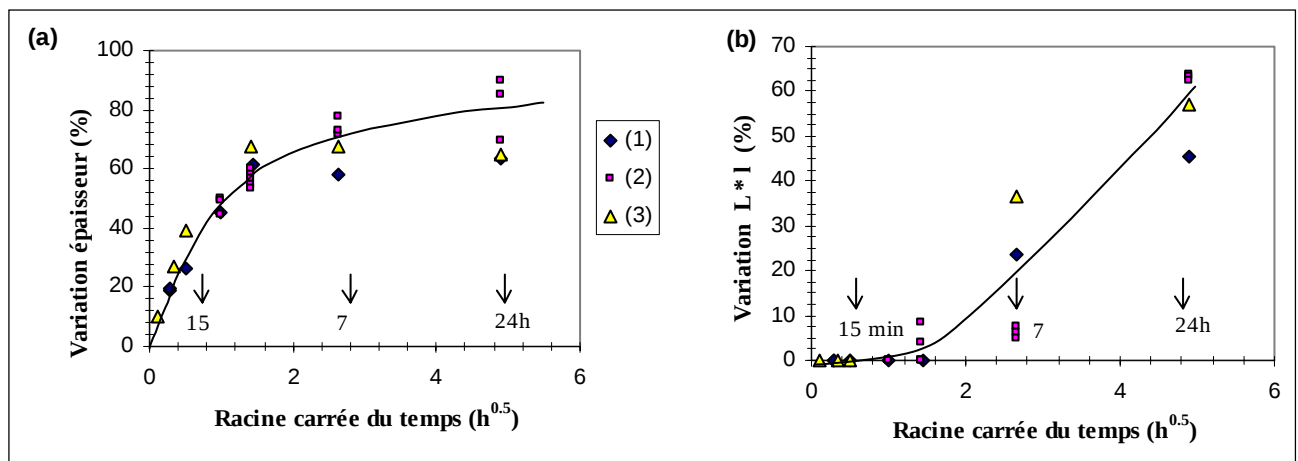


Figure III.2 Variations dimensionnelles du PA11 au cours de l'absorption de colle
a) épaisseur b) aire : longueur (L) $\times$ largeur (l)

Il faut signaler une grande incertitude sur l'épaisseur mesurée après 7 h d'absorption car les échantillons ont alors une réponse totalement caoutchoutique. Cependant, si les valeurs absolues de la variation d'épaisseur pour 7 h et 24 h d'immersion sont incertaines, le début de plateau semble avéré.

I.1.2. Evaporation et diffusion de la colle-solvant

Pour réaliser le joint, un fin film de solvant est déposé sur la surface des films avant leur mise en contact. En pratique, la durée avant assemblage peut varier (temps d'encollage ou de pré-séchage). Il apparaît donc intéressant de suivre les phénomènes antagonistes d'évaporation et de pénétration du solvant dans le polymère durant ce laps de temps. Après collage, au cours du séchage, une disparition du solvant hors de l'assemblage est susceptible de se produire par les bords ou les surfaces du joint.

Le système étudié dans un premier temps est schématisé figure III.3. Il est exposé à quatre températures de séchage : 20°C, 40°C, 75°C, 90°C.

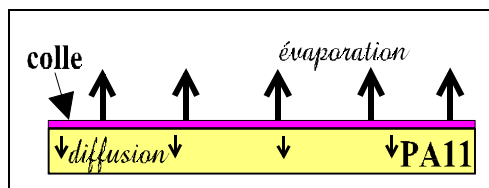


Figure III.3 Mesure de l'évaporation de la colle déposée sur un film de PA11 de 250 μ m

La perte de masse (normalisée par rapport à la masse de colle initialement déposée) est d'autant plus rapide et conséquente que la température de séchage est élevée. Des mesures après séchage à 75°C et 90°C montrent que l'on ne peut pas ignorer la perte en eau qui se produit simultanément à l'évaporation de la colle-solvant. En effet, le PA11 est un polymère très hydrophile et nos échantillons de PA11, conservés dans une atmosphère 50% HR, contiennent une fraction d'eau non négligeable.

Les courbes corrigées de la perte en eau indiquent une disparition quasi totale de la colle ($\sim$ 90%) aux plus hautes températures (75°C et 90°C), alors qu'à 20°C et 40°C, une quantité non

négligeable de la colle reste dans le matériau si l'on considère la diminution très lente du "pseudo-plateau" atteint dès 250 h (Fig.III.4).

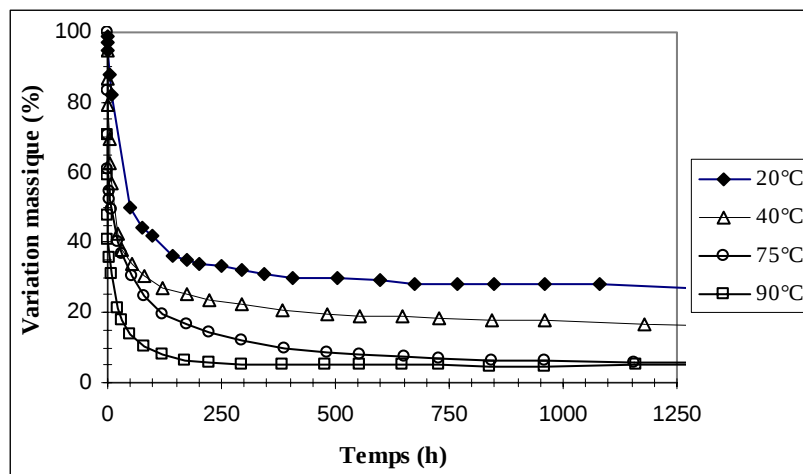


Figure III.4 Evolution de la masse d'un film PA11 badigeonné de colle exposé à 20°C, 40°C, 75°C, 90°C, après correction de la perte en eau

Le résidu observable à 75°C et 90°C est dû aux chaînes de PA11 (et au pigment) contenus dans la colle. En effet, la même expérience d'évaporation de la colle d'une surface neutre (lame de verre) montre que, quelle que soit la température de séchage, l'évaporation de la partie solvant est rapide et qu'il reste un résidu de l'ordre de 5% en masse, correspondant approximativement à la quantité de polyamide présente dans la colle. Le dépôt séché sur lame de verre que nous avons observé au microscope à balayage fait apparaître un résidu très peu dense (cf. chap.II §III.2).

L'affinité entre le PA11 et les molécules de solvant (en particulier entre groupes C=O et groupes OH) est certainement responsable de la faible évaporation aux températures de 20°C et 40°C. En première approximation, elle peut être quantifiée, grâce aux valeurs des paramètres de solubilité déterminés pour le polymère ($\delta_P = 21,9$), et pour la colle ($\delta_S = 21,6$), par (cf. chap.I §II.1) :

- la différence des paramètres de solubilité $\Delta\delta = \sqrt{(\delta_S - \delta_P)^2} = 0,3$
- le paramètre d'interaction $\chi = 0,34 + \frac{V_S}{RT}(\delta_S - \delta_P)^2 = 0,34 \leq 0,5$

Synthèse

On relève une absorption élevée de la colle-solvant par le polyamide 11, ainsi qu'un gonflement important du polymère. Une température supérieure à 75°C dans notre étude est nécessaire pour évaporer totalement le solvant de la colle en moins de 400 heures (soit 15 jours environ).

La faible valeur de $\Delta\delta$ et la valeur de χ inférieure à 0,5 confirment par la théorie, l'aptitude du solvant à gonfler et établir des interactions spécifiques avec le polymère.

I.2. Influence de la colle-solvant sur le PA11

I.2.1. Conséquences sur la structure du PA11

Caractérisation par DSC

Les échantillons précédents (sec, 1 h, 2 h, 7 h, 24 h d'immersion) ont été caractérisés par DSC. Les essais de DSC sont complexes à analyser du fait de la présence du solvant et d'éventuelles cristallisations silencieuses (cristallisations se produisant pendant l'essai, lors de la montée en température ; Khanna et Kuhn, 1997) qui rendent difficile la détermination d'une ligne de base.

Non seulement la colle pénètre dans les parties amorphes du polymère, mais elle modifie aussi considérablement les zones cristallines. la figure III.5 indique un domaine de température de fusion qui va en s'élargissant de manière dissymétrique lorsque l'absorption augmente, traduisant ainsi une pénétration progressive de la colle dans les zones cristallines et un affaiblissement de la cohésion entre molécules.

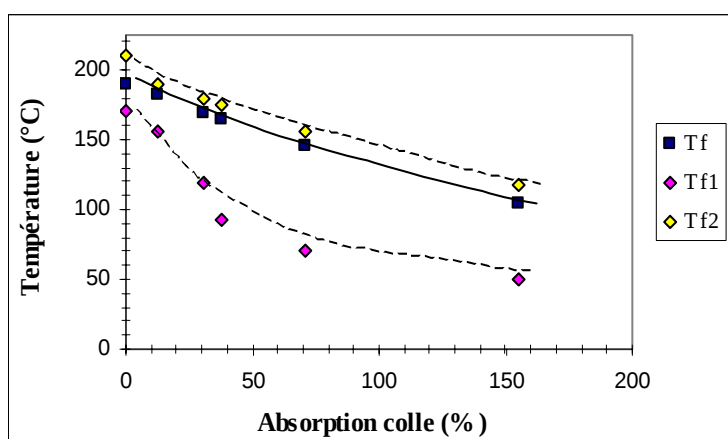


Figure III.5 Domaine de fusion en fonction de l'absorption de colle
Tf : température de fusion ; *Tf1* (resp. *Tf2*) température de début de pic (resp. fin de pic)

Ramenée à la masse réelle de PA11 présente dans la capsule, les valeurs de l'enthalpie de fusion sont de l'ordre de 80 J.g^{-1} , soit un taux de cristallinité beaucoup plus élevé que celui du PA11 initial. L'évaporation de la colle est limitée dans le domaine de température de fusion très inférieur à 220°C . De plus, les mesures DSC réalisées sur la colle-solvant elle-même ne font apparaître aucune variation d'enthalpie. Cette enthalpie de fusion très élevée semble donc indiquer des fusions et recristallisations progressives du matériau et/ou une perfection des cristallites au cours de la montée en température.

Caractérisation par DMTA

La baisse drastique de la transition vitreuse n'est pas décelable par les essais de DSC : nous avons donc choisi d'exploiter un test de DMTA. Celui-ci permet, si l'on assimile la température de la relaxation α à la transition vitreuse, non seulement de déterminer une valeur assez précise grâce au maximum du pic de $\tan\delta$, mais aussi d'avoir des informations sur les dissipations (module E'') et sur d'autres mouvements moléculaires (relaxation β).

Expérimentalement, alors que l'essai réclame un échantillon aux faces et côtés rigoureusement parallèles, nous sommes confrontés à la déformation des échantillons sous l'effet du gonflement massique anisotrope.

La figure III.6 représente les différents spectres $\tan\delta$ obtenus pour des échantillons de dimensions rectangulaires très proches de celles des échantillons de DSC, après des durées d'immersion semblables. Etant donné la forte dissipation visqueuse après deux heures d'absorption, nous devons tracer deux graphes d'échelles différentes en ordonnée.

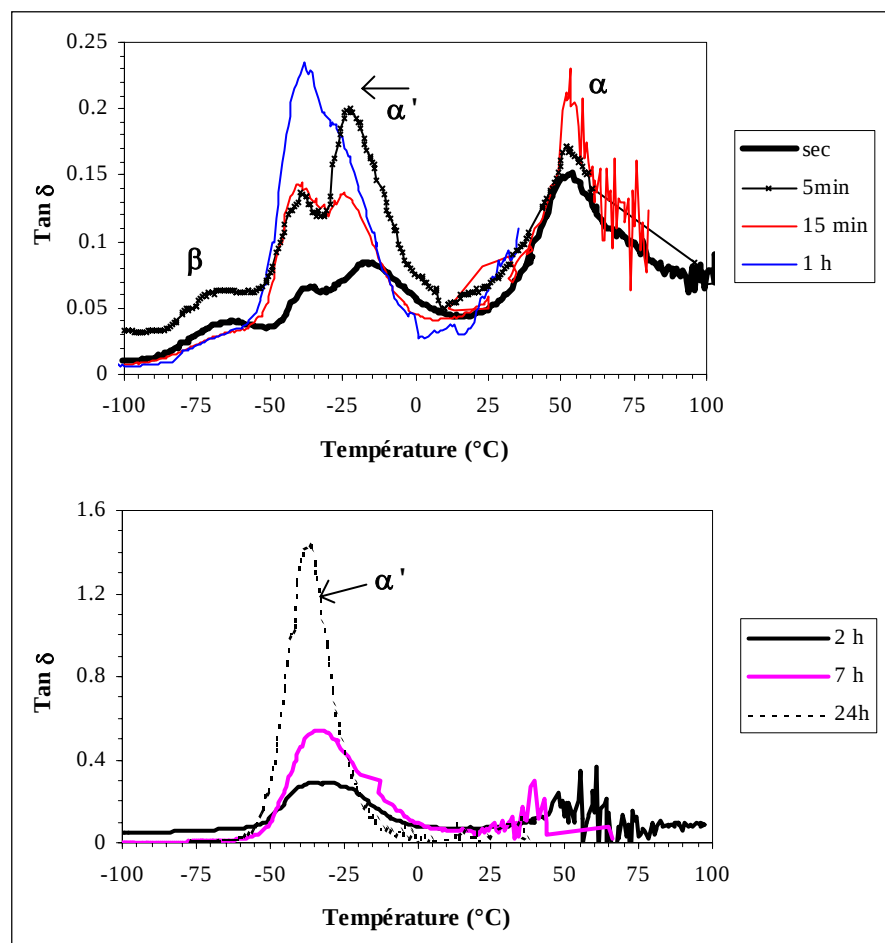


Figure III.6 Spectres DMTA des films pour plusieurs durées d'absorption

On distingue une évolution des pics sur les spectres des échantillons suivant la durée d'immersion dans la colle-solvant. La relaxation β du PA11 évolue progressivement de -64°C (PA11 sain) à une zone entre -80°C et -70°C dans les premières heures d'absorption (Fig.III.7). Aux faibles absorptions, une fraction amorphe du PA11 touchée par le solvant ($T\alpha'$) provoque l'apparition d'un pic autour de -16°C . Lorsque la durée d'immersion augmente, $T\alpha'$ décroît jusqu'à -27°C et semble se confondre avec une relaxation située entre -33°C et -37°C , qui est toujours présente quelle que soit l'absorption, et dont l'intensité augmente considérablement après 1 h. Or ce domaine de température est similaire à celui de durcissement de la colle (-36°C), aussi nous pensons que lorsque la colle imbibe l'échantillon (100% en masse soit plus de 100% en volume entre 2 h et 7 h d'immersion), elle se solidifie au passage de cette température et masque tous les phénomènes liés au mouvement des chaînes de polymère. Ainsi, lorsque $T\alpha'$ devient inférieure à -30°C environ, on ne peut plus distinguer ni le pic α' ni le pic de la transition β .

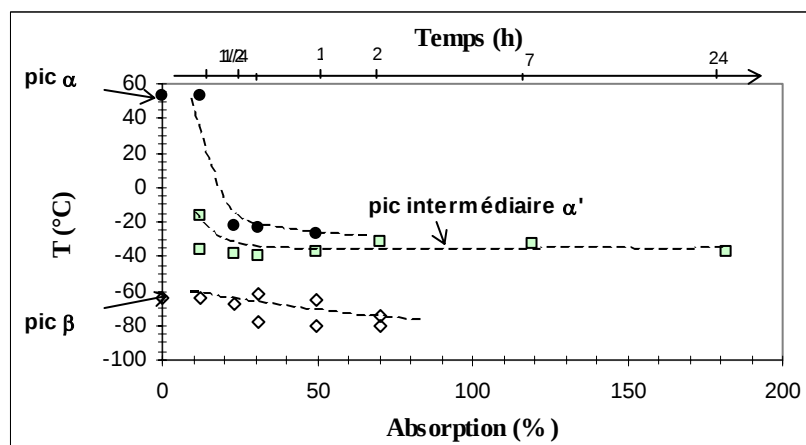


Figure III.7 Evolution de la température des relaxations α (α') et β en fonction de l'absorption de colle (α : fond sombre, α' : fond grisé, β : fond clair)

Pour vérifier l'hypothèse précédente, nous avons fait la même étude sur des échantillons de PA11 gonflés par de l'acide formique et de l'acide acétique. En effet, les acides ont la propriété de détruire les liaisons hydrogène (l'acide formique dissout la plupart des polyamides), tout comme le solvant de la colle. L'absorption pour les acides est plus lente et plus modérée mais atteint néanmoins une valeur à saturation de l'ordre de 25% en masse. On observe sur les spectres DMTA une disparition des pics α et β et une diminution progressive de la température attribuée à la relaxation α modifiée, $T_{\alpha'}$, vers des valeurs inférieures à -40°C (Fig.III.8), contrairement à ce qui est relevé après absorption de colle.

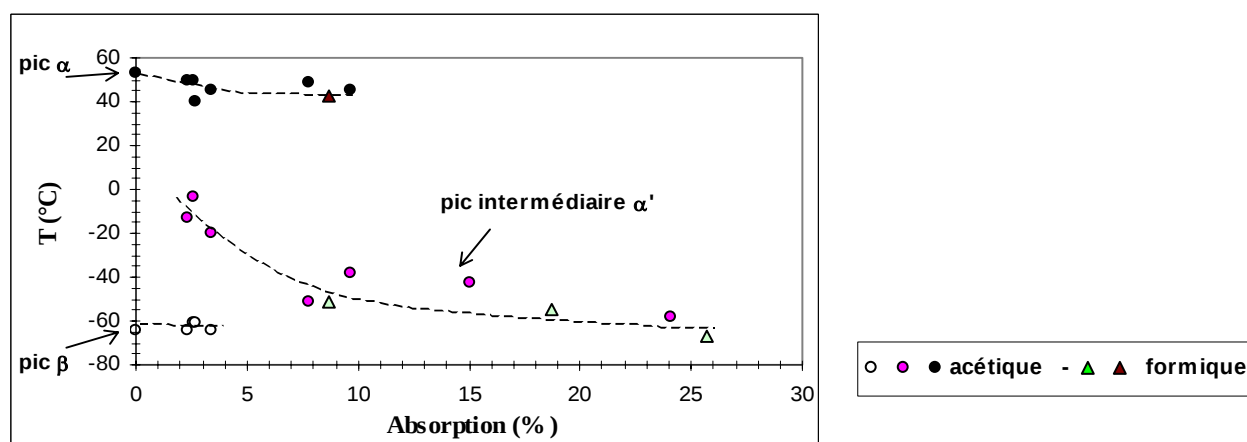


Figure III.8 Evolution de la température des relaxations α , α' et β (max. de $\tan\delta$) en fonction de l'absorption d'acide formique (Δ) et d'acide acétique (o) - (α : fond sombre, α' : fond grisé, β : fond clair)

On relève également une augmentation du module réel vitreux E' aux basses températures lorsque le pourcentage de colle absorbée par l'échantillon est important. Autour de -100°C , E' est alors de l'ordre de 2 à 3,5 GPa et sa valeur est dispersée, alors qu'il est compris entre 1,5 et 2 GPa pour le PA11 sain où les mesures sont très reproductibles. Par contre, le module réel E' mesuré à 20°C diminue en fonction du pourcentage de colle (Fig.III.9) et traduit l'effet du solvant sur les liaisons entre chaînes de PA11.

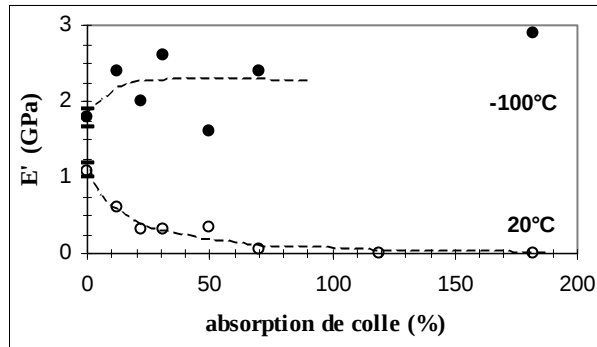


Figure III.9 Valeurs du module réel à -100°C (●) et 20°C (○) en fonction de l'absorption de colle

En conclusion, la présence d'une faible quantité de colle diminue la température de transition vitreuse et le module à 20°C du PA11. Cependant, dans le cas d'une forte quantité de colle absorbée, aux basses températures ($< -35^{\circ}\text{C}$), il semble que la solidification de la colle masque les phénomènes liés au PA11.

I.2.2. Influence sur les propriétés mécaniques

Les essais de traction (cf. chap.II) ont été réalisés sur les films 250 μm pour les durées d'absorption de 1 h, 2 h, 7 h et 24 h, à différentes vitesses (0,5 à 50 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$). Du fait de l'hétérogénéité du matériau, nous n'interpréterons pas les valeurs à rupture.

Dès les faibles durées d'absorption (1 h, 56%), le module élastique, E , ainsi que la contrainte au seuil d'écoulement, σ_y , diminuent d'un tiers environ par rapport à leur valeur initiale, quelle que soit la vitesse d'essai (Fig.III.10.a. et b.). Les valeurs du module E et de la contrainte σ_y , d'autant plus faibles que le pourcentage de colle absorbé est élevé, montrent que la présence de la colle diminue les interactions entre chaînes et facilite leur mobilité.

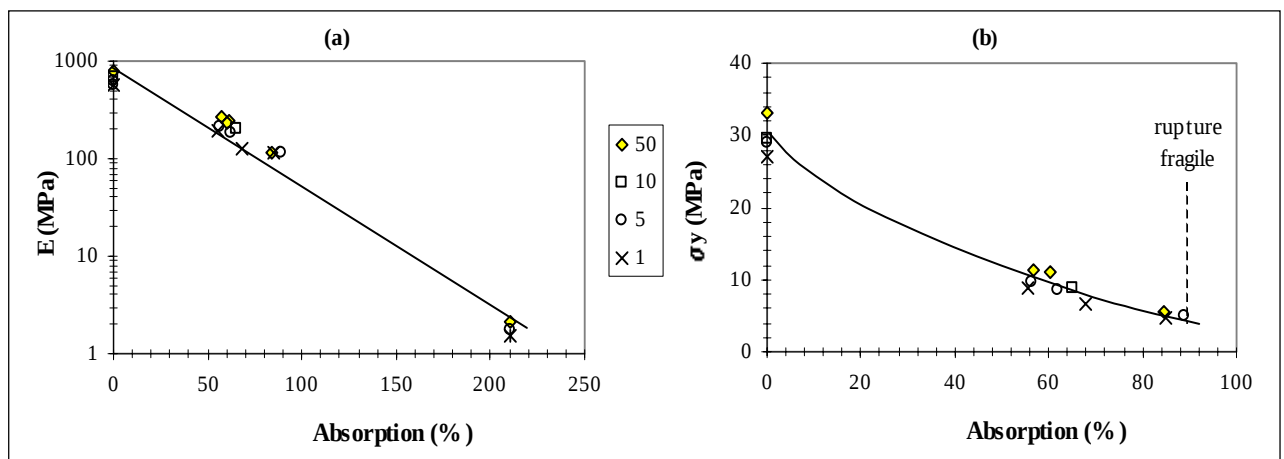


Figure III.10 Evolution du module d'Young (a) et de la contrainte au seuil d'écoulement (b) en fonction de l'absorption de colle (pourcentages massiques) pour des vitesses de 1, 5, 10 et 50 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$

Il apparaît deux domaines d'absorption distincts sur les courbes de traction expérimentales :

- pour une absorption inférieure à 100% (durée inférieure à 7 h), les courbes de traction présentent un seuil d'écoulement suivi d'un renforcement structural plus ou moins prononcé selon la vitesse d'essai, et des allongements à rupture conséquents. Ceci indique une cohésion suffisante du polymère pour permettre un réarrangement structural par orientation des chaînes macromoléculaires et conduire à une résistance accrue (Fig.III.11.a).

- pour des durées d'absorption supérieures à 7 h, la courbe est de type fragile avec une zone linéaire très réduite ce qui permet de supposer une rupture dans la phase amorphe avant tout réarrangement des parties cristallines éventuellement épargnées (Fig.III.11.b). Des défauts (inclusions de colle) pourraient être à l'origine de cette rupture prématurée. La température de transition vitreuse est alors assez basse et le matériau semble moins sensible à la vitesse d'essai (dans cette gamme de 0,5 à 50 mm.min^{-1}).

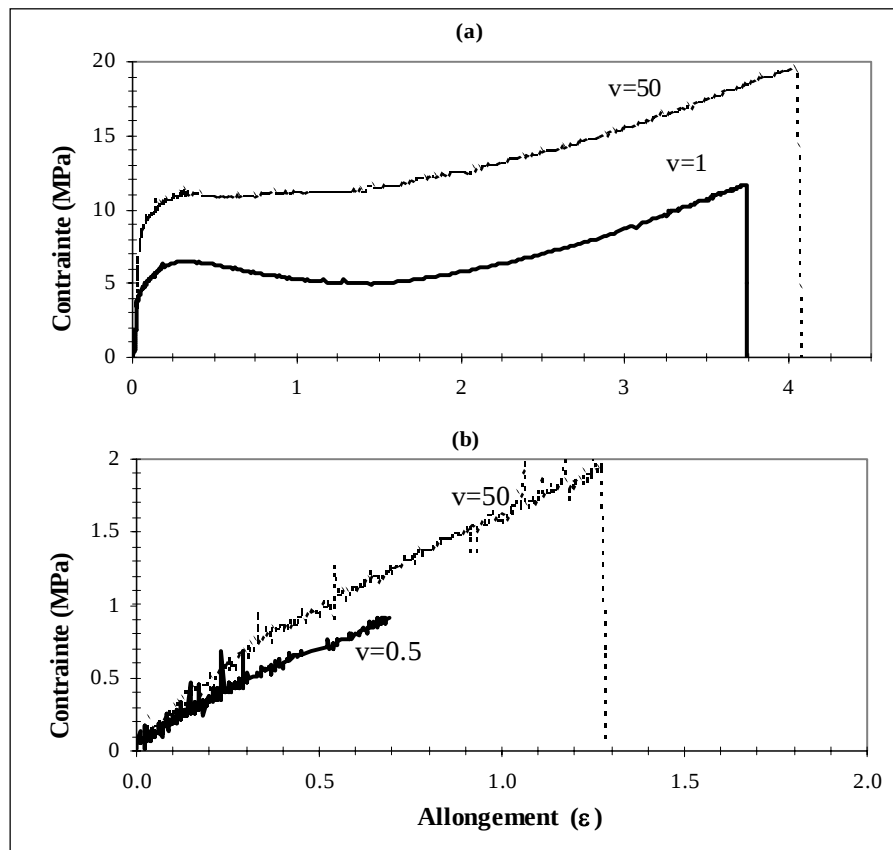


Figure III.11 Courbes de traction expérimentales contrainte/allongement
a) durée d'immersion de 2 h et vitesses de traction de 1 et 50 mm.min^{-1}
b) durée d'immersion de 24 h et vitesses de traction de 0,5 et 50 mm.min^{-1}

I.2.3. Observation de la microstructure

Les échantillons rectangulaires soumis à l'absorption de colle ont été scindés en 2 parties. L'une a été analysée par DSC comme nous l'avons précédemment exposé, alors que l'autre partie a été observée par MEB sur la tranche (Fig.III.12).

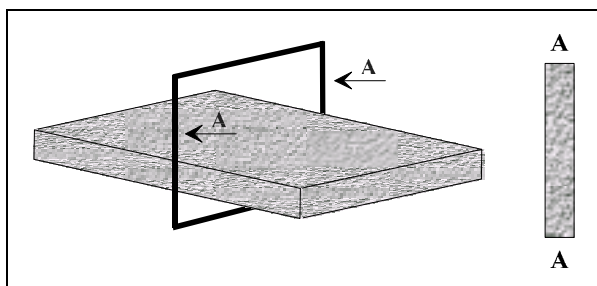


Figure III.12 Découpe des échantillons testés par DSC ou observés par MEB

Trois échantillons ("sec", 15 min, 7 h d'absorption de colle) ont été observés. La découpe au cutter entraîne certaines irrégularités du relief de la surface qui sont accentuées lorsque le polymère est gonflé de colle après 24 h d'immersion (Fig.III.13).

On remarque la présence de nodules de 30 à 100 nm de diamètre parsemant toute la surface, avec une densité qui augmente avec la durée d'immersion, et qui proviennent vraisemblablement de la colle. Ces nodules n'ont été décelés ni sur les échantillons de colle séchée sur lame de verre (cf. chap.II §III.2.2), ni sur une surface de PA11 badigeonnée de colle. Or dans ces deux derniers cas, on observe en réalité un dépôt de colle séchée plus ou moins épais et il est possible que les nodules soient masqués dans les anfractuosités de la structure très poreuse.

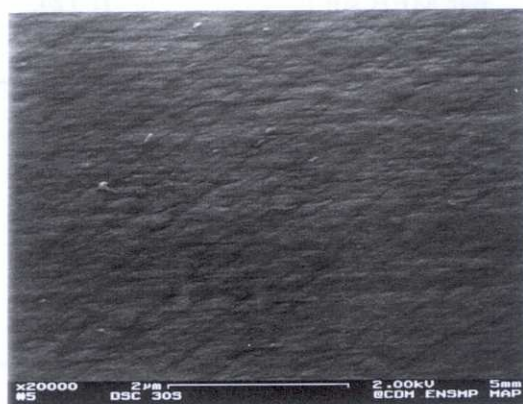
Synthèse

La colle solvant possède des qualités de "mise en solution" du PA11, c'est à dire qu'elle engendre un gonflement très important du polymère, une destruction progressive des liaisons dans les zones amorphes (diminution de la T_g) et cristallines (diminution et élargissement de la zone de fusion). La perturbation des liaisons hydrogène du PA11 se traduit par la modification des propriétés mécaniques du matériau.

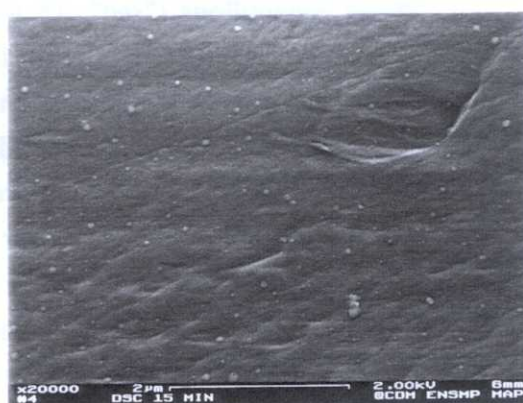
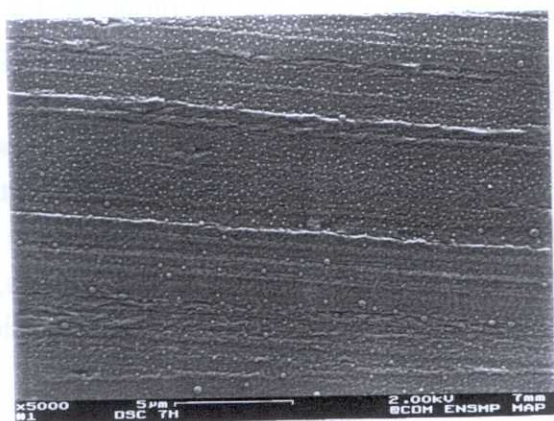
La colle ne dissout pas pour autant le PA11, même après 24 h d'immersion. A titre de comparaison, l'absorption de m-crésol (ou 3 méthylphénol) par un film de PA11 atteint 25% en masse après 5 minutes d'immersion et, sous agitation à 25°C, la dissolution est totale en 30 minutes environ (expérience).

La colle-solvant est donc capable de créer une couche caoutchoutique de polymère, nécessaire pour favoriser l'interpénétration lors de la mise au contact des deux parties massiques. Nous allons par la suite caractériser l'évolution de la colle-solvant dans un joint collé.

a)



b)



c)

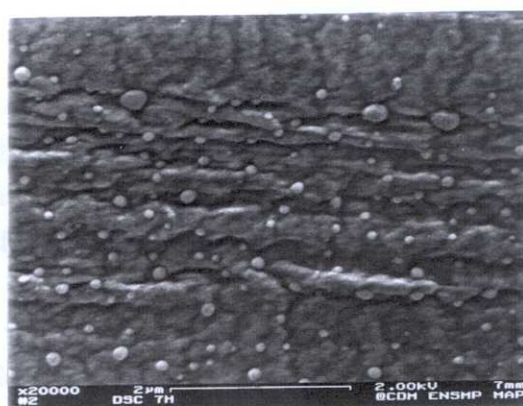
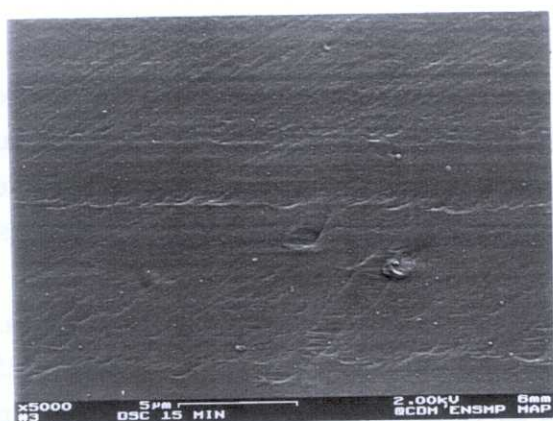


Figure III.13 Observation des échantillons PA11 après immersion a) quelques secondes b) 15 min c) 7h (deux grossissements)

I.3. Suivi du solvant dans le joint collé

La diffusion de la colle-solvant dans le joint massif peut être à priori caractérisée par l'un ou l'autre de ses deux principaux constituants : le solvant et les chaînes de polyamide. Ce paragraphe s'attache à mettre en évidence l'évolution du solvant dans un joint collé, formé de deux films en PA11.

I.3.1. Evaporation au cours du séchage

On suit, en fonction du temps de séchage à trois températures (20°C, 40°C et 75°C), l'évolution de la masse d'éprouvettes collées ainsi que celle d'éprouvettes "témoin" constituées de films de PA11 non collés (même géométrie mais absence de colle).

Les éprouvettes témoin permettent d'évaluer la perte de masse réelle de colle des éprouvettes de pelage, c'est-à-dire la perte de masse globale corrigée de la perte en eau. Pour ceci, on a vérifié que la variation de masse pour un film de PA11 conservé à 20°C était négligeable. De plus, on attribue la perte de masse des éprouvettes témoin à la seule évaporation d'eau contenue initialement dans le PA11.

On voit que la majorité du solvant demeure dans l'éprouvette lorsque celle-ci est soumise à un séchage aux températures de 20°C et 40°C, inférieures à la température de transition vitreuse du PA11 sain, pour des durées de l'ordre de 5000 h (Fig.III.14). A 75°C, la disparition du solvant est plus conséquente, mais s'effectue néanmoins très lentement. Pour des durées de séchage de 0 à 2000 h, il reste plus de 50% du solvant initial vaporisé.

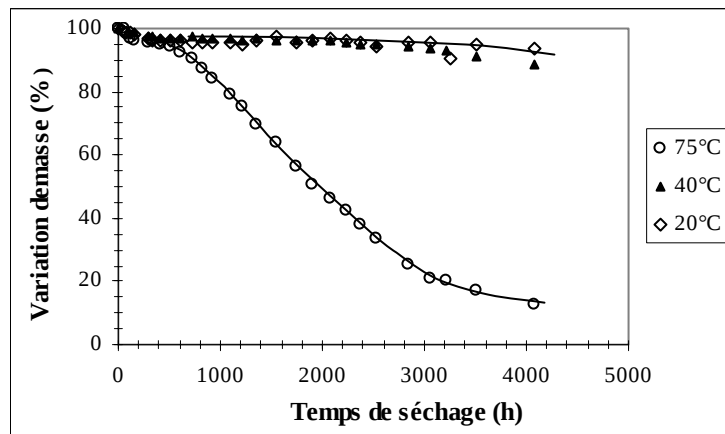


Figure III.14 Perte de masse des éprouvettes de pelage, corrigée de la perte en eau, pour un séchage à 20, 40, 75°C

I.3.2. Diffusion du solvant dans une éprouvette collée

La zone de collage, gonflée par la présence de solvant, se caractérise par une température de transition vitreuse plus faible que la Tg du PA11 sain (cf. §I.2.1). La température (7,5°C, 20°C, 40°C, 60°C, et 75°C) et la durée de séchage (de 1 h à 1000 h) influent sur la répartition du solvant dans la zone de collage, puis dans l'éprouvette entière ce qui se reflète sur les spectres DMTA.

Nous avons choisi de suivre le module de perte E'' pour caractériser les températures et les intensités des relaxations α et β car son évolution est plus marquée que celle de $\tan\delta$, plus traditionnellement utilisée.

Pour compléter ces mesures, nous avons également testé les films "témoins" PA11 séchés à 40°C, 60°C, 75°C afin d'évaluer l'influence du séchage (température, temps et/ou perte en eau) sur les relaxations. Par la suite, pour marquer la présence du solvant, nous noterons "T" les températures des films témoin en PA11 et " $\tilde{T}$ " les températures caractérisant les éprouvettes collées.

On distingue sur les spectres E'' , selon l'état de l'éprouvette collée, 2 ou 3 pics qui correspondent aux différentes relaxations :

- pic α à une température proche de la température de la relaxation α du PA11 sain ($46 \pm 1^\circ\text{C}$)
- pic α' que nous avons attribué à une fraction de PA11 plastifiée par le solvant
- pic β dans la zone de température de la relaxation β du PA11 ($-69 \pm 1^\circ\text{C}$)

La figure III.15 montre l'évolution des pics α , α' et β en fonction de la température et du temps de séchage, illustrant les résultats décrits dans les colonnes du tableau III.1.

Allure des spectres expérimentaux	Epaulement du pic β	3 pics distincts	Epaulement du pic α	Pics α et α' confondus : 2 pics
Illustration	Fig.III.15 b)	Fig.III.15 c)	Fig.III.15 d)	Fig.III.15 e)
Température (°C) et durée (h) de séchage	7,5°C - 5 h 7,5°C - 25 h	7,5°C- 100 à 500 h 20°C - 5 à 500h 40°C - 1 à 500 h 60°C - 1 h	40°C - 500 h 75°C - 5 h	40°C- 1000 h 60°C- 100 à 500 h 75°C - 5 h

Tableau III.1 Evolution des différentes positions du pic α' selon les conditions de séchage expérimentales

Evolution des températures des relaxations (Fig.III.16)

A basse température (7,5°C et 20°C) $\tilde{T}_{\alpha'}$ augmente lentement au cours du temps mais reste bien distincte de $\tilde{T}_{\alpha}$, et inférieure à -10°C , même après 500 h de séchage (Fig.III.15.b-c et III.16.a) Aux températures les plus élevées (60°C et 75°C), le pic α se confond rapidement avec la relaxation α' en un pic unique, large, dont la température semble se stabiliser dans une zone entre 30°C et 35°C, sur les durées de séchage étudiées (Fig.III.15.d et 16.a).

Pour une température de séchage de 40°C, le comportement apparaît plus complexe puisque $\tilde{T}_{\alpha}$ demeure, jusqu'à des durées de séchage de l'ordre de 500 h, légèrement supérieure à la température T_{α} du PA11 sain.

A cette température de 40°C, une évolution compatible avec notre échelle de temps d'observation permet de voir tous les phénomènes :

- la diffusion progressive du solvant dans le joint (la température $\tilde{T}_{\alpha'}$ augmente de manière plus rapide qu'à 7,5°C et 20°C) qui touche une épaisseur importante après 1000 h.

- l'influence du séchage sur le polymère pour les durées les plus courtes. Par similitude avec ce qui est observé sur les films PA11, nous proposons d'expliquer la légère augmentation de $\tilde{T}_{\alpha}$ jusqu'à des durées de 500 h par l'influence du séchage sur les parties massiques externes du joint, en PA11. En effet, lorsque les films PA11 sont séchés en étuve la température et/ou la disparition de l'eau entraînent un déplacement de T_{α} d'une valeur de 46°C dans une zone entre 50°C et 56°C (Fig.III.16.b).

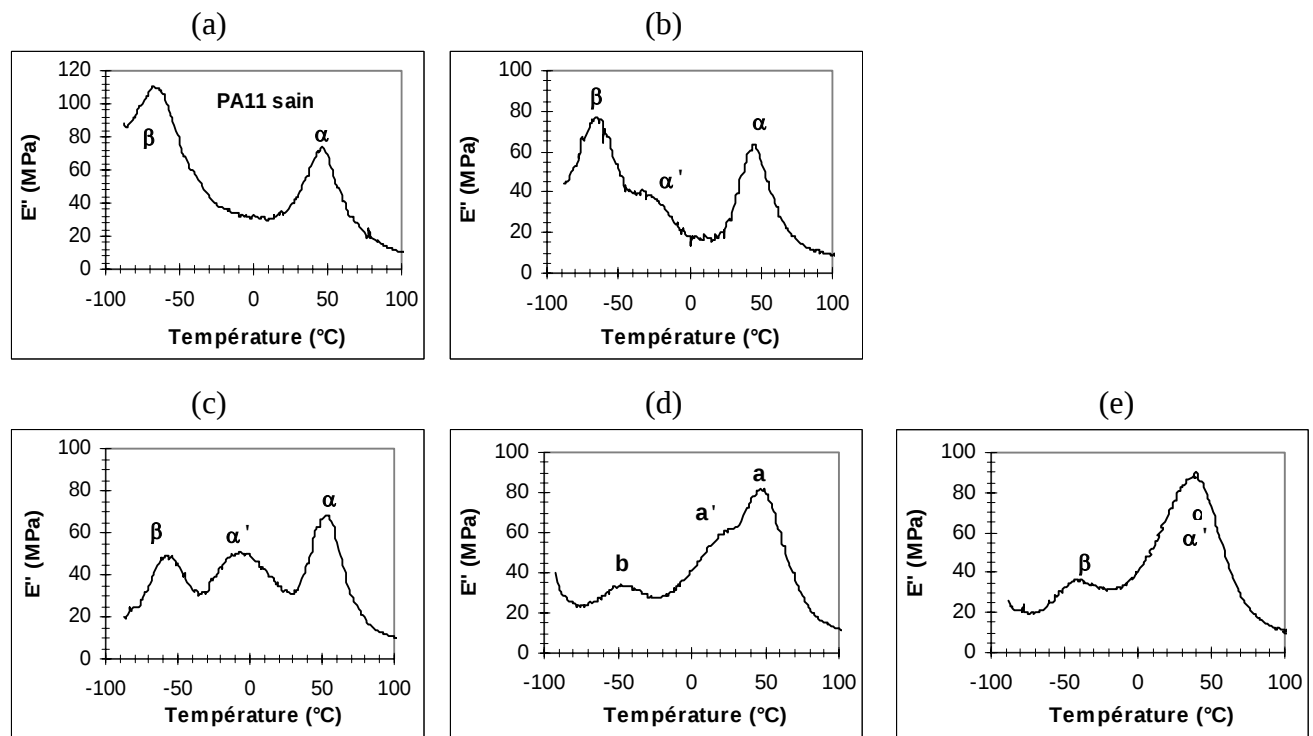


Figure III.15 Evolutions du module E'' pendant le séchage (cf. TabIII.1)

(a) matériau polyamide 11 sain (b) à (e) exemples de spectres caractéristiques avec des conditions de temps et de température de séchage plus exigeantes

Le solvant, comme le suggérait déjà la variation de masse des éprouvettes, touche une épaisseur plus ou moins importante de l'éprouvette. Nous pouvons schématiser sa répartition de manière simplifiée en une zone interfaciale collée, profondément modifiée par la présence de solvant ($\tilde{T}_{\alpha'}$), et une partie de l'éprouvette constituée par le PA11 "sain" ou très peu plastifié dont la température de transition est de l'ordre de T_{α} .

Aux températures les plus élevées, l'ensemble du joint est progressivement concerné par la diffusion du solvant d'où une température $\tilde{T}_{\alpha'}$ plus basse et un pic plus large, alors qu'à basse température le solvant reste confiné dans une zone plus réduite. Il semblerait donc qu'à 20°C, la perte de solvant mesurée se fasse principalement par les bords de l'éprouvette (les seuls au contact de l'air libre et sur lesquels un léger débordement de colle est possible lors de la réalisation du joint). A haute température (par rapport à la T_g du PA11 sain), l'évaporation beaucoup plus conséquente se produirait par les surfaces après diffusion à travers l'épaisseur.

Il n'y a par ailleurs aucune relation simple entre la variation de $\tilde{T}_{\alpha'}$ et la masse résiduelle des échantillons après séchage. On peut invoquer diverses raisons : le nombre réduit des échantillons, les faibles variations de masse mises en jeu et la disparition simultanée de l'eau et du solvant.

La position du pic β dépend également de la température d'exposition (Fig.III.16.a) :

- aux températures de 7,5°C et 20°C, $\tilde{T}_{\beta}$ est quasi constante et égale à celle du PA11 sain
- aux températures de 40°C, 60°C, 75°C, $\tilde{T}_{\beta}$ augmente rapidement dans une zone de -60°C à -50°C (voire -40°C pour un séchage 24 h à 75°C). Cette augmentation est similaire à l'évolution du pic β sur les échantillons PA11 sains séchés où T_{β} varie entre -43°C et -62°C.

Il semble donc que les interactions entre les groupes responsables de la relaxation β soient renforcées par une exposition à température élevée, sans que l'on soit en mesure de distinguer d'influence du solvant sur T_{β} .

Evolution des intensités des relaxations

On observe (Fig.III.17) :

- une diminution légère de l'intensité α à 20°C et 7,5°C puisqu'une partie des molécules modifiées par la présence du solvant intervient dans le pic α' et donc une augmentation d'intensité globale de la relaxation α' lorsque les pics α et α' sont confondus.
- l'influence de la température d'exposition sur les variations de la relaxation β . En effet, son intensité, qui fluctue autour d'une valeur moyenne quelle que soit la durée, diminue d'autant plus que la température de séchage augmente.

Par comparaison avec l'intensité moyenne de la relaxation α du PA11 sain (72 ± 5 MPa), l'évolution de l'intensité des pics E'' des joints collés conforte les hypothèses précédentes concernant l'action du solvant sur les parties amorphes et sa répartition dans l'épaisseur du joint, en fonction de la température de séchage. Ainsi, alors que le rapport des aires β/α des pics E'' (ou le rapport des intensités) est supérieur à 1 pour le PA11 sain, on observe dans le cas des échantillons collés, comme pour les films séchés, une diminution du rapport β/α de 1,6 à 0,6 pour 40°C, 60°C et 75°C. Aux basses températures (7,5°C et 20°C) on reste dans la zone correspondant au PA11 sain. La diminution de la valeur β/α est donc fonction de la température mais elle est indépendante de la durée d'exposition (Fig.III.18).

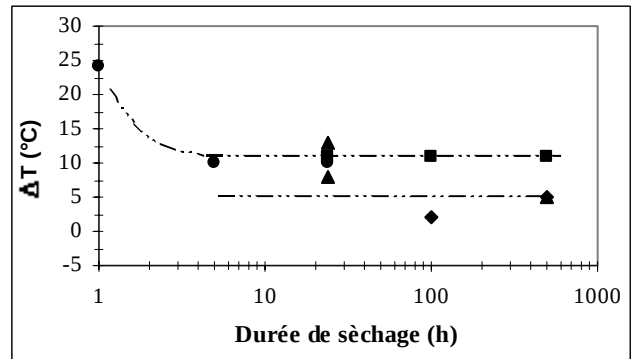
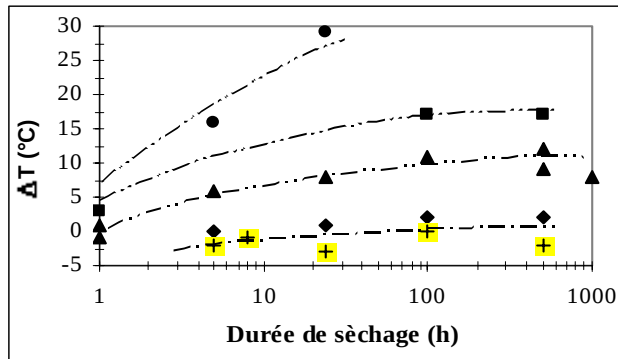
Bien que l'évolution du rapport β/α des films collés sous l'action de la température de séchage aille dans le même sens que celle des films en PA11 séchés, la présence du solvant semble néanmoins favoriser les mouvements moléculaires responsables de α .

La nature des mouvements qui interviennent dans les relaxations α et β du PA11 est discutée (cf.chap.I). Les mouvements responsables de la relaxation α ont souvent été attribués à des portions de chaînes, en particulier aux mouvements des groupes CONH liés par des liaisons H, et ceux de β , aux groupes amides non liés par des liaisons hydrogène. Mais Serpe et Chaupart (1996) ont montré un désaccord entre l'évolution du pic β et celle du rapport CONH liés/CONH non liés déterminé par IR. Par ailleurs, ils ont relevé, suivant la nature des molécules de solvant, une capacité à modifier les

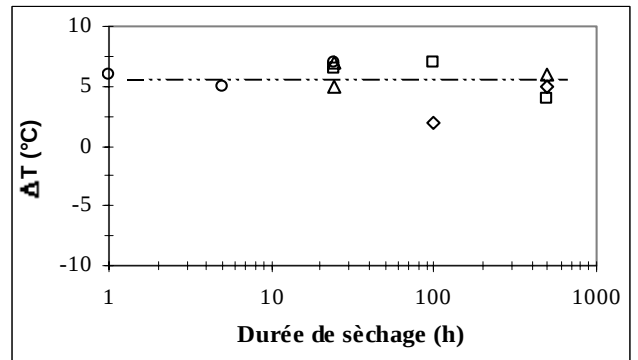
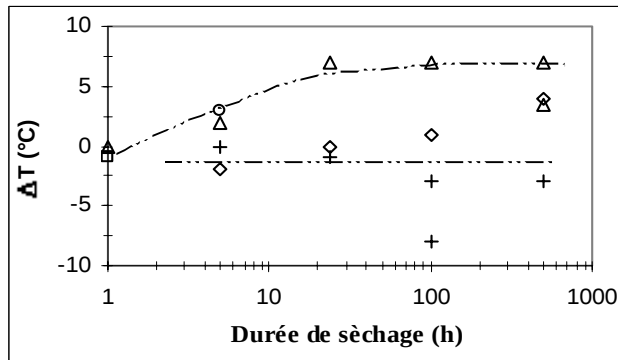
(a) Joints collés

(b) Films PA11

pic β



pic α



pic α'

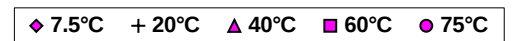
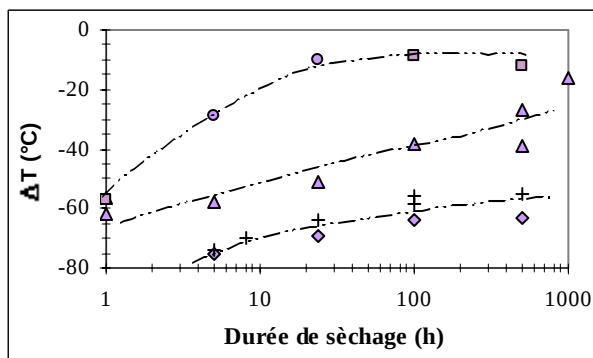


Figure III.16 Evolution de ΔT , différence entre la température du maximum du module de perte E'' pour le PA11 sain et celle mesurée au cours d'un séchage à 7,5°C, 20°C, 40°C, 60°C, 75°C sur :

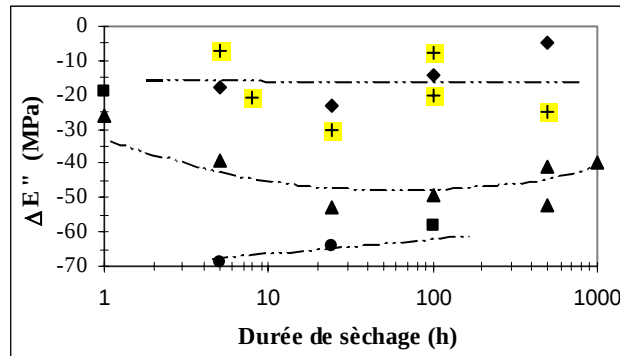
(a) des joints collés (pic β , pic α , pic α')

(b) des films PA11

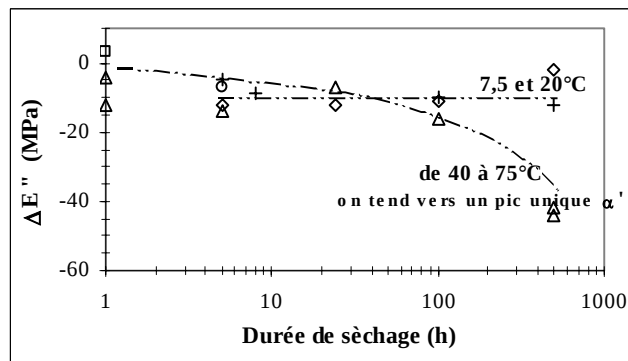
Le tracé des courbes s'attache à illustrer les principales tendances observées lors du séchage

Jointes collés

pic β



pic α



pic α'

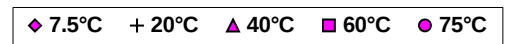
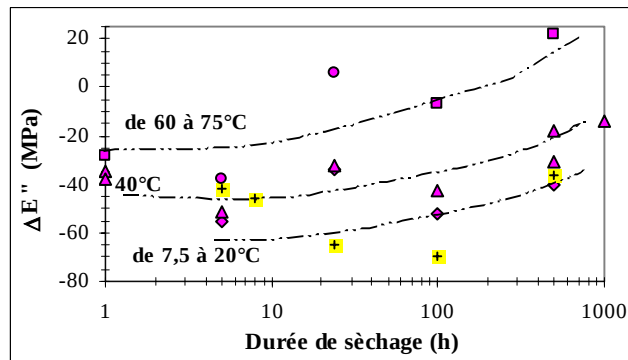


Figure III.17 Evolution de $\Delta E''$, différence entre la valeur du maximum du module de perte pour le PA11 sain et celle mesurée sur des joints collés au cours d'un séchage à 7.5°C, 20°C, 40°C, 60°C, 75°C

Le tracé des courbes s'attache à illustrer les principales tendances observées lors du séchage

conformations cis ou trans entre les chaînes de PA11 et un effet plastifiant ou antiplastifiant de ces molécules sur la phase amorphe. Ils proposent de lier les relaxations α et β aux mouvements de segments, incluant les groupe CONH, dans différentes conformations de chaînes : conformation trans entraînant une structure plus compacte pour α et conformation cis pour β .

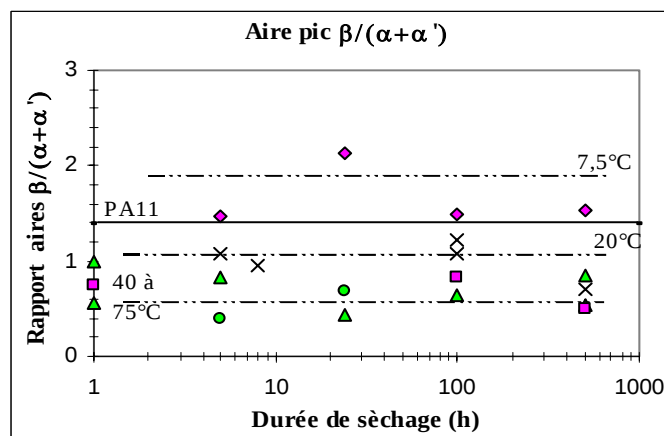


Figure III.18 Rapport des intensités des pics $\beta/(\alpha+\alpha')$ du module de perte E'' des joints collés séchés à 7,5°C, 20°C, 40°C, 60°C et 75°C

Notre étude sur les films PA11 montre que l'augmentation de la température d'exposition semble jouer un rôle antiplastifiant par un renforcement de l'intensité des liaisons impliquées dans les relaxations (augmentation de T_α et de T_β). D'autre part, malgré la grande dispersion sur les intensités du module de perte", E''_β tend à diminuer, contrairement à E''_α , ce qui s'inscrirait dans le mécanisme de changement de conformations proposé par Serpe et Chaupart et non dans un rapport CONH liés/CONH non liés.

Synthèse

La majorité du solvant reste dans les éprouvettes collées film/film lors d'un séchage à 20°C et 40°C (températures inférieures à la transition vitreuse du PA11 sain), alors qu'une évaporation plus conséquente a lieu à 75°C par diffusion à travers l'épaisseur de l'éprouvette. En effet, il semble que la présence du solvant diminue les interactions entre chaînes de PA11 (en désorganisant les liaisons H) d'où l'apparition d'une transition α' intermédiaire à une température plus faible que la T_g du PA11. Peu à peu, à haute température, le solvant gagne l'ensemble de l'éprouvette (la température de transition α' se stabilise à une valeur légèrement inférieure à T_α , et on note une augmentation du nombre de molécules impliquées dans cette transition α'), puis une partie du solvant s'évapore.

Le solvant ne semble pas jouer un rôle important sur les mouvements et interactions moléculaires responsables de la relaxation β : l'évolution de T_β comme celle de l'intensité est semblable à l'évolution d'un film PA11 sain sous l'effet de la température. Un changement de conformations des molécules du PA11 pourrait participer à l'évolution des relaxations observées.

II. INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LA RESISTANCE DES JOINTS

La résistance du joint est conditionnée par l'efficacité de l'interdiffusion des chaînes PA11 dont dépend également le mécanisme de rupture plus ou moins consommateur d'énergie. La formation du joint résulte de deux processus qui sont la disparition du solvant et la diffusion des chaînes polymères après la mise en contact des deux parties en PA11. Elle sera influencée par des paramètres tels que la température et la durée de séchage ou de pré-séchage ainsi que par la quantité de colle initiale. La résistance globale du joint, mesurée par le test de pelage, sera également fonction de ces paramètres que nous allons étudier séparément ci-après.

II.1. Durée de pré-séchage

Procédure expérimentale

Dans cette expérience, les éprouvettes sont réalisées selon la procédure décrite au chapitre II (§III.3.2) avec un protocole de séchage basé sur celui des assemblages collés tube/manchon : 2 h à 20°C (t_A), puis 24 h à 40°C.

On fait varier la durée entre le dépôt de colle et la mise en contact des éprouvettes, durée de pré-séchage, t_0 , et le temps de séchage du joint collé à 20°C, t_1 , en gardant $t_A = t_0 + t_1$ constant (= 2 h).

Pour chacune des éprouvettes, une première moitié sert de référence (réalisation du joint immédiatement après le dépôt de colle, $t_0 = 0$ h) et une seconde moitié est collée avec une durée t_0 variable (5, 15, 30 et 60 minutes). Ceci permet de comparer l'influence du temps de diffusion sur la résistance du joint lorsque t_0 varie en traçant, pour chaque durée t_0 , le rapport :

$$\frac{P(t_0)}{P(0)} = \frac{G(t_0)}{G(0)} = f(\log v)$$

où $G(0)$ (resp. $P(0)$) est l'énergie (resp. la force de pelage) pour chaque vitesse v sur la moitié référence et $G(t_0)$ (resp. $P(t_0)$) l'énergie (resp. la force de pelage) lorsque t_0 varie (Fig.III.19).

Cette représentation considère la valeur des intensités des forces, sans prendre en compte les différents mécanismes de rupture qui peuvent intervenir. C'est la raison pour laquelle le graphe III.19.a est limité au domaine des faibles vitesses où le stick-slip n'est pas observé (jusqu'à 5 mm.min⁻¹).

Résultats

On note une diminution du rapport des forces dès $t_0 = 5$ min avec une chute de résistance très conséquente à partir de $t_0 = 15$ min.

Pour $t_0 = 30$ min et 60 min, la résistance du joint semble encore diminuer légèrement, et représente environ 20% de la résistance initiale du joint. Le résultat obtenu pour 30 minutes, inférieur à celui pour 60 minutes provient certainement d'une différence dans le pourcentage massique de colle déposée sur les deux éprouvettes (supérieur dans le cas $t_0 = 60$ min). Il est donc difficile de dire si au-delà de 30 minutes de pré-séchage l'adhésion continue à diminuer ou reste proche d'une valeur limite.

L'évaporation d'une partie du solvant est importante dans le cas d'une exposition à l'air à 20°C (dans les 10 premières heures, la quantité de solvant qui s'évapore de la surface d'un film de PA11 est de l'ordre de 20 à 25% en masse), alors que lors de la mise au contact immédiate des 2 films, la majorité du solvant reste dans l'éprouvette, même après des durées de séchage élevées (cf. §I.3). Or pendant ce temps de pré-séchage t_0 , le solvant s'évapore et pénètre simultanément dans le PA11. Par conséquent, il n'est pas possible de relier l'évolution du rapport $G(t_0)/G(0)$ avec le temps de contact t_1 car les conditions évoluent au cours du temps (en particulier la concentration en solvant), et le coefficient de diffusion $D(t_1)$ du polymère est différent pour chacune des durées t_1 .

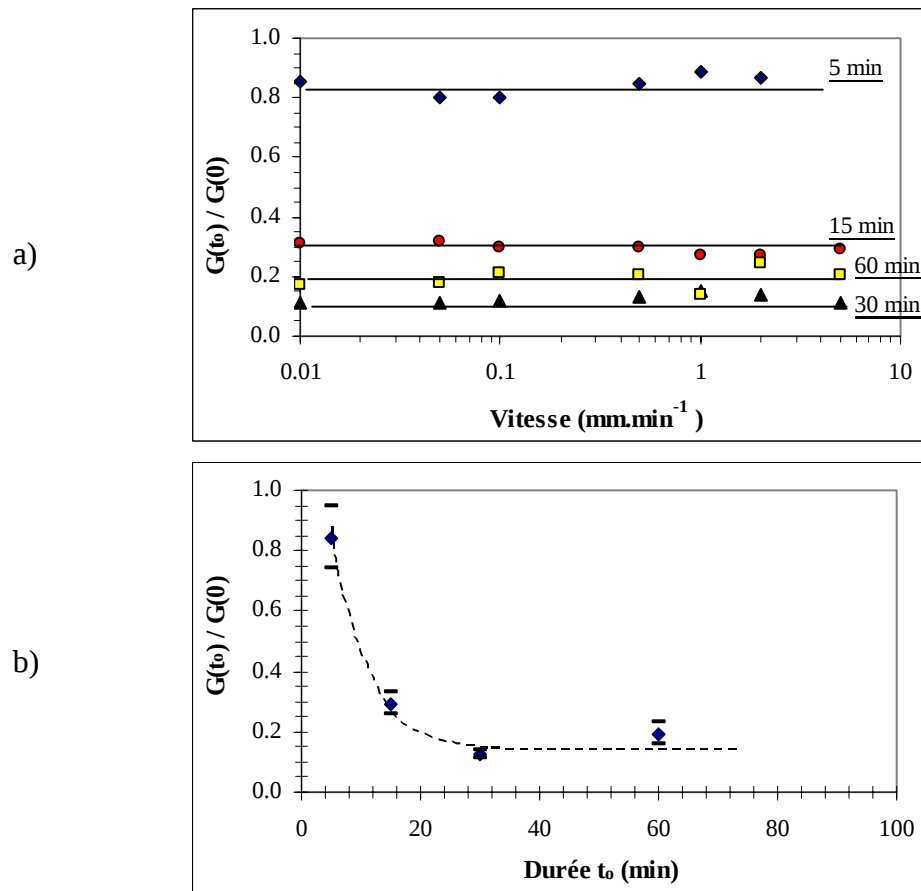


Figure III.19 Influence du temps de pré-séchage t_0 sur la résistance des joints collés

(a) rapport $G(t_0)/G(0)$ en fonction de la vitesse de pelage

(b) rapport $G(t_0)/G(0)$ (moyenné sur l'ensemble des vitesses) en fonction du temps t_0

La variation de t_0 modifie également le mécanisme de rupture. On observe de manière générale, pour la majorité de nos expériences, deux types de ruptures bien distincts :

- une rupture de type "continue", dont les faciès après rupture peuvent être différents, mais pour laquelle la force à rupture oscille autour d'une valeur moyenne,

II.2. Durée et température de séchage

Nous avons souhaité caractériser les premiers stades de l'adhésion et, à cet effet, choisi une température de séchage modérée (20°C) qui permet d'avoir une évolution de la diffusion assez lente après contact, tout en restant proche des conditions réelles d'élaboration des joints. Cette première partie se poursuit par une étude des effets du séchage sur une gamme de températures plus importante (de 7,5°C à 75°C) et sur des durées plus longues (jusqu'à 500 h).

II.2.1. Etude des premières heures de séchage à 20°C

Nous avons mesuré la résistance du joint par pelage après différentes durées de séchage (15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 5 h, 7 h, 24 h), puis observé les faciès de rupture par MEB. La durée de pré-séchage est égale à zéro, c'est-à-dire que l'on réalise le contact immédiatement après séchage.

Evolution de la résistance du joint (Fig. III.21)

Un palier apparaît au bout de 5 h à 7 h de contact, précédé d'une augmentation rapide de la résistance puisque 50% de la valeur maximale est atteinte après 30 minutes de contact. Cependant, on voit que l'énergie de rupture ne suit pas une loi en $t^{1/2}$, contrairement à ce qui est constaté dans la littérature (cf. chap.I §II.4). De plus, on observe expérimentalement en début de séchage des zones d'adhésion effective réparties de manière assez hétérogène.

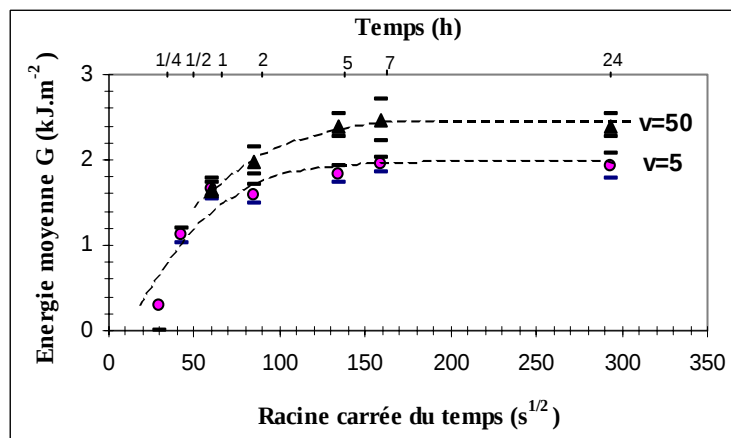


Figure III.21 Energie de pelage en fonction du temps de séchage (température ambiante) à $v=5 \text{ mm.min}^{-1}$ et $v=50 \text{ mm.min}^{-1}$ (pour $v=50$, les durées testées sont supérieures à 1 h de séchage)

A partir d'un quart d'heure de contact, l'ordre de grandeur de l'énergie de séparation est supérieure ou égale à 1 kJ.mol^{-1} . Si l'on suppose que l'interface consiste en un arrangement dense de liaisons C-C (ou semblables), nous pouvons estimer l'ordre de grandeur de l'énergie d'adhésion intrinsèque maximale : l'énergie de telles liaisons est de l'ordre de 40 kJ.mol^{-1} , une unité ne peut occuper une aire A de plus de $5 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, donc une mole de liaisons occuperait au plus $A \times N_A$, où N_A est le nombre d'Avogadro. Par conséquent, à une mole de liaisons correspondrait une énergie d'adhésion de l'ordre de la dizaine de J.m^{-2} (Shanahan et Bourges-Monnier, 1996 ; Shanahan et Bracho-Troconis, 1998). Les résultats expérimentaux montrent clairement que nos assemblages ne correspondent pas à une rupture "simple" de liaisons covalentes (ou liaisons plus faibles de type liaison hydrogène), mais qu'une partie de l'énergie mesurée

est attribuable aux différents types de dissipation mis en jeu lors de la séparation (extraction moléculaire, frottement visqueux, effets viscoélastiques ou plastiques...). De surcroît, l'effet de la vitesse de pelage sur l'énergie mesurée, pour la gamme de temps commune aux deux vitesses, c'est-à-dire supérieure à 1 h, corrobore cet argument.

Par la suite, l'étude menée sur une gamme de températures et de temps de séchage plus importante nous permettra de revenir sur ce point.

Description des faciès de rupture

Les observations au MEB ont été réalisées sur les faciès de rupture de l'éprouvette, pour des durées de contact variables, après pelage à 5 mm.min^{-1} (Fig.III.22). De manière générale, le procédé de vaporisation est à l'origine de la formation de petites plages non collées par manque de colle solvant entre les domaines où l'adhésion s'est développée.

Nous n'avons ici qu'une rupture de type "continu" (donc sans stick slip) et nous pouvons distinguer des zones non collées et des zones où l'adhésion a eu lieu, d'aspects variables selon la durée de diffusion. Ces dernières sont détaillées ci-dessous, en fonction de la durée de contact.

- 5 minutes : la tenue du joint est si faible que la séparation se produit en installant le dispositif de test. Néanmoins, on aperçoit sur les surfaces des zones non collées vierges, ainsi que des plages recouvertes de résidus allongés à l'aspect dendritique, qui témoignent d'un début de diffusion et d'un arrachage de la matière lors de la séparation (Fig.III.22.a-b).

- 15 minutes : la séparation du joint a lieu sous vitesse contrôlée et montre une diffusion plus complète. La structure plastifiée sous l'effet du pelage est plus construite, fine et de plus petite taille que les résidus observés à $t=5 \text{ min}$ (Fig.III.22.c). Macroscopiquement, pour ces deux durées, la surface est de couleur rouge orangée (du fait des couleurs propres au polymère, jaune, et à la colle, rouge).

La figure III.22-d illustre les différents profils relevés. A gauche de l'image, une partie non collée, en bordure de la zone arrachée, a un aspect plus ou moins poreux qui rappelle le résidu de colle. La zone arrachée est constituée d'un réseau très fin de matière étirée. Progressivement, vers la droite, le réseau prend la forme de cupules de tailles variables, beaucoup plus étirées vers le haut. Enfin, à l'extrême droite, on a un réseau en "cellules" incomplètement reliées, dont les parois beaucoup plus épaisses traduisent un soulèvement de la matière plus conséquent.

D'autres zones de la bande pelée ont un faciès de même nature que la photo III.22.a, mais leur densité surfacique est plus élevée (Fig.III.2.e).

- 30 minutes : on distingue encore 2 faciès de rupture différents. Des plages de "cellules" (de couleur rouge) côtoient des plages "arrachées" (de couleur blanche à l'œil nu) qui indiquent une plastification plus importante du polymère (Fig.III.22.f-g-h). Le polyamide plastifié est étiré orienté sans direction apparente privilégiée.

- 1 heure : le relief est le même que pour $t=30 \text{ min}$, mais les domaines d'arrachement dense ainsi que les domaines en cellules sont orientés dans le sens du pelage (Fig.III.22.i).

- 5 heures : il reste encore des plages "en cellules", mais les plages "arrachées" gagnent en surface. Leur aspect très orienté dans le sens du pelage est beaucoup moins filamenté, sous forme de plaques (Fig.III.22.j).

Discussion

Dans les premières minutes d'adhésion, la résistance du joint n'est pas mesurable par le test de pelage même si la diffusion des chaînes a déjà débuté. Lors des 5 premières heures de collage deux faciès de rupture se distinguent, macroscopiquement (couleur rouge ou blanche) et microscopiquement (structure "en cellules", structure "arrachée"). La progression de l'adhésion se traduit ensuite par la disparition de la structure "en cellules" (pour $v=5 \text{ mm.min}^{-1}$), puis par l'orientation des domaines "arrachés" dans le sens du pelage et leur aspect de moins en moins filamenté.

L'origine de la structure en cellule n'est pas totalement expliquée. Une hypothèse est que le solvant, se déposant sous forme de gouttelettes piégées dans le joint et entraînant la formation de petites "poches", provoqueraient le profil de rupture observé sous l'effet de la vitesse de test et la différence de pression. Pour des durées supérieures à 5 h, le faciès de rupture des zones collées a un aspect macroscopique blanc uniforme, les domaines en cellules (rouges) ayant disparu. On peut noter la relation entre cette évolution du faciès et l'apparition du début de palier de la force mesurée par pelage.

Un faciès de rupture avec des fibrilles courtes suggère des conditions de rupture à tendance fragile (Fig.III.23.a), alors que des fibrilles plus longues suggèrent une rupture ductile, en particulier lorsqu'elles sont orientées dans le sens de pelage (Fig.III.23.b). En effet le polymère, initialement étiré perpendiculairement à la surface (Fig.III.22.h), sera de plus en plus penché dans la direction de du front de pelage sous l'effet d'une adhésion plus élevée et donc une sollicitation plus importante (Fig.III.22.i).



Figure III.23 Séparation des bandes de pelage : rupture plutôt a) fragile b) ductile

Dans les zones non collées, on distingue également 2 domaines : l'un poreux qui ressemble à un dépôt de colle de faible épaisseur, l'autre plus lisse qui est le film PA11 très peu modifié par la présence de la colle, peut être même sain. Avec le temps, les zones non collées semblent diminuer au profit des zones collées.

II.2.2. Séchage à différentes températures et durées longues

Après l'étude précédente, plus spécialement consacrée aux premières étapes de l'adhésion, nous nous intéressons à l'influence du séchage sur la résistance du joint et sur les différents modes de rupture observés lorsque la gamme de vitesses d'essai est plus élargie.

Le séchage est réalisé sur des durées variables, de 1 h à 500 h et à plusieurs températures (7.5°C, 20°C, 40°C, 60°C, 75°C). Nous présentons successivement, pour les 5 températures de séchage étudiées les courbes énergie de rupture (G) en fonction de la vitesse de pelage (v) (Fig. III.25).

Les problèmes de reproductibilité des éprouvettes entraînent quelques dispersions dans les résultats. De plus, l'amplitude de variation de l'énergie est très faible quel que soit le temps ou la température de séchage, d'où la présentation des graphes en ordonnée linéaire alors qu'en général une échelle logarithmique est utilisée.

On distingue globalement deux comportements selon la vitesse de pelage (Fig.III.24) :

- à partir des vitesses de pelage les plus faibles, l'énergie augmente initialement avec la vitesse de pelage. Ceci correspond au pelage d'aspect régulier, dit "continu".
- pour des vitesses supérieures à une certaine valeur seuil v_s - ou plus exactement à une certaine gamme de vitesses seuil - une séparation a lieu sous forme saccadée ou stick-slip. Dans ce régime, l'énergie diminue avec la vitesse. Ceci produit des courbes en forme de "cloche", c'est-à-dire passant par un maximum, plus ou moins accentué selon la quantité de colle déposée initialement.

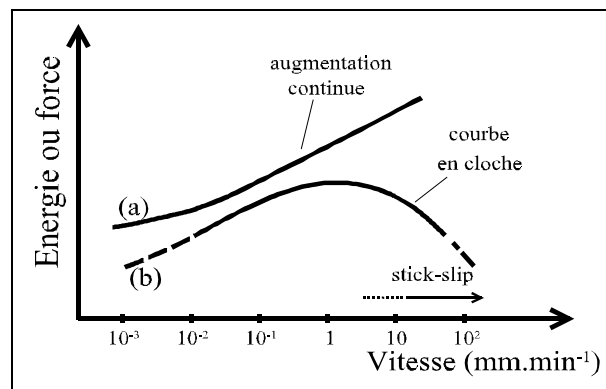
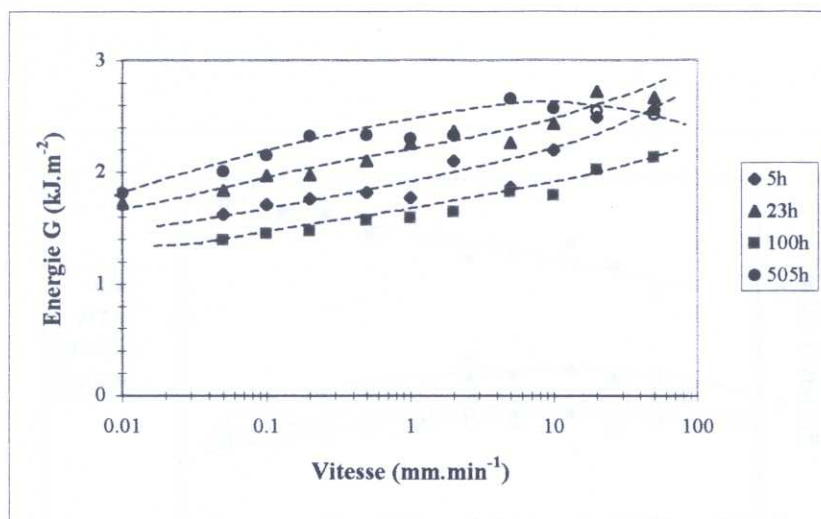


Figure III.24 Schéma des profils des courbes de pelage :
a) augmentation continue de force
b) courbe en cloche avec stick-slip

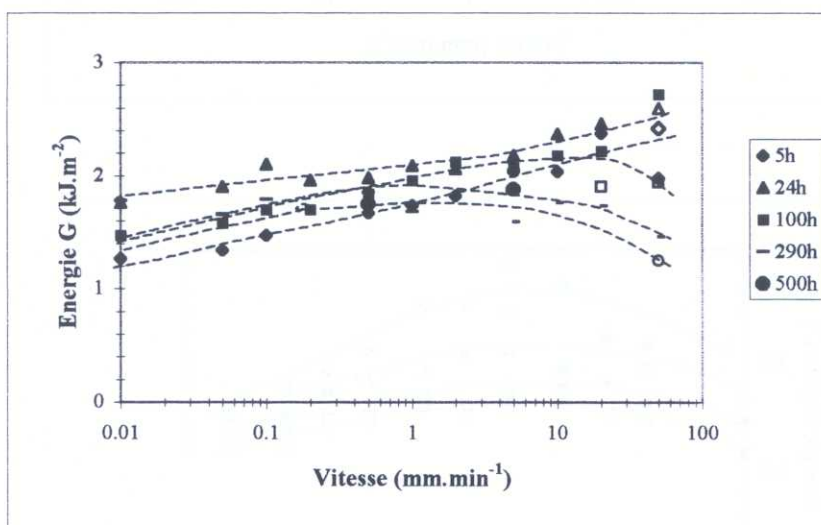
Nous présentons successivement, pour les 5 températures de séchage étudiées, les courbes énergie de rupture (G) en fonction de la vitesse de pelage (v) (Fig.III.25).

Pour une quantité de solvant et une température données, la valeur de v_s diminue lorsque le temps de séchage augmente. Pour certaines conditions expérimentales v_s ne semble pas être atteinte dans la gamme de vitesses étudiées, notamment à 7,5°C pour des temps de séchage inférieurs à 100 h, ou à 20°C et 40°C pour des durées de séchage inférieures à 24 h.

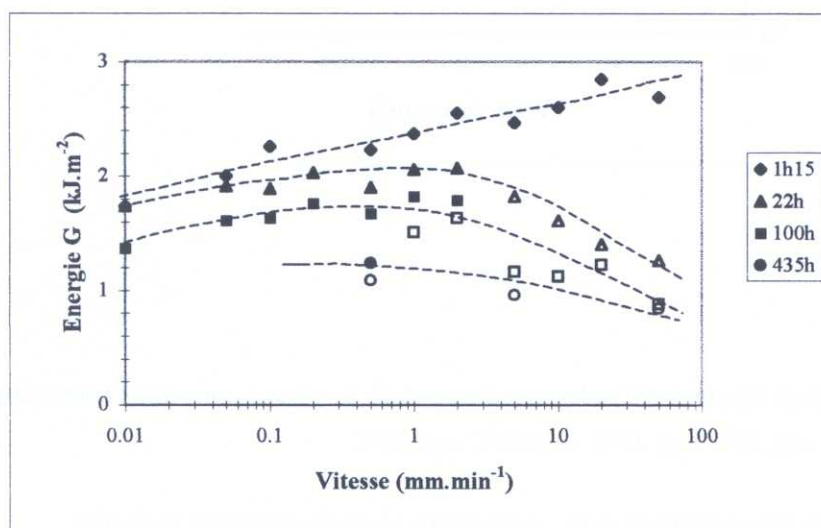
a)



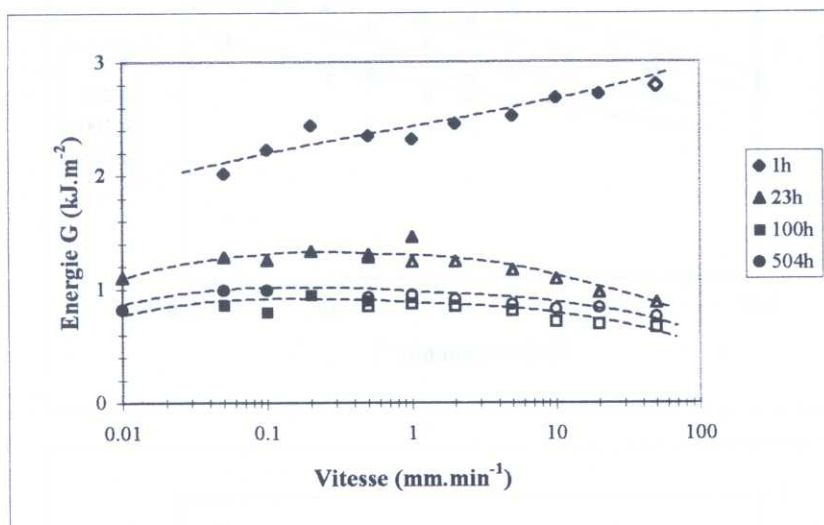
b)



c)



d)



e)

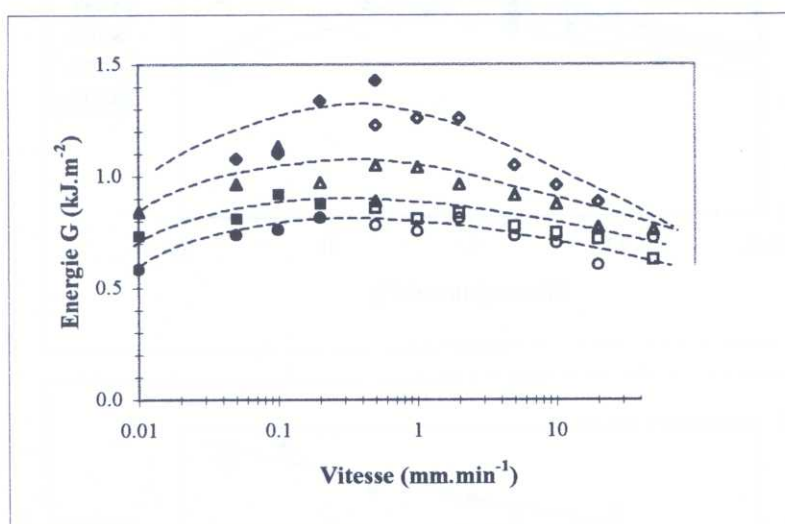


Figure III.25 Evolution de l'énergie de pelage en fonction de la vitesse pour différentes durées de séchage à
a) 7.5°C - b) 20°C - c) 40°C - d) 60°C - e) 75°C

L'utilisation d'un symbole à fond blanc ($\square$, $\diamond$, $\circ$...) représente un mode de rupture stick-slip.

Pourcentages de colle massiques compris entre 4 et 5% excepté à 75°C (de 3 à 3,6%)

Pour 24 h, à 40°C : moyenne de plusieurs éprouvettes.

A 7,5°C, on observe une augmentation constante mais de plus en plus ralentie de la force d'adhésion sans aucun phénomène de stick-slip. A 20°C, l'adhésion maximale se situe entre 10 h et 24 h, puis décroît aux durées supérieures de séchage et s'accompagne d'une apparition de la fragilisation. A 40°C, 60°C ou 75°C, la résistance globale quelle que soit la vitesse a tendance à diminuer avec l'augmentation du temps de séchage et la fragilisation est accentuée.

Le tableau III.2 ci-dessous présente les caractéristiques des éprouvettes expérimentales apportant une résistance maximale pour les 5 températures de séchage considérées sur la figure III.25.

Température	7,5°C	20°C	40°C	60°C	75°C
Durée de séchage (h)	100	12	1	1	1
Colle (% massique)	environ 4,6 à 4,7%			5,2	3,6
Vstick-slip (mm.min ⁻¹)	---	---	50	50	1

Tableau III.2 Epreuves expérimentales donnant la résistance maximale en fonction de la température de séchage - Vstick-slip : vitesse à laquelle apparaît le stick-slip

Les expériences, pour une quantité de colle comparable (environ 4,6%), font apparaître une résistance supérieure à la température de 40°C (Fig.III.26).

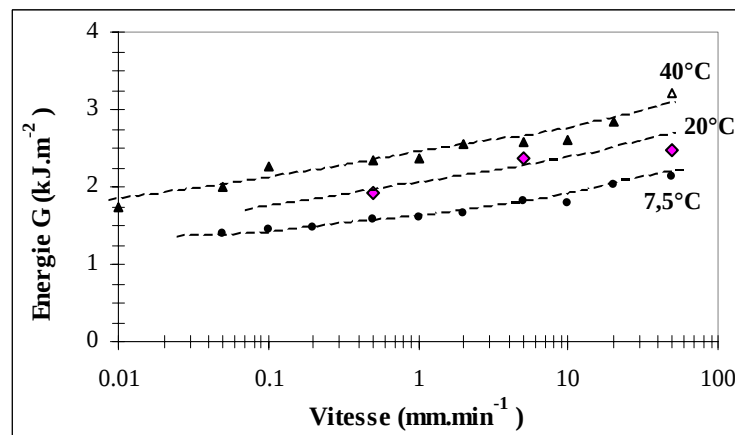


Figure III.26 Energie en fonction de la vitesse de pelage pour les éprouvettes donnant l'adhésion maximale à 7,5°C, 20°C, 40°C (cf.Tab.III.2)

Malgré quelques différences dans les pourcentages massiques de colle déposée, la température accélère la diminution de la résistance à une vitesse donnée ainsi que l'apparition du stick-slip. La figure III.27 illustre cet aspect à travers l'évolution du rapport $G(t)/G(t=1h)$ en fonction du temps de séchage, pour la vitesse de pelage de 0.5 mm.min⁻¹. $G(t)$ et $G(t=1h)$ sont respectivement l'énergie en fonction du temps de séchage t et l'énergie maximale observée à $t=1h$. La quantité de colle plus importante (Tab.III.2) est en partie responsable de la valeur élevée atteinte après 1h de séchage à 60°C et donc de la chute rapide du rapport $G(t)/G(t=1h)$ pour cette température. A 75°C, le stick-slip est présent dès les faibles durées.

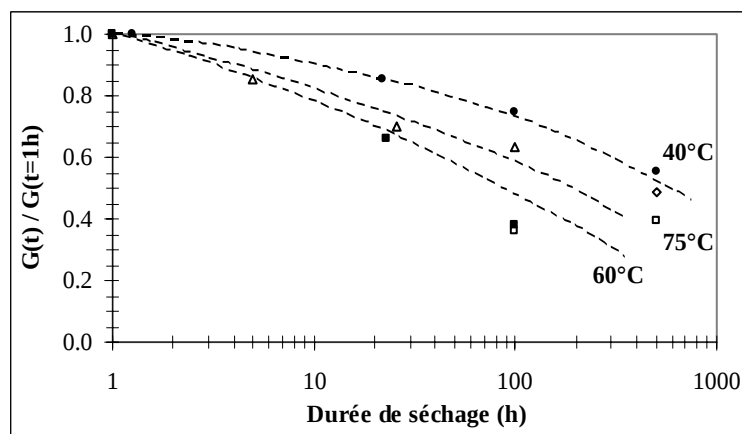


Figure III.27 Evolution du rapport $G(t)/G(t=1h)$ pour un pelage à 0.5 mm.min^{-1}
(Le stick-slip est représenté par un symbole à fond blanc)

Synthèse

Pour un séchage à température ambiante (20°C), l'adhésion est progressive : accroissement de la force de pelage et évolution du faciès de rupture. Il faut donc une durée minimale (dans notre expérience, 5 h au moins) avant d'avoir une résistance maximale.

On observe un effet plastifiant important du solvant sur l'adhésion du joint, qui se manifeste à travers l'intensité de la force de pelage mesurée (dissipation visqueuse plus ou moins élevée). Ce phénomène de plastification se traduit expérimentalement par une courbure ou un enroulement résiduel plus ou moins prononcé des bandes de pelage après essai. Au contraire, la disparition du solvant hors de la zone interfaciale collée entraîne la fragilisation de la zone de collage, caractérisé par un mécanisme de rupture stick-slip. La vitesse d'apparition seuil du stick-slip est d'autant plus faible que la température et/ou que la durée de séchage sont élevées.

Par la suite, nous étudierons donc l'influence de la quantité de colle, en nous limitant aux températures de séchage modérées (20°C et 40°C) pour lesquelles l'évolution des phénomènes au niveau du joint est compatible avec notre échelle de temps d'observation, sans fragilité trop marquée.

II.3. Quantité de colle

Les sections précédentes ont mis en évidence l'importance de la reproductibilité du collage qui dépend de l'homogénéité de la répartition de la colle sur les films, ainsi et surtout, de la quantité déposée. En effet, ces deux paramètres agissent à la fois sur la valeur de l'énergie d'adhésion, sur le mécanisme de rupture et sur la plus ou moins grande amplitude de variation de l'énergie avec la vitesse de pelage.

On s'intéressera dans ce paragraphe plus particulièrement à l'influence de la quantité de colle.

II.3.1. Energie de pelage

L'étude a été menée aux températures de 20°C et 40°C car ces températures permettent d'observer les évolutions des différentes grandeurs et phénomènes sur des durées expérimentales raisonnables. De plus, elles entraînent une énergie d'adhésion maximale (tout autre paramètre étant fixé), ce qui offre une amplitude de variation de l'énergie plus conséquente (cf. §II.2). Enfin, ce sont les températures intervenant dans le procédé de collage expérimental des éprouvettes modélisant l'assemblage gazier réel.

Pour des raisons pratiques (durée des tests), nous avons limité le nombre de vitesses de pelage. Le contact est réalisé immédiatement après encollage.

Les résultats sont illustrés sur les figures III.28 et III.29. Les figures III.28 montrent l'évolution schématique de l'énergie à rupture (G) en fonction de la vitesse de pelage (v), pour des durées de séchage variables aux températures de 20°C et 40°C, et pour trois pourcentages de colle. Les figures III.29 illustrent l'évolution de l'énergie en fonction du temps pour quatre vitesses de pelage.

A 20°C :

- l'énergie maximale atteinte est fonction de la quantité de colle déposée initialement : pour la plus faible, elle est atteinte dès la première heure de séchage (de 1,0 à 1,4 kJ.m⁻²), alors que pour des pourcentages de colle moyens (4 à 4,5%) ou élevés, l'adhésion maximale a lieu entre 11 h et 24 h de séchage (la résistance varie entre 1 et 3 kJ.m⁻²). A noter que pour le pourcentage le plus élevé (7,8%), la résistance moyenne est particulièrement faible pour une durée de séchage d'1 heure (Fig.III.28.a.3). Pendant le séchage, on passe d'un profil de courbe où l'énergie augmente avec la vitesse de pelage à des courbes plus aplaties, puis en "cloche". Le passage est plus ou moins rapide d'une forme à l'autre selon la quantité de colle (Fig.III.29.a.2). Pour le plus faible pourcentage de colle, l'énergie est faible d'où l'allure "aplatie" des courbes (Fig.III.28.a.1).

- l'évolution de la résistance en fonction du temps, pour une vitesse donnée, est également fonction de la quantité de colle et illustrée par des courbes caractéristiques:

- pour un faible pourcentage, les courbes $G = f[\log(t)]$ pour les trois vitesses de pelage donnent un faisceau de courbes sensiblement parallèles. Le stick-slip apparaît à des durées de séchage faibles (5 h) et s'étend aux vitesses inférieures (5 mm.min⁻¹ pour $t=50$ h) (Fig.III.29.a.1).

- pour un pourcentage de colle moyen, les courbes $G = f[\log(t)]$ pour chaque vitesse sont complexes et se croisent. C'est la conséquence du phénomène de fragilisation qui apparaît à la vitesse la plus élevée de 50 mm.min^{-1} après des durées de séchage supérieures à 24 h.
- inférieures à 100 h, quelle que soit la vitesse. On peut noter la convergence de la résistance aux temps courts vers une valeur unique, l'effet de la vitesse se traduisant lorsque t augmente et conduisant à des courbes parallèles (Fig.III.29.a.3).

A 40°C :

- le maximum de résistance est atteint avant la première heure de séchage pour les pourcentages faible et moyen (1,7 à 4,5%). Les différences apparaissent sur (Fig.III.28.b) :
 - les énergies mesurées (de $0,4$ à $1,0 \text{ kJ.m}^{-2}$ pour 1,7%, de $0,7$ à $3,0 \text{ kJ.m}^{-2}$ pour les pourcentages supérieurs) ; pour le pourcentage de colle le plus élevé, il y a absence de stick-slip sur des durées faibles
 - l'allure des courbes $G = \log[v]$
 - la durée de séchage à partir de laquelle une dégradation notable de la résistance du joint se produit.
- l'évolution de l'énergie en fonction du temps pour chaque vitesse suit un profil semblable à celui de la température de 20°C , excepté pour le fort pourcentage de colle. En effet, à 40°C , le stick slip est également présent pour les vitesses les plus élevées (Fig.III.29.b).

II.3.2. Stick-slip

La fréquence du stick-slip pour une vitesse de pelage de 50 mm.min^{-1} varie en fonction du temps et de la température de séchage. Ceci est illustré sur la figure III.30 pour les deux températures de 20°C et 40°C .

La fréquence est exprimée en nombre d'événements (propagation brutale de fissure) par minute. On peut la déterminer grâce au bruit engendré par le départ des fissures, ainsi que par les maxima et minima de la force (cf. Fig.III.20), mais ce n'est qu'une valeur approximative. Elle est liée à la qualité de l'adhésion locale ce qui explique les résultats dispersés :

- lorsque le nombre d'à-coups est réduit (en particulier à 20°C , pourcentages de colle de 4 à 4,5%). Un défaut entraîne alors une propagation de fissure et le stick-slip.
- pour les durées de séchage plus longues, à la température de 40°C , les fissures se propagent sur des largeurs partielles de bande de façon catastrophique : la fréquence est alors très élevée et quasiment indécélable avec précision ($f > 120$).

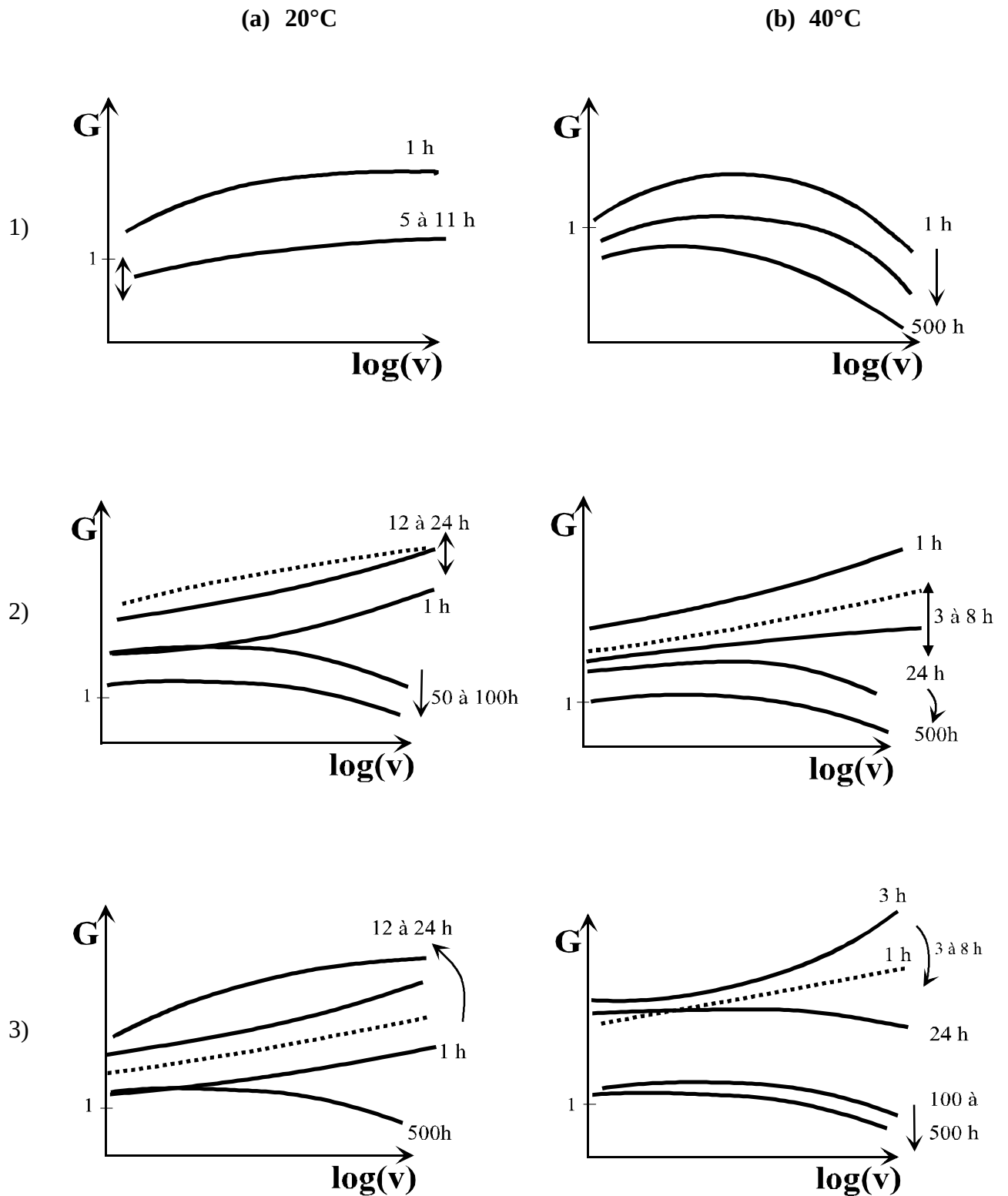


Figure III.28 Evolution schématique de l'énergie à rupture en fonction de la vitesse de pelage, pour différents pourcentages de colle massiques a) un séchage à 20°C 1 : 2,4% 2 : 4,5% 3 : 7,6%

b) un séchage à 40°C 1 : 1,7% 2 : 4 à 4,5 % 3 : 7,8%

(G en kJ.m^{-2})

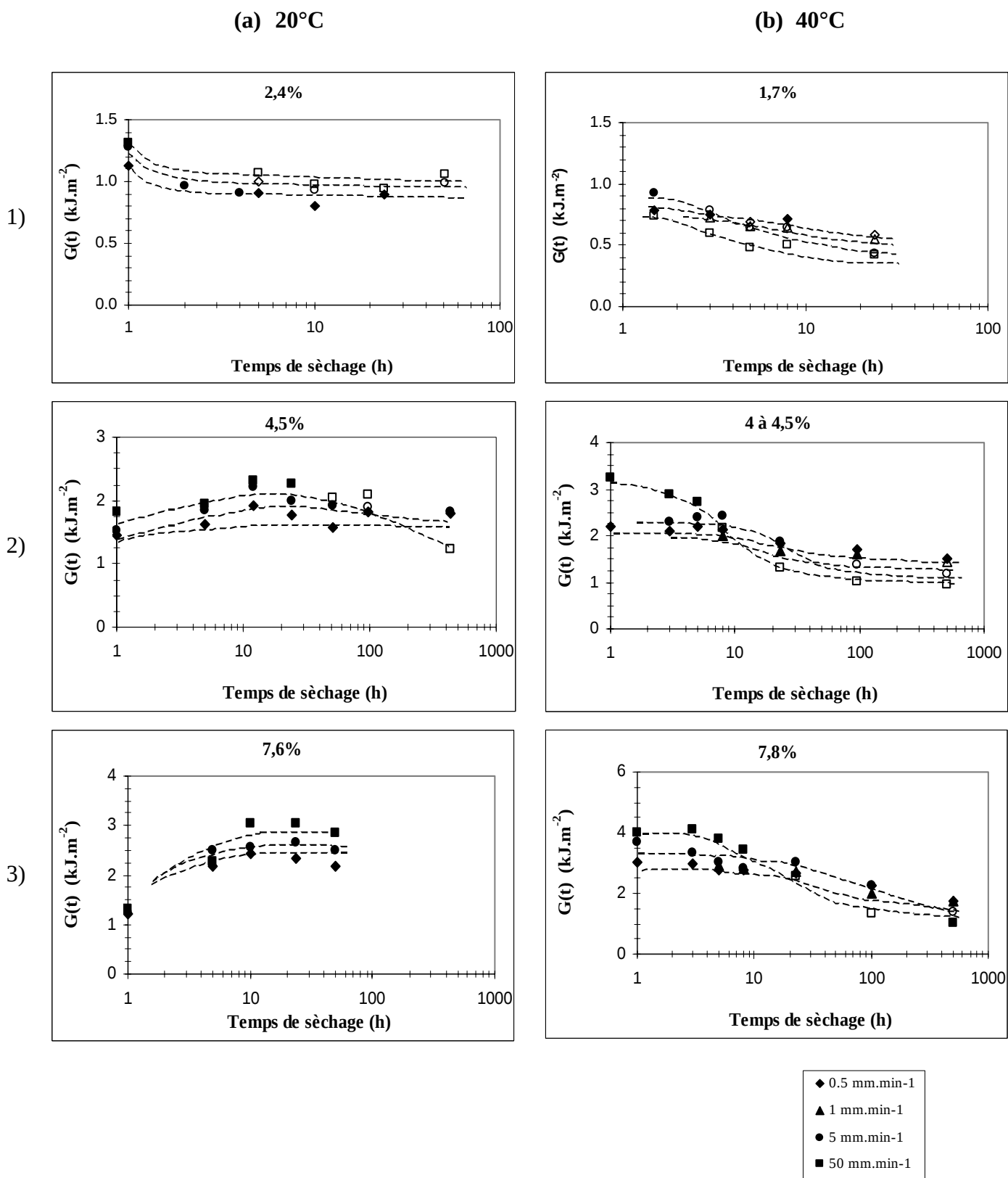


Figure III.29 Energie à rupture en fonction du temps de séchage a) à 20°C pour 4 vitesses de pelage

b) à 40°C pour 4 vitesses de pelage

Les pourcentages de colle correspondent au graphe III.28, ils sont exprimés en masse de PA11 initial.

Le stick-slip est représenté sur ces courbes par les symboles à fond blanc.

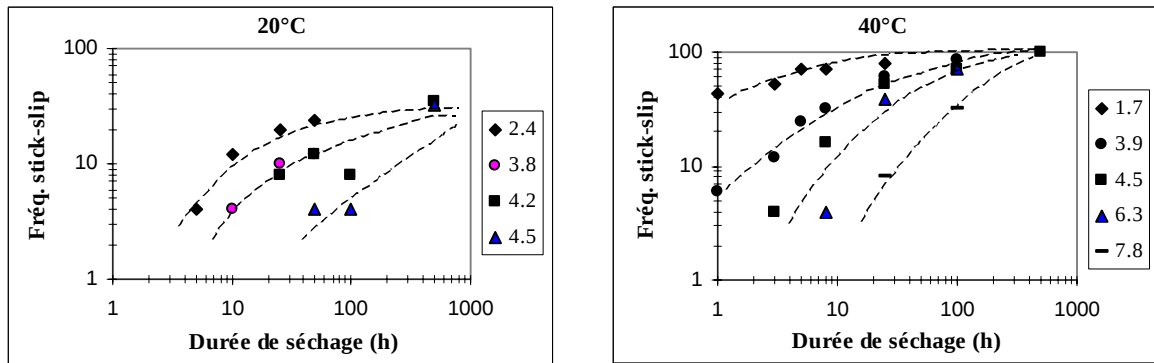


Figure III.30 Fréquence du stick-slip (en coups.min⁻¹) en fonction de la durée de séchage pour des pourcentages de colle entre 1,5% et 8% a) séchage à 20°C b) séchage à 40°C (à 20°C, aucun stick-slip n'apparaît pour un pourcentage de colle de 7,6%)

On voit que la fréquence du stick-slip augmente avec la température et le temps de séchage pour une quantité de colle donnée. Elle est fortement dépendante du pourcentage de colle aux durées de séchage faibles et moyennes. Lorsque l'on tend vers des durées de 500 h, même si le phénomène catastrophique décrit ci-dessus est en partie responsable d'une imprécision sur les valeurs déterminées à 40°C, les courbes semblent converger.

II.3.3. Observations des faciès de rupture

Deux petites bandes de pelage, d'une longueur de 10 cm et de largeur 1,5 cm, sont réalisées, l'une avec encollage sur les deux films à mettre au contact (désignée par f2), l'autre avec encollage d'une face uniquement (désignée par f1).

On les teste par pelage après 1 h et 24 h de séchage à 20°C, à trois vitesses (0,5, 5, 50 mm.min⁻¹), afin de retrouver les deux zones identifiées au §II.2.1 : la première où l'adhésion est croissante en fonction du temps et la seconde où on observe le pseudo palier (Tab.III.3).

Résistance des joints

Il apparaît nettement, dans le tableau III.3 qu'une présence plus importante de colle n'améliore pas la résistance du joint sur la durée de séchage de 24 h. En effet, la résistance des joints dont les deux faces sont encollées est inférieure après 1 h de contact, et elle est du même ordre de grandeur après 24 h.

	f1 (une face)				f2 (deux faces)			
Colle (%)	13,5				18,0			
Durée de contact (h)	1		24		1		24	
Vitesse test (mm.min ⁻¹)	5	50	0,5	50	5	50	0,5	50
Energie (kJ.m ⁻²)	1,40	1,05	2,75	4,20	0,17	0,17	3,25	3,90

Tableau III.3 Energie de pelage après différentes durées de contact pour les éprouvettes f1 et f2

En réalité, la quantité de colle déposée est assez élevée, la mise en contact des deux parties est rapide et tout se passe comme si le surplus de colle formait une couche "barrière" assez lentement absorbée qui retarde la pégosité des parties en PA11.

Faciès de rupture

Bien que la quantité de colle sur ces éprouvettes soit très supérieure à la quantité de colle déposée sur des éprouvettes de pelage classiques, on identifie les deux zones habituelles :

- zones non collées constituées de faciès à l'aspect poreux (gris clair) et à l'aspect plus lisse (noir)
- zones collées constituées d'un faciès en forme de "cellules" et d'un faciès "arraché"

Vitesse lente (0,5 mm.min⁻¹)

Sur l'éprouvette f2, on retrouve la microstructure "arrachée" habituelle, pour laquelle les deux surfaces sont *miroir* l'une de l'autre (Fig.III.31.a). Cependant, la quantité de colle plus élevée accentue dans certaines zones un phénomène de creux/relief déjà observé sur les éprouvettes de pelage précédentes : contrairement à la microstructure arrachée classique, à une zone en creux sur l'une des faces correspond une zone *complémentaire* en relief sur l'autre. Ces zones en creux/relief apparaissent indifféremment sur l'une ou l'autre des faces. Macroscopiquement, les zones en relief apparaissent blanches.

Sur l'éprouvette f1 où seule une bande a été encollée, les faciès en creux/relief sont beaucoup plus prononcés que sur f2 et les creux sont systématiquement localisés sur la bande encollée (Fig.III.31.b). On retrouve une structure de type "arraché", parsemée de résidus de cellules qui ont une structure interne particulière (Fig.III.31.c). Les microstructures de type "arraché" sont similaires à f2 (Fig.III.31.d) et témoignent du même mécanisme de plastification que celui décrit au paragraphe III.2.1.

Sur chaque face de ces éprouvettes, les zones non collées ont l'aspect habituel (Fig.III.31.e). Ces parties non collées apparaissent de couleur jaune (couleur du PA11) sur des bandes non encollées et de couleur rouge orangée sur les bandes encollées. Les plages poreuses très gonflées ressemblent beaucoup à la surface d'un film PA11 badigeonné de colle (Fig.III.31.f), en particulier la face encollée de la bande f1. L'aspect poreux provient du gonflement du PA11, éventuellement recouvert d'un léger dépôt de colle.

Les plages contiguës plus sombres présentent un gonflement plus atténué, tout à fait comparable au PA11 gonflé par le carvacrol (solvant contenu dans la colle Nylink[®]) (Fig.III.31.g). On ne distingue pas clairement de nodules (cf.§I.2.3). Ces zones plus sombres correspondent au film PA11 très peu gonflé par la colle.

Vitesse rapide 50 mm.min⁻¹

Les échantillons f2 et f1 montrent grosso modo la même microstructure miroir sur les deux faces, de type "arraché" (Fig.III.31.h,i,j). On note la présence des résidus de cellules sur f1, similaires à ceux relevés à $v = 0,5 \text{ mm.min}^{-1}$. Les zones non collées, parfois très peu poreuses laissent apparaître des nodules (Fig.III.31.k,l).

Synthèse

La résistance du joint dépend des paramètres d'élaboration qui interviennent à la fois sur l'énergie à rupture mesurée et sur les mécanismes de rupture. Nous avons donc identifié et étudié l'influence des durées de pré-séchage et de séchage sur la résistance des joints collés, testés par pelage à différentes vitesses d'essai, ainsi que celles de la température de séchage et de la quantité de colle initiale.

La durée de pré-séchage, temps entre l'encollage des films et la mise en contact, doit être minimisée, dans les conditions expérimentales choisies, c'est-à-dire que le contact soit réalisé le plus rapidement possible après le dépôt de colle.

L'étude des premières étapes de l'adhésion, effectuée à 20°C sur des durées de séchage limitées (de l'ordre de 24 h), montre que la résistance du joint croît dans les premières heures de contact et qu'une durée de diffusion minimale est nécessaire pour obtenir une résistance maximale. Cette durée est certainement liée aux phénomènes de diffusion des chaînes, bien qu'aucune loi simple de dépendance de l'énergie de rupture avec le temps n'apparaisse distinctement. Les faciès de rupture observés sont en relation avec l'augmentation de résistance et l'énergie dissipée lors de la rupture (plastification).

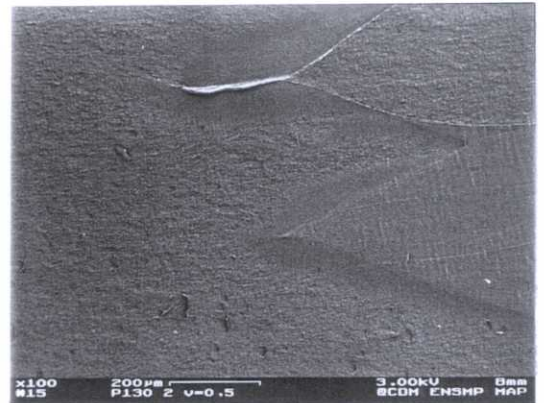
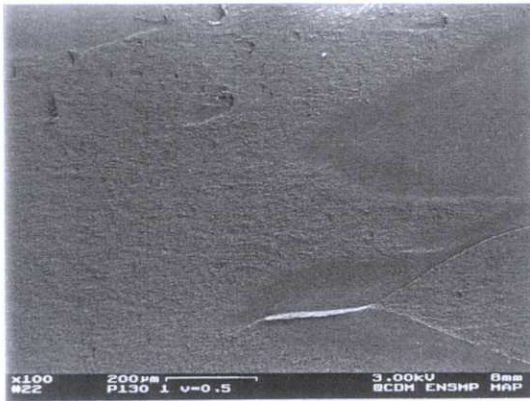
Le séchage sur une gamme de températures et de durées plus importante met en évidence deux modes de rupture. Une rupture de type continue, qui s'accompagne de phénomènes de plastification près de la zone de séparation, et une rupture de type stick-slip, fragile, qui apparaît aux temps longs et/ou aux températures de séchages les plus élevées. Les températures modérées, 20°C et 40°C dans le cadre de l'étude, semblent apporter le meilleur compromis, si l'on prend en considération la quantité de colle déposée. En effet, pour un dépôt de colle trop faible, l'énergie d'adhésion résultante sera peu élevée et la fragilité accentuée, alors qu'un surplus nécessitera une durée de séchage plus longue avant d'atteindre l'énergie apparente maximale.

L'influence de la colle-solvant intervient donc à différents niveaux. L'interpénétration des chaînes est favorisée par une quantité de solvant déposée en surface suffisante. La présence de colle-solvant résiduelle dans le joint, quand une durée minimale de séchage est respectée, ne semble pas jouer un rôle négatif. Au contraire, une disparition du solvant, sous l'effet d'une température ou d'une durée de séchage élevé entraîne l'apparition d'un phénomène fragile et une moindre résistance.

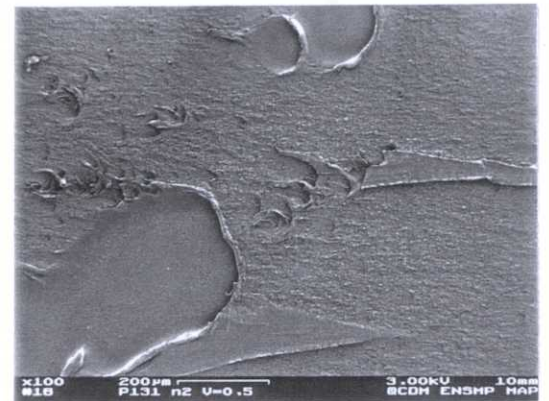
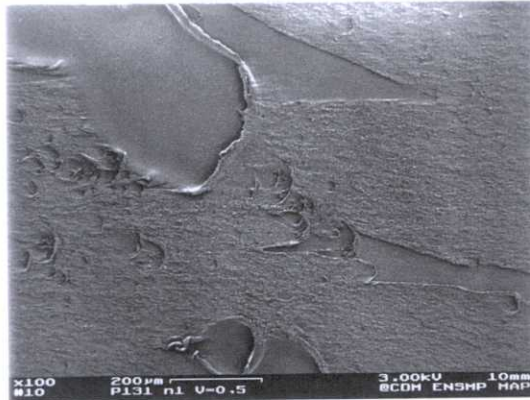
Néanmoins, une quantité de colle trop importante semble former une couche de plus faible résistance qui se traduit par des faciès de rupture en creux et reliefs plus prononcés de part et d'autre de la zone interfaciale initiale.

Faciès de rupture des éprouvettes après pelage

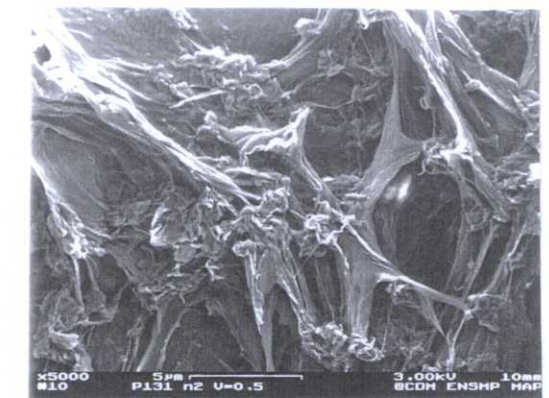
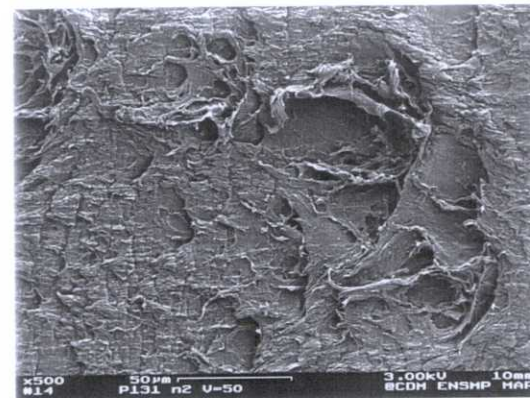
a.



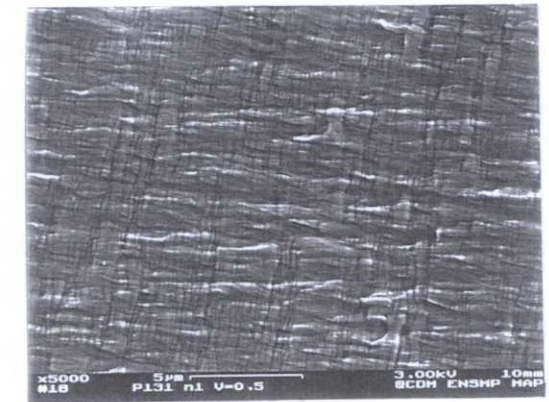
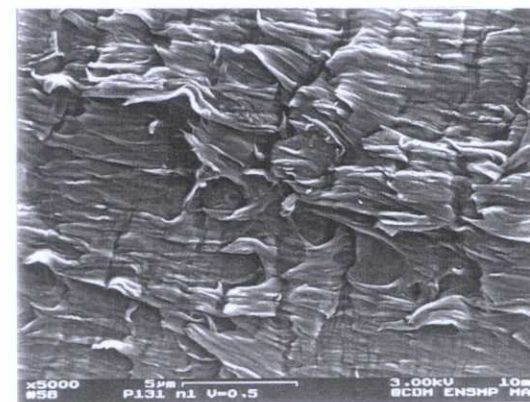
b.



c.



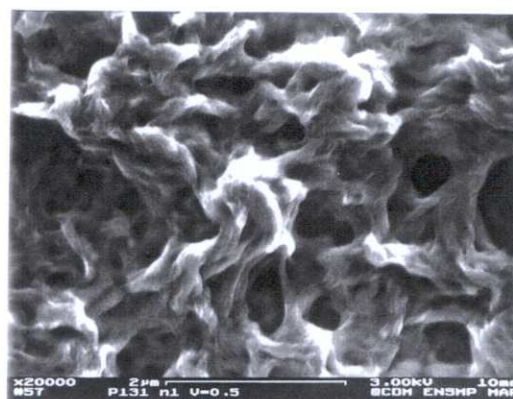
d.



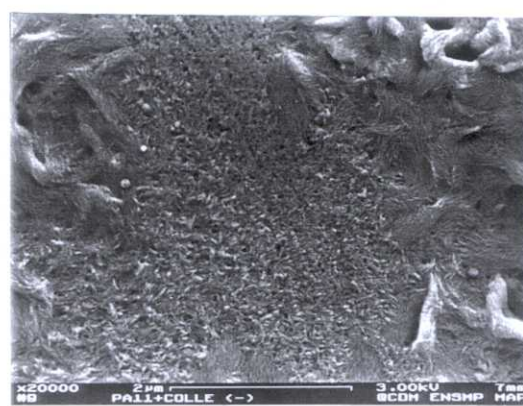
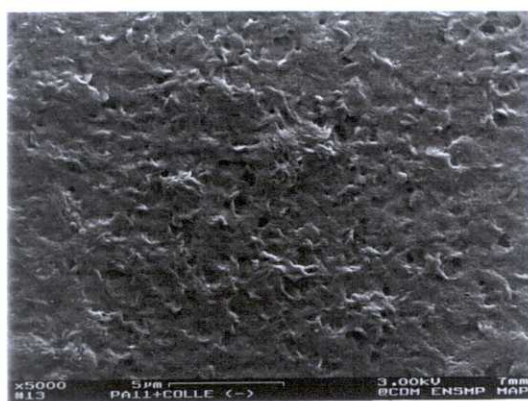
Faces 1 et 2 de : a. f2 (encollage 2 faces)
c. cellules résiduelles (f1)

b. f1 : encollage 1 face
d. microstructure arrachée (f1)

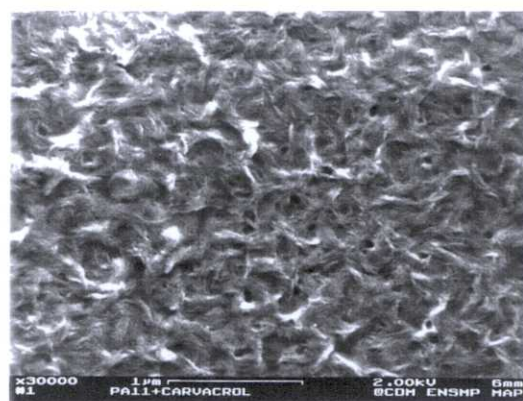
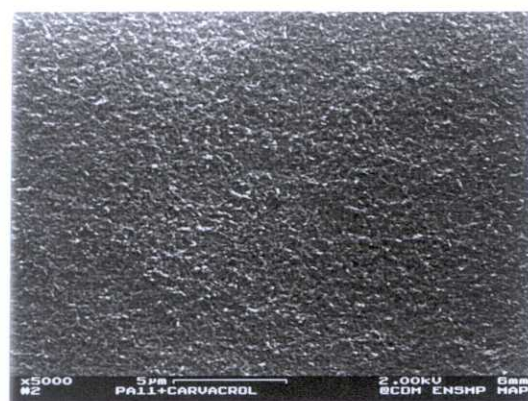
e.



f.



g.



- e. Aspect d'une zone non collée poreuse de fi
f. Surface d'un film PA11 badigeonné de colle-solvant
g. Surface d'un film PA11 badigeonné de carvacrol

Faciès de rupture des éprouvettes après pelage

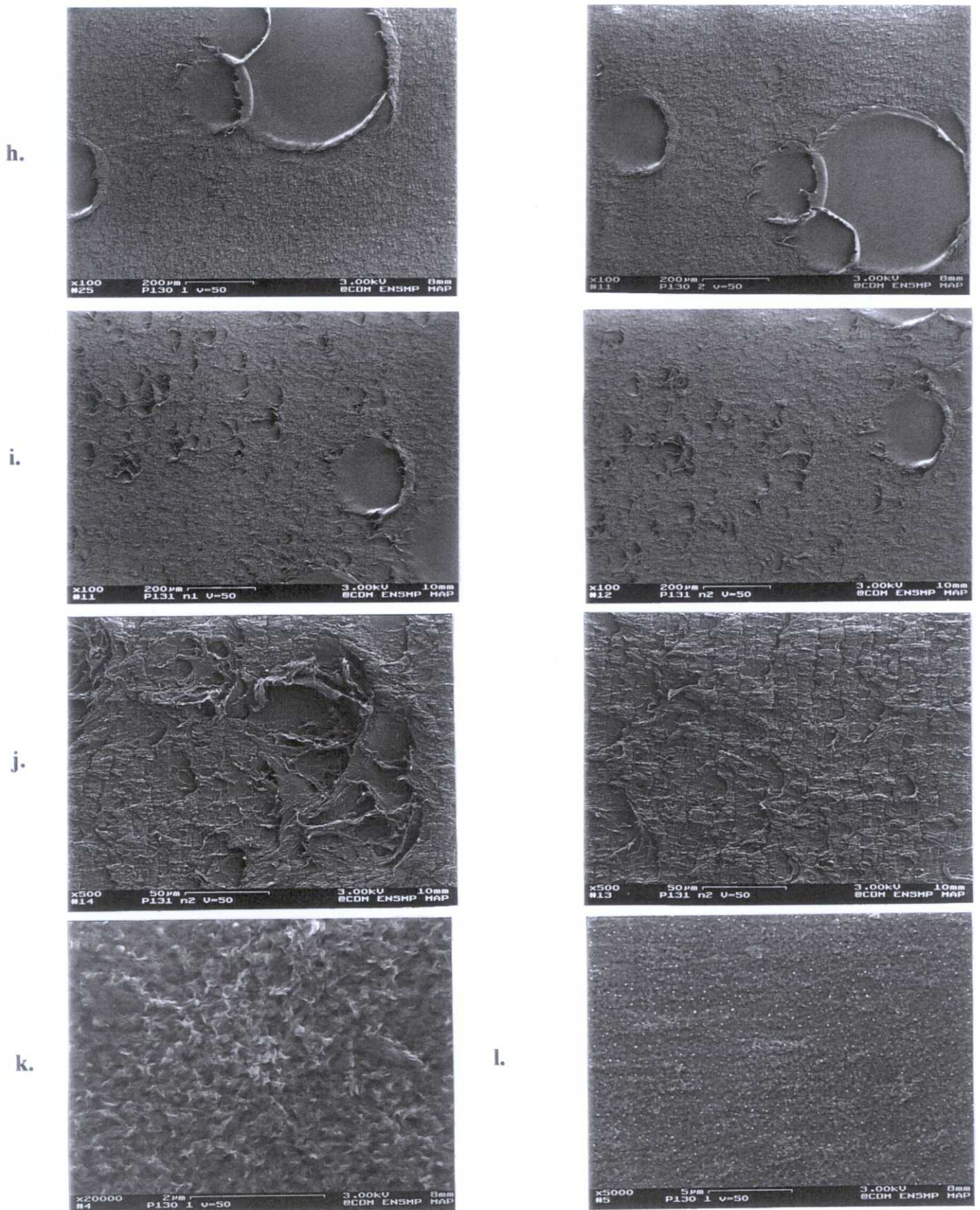


Figure III.31 h,l : faces 1 et 2 de : h. f2 (encollage 2 faces) - i. f1 (encollage 1 face)
 j. cellules résiduelles (f1) et microstructure arrachée
 k,l : zone non collée : k. faciès type poreux - l. faciès avec nodules

II.4. Discussion

La résistance du joint dépend de la structure formée, par la diffusion des chaînes polymères et l'établissement d'interactions entre elles, grâce à la colle-solvant. Les facteurs à considérer sont la quantité de solvant et les conditions de réalisation de l'assemblage tels que la température, les temps de séchage et de pré-séchage : ils influent sur la nature des mécanismes mis jeu lors de la rupture ainsi que sur l'énergie mesurée.

Le solvant, qui solubilise en priorité les domaines amorphes, détruit aussi une partie des interactions dans les zones cristallines, sans toutefois dissoudre le polymère totalement. Nous n'avons pas pu mettre en évidence d'effets sur la morphologie du polymère dans les parties touchées par le solvant, mais ils ne sont pas exclus. Des résultats sur le collage par diffusion du polycarbonate (PC) à l'aide de solvants (Titow and coll., 1973) ont montré que la mise en solution des chaînes de polymère est le moteur de l'interdiffusion et que le solvant doit donc être choisi parmi les "bons solvants" du polymère sans toutefois diffuser trop vite dans la masse et s'évaporer. Les études sur la durée de pré-séchage montrent que les phénomènes de diffusion des chaînes polymères peuvent être freinés par l'évaporation ou la diffusion du solvant en profondeur avant la mise en contact. Beaume et Brown (1993), sur des joints en PA11, ont déterminé un optimum de résistance entre 0 et 30 min de pré-séchage. Cependant, le test de rupture utilisé par ces auteurs est différent du nôtre et aucune indication n'est fournie sur les quantités surfaciques de colle déposées. Dans le cadre de cette étude, un assemblage immédiat semble apporter la meilleure résistance. Il est possible qu'aux durées de pré-séchage trop élevées le dépôt sèche en surface et retarde l'interdiffusion des chaînes. Par ailleurs, on a insisté sur l'importance d'un bon contact entre les parties à assembler afin d'éviter la création de défauts qui amorcent la rupture, et entraînent une dispersion des mesures expérimentales. Dans ce but, il est nécessaire d'appliquer une pression modérée (pour éviter un manque de colle ou un surplus) et de prendre en compte la rugosité de surface.

On a ainsi mis en évidence que le solvant crée une couche polymère caoutchoutique, sous forme d'un gel très gonflé à la surface des parties à joindre, ce qui permet aux chaînes d'interdiffuser suivant la quantité de solvant et la qualité du contact. Comme Beaume et Brown (1994) l'ont proposé, le degré d'enchevêtrement des chaînes polymères est lié à la concentration en surface de chaînes susceptibles de diffuser et à leur mobilité, elle-même fonction de la quantité de solvant, au cours du séchage.

A l'inverse, nous avons remarqué qu'une épaisseur de colle importante a pour effet de "freiner" l'adhésion (les forces mesurées après un temps de contact court sont très faibles) et semble créer une couche de plus faible cohésion, déterminant le lieu de rupture du joint. Certains auteurs (Yue, 1986) ont remarqué un phénomène semblable sous la forme d'une épaisseur faible de part et d'autre d'une l'interface de polychlorure de vinyle (PVC). Ils proposent un modèle schématique que nous reprendrons par la suite dans la discussion car nous souhaitons y inclure d'autres paramètres.

L'influence du séchage (durée et température d'exposition) indique notamment qu'une température élevée favorise une diffusion rapide du solvant dans la masse du PA11, ne permettant pas aux chaînes de PA11 de diffuser et d'homogénéiser l'interface initiale. La répartition du solvant de la surface initiale vers la partie massique du polymère semble nettement fonction de la température de séchage. Titow et coll. (1973) ont relevé qu'une quantité importante de solvant restait dans des joints en PC, même après

des durées de séchage très longues. Dans notre cas, on observe à haute température une disparition du solvant hors du joint. La taille et la géométrie du joint collé, en particulier "le volume" de la partie massique doivent être pris en considération dans l'évaluation de la quantité de solvant qui disparaîtra du joint. A plus à basse température ($\leq 20^{\circ}\text{C}$) la lente évolution de la température de transition vitreuse de la zone en PA11 plastifiée par la colle-solvant, semble indiquer que le solvant est confiné dans une zone assez proche de l'interface. Les 2 pics α et α' déterminés en DMTA, à basse température de séchage, témoignent de la présence d'une partie de PA11 massique "saine" et d'une autre plastifiée, relativement bien distincte. On peut également s'interroger sur le front de diffusion du solvant dans le PA11 car la transition "PA11 sain/PA11 gonflé" apparaît assez abrupte. La diffusion de la colle apparaît linéaire en fonction de la racine carrée du temps sur les durées étudiées, mais des phénomènes de relaxation du polymère semblent néanmoins intervenir sur la cinétique de diffusion.

Différents modes de rupture sont mis en évidence lors des essais de pelage. Une rupture dite "en cellules", qui a principalement lieu à basse température de séchage et/ou aux faibles temps de séchage, pour des pourcentages de colle massique élevés. Lorsque la quantité de solvant résiduelle est moins élevée, on observe une plastification mise en évidence par les faciès de rupture de type "arraché" qui évoluent en fonction de la durée et de la température d'exposition. Enfin, la disparition du solvant entraîne une fragilisation du joint : la diminution de résistance s'accompagne d'un mécanisme saccadé (stick-slip). La microstructure induite après séchage semble donc différente de celle du PA11 massique, soit avec des microvides, soit par un changement morphologique du PA diminuant ou détruisant les interactions entre chaînes.

Les courbes d'énergie de séparation en fonction de la vitesse s'inscrivent sur une courbe globale, avec une rupture de type ductile ou fragile (Fig.III.32). Suivant les conditions d'élaboration (quantité de colle, température et durée de séchage), à un niveau d'énergie variable, on observe une partie ou la totalité de cette courbe

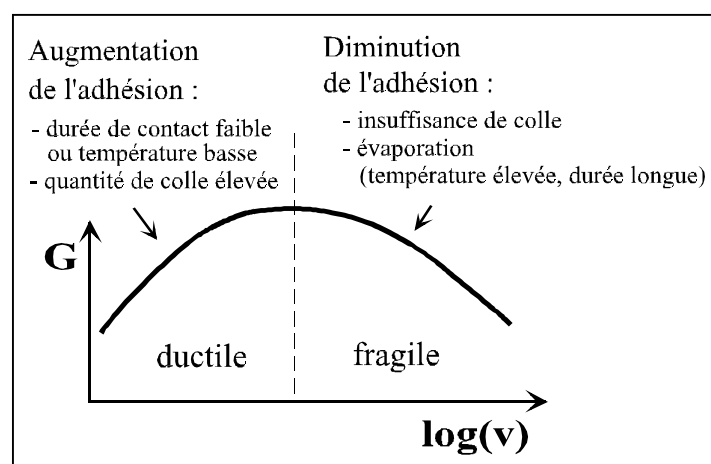


Figure III.32 Courbe globale d'énergie de séparation en fonction de la vitesse de pelage

Le rôle des chaînes dissoutes dans le solvant n'a pu être étudié précisément. Il est généralement supposé que le polymère inclus dans la colle aide à remplir les microvides du joint pour atténuer la microrugosité et les concentrations de contraintes, tout en ajustant la viscosité du mélange pour faciliter sa manipulation. Par ailleurs, on peut envisager qu'il interfère avec les chaînes polymères massiques et aide à la formation du joint. Cette hypothèse est controversée : Yue et Chui (1987), en variant le pourcentage de chaînes PVC de 0 à 20%, ne décèlent aucune amélioration significative de la résistance du joint aux faibles pourcentages ($< 5\%$) par rapport à un solvant sans chaîne, et une dégradation lorsque ce pourcentage augmente. Ils ne donnent malheureusement pas la masse molaire des chaînes polymères dissoutes. De plus, ils observent la formation d'une zone distincte de part et d'autre de l'interface originelle, d'épaisseur croissante avec le pourcentage de chaînes. Durant notre étude, nous avons réalisé des joints PA11/PA11 à partir de carvacrol pur, donc la diffusion de chaînes issues du PA11 massique est effective et la contribution des chaînes contenues dans la colle n'est pas indispensable. Nous n'avons cependant effectué aucune mesure de résistance d'un tel joint (solvant sans chaîne polymère), ni eu la possibilité de faire varier le pourcentage de chaînes dans la colle Nylink®.

On se propose donc de représenter le joint collé sous la forme suivante (Fig.III.33) :

- zone d'interdiffusion des chaînes (P) : nous ne sommes pas en mesure de quantifier la profondeur de pénétration des chaînes de PA11 des deux blocs, ni celles de la colle.
- zone de diffusion du solvant. On distinguera deux cas extrêmes : une très forte concentration de part et d'autre de l'interface (S), puis selon les conditions de séchage une extension du solvant vers l'intérieur des éprouvettes massiques (S'), et son évaporation par les faces.

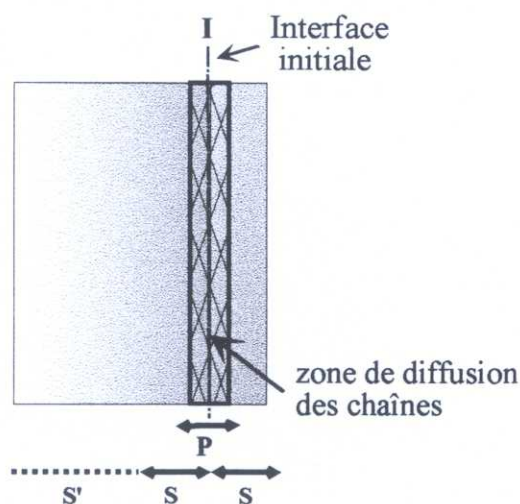


Figure III.33 Représentation schématique de la zone collée : diffusion des chaînes macromoléculaires et du solvant

Les ruptures de type "arraché" (plastification) auraient lieu préférentiellement dans la zone P, plus ou moins proche de l'interface initiale selon la quantité de colle. Lorsque l'on a formation d'une couche de plus faible cohésion, telle qu'elle a pu apparaître quand une seule face du joint est encollée, le lieu de rupture serait proche de la zone S du côté du polymère encollé. Les ruptures de type "cellules" se produiraient en partie dans la zone S, et en limite extérieur de la zone P.

La résistance du joint, déterminée par pelage, prend en compte des contributions différentes selon les conditions d'élaboration et de test. Certaines sont attribuables aux liaisons faibles ou fortes entre chaînes macromoléculaires, mais d'autres dissipations s'ajoutent selon la répartition du solvant (cf. chap.I §II.1.3). Nous proposons de séparer l'énergie fournie par la force de pelage, G , de la manière suivante :

$$G = G^O + U_D + U_B + U_d$$

Dans notre cas, on négligera le terme U_d qui inclut les pertes telles que le frottement des rouleaux, le travail du poids ou l'énergie cinétique. U_B représente les contributions énergétiques provenant des parties massiques de l'éprouvette qui, sous l'influence de la force et/ou de l'angle, se déforment réversiblement ou irréversiblement. Dans le système étudié, cette contribution est présente lorsque l'énergie pour séparer les deux parties collées est suffisamment élevée et pour provoquer le fluage des bandes déjà pelées. Bien que difficilement quantifiable, elle reste néanmoins faible si on se fonde sur les allongements résiduels observés après rupture ($< 1\%$).

La somme ($G^O + U_D$) représente des processus, qui concernent véritablement les structures moléculaires responsables de l'adhésion, et qui se produisent en surface ou sur une très faible épaisseur autour de la fissure. Il est difficile de séparer ces deux contributions qui donnent la résistance, "efficacité" globale du joint. L'intensité de la dissipation U_D se traduit par un enroulement plus ou moins important des bandes pelées après séparation, ce phénomène étant partiellement recouvrable au bout d'un certain temps.

CONCLUSION

L'évolution de la résistance du joint collé, de la forme *PA11 massique / colle (solvant+PA11) / PA11 massique*, dépend des caractéristiques initiales des éléments constitutifs (solvant de la colle, chaînes PA11 contenues dans la colle et parties massiques en PA11), ainsi que du mode d'élaboration. Nous avons donc identifié les principaux paramètres qui agissent sur la formation de l'interphase collée et d'étudié leur influence sur les caractéristiques physiques et sur la résistance mécanique du joint.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la mise en solution du polymère PA11 par la colle et mis en évidence les affinités du couple solvant/PA11. Le solvant entraîne un gonflement important du PA11, une destruction des zones amorphes et cristallines et une évolution des propriétés mécaniques du polymère.

Nous avons ensuite caractérisé la formation de la zone collée par la progression du solvant de part et d'autre de l'interface initiale, l'évolution de la résistance mécanique (test de pelage) et l'observation des mécanismes et des faciès de rupture associés. Selon les conditions d'élaboration (temps de pré-séchage, durée et température de séchage, quantité de colle), nous soulignons l'importance des points suivants :

- contact rapide et de bonne qualité (rugosité réduite, légère pression),
- durée minimale de contact et températures de séchage modérées avant de soumettre le joint à une contrainte,
- apparition de phénomènes de fragilisation dans certains cas (création de couches de plus faible cohésion, stick-slip)

L'étude réalisée permet de proposer un schéma du joint et d'analyser les différentes contributions énergétiques qui interviennent lors de la rupture.

Par la suite, nous nous intéresserons à l'évolution de l'assemblage collé sous l'effet d'un vieillissement en immersion et en température.

BIBLIOGRAPHIE

- BEAUME F. et BROWN N.** Effect of predrying time on the strength of solvent-welded PA11 joints. *Journal of Adhesion*, 1993, vol.43, p.91-100
- BEAUME F. et BROWN N.** Effect of smoothness, temperature and thermal history on the strength of solvent-welded PA11 joints. *Journal of Adhesion*, 1994, vol.47, p. 217-230
- KHANNA Y.P. et KUHN W.P.** Measurement of crystalline index in nylons by DSC : complexities and recommendations, *Journal of Polymer Science, Part B : Pol. Phys.*, 1997, vol.35, p.2219-2231
- SERPE G. et CHAUPARD N.** Relation structure relationship in bulk and plasticized PA11. *Journal of Polymer Science, part B : Polymer Physics*, 1996, vol.34, p.2351-2365
- SHANAHAN M.E.R. et BOURGES-MONNIER C.** Effects of plasma treatment on the adhesion of an epoxy composite. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1996, vol.16, n°2, p.129-135
- SHANAHAN M.E.R. et BRACHO-TROCONIS C.** Adhesion and crosslinking in Epoxy resin/Steel assemblies. *Journal of Adhesion*, 1998, vol.65, p.187-205
- TITOW W.V., LONERAGAN R.J., JOHNS J.H.T. et CURRELL B.R.** Bond strength, solvent content and nature of the bond zone in solvent promoted polycarbonate joints. *Plastics and Polymers*, 1973, vol.41, p.149-156
- YUE C.Y.** Influence of the bonding solvent on the structure and strength of solvent welded joints. *Journal of Adhesion*, 1986, vol.20, p.99-116
- YUE C.Y. et CHUI C.M.** On the structure and strength of solvent welded joints. *Journal of Adhesion*, 1987, vol.24, p.155-171

VIEILLISSEMENT

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I.VIEILLISSEMENT DU POLYAMIDE 11 141

I.1.Cinétique d'absorption d'eau 141

I.1.1.Films en PA11 141

I.1.2.Tubes et manchons 144

I.1.3.Eprouvettes haltères..... 148

I.2.Evolution des propriétés physiques 149

I.2.1.Relaxations α et β lors d'un vieillissement à 20°C..... 149

I.2.2.Température de transition vitreuse à différentes températures de vieillissement..... 149

I.2.3.Evolution des domaines cristallins 151

I.2.4.Observations visuelles 152

I.3.Evolution des propriétés mécaniques 154

I.4.Conclusion de l'étude sur le vieillissement du PA11 156

II.ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU JOINT COLLE 158

II.1.Vieillissement de la jonction collée film/film 158

II.1.1.Variation de masse sous l'effet de l'eau et de la température 158

II.1.2.Vieillissement et pelage 160

II.1.3.Observation des conséquences du vieillissement..... 163

II.2.Vieillissement de l'assemblage tube/manchon..... 165

II.2.1.Variation de la masse sous l'effet de l'eau et la température 165

II.2.2.Evolution de la résistance des joints 167

II.2.3.Observation des conséquences du vieillissement..... 172

II.3.Rupture dans le joint au cours du vieillissement 174

II.3.1.Comparaison entre assemblages collés film/film et tube/manchon 177

II.3.2.Etude de la dégradation des joints collés 179

II.4.Conclusion de l'étude sur le vieillissement du joint collé 183

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

TABLEAU RECAPITULATIF DES ESSAIS REALISES

EPROUVETTES EN PA11

(section I)

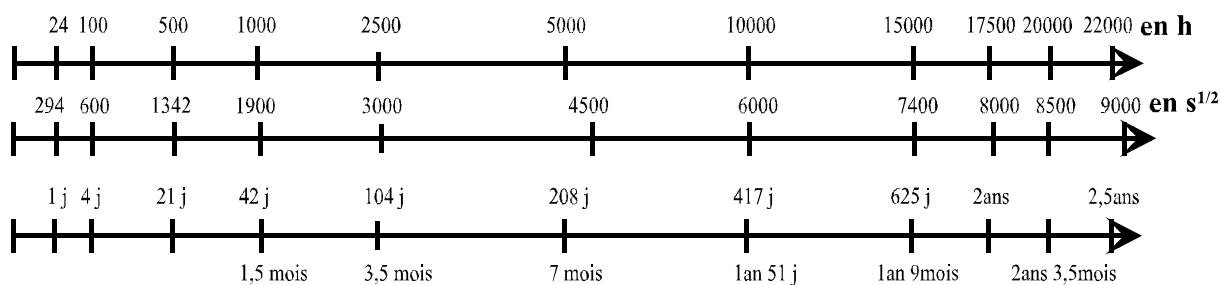
GEOMETRIE		ESSAIS	CONDITIONS D'ESSAI	OBJECTIFS
FILM	50-100µm	gravimétrie	20-40-60°C de 0 à 10000 h	variation de masse
	250 µm	gravimétrie DMTA	20-40-60°C de 0 à 10000 h 20°C de 0 à 24 h	variation de masse suivi des relaxations α et β
TUBE ET MANCHON	32 mm	gravimétrie microscopie DSC	20-40-60-75-90°C de 0 à 10000 h 20-40-60-90°C de 0 à 3000 h + séchage à 40°C	variation de masse microstructure transition vitreuse, fusion
HALTERE		gravimétrie traction	20-40-60-75-90°C de 0 à 6000h	variation de masse E , σ_y , ϵ_y

ASSEMBLAGES COLLES

(section II)

GEOMETRIE		ESSAIS	CONDITIONS D'ESSAI	OBJECTIFS
ETUDE FONDAMENTALE				
FILM/FILM 250µm (dimensions en cm ²)	24,5 x 2,5	gravimétrie gonflement	20-40-75°C de 0 à 1000 h → →	perte de masse variation dimensionnelles
		pelage		résistance modes de rupture
		microscopie		observations de l'aspect et des faciès de rupture
	5 x 5	gravimétrie	20-40-60°C	variation de masse
MODELISATION ASSEMBLAGE REEL				
TUBE/ MANCHON	18 mm 32 mm	gravimétrie traction microscopie	20-40-60-75-90°C de 1 à 10000 h	variation de masse résistance observations de l'aspect et des faciès de rupture

REGLE DE CORRESPONDANCE



INTRODUCTION

Les réseaux gaziers enterrés doivent avoir une durée de vie minimale de 50 ans. Sous l'action de l'humidité et de la température, les joints collés des canalisations sont susceptibles de se dégrader au cours du temps. Une modélisation du comportement de la jonction collée sous l'effet d'un vieillissement hygrothermique est nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation.

Les expériences de vieillissement en immersion ont été effectuées sur les assemblages collés, à différentes températures, afin de caractériser l'évolution de la variation de masse et celle de la résistance de la zone adhésive. Deux types d'assemblages ont été testés : les films collés (éprouvettes de pelage), qui représentent la zone collée proprement dite, mais aussi les assemblages tube/manchon, qui modélisent l'assemblage réel des canalisations.

Dans un premier temps, les conséquences d'un vieillissement en immersion sur les *échantillons en PA11* (tube, manchon, film, haltère), dont certains sont à la base des assemblages collés, sont caractérisées par le suivi de la cinétique d'absorption d'eau et l'évolution des propriétés physicochimiques et mécaniques.

La seconde partie de ce chapitre étudie le vieillissement *du joint collé* (éprouvettes film/film et tube/manchon) du point de vue cinétique d'absorption d'eau et variation de la résistance mécanique. Des observations des faciès de rupture des joints sur les éprouvettes après séparation complètent ces mesures. Enfin, l'étude des assemblages tube/manchon, menée sur des durées maximales de l'ordre de 22000 heures (2,5 ans) permet, en extrapolant les résultats expérimentaux acquis, de proposer une prédiction de la tenue du joint à long terme.

I. VIEILLISSEMENT DU POLYAMIDE 11

Cette section est consacrée à l'étude du vieillissement en immersion, à différentes températures, des éléments en PA11 :

- les films, en trois épaisseurs, qui facilitent l'approche théorique de la diffusion d'eau et qui sont, pour l'épaisseur 250 μm , à la base des éprouvettes collées dites "de pelage" ;
- les tubes et manchons, les deux éléments des assemblages collés qui représentent la jonction réelle des canalisations gazières ;
- les éprouvettes haltères, utilisées pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques du PA11.

I.1. Cinétique d'absorption d'eau

On rappelle que le suivi de la cinétique d'absorption d'eau, réalisé par gravimétrie, est exprimé en termes de pourcentages en masse de polymère "sec", c'est à dire avant immersion (cf. chap.II §II.2.3).

I.1.1. Films en PA11

Bien que seuls les films de 250 μm soient utilisés pour réaliser les éprouvettes collées testées par pelage, les expériences d'absorption sont menées à 20, 40 et 60°C sur trois épaisseurs de films (50, 100 et 250 μm). Les films, assimilés à des plaques minces de dimensions infinies, permettent d'analyser les résultats à l'aide d'équations de diffusion théoriques relativement simples (Crank, 1983).

Si l'on suppose une diffusion de type fickien en début d'absorption, l'évolution de la masse m_t des échantillons peut être approximée par la relation (1), valable dans le cas d'une plaque mince :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{pour} \quad \frac{m_t}{m_\infty} \leq 0,5 \quad (1)$$

avec, si la diffusion est thermiquement activée, un coefficient de diffusion, D , qui suit une loi de type Arrhénius (2) :

$$D = D_0 \exp[-E_a/RT] \quad (2)$$

m_t et m_∞ masses d'eau respectivement absorbées au temps t et à l'état d'équilibre (temps infini),

h épaisseur,

D_0 terme pré-exponentiel constant appelé index de perméabilité,

E_a énergie d'activation du processus,

R constante des gaz parfaits,

T température.

Les difficultés expérimentales rencontrées proviennent vraisemblablement :

- d'une reproductibilité médiocre d'un échantillon à l'autre (hétérogénéité de structure des films),
- de la faible masse des échantillons d'épaisseur 50 μm (120 mg), compte tenu de la précision de la balance (10^{-5} g) et des faibles absorptions,

– d'une absorption très rapide pour les films de faible épaisseur, même aux températures moyennes (40°C), d'où une partie linéaire fickienne très courte et un calcul du coefficient de diffusion moins précis.

Les résultats expérimentaux sont détaillés dans le tableau IV.1 et illustrés par la figure IV.1 dessous.

Température (°C)	20			40			60		
h (µm)	50	100	250	50	100	250	50	100	250
m _{max} ou m _∞ (*)	0,93	1,00	1,01 (*)	1,02	1,00	0,96	0,96	1,06	1,08
(%)	± 0,05	± 0,02	± 0,02	± 0,05	± 0,06	± 0,05	± 0,05	± 0,05	± 0,02
D (x 10 ¹²) (m ² .s ⁻¹)	0,18	0,19	0,19	0,65	0,90	1,10	1,03	4,00	4,50

Tableau IV.1 Valeurs caractéristiques de l'absorption pour 3 épaisseurs de films à 20°C, 40°C, 60°C

(*) m_{max} : valeur maximale mesurée lorsqu'il n'y a pas de stabilisation

Chaque valeur est une moyenne des résultats sur au moins 4 éprouvettes de dimension (5x5) cm².

Les caractéristiques générales de l'absorption sont :

- des valeurs maximales m_{max} (ou à saturation) relativement peu influencées par la température.
- à toute température, une perte de masse qui suit un passage par une valeur maximale (sauf pour les films de 250 µm, à 20°C) (Fig.IV.1.a-c). Cette perte de masse est continue à 40°C et 60°C. A 20°C, elle est fonction l'épaisseur, se produit entre 2500 h (3000 s^{1/2}) et 4000 h (4000 s^{1/2}) pour les épaisseurs de 50 et 100 µm, et se stabilise ensuite en oscillant autour d'une valeur moyenne.
- une absorption fickienne aux temps faibles, confirmée à 20°C par la superposition des courbes normalisées par rapport à l'épaisseur des films (Fig.IV.1.b). Par contre, aux températures de 40 et 60°C, le coefficient de diffusion D semble augmenter avec l'épaisseur. On obtient des énergies d'activation très proches pour les épaisseurs 100 µm et 250 µm, avec une valeur de l'ordre de 63 kJ.mol⁻¹ (Tab.IV.2).

h (µm)	50	100	250
Ea (kJ.mol ⁻¹)	36	62	64

Tableau IV.2 Energies d'activation déterminées pour les 3 épaisseurs de film

Le phénomène d'extraction de molécules de faibles masses moléculaires (additifs ou faibles masses polymères) qui semble se superposer à l'absorption d'eau n'exclut pas ensuite, pour des durées plus importantes, une dégradation du polymère entraînant des coupures de chaînes et leur lessivage (De Nève et Shanahan, 1995 ; Shanahan et Auriac, 1998 ; Xiao et Shanahan, 1997). De plus l'extraction est fonction de l'épaisseur du film (par exemple à 20°C et à 40°C), ce n'est donc pas un phénomène surfacique simple, mais un transport thermiquement activé à travers l'épaisseur des échantillons. Pour la température de vieillissement de 20°C (250 µm) il est possible que l'on soit en présence d'un équilibre entre désorption et absorption d'eau.

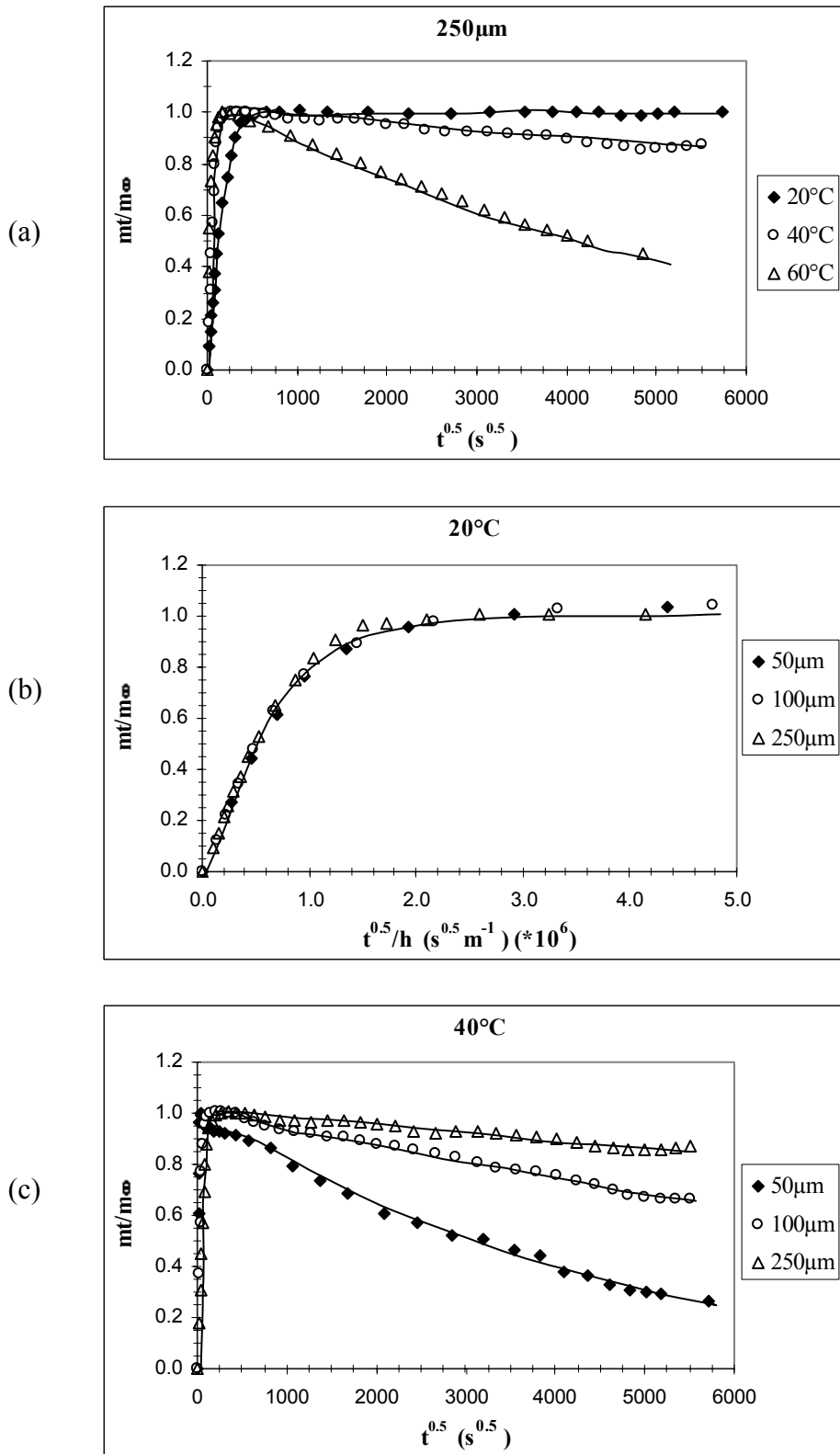


Figure IV.1 Evolution du rapport mt/m_{∞} en fonction de la racine carrée du temps

a) pour les films de 250 μm d'épaisseur à 3 températures

b) normalisée par rapport à l'épaisseur pour un vieillissement à 20°C

c) à 40°C, pour 3 épaisseurs de films

Chaque courbe est un exemple représentatif du comportement global. Pour chaque épaisseur de film, 5 échantillons ont été testés par température.

I.1.2. Tubes et manchons

On suppose ici une diffusion de type fickien en début d'absorption. On peut alors utiliser l'approximation suivante pour évaluer la masse des échantillons dans le cas d'une plaque épaisse :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \times \beta \quad \text{pour} \quad \frac{m_t}{m_\infty} \leq 0,5 \quad (3)$$

où β est un facteur de forme qui apporte une contribution aux effets de bords (Crank, 1983).

L'étude est réalisée sur les tubes (respectivement manchons) de diamètre externe (resp. interne) 32 mm. Ces géométries plus complexes requièrent la correction des coefficients de diffusion par le facteur de forme β , déterminé en découpant artificiellement les tubes et manchons en éléments assimilés à des plaques épaisses (le calcul théorique figure en annexe IV.1).

Les figures IV.2.a et b présentent la variation de masse en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement pour les tubes et les manchons.

Caractéristiques générales de l'absorption

L'absorption est thermiquement activée :

- elle est d'autant plus rapide que la température de vieillissement est élevée et présente des caractéristiques de type fickien : aux temps courts, l'absorption semble varier linéairement avec la racine carrée du temps. Ceci permet de calculer le coefficient de diffusion D , et déduire l'énergie d'activation du processus pour les tubes et les manchons d'après la relation (2) (Tab.IV.3, Fig.IV.3).

- la masse à saturation augmente avec la température de vieillissement, contrairement à ce qui est observé sur les films. Cependant, aussi bien sur les tubes que sur les manchons, les valeurs pour des vieillissements à 20°C et 40°C sont très proches (0,8% et 0,9%) (Fig.IV.2). Les valeurs relevées lors de la pesée des échantillons vieillis à 20°C sont instables et peuvent être considérées comme majorées par rapport à la masse réelle absorbée. A 90°C, la dégradation des tubes et manchons pour les durées de vieillissement importantes engendre une dispersion de la masse des échantillons.

Les valeurs d'absorption pour une géométrie donnée sont variables d'un échantillon à l'autre. Nous attribuons cette dispersion au pourcentage d'humidité initialement contenu par l'échantillon avant immersion (tous les échantillons ont été conservés à 20°C et 50% HR après réception, mais nous ignorons leur mode de stockage avant cette date). Expérimentalement, on constate en effet que la valeur d'absorption maximale est fonction du degré de séchage avant immersion (annexe IV.2).

On remarque une reprise de l'absorption entre 7000 h et 10000 h de vieillissement aux températures les plus élevées (de 60 à 90°C) alors que les deux températures de 20 et 40°C, inférieures à la température de transition vitreuse (T_g) du PA11 "sec", ne semblent pas présenter de reprise de l'absorption. Le phénomène n'est néanmoins pas exclu aux temps plus longs, étant donné la cinétique thermiquement activée.

T (°C)	T (°C)	tFick (*) (moyen) (h)	Dmoy ($\times 10^{12}$) (m ² .s ⁻¹)	Dmoy/D(20°C)	Ea (kJ.mol ⁻¹)
TUBES	20	170 à 200	0,16 $\pm$ 0,01	1	60
	40	35 à 42	0,97 $\pm$ 0,16	6	
	60	8 à 10	3,6 $\pm$ 0,3	23	
	75	3.5	9,1 $\pm$ 1,2	57	
	90	≤ 2	17,7 $\pm$ 1,2	111	
MANCHONS	20	900 (**)	0,25 $\pm$ 0,02	1	55
	40	100 à 180	1,25 $\pm$ 0,10	5	
	60	20 à 40	5,1 $\pm$ 0,1	20	
	75	11	11,9 $\pm$ 0,3	48	
	90	5	21,0 $\pm$ 0,1	84	

Tableau IV.3 Caractéristique de la diffusion des tubes et manchons à 5 températures de vieillissement

(*) durée de diffusion fickienne

Ces données sont la moyenne de 3 échantillons pour chaque température et géométrie sauf (**)

On relève un comportement différent entre les tubes et les manchons :

- dans le cas des tubes, l'absorption maximale est rapidement atteinte à 90°C (environ 300 h). Elle est suivie d'une diminution de la masse, plus ou moins marquée, qui trouve son minimum entre 2500 h et 7000 h de vieillissement, avant reprise de l'absorption. On observe, à 75°C, un pseudo-palier assez court, entre 300 h et 1000 h environ alors qu'à 60°C, le palier de saturation qui précède la reprise de l'absorption est beaucoup plus stable. On peut d'ailleurs noter la dispersion des mesures expérimentales à 75°C et 90°C, contrairement aux températures de 20°C et 40°C, où la régularité des mesures est frappante. Ceci provient peut être de l'apparition de changements structuraux qui perturberaient l'absorption d'eau aux hautes températures.

- dans le cas des manchons aucune perte de masse n'est perceptible à 90°C. A cette température, comme à 60°C, un palier de saturation temporaire mais distinct précède la reprise de l'absorption qui se produit approximativement vers 10000 h. On observe au contraire à 75°C, sur tous les manchons testés, une augmentation continue de l'absorption, sans palier. Pour un vieillissement à 20°C, le palier de saturation est à peine atteint après 18000 h de vieillissement.

Discussion

La cinétique d'absorption dépend de la température et, contrairement à la plupart des polyamides, le palier de saturation aussi. Les valeurs atteintes, toujours inférieures à 2,2% en masse, sont assez faibles en comparaison des valeurs communément relevées pour le PA6 ou le PA6-6 (cf. chap.I, Tab.I.8). En début d'absorption, quelle que soit la température de vieillissement, on observe des caractéristiques de type fickien ce qui permet de calculer des coefficients de diffusion et l'énergie d'activation du processus d'absorption.

(a)

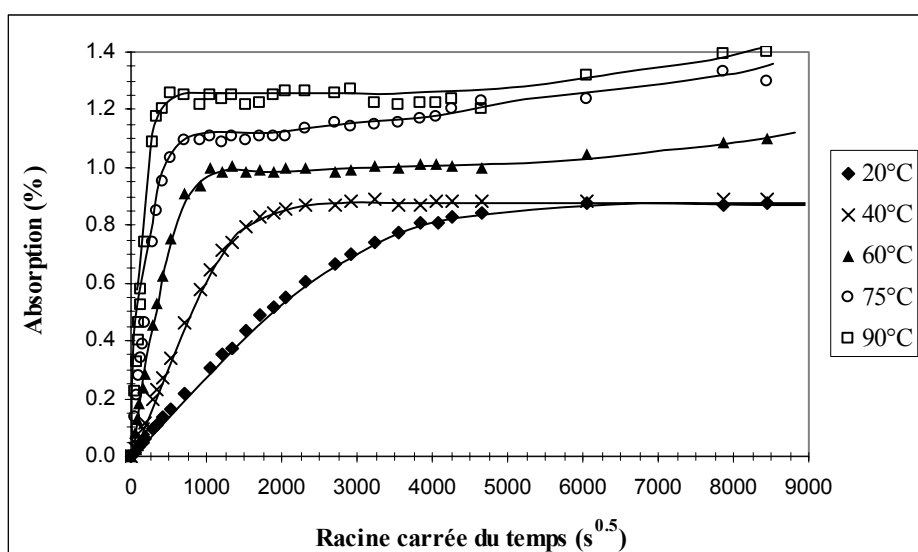
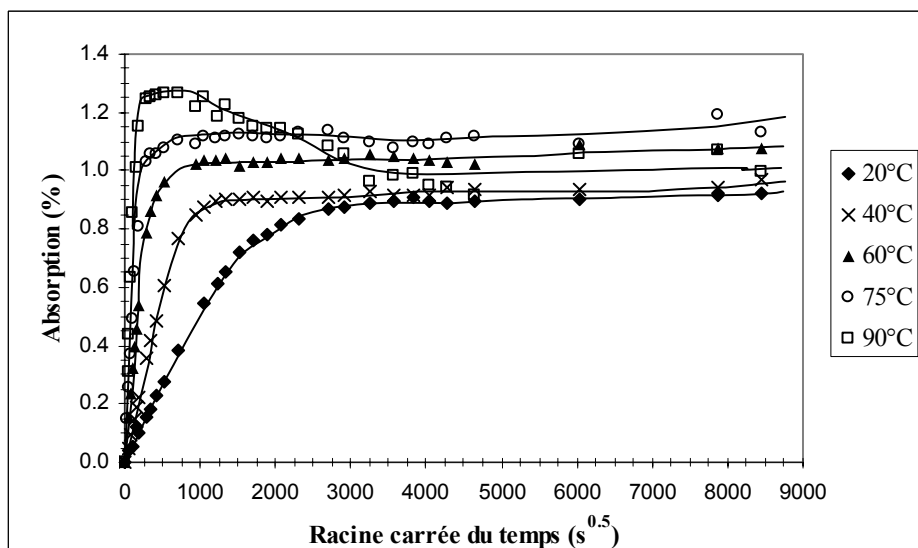


Figure IV.2 Variation de masse en fonction de la racine carrée du temps à 5 températures de vieillissement pour les éléments de diamètre 32 mm a) tubes b) manchons
Chaque courbe est l'exemple particulier d'un échantillon représentatif du comportement global.

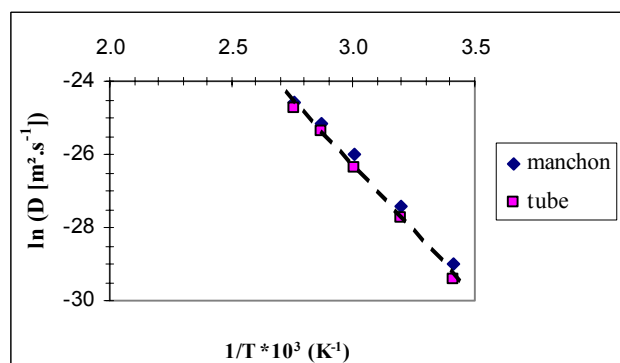


Figure IV.3 Détermination de l'énergie d'activation

Néanmoins à long terme, on s'écarte totalement d'un comportement fickien, en particulier aux températures élevées par des phénomènes de perte de masse et de reprise de l'absorption.

L'une des causes de la perte de masse, uniquement notée à 90°C sur les tubes, est probablement liée à la différence de composition et/ou de procédé de mise en oeuvre du PA11 (extrusion dans le cas des tubes, injection pour les manchons). En effet, la composition des tubes inclut un pigment (0,4% en masse) et un antioxydant, alors que les manchons sont translucides. Un lessivage de faibles masses moléculaires, soit initialement présentes dans le matériau, soit créées par coupures de chaînes après hydrolyse, n'est cependant pas exclu. Ces hypothèses pourront être complétées par une connaissance de la distribution des masses molaires de nos échantillons, ainsi qu'une analyse (IR) de l'eau d'immersion ou un suivi de la perte de masse des échantillons au cours d'un séchage. La différence de comportement des tubes par rapport aux films de 250 μm , pour lesquels une perte de masse apparaît dès les faibles températures (20°C), est probablement due à la différence d'épaisseur, donc au rapport surface/volume. La distance de diffusion des espèces hors du matériau dans le cas des films est très faible en comparaison des tubes.

Le phénomène de reprise de l'absorption peut être la conséquence d'une cinétique d'absorption différente entre les parties amorphes et les parties cristallines. Il peut également être lié à une dégradation du PA11. On observe en effet des cloques sur la surface externe des tubes après de longues durées d'immersion à 90°C et une fissuration (après consommation de l'antioxydant) ce qui induit certainement la formation de "poches de liquide" macroscopiques (Fig.IV.4).

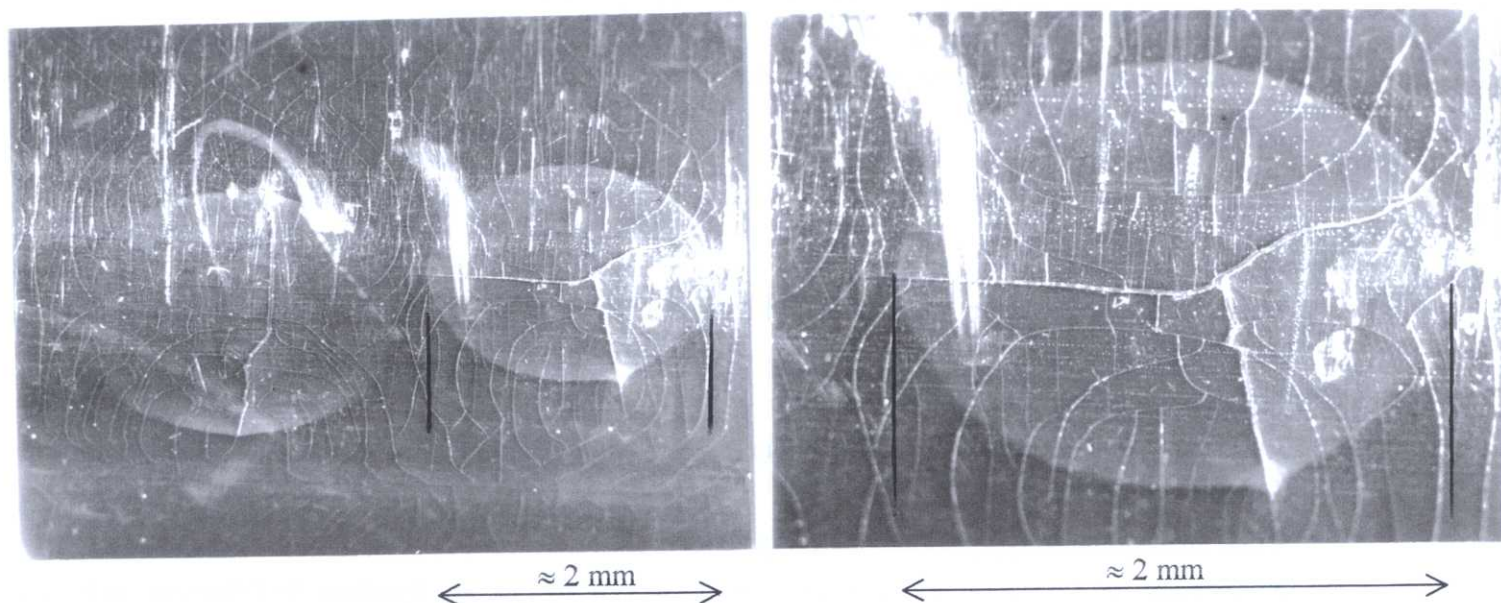


Figure IV.4 Observation par microscopie optique des tubes de diamètre 18 mm, après vieillissement d'une durée de 20000 h à 90°C

Ces cloques ne sont pas remarquées aux températures de 60°C et 75°C bien qu'une prise de masse soit perceptible. Les durées à partir desquelles on observe la reprise de l'absorption semblent relativement indépendantes de la température (entre 7000 et 10000 h pour les tubes et parfois dès 4500 h pour les manchons).

I.1.3. Eprouvettes haltères

Les éprouvettes haltères de type ISO I ont pour but de caractériser les changements de propriétés mécaniques du polyamide 11 au cours de vieillissements en immersion à 20, 40, 75 et 90°C (module d'Young, contrainte et élongation au seuil d'écoulement). La durée d'étude, d'environ 5000 h, nous permet de vérifier les hypothèses de plastification des tubes PA11 (des assemblages collés, §II.2.2), géométrie que nous ne pouvons pas tester mécaniquement.

La figure IV.5 présente l'évolution de l'absorption à cinq températures et ces résultats expérimentaux seront repris dans la section II.2.2.

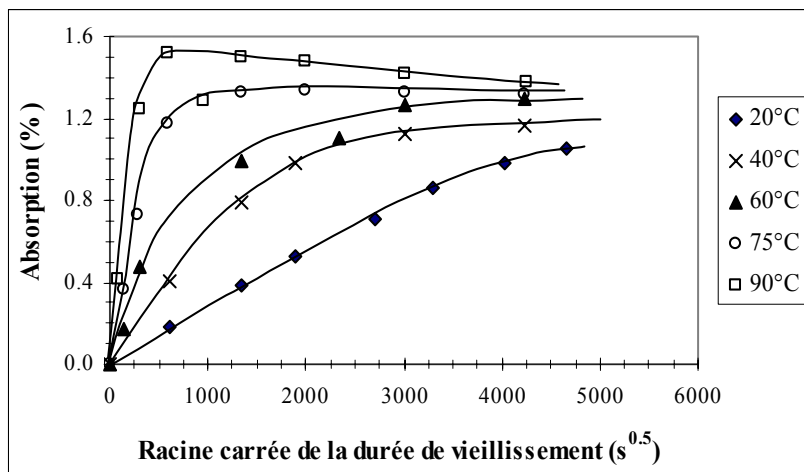


Figure IV.5 Variation de masse des haltères, en immersion, à 5 températures de vieillissement

Synthèse

La variation de masse du PA11 immergé dans l'eau distillée à cinq températures (de 20°C à 90°C) met en évidence des caractéristiques propres à chaque élément (tube, manchon, film, haltère), mais présente néanmoins des traits communs :

- une cinétique d'absorption et un palier à saturation d'autant plus élevés que la température d'exposition est importante ;
- une absorption de type fickien aux temps courts ;
- une perte de masse (après un maximum d'absorption) qui est fonction de l'élément testé en termes d'importance, de durée et de température d'apparition. Cette perte de masse est attribuée au lessivage de faibles masses du PA11 (additifs ou faibles masses polymères).

Nous allons étudier, dans la suite du chapitre, l'influence du vieillissement sur les propriétés physiques, puis sur les propriétés mécaniques.

I.2. Evolution des propriétés physiques

Les propriétés physiques considérées sont les domaines de transition vitreuse et de fusion, étudiés grâce aux techniques de DMTA et DSC. La méthode de détermination des températures et de l'enthalpie de fusion sur les thermogrammes DSC est présentée dans le chapitre II (§II.2.1).

I.2.1. Relaxations α et β lors d'un vieillissement à 20°C

Les expériences de DMTA sont réalisées sur les films 250 μm vieillis à 20°C. On suit (cf. chap.II §II.2.2) les températures des relaxations α et β (notées T_α et T_β), l'amplitude de la dissipation du module de perte (E'') et le module d'élasticité (E') (Tab.IV.4).

durée (h)	eau (%)	Température E'' (°C)		E'' (MPa)		E' (GPa)	
		β	α	β	α	-100°C	20°C
PA11 sain (0 h)	0	-67 ± 1	46 ± 3	97 ± 9	72 ± 5	$1,8 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
2	0,5	-69	38	72	68	1,3	0,8
4	0,5	-71	33	100	75	2,1	1,0
24	0,9	-71	45	109	76	2,3	1,0

Tableau IV.4 Absorption massique et propriétés viscoélastiques en fonction de la durée d'immersion à 20°C

L'évolution des températures des relaxations α et β semble indiquer une plastification sensible après 24 h d'immersion : on observe une diminution significative de la température de la relaxation β du module E'' dans les premières heures de vieillissement, ainsi que celle de la température de la relaxation α (13°C environ entre 2 h et 24 h d'immersion) par rapport à la température du polymère non vieilli (PA11 sain).

Les conséquences de l'absorption sur l'intensité de E'' sont complexes. Bien que sa valeur reste de l'ordre de grandeur du module déterminé sur le PA11 sain, la dissipation visqueuse semble augmenter légèrement avec la durée d'immersion.

L'influence de l'eau sur le module élastique E' se fait principalement sentir à très basse température (-100°C) où E' augmente légèrement après plus de 2 h d'immersion. Par contre le module déterminé à 20°C reste dans le domaine d'incertitude expérimentale du module du PA11 sain : l'influence de l'humidité n'est pas perceptible sur sa valeur.

I.2.2. Température de transition vitreuse à différentes températures de vieillissement

Procédure expérimentale

Le vieillissement en immersion d'échantillons prélevés sur des tubes de diamètre 18 mm est effectué aux températures de 20°C, 40°C, 60°C et 90°C, sur des durées de 24 h à 3000 h.

Ces échantillons vieillis en immersion sont ensuite séchés en étuve à 40°C. La température de 40°C a été choisie afin d'éliminer l'eau absorbée au cours du vieillissement, sans exposer l'échantillon à une température trop élevée pour éviter un éventuel endommagement. Seuls les échantillons immergés à 20°C sont donc soumis à une température de séchage supérieure à leur température de vieillissement.

Les durées de séchage augmentent avec les durées de vieillissement (et les pourcentages d'eau absorbés). Une fraction d'eau variable, mais n'excédant pas 20% du total absorbé, reste parfois dans l'échantillon séché.

Le domaine de transition vitreuse, déterminé par DSC, est souvent associé à la relaxation α , mise en évidence par DMTA.

Vieillissement en immersion (Fig.IV.6.a)

- lors d'un vieillissement à 20°C, la transition s'étale sur 25°C environ dès 24 h de vieillissement, et la relaxation du domaine de transition vitreuse est plus large que sur le PA11 sain. Après une diminution de 8°C à 10°C par rapport à celle d'un échantillon non vieilli, la température de transition reste constante pour des durées supérieures à 500 h.

- pour un vieillissement à 40°C et à 60°C, la transition est plus étalée que celle des échantillons vieillis à 20°C. A 40°C, la température de transition vitreuse augmente de 5 à 8°C, principalement pour une durée d'exposition supérieure à 24 h et son amplitude ne varie pas jusqu'aux durées d'immersion les plus longues (3000 h). A 60°C, l'accroissement est plus important et continu que pour un vieillissement à 40°C (15 à 30°C de 500 h à 2000 h).

- les phénomènes sont différents lors d'une exposition à 90°C où le pic de relaxation disparaît et la ligne de base est irrégulière, ce qui complique la détermination de la transition. Pour les immersions supérieures à 24 h, nous avons considéré l'échelon le plus marqué, qui se prolonge souvent jusqu'au pic de fusion.

Séchage à 40°C après vieillissement (Fig.IV.6.a)

Le séchage des échantillons après vieillissement en immersion entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse, une relaxation plus étalée et plus accentuée lorsque la durée de séchage augmente (c'est-à-dire pour les échantillons de durées de vieillissement longues). On observe, après séchage sur des échantillons vieillis à la température de :

- 20°C, une augmentation de la température de transition vitreuse de 10 à 15°C au dessus de celle du PA11.

- 40°C, une augmentation de la transition vitreuse, de 15 à 25°C entre 24 et 1000 h, puis une oscillation de la température autour de cette valeur maximale.

- 60°C, une augmentation de la transition vitreuse de 30°C pour des durées de vieillissement supérieures ou égales à 1000 h. La relaxation est plus prononcée et une légère transition apparaît autour de 70°C dès 500 h de vieillissement.

- 90°C, une masse résiduelle après séchage plus faible que les échantillons vieillis à des températures inférieures, même après une immersion longue de 1500 à 3000 h. Nous savons qu'à 90°C une désorption de faibles masses se produit simultanément à l'absorption d'eau : il est probable qu'elle intervienne dans la détermination des masses après séchage. Le phénomène de relaxation réapparaît et les spectres, toujours très bruités, semblent indiquer deux transitions : l'une aux alentours de 70°C, l'autre entre 130°C et 140°C. Pour des échantillons ayant subi un vieillissement de 500 à 3000 h, la température de transition augmente de 62°C à 75°C par rapport à celle du polymère vieilli.

Discussion

Les résultats précédents semblent indiquer un rôle important de la température sur le domaine de transition vitreuse apparent. En effet, seuls les échantillons vieillis à 20°C présentent une légère diminution de leur température de transition vitreuse dès les faibles durées de vieillissement, en accord avec les résultats obtenus par viscoélasticité (relaxation α) : la température de transition vitreuse semble très sensible à un faible pourcentage d'eau absorbé à 20°C alors que sa variation n'est pas décelable (par DSC) pour des durées longues.

Les échantillons soumis à des températures d'immersion supérieures à 20°C présentent une transition à une température d'autant plus importante que la température de vieillissement est élevée. Il y a donc une modification d'une partie des domaines amorphes sous l'effet de la température de vieillissement, combinée à l'action de l'eau. Cette transition paraît de nature différente de celle observée sur le PA6 entre 100°C et 150°C (Khanna et Khun, 1997), attribuée à la présence d'humidité dans l'échantillon. Dans notre cas, elle semble irréversible puisqu'un séchage à une température inférieure ou égale à la température de vieillissement l'accentue. Néanmoins, la présence de l'eau joue un rôle de plastification car la transition apparente des échantillons immergés à 60°C et 90°C est inférieure à celle d'échantillons vieillis thermiquement en étuve à ces mêmes températures.

La transition autour de 70°C, qui apparaît après un séchage sur les échantillons vieillis à 90°C, pourrait être la conséquence de plusieurs fractions amorphes différemment perturbées. Il est également possible que la modification du spectre à des températures de l'ordre de 130°C traduise l'influence du vieillissement à 90°C sur une partie des domaines cristallins.

I.2.3. Evolution des domaines cristallins

Différents paramètres caractérisent les domaines cristallins : la température et la largeur du pic de fusion, mais aussi l'enthalpie de fusion qui traduit une modification de la proportion entre les zones cristallines et amorphes.

L'effet du vieillissement sur la température de fusion est complexe. Les variations restent faibles, inférieures à 4°C (Fig.IV.6.b). Il semblerait que la température de fusion diminue progressivement au cours d'un vieillissement à une température inférieure à 60°C, alors qu'à 90°C une légère augmentation se dessine. Le séchage ultérieur, lui, n'entraîne pas de modifications notables de la température de fusion, excepté pour des durées de vieillissement inférieures à 1000 h, à 60°C et 90°C.

Il apparaît avant le pic de fusion, à l'état non vieilli, un petit pic exothermique. On l'observe sur les échantillons vieillis en immersion à 20°C jusqu'à des durées de l'ordre de 500 h, et à 40°C sur des durées inférieures à 24 h. Il s'élargit, pour les durées de vieillissement supérieures à 500 h à 20°C et 40°C, ainsi que pour les températures de 60°C et 90°C, quelle que soit la durée d'immersion. Lors du séchage, le petit pic exothermique réapparaît quelle que soit les conditions de vieillissement initiales. Sa présence et son élargissement semblent donc liés à l'action de l'eau.

Khanna (1992) relève un pic similaire sur les PA6, PA6-6, PA12 et montre une relation entre sa présence et le procédé de mise en oeuvre. Pour nos échantillons, le pic exothermique peut provenir d'une relaxation de l'énergie absorbée pendant la mise en forme, sous l'action combinée des contraintes mécaniques et d'un refroidissement rapide.

Khanna suggère l'existence de conformations moléculaires, gelées sous l'action des liaisons hydrogène, et qui seraient libérées lorsque les segments de polymère acquièrent une certaine mobilité. Dans notre cas, l'étalement du pic après vieillissement et sa réapparition après séchage sembleraient le lier à une mobilité des régions cristallines, soit sous l'influence d'une pénétration de l'eau, soit par l'action des zones amorphes gonflées voisines.

On observe une légère augmentation de l'enthalpie de fusion au cours du vieillissement, d'autant plus élevée que la température d'exposition est importante (Fig.IV.6.c).

Le séchage entraîne une diminution de l'enthalpie dans la gamme inférieure de variation du PA11 sain pour les échantillons vieillis de 20°C à 60°C. Par contre, même après séchage, l'enthalpie de fusion des échantillons exposés à 90°C reste supérieure à celle du PA11 sain, de 4 à 5 J.g⁻¹, ce qui correspond à un faible accroissement du taux de cristallinité de l'ordre de 1 à 3%. Une analyse RX sur un échantillon prélevé dans un tube, soumis en immersion à 90°C environ 75 h, montre une modification du spectre RX avec une séparation des deux raies de diffraction correspondant au plan (100) et au doublet [(010) (110)]. Une réorganisation cristalline, et/ou une petite cristallisation, accompagnée d'un rapprochement des plans liés H semble donc apparaître, bien que l'écart en termes d'angle de diffraction 2θ ou de distance interréticulaire ne permette pas de la quantifier.

En conclusion, le vieillissement en immersion aux températures de 20°C à 60°C n'entraîne pas de modifications irréversibles des zones cristallines. Celles-ci sont perturbées par la pénétration de l'eau dans le matériau (certainement combinée à l'effet de la température d'exposition), ce qui se traduit sur la température de fusion et semble entraîner une relaxation des contraintes issues de la mise en forme. A 90°C, la légère augmentation de la cristallinité observée pourrait provenir d'une cristallisation de petites chaînes de la phase amorphe, initialement présentes ou créées par hydrolyse.

I.2.4. Observations visuelles

L'évolution extérieure des échantillons est principalement visible sur les tubes et manchons. En effet, les éprouvettes de type haltère, soumises à un vieillissement sur des durées limitées (6000 h) ont une évolution beaucoup moins marquée ; quant aux films, le vieillissement apparaît principalement à travers une "fragilité" accrue après vieillissement à 90°C (déchirement de l'éprouvette avant pesée, lors du séchage).

Macroscopiquement, le vieillissement des tubes et manchons se traduit par un changement de la couleur initiale. On observe un brunissement progressif qui s'accroît pour les tubes et manchons aux températures de 60°C à 90°C. Légère à 60°C, l'évolution est perceptible à 75°C entre 2000 et 10000 h, et elle est très marquée à 90°C dès 1000 h d'immersion. A 90°C, non seulement les tubes et manchons ont une couleur marron foncé après 15000 h de vieillissement (Fig.IV.4), mais sur la durée maximale de l'étude (environ 22000 h), on note l'apparition de cloques et de fissures en surface des matériaux. La dégradation se traduit également, comme pour les films de faible épaisseur, par une fragilité et un risque de dégradation du polymère lors du séchage avant la pesée.

Vieillissement

Vieillissement + séchage à 40°C

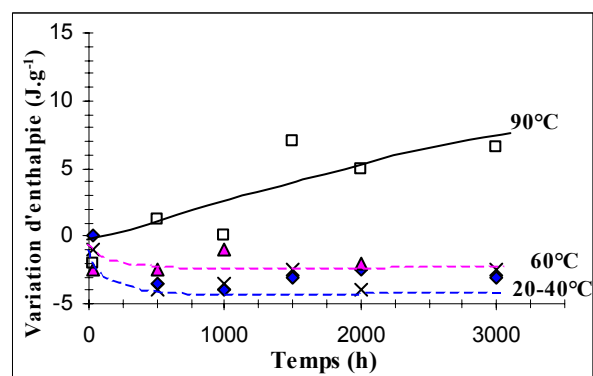
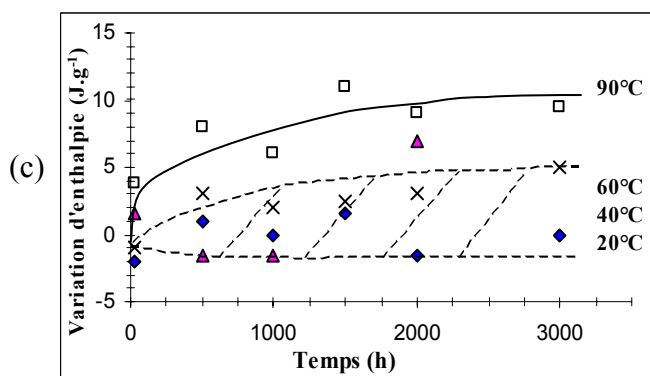
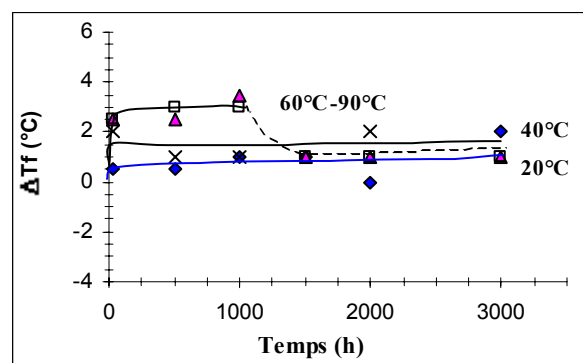
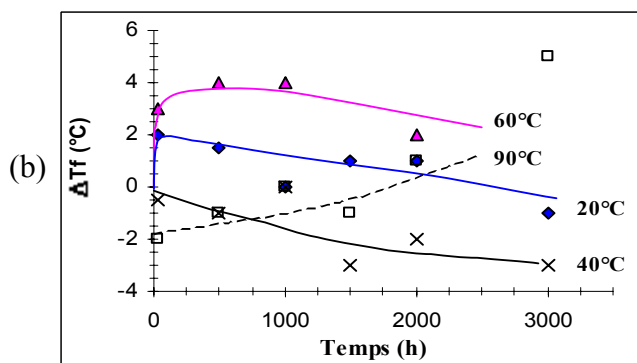
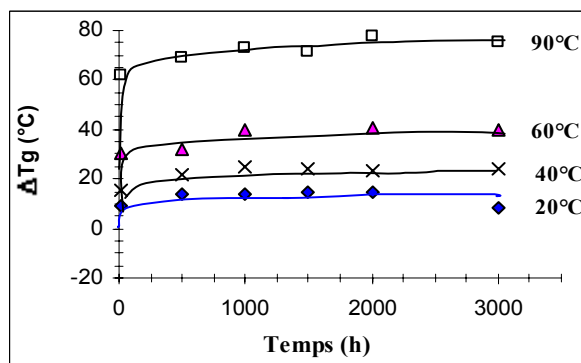
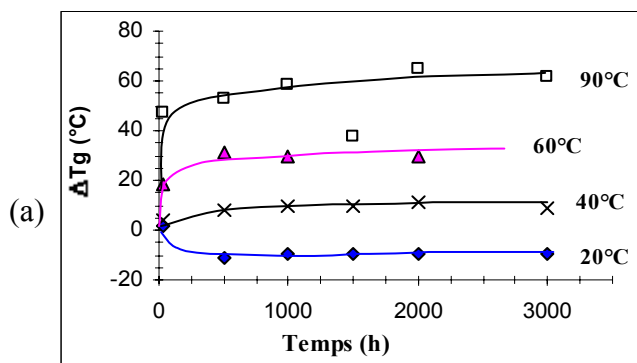


Figure IV.6 Température de transition vitreuse (a), température de fusion (b) et enthalpie de fusion (c) pour des échantillons vieillis en immersion à 5 températures, puis séchés à 40°C
Le tracé des courbes est indicatif afin de faire apparaître les tendances principales.

Le cyclage "immersion/pesée" n'est pas seul responsable de la dégradation et ne l'accélère pas de façon notable puisqu'on peut observer la même chose sur le corps (partie tube) des éprouvettes collées qui, elles, ne subissent pas les sorties et immersion successives.

Synthèse

Il apparaît une plastification notable du PA11 vieilli à 20°C en immersion, qui provoque une baisse de la température de transition vitreuse dès les faibles pourcentages d'eau absorbée. L'évolution des transitions aux températures d'exposition supérieures est beaucoup plus complexe et laisse apparaître l'influence de la température, combinée à celle de l'eau, sur la température d'apparition ou la largeur des transitions apparentes.

Les domaines cristallins ne semblent pas irréversiblement modifiés par un vieillissement en immersion de 20 à 60°C sur nos durées d'études (3000 h). La légère augmentation de l'enthalpie de fusion après vieillissement pourrait être imputée à la présence de l'eau liée résiduelle.

A l'opposé, à 90°C, comme le souligne d'ailleurs l'évolution macroscopique extérieure des tubes sur des durées très longues, des phénomènes irréversibles se produisent. Au niveau moléculaire, ils semblent notables dès 2500 h de vieillissement et se traduisent par une petite augmentation de la cristallinité.

I.3. Evolution des propriétés mécaniques

Sous l'influence de l'humidité et de la température, le PA11 évolue : absorption d'eau et désorption de faibles masses moléculaires, changement de l'aspect l'extérieur, fragilité accrue. Ceci peut être illustré, de manière plus quantitative, par l'étude des propriétés mécaniques.

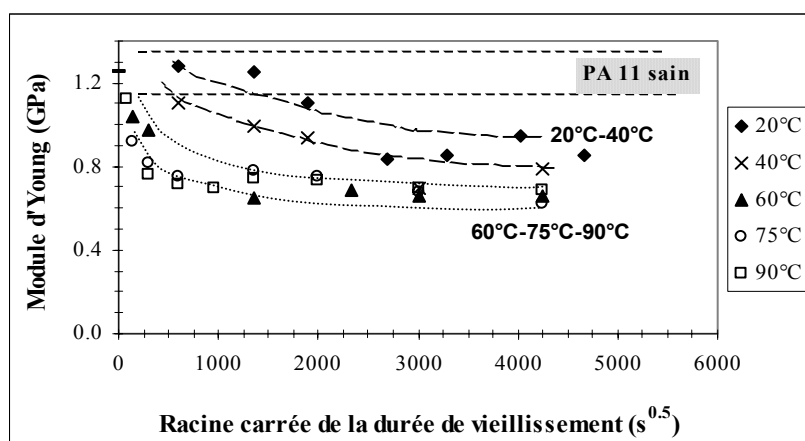
Les conditions des tests de traction effectués sur les éprouvettes haltères de type ISO I sont détaillées au chapitre II (§II.1.2). Les évolutions de la contrainte au seuil d'écoulement et du module d'Young en fonction du temps et des températures de vieillissement figurent sur les graphes IV.7 et l'évolution du module d'Young en fonction du pourcentage d'eau absorbé sur le graphe IV.8.

La plastification est notable aux températures de 20°C et 40°C, (températures où le palier de saturation est à peine atteint après 5000 h de vieillissement) :

- le module E décroît progressivement au cours du temps avec l'absorption d'eau jusqu'à environ 0,8 GPa (Fig.IV.8),
- l'allongement au seuil d'écoulement augmente de manière conséquente (de l'ordre de 35% pour le PA11 sain, il vaut environ de 50% après 3000 h [3300 s^{0.5}]),
- la contrainte au seuil d'écoulement diminue de 5 à 6 MPa.

Aux températures de 60°C et 75°C le module d'Young diminue rapidement (0,7 GPa dès 70 h [500 s^{0.5}]), puis se stabilise autour de cette valeur jusqu'à des durées de l'ordre de 6000 h. La diminution de la contrainte au seuil d'écoulement qui apparaît également en moins de 100 h, est plus modérée qu'à 20°C et 40°C.

a)



b)

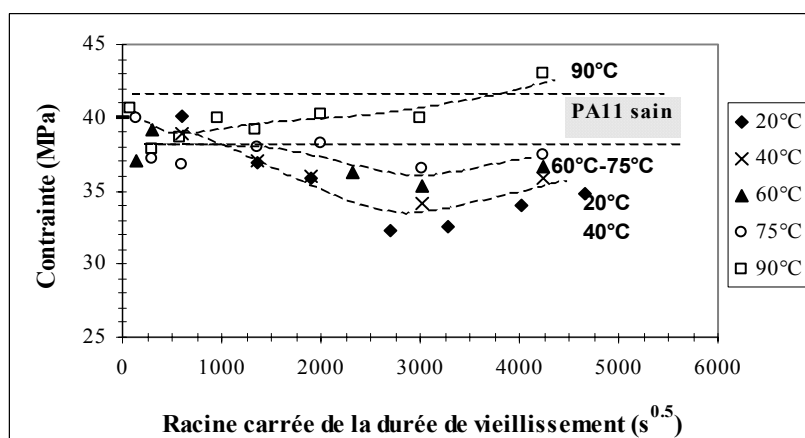


Figure IV.7 Evolution du module d'élasticité (a) et de la contrainte au seuil d'écoulement (b) en fonction de la racine carrée du temps d'immersion à 5 températures de vieillissement

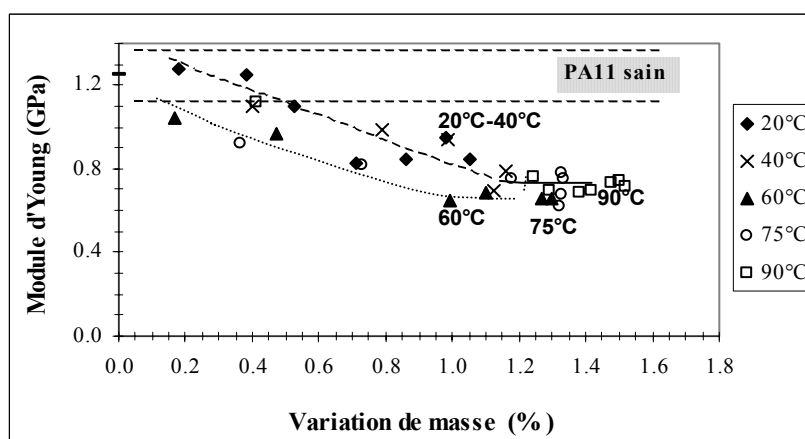


Figure IV.8 Evolution du module d'élasticité en fonction du pourcentage d'eau absorbé pour un vieillissement en immersion à 5 températures

Aux temps longs, le comportement à 90°C diffère de celui observé à 60°C et 75°C. En effet, on relève une diminution de l'allongement et une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement qui proviennent peut être de la perte de plastifiant et/ou d'un début de dégradation, liée au départ de faibles masses (cf. Fig.IV.5).

On peut noter que les éprouvettes haltères présentent une variation de volume quasi-négligeable avant et après vieillissement (Fig.IV.9).

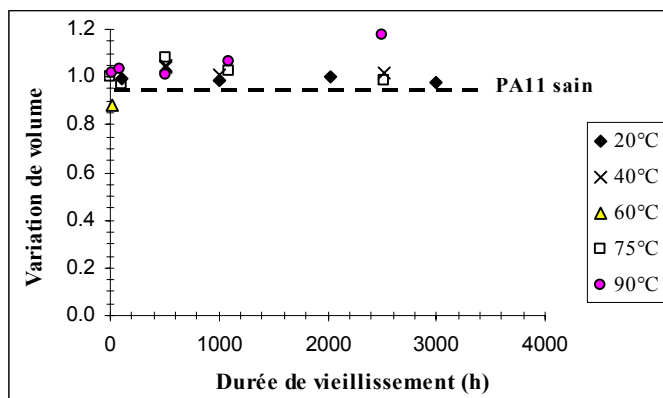


Figure IV.9 Variation de volume avant et après essai de traction (*)

(*) Les mesures sont effectuées dans la zone utile de l'éprouvette, lorsque la déformation permet la mesure de l'épaisseur et de la largeur sans une erreur trop importante (précision de l'ordre du mm).

1.4. Conclusion de l'étude sur le vieillissement du PA11

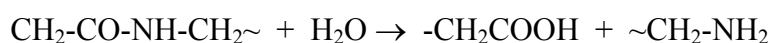
Nous avons étudié l'influence du vieillissement sur le PA11, en immersion dans l'eau distillée, pour une gamme de températures de 20°C à 90°C. La diversité des éprouvettes à notre disposition nous a amenés à utiliser plusieurs techniques de caractérisation afin de quantifier la cinétique d'absorption d'eau, l'évolution des propriétés physiques et mécaniques. Nous pouvons distinguer trois domaines de température de vieillissement :

- le premier de 20°C à 40°C, qui sont les températures inférieures à la température de transition vitreuse du PA11 initial,
- le second aux températures de 60°C à 75°C,
- le dernier pour la température 90°C, qui présente des évolutions comparables à celles observées à 60°C et 75°C, mais pour laquelle sur notre échelle de durée d'immersion, la dégradation est notable et se traduit par une évolution différente de certaines caractéristiques à long terme.

A 20°C et 40°C, l'évolution des propriétés est lente, que ce soit en termes de cinétique d'absorption d'eau ou de diminution des propriétés mécaniques du PA11. A 40°C, la cinétique d'absorption est plus rapide qu'à 20°C et la température de transition vitreuse apparente du matériau vieilli augmente. Néanmoins, l'influence de la température de 40°C par rapport à un vieillissement à 20°C est limitée car les valeurs d'absorption à saturation sont souvent très proches et la diminution des propriétés mécaniques est du même ordre de grandeur. Dans ce domaine de températures, l'influence de l'eau est perceptible et se traduit par une plastification notable du matériau, sans modification irréversible de la structure, mais avec une évolution continue sur nos durées d'observation : par exemple une diminution de la transition vitreuse à 20°C et une forte baisse de la contrainte au seuil d'écoulement

Aux températures supérieures ou égales à 60°C, il semble que la température (combinée à l'eau) soit prépondérante sur les effets de l'eau absorbée. A 60°C et 75°C, la température accélère la cinétique d'absorption et les valeurs à saturation. Les diminutions du module d'Young et de la contrainte au seuil d'écoulement sont très rapides avant de se stabiliser. De plus, à ces températures, comme à 90°C, on observe visuellement une évolution de l'aspect extérieur du matériau, fonction du temps et de la température.

A 90°C, les changements sont plus conséquents et se manifestent par une désorption de faibles masses, une modification des parties cristallines et une fragilité du matériau PA11. La désorption des faibles masses semblerait provenir de monomères ou adjuvants initialement présents, sous l'action de la température. La prise de masse qui semble se produire à très long terme sur les tubes et manchons montre que, si le PA11 est hydrolysé suivant la réaction :



la disparition des produits de réaction résultants reste faible.

II. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU JOINT COLLE

Après l'étude préalable nécessaire pour connaître l'influence de l'eau et de la température sur le PA11 (section I), nous nous intéressons au vieillissement des assemblages collés.

Nous distinguons trois parties. Tout d'abord une étude de la jonction collée proprement dite, réalisée sur les assemblages collés film/film, assemblages où l'épaisseur de la zone collée est relativement importante devant la partie en PA11 massique. Le suivi gravimétrique de la cinétique d'absorption d'eau et les mesures de la résistance du joint par un essai de pelage sont complétés par des observations des faciès de rupture par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

La seconde partie concerne l'étude des assemblages tube/manchon qui sont les jonctions modélisant les canalisations réelles. Elle permet de suivre l'absorption d'eau et la dégradation de la résistance du joint en traction. Le vieillissement, effectué sur des durées de l'ordre de 22000 h, soit plus de deux ans et demi, nous permet de proposer, dans une troisième partie une extrapolation du comportement à long terme dans le but de prédire la durée de vie des canalisations gazières.

II.1. Vieillissement de la jonction collée film/film

II.1.1. Variation de masse sous l'effet de l'eau et de la température

Le suivi gravimétrique de l'évolution d'un joint film/film est effectué sur des échantillons (5×5) cm², réalisés avec des films d'épaisseur 50, 100 et 250 µm. Ils ont pour objectif de caractériser l'influence du vieillissement en immersion à 20°C, 40°C, 60°C sur l'épaisseur collée proprement dite, c'est-à-dire en s'affranchissant de la partie massique en PA11, d'où l'utilisation des films de faible épaisseur (50 et 100µm).

Les échantillons (5×5) cm² sont encollés sur les deux faces avant d'être séchés selon la procédure utilisée pour les assemblages collés tube/manchon. Le suivi gravimétrique est effectué sur au moins trois échantillons par épaisseur de film et température de vieillissement. Nous ne pouvons que décrire qualitativement leur comportement sous l'effet du vieillissement, sans préciser de durée d'immersion pour chaque phénomène. En effet, un problème lié à la solubilité de la colle dans l'eau entraîne des valeurs d'absorption aberrantes en début d'étude. Les comportements sont illustrés par les figures IV.10.

On observe les phénomènes suivants (Fig.IV.10) :

- les absorptions et désorptions des échantillons collés, traduites en pourcentages massiques d'assemblage, sont beaucoup plus élevées que les variations observées sur les films en PA11 (cf. §I.1.2). En particulier à 20°C où l'absorption d'eau maximale des films en PA11 de 250 µm reste constante de l'ordre de 1% à long terme, contre 3 à 4% pour les assemblages collés.

- lorsque l'épaisseur initiale des films en PA11 augmente, les pourcentages maximales des assemblages sont plus élevés, alors que les désorptions sont d'autant plus faibles.

- les vitesses d'absorption et de désorption augmentent avec la température d'immersion. Les éprouvettes collées à partir des films d'épaisseur 50 µm présentent une perte continue de masse dès la

mise en immersion, alors que les éprouvettes collées à partir des films d'épaisseur 100 μm et 250 μm , quelle que

soit la température de vieillissement, ont une légère absorption immédiatement après immersion (de 0,1% à 0,6% pour 100 μm , jusqu'à 4% pour 250 μm), avant la désorption. Aux températures de 40°C et 60°C, on observe à long terme une stabilisation de la masse (voire même un début de réabsorption), alors qu'à 20°C le début de palier semble seulement se dessiner.

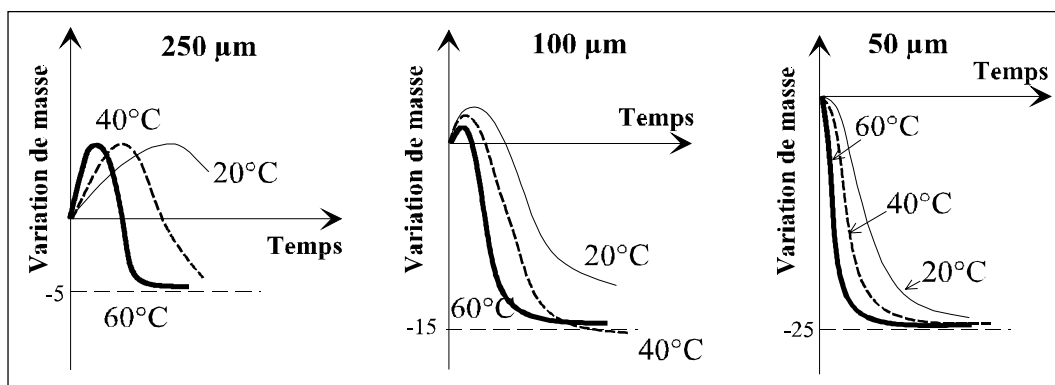


Figure IV.10 Schéma des comportements observés sur les films collés, en immersion à 20°C, 40°C, 60°C
Ordres de grandeur des paliers (en masse des assemblages collés) : 50 μm entre -17% et -20% ; 100 μm : -11% (± 1) à 60°C et -14% (± 1) à 40°C. A 60°C, le comportement des échantillons 250 μm est complexe (succession d'absorptions et de désorptions) et ne peut être interprété.

- les pertes de masse globales sont plus faibles que la quantité de colle totale présente dans les échantillons (Tab.IV.5).

	20°C	40°C	60°C
50 μm	> 76%	78%	83%
	> 68%	78%	82%
	/	/	78%
100 μm	> 62%	86%	83%
	> 67%	79%	77%
	/	78%	76%

Tableau IV.5 Rapport entre la perte de masse totale (*) mesurée sur les assemblages collés et le pourcentage de colle massique initial avant immersion

(*) Valeurs calculées en considérant la différence entre le maximum d'absorption (<0,6%) et le palier de stabilisation atteint après désorption. Lorsque ce palier n'est pas stable (20°C), le calcul est sous-estimé. On néglige les variations provenant du film PA11 lui-même (absorption d'eau ou désorption de faibles masses $\sim 1\%$) devant les variations de masse des assemblages collés (10 à 20%).

- on remarque la présence de poches d'eau sur tous les échantillons immergés à 40°C et 60°C. A cette dernière température par exemple, sur les assemblages à base des films 250 μm , ces cloques apparaissent avant 1000 h d'immersion, lors de la première perte de masse.

La nature des espèces désorbées est en majorité le solvant résiduel dans le joint. En effet, une expérience ponctuelle entre deux échantillons collés (250 μm), l'un réalisé avec la colle-solvant et l'autre avec du carvacrol (principal solvant de la colle) montre des variations de masse presque identiques.

Le comportement général dépend de la quantité de colle déposée, de la température d'exposition et de l'épaisseur du film en PA11 initial. Les niveaux d'absorption et de désorption atteints semblent être fonction de la quantité de colle initialement déposée par rapport à la masse de PA11 (d'où les différences observées entre échantillons collés de même épaisseur), alors que la température agit plutôt sur les vitesses d'absorption et de désorption (Fig.IV.11).

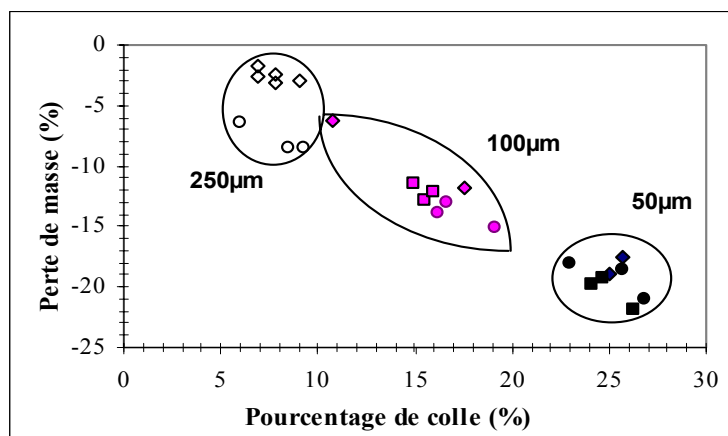


Figure IV.11 Perte de masse totale observée en fonction de la quantité de colle initiale (pourcentage exprimés en masse d'assemblage collé)

Le phénomène de désorption surgit plus tôt pour les échantillons peu épais. Il apparaît donc que la distance entre la zone collée et la surface externe libre, c'est-à-dire la distance de diffusion du solvant hors du joint, est un paramètre important. On retrouve ici un résultat du chapitre III (§II.2) où, dans nos conditions d'élaboration, la profondeur de diffusion du solvant dans l'éprouvette est inférieure à l'épaisseur des films 250 µm (de 200 à 250 µm). On a vu précédemment que la colle entraîne un gonflement important du polymère (cf. chap.III), et on peut supposer un volume libre plus important dans les zones touchées par le solvant, en particulier dans l'interphase, zone de diffusion des chaînes macromoléculaires. L'épaisseur de la partie massique en PA11 joue un rôle important pour "ralentir" la perte de solvant (lessivage). Enfin, la réabsorption qui semble se profiler à 40°C et 60°C pourrait également être la conséquence des vides laissés dans la structure par le départ de colle.

II.1.2. Vieillessement et pelage

Les conditions d'élaboration et de test par pelage des assemblages collés film/film sont détaillées dans le chapitre II (§III.3.2). Après séchage, les éprouvettes sont scindées en deux parties :

- la première moitié, appelée "référence", est testée à différentes vitesses, de façon à avoir un comportement référence de l'éprouvette initiale ;
- l'autre moitié, appelée "vieillie", est ensuite immergée dans l'eau distillée à une température (20°C, 40°C ou 75°C) et une durée (de 2 h à 1000 h) données. Après sortie du milieu d'immersion, l'éprouvette est pesée, ses variations dimensionnelles sont mesurées et elle est testée par pelage.

En abordant successivement les trois températures de vieillissement, on s'intéresse aux phénomènes suivants :

– l'évolution de la résistance de l'adhésion. On évalue le rapport G_v/G_i où G_i et G_v correspondent respectivement aux forces sur la partie "référence" et sur la partie "vieillie", pour une vitesse donnée et un mécanisme de rupture macroscopiquement similaire (c'est-à-dire que nous ne comparerons pas une rupture de type continu et une rupture stick-slip entre elles) (Fig.IV.12).

– la rupture stick-slip.

– la variation massique de l'éprouvette avant et après vieillissement (Fig.IV.13.a). Elle peut provenir de l'absorption d'eau, de la désorption de colle (initialement présente de 4 à 7% en masse) et du lessivage éventuel de faibles masses (adjuvant, petites chaînes de PA11...).

– la variation de l'épaisseur que nous appellerons gonflement (Fig.IV.13.b).

– les variations de longueur, en distinguant l'allongement de l'éprouvette collée consécutif à l'immersion et celui, déjà abordé, provoqué par les déformations des bandes pelées pendant le test.

– le degré d'enroulement résiduel, qualitatif, qui traduit la dissipation au moment de la séparation.

On note l'influence de la température combinée à celle de l'eau sur l'évolution de la résistance et sa vitesse de diminution (80% de la résistance initiale après 1000 h à 20°C, 50% après 500 h à 40°C). Le stick-slip (absent des bandes "référence" dans notre gamme de vitesse) apparaît après des durées de vieillissement d'autant plus courtes que la température d'exposition augmente (dès 500 h pour les éprouvettes vieilles à 20°C, dès 24 h d'immersion à 40°C) et pour une vitesse de pelage seuil plus faible. Lorsque la ténacité devient très faible, la nature du stick-slip évolue et on ne l'observe plus (75°C).

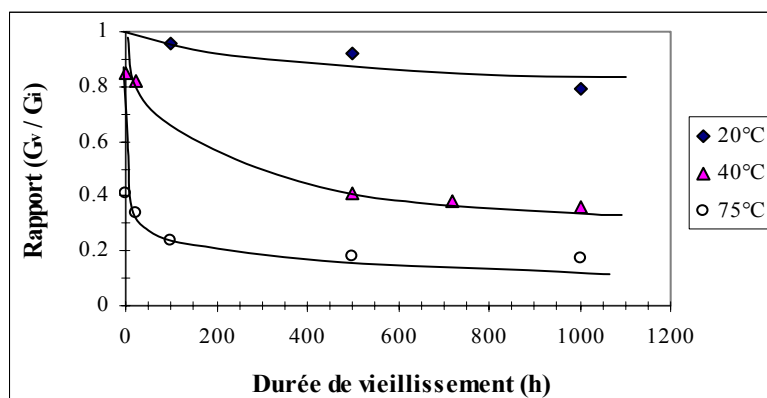


Figure IV.12 Evolution du rapport G_v/G_i en fonction du temps d'immersion à 3 températures

L'évolution de la variation de masse des éprouvette dépend également de la température et elle est liée aux variations dimensionnelles :

– vieillissement à 20°C : on observe un quasi-équilibre de la variation à partir de 100 h d'immersion (et sur notre échelle de temps d'observation) ainsi qu'un allongement des bandes collées dû à l'absorption. L'évolution de la masse à 20°C est principalement le résultat de l'addition d'eau et de la désorption de solvant car le lessivage de faibles masses hors du film PA11 est assez peu marqué (cf.§I.1.2), il existe donc au niveau du joint une perte de matière qui entraîne une diminution de la force et une augmentation de la fragilisation. Le gonflement induit par l'immersion après 100 h diminue continûment (Fig.IV.13). Le gonflement du polymère étant principalement dû au solvant, la disparition de celui-ci pourrait laisser un volume libre, accessible à l'eau et entraîner une diminution de l'épaisseur.

– vieillissement à 40°C : la variation de masse semble se stabiliser à partir de 500 h, alors que l'on observe une faible perte de masse sur les films en PA11 seuls (cf. §I.1.2). Il semble possible, aux temps courts, d'avoir une absorption d'eau supérieure au départ de faibles masses et de solvant, puis désorption importante de ceux-ci, la stabilisation de la masse apparaissant sous l'effet d'un pseudo équilibre. On observe parallèlement une diminution longitudinale de l'éprouvette, aucun gonflement sous l'effet de l'immersion, même pour des durées courtes de 2 h, et des variations de l'épaisseur qui semblent se stabiliser après 500 h.

– vieillissement à 75°C : la perte de masse est constante, tout comme la diminution de l'épaisseur moyenne du joint.

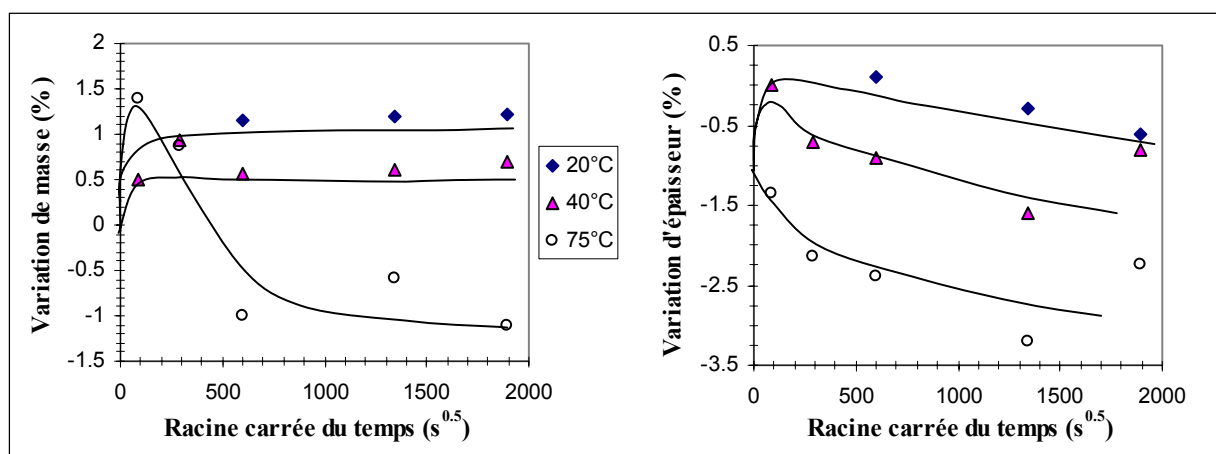


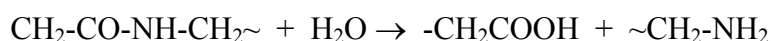
Figure IV.13 Variation de masse (a) et d'épaisseur (b) des éprouvettes collées au cours du vieillissement

L'action combinée de l'eau et de la température se traduit par des phénomènes tels qu'une plastification élevée dans la zone de rupture (20°C) ou une destruction rapide de celle-ci (75°C). A 20°C, jusqu'à 500 h, on constate un enroulement supérieur de l'éprouvette vieillie après le test de pelage par rapport à celui de la référence. Après vieillissement, la dissipation irréversible dans la zone de séparation (liée à l'intensité des liaisons H entre chaînes polymères) lorsque la rupture se fait de manière "continue" semble plus élevée. Ceci peut être la conséquence de la perte du rôle de "lubrifiant" du solvant, après sa disparition ou de son remplacement par l'eau.

L'apparition de la fragilisation est accompagnée d'une légère déformation résiduelle des bandes et d'un enroulement moins marqué après essai. A 75°C, même aux faibles durées de vieillissement, on ne note aucun enroulement résiduel, ni allongement de la bande, car les phénomènes de dissipation et les forces nécessaires à la rupture sont limités.

Il se produit certainement un phénomène de coupures de chaînes macromoléculaires lorsque l'eau a diffusé dans le polymère dans la zone interfaciale de collage, zone modifiée par le solvant.

La théorie a été discutée et appliquée à un polymère réticulé (De Nève et Shanahan, 1995) et à un polymère linéaire biodégradable (Shanahan et Auriac, 1998). Dans ces derniers cas, un phénomène de lessivage des chaînes coupées, de faibles masses moléculaires, se superpose à l'addition d'eau dans un premier temps, puis prédomine lorsque la saturation est atteinte. Le phénomène de scission de chaînes, par hydrolyse dans le cas du PA11, suivant l'équation présentée plus haut :



II.1.3. Observation des conséquences du vieillissement

Les effets du vieillissement sur les éprouvettes vieilles sont visibles à l'oeil nu. Sur le corps des éprouvettes immergées à 75°C, on observe une teinte orangée/marron de plus en plus marquée au fur et à mesure du vieillissement, alors que les éprouvettes vieilles à 20°C et 40°C restent proches de la couleur rouge/orange initiale (Fig.IV.14). On observe aussi une homogénéisation de la couleur au niveau du joint sur l'ensemble de la surface collée après immersion à 75°C (légèrement à 40°C après 1000 h), alors que sur les éprouvettes vieilles à 20°C et 40°C, on a encore une distinction nette entre zones collées et zones non collées.

Les faciès de rupture des éprouvettes "référence" ont une couleur blanche plus ou moins brillante (Fig.IV.15). Après vieillissement, les faciès de rupture ont un aspect mat, rouge (ou orangé) qui gagne en surface en fonction de l'augmentation de la température ou de la durée d'exposition, ainsi que de la vitesse de pelage (Fig.IV.15).

Par microscopie électronique à balayage on met en évidence deux types de faciès rupture :

- l'un formé de fibrilles arrachées et qui prédomine pour le vieillissement de 1000 h à 75°C, avec des brins de polymère arrachés de plus en plus fins, constituant un réseau très discontinu. On peut également l'observer à 40°C.
- l'autre, d'aspect beaucoup plus aplati, de même type que les structures dites "arrachées" du chapitre III. Ces structures aplaties car fortement étirées dans le sens de pelage (principalement observées sur les éprouvettes vieilles à 20°C et 40°C) pourraient être en relation avec le degré de plastification lors de l'enroulement des bandes après pelage.

Synthèse

Le vieillissement en immersion de la jonction collée film/film permet de suivre la dégradation du joint proprement dit. Fonction de la quantité de colle résiduelle, de la température d'exposition et de l'épaisseur initiale du film en PA11, il met en évidence des variations massiques beaucoup plus élevées que sur les films en PA11. La disparition de la colle, principalement due à la désorption de solvant, est d'autant plus rapide que l'épaisseur de PA11 de part et d'autre de la jonction est faible. Cette désorption s'accompagne d'une variation dimensionnelle de l'éprouvette, en particulier de l'épaisseur et d'une diminution de résistance. La température de vieillissement faible (20°C) entraîne une plastification importante pour les durées de vieillissement inférieures à 500 h, qui est illustré par un enroulement résiduel des bandes pelées et un faciès de rupture microscopique très orienté dans le sens de pelage. La fragilisation et la destruction des liaisons se traduit ensuite par un stick-slip dans la gamme de vitesse étudiée. Une température élevée (75°C) accélère la destruction et la diminution de résistance. On n'observe alors ni plastification des bandes, ni stick-slip "classique" et le faciès de rupture est constitué de fibrilles très fines. La constitution des fibrilles plus ou moins orientées peut relever du même mécanisme que celui proposé au chapitre III (§II.2.1).

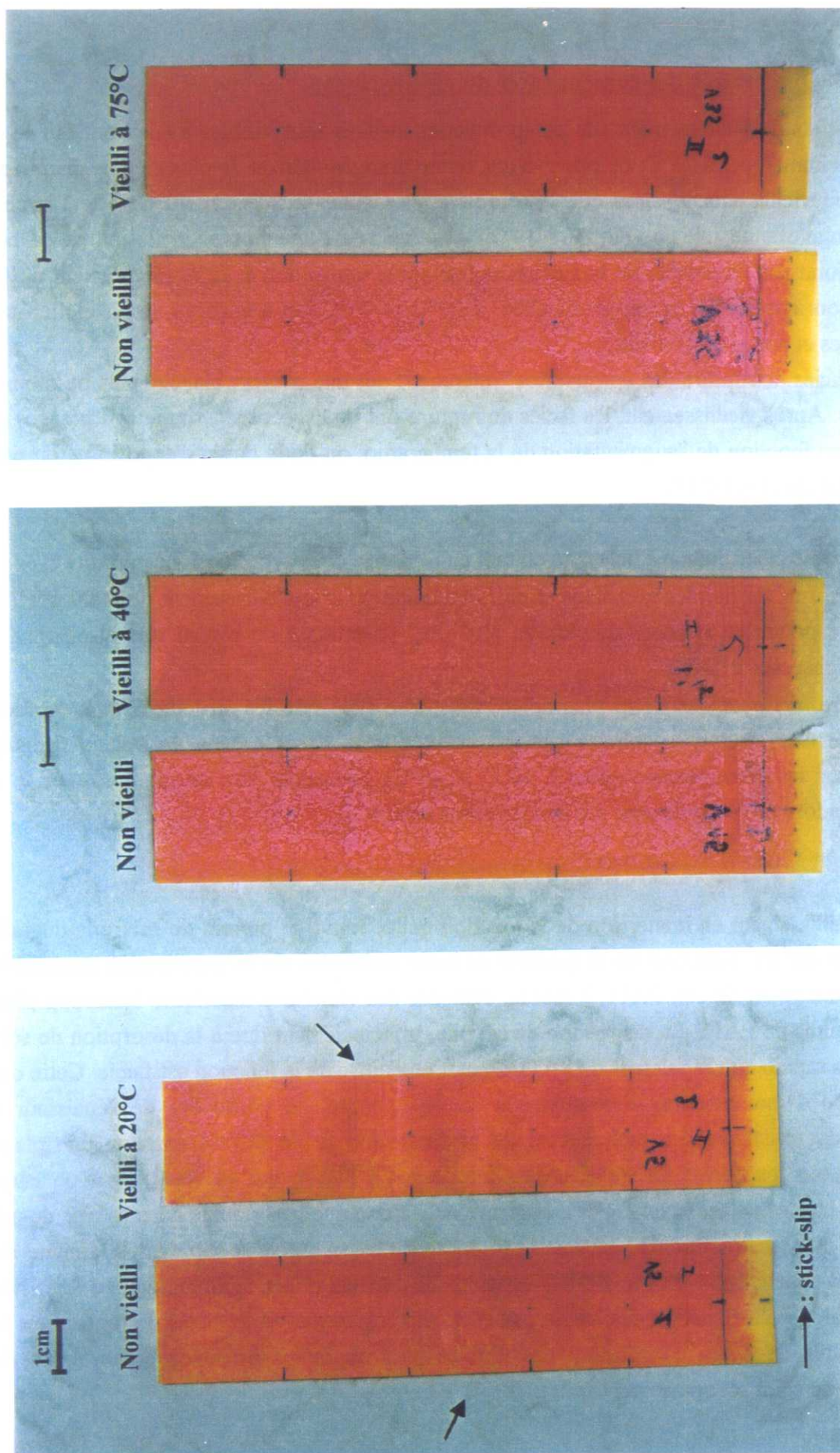
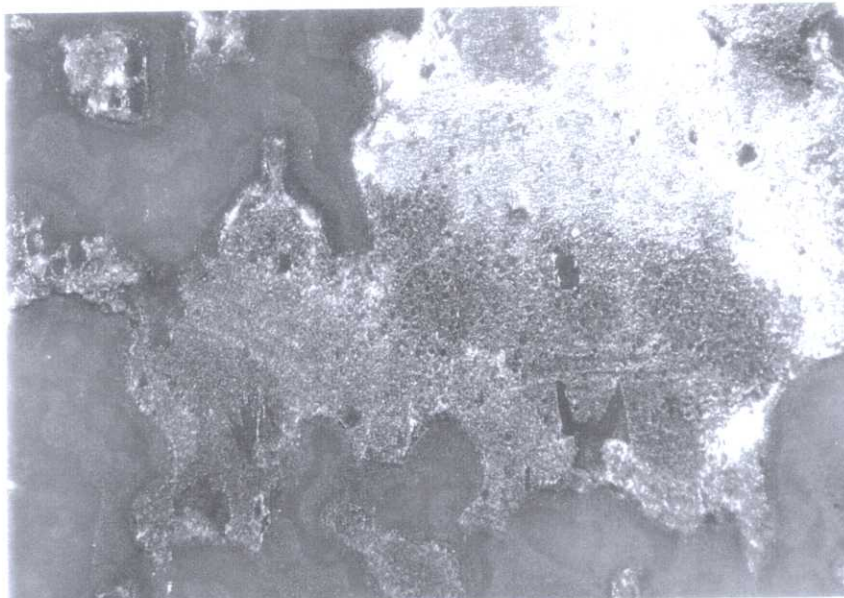


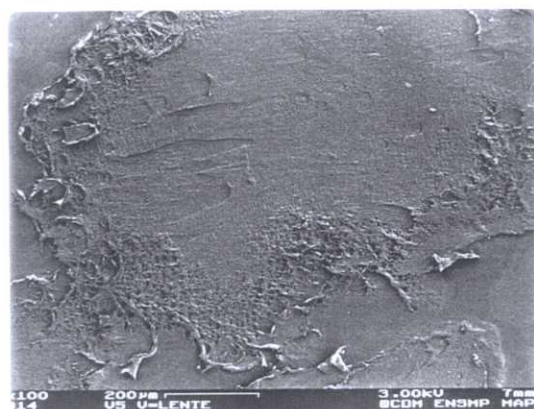
Figure IV.14 Aspect des éprouvettes de pelage : avant et après vieillissement 1000h à 20°C, 40°C, 75°C

a.



↑
sens de
pelage

b.

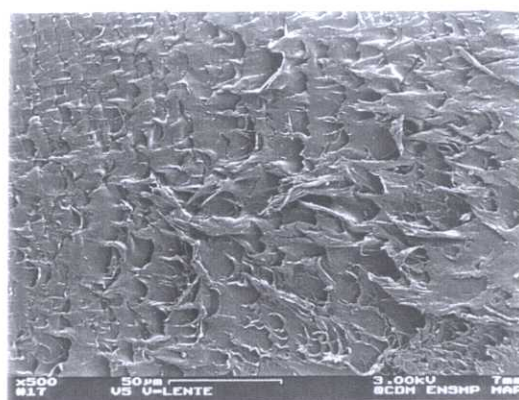


←

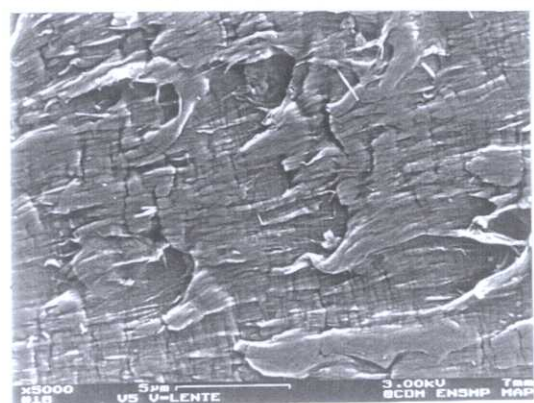
c.



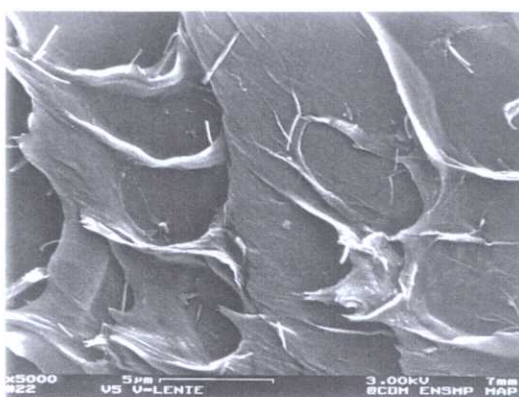
e.



d.



f.



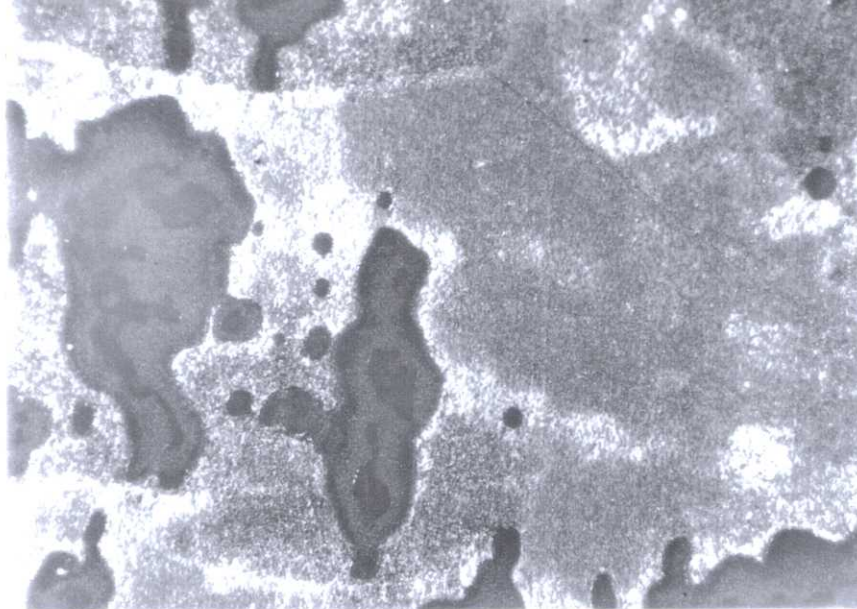
Vieillessement à 20°C -1000h

a. observation du faciès de rupture par microscopie optique (1 cm : 20 µm réel)

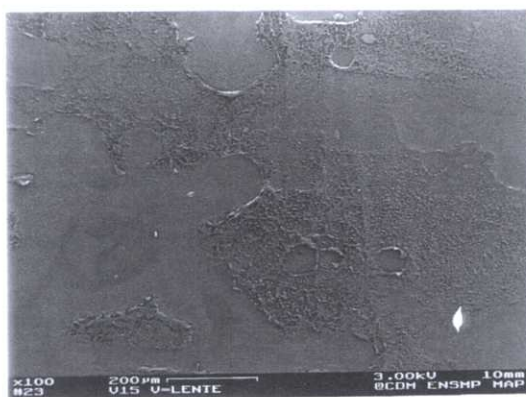
b. observation du faciès de rupture par MEB : aspect général

c.d.e.f. zone collée : différents types de structure arrachée

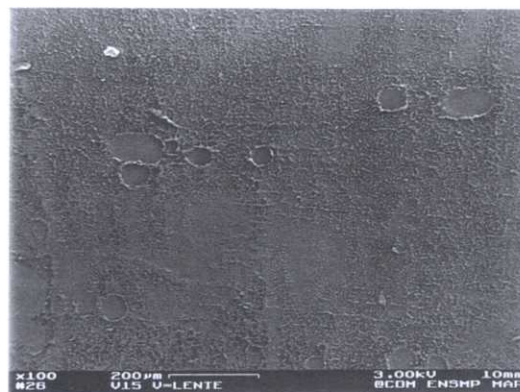
a.



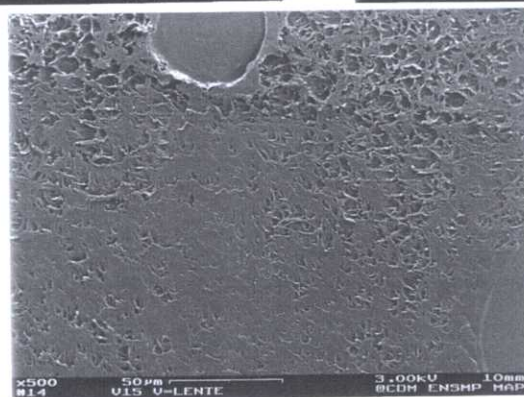
b.



c.

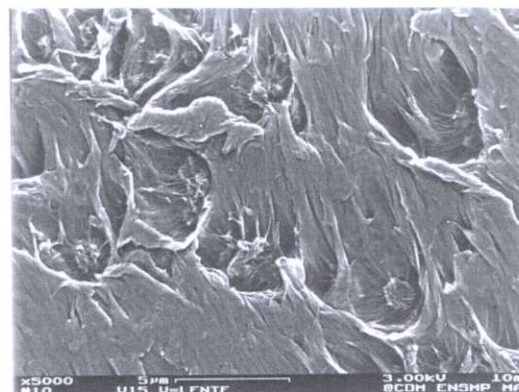


d.



↑
sens de
pelage

e.



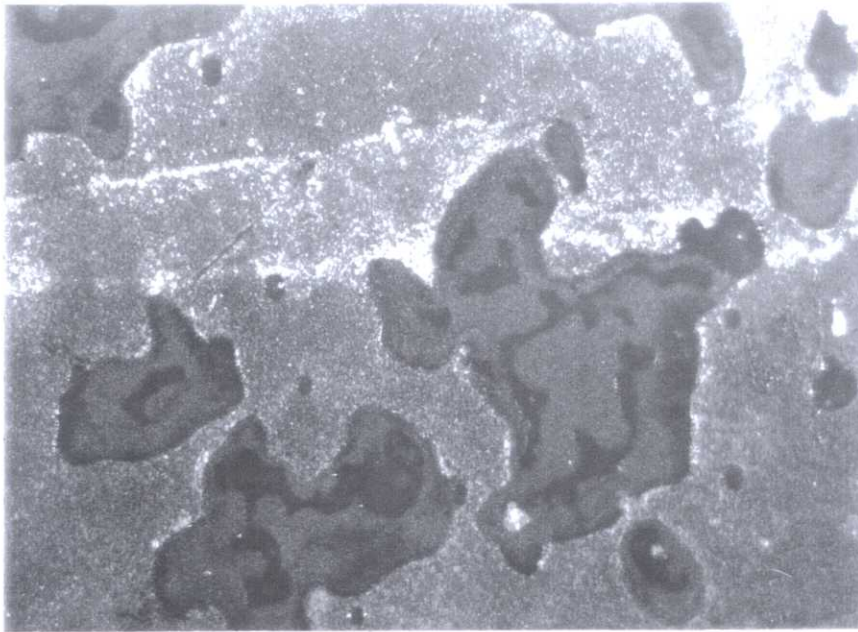
Vieillissement à 40°C -1000h

a. observation du faciès de rupture par microscopie optique (1 cm : 200 µm réel)

b.c. observations du faciès de rupture par MEB : aspect général

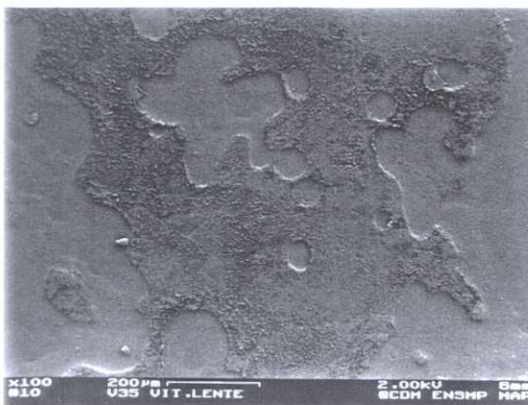
d. e. zone collée : structure arrachée

a.

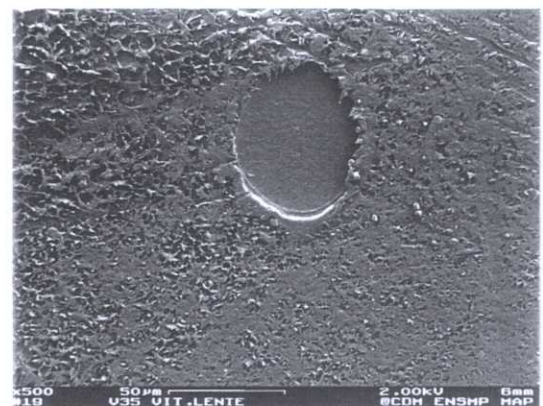


↑
sens de
pelage

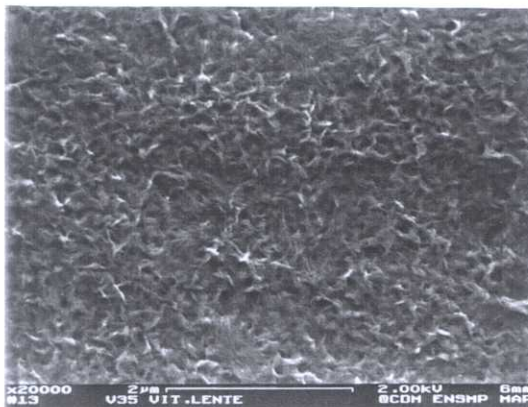
b.



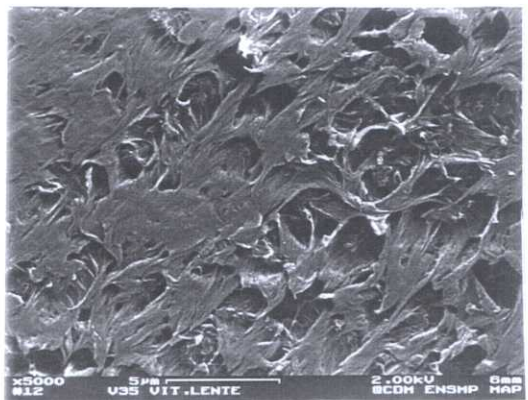
d.



c.



e.



Vieillissement à 75°C -1000h

- a. observation du faciès de rupture par microscopie optique
- b. observation du faciès de rupture par MEB : aspect général
- c. zone non collée
- d. e. zone collée : structure arrachée

Figure IV.15 Faciès de rupture des éprouvettes de pelage après vieillissement 1000h à 20, 40 et 75°C

II.2. Vieillissement de l'assemblage tube/manchon

L'étude a été réalisée sur des assemblages tube/manchon de diamètres extérieurs de tubes 18 mm ("assemblages 18 mm") et 32 mm ("assemblages 32 mm"), en immersion dans l'eau distillée, à cinq températures (20°C, 40°C, 60°C, 75°C et 90°C). Les durées de vieillissement sont comprises entre 2,5 et 3 années pour le diamètre 18 mm, elles sont supérieures à une année pour le diamètre 32 mm.

Pour des raisons de confidentialité de l'étude, certaines échelles des graphes suivants (abscisse ou ordonnée) sont relatives ou non graduées.

II.2.1. Variation de la masse sous l'effet de l'eau et la température

Les différences d'HR lors du stockage des éléments de diamètre 18 mm au début de l'étude ont entraîné des paliers de saturation différents pour une même température de vieillissement, comme il a déjà été mis en évidence sur les manchons en PA11 (§I.1.2). La figure IV.16.a pour les assemblages 18 mm, et la figure IV.16.b pour les assemblages 32 mm illustrent l'évolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps.

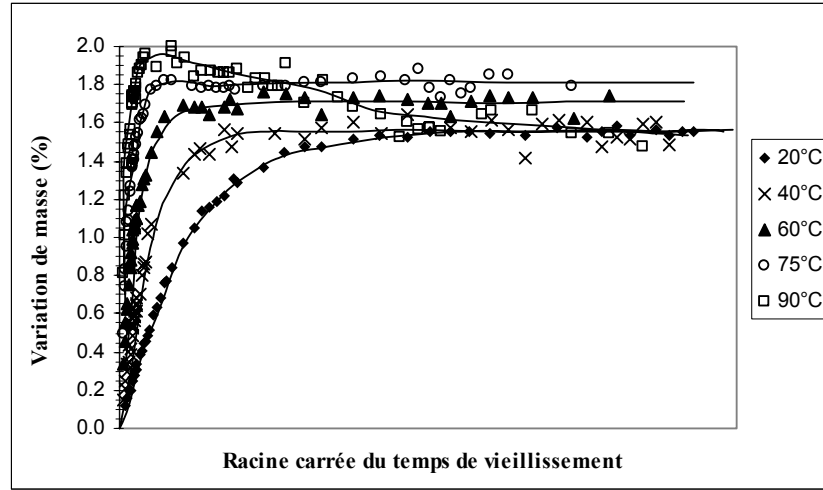
L'absorption d'eau est thermiquement activée et certaines caractéristiques sont communes aux deux géométries d'assemblages :

- l'absorption est fickienne en première approximation et elle est d'autant plus rapide que la température d'exposition est élevée.
- le palier de saturation dépend de la température de vieillissement, mais aux températures de 40°C et 20°C, l'absorption massique totale est sensiblement la même.
- la durée pour atteindre le palier de saturation est d'autant plus longue que la température est basse, mais elle varie d'une éprouvette à l'autre. Les assemblages de diamètre extérieur de tube 32 mm présentent une moindre sensibilité à la température (Tab.IV.6).
- la perte de masse observée à 90°C, après passage par une valeur maximale (atténuée dans le cas du diamètre 32 mm) semble se stabiliser entre 6000 et 8000 h de vieillissement. Elle provient certainement du lessivage d'additifs ou de faibles masses polymères, constaté sur les tubes. Sur ces assemblages, on ne peut pas exclure une disparition de la colle-solvant simultanément à l'absorption d'eau, mais cet effet est masqué par les différents phénomènes dus aux parties massiques.

Diamètre	Rapport $D_{app}/D_{app20^{\circ}C}$				
	20°C	40°C	60°C	75°C	90°C
18 mm	1	6	24	56	113
32 mm	1	4	21	44	85

*Tableau IV.6 Rapport entre le coefficient de diffusion apparent et le coefficient à 20°C pour les assemblages tube/manchon, à 40°C, 60°C, 75°C, 90°C
D_{app} est défini par la relation (4)*

(a)



(b)

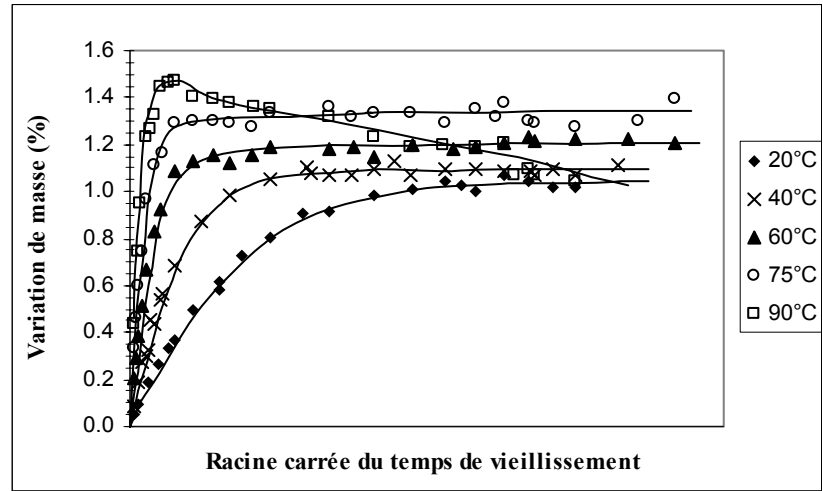


Figure IV.16 Variation de masse en fonction de la racine carrée du temps pour les assemblages collés 18 mm (a) et 32 mm (b), à cinq températures de vieillissement

On peut définir un coefficient de diffusion apparent, D_{app} , fonction de la géométrie de l'assemblage et une énergie d'activation globale E_a (4). La complexité du système, dont chaque élément présente séparément ses propres évolutions sous l'action du vieillissement, permet d'obtenir une mesure globale des valeurs à saturation ou de la cinétique d'absorption d'eau.

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D_{app} t}{\pi}} \quad \text{pour} \quad \frac{m_t}{m_\infty} \leq 0.5 \quad (4)$$

avec m_t et m_∞ les masses d'eau respectivement absorbées au temps t et à saturation et h , l'épaisseur du tube en PA11.

Les énergies d'activation correspondantes sont 58 kJ.mol^{-1} pour les assemblages 18 mm et 57 kJ.mol^{-1} pour les assemblages 32 mm, en accord avec les énergies calculées sur les éléments séparés.

Les valeurs calculées ne rendent pas compte directement de l'évolution du joint. En effet, la faible surface collée par rapport à la masse totale de l'éprouvette ne permet d'obtenir qu'un comportement global de l'assemblage, reflète en particulier de la partie tube. On peut le remarquer sur la figure IV.17 en ce qui concerne la durée de la partie fickienne de l'absorption.

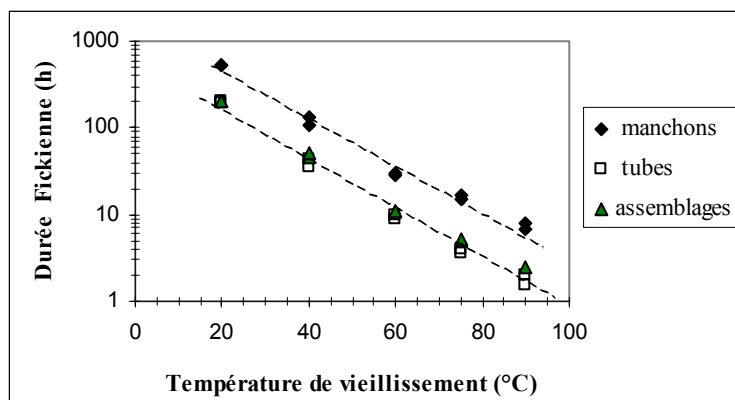


Figure IV.17 Durée de diffusion fickienne

II.2.2. Evolution de la résistance des joints

Parallèlement au suivi de l'absorption d'eau, on réalise des essais de traction sur les assemblages collés 18 et 32 mm dans le but de relier les pertes mécaniques du joint à la cinétique de diffusion de l'eau lors du vieillissement. L'évolution de la résistance et l'observation des comportements nous permettront, dans le paragraphe suivant, d'extrapoler le comportement des assemblages pour chaque température et pour des durées de vieillissement beaucoup plus importantes.

La complexité de la géométrie au niveau de la zone collée rend une interprétation des contraintes impliquées délicate sans une méthode d'analyse par éléments finis. C'est la raison pour laquelle nous préférons traiter les résultats expérimentaux en termes de force à rupture dans le joint, sans traduire les données en concentrations de contraintes.

Effets d'un vieillissement en immersion à 20°C

Les conséquences d'un vieillissement en immersion à 20°C sur les assemblages collés sont plus délicates à présenter et à expliquer que celles induites par un vieillissement à une température plus élevée. En effet, dans le cas des assemblages 18 mm (3 séries successivement élaborées et testées), pour la longueur de joint collée choisie, le vieillissement en immersion jusqu'à des durées de vieillissement les plus élevées entraîne le plus souvent une rupture de l'assemblage par déchirement du tube en dessous de la zone collée et non une rupture dans le joint lui-même. Ainsi, on observe pour la première série une compétition entre une rupture dans le tube et une rupture dans le joint aux temps courts, puis une rupture se produisant majoritairement dans le tube pour des durées de vieillissement longues. Pour les deux autres séries la rupture dans le tube ou dans le joint est plus aléatoire et souvent précédée d'une striction du tube en PA11. Ces différents comportements ne semblent pas liés à l'absorption d'eau mais plutôt au processus d'élaboration (quantité de colle ou longueur de joint). En effet la quantité de colle du joint est globalement un peu plus faible pour les 2 dernières séries, ce qui augmente la probabilité d'avoir un défaut critique entraînant la rupture dans le joint. Il apparaît que deux éprouvettes, élaborées dans des conditions identiques, testées à la suite après un vieillissement de même durée, peuvent avoir un comportement à rupture totalement différent.

Les types de rupture dans le joint et dans le tube identifiés après vieillissement à 20°C sont illustrés sur les photos de la figure IV.18.

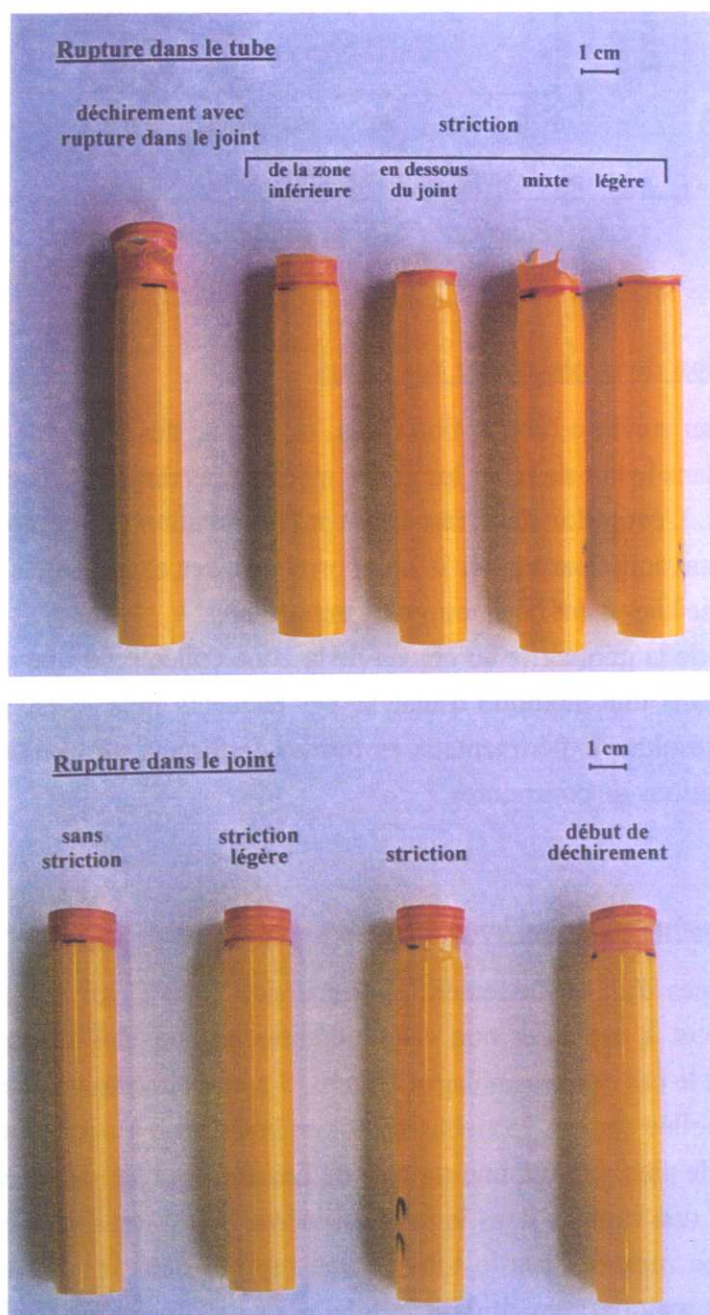


Figure IV.18 Illustration des types de ruptures observés après vieillissement à 20°C, dans le tube et le joint

Nous avons attribué les ruptures dans le tube à une plastification de celui-ci, prépondérante sur la dégradation de la zone collée. L'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement pour les haltères en PA11 au cours d'un vieillissement à 20°C (cf. §I.2) et pour les assemblages collés va dans le sens d'un phénomène de plastification (Fig.IV.19).

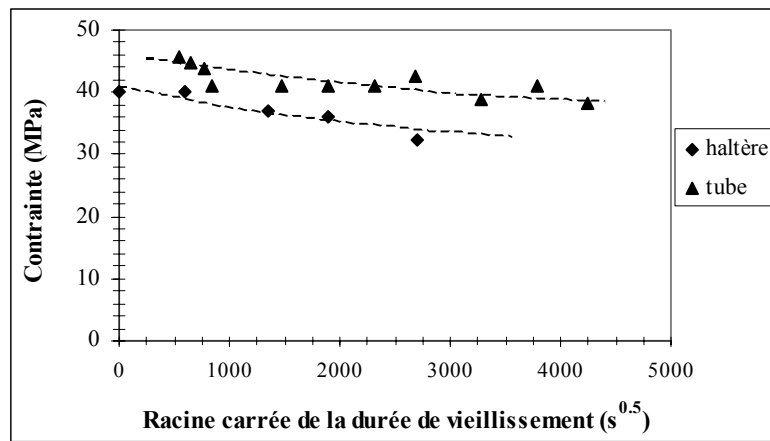


Figure IV.19 Contraînte au seuil d'écoulement pour les haltères et les tubes des assemblages collés (18 mm) en fonction de la racine carrée du temps lors d'un vieillissement à 20°C

La rupture dans le joint des assemblages 18 mm et 32 mm se produit également en deux temps : tout d'abord rupture partielle du joint dans la zone inférieure de plus faible résistance, puis striction du tube dans la zone décollée et enfin rupture finale dans la partie supérieure du joint. Pour les assemblages de 18 mm et des durées de vieillissement supérieures à 500 h, la force au seuil d'écoulement du tube diminue légèrement avec la durée de vieillissement, mais reste globalement supérieure à la force relevée au moment de la rupture finale. Aux durées de vieillissement élevées, la striction des tubes avant rupture finale, ne disparaît pas totalement, mais elle est plus aléatoire.

Le comportement des deux séries d'assemblage 32 mm est représenté sur la figure IV.20 par la force maximale à rupture lorsqu'il y a rupture dans le joint ou dans le tube. Pour des durées de vieillissement inférieures à 400 h de vieillissement, la rupture finale du joint est accompagnée d'un déchirement du tube à la limite de la zone collée.

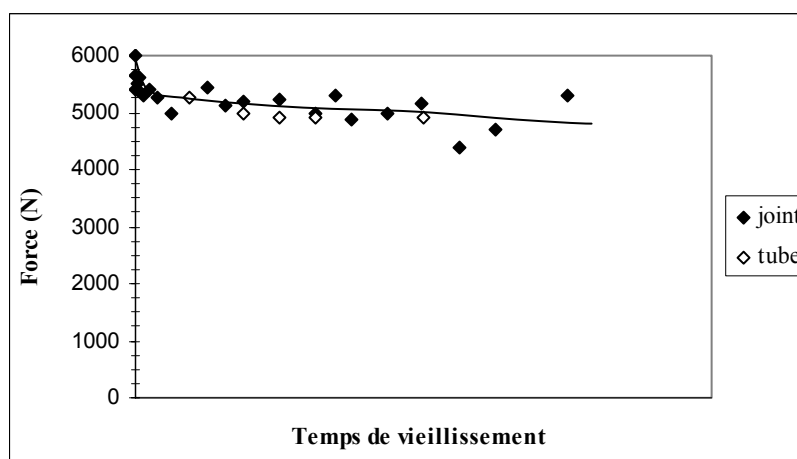


Figure IV.20 Evolution de la résistance des assemblages collés 32 mm lors un vieillissement à 20°C

Effet d'un vieillissement à 40°C

Pour les assemblages de diamètre 18 mm, la rupture se produit majoritairement dans le joint bien que des ruptures de l'assemblage dans le tube PA11 apparaissent de manière aléatoire pour des durées de vieillissement inférieures à 1000 h (Fig.IV.21.a). La diminution de la force à rupture est lente mais continue, en particulier après plus de 5000 h de vieillissement, et la résistance reste supérieure à 50% de la résistance initiale du joint jusqu'à des durées de vieillissement très importantes. Après 8000 h d'exposition, la rupture du joint n'est plus accompagnée d'une striction du tube PA11. Dans ce cas également, une dispersion élevée des valeurs à rupture d'un échantillon à l'autre semble provenir de la "qualité" du joint (quantité de colle, présence d'un défaut critique).

Dans le cas des assemblages de diamètre 32 mm, on a des valeurs à rupture très dispersées et presque identiques à celles obtenues à 20°C (Fig.IV.21.b). La différence avec la température de 20°C provient du fait que la rupture de l'assemblage vieilli à 40°C intervient majoritairement dans le joint et qu'elle n'est accompagnée qu'exceptionnellement d'un écoulement plastique du tube au-delà de 2000 h.

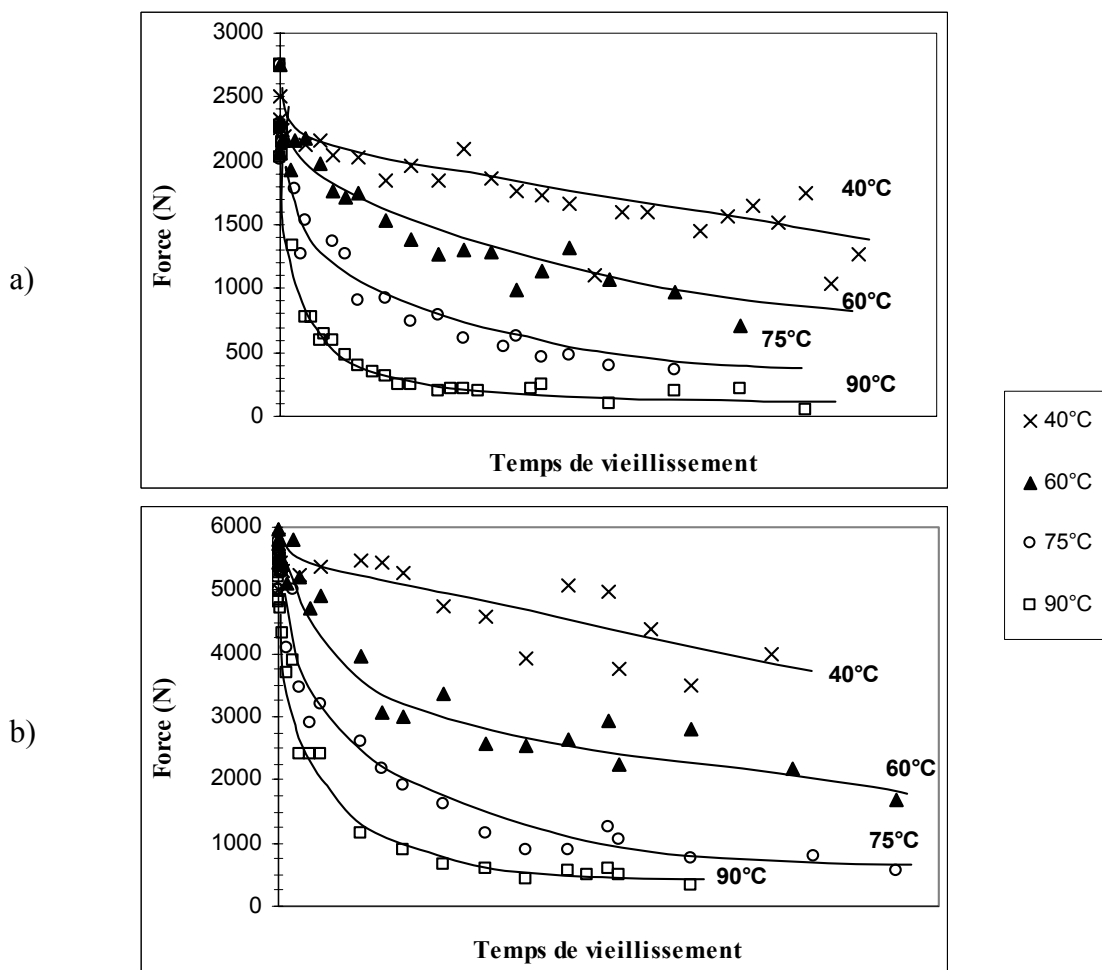


Figure IV.21 Evolution de la résistance à rupture des joints lors d'un vieillissement à 40°C, 60°C, 75°C, 90°C
(a) assemblages 18 mm (b) assemblages 32 mm

Effet d'un vieillissement à 60°C, 75°C, 90°C

Pour ces trois températures, la diminution de la résistance du joint est rapide quel que soit le diamètre de l'assemblage (Fig.IV.21). La durée de vieillissement pour laquelle la rupture dans le joint s'accompagne d'une déformation plastique du tube (striction d'écoulement) est faible par rapport à celle observée aux températures de 20°C et 40°C (Tab.IV.7).

T (°C)	Durée de vieillissement (h)
20	6000 à 8000
40	≤ 2500
60	≤ 100 - 350
75	≤ 50
90	≤ 20

Tableau IV.7 Durées de vieillissement maximales pour lesquelles on observe une déformation plastique du tube (assemblages 32 mm)

De plus, on observe après rupture, la présence d'eau résiduelle provenant de la zone collée. L'apparition de ce phénomène semble assez aléatoire et sans relation directe avec la force à rupture. Cependant, on ne constate jamais d'eau résiduelle sur un assemblage vieilli à 20°C et seulement deux fois sur des assemblages vieillis à 40°C. De manière globale, il semble que ce phénomène soit observé dans le cas des assemblages 32 mm pour des durées de vieillissement plus courtes que pour le diamètre 18 mm. Il est peut-être lié à la moindre résistance de la partie inférieure de la zone collée des assemblages 32 mm, déjà évoquée, qui favoriserait la pénétration de l'eau et une diminution plus rapide des propriétés mécaniques par rapport aux assemblages 18 mm (Tab.IV.8).

		Apparition d'eau résiduelle sur la zone de collage (vieillissement en h)	
	série	assemblage 18mm	assemblage 32mm
40°C	1	2 fois - aléatoire	/
	2-3	/	/
60°C	1	3000	2500
	2	2500	4000
	3	5000 - aléatoire	
75°C	1	2500	2000
	2	800	1000
	3	800	
90°C	1	2500	2000
	2	1500	500
	3	1000	

Tableau IV.8 Durée de vieillissement minimale pour laquelle de l'eau résiduelle est visible sur la zone de collage après rupture (assemblages 18 et 32 mm).
aléatoire : indique qu'il n'y a pas systématiquement présence d'eau pour des durées de vieillissement supérieures.

A 90°C, pour des durées de vieillissement les plus élevées, la rupture a lieu dans le tube, en dessous de la zone collée. Le tube en PA11, de couleur marron foncé présente alors des "cloques" sur la paroi externe et une très grande fragilité, comme nous l'avons déjà signalé (Fig.IV.4).

II.2.3. Observation des conséquences du vieillissement

Tout comme les tubes et manchons, le faciès de la zone collée après essai de traction indique une évolution sous l'action du vieillissement (Fig.IV.22).

Un joint non vieilli présente une succession de cercles rouges, bien distincts des zones intermédiaires jaunes orangées, qui correspondent à l'emplacement des rainures (A). On peut noter sur la partie inférieure ou sur ces cercles un léger dépôt blanc (polymère plastifié).

Lorsque la durée de vieillissement augmente, le joint présente un aspect plus ou moins délavé uniforme, les cercles sont encore visibles (B). La couleur rouge va alors s'atténuer et disparaître (C) aux temps longs (Tab.IV.9). La présence d'un relief sur la zone collée témoigne de l'ancien emplacement des rainures. L'évolution totale de A à C est visible à 90°C et 75°C, alors qu'aux températures plus basses seuls les premier et second stades ne sont atteints sur nos durées d'étude.

Le début de la zone C, à 90°C et 75°C correspond approximativement au moment où on observe expérimentalement après rupture la présence d'eau résiduelle sur le joint.

	Cercles distincts	Début flou		début perte de couleur		couleur disparue	
	A	----->	B	----->	C	----->	D
90°C		~250 h (t _l)	<u>eau</u>	1000 à 1300 h		4000 à 5000 h	durées maximales de l'étude
75°C		400 à 600 h		2000 à 2500 h	<u>eau</u>	10000 à 11000 h	
60°C		2500 à 3000 h	<u>eau</u>	début ?			

Tableau IV.9 Schématisation de l'évolution de la zone collée au cours du vieillissement

eau : indique la présence d'eau résiduelle

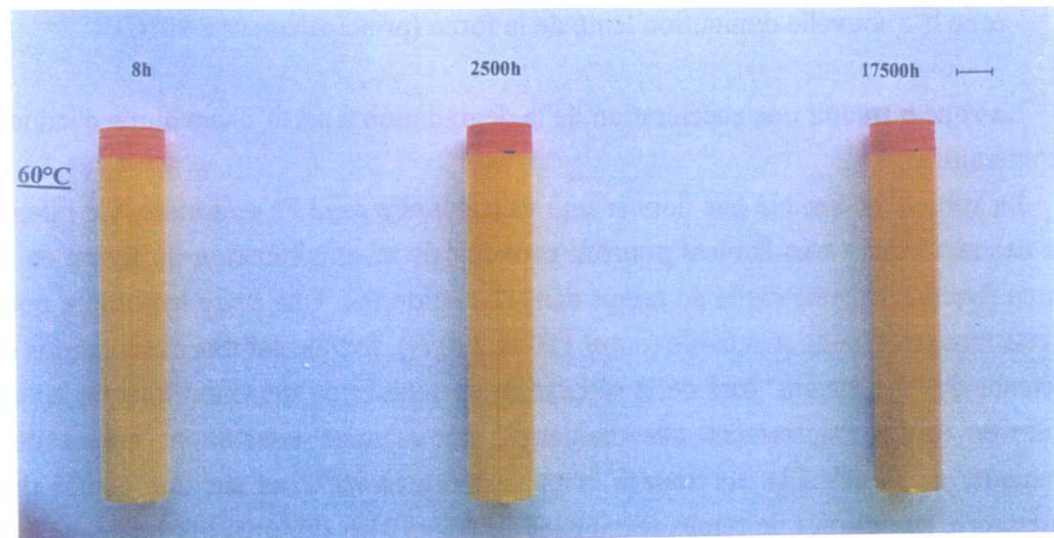
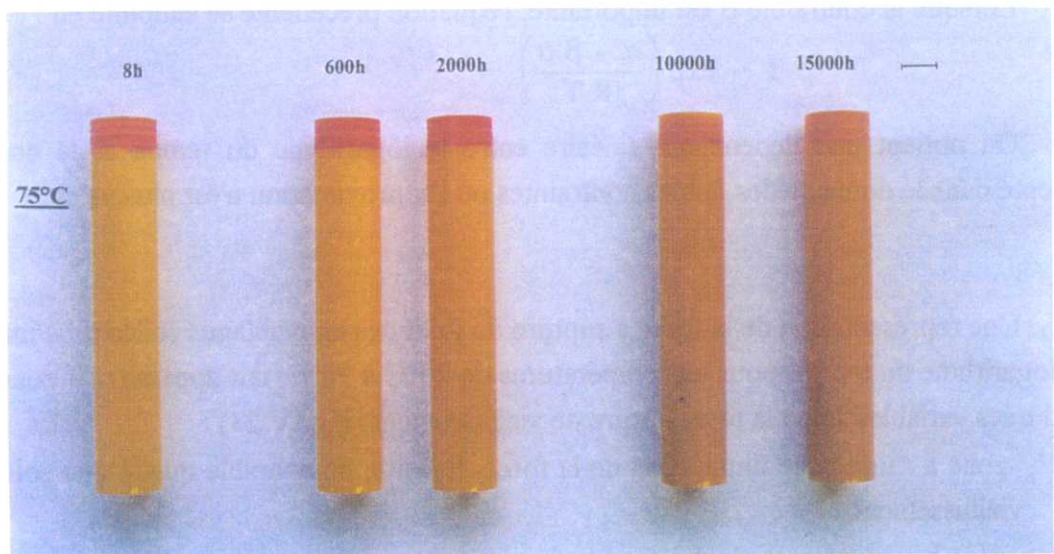
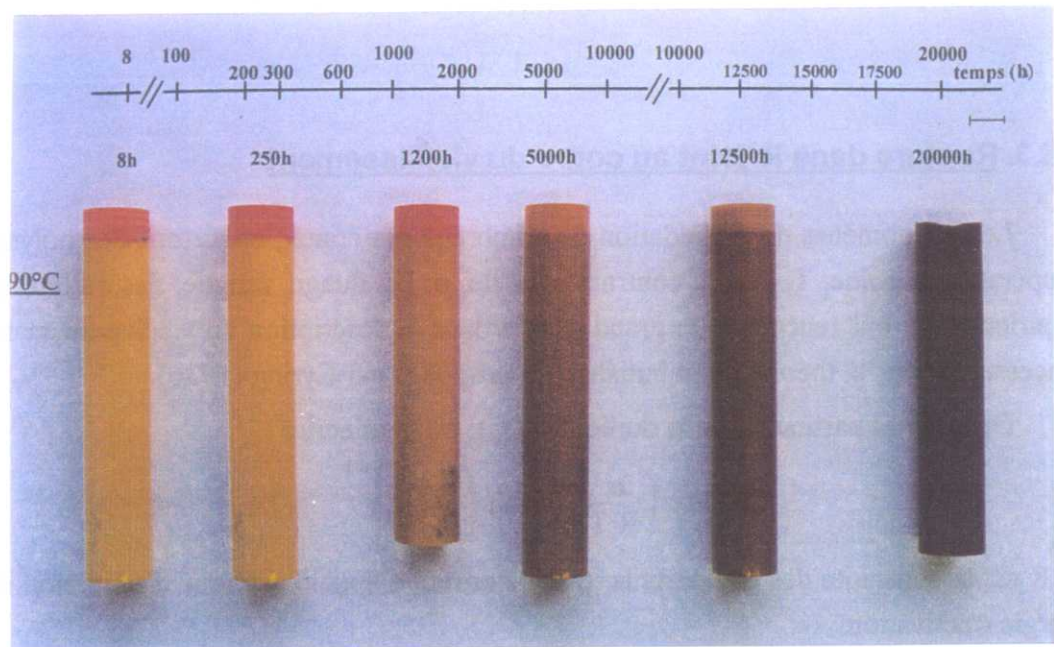


Figure IV.22 Assemblages (tube et joint) après vieillissement à 60, 75, 90°C

Echelle : $\text{—|—} \equiv 1 \text{ cm}$

II.3. Rupture dans le joint au cours du vieillissement

Les phénomènes de dégradation de nombreux matériaux, et surtout des polymères, sont liés à la température absolue, T , et à la contrainte locale, σ . En fluage, fatigue, fissuration, etc..., les lois semi-empiriques qui ont rencontré un grand succès dans la description du vieillissement sont fondées sur un processus activé, la théorie étant initialement proposée par Eyring (1936).

Dans le cas particulier de la durée de vie, t , on peut écrire :

$$t \sim \exp\left(\frac{\alpha}{R T}\right) \left[\sinh\left(\frac{\beta \sigma}{R T}\right) \right]^{-1} \quad (5)$$

où R est la constante des gaz parfaits, β une constante appelée volume d'activation et α représente une énergie d'activation.

Lorsque la contrainte σ est importante, l'équation précédente se simplifie en :

$$t \sim \exp\left(\frac{\alpha - \beta \sigma}{R T}\right) \quad (6)$$

On obtient une dépendance linéaire entre le logarithme du temps et la contrainte appliquée, excepté dans le domaine des faibles contraintes où l'approximation n'est plus valable.

Une représentation de la force à rupture du joint des assemblages collés tube/manchon en fonction du logarithme du temps, pour les températures de 20°C à 90°C, fait apparaître 3 zones caractéristiques, de durées variables selon la température de vieillissement (Fig.IV.23) :

- zone a : une lente diminution de la force, linéaire, comparable quelle que soit la température de vieillissement,
- zone b : un faisceau de droites (de forte pente), sensiblement parallèles,
- zone b' : nouvelle diminution lente de la force (principalement à 90°C).

La zone b traduit une accélération de la dégradation à partir d'une durée d'induction t_i , fonction de la température.

La zone b' ne semble pas donner une valeur limite seuil F_s constante. Ce ralentissement (observé pour des résistances très faibles) pourrait provenir de la simplification du terme en sinus hyperbolique par une fonction exponentielle du temps dans l'équation (6). Une autre hypothèse pour justifier l'origine de cette force résiduelle très faible (entre 150 et 200 N), fondée sur des observations expérimentales, est l'existence de "frottement" lors de la séparation du tube et du manchon lorsque la dégradation du joint est élevée (outre l'ajustement des diamètres, les rainures constituent autant de points d'ancrage mécanique, cf. Fig.IV.22). La zone b' n'est visible qu'à 90°C, et sur une courte durée puisqu'à cette température, aux durées de temps maximales de l'étude, les ruptures ont lieu dans le tube en PA11 lui-même.

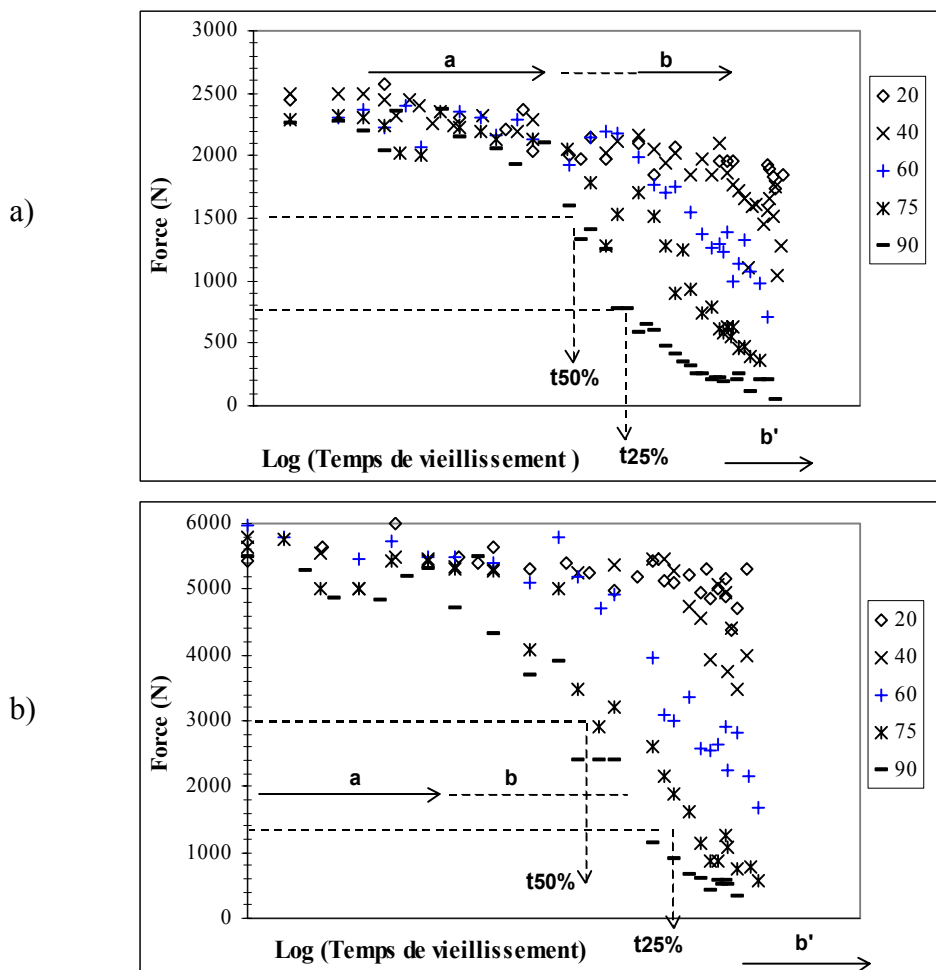


Figure IV.23 Représentation de la force à rupture des assemblages tube/manchon en fonction du logarithme du temps de vieillissement à 20°C, 40°C, 60°C, 75°C, 90°C a) 18 mm b) 32 mm

On représente les zones a et b par des portions de droites (régression linéaire sur les points expérimentaux correspondants à des ruptures dans le joint, Fig.IV.24) ce qui nous permet de déterminer 3 temps caractéristiques :

- le temps de passage de la zone a à la zone b, t_i ;
- la durée au bout de laquelle le joint conserve encore 50% de sa résistance initiale, $t_{50\%}$;
- la durée au bout de laquelle le joint conserve encore 25% de sa résistance initiale, $t_{25\%}$.

La définitions des durées $t_{50\%}$ et $t_{25\%}$ sont arbitraires et pragmatiques puisque nous ne connaissons pas le seuil de résistance limite acceptable d'un point de vue pratique. Pour les assemblages de diamètre 18 mm, $t_{50\%}$ est déterminé à 1300 N et $t_{25\%}$ à 650 N ; pour le diamètre 32 mm, $t_{50\%}$ est déterminé à 3000 N et $t_{25\%}$ à 1500 N.

Le tracé de t_i , $t_{50\%}$, $t_{25\%}$ en fonction de la température de vieillissement s'inscrit sur une droite, et on peut extrapoler le temps caractéristique pour 20°C ou une température inférieure (7,5°C) (Fig.IV.25).

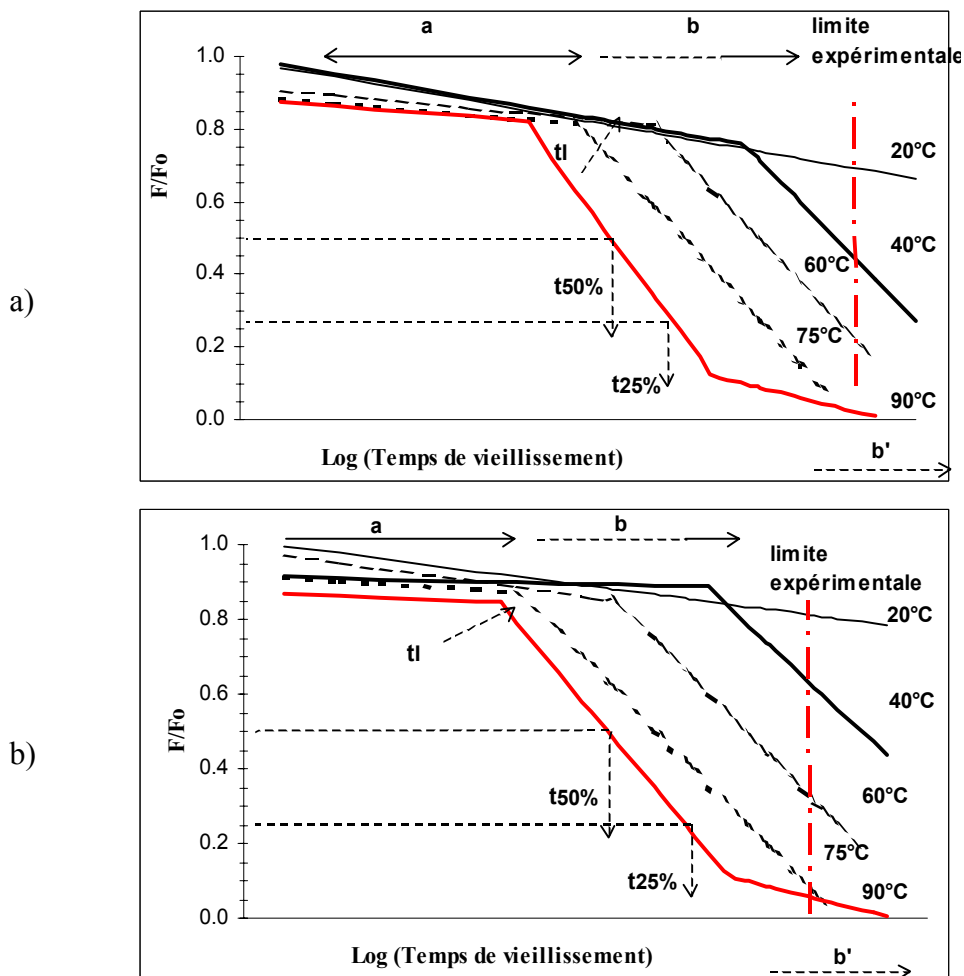


Figure IV.24 Schématisation du rapport F/F_0 des assemblages tube/manchon a) 18mm b) 32mm en fonction du temps de vieillissement à 20, 40, 60, 75, 90°C et définition des temps caractéristiques

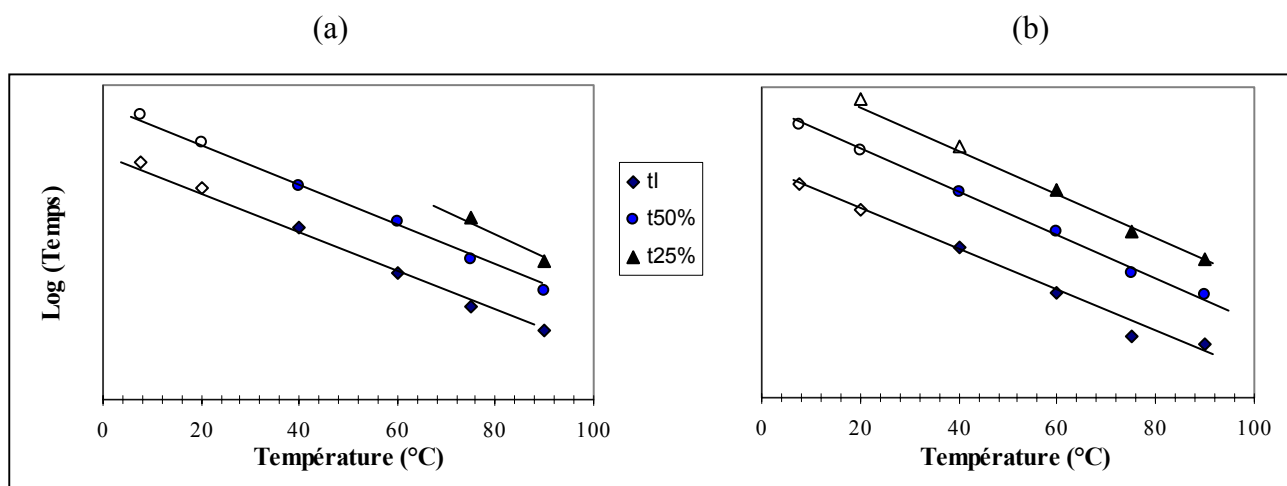


Figure IV.25 Extrapolation des temps caractéristiques pour les assemblages collés tube/manchon a) diamètre 18 mm b) diamètre 32 mm

La diminution de 50% de la force à rupture initiale ($F_{50\%}$) intervient avant que l'on remarque visuellement l'infiltration de l'eau après rupture du joint vieilli à 90°C. Par contre on observe de l'eau résiduelle après $F_{50\%}$ à 60°C ou une coïncidence de $F_{50\%}$ et de la présence d'eau à 75°C.

Les résultats obtenus permettent une extrapolation du comportement des durées caractéristiques à 20°C, 40°C ou à températures plus basses (7,5°C). Du fait de la représentation en échelle logarithmique, les incertitudes calculées peuvent être élevées.

Des réserves doivent être faites en ce qui concerne l'application industrielle de cette extrapolation. D'une part, nous avons considéré que l'extrapolation restait valable pour les faibles températures car la T_g du PA11 est abaissée par l'eau absorbée et se trouve donc en dessous de sa valeur initiale (45 à 55°C). De plus, nous avons effectué un vieillissement dans l'eau distillée, différent d'un milieu réel (ions, pH, bactéries), et à température constante, sans cycles de température éventuels.

II.3.1. Comparaison entre assemblages collés film/film et tube/manchon

Une représentation similaire à celle de la figure IV.25 des résultats obtenus sur les éprouvettes de pelage (rapport de l'énergie de pelage après vieillissement G_v sur l'énergie de pelage initiale G_i en fonction du logarithme du temps) fait apparaître une évolution différente (Fig.IV.26).

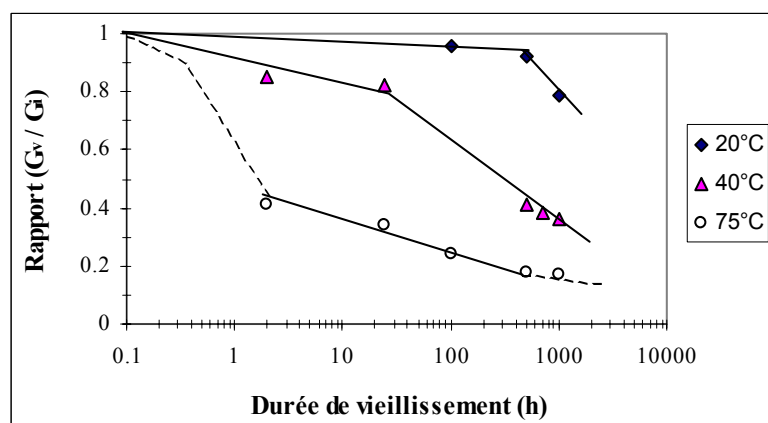


Figure IV.26 Rapport G_v/G_i en fonction du logarithme du temps pour les assemblages film/film

L'influence de la température sur la cinétique de dégradation est plus accentuée par rapport à ce que l'on observe sur les assemblages tube/manchon. Ceci se traduit par des durées t_i plus faibles, des pentes plus élevées et fonction de la température dans la zone a. A 20°C et 40°C, les zones a et b apparaissent distinctement, alors qu'à 75°C, on peut difficilement délimiter les zones a et b, et il est probable que l'on soit en limite de la zone b' aux durées de vieillissement élevées.

Nous allons supposer dans la suite que la zone b débute lorsque l'eau a diffusé à travers l'épaisseur des adhérents. Le polymère des tubes et manchons, 4 à 8 fois plus épais que pour les films, allonge le temps de pénétration, ce qui est à l'origine de la différence de comportement entre les assemblages tube/manchon et les éprouvettes film/film. De surcroît, la zone interfaciale, dans laquelle nous incluons

la zone de diffusion des chaînes macromoléculaires et la zone modifiée par le solvant (Fig.IV.27), a une structure différente de celle du PA11 initial (volume libre, conformation des macromolécules...). Ceci entraîne au moins deux conséquences :

- la zone interfaciale a une épaisseur négligeable par rapport à l'épaisseur totale du joint tube/manchon (3 à 4 mm), ce qui n'est pas le cas pour les joints film/film (500 μm) ;
- la cinétique de diffusion de l'eau, différente dans le PA11 sain et dans la zone modifiée par le solvant, variera donc d'un assemblage à l'autre avant saturation.

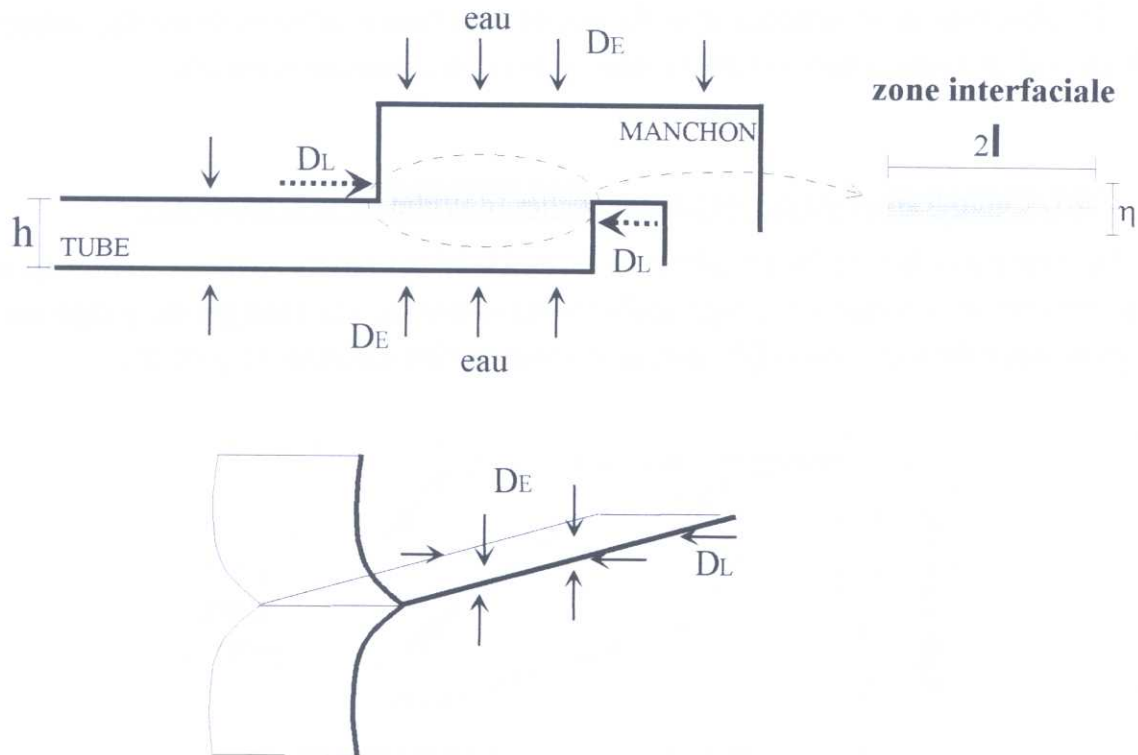


Figure IV.27. Schéma de la pénétration de l'eau dans un joint collé tube/manchon et dans un joint film/film

II.3.2. Etude de la dégradation des joints collés

Nous cherchons dans cette section à proposer un ou des mécanismes de dégradation qui seraient susceptibles de mener à l'évolution observée sur les figures IV.24.

Le mécanisme de dégradation classique est un mécanisme d'hydrolyse des chaînes macromoléculaires (liaisons) dans la zone de collage. D'après les résultats expérimentaux (cf. §I.1.2), l'hydrolyse doit débiter avant la saturation en eau des éléments en PA11 c'est-à-dire pour une concentration en eau non constante dans l'épaisseur des joints. Nous assimilons la zone terminale b', même si des liaisons existent encore, principalement à la force de frottement lors de la séparation.

Pour les assemblages tube/manchon, nous considérons tout d'abord une diffusion dans l'épaisseur des tubes et manchons (coefficient de diffusion D_E sur la figure IV.27). Nous rappelons que nous ramenons la géométrie des tubes au cas simple de deux plaques minces au contact, étant donné leur rayon de courbure par rapport à leur épaisseur. Dans le cas d'une plaque mince d'épaisseur $2h$, initialement libre de solvant et dont les surfaces sont gardées à la concentration uniforme C_1 , la concentration C est donnée par (Crank, 1983) :

$$\frac{C}{C_1} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4h^2}\right\} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2h}\right) \right] \quad (7)$$

où D est le coefficient de diffusion.

Une première approximation de cette relation conduit à l'expression (8) à l'interface ($x=h$) :

$$\frac{C}{C_1} \cong 1 - \frac{4}{\pi} \exp\left\{-\frac{D\pi^2}{4h^2} t\right\} \quad \text{si} \quad \frac{D\pi^2}{h} \geq 0,2 \quad (8)$$

Nous allons supposer, comme cela semble raisonnable, que la cinétique d'hydrolyse sera proportionnelle à la fois à la concentration de liaisons non hydrolysées, $n(t)$, et à la concentration en eau, C , capable de provoquer cette hydrolyse.:

$$\frac{dn}{dt} = -k \cdot n(t) \cdot C \quad \text{où } k \text{ est une constante cinétique} \quad (9)$$

Considérant (8) et (9), n_0 le nombre initial de liaisons à l'interface à $t=0$ et D_E le coefficient de diffusion dans l'épaisseur, on obtient le nombre de liaisons intactes au temps t :

$$n(t) = n_0 \exp(-k C_1 t) \exp\left[\frac{4kC_1}{\pi \alpha} (1 - \exp(-\alpha t))\right] \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{\pi^2 D_E}{4h^2} \quad (10)$$

On peut appeler cette cinétique de dégradation "pseudo-second ordre" parce que C n'est pas gouverné par la concentration intrinsèque, mais par la disponibilité de la concentration en eau après diffusion.

La force à rupture, F , sera proportionnelle à n , on peut donc attendre une variation de type :

$$\frac{F}{F_0} = \exp(-k_1 t) \exp\left[\frac{k_2}{\alpha} (1 - \exp(-\alpha t))\right] \quad \text{avec} \quad k_1 = k C_1 \text{ et } k_2 = \frac{4k C_1}{\pi} \quad (11)$$

où F_0 est la force de rupture initiale, avant vieillissement.

Nous ne connaissons ni la valeur exacte de D_E , (l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion pour le PA11 est de 10^{-11} à $10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), ni l'épaisseur de la zone interfaciale. Néanmoins, le terme α paraît très faible, ce qui permet de simplifier l'équation (9) et revient à supposer une hydrolyse du premier ordre :

$$\frac{F}{F_0} \approx \exp(-k_1 t) \exp(k_2 t) \approx \exp(-k' t) \quad (12)$$

L'équation (12), appliquée aux valeurs expérimentales et, dans un premier temps, à l'ensemble des données de 0 à 22000 h, ne permet pas de représenter l'ensemble de la courbe à chaque température. Cependant, pour les températures de 20°C à 75°C, elle modélise convenablement la zone b expérimentale (Fig.IV.29) et permet de déduire une relation de type Arrhénius pour le coefficient k' et une énergie d'activation du processus considéré (Fig.IV.28). On note un léger écart pour la température de 90°C.

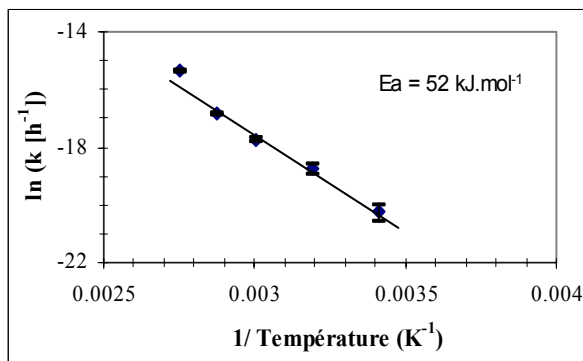


Figure IV.28 Energie d'activation (E_a) du processus d'hydrolyse (zone b)

A 90°C, (la même tendance est perceptible à 75°C), l'hypothèse d'un mécanisme unique de dégradation des liaisons dans la zone b n'est pas concluante (Fig.IV.29-90°C-(a)). Si on considère une hydrolyse prépondérante dès le début de l'immersion et sur une durée de vieillissement réduite, la corrélation avec les résultats expérimentaux est meilleure : le graphe IV.29-90°C (b) illustre deux équations, l'une déduite des points expérimentaux compris entre 15 et 2000 h, la seconde entre 15 et 4500 h (début de b').

Le choix d'appliquer l'équation (12) à la zone b provient d'études réalisées sur le PA11 (Document interne Gaz de France, 1995). Elles suggèrent en effet que l'hydrolyse pourrait prédominer dans une gamme de temps équivalente à la zone b pour les températures inférieures à 75°C et mettent en évidence, à 90°C, une dégradation plus marquée pour des durées de vieillissement courtes.

La modélisation de la zone b semble relativement justifiée. Cependant, dans la zone a -qui correspond à de faibles temps de vieillissement pour les températures de 60°C à 90°C, mais à de plus longues durées à 20°C et 40°C- un autre phénomène intervient. En considérant la figure IV.27, on peut envisager un vieillissement plus rapide que le mécanisme décrit ci-dessus provenant de la pénétration de l'eau le long du joint (le coefficient de diffusion étant noté D_L).

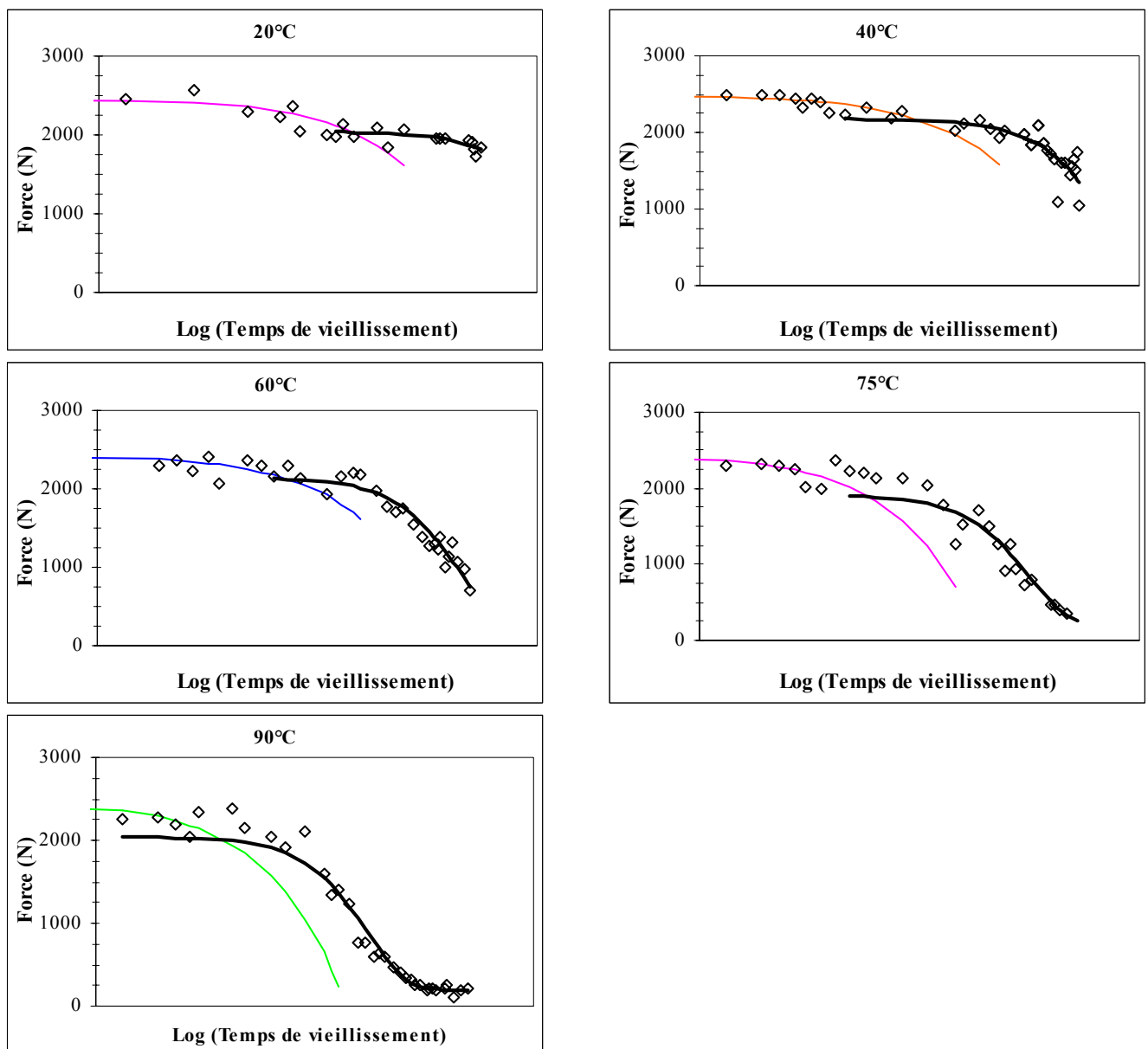


Figure IV.29 Modélisation de la résistance à rupture des assemblages collés tube/manchon 18 mm

Sur tous les graphes :

les points expérimentaux sont représentés par les symboles $\diamond$

la première courbe en trait fin modélise la zone a par une équation de type $F = a - b t^{1/2}$ (a et b constantes)

la seconde courbe en trait épais modélise la zone b par une équation de type $F = F_0 \exp(-k' t)$ (k' constante)

Nous formulons ci-après quelques propositions, fondées sur une dégradation moléculaire par hydrolyse et sur la mécanique d'un joint de simple recouvrement, afin d'expliquer semi-quantitativement le comportement en zone a :

- nous avons envisagé, pour modéliser la zone a, de manière simplifiée, une expression de la contrainte moyenne à rupture donnée par la relation F/Σ où F est la force mesurée et Σ l'aire de joint collé, qui varie au cours du temps de vieillissement lors de la diffusion dans la longueur du joint (Dt). En effet, nous supposons que la zone infiltrée est nettement moins résistante que la partie encore sèche. F est alors proportionnelle à la longueur de joint collé, $2x$, non dégradée :

$$\frac{F}{F_0} \propto \frac{x}{\ell} \quad \text{avec } 2\ell \text{ la longueur de joint collée et } F_0 \text{ la force initiale sans vieillissement}$$

On peut supposer une diffusion proportionnelle à la racine carrée du temps dans cette zone a, même si la durée de diffusion fickienne est très inférieure à la durée t_1 (limite de la zone a) : cette hypothèse est illustrée sur la figure IV.29 en traits fins par l'équation (13).

$$F = a - b t^{1/2} \quad (a \text{ et } b \text{ constantes}) \quad (13)$$

De manière plus rigoureuse, nous avons également utilisé les valeurs tabulées par Carslaw et Jaeger (Crank, 1983) pour l'expression (7). Pour une valeur du temps, t , donnée (ou plus exactement du paramètre Dt/ℓ^2), il y a une distribution de concentrations d'eau qui diminue avec la distance à partir du bord du joint. Sur la figure IV.30, nous rapportons la position relative de x/ℓ en fonction de Dt/ℓ^2 , correspondant à une valeur donnée de la concentration d'eau C/C_1 : pour x plus faible, C/C_1 est plus importante et pour x plus grand, C/C_1 est plus petite. Les lignes de la figure montrent donc la cinétique d'avancée de l'eau massique dans le joint. En l'occurrence, avec des valeurs connues (en ordre de grandeur) l'eau pénétrerait trop vite pour expliquer la diminution graduelle de la résistance des joints observée expérimentalement.

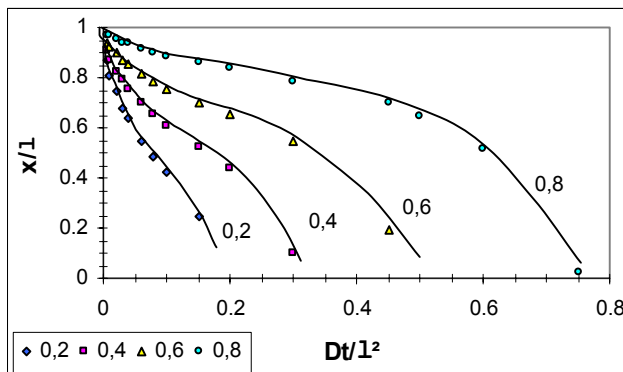


Figure IV.30 Répartition de l'eau dans un joint -
 $\ell < x < \ell$ en fonction de la variable réduite $(Dt)/\ell^2$ pour
différentes concentrations critiques C/C_1
(concentration initiale nulle, concentration en surface
constante C_1)

• de plus, la diminution de la force dans la zone a (Fig.IV.24), dans l'intervalle de dispersion des résultats expérimentaux apparaît indépendante de la température. Une diffusion suivant la longueur du joint, dont le coefficient de diffusion (D_L) serait a priori dépendant de la température comme pour le PA11, doit mener à une diminution de la force fonction de la température. Cette indépendance de la température, et la réduction très modérée de la résistance mécanique des assemblages, ne peuvent donc pas être expliquées simplement. Or l'analyse de Volkersen (1938) évalue la distribution des contraintes de cisaillement dans la couche adhésive des joints de simple recouvrement. Lorsque le joint est chargé en tension, les contraintes sont maximales à chaque extrémité, et on peut définir un facteur de concentration de contrainte n , rapport de la contrainte de cisaillement maximale et de la contrainte moyenne (14) :

$$n = \delta \coth \delta \quad \text{où} \quad \delta^2 = (2 \ell^2 \mu) / (E h \eta) \quad (14)$$

avec h l'épaisseur et E le module d'Young des tubes et manchons,

η l'épaisseur, μ le module de cisaillement et 2ℓ la longueur de la zone interfaciale collée (joint)

On suppose pour simplifier un module et une épaisseur similaire pour les tubes et manchons.

Le rapport de la force F et de la force initiale F_0 s'écrit alors (l'indice 0 correspond à l'état non vieilli) :

$$\frac{F}{F_0} = \frac{\tanh \delta(t)}{\tanh \delta_0} \quad (15)$$

Le calcul de δ ($\ell \approx 10^{-2}$ m, $h \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$ m, $\mu/E = 1/[2(1+\nu)]$, ν coefficient de Poisson, $D \approx 10^{-11}$ à 10^{-13} m².s⁻¹) montre que δ varie selon l'inverse de la racine carrée de l'épaisseur de la zone interfaciale, $\eta^{-1/2}$. La méconnaissance de la valeur exacte de η modifie peu le rapport $\frac{F}{F_0} = \frac{\tanh \delta(t)}{\tanh \delta_0}$, qui reste très proche de 1.

Suivant l'analyse (certes simplifiée) de Volkersen, la force à rupture dans la zone a ne devrait pas être fonction sensible du temps de pénétration ni, par conséquent, de la température, comme cela a été observé expérimentalement. La variation de D_L n'influe donc pas de façon importante sur la zone a. La lente diminution de force pourrait être associée à des problèmes expérimentaux de collage : la géométrie complexe du manchon, en particulier les rainures, crée une succession de zones de forte et de plus faible adhésion, d'évolutions différentes au cours du temps.

II.4. Conclusion de l'étude sur le vieillissement du joint collé

L'objectif de la seconde partie du chapitre "Vieillissement" est l'étude du vieillissement en immersion du joint collé à travers le suivi de la cinétique d'absorption d'eau, l'évolution de la résistance des joints, ainsi que des observations microscopiques.

Mené sur les assemblages film/film et tube/manchon, le vieillissement met en évidence l'influence de l'épaisseur massique de PA11 de part et d'autre du joint : en effet, la dégradation est plus rapide sur les collages film/film. Les variations de masse observées sont beaucoup plus élevées que sur le PA11 et les désorptions, fonction de l'épaisseur de la partie massique, sont attribuées au solvant résiduel non évaporé au cours du séchage. On retrouve les domaines de températures signalés auparavant sur le PA11 :

- autour de 20°C (voire 40°C) une plastification importante, et une évolution lente des phénomènes ;
- de 60°C à 75°C, une évolution plus rapide en terme de désorption, de diminution de résistance, et qui se traduit sur les faciès de rupture de pelage par des fibrilles très fines ;
- à 90°C, sur la gamme de temps étudiée, pour les assemblages tube/manchon, une destruction totale du joint.

La modélisation de perte de résistance des assemblages tube/manchon est délicate, en particulier aux faibles temps et à haute température (90°C), ceci étant attribué à la complexité de la géométrie. Dans la zone de diminution rapide de la force (zone b), la modélisation par un mécanisme d'hydrolyse du premier ordre offre une assez bonne représentation du comportement expérimental. A haute température (90°C), la phase d'hydrolyse apparaît prédominer dès les durées de vieillissement de l'ordre d'une dizaine d'heures, jusqu'à une destruction totale du joint.

Dans les limites expérimentales, nous pouvons donc modéliser l'évolution de résistance des assemblages collés. Les écarts peuvent provenir de différentes raisons :

- une géométrie du joint complexe, avec la présence de rainures induisant une succession de zones de forte et de faible adhésion, d'évolution différente sous l'effet du vieillissement en fonction du temps ;
- la méconnaissance du coefficient de diffusion de l'eau dans la zone interfaciale, de l'épaisseur de collage réelle ainsi que l'épaisseur concernée par la diffusion du solvant, donc par conséquent des changements de caractéristiques mécaniques dans cette zone (modules) ;
- un gonflement et donc des contraintes supplémentaires au niveau du joint induites par la pénétration de l'eau.

D'autre part, une extrapolation des durées caractéristiques, à long terme ou pour de basses températures, est réalisée pour les assemblages tube/manchon de diamètre 18 et 32 mm.

CONCLUSION

Nous avons étudié, dans le quatrième chapitre, l'influence du vieillissement en immersion dans un domaine de températures de 20°C à 90°C sur le PA11 et sur les joints PA11/PA11 collés. Une étude préalable du vieillissement sur le polyamide 11 seul (cinétique et propriétés mécaniques) s'est révélée nécessaire avant d'aborder la cinétique d'absorption d'eau et l'évolution de la résistance mécanique des joints collés.

On distingue trois domaines de température lors du vieillissement, que ce soit sur le matériau PA11 ou sur les joints collés. Le premier, de 20°C à 40°C, où l'évolution des propriétés est lente en termes de cinétique d'absorption d'eau, de diminution des caractéristiques mécaniques du PA11 et de résistance du joint collé. Le vieillissement à 20°C est caractérisé par un phénomène important de plastification.

Le second à 60°C et 75°C, où la cinétique d'absorption d'eau, les valeurs à saturation du PA11, ainsi que la perte de résistance des joints sont fonction de la température. Aux températures supérieures à 40°C, la température, combinée à l'action de l'eau, semble jouer un rôle important mais complexe sur l'évolution des zones amorphes et cristallines.

A 90°C, les changements se manifestent par une désorption de faibles masses, une modification des parties cristallines, une fragilité du matériau PA11 et, à long terme, la destruction des liaisons au niveau du joint.

La rapidité de dégradation selon le domaine de température se reflète sur l'aspect extérieur des échantillons, ainsi que sur les faciès de rupture des éprouvettes collées (plastification ou destruction des liaisons interfaciales).

On peut remarquer, pour le joint collé, le rôle de protection joué par l'épaisseur de PA11 massique de part et d'autre du joint. Une faible épaisseur (éprouvettes film/film) entraîne des variations massiques d'eau beaucoup élevées, met en évidence une désorption de solvant et une destruction des liaisons interfaciales d'autant plus rapide que la température est élevée.

La dernière partie du chapitre se propose de modéliser l'évolution de la résistance des assemblages tube/manchons et d'extrapoler le comportement à long terme. Plusieurs hypothèses ont été étudiées et commentées pour interpréter les différentes zones mises en évidence expérimentalement. Le mécanisme d'hydrolyse semble être prépondérant dans un second domaine, qui apparaît après une lente diminution de la force, c'est-à-dire après une durée de vieillissement variable selon la température.

La durée de vie des assemblages tube/manchon qui représentent le joint collé réel des canalisations gazières, et en particulier les durées caractéristiques expérimentales, ont été extrapolées pour des durées de vieillissement longues et des températures basses.

BIBLIOGRAPHIE

- CRANK J.** *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1983 2nd Ed. reprinted, 414 p.
- DE NEVE B. et SHANAHAN M.E.R.** Physical and chemical effects in an epoxy resin exposed to water vapor. *Journal of Adhesion*, 1995, 49, p.165-176
- EYRING H.** Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *Journal of Chemical Physics*, 1936, vol.4, p.283-291
- KHANNA Y.P.** Overview of transition phenomena in nylon 6. *Macromolecules*, 1992, vol.25, p.3298-3300
- KHANNA Y.P et KHUN W.P.** Measurement of cristalline index in nylons by DSC : complexities and recommendations. *Journal of Polymer Science, part B : Pol. Physics*, 1997, vol.35, p.2219-2231
- SHANAHAN M.E.R et AURIAC Y.** Water absorption and leaching effects in cellulose acetate. *Polymer*, 1998, vol.39, n°5, p.1155-1165
- VOLKERSEN O.** *Luftfahrtforsch*, 1938, vol.15, p.41
- XIAO G.Z. et SHANAHAN M.E.R.** Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation. *Journal of Polymer Science, part B : Pol. Physics*, 1997, vol.35, n°16, p.2659-2670

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail étude était d'évaluer la durée de vie à long terme, sous l'influence de l'eau et de la température, d'assemblages en polyamide 11 (PA11) collés par le biais d'une colle-solvant. Une étude préalable des paramètres d'élaboration du joint était nécessaire pour mieux appréhender les mécanismes de formation du joint et connaître les conditions expérimentales les plus appropriées pour évaluer les effets du vieillissement. Deux types d'assemblages collés ont été utilisés : un assemblage "film/film", qui permet une étude théorique grâce à un essai de pelage, et un assemblage "tube/manchon", qui modélise l'assemblage gazier réel.

Nous avons introduit et développé dans le chapitre bibliographique les principaux thèmes de l'étude expérimentale. La présentation du polyamide 11 a montré que ce polymère thermoplastique semi-cristallin a des propriétés physiques et mécaniques principalement gouvernées par l'intensité des liaisons hydrogènes entre les chaînes, ainsi que par la répartition et les morphologies des phases cristalline et amorphe. Le PA11 permet un assemblage par diffusion, sous l'action d'une colle-solvant, c'est-à-dire par un enchevêtrement des chaînes macromoléculaires. L'efficacité des enchevêtrements agit sur la résistance mécanique de l'interphase collée, et se traduit par différents micromécanismes lors de la rupture du joint. L'essai de pelage, choisi pour une étude plus fondamentale de la résistance des joints collés de type film/film, permet de distinguer les différentes contributions énergétiques intervenant lors de la séparation, ainsi que les mécanismes de rupture. Enfin, des études préalables sur le PA11, disponibles dans la littérature, ont montré que ce polyamide a une absorption à saturation faible par rapport aux autres polyamides, mais que le vieillissement peut avoir des conséquences non négligeables sur sa morphologie, ses propriétés physiques et mécaniques.

Nous avons détaillé les caractéristiques des deux composants des assemblages : le polyamide 11 et la colle-solvant qui permet le collage par diffusion. Le polyamide 11 est étudié sous différentes géométries (tube, manchon, film et haltère). Le procédé de mise en forme ne semble pas influencer sur les principales caractéristiques des éprouvettes initiales en PA11, telles que la densité, le point de fusion, le taux de cristallinité et le domaine de transition vitreuse. Le PA11 est un polymère ductile, présentant un renforcement structural avant rupture et une bonne ténacité. L'autre composant de base, la colle-solvant Nylink[®], permet l'interdiffusion des chaînes polymères par dissolution partielle du PA11. Elle est constituée de deux solvants isomères (thymol et carvacrol) et de chaînes polymères présentes en faible quantité dans la colle, qui semblent avoir une masse moléculaire suffisante pour jouer un rôle dans les enchevêtrements nécessaires à une bonne adhésion.

Le but du chapitre III était l'identification des principaux paramètres qui agissent sur la formation de l'interphase collée et l'étude de leur influence sur les caractéristiques physiques et la

résistance mécanique du joint. Nous avons mis en évidence l'effet de la mise en solution du polymère PA11 par la colle et les affinités du couple solvant/PA11 : le solvant entraîne un gonflement important du PA11, une destruction des zones amorphes et cristallines et une évolution des propriétés mécaniques du polymère. Nous avons ensuite caractérisé la formation de la zone collée en suivant la progression du solvant de part et d'autre de l'interface initiale, l'évolution de la résistance mécanique par le test de pelage, et corrélié mécanismes et faciès de rupture. En faisant varier les conditions d'élaboration (temps de pré-séchage, durée et température de séchage, quantité de colle), nous avons montré l'importance d'une mise au contact rapide et de bonne qualité, ainsi que la nécessité d'une durée minimale de contact et de températures de séchage modérées avant de solliciter le joint. Il peut apparaître des phénomènes de fragilisation dans certains cas (création de couches de plus faible cohésion ou phénomène de stick-slip). Le travail réalisé permet de proposer un schéma du joint et d'analyser les différentes contributions énergétiques qui interviennent lors de la rupture.

L'influence du vieillissement en immersion dans un domaine de températures de 20°C à 90°C a d'abord été étudiée sur les éprouvettes en PA11, puis sur les joints PA11/PA11 collés, grâce au suivi de la cinétique d'absorption d'eau et de l'évolution de la résistance mécanique des assemblages. Trois domaines de température ont été mis en évidence, aussi bien sur le matériau PA11 que pour les joints. Le premier, de 20°C à 40°C, se caractérise par une lente évolution des propriétés en termes de cinétique d'absorption d'eau, de diminution des caractéristiques mécaniques du PA11, et de résistance du joint collé. Une compétition entre la plastification du PA11 et la dégradation du joint semble jouer un rôle important. Aux températures de 60°C et 75°C, le second domaine, la cinétique d'absorption d'eau, les valeurs à saturation du PA11, ainsi que la perte de résistance des joints sont plus nettement fonction de la température. A 90°C, les changements se manifestent par une désorption de faibles masses, une modification des parties cristallines, une fragilité du matériau PA11 et, à long terme, la destruction des liaisons au niveau du joint. Les joints "film/film" ont permis une étude plus approfondie de la zone collée grâce à la faible épaisseur des éprouvettes collées. Nous avons interprété le rôle de protection joué par la partie massique en PA11 de part et d'autre de la zone interfaciale par un mécanisme de diffusion de l'eau, dans le plan du joint et perpendiculairement à celui-ci, d'où des variations massiques d'eau, une désorption de solvant et une destruction des liaisons interfaciales variables selon l'épaisseur et la température d'exposition.

Enfin, une modélisation du comportement des assemblages collés tube/manchon a été proposée. Selon la température d'exposition, la variation de résistance au cours du temps de vieillissement se caractérise d'abord par une diminution lente de la résistance des joints, puis par une accélération de la dégradation. Pour cette dernière zone, le mécanisme d'hydrolyse semble représenter le comportement expérimental de manière correcte. Les écarts pourraient provenir de la complexité de la géométrie du joint et de la méconnaissance de certains paramètres tels que les coefficients de diffusion et l'épaisseur de la zone interfaciale. Nous avons également proposé une extrapolation du comportement de ses assemblages à long terme et pour des températures d'exposition plus basses.

Nous avons souligné les limites des essais de vieillissement accélérés sur un tel joint polymère/polymère pour prévoir le comportement à très long terme et en conditions réelles d'utilisation. Dans le cadre de l'exploitation industrielle, il serait intéressant d'étudier l'influence d'autres paramètres susceptibles d'agir sur la formation du joint (histoire thermique du matériau, mise en forme, influence de l'état de surface...) ou sur la durée de vie en milieu réel (cycles de températures, pH...). Enfin, on pourrait également orienter les recherches vers l'utilisation d'un autre thermoplastique, moins sensible à l'hydrolyse que le polyamide.

L'étape suivante de ce travail serait certainement une étude plus fine de la diffusion moléculaire des chaînes polymères avec des techniques appropriées : marquage, utilisation d'un traceur ... sur les chaînes de PA11 massique de part et d'autre de l'interface ou les chaînes de PA11 de la colle. Nous avons réalisé le greffage d'atomes de chlore sur les chaînes de PA11 contenues dans la colle-solvant. Les essais, non présentés dans le manuscrit, mériteraient d'être complétés afin de mieux préciser le rôle de cet élément de notre système complexe de collage, soumis à différentes conditions d'élaboration et/ou de vieillissement.

ANNEXES

ANNEXE III.1

CALCUL DES COMPOSANTES DE L'ENERGIE DE SURFACE DU PA11

Les composantes de l'énergie de surface du PA11 ont été déterminées expérimentalement, par mouillage, et par calcul théorique, d'après une théorie proposée par Vial et Carré (1991).

1. Détermination de l'énergie de surface par mouillage

Lorsqu'on pose une goutte de liquide sur un solide, elle adopte à l'équilibre la forme qui minimise l'énergie libre du système, et forme dans le cas d'un mouillage non total un angle de contact θ . On rappelle brièvement ci-dessous les relations fondamentales que nous avons utilisées.

- Relation de Dupré qui permet de déduire l'énergie de cohésion d'un solide dans l'air, W_c , ou en présence de liquide, W_{cL} , si γ_1 est l'énergie de surface du solide :

$$W_c = 2 \gamma_1$$

$$W_{cL} = 2 \gamma_{1L} \quad (1)$$

- Equation de Young (1805) qui définit l'angle de contact θ à l'équilibre d'une goutte posée sur une surface solide .

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos\theta = 0 \quad (2)$$

où γ_{LV} , γ_{SV} , γ_{SL} représentent respectivement les tensions interfaciales liquide/vapeur, solide/vapeur, et solide/liquide. Pour les matériaux de faible énergie de surface tels que les polymères (moins de 100 mJ.m⁻²), on considère que $\gamma_{SV} = \gamma_s$.

- Relation de Fowkes (1944) qui décompose les énergies de surface du solide γ_s et du liquide γ_L en une somme d'interactions dispersives et non dispersives (polaires)

$$\gamma_s = \gamma_s^P + \gamma_s^D \quad \text{et} \quad \gamma_L = \gamma_L^P + \gamma_L^D \quad (3)$$

où les indices P et D représentent respectivement les contributions polaire et dispersive des énergies de surface du solide et du liquide. L'énergie interfaciale γ_{SL} s'exprime alors :

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - I_{SL}^D - I_{SL}^P \quad (4)$$

avec I_{SL}^D composante dispersive de l'énergie d'adhésion, qui est égale à 2 fois la moyenne géométrique des composantes dispersives de γ_s et γ_L et I_{SL}^P contribution des forces non dispersives.

Par similitude, Owens et Wendt (1969) ont proposé une relation analogue pour I_{SL}^P :

$$I_{SL}^P = 2 \sqrt{\gamma_s^P \gamma_L^P}$$

L'équation (4) devient :

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^D \gamma_L^D} - 2\sqrt{\gamma_s^P \gamma_L^P} \quad (5)$$

En combinant ces approches à l'équation de Young, on aboutit à l'équation :

$$\cos \theta = \frac{2\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} \sqrt{\gamma_S^D} + \frac{2\sqrt{\gamma_S^P}}{\gamma_L} \sqrt{\gamma_L^P} - 1 \quad (6)$$

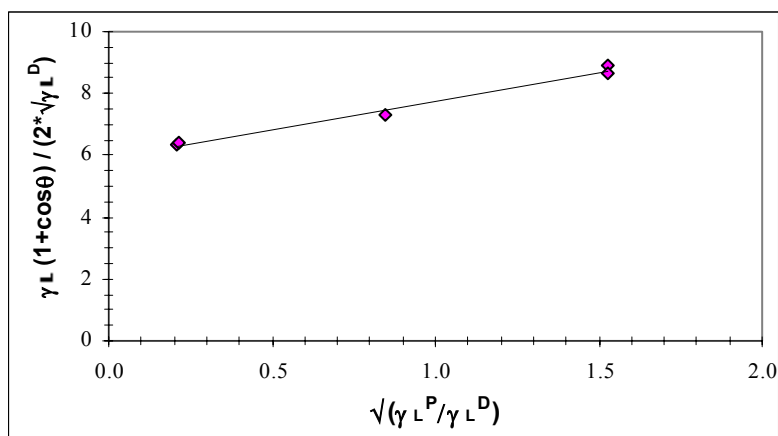
Si on représente graphiquement $\gamma_L (1 + \cos \theta) / (2 \sqrt{\gamma_L^D})$ en fonction de $\sqrt{\gamma_L^P / \gamma_L^D}$ la pente de la droite obtenue permet d'avoir accès à $\sqrt{\gamma_S^P}$ et l'ordonnée à l'origine à $\sqrt{\gamma_S^D}$.

Les mesures d'angles de contact ont été faites sur les films de PA11 de 250 μm suivant le principe des angles avançants. Le mauvais état de surface (rugosité) du PA11 et la présence d'électricité statique compliquent les mesures. Les résultats expérimentaux figurent dans le tableau ci-dessous :

Valeurs des angles de mouillage et énergies de surface (contributions dispersives et non dispersives) de différents liquides (angle θ en degrés, énergies de surfaces γ en mJ.m^{-2}) :

	θ	γ_L	γ_L^D	γ_L^P	$\sqrt{\gamma_L^D / \gamma_L^P}$	$\gamma_L (1 + \cos \theta) / (2 \sqrt{\gamma_L^D})$
Eau	82 ± 2	72,8	21,8	51,0	1,53	8,88
Eau	84 ± 2	72,8	21,8	51,0	1,53	8,68
TCP	21 ± 1	40,9	39,2	1,7	0,21	6,32
Diiodométhane	41 ± 3	50,8	48,5	2,3	0,22	6,40
Glycérol	66 ± 4	63,4	37,0	26,4	0,84	7,33

et sont illustrés par le graphe suivant :



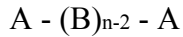
On obtient :

$$\begin{aligned} \gamma_S^P &= 3,4 \text{ mJ.m}^{-2} \\ \gamma_S^D &= 35,1 \text{ mJ.m}^{-2} \\ \gamma_S &= 38,5 \text{ mJ.m}^{-2} \end{aligned}$$

2. Calcul de l'énergie de surface par théorie

Cette méthode (Vial et Carré, 1991) consiste à affecter à chaque groupement constitutif de la macromolécule une contribution à l'énergie superficielle.

Soit un composé dont la structure moléculaire est la suivante :



On exprime l'énergie superficielle du composé par la moyenne arithmétique des contributions A et B :

$$\gamma_n = 1/n [2 \gamma_A + (n-2) \gamma_B] \quad (7)$$

On peut généraliser cette équation à un composé comprenant plus de 2 groupements ; a, b, c... représentant le nombre de groupements A, B, C... de la molécule :

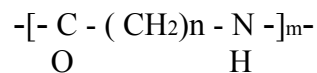
$$\gamma_n = 1/n [a \gamma_A + b \gamma_B + c \gamma_C + \dots] \quad \text{tel que } a + b + c \dots = n$$

Pour un matériau macromoléculaire, n est très grand ($n \rightarrow \infty$).

$$\gamma_n = 1/n [2 \gamma_A + (n-2) \gamma_\infty]$$

Afin d'assurer une signification physique à γ_A , il faut utiliser la valeur la plus faible de n qui correspond au composé homologue de plus faible masse moléculaire, liquide à la température ambiante.

Nous avons appliqué cette théorie à la famille des polyamides. Soit un oligomère de longueur m



On exprime alors son énergie superficielle γ_m :

$$\gamma_m = 1/m [m (\gamma_{\text{C=O}} + (n-1) \gamma_{\text{CH}_2} + \gamma_{\text{NH}}) + \gamma_{\text{COOH}} + \gamma_{\text{NH}_2}]$$

avec (1) énergie de surface du Pan : $\gamma_{\text{PA11}} = \gamma_\infty$

(2) extrémités de chaînes négligeables quand $m \rightarrow \infty$

Devant m, la contribution des extrémités de chaînes à l'énergie libre de surface devient négligeable. Nous avons donc exprimé l'énergie de surface pour un polyamide n (PAN) ainsi :

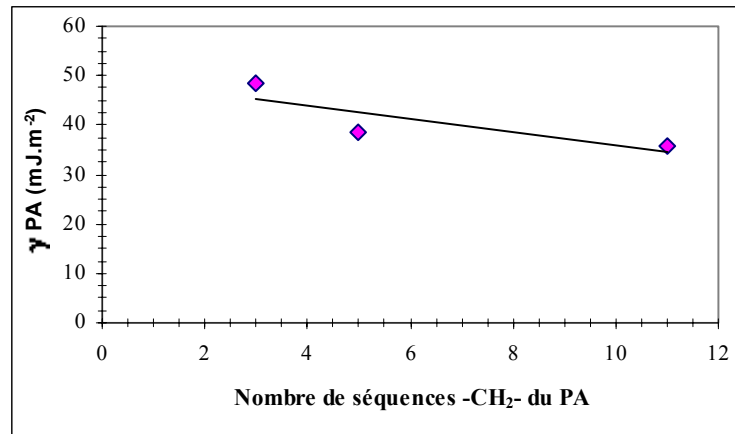
$$\gamma_{\text{PAN}} = \gamma_{\text{C=O}} + \gamma_{\text{NH}} + (n-1) \gamma_{\text{CH}_2} \quad (6)$$

c'est à dire sous la forme $\gamma_{\text{PAN}} = A + (n-1) B$

Appliquons l'équation (6) et les valeurs d'énergie de surface (en mJ.m^{-2}) fournies par le Polymer Handbook pour divers polyamides :

$$\begin{aligned}
 \text{PA12} &: A + 11 B = 35,8 \\
 \text{PA6} &: A + 5B = 38,4 \\
 \text{PA4} &: A + 3B = 48,5
 \end{aligned}$$

Par régression linéaire (graphe ci-dessous) nous pouvons calculer les constantes A et B et en déduire une valeur de l'énergie de surface du PA11.



soit $\underline{\gamma_{\text{PA11}} = 37,4 \text{ mJ.m}^{-2}}$

Cette valeur n'est pas très éloignée de la valeur déterminée par mouillage si on considère que les valeurs d'énergies de surface relevées dans le Polymer Handbook ont été déterminées par des auteurs divers, avec des méthodes différentes, et que l'on connaît l'importance de l'état de surface ou de la température sur les résultats obtenus.

ANNEXE VI.1

CALCUL DU COEFFICIENT CORRECTIF β

On présente ici le calcul des coefficients correctifs β , utilisés pour la détermination des coefficients de diffusion des tubes et des manchons, en décomposant et en assimilant ces derniers à une plaque mince. En effet, ceci permet d'utiliser, l'approximation de la loi de Fick valable dans le cas d'une plaque mince :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \quad \text{pour} \quad \frac{m_t}{m_\infty} \leq 0,5 \quad \text{avec} \quad m_t : \text{masse absorbée au temps } t$$

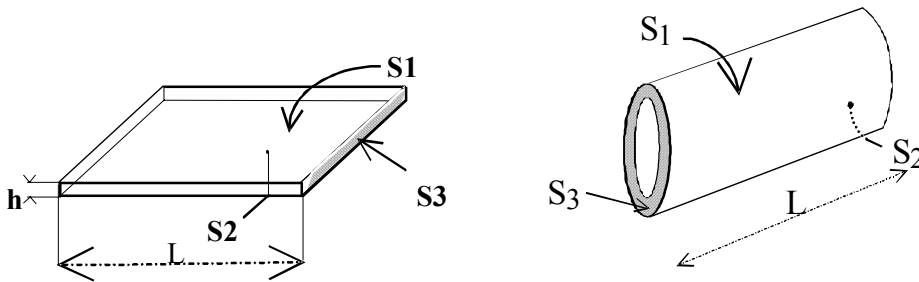
m_∞ : masse absorbée à saturation

D : coefficient de diffusion

h : épaisseur de la plaque

1. Calcul du coefficient correctif β pour les tubes

On assimile le tube à une plaque mince :



avec

- S_1 : surface extérieure du tube
- S_2 : surface intérieure du tube
- S_3 : section
- h : épaisseur
- L : longueur

Soit m la masse d'eau totale absorbée par les différentes parties du tube et m_i la masse d'eau absorbée par la surface S_i :

$$m = m_1 + m_2 + 2m_3$$

$$m = 2C \sqrt{\frac{D t}{\pi}} (S_1 + S_2 + 2S_3) \quad \text{avec} \quad C = \frac{m_\infty}{V} \quad \text{et} \quad V = S_3 \times L$$

$$m = 2C \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \left(\frac{S_1 + S_2 + 2S_3}{L S_3} \right) = 4 \sqrt{\frac{D t}{\pi L^2}} \left(1 + \frac{S_1 + S_2}{2 S_3} \right)$$

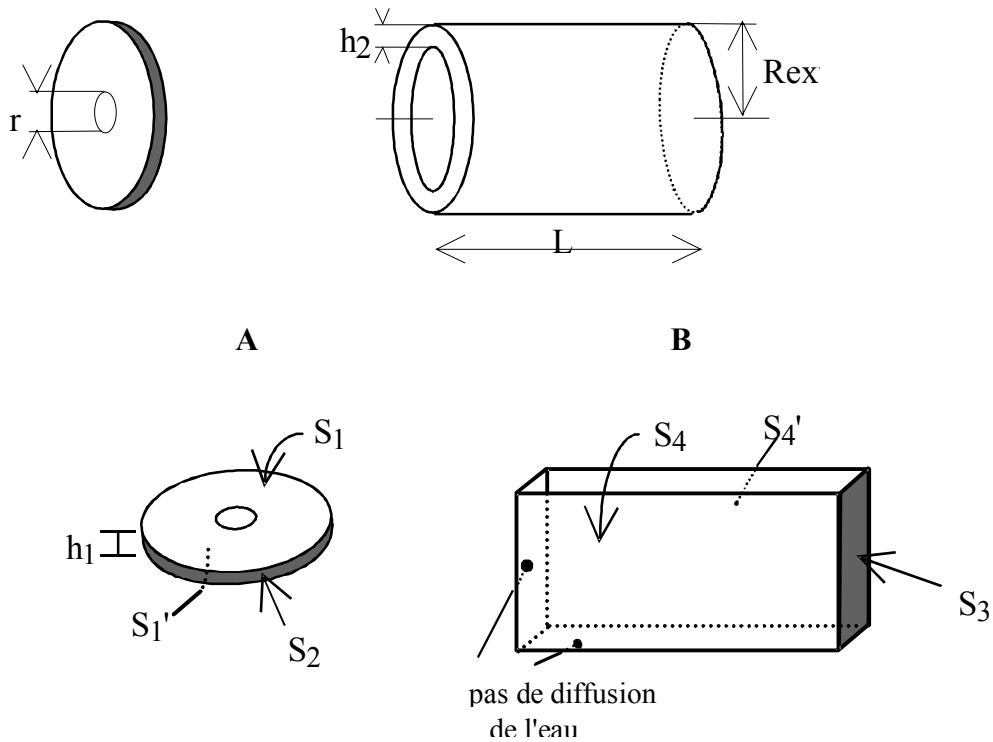
Soit

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D t}{L^2}} \times \beta \quad \text{avec} \quad \beta = \left(2 + \frac{S_1 + S_2}{S_3} \right)$$

β est exprimé en m^{-1}

2. Calcul du coefficient correctif β pour les manchons

On découpe le manchon en deux éléments A et B que l'on assimile à des plaques minces



R_{ext} : rayon extérieur
 R_{int} : rayon intérieur
 r : rayon du trou
 L : longueur du manchon
 h_1 : épaisseur du disque percé
 h_2 : épaisseur du cylindre

masses d'eau absorbées	surfaces correspondantes
m_1	$S_1 = \pi (R_{ext}^2 - r^2)$
m_1'	$S_1' = S_1 - S_3$
m_2	$S_2 = 2 \pi R_{ext} \times h_1$
m_3	$S_3 = \pi (R_{ext}^2 - R_{int}^2)$
m_4	$S_4 = 2 \pi R_{ext} \times L$
m_4''	$S_4' = 2 \pi R_{int} \times L$

La masse d'eau totale absorbée m par les 2 éléments A et B est :

$$m = m_A + m_B$$

$$* m_A = m_1 + m_1' + m_2 = C \sqrt{\frac{D t}{\pi}} (2S_1 + 2S_1' + 2S_2)$$

$$m_A = 2C \sqrt{\frac{D t}{\pi}} (2S_1 - S_1' + S_2)$$

$$* m_B = m_3 + m_4 + m_4' = C \sqrt{\frac{D t}{\pi}} (2S_3 + 2S_4 + 2S_4')$$

$$m_B = 2C \sqrt{\frac{D t}{\pi}} (S_3 + S_4 + S_{4'})$$

La masse d'eau totale m est donc :

$$m = m_A + m_B = 2 \frac{m_\infty}{V} \sqrt{\frac{D t}{\pi}} (2S_1 + S_2 + S_4 + S_{4'}) \quad \text{avec} \quad C = \frac{m_\infty}{V} \quad \text{et} \quad V = S_4 * h_2 + S_1 * h_1$$

$$\frac{m}{m_\infty} = 2 \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \left[\frac{2S_1 + S_2 + S_4 + S_{4'}}{h_2 S_4 + S_1 h_1} \right]$$

$$\frac{m}{m_\infty} = 2 \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \left[\frac{2S_1 + S_4 \times \frac{h_1}{l} + S_4 + \frac{R_{\text{int}}}{R_{\text{ext}}} S_4}{h_2 S_4 + S_1 h_1} \right]$$

$$\frac{m}{m_\infty} = 2 \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \left[\frac{2S_1 + S_4 \left(\frac{h_1}{l} + L + L - \frac{h_2}{R_{\text{ext}}} \right)}{h_2 S_4 + S_1 h_1} \right]$$

$$\boxed{\frac{m}{m_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \beta \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{2 + \frac{S_4}{S_1} \left(\frac{h_1}{L} + 2 - \frac{h_2}{R_{\text{ext}}} \right)}{2 \left(h_1 + h_2 \frac{S_4}{S_1} \right)}}$$

β est exprimé en m^{-1}

ANNEXE VI.2

INFLUENCE DU SECHAGE SUR L'ABSORPTION

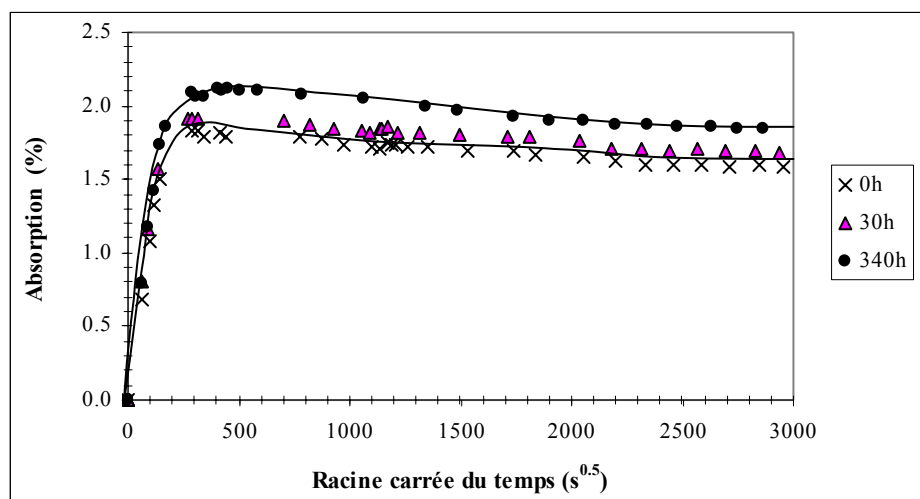
1. Tubes de diamètre 32 mm

Un lot de 3 tubes de diamètre 32 mm (l'un conservé à 20°C et 50 % RH, les deux autres en dessiccateur sous vide pendant des durées variables) a été immergé dans l'eau distillée à 90°C.

L'absorption est d'autant plus importante que le matériau est séché plus longtemps. La différence d'absorption d'eau est de l'ordre de grandeur de celle perdue lors du conditionnement sous vide. Par contre, la durée de séchage du matériau n'a pas d'influence notable sur les coefficients de diffusion, qui vont de 17 à 20.10⁻¹² m² s⁻¹.

Résultats cinétiques pour les tubes, après des durées de séchage variables et vieillissement à 90°C :

Ech. n°	Caractéristiques	Séchage : Perte de masse (%)	Observations	m _{max} (%)	β	D (x 10 ¹²) (m ² s ⁻¹)
1 (0 h)	conservé à 50% HR - 20°C	0	passage par un maximum entre 25 h et une	1,82	33,9	16,7
2 (30 h)	conservé 28 h en dessiccateur sous vide	- 0,10	centaine d'heures de vieillissement (m _{max}).	1,91	33,1	20,2
3 (340 h)	conservé 336 h en dessiccateur sous vide	- 0,25	Au-delà, perte continue de masse	2,09	34,7	17,0



Absorption d'eau à 90°C pour les tubes conservés en dessiccateur sous vide.

2. Manchons de diamètres 32 mm

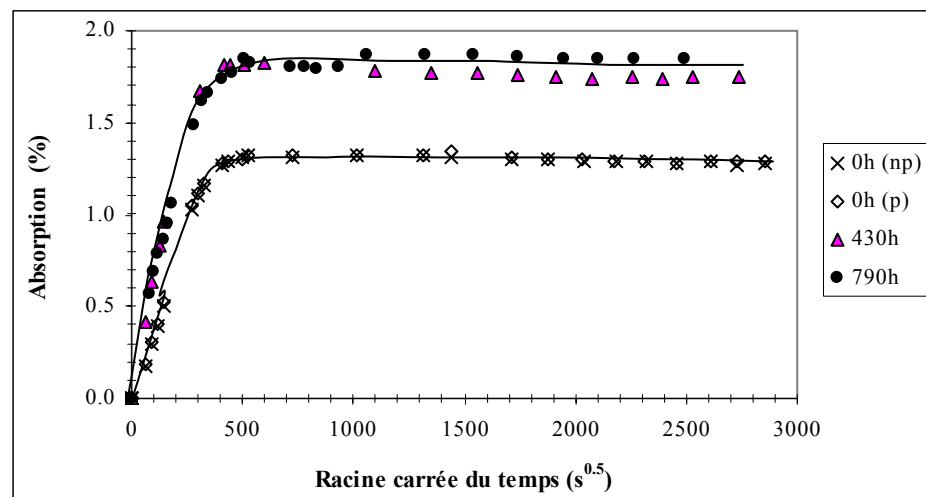
Une étude semblable a été réalisée sur des manchons de diamètre intérieur 32 mm, l'influence de la durée de séchage (pour un vieillissement à 90°C). Le manchon est assimilé à un cylindre sans rainures, fermé par un disque percé à son extrémité. Le fait de percer le manchon n'influe pas de manière perceptible sur le comportement du manchon pendant le vieillissement et la variation du

coefficient β calculé dans le cas d'un manchon percé et non percé est négligeable devant les autres sources d'incertitude. On prend ce coefficient β identique dans les deux cas.

Résultats obtenus sur les manchons après des durée de séchage variables et vieillissement à 90°C, $\beta=0,303$:

Ech.	Caractéristiques des manchons	Perte de masse après séchage (%)	m_{∞} (%)		$D (x 10^{12}) (m^2 s^{-1})$
1 (0 h, np)	non percé conservé à 20°C, 50% RH	0	1,32	très légère diminution de masse puis stabilisation	14,6
2 (0 h, p)	percé conservé à 20°C, 50% RH	0	1,31	très légère diminution de masse puis stabilisation	15,7
3 (430 h)	percé séché 430 h en dessiccateur sous vide	- 0,47%	1,82	très légère diminution de masse puis stabilisation	28,3
4 (790 h)	percé séché 790 h en dessiccateur sous vide	- 0,57%	$1,84 \pm 0,03$	pas de maximum, ni perte de masse - oscillations autour d'une valeur moyenne	24,9

La figure suivante montre que le palier de saturation atteint dépend également de la durée de séchage. La prise de masse supplémentaire par rapport aux deux références [0h (p) et 0h (np)] est de l'ordre de grandeur de la perte de masse pendant le séchage. Ceci ne semble pas jouer de manière significative sur la cinétique d'absorption d'eau bien que l'on obtienne des valeurs de D sensiblement plus élevées dans le cas des deux échantillons séchés et une dispersion importante si l'on compare à la valeur moyenne obtenue à 90°C.



Absorption d'eau à 90°C pour des manchons conservés en dessiccateur sous vide. (np : non percé - p : percé)