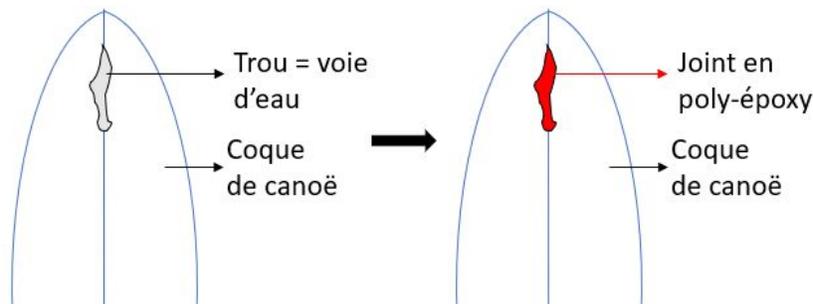


Adhésion et adhérence : polymère poly-époxy

Résumé

Ces colles ont diverses applications industrielles (verniss, mortier, joint, collage structural, matrice polymère pour composites).



La synthèse des colles époxydes peut se réaliser selon plusieurs mécanismes : polyaddition ou homopolymérisation.

L'homopolymérisation nécessite un catalyseur et la polyaddition se fait en présence de durcisseurs.

Il existe plusieurs théories d'adhésion qui permettent d'expliquer les très bonnes caractéristiques mécaniques des colles polyépoxydes. Les principales sont l'ancrage mécanique ainsi que la théorie électrostatique.

Avant de procéder à des assemblages, certaines précautions doivent être respectées.

Il existe un grand nombre de tests permettant de mesurer plus ou moins indirectement les forces d'adhésion. La plupart de ceux-ci ne sont pas normés ou standardisés et par conséquent difficilement comparables.

Histoire de l'adhésif et applications :

Les résines époxydes ou polyepoxy ont été découvertes dans les années 1930 par un dentiste suisse : Pierre Castan. Elles ont commencé à avoir des applications industrielles un peu avant la deuxième guerre mondiale lorsque celui-ci a vendu son brevet à la firme Ciba.

Le mot époxy est dérivé du Grec epi : sur et oxy : oxygène. En effet le monomère sur lequel est basé ce polymère contient des groupement constitué d'un atome d'oxygène lié à deux atomes de carbone. C'est ce groupement qui permet la réticulation.

Ces résines font partie de la famille des thermo-durcissables. C'est-à-dire que cet adhésif est fabriqué en deux temps. Ces mécanismes seront développés dans le paragraphe chimie des poly-époxy. Les principales applications concernent le collage ainsi que les composites hautes performances. Ci-dessous sont listés quelques exemples d'applications:

- Vernis et peintures
- mortier
- Joint
- Collage structural
- Matrice polymère pour composites HP

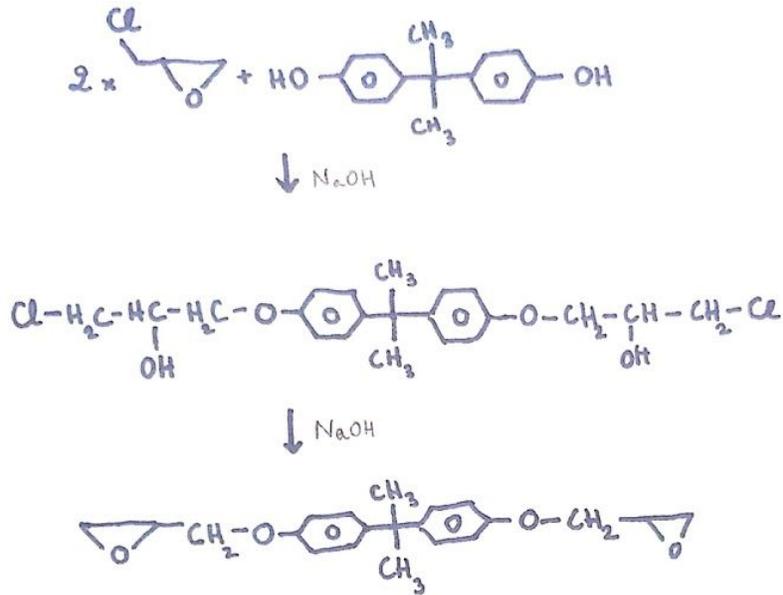
Le collage structural, l'application qui est développée dans le cadre de cette fiche, a de nombreux avantages et a été utilisé "en masse" dans l'industrie aéronautique (et automobile) afin d'alléger les structures. 80% du marché des adhésifs structuraux est composé par les poly-époxy. Ces adhésifs ont pour avantage d'avoir de très bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la chaleur ainsi que d'excellentes propriétés électriques et de résistance aux produits chimiques. De plus, les polyépoxydes ne subissent qu'un faible retrait lors de la réticulation et sont peu sensibles à la prise d'humidité, leur assurant une très bonne stabilité dimensionnelle. Il existe aujourd'hui plusieurs dizaines de pré-produits différents sur le marché car les poly-époxy peuvent être synthétisés de plusieurs façons en fonction de l'application destinée. C'est un marché très développé qui ne cesse de s'accroître.

Chimie des résines époxy:

Les résines époxydes sont thermodurcissables et comportent deux fonctions époxydes (au moins).

La synthèse des résines époxydes peut se réaliser selon plusieurs mécanismes comme l'homopolymérisation ou la polyaddition des prépolymères époxydiques ce qui permet d'obtenir un réseau tridimensionnel par la réticulation.

Les prépolymères époxydiques sont synthétisés soit par addition d'épichlorhydrine [1]) soit par oxydation de doubles liaisons [2)].

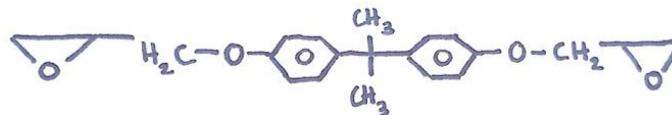


1)

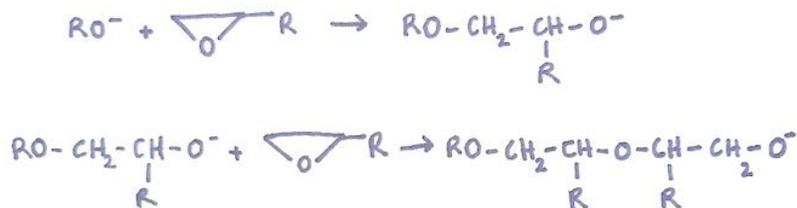


2)

Le pr\u00e9polym\u00e8re \u00e9poxydique le plus r\u00e9pandu sur le march\u00e9 est le diglycidyl\u00e9ther de bisph\u00e9nol A (DGEBA), il repr\u00e9sente en effet environ 95% du tonnage mondial.



L'homopolym\u00e9risation n\u00e9cessite un catalyseur qui va ouvrir le groupe \u00e9poxyde. La r\u00e9sine a pour seul constituant les pr\u00e9polym\u00e8res \u00e9poxydiques qui vont donc \u00eatre d\u00e9terminants dans les propri\u00e9t\u00e9s de la r\u00e9sine. La base de Lewis fait partie des catalyseurs pouvant \u00eatre utilis\u00e9s et ci-dessous le m\u00e9canisme de durcissement du pr\u00e9polym\u00e8re par catalyse basique.



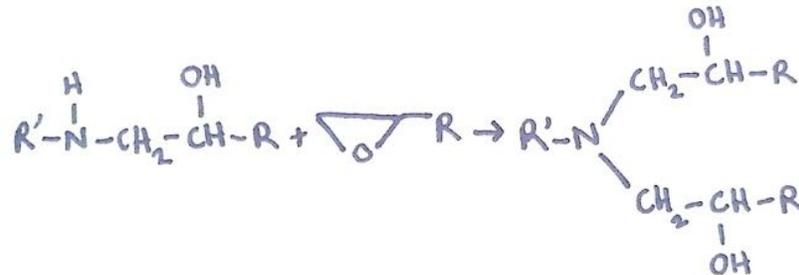
Les r\u00e9sines \u00e9poxydes obtenues par ce proc\u00e9d\u00e9 ont une meilleure r\u00e9sistance \u00e0 la chaleur et une plus longue dur\u00e9e de vie en pot que celles obtenues par polyaddition. Cependant, elles sont

très rigides et peu résistantes au pelage et aux impacts et le durcissement doit s'effectuer à hautes températures.

Le mécanisme de polyaddition se réalise à l'aide de durcisseurs qui sont réactifs face au prépolymère époxydique. Les amines primaires et secondaires sont les plus populaires pour cette réticulation. Au cours des réactions l'amine durcisseur réagit avec une des fonctions époxydes [a)], puis l'amine secondaire alors formée réagit avec l'autre fonction époxyde [b)] et les groupements hydroxyyles issus des réactions précédentes réagissent avec une fonction époxyde [c)].



a)



b)



c)

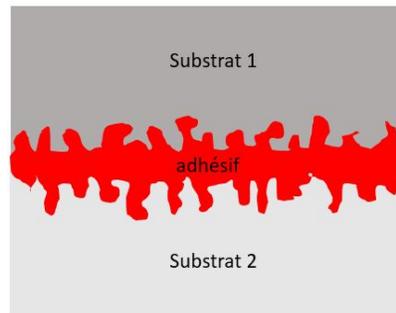
Le n correspond au degré de polymérisation et dépend du rapport molaire entre l'épichlorhydrine et le bisphénol A. La résine est solide si $1.5 < n$, elle est visqueuse pour $1 < n < 1.5$ et elle est liquide pour $0 < n < 1$.

Théories de l'adhésion mise en jeu :

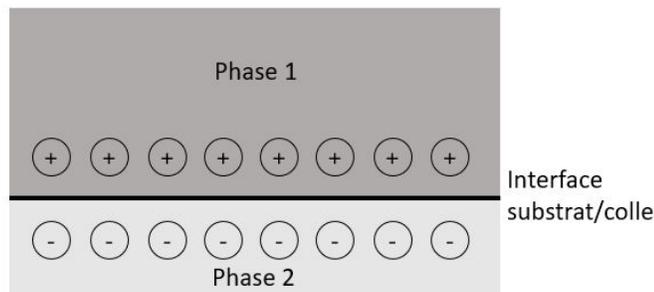
Les théories de l'adhésion mises en jeu lors d'un collage avec des polyépoxydes sont multiples:

- L'ancrage mécanique, théorie développée en 1926, fait l'hypothèse que le poly-époxy adhère au substrat grâce à la rugosité de la surface de celui-ci. Le polymère remplit plus ou moins les aspérités et les porosités de surface en fonction de la taille de ceux-ci, de

l'énergie de la surface ainsi que de la tension superficielle du polymère et de sa viscosité.



- Les théories impliquant les liaisons chimiques peuvent être séparées en deux : les liaisons de type liaisons fortes (théorie chimique) et les liaisons de type liaisons faibles (théorie du mouillage ou théorie thermodynamique). La nature de ces liaisons entre substrat et colle peut varier en fonction de la formulation des époxydes ainsi que le type de substrat étudié. Dans le cas des polyépoxydes, elles sont souvent dues aux liaisons hydrogènes (liaisons faibles) générées entre groupements hydroxyles lors de la réticulation.
- La théorie électrostatique a été développée par Deryagin et Krotova. Cette théorie n'est valable que pour les systèmes métal/polymère ou verre/polymère. Elle suppose qu'à la surface des couches d'oxydes à caractère ionique, des défauts de surface et des hétérogénéités chimiques aboutissent à la formation de charges électrostatiques. On peut alors assimiler le système à un condensateur plan.



Les liaisons électrostatiques s'établissent entre les noyaux aromatiques du DGEBA (groupements hydroxyles) et le fer dans le cas des substrats métalliques contenant Fe.

- La théorie des couches interfaciales de faible cohésion repose sur le principe suivant: Lorsque l'assemblage substrat/adhésif est créé, plusieurs interfaces apparaissent. Dans ces zones les propriétés physiques et chimiques sont différentes de celles du substrat ou de l'adhésif. La rupture se propage alors non strictement à l'interface mais dans ces couches interfaciales perturbées qui ont souvent des propriétés mécaniques plus faibles. La cause de l'apparition de ces couches peut être la présence de poches d'air, d'impuretés ou bien une réaction chimique entre substrat et adhésif. Cette théorie a été évoquée pour la première fois dans les années 60 par l'américain Bikerman.

Mesure de l'adhérence

Il existe un nombre non négligeable de tests qui permettent de caractériser les assemblages collés. Chacun des tests possède une particularité propre liée à son utilisation (l'exploitation du test est en lien direct avec application destinée de l'adhésif). Dans la plupart des cas, ces tests ne sont pas encore standardisés : il existe encore peu de normes applicables à ce domaine, les industriels utilisent souvent des tests propres à eux seuls qui permettent d'obtenir un critère d'adhérence plus ou moins facilement. On peut néanmoins distinguer deux approches différentes de caractérisation des assemblages collés : la caractérisation des joints de colle et la mesure de l'énergie de rupture, mesure de la propagation de la rupture.

Quelques exemples de tests mécaniques parmi les plus utilisés sont cités ci-dessous dans le tableau :

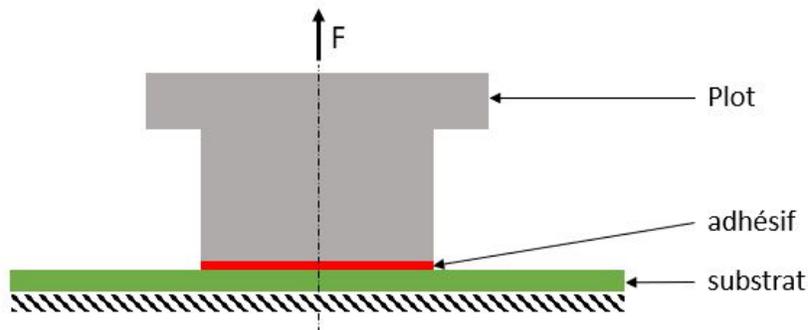
Nom du test	Données étudiées	Sollicitation
Essai de traction en bout (butt joint) ou pion collé	Initiation de la rupture	Traction
Test de flexion 3 ou 4 points	Propagation de la rupture	Cisaillement longitudinal
Test DCB	Propagation de la rupture	Clivage
Test en coin Boeing	Propagation de la rupture	Clivage
Test de recouvrement (plusieurs configurations possibles)	Initiation de la rupture	Cisaillement longitudinal
Test SST (torsion)	Initiation de la rupture	Cisaillement
Test de déchaussement	Initiation de la rupture	Cisaillement

Certains de ces essais sont utilisés de façon quasi-systématique par les industriels. Le principe de l'un d'eux est détaillé ci-dessous:

Essai Butt-joint ou plot collé:

L'essai de traction en bout, butt joint ou pull off est constitué par deux cylindres assemblés par l'adhésif à tester bout à bout concentriquement. Il consiste simplement à mesurer la contrainte pour laquelle la rupture apparaît au niveau du joint.. Le principal problème de cet essai est la fabrication des éprouvettes. En effet, l'alignement des cylindres doit être parfait, ce qui est assez complexe et onéreux à réaliser. L'avantage de ce test est qu'il est l'un des rares tests d'adhérence normalisés.

Une variante de l'essai Butt joint consiste en un pion collé sur une plaque du substrat à tester. Ce dispositif est beaucoup utilisé dans l'industrie grâce à des kits prêts à l'emploi faciles et rapides à exploiter. Ci-dessous un schéma du principe de ce test.



Les résultats qui sont obtenus avec cet essai sont difficilement reproductibles et leur exploitation n'est pas aussi aisée que la théorie le suggère car il est souvent compliqué de différencier l'amorce de la propagation de la rupture. Et ceci, malgré l'observation des faciès de rupture. De plus, la rupture est parfois observée entre le pion et l'adhésif et non à l'interface substrat/adhésif.

Systeme étudié	Contrainte:
aluminium2024/polyépoxyDGEBA/DETA[2]	$2,8 \pm 1,6$ MPa

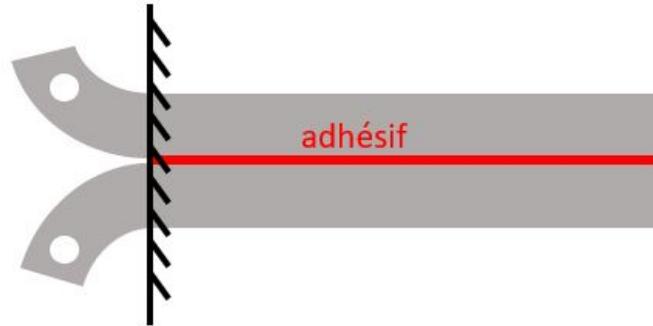
Essai Double cantilever beam (DCB) ou double levier:

Cet essai tire son nom de l'éprouvette très caractéristique utilisée. C'est l'un des tests les plus anciens permettant de mesurer le taux de restitution d'énergie lors de la fracture du joint. Ce test et ses variantes (TDCB, MSCB, WDCB, etc.) font partie des tests les plus utilisés en industrie. Il est particulièrement adapté aux polyépoxydes qui sont des adhésifs rigides. La norme associée à cet essai est l'ISO25217.

L'éprouvette est constituée de deux poutres (du même substrat) de même largeur et épaisseur assemblées avec l'adhésif. La fissure initiale est formée soit en laissant une zone sans adhésif soit en créant une pré-fissure. La fissure de longueur a se propage sous l'action d'une force P .



Le chargement P et le déplacement δ sont enregistrés pour chaque longueur de fissure a . Il existe ensuite plusieurs méthodes d'analyse des résultats permettant d'extraire l'énergie de rupture. La plus simple est la théorie de la poutre simple (SBT) où l'hypothèse faite est la suivante: chaque substrat est considéré comme une poutre en flexion simple et la partie non collée est supposée être encastree au point de départ de la fissure.



On peut alors utiliser la théorie des poutres de Timoshenko ou la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli suivant l'épaisseur de la section considérée pour exprimer le taux de restitution d'énergie. Ce test est de moins en moins utilisé au profit de ses variantes plus représentatives de la rupture en service (modes de rupture mixte).

Précautions à prendre avant assemblage :

La préparation de la surface du substrat avant assemblage est un facteur de premier ordre pour la tenue mécanique de l'assemblage, il est donc important de mentionner les informations relatives à la préparation avant collage pour mieux exploiter les résultats des tests. Les objectifs de la préparation de la surface sont:

- L'élimination des contaminants
- L'élimination des couches superficielles de faible cohésion
- La modification de la morphologie des surfaces

Ces étapes peuvent être réalisées par différents procédés de nature chimique, mécanique ou énergétique.

Attention également à la formation de bulles d'air lors de l'application de l'adhésif sur le substrat.

Quelques valeurs issues de fiches techniques:

Nom et système de collage	Résistance au cisaillement (MPa)	Test effectué
Araldite AW4859+hardenerHW4859 / substrat non précisé	>25	recouvrement
Bondmaster E3632 / acier	23	N/A
Technofloor T-3020 / béton	>2	N/A
3M Scotch-weld2216 / substrat non précisé	22	N/A

Bibliographie :

- Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées; Frédéric Piasecki; 2013
- Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés; Jean-Baptiste Sauvage; 2016
- Mécanismes d'adhésion entre une colle epoxy crash et un acier galvanisé au cours d'un vieillissement hygrothermique; Perrine Calvez; 2009
- Méthodologie de caractérisation de l'adhérence d'assemblages collés. Application à la caractérisation d'un joint adhésif à gradient de propriétés; Olivier Tramis; 2016
- Techniques de l'ingénieur; Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés; Pierre Bardonnat, 1992.
- Mechanism of adhesion of the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) to the Fe(100) surface Ji Hye Lee a , Sung Gu Kang b , Youngson Choe c , Seung Geol Lee
- Techniques de l'ingénieur - Les résines époxy biosourcées par Sylvain CAILLOL
- Bondmaster E3632 Résine époxy bi-composant fiche technique
- Araldite® AW4859 / Hardener HW4859 Adhésif époxyde bicomposant en pâte, huntsman
- Fiche technique TECNOFLOOR T-3020 v.20-07-2018

Cette fiche fait suite aux travaux de marion peyran et M.Rettien
Nous autorisons la diffusion libre de ce document.