

Université des Sciences et de la Technologie
" HOUARI BOUMEDIENE "

U.S.T.H.B. ALGER N° d'Ordre 04/87 - M/CH

à seul

N° SIRC.....

M0057/87A

INSTITUT DE CHIMIE

EX

THESE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Présentée à l'U.S.T.H.B. pour l'obtention du grade de
MAGISTER EN CHIMIE

SPECIALITE: CHIMIE MACROMOLECULAIRE

par

HAZZI Salah

**DETERMINATION DES PARAMETRES CINÉTIQUES
DE RETICULATION DE RESINES EPOXY PAR DES
COPOLYMERES STYRENE-ACIDE ACRYLIQUE ET
STYRENE-ANHYDRIDE MALEIQUE
ÉTUDE DES PROPRIETES MECANIQUES**

SOUTÈNUE LE DECEMBRE 1987 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Mr H. GUERMOUCHE	Professeur à l'U.S.T.H.B.....	Président
Mr A. HAROUDI	Professeur à l'U.S.T.H.B.	} Examineurs
Mr H. MENDJEL	Maître de conférences à l'USTHB	
Mr M. BAKAR	Professeur à l'IAP	
Mr M. MOUZALI	Maître de Conférences à l'USTHB.....	Rapporteur

Université des Sciences et de la Technologie
" HOUARI BOUMEDIENE "

U. S. T. H. B. ALGER

N° d'Ordre 04/87 - M/CH

N° SIRC

INSTITUT DE CHIMIE

THESE

المدرسة الوطنية المتعددة الفتيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Présentée à l'U.S.T.H.B. pour l'obtention du grade de
MAGISTER EN CHIMIE

SPECIALITE: CHIMIE MACROMOLECULAIRE

par

HAZZI Salah

**DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES
DE RETICULATION DE RESINES EPOXY PAR DES
COPOLYMERES STYRENE-ACIDE ACRYLIQUE ET
STYRENE-ANHYDRIDE MALEIQUE
ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES**

SOUTENUE LE DECEMBRE 1987 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Mr H. GUERMOUCHE	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Président
Mr A. HAMOUDI	Professeur à l'U.S.T.H.B.	} Examineurs
Mr H. MENDJEL	Maître de conférences à l'USTHB	
Mr M. BAKAR	Professeur à l'IAP	
Mr M. MOUZALI	Maître de Conférences à l'USTHB.....	Rapporteur

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A LA MEMOIRE DE MON PERE,

Martyr de la révolution.

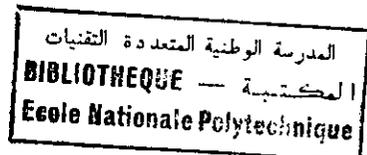
Que Dieu lui accorde miséricorde.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A MA FAMILLE,

*Avec toute ma reconnaissance et mon
affection.*

AVANT - PROPOS



Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie macromoléculaire de l'U.S.T.H.B.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur le Professeur Mohamed MOUZALI de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir proposé le sujet de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien constant et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Monsieur H. GUERMOUCHE, Professeur à l'U.S.T.H.B, m'a fait l'honneur de juger cette thèse et d'en présider le jury. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma respectueuse gratitude.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs A. HAMCUDI et H. MENDJEL pour l'intérêt qu'ils ont toujours porté à mon travail et d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie Monsieur A. BAKKAR, Directeur des études à l'IAP, de m'avoir permis d'utiliser les appareils de mesure du département plastique et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de siéger à ce sujet de thèse.

Je voudrais remercier également Monsieur HADJ-ANDEIDOU Professeur à l'IAP pour les fructueux entretiens concernant les essais mécaniques ainsi que Monsieur le Professeur Jean-Yves SANCHEZ pour ses conseils judicieux.

Je tiens à remercier tous mes camarades de laboratoire pour le bon climat qu'ils ont su créer durant ces années de travail.

Je remercie dans une même pensée tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail, notamment T. GACEB, Med LAMRI techniciens de laboratoire et Mademoiselle AZRI Leila Nora qui a réalisé la dactylographie de cette thèse.

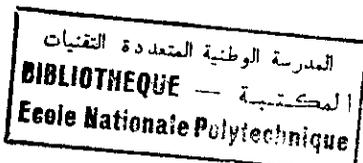
Les chiffres entre parenthèses renvoient à la partie bibliographique.

Nous avons utilisé pour simplifier la lecture du texte les abréviations suivantes :

- AA : Acide acrylique
- PS : Polystyrène
- PAA : Polyacide acrylique
- PI : Polyisoprène
- TEA : Triéthylamine
- UV : Spectroscopie ultra-violet
- \bar{M}_n : Masse molaire moyenne en nombre
- \bar{M}_p : Masse molaire moyenne en poids
- I : Indice de polymolécularité
- GPC : Chromatographie sur gel perméable
- DGEBA: Diglycyl éther du bisphenol A
- CA : Copolymère alterné : anhydride maléique-styrène
- AIBN : Azobisisobutyronitrile
- CP₁₀ : Copolymère acide acrylique-styrène de composition 10 % en acide
- CP₂₅ : Copolymère acide acrylique-styrène de composition 25 % en acide
- CP₅₀ : Copolymère acide acrylique-styrène de composition 50 % en acide
- CP₇₅ : Copolymère acide acrylique-styrène de composition 75 % en acide
- THF : Tetrahydrofuranne
- Ar : Araldite
- M E B: Microscopie électronique à balayage
- DSC : Analyse enthalpique différentielle
- Tg : Température de transition vitreuse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION



PAGES

1

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES ET SYNTHESSES

I - RAPPELS THEORIQUES :

I.1. Polymérisation anionique	4
I.2. Polymérisation radicalaire	5
I.2.1. Phase d'amorçage	5
I.2.2. Phase de propagation	6
I.2.3. Phase de terminaison	7
I.3. Copolymérisation radicalaire	7
I.3.1. Introduction	7
I.3.2. Composition des copolymères et rapports de réactivité	8
I.3.3. Variation de la composition du copolymère en fonction de r_1 et r_2 .	10
I.3.4. Détermination expérimentale de r_1 et r_2	11

II - SYNTHÈSE DES POLYMERES ET DES COPOLYMERES :

II.1. Synthèse du polyisoprène diepoxydé	11
II.2. Synthèse du polystyrène	12
II.3. Synthèse du polyacide acrylique	14
II.4. Synthèse de copolymère : acide acrylique-styrène	16
II.5. Synthèse de copolymère : anhydride maléique-styrène	16

CHAPITRE II

C A R A C T E R I S A T I O N

II - CARACTERISATION DES COPOLYMERES :

II.1. Caractérisation par analyse élémentaire	19
II.2. Caractérisation par dosage chimique	22
2.1. Méthode de calcul	22
2.2. Résultats	23
II.3. Caractérisation par UV	23

II.3.1. Courbes d'etalonnage du polystyrène	24
II.3.2. Analyse des copolymères	24
II.4. Détermination expérimentale des rapports de réactivité r_1 , r_2 selon la méthode FINEMAN-ROSS	27
II.5. Analyse par chromatographie sur gel perméable (GPC)	28
II.6. Conclusion partielle	30

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE RETICULATION

III.1. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	31
III.2. MODE OPERATOIRE	34
III.3. CINETIQUE DE RETICULATION	36
3.1. Essais de réticulation	36
3.2. Représentation graphique	37
3.3. Détermination des paramètres cinétiques	37
3.4. Influence de la température	39
3.4.1. Réticulation DGEBA/CP50	39
3.4.2. Réticulation DGEBA/CA	45
3.4.3. Conclusions partielles	49
3.5. Influence du % catalyseur	51
3.5.1. Réticulation DGEBA/CP50 en fonction de la composition en catalyseur	51
3.5.2. Réticulation DGEBA/CA en fonction du % catalyseur	55
III.4. CONCLUSION	59

CHAPITRE IV

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

IV.1. PRINCIPE DE L'ANALYSE ENTHALPIQUE	62
1.1. Détermination des t_g à partir des thermogrammes	62
IV.2. RESULTATS	63

V.1. GENERALITES SUR LES ADHESIFS	
1.1. Introduction	65
1.2. Théorie de l'adhésion	66
1.2.1. La théorie mécanique	66
1.2.2. La théorie électrique	66
1.2.3. La théorie de la diffusion	66
1.2.4. La théorie de l'adsorption thermodynamique	67
1.2.5. La théorie de la liaison chimique	67
1.2.6. La théorie des couches de faible cohésion	67
1.3. L'assemblage	67
1.3.1. Les différents types d'assemblage	68
1.3.1.1. Assemblage en bout	68
1.3.1.2. Assemblage par recouvrement	68
1.3.1.3. Assemblage en angle	68
1.4. Résistance du joint adhésif	68
1.4.1. Essais destructifs	69
1.4.1.1. Essais en traction	69
1.4.1.2. Essais en pelage	70
1.4.1.3. Essais de cisaillement	70
1.4.2. Essais non destructifs	70
V.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
2.1. Méthode de préparation des joints adhésifs	71
2.1.1. Préparation des surfaces	71
2.1.2. Préparation de la colle	72
2.1.3. Assemblage et activation	72
2.2. Test de rupture	73
2.2.1. Description de l'appareillage	74
2.2.2. Principe de la méthode d'essai	74
2.2.3. Nature de la rupture de l'assemblage collé	75
2.3. Résultats expérimentaux	76
2.4. Discussion des résultats	79
2.4.1. Influence de la composition en styrène	79
2.4.2. Influence de la température	79

2.4.3. Influence de la résine	81
CONCLUSION GENERALE	83
BIBLIOGRAPHIE	86
ANNEXE	91

المدرسة الوطنية المتعددة الفتيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

I N T R O D U C T I O N

Les propriétés mécaniques et adhésives de ces réticulats sont conférées respectivement par les noyaux aromatiques contenus dans la résine et les groupements hydroxyles (OH) libérés au cours de la réticulation (5) .

Des travaux antérieurs ont montré que l'utilisation des copolymères trisequencés époxydés (6) et non époxydés (5) a permis d'obtenir des adhésifs performants.

Notre travail consiste à réunir les conditions opératoires optimales de la réaction de réticulation entre une résine " epoxy " type (DGEBA) et un durcisseur à base de copolymères acide acrylique - styrène et anhydride maleique-styrène.

Par ce biais, nous espérons renforcer les propriétés mécaniques de l'adhésif à l'aide des motifs styrène, alors que les motifs acide ou anhydride assurent la réticulation.

Rappelons que les études antérieures dans ce domaine, ont toujours porté sur l'utilisation de petites molécules comme agent de réticulation.

Nous menerons également une étude, dans un but comparatif, sur des résines à base d'homopolyisoprène, diepoxydé réticulé par les copolymères anhydride maleique-styrène et acide acrylique - styrène.

Les performances de tous ces adhésifs seront enfin comparées à celles d'une colle commerciale.

Le présent travail comporte cinq chapitres.

Dans la première partie, nous exposerons les manipulations qui nous ont permis de mener à bien les différentes synthèses de produits. Nous rappellerons les méthodes de polymérisation utilisées ; anionique et radicalaire.

Dans la deuxième partie, nous préciserons les caractéristiques qui définissent notre produit tels que les masses molaires, compositions, etc ...

A cet effet, nous utiliserons plusieurs méthodes parmi lesquelles nous citerons la G.P.C, l'analyse élémentaire, l'U.V et le dosage chimique.

La détermination rigoureuse de ces caractéristiques nous permettra d'établir les données de l'étude cinétique de la réaction de réticulation.

Cette dernière fera l'objet du 3ème chapitre, dans lequel nous déterminerons les paramètres cinétiques de la réaction de réticulation telles que la constante de vitesse et l'énergie d'activation.

Le chapitre 4 comportera l'analyse enthalpique différentielle des produits synthétisés. Nous essayerons, dans un but comparatif, de suivre également, par le biais de cette méthode, la cinétique de réticulation.

La dernière partie sera consacrée aux tests d'adhésion que nous avons limités à des essais de cisaillement avec comme substrat l'aluminium.

Ces tests nous permettront de situer et d'évaluer les propriétés mécaniques des formules d'adhésifs constituées.

CHAPITRE I

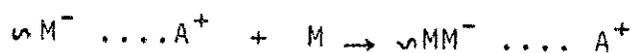
RAPPELS THEORIQUES ET SYNTHESSES

I - RAPPELS THEORIQUES

I.1 - Polymérisation anionique :

En polymérisation anionique, l'extrémité de la chaîne en croissance est constituée par un carbanion relié à un contre-ion, en général un métal alcalin, selon une liaison polaire.

La propagation de la chaîne s'effectue par insertion du monomère entre le carbanion et le contre-ion.



La polymérisation anionique est caractérisée par deux étapes réactionnelles, l'amorçage et la propagation.

Les interruptions de croissance de chaînes par terminaison ou transfert, n'interviennent pratiquement pas dans ce mode de polymérisation (7 6). Les réactions d'inhibition qui peuvent exister sont celles occasionnées par la présence d'impuretés.

On peut effectuer par cette méthode, des polymérisations sans terminaison qui ne s'arrêtent que lorsque tout le monomère est consommé et qui redémarrent dès l'addition de nouvelles quantités de monomères.

C'est dans ce sens qu'on appelle les produits obtenus "polymères vivants".

La synthèse selon cette voie est cependant sujette à un système réactionnel hautement purifié (monomère, solvant, amorceur) ainsi qu'à des conditions de manipulations rigoureuses (vide poussé à 10^6 mm de Hg ou sous gaz inerte).

En pratique, on distingue deux types d'amorceurs, les monofonctionnels et les difonctionnels.

Les premiers sont des bases de Lewis (9) capables de céder un doublet électronique et former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère.

Les seconds sont en général des métaux alcalins (10, 11) ou des aromatico-alcalins (12,13), capables d'amorcer une chaîne polymère à chacune de ses extrémités.

Notons enfin que la polymérisation anionique permet de synthétiser des polymères fonctionnalisés en bout de chaîne.

On peut en effet, terminer la réaction de polymérisation par addition d'un agent de fonctionnalisation bien déterminé tel que l'épichlorhydrine par exemple (14, 15, 16).

La fonctionnalisation est effectuée par addition de l'épichlorhydrine à basse température.

1.2 - Polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui se développe à partir de molécules activées, les radicaux libres.

Les monomères vinyliques tels que le styrène ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) et l'acide acrylique ($\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$), produits que nous avons utilisés, sont polymérisables par cette méthode qui comporte trois phases réactionnelles :

- l'amorçage
- la propagation
- la terminaison

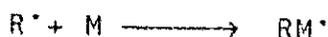
1.2.1 - Phase d'amorçage (17, 18)

C'est l'étape de formation des radicaux libres.

Ces derniers sont obtenus suite à la rupture homolytique des liaisons covalentes sous l'effet de la chaleur ou de rayonnement divers.

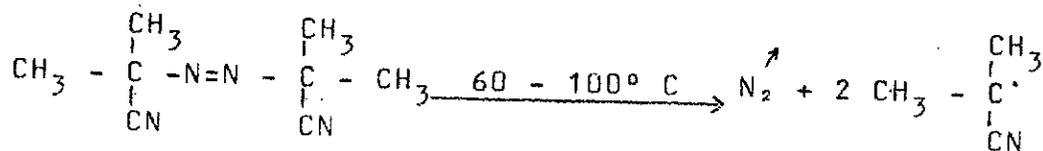


Sur le radical formé, une deuxième molécule de monomère s'ajoute pour donner un nouveau radical.

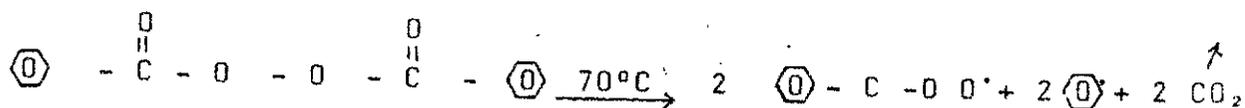


Dans la pratique on utilise généralement trois types d'amorceurs :

- Les composés azoïques (19) : tel que l'azobisisobutyronitrile (AIBN).



- Les composés peroxydes et hydroperoxydes, tel que le peroxyde de benzoyle



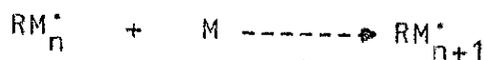
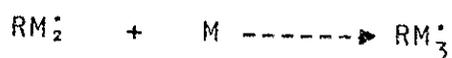
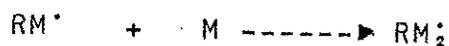
La décomposition de celui-ci donne lieu à la formation de radicaux benzoyloxy et de radicaux phényles (20)

Rappelons qu'il existe aussi divers procédés d'amorçage. On distingue notamment :

- l'amorçage par les systèmes Redox (21,22)
- l'amorçage radiochimique (23)
- l'amorçage thermique (24)
- l'amorçage par décomposition chimique de l'amorceur

I.2.2 - Phase de propagation

Cette phase résulte de l'addition successive de molécules de monomères sur les molécules activées formées dans la phase d'amorçage



C'est l'étape qui conditionne la structure et la conformation du polymère final à savoir :

Le mode d'enchaînement - la tacticité - la microstructure.

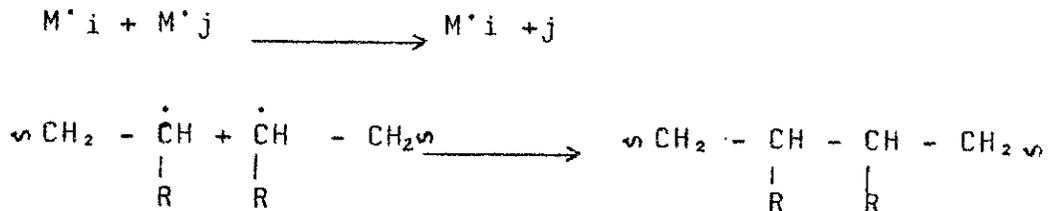
I.2.3 - Phase de terminaison

La destruction des macroradicaux s'effectue par paire entraînant l'interruption de la croissance des macromolécules.

Elle se fait selon deux mécanismes :

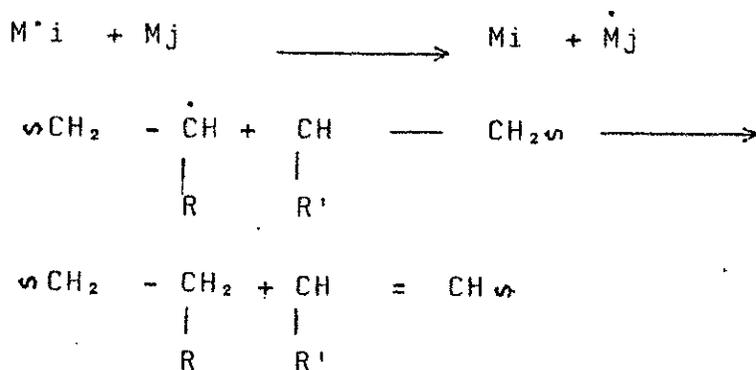
- terminaison par recombinaison

Cas où les deux macroradicaux en choc s'unissent par la liaison terminale libre :



- terminaison par dismutation

Au moment du choc entre les deux macroradicaux, il se produit un transfert d'hydrogène d'une macromolécule vers l'autre :



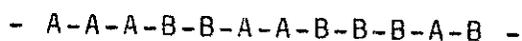
I.3 - Copolymérisation radicalaire

I.3.1 - Introduction (25,26) :

Les copolymères statistiques sont des composés macromoléculaires qui contiennent plusieurs motifs monomères différents répartis au hasard le long de la chaîne macromoléculaire.

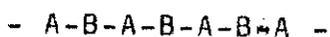
Ils se présentent à l'état condensé sous forme d'un matériau homogène à une phase et possèdent des propriétés physiques intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants.

On peut les représenter selon le schéma suivant :



Dans ce type de copolymère la proportion relative de A et B est variable.

Elle est fonction des rapports de réactivité des deux monomères. Citons un cas particulier de la copolymérisation statistique : le copolymère alterné, dans lequel les motifs A et B alternent régulièrement.



Dans la pratique, l'étude de la copolymérisation statistique est limitée en général à la copolymérisation de deux monomères, bien qu'ALFREY et GOLDFINGER ont étendu l'équation de copolymérisation au cas de 3 composants (27).

Les travaux dans ce domaine, remontent au début du siècle. La copolymérisation des diènes est signalée dès 1912 (28), date à partir de laquelle furent préparés plusieurs copolymères.

Staudinger (29) fut le premier à montrer en 1939 que les deux monomères n'entraient pas dans les mêmes proportions dans tous les copolymères.

Plusieurs auteurs (30, 31) établissent par la suite l'équation de la composition d'un copolymère statistique.

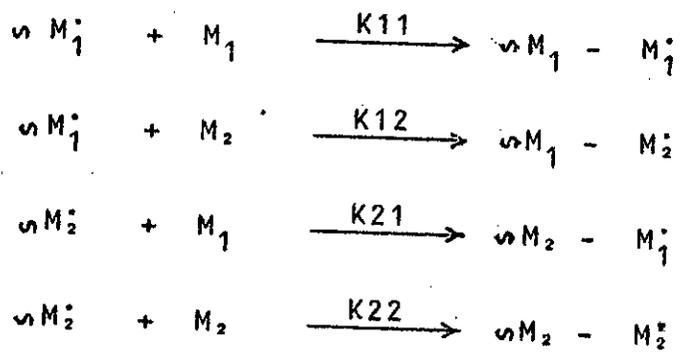
1.3.2 - Composition des copolymères et rapports de réactivité :

Le mécanisme réactionnel de la copolymérisation radicalaire comporte trois étapes principales qui sont :

l'amorçage - la propagation - la terminaison -

La vitesse de copolymérisation et la longueur de la chaîne sont fonction de ces trois étapes.

Par contre la composition du copolymère statistique formé est fixée uniquement par la propagation. On peut résumer les réactions de cette étape de propagation de la manière suivante :



L'équation d'ALFREY, MAYO et LEWIS (32,33) suivante donne la composition du copolymère qui se forme en fonction de la composition du milieu.

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (1)$$

$$\text{où } r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$$

Dans cette expression :

m_1 , m_2 : représentent les concentrations en unités monomères M_1 et M_2 dans le copolymère.

$[M_1]$ et $[M_2]$ représentent les concentrations en monomères dans la solution.

r_1 , r_2 : sont appelés rapport de réactivité et sont caractéristiques du couple de monomères M_1 et M_2 .

Il a été constaté que la composition du copolymère qui se forme $\frac{dm_1}{dm_2}$ est en général différente de la composition en monomère

$\frac{[M_1]}{[M_2]}$ du milieu de copolymérisation.

I.3.3 - Variation de la composition du copolymère en fonction de r_1 et r_2 :

La composition du copolymère varie en fonction des réactivités des monomères de départ.

Dés études théoriques et expérimentales (34) ont permis de déterminer les rapports de réactivité r_1 et r_2 pour un grand nombre de couples de monomères.

Plusieurs cas sont généralement observés selon la nature de la copolymérisation.

a) copolymérisation idéale : $r_1 \cdot r_2 = 1$

Dans ce cas les réactivités des radicaux

\dot{M}_1 et \dot{M}_2 vis-à-vis des monomères M_1 et M_2 sont identiques, $r_1 = r_2 = 1$.

b) copolymérisation non idéale :

On observe différents cas en copolymérisation non idéale :

1er cas : $r_1 \cdot r_2 > 1$ avec $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$.

Les monomères ont tendance à polymériser séparément ou à former des copolymères à longues séquences.

2ème cas : $r_1 \cdot r_2 < 1$ avec $r_1 < 1$ et $r_2 < 1$.

Les séquences homogènes sont très courtes dans ce type de copolymère.

Dans le cas limite où r_1 et r_2 tendent vers zéro, on observe la formation d'un copolymère alterné (35), cas du styrène ($r_1 = 0,0095$) et de l'anhydride maléique ($r_2 \approx 0$).

3ème cas : $r_1 \cdot r_2 < 1$ avec $r_1 > 1$ et $r_2 < 1$.

Ce cas est très fréquent en copolymérisation radicalaire.

Il donne lieu à des copolymères statistiques où la réactivité d'un monomère est prépondérante sur l'autre.

I.3.4 - Détermination expérimentale de r_1 et r_2

Les coefficients r_1 et r_2 sont déterminés à partir de l'équation (1) de copolymérisation d'ALFREY Price et MAYO.

Deux méthodes expérimentales (30, 36) sont proposées à partir de la linéarisation de cette expression :

- la méthode des intersections des droites,

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{dm_1}{dm_2} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r \right) - 1 \right] \quad (2)$$

proposée par F.R MAYO et F.M LEWIS.

Elle consiste à tracer pour chaque composition étudiée une droite correspondante. L'abscisse du point d'intersection de ces droites étant égale à r_1 et l'ordonnée à r_2 .

Expérimentalement, on obtient une petite surface qui détermine la précision de la mesure expérimentale.

Notons que cette méthode se limite à de faible taux de conversion.

- une méthode similaire, dite de FINEMAN - ROSS, consiste à linéariser l'équation (1) sous la forme :

$$X = r_2 + r_1 Y \quad (3)$$

$$\text{où } X = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{dm_2}{dm_1} - 1 \right] \quad \text{et} \quad Y = \left[\frac{M_1}{M_2} \right]^2 \frac{dm_2}{dm_1}$$

La pente de cette droite permet de tirer r_1 et l'ordonnée à l'origine r_2 .

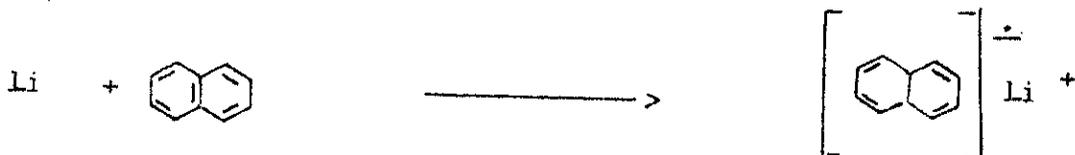
II - SYNTHESE DES POLYMERES ET DES COPOLYMERES

II.1 - Synthèse du Polyisoprène α, ω diépoxydé (6)

Le polyisoprène diépoxydé est synthétisé sous vide par voie anionique à température ambiante dans le THF.

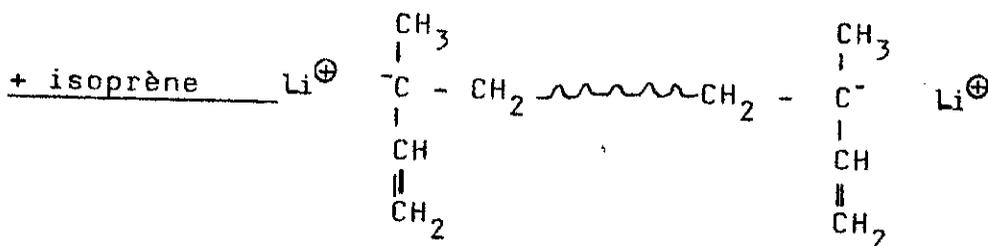
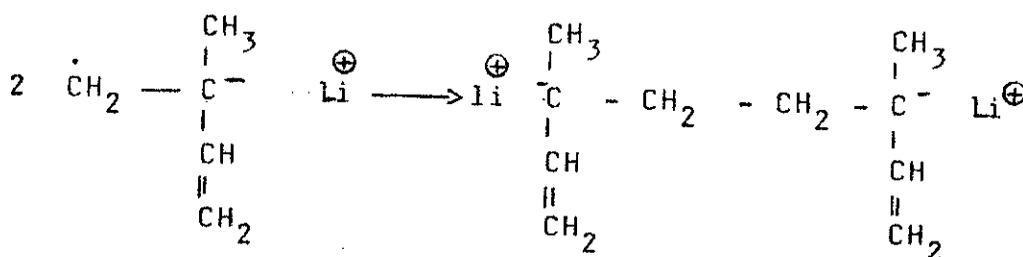
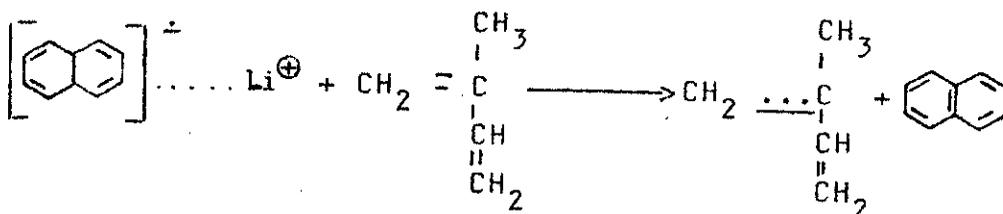
L'initiateur difonctionnel utilisé est le naphthalène lithium. Le schéma réactionnel est le suivant :

a) formation du radical - anion naphthalène :



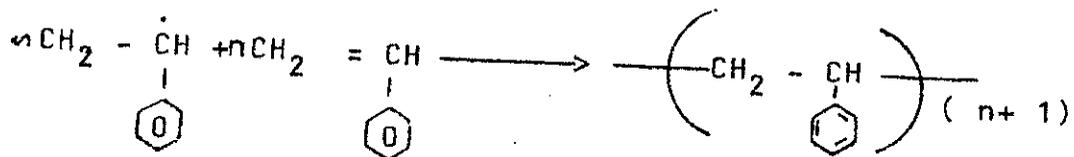
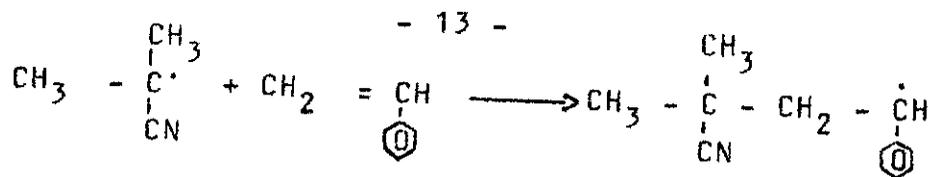
La colorisation verte, caractéristique de l'anion radical, apparaît instantanément. La réaction dure 2 heures.

b) formation du radical anion isoprène qui dimérise pour donner un dianion :



II.2 - Synthèse du Polystyrène :

Le polystyrène (PS) a été préparé par voie radicalaire dans le dioxane à 60 °C. L'amorceur utilisé est l'AIBN.



Le montage réactionnel comporte un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée d'argon et d'un bain thermostaté (figure 1).

Mode opératoire :

On procède dans un premier temps à un dégazage du montage réactionnel en faisant circuler le gaz inerte. On introduit ensuite, les quantités appropriées de solvant et de monomère dans le ballon. L'opération se fait à contre courant d'argon afin d'empêcher l'introduction d'air.

Le réacteur est placé dans le bain thermostaté à 60° C.

L'amorceur est alors introduit. La température est maintenue stable pendant toute la polymérisation.

Rappelons que la durée de réaction est fonction du taux de conversion souhaité.

La polymérisation est arrêtée par refroidissement brusque à basse température.

Le polymère est précipité goutte à goutte dans un excès de non-solvant (méthanol) sous agitation continue, puis purifié par reprécipitation dans le même non solvant.

Le polymère obtenu est ensuite séché dans l'étuve à vide à 40°C pendant 48 heures et enfin sur rampe à vide pour éliminer toute trace de solvant ou non solvant encore présent dans le produit.

Le tableau I résume les conditions opératoires du polystyrène qui porte la référence PS.

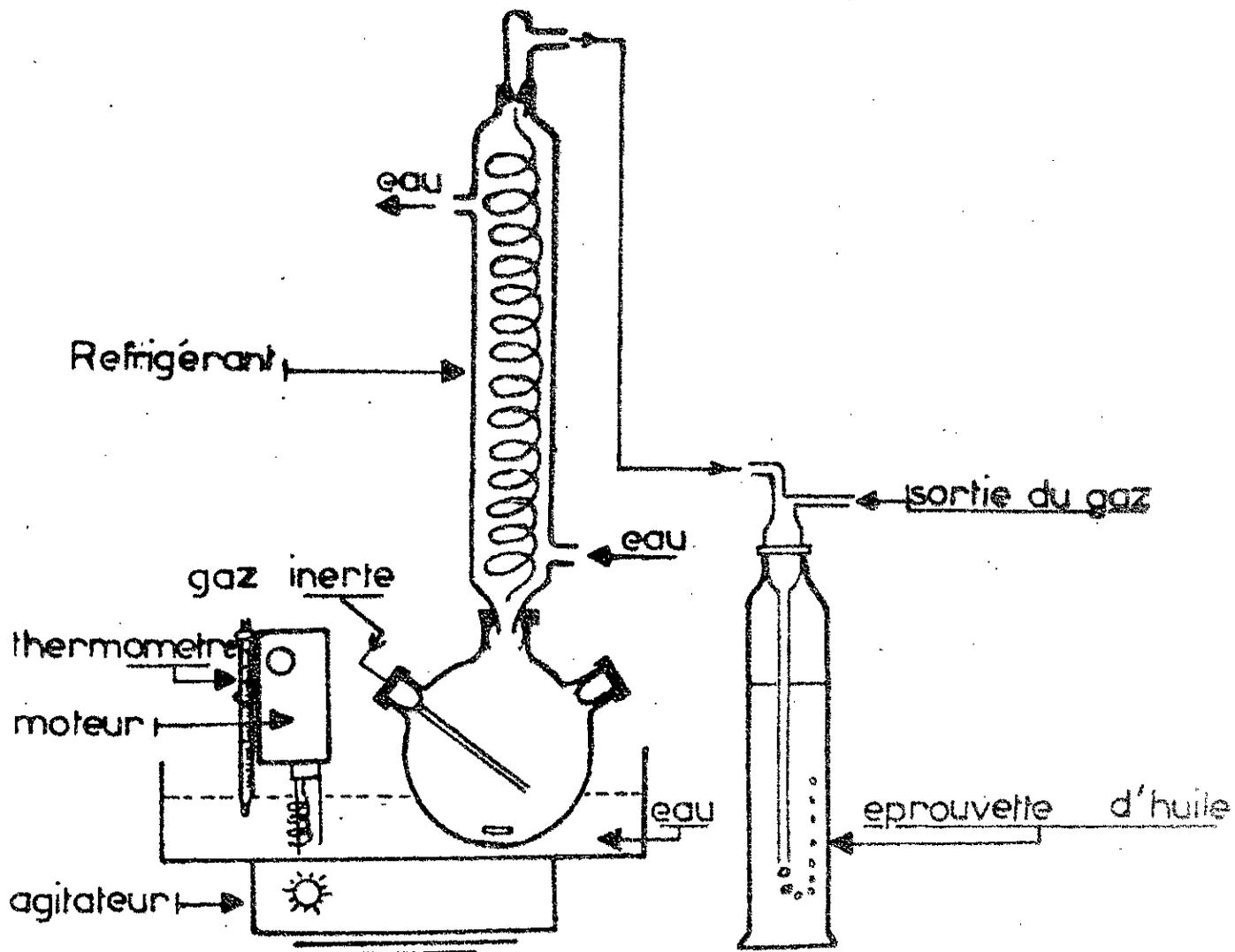
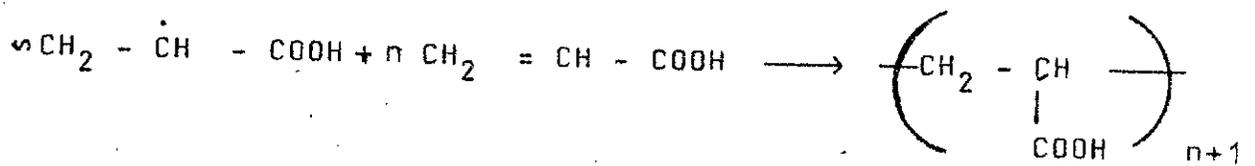
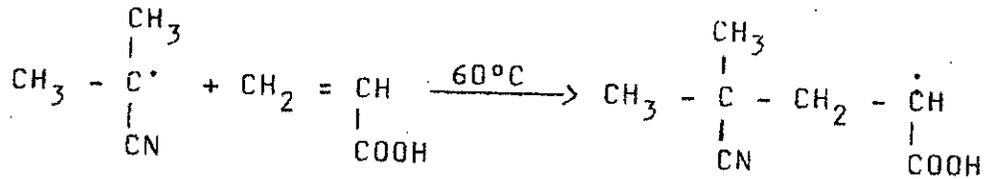


Figure.1 : Montage de polymérisation et de copolymérisation radicalaire.

II.3 - Synthèse du polyacide acrylique

Le polyacide acrylique (PAA) est préparé également par voie radicalaire dans le méthanol à 60°C.

L'amorceur utilisé est l'azobisisobutyronitrile(AIBN) :



Le montage réactionnel est identique au montage utilisé dans la synthèse du polystyrène.

Mode opératoire

Le mode opératoire est le même que celui décrit plus haut dans le cas du polystyrène.

La vitesse de formation du polyacide-acrylique étant environ six fois plus rapide que celle du PS, la réaction dure une (01) heure.

Nous avons noté, également, que le polymère précipite mieux dans le benzène que dans l'heptane.

Les conditions de synthèse du polyacide acrylique (PAA) sont résumées également dans le tableau I.

	Styrène	Acide Acrylique
monomère (g)	27	21
initiateur (AIBN (g)	0,03	0,02
température	60°C	60° C
temps de polymérisation	6 H 30 mn	60 mn
Solvant	dioxane(100ml)	méthanol (100 ml)
Non solvant	méthanol	benzène

Tableau I : Conditions de polymérisation du (PS) et du (PAA).

REF. COPOLYMERES	ACIDE ACRYLIQUE			STYRENE			AIBN		TEMPS'
	Masse (g)	%	Conc ₋₁ mole.1	Masse (g)	%	Conc ₋₁ mole.1	Masse (g)	Conc ₋₁ mole.1	(H)
CP10	6,3	10	0,87	48,6	90	4,67	0,055	$3,3 \cdot 10^{-3}$	6 H 30 mn
CP25	10,5	25	1,45	27	75	2,59	0,037	$2,2 \cdot 10^{-3}$	6 H 30 mn
CP50	31,5	50	4,37	27	50	2,59	0,058	$3,5 \cdot 10^{-3}$	6 H 30 mn
CP75	31,5	75	4,37	9	25	0,86	0,04	$2,4 \cdot 10^{-3}$	6 H 30 mn

Tableau II : Conditions de préparation des copolymères acide acrylique-styrène.

Solvant = 100 ml de dioxane. Non solvant heptane.

II.4 - Synthèse de copolymères acide acrylique-styrène

Des copolymères statistiques constitués d'acide acrylique et de styrène sont préparés par voie radicalaire.

L'initiateur utilisé est l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Nous avons utilisé les deux comonomères dans les proportions suivantes en acide acrylique. 10% - 25% - 50% - 75% - La température réactionnelle est de 60°C.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau II.

La durée des réactions de copolymérisation est fonction du taux de conversion que l'on veut atteindre.

Nous l'avons fixé à 6H 30mn de façon à avoir des taux de conversion $\leq 10\%$.

Ces différentes proportions en comonomères nous permettent d'établir après la réalisation des tests d'adhésion, l'influence de la composition du copolymère sur les propriétés mécaniques du joint.

Le montage réactionnel est identique au montage utilisé pour la préparation du polystyrène et du polyacide acrylique (fig 1). Les solvants et non solvants utilisés dans ces copolymérisations sont respectivement le dioxane et l'heptane.

II.5 - Synthèse de copolymère anhydride maléique-styrène (37,38)

La copolymérisation du couple (anhydride maléique-styrène) par voie radicalaire à 60°C donne un copolymère alterné.

L'initiateur est le peroxyde de benzoyle.

Le solvant utilisé est le benzène qui est en même temps un non solvant pour le copolymère.

Dès sa formation, ce dernier précipite dans le même milieu.

L'obtention de ce copolymère résulte de la formation de complexes de transfert de charge entre le styrène et l'anhydride maléique :

	STYRENE	ANHYDRIDE- MALEIQUE
monomère (g)	5	5
initiateur (g)		0,12
temps de copolymérisation		1 H
Solvant (monomère)		100ml de benzène
non solvant (du copolymère formé)		100ml de benzène
température		60 ° C.

Tableau III : Conditions opératoires de la synthèse du copolymère anhydride maléique-styrène.

CHAPITRE II

C A R A C T E R I S A T I O N

II - CARACTERISATION DES COPOLYMERES

L'analyse de nos copolymères consiste à déterminer le pourcentage réel en styrène et en acide acrylique dans les produits synthétisés.

Pour cela, nous avons utilisé les 3 méthodes :

- analyse élémentaire
- dosage chimique
- spectroscopie UV

Nous avons également déterminé les masses molaires moyennes par chromatographie sur gel perméable.

II. 1 - Caractérisation par analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire fait ressortir les différents pourcentages des éléments présents dans le copolymère.

Le tableau IV regroupe les résultats expérimentaux relatifs aux différents (%) en C, O et H constituant les copolymères synthétisés.

Ref	Copoly- mère CP7b	Copoly- mère CP50	Copoly- mère CP25	Copoly- mère CP10	PAA	PS
% C	45,25	-	72,53	83,03	50,90	88,71
% O	41,10	-	19,58	9,15	43,57	-
% H	13,60	-	7,12	7,63	5,73	7,67

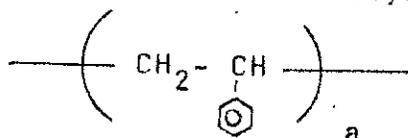
Tableau IV : Pourcentage des éléments C, O et H dans le copolymère obtenus par analyse élémentaire.

La composition des copolymères en acide acrylique et en styrène est déterminée à partir des résultats rassemblés dans le tableau IV.

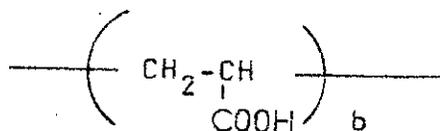
La méthode de calcul utilisée est développée ci-dessous :

Le copolymère styrène-acide acrylique contient des motifs styrènes et des motifs acide, répartis statistiquement dans les chaînes macromoléculaires où :

a : est le nombre de motifs styrène dans le copolymère



et b : le nombre de motifs acide acrylique dans le copolymère



Les (%) théoriques en C, H et O sont calculés à partir des relations suivantes :

$$\% \text{ C} = \frac{96 a + 36 b}{104 a + 72 b} \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ O} = \frac{36 b}{104 a + 72 b} \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ H} = \frac{8 a + 4 b}{104 a + 72 b} \times 100 \quad (3)$$

Le (%) AA exprimé en fonction des motifs a et b est donné par l'expression suivante :

$$\% \text{ AA} = \frac{72 b}{72 b + 104 a} \times 100 \quad (4)$$

ou autrement :

$$\% \text{ AA} = \frac{72}{72 + 104 \left(\frac{a}{b}\right)} \times 100 \quad (5)$$

Le rapport (x) du % C sur le % O est calculé à partir des expressions (1) et (2)

$$x = \frac{\% \text{ C}}{\% \text{ O}} = \frac{96 a + 36 b}{104 a + 72 b} \times \frac{104 a + 72 b}{32 b}$$

soit :

$$x = \frac{96 a + 36 b}{32 b} \quad (6)$$

divisant par b :

$$x = \frac{96 \left(\frac{a}{b}\right) + 36}{32} \quad (7)$$

On obtient ainsi le rapport des motifs $\left(\frac{a}{b}\right)$ exprimé en fonction de x :

$$\frac{a}{b} = \frac{32 x - 36}{96} \quad (8)$$

En portant la relation (8) dans l'équation (5) on obtient :

$$\% AA = 2,18 + \frac{2}{x}$$

$$\text{ou } \% AA = 2 \left(\frac{\% O}{\% C}\right) + 2,18 \quad (9)$$

Le tableau V ci-après donne la composition en styrène et en acide acrylique de la série de copolymères synthétisés.

Ref	CP 10	CP 25	CP 50	CP 75
% AA	2,4	2,72	-	4
% Styrène	97,60	97,28	-	96

Tableau V : Détermination de la composition des copolymères acide acrylique-styrène par analyse élémentaire.

II.2 - Caractérisation par dosage chimique :

Cette méthode consiste à doser les groupements carboxyliques contenus dans le copolymère par une solution de potasse de titre connu.

Pour déterminer le point d'équivalence, on utilise la phénolphtaléine comme indicateur coloré. Le virage est obtenu lorsque la couleur passe de l'incolore au rose.

La potasse est préparée à 0,1N dans un mélange éthanol-benzène dans des proportions 1/1 en volume.

La masse de l'échantillon dosé est comprise entre 0,2 g et 0,5 g. Il est dissous dans le même mélange de solvant.

On a observé que la dissolution du copolymère dans le mélange de solvant (éthanol-benzène) est très lente à température ambiante.

Le dosage se fait sous atmosphère inerte obtenue par une circulation continue d'argon. La coloration rose se stabilise au point d'équivalence.

2.1 - Méthode de calcul

La solution de copolymère à analyser est préparée avec une concentration connue de $x \text{ g. l}^{-1}$.

Le dosage de cette solution par une solution de normalité connue de potasse, nous permet de déterminer la concentration C_A des motifs acide acrylique dans la solution polymère.

$$C_A = \frac{N_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{V_A}$$

La teneur en g/l en acide acrylique dans la solution est calculée par la relation :

$$C_A \times \text{masse molaire de l'acide acrylique} = t \text{ g.l}^{-1}$$

Le (%) d'acide acrylique dans le copolymère est obtenu par la relation suivante :

$$\frac{t}{x} \times 100 = \% \text{ d'ac. acrylique dans le copolymère.}$$

2.2 - Résultats

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau VI suivant :

Ref Copolymère	Composition en monomère dans la solution		Composition en monomère dans le copolymère	
	Styrène	Ac.acrylique	Styrène	Ac.acrylique
CP 10	90	10	92	8
CP 25	25	25	94	6
CP 50	50	50	88,9	11,1
CP 75	25	75	89,4	10,6

Tableau VI : (%) de comonomères dans le mélange initial et dans le copolymère.

On remarque dans le tableau VI que les (%) en acide acrylique et styrène dans le copolymère sont différents des (%) de monomère dans le mélange initial et ceci en raison du taux de conversion inférieur à 10 %.

II.3 - Caractérisation par UV

L'analyse UV a porté sur les deux copolymères CP₁₀ et CP₂₅, les deux autres CP₅₀ et CP₇₅ ont été caractérisés par analyse élémentaire et dosage chimique.

L'absorption UV mesurée dans le domaine compris entre 240 et 275 nm est spécifique à l'absorbance des noyaux aromatiques du polystyrène. Le tracé de la courbe d'étalonnage du polystyrène (figure 2) a permis de calculer la concentration en styrène dans le copolymère par le biais du coefficient d'extinction (ϵ).

L'acide acrylique n'absorbe pas dans l'intervalle d'ondes citées, sa concentration est déterminée par simple différence.

C mole. l⁻¹ · 10³

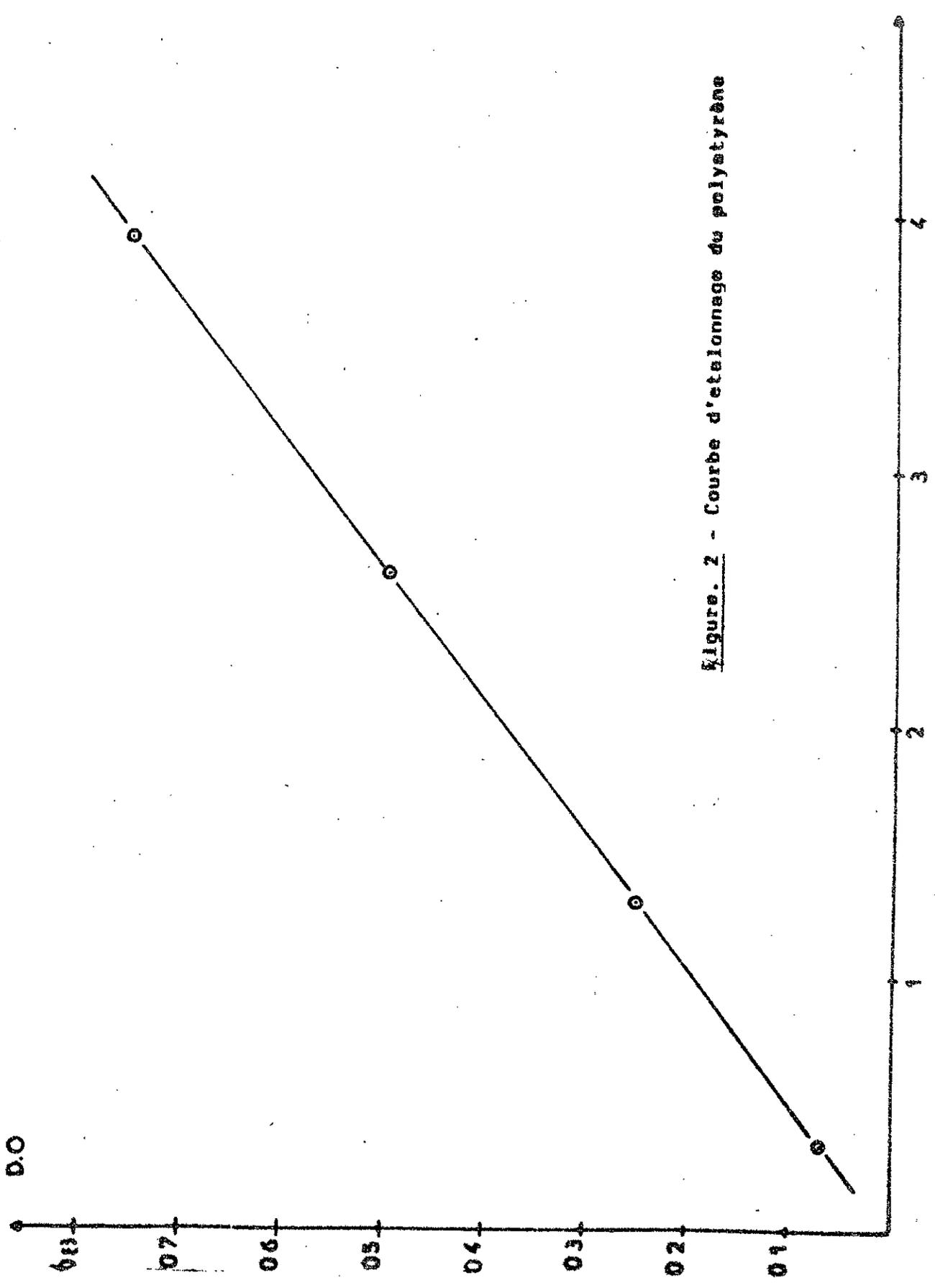


Figure. 2 - Courbe d'etalonnage du polytyrène

II.3.1 - Courbe d'étalonnage du polystyrène:

Les absorbances relatives aux différentes concentrations en noyaux phényles sont reportées dans le tableau VII.

Nous donnons à titre d'exemple le spectre du polystyrène qu'on a synthétisé par voie radicalaire et qui a servi au tracé de la courbe d'étalonnage (figure 3).

C. 10^3 mole l^{-1}	0,259	1,298	2,597	3,896	5,194
Absorbance	0,079	0,256	0,495	0,754	0,953

Tableau VII : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration en noyaux phényles.

II.3.2 - Analyse des copolymères :

Les solutions de copolymères sont préparées à des concentrations de $0,4g.l^{-1}$. Le solvant utilisé est le THF bidistillé. Le domaine d'absorption balayé est compris entre 200 et 300 nm. Le tableau VIII résume les différentes compositions obtenues à partir des absorbances enregistrées et du coefficient d'extinction calculé à partir de la relation de Beer-Lambert $D_{\lambda} = \epsilon.l.C$

où D = densité optique

ϵ = coefficient d'extinction

l = long. du trajet optique dans l'échantillon

C = concentration en mole l^{-1} de la solution

Ref	Composition en monomère dans la solution		Composition en comonomères dans le copolymère		Absorbance
	Styrène	Ac.acrylique	Styrène	Ac.acrylique	
CP 10	90	10	95,9	4,1	0,947
CP 25	75	25	93,7	6,3	0,925
CP 50	50	50	86,1	13,9	0,850

Tableau VIII : (%) en comonomères dans le mélange initial et dans le copolymère.

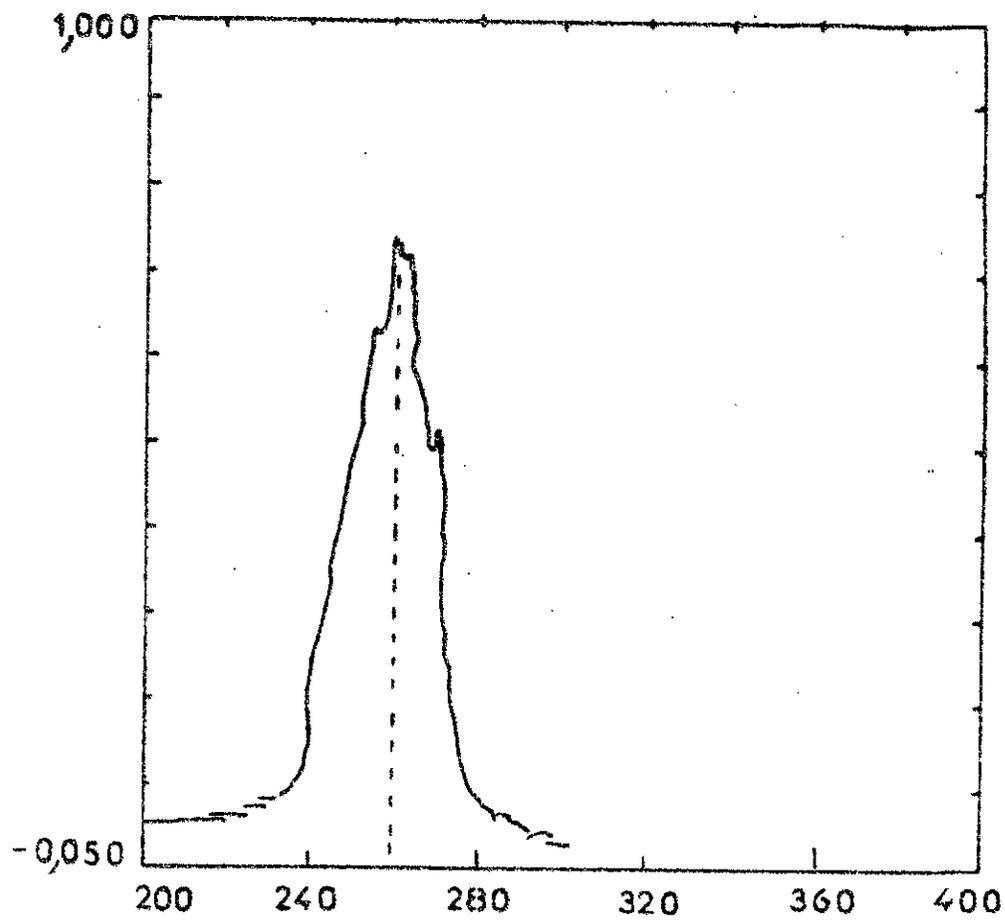


Figure. 3 - Spectre UV du polystyrène

La figure 4 illustre les spectres UV des copolymères acide acrylique-styrène : CP₁₀ - CP₂₅ - CP₅₀.

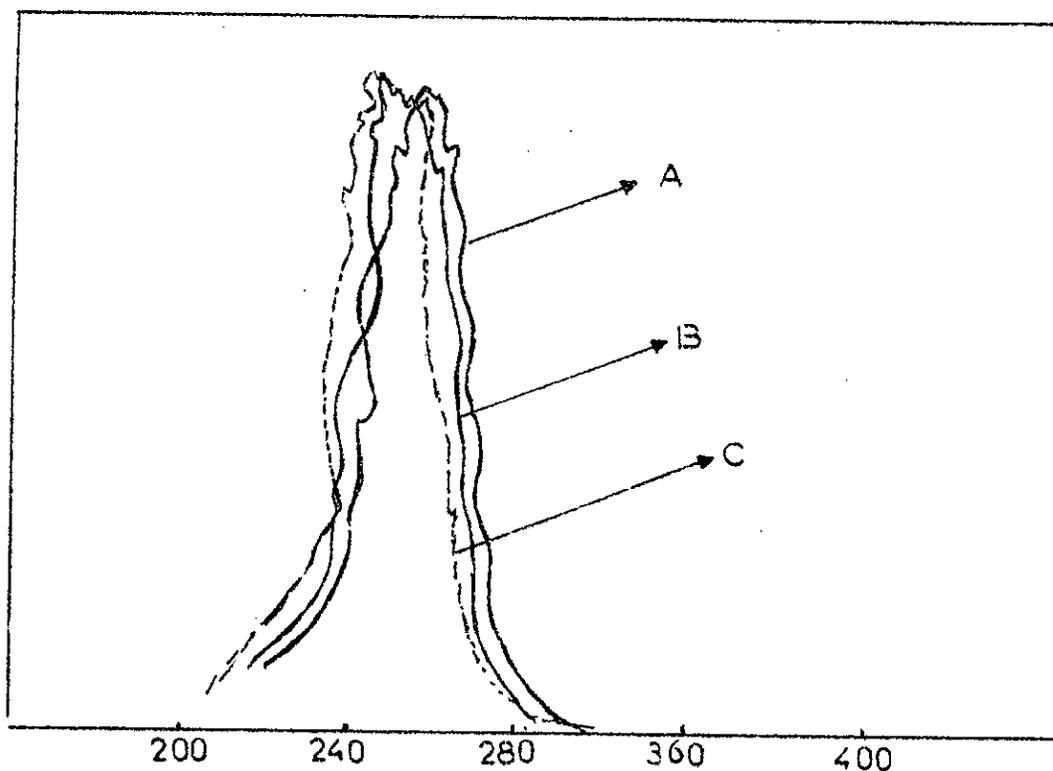


Figure 4 : Spectre UV des copolymères CP₁₀ - CP₂₅ - CP₅₀
(A.B.C.)

Ref	Mélange Monomères		Composition			Copolymères		
	% Styrene	% Ac.Acryl	% en Styrene			% Ac. Acrylique		
			A E	U.V	Dosage Chimique	A E	U V	Dosage Chimique
CP10	90	10	97,60	95,9	92	2,4	4,1	8
CP25	75	25	97,28	93,7	94	2,72	6,3	6
CP50	50	50	-	86,1	88,9	-	13,9	11,1
CP75	25	75	96	-	89,4	4	-	10,6

Tableau IX : Composition des copolymères en comonomères styrène et acide acrylique obtenue par les 3 méthodes d'analyse.

Les valeurs enregistrées par la méthode UV confirment les résultats de l'analyse élémentaire et du dosage chimique résumés dans le tableau IX suivant :

II.4 - Détermination expérimentale des rapports de réactivité r_1 , r_2 selon la méthode Fineman-Ross (34)

Les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation nous ont permis de tracer la courbe représentative de l'équation de FINEMAN-ROSS, développée dans le chapitre I,

$$X = r_2 + r_1 Y$$

$$X = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{dm_2}{dm_1} - 1 \right) , \quad Y = \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \frac{dm_2}{dm_1}$$

Cette courbe (figure 5) est une droite dont la pente permet de calculer r_1 et l'ordonnée à l'origine r_2 :

Les valeurs enregistrées sont :

$r_1 = 0,22$: rapport de réactivité du radical issu du styrène par rapport au monomère acide acrylique.

$r_2 = 0,10$: rapport de réactivité du radical issu de l'acide acrylique par rapport au monomère styrène.

Nos résultats sont en assez bon accord avec les valeurs de la littérature (tableau X)

	Résultats expérimentaux	Résultats tirés de la littérature (37)
r_1	0,22	0,25
r_2	0,10	0,15

Tableau X : rapport de réactivité du couple styrène/acide acrylique à $T = 60^\circ\text{C}$.

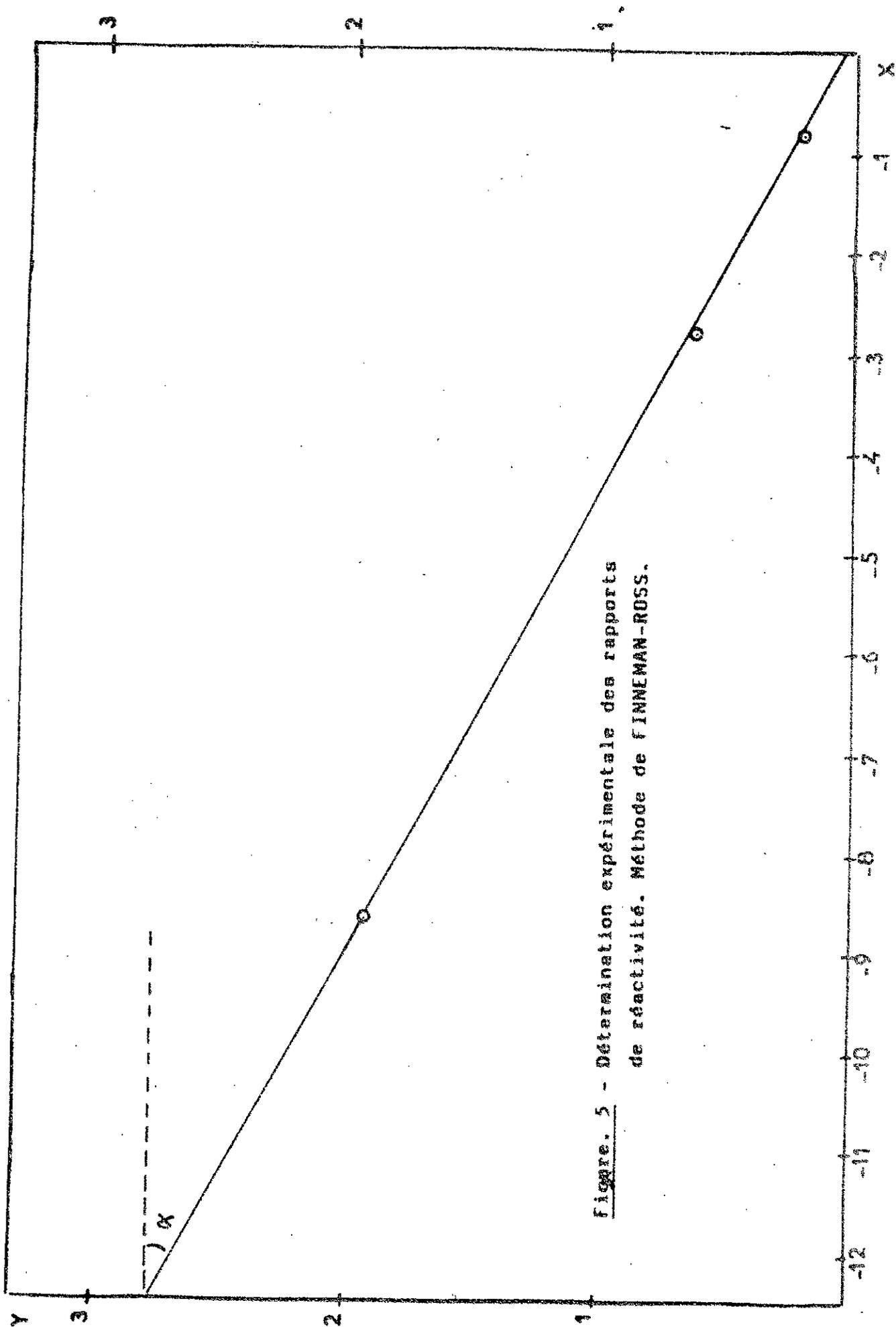


Figure. 5 - Détermination expérimentale des rapports de réactivité. Méthode de FINNEMAN-ROSS.

II.5 - Analyse par chromatographie sur gel perméable (GPC)

Cette technique est fondée sur le fractionnement des macromolécules en solution. Le principe de séparation est lié à la différence des vitesses d'éluion des macromolécules à travers la colonne.

A la sortie de celle-ci, les fractions élémentaires sont analysées par UV et réfractomètre différentiel (RI).

Le calcul des masses molaires moyennes nécessite l'établissement d'une courbe d'étalonnage donnant $\log.M = f(V_e)$ (figure 6), V_e étant le volume d'éluion et M la masse molaire de l'échantillon standard. Une série de polystyrènes standards est utilisée pour le tracé de cette courbe.

Le tableau XI résume les résultats obtenus.

Ref	PS ₁	PS ₂	PS ₃	PS ₄	PS ₅	PS ₆	PS ₇
Volume d'éluion (V _e)	20,8	18,9	18	17	15,1	15	14,5
Masse molaire (M)	1690	5200	12000	18900	50400	50800	107000
Log M	3,22	3,71	4,07	4,27	4,70	4,90	5,02

Tableau XI : Volumes d'éluion et masses moyennes des PS standards.

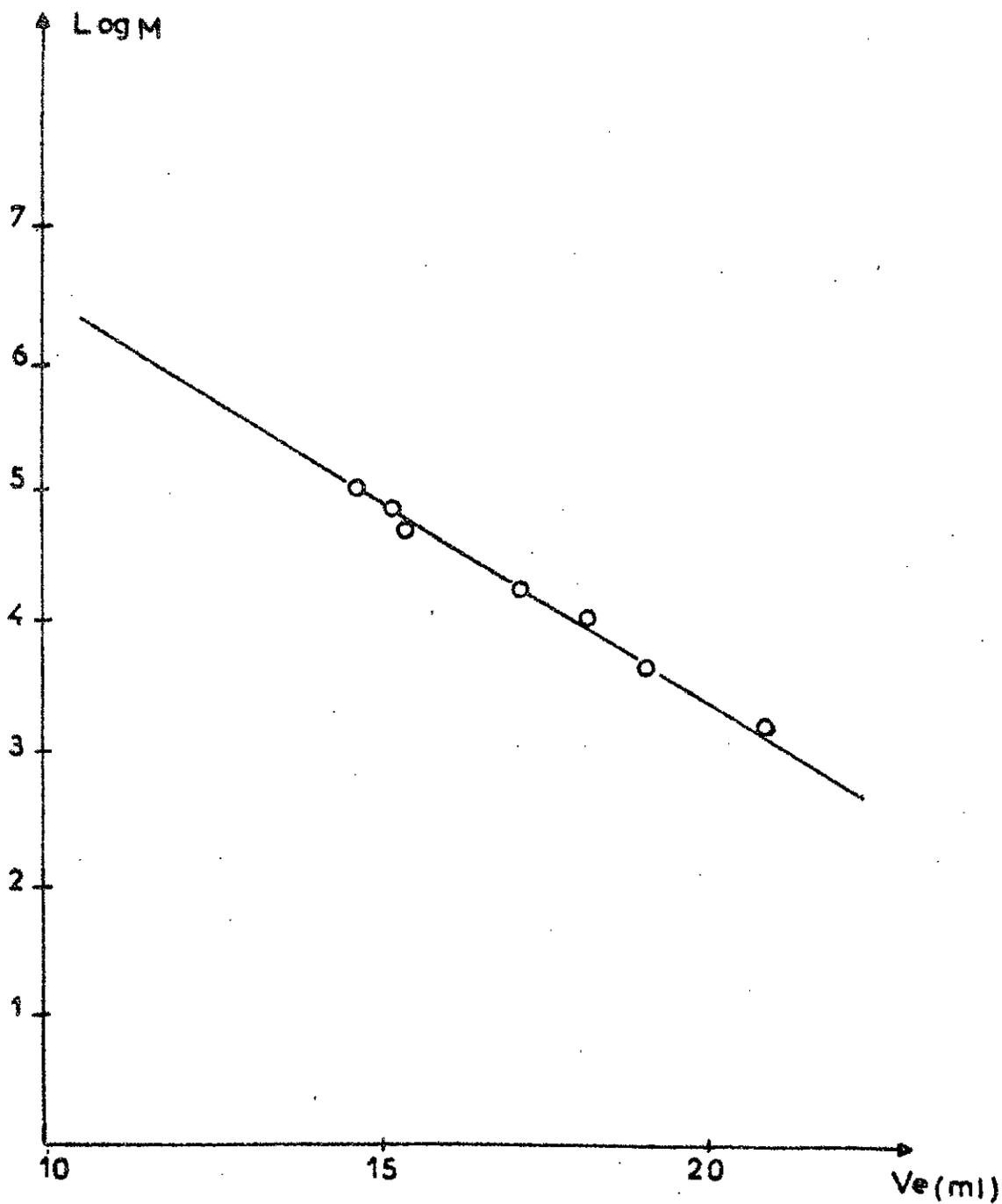


Figure. 6 - Courbe d'etalonnage representant $\log M = f(V_e)$ des PS standards.

Conditions opératoires :

$V_p = 1 \text{ cm/nm}$

débit : 1,5 ml/nm

solvant : THF bidistillé

colonnes : μ styrigel de porosité : 10^4 \AA , 10^3 \AA et 500 \AA , 10^2 \AA

Détection : RI

Les chromatogrammes obtenus des produits de synthèse (figure 7) présentent une distribution des masses relativement étroite.

Les indices de polymolécularité calculés sont compris entre 1,23 et 1,39 à l'exception de la valeur de 2,29.

Ces valeurs sont appréciables surtout s'agissant d'une polymérisation radicalaire où l'on s'attend habituellement à des indices de polymolécularité plus élevés.

Les masses molaires moyennes en nombre et en poids (\bar{M}_n , \bar{M}_p) et l'indice de polymolécularité (I) des différents copolymères synthétisés sont résumés dans le tableau XII suivant :

Ref	\bar{M}_n	\bar{M}_p	$I = \bar{M}_p / \bar{M}_n$
PS	83 850	112 900	1,34
CA	83 300	116 200	1,39
CP10	86 200	108 250	1,25
CP25	78 200	179 100	2,29
CP50	110 000	135 300	1,23
CP75	96 600	134 950	1,39

Tableau XII : (\bar{M}_n , \bar{M}_p) et I des copolymères synthétisés.

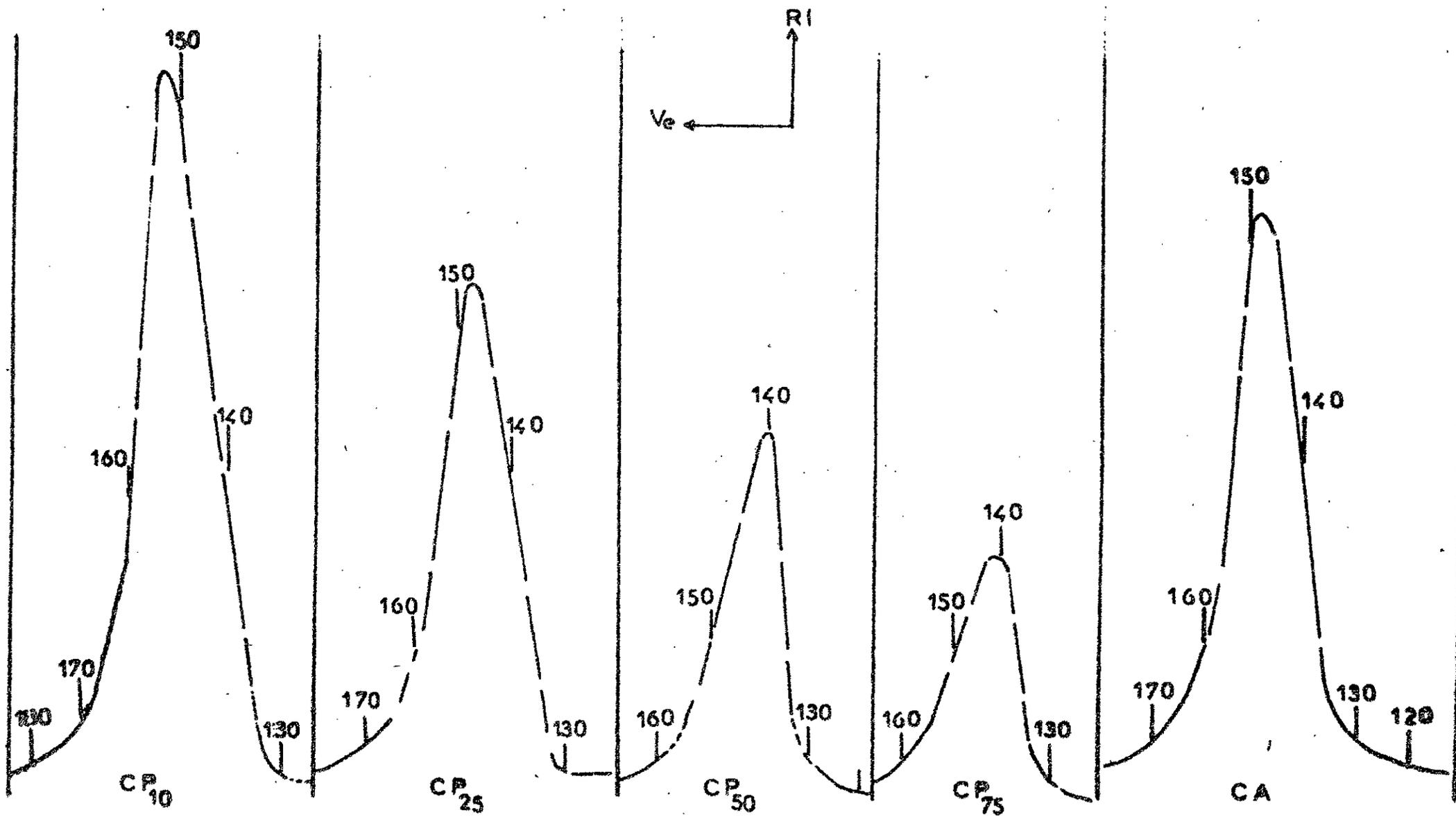


Figure.7 - Chromatogrammes GPC des copolymères CP et CA

II. 6 - Conclusion partielle :

L'analyse par les 3 méthodes (dosage chimique, analyse élémentaire, spectroscopie UV) des copolymères synthétisés a permis de déterminer la composition en comonomères dans les différents produits.

Les résultats obtenus par ces méthodes et rassemblés dans le tableau IX montrent une bonne concordance.

Les chromatogrammes obtenus par GPC présentent une distribution des masses relativement étroite. Ceci milite en faveur d'une faible conversion.

La distribution unimodale des chromatogrammes indique également l'absence d'homopolymères.

La détermination des masses molaires et de la composition de ces copolymères, nous permettra d'établir les données nécessaires à l'étude cinétique de la réaction de réticulation.

C H A P I T R E III

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE RETICULATION

III.1 - Rappel bibliographique

Les résines époxy réticulent avec les molécules à hydrogène labile tels que les amines primaires ⁽³⁸⁾, secondaires ⁽³⁹⁾, les acides carboxyliques ⁽⁴⁰⁾ et les anhydrides ^(41,42).

Les deux derniers types de réaction nécessitent toutefois, l'utilisation d'un catalyseur basique en raison de leur faible réactivité ⁽⁴³⁾.

Le mécanisme réactionnel des systèmes monoépoxyde-acide monofonctionnel ^(44,45) et anhydride ^(46,47) catalysé par une amine tertiaire a fait l'objet de plusieurs études. Il a été observé que l'amine est toujours régénérée après l'étape d'initiation.

Le mécanisme reste toutefois assez complexe ⁽⁴⁸⁾.

Maréchal et P. Madec ⁽⁴³⁾ ont mené des études sur ces modèles de réaction (époxy-carboxy). Leur travail a porté sur la réaction de l'acide benzoïque avec 1-phénoxy - 2,3 époxypropane en présence d'un catalyseur basique, le N.N. diméthyl dodécylamine.

La réaction est effectuée dans les solvants peu polaire (chlorobenzène, xylène).

Ils ont déduit, à partir des paramètres cinétiques déterminés sous des conditions stoechiométriques et non stoechiométriques, que le phénomène global de la réaction est complexe et qu'au moins deux réactions contribuent à la cinétique.

Le mécanisme de la réaction passerait selon cette étude par un complexe intermédiaire (amine / époxy/acide).

Notre travail consiste à étudier en premier lieu, le comportement, du point de vue réticulation, des macromolécules tels que les copolymères ayant des fonctions acides, vis-à-vis des résines époxy.

La transposition de la réactivité de molécules acides, simples à des macromolécules acides reste à vérifier.

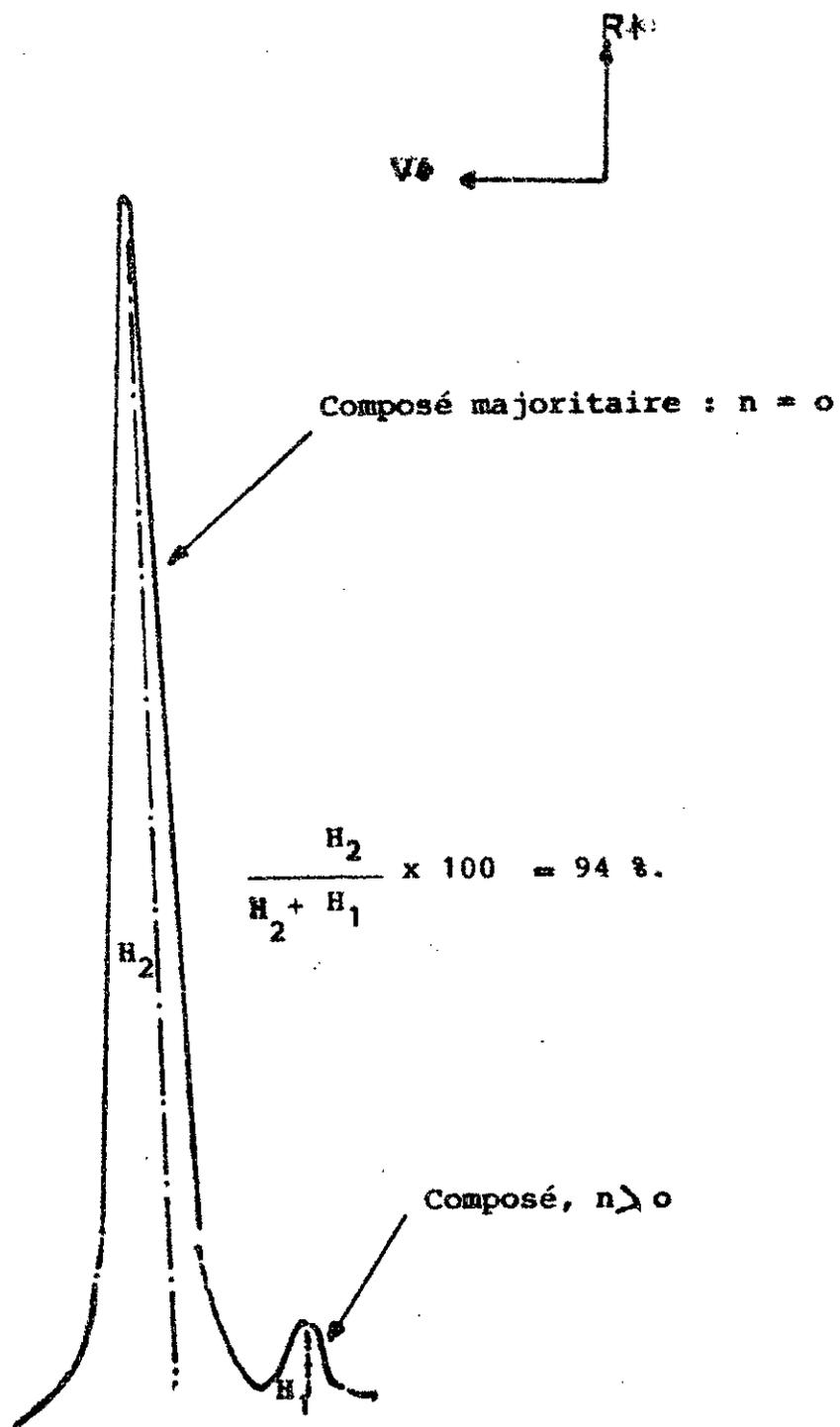


Figure 8 : Chromatogramme GPC de la résine DGEBA

où :

A : DGEBA

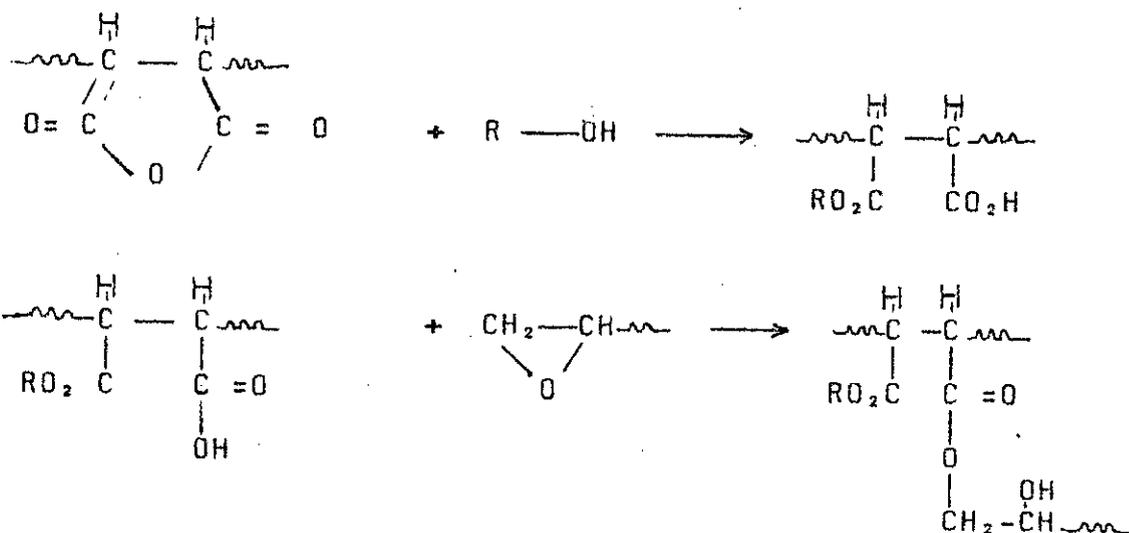
B : Copolymère acide acrylique-styrène

AB : Produit réticulé

Dans le cas du couple DGEBA/Copolymère anhydride maléique-styrène. La réaction de réticulation a lieu en présence d'un alcool qui ouvre le cycle anhydride conduisant à la formation d'un groupement carboxylique.

A cet effet, nous avons ajouté une faible quantité d'alcool (méthanol) pour déclencher la réaction.

Le schéma réactionnel est le suivant :



R = CH₃.

Les fonctions acides formées réagissent selon le schéma réactionnel décrit précédemment.

III.2 - Mode opératoire

Le montage utilisé dans ces réactions se compose d'un ballon tricols de 500 ml muni de :

- réfrigérant

- thermomètre
- bain thermostaté
- agitation magnétique

Les réactifs utilisés sont :

- le diglycidylether du bisphenol A (DGEBA). Résine époxy commerciale ayant un équivalent gramme en époxy de 192.
- Le copolymère statistique acide acrylique-styrène (CP₅₀), agent de réticulation ou " durcisseur ".
- Le copolymère alterné, anhydride maléique-styrène (CA), agent de réticulation ou " durcisseur ".
- La triéthylamine (TEA) comme catalyseur
- Le dioxane comme solvant.

Le copolymère et la résine sont utilisés dans les proportions stoechiométriques (une fonction acide/ une fonction époxyde). Ils sont dissous séparément dans le dioxane à des concentrations appropriées, puis introduits dans le ballon réactionnel.

Lorsque la température se stabilise à la valeur requise, on introduit le catalyseur dans le mélange réactionnel.

Le chronomètre est alors déclenché à cet instant précis.

La cinétique de la réaction de réticulation est suivie par le dosage des groupements époxy restants en solution en fonction du temps.

Cette méthode développée par DURBETAKI (50) consiste à titrer les groupements oxiranes du DGEBA restant en solution, par l'acide bromhydrique préparé dans l'acide acétique glacial.

L'indicateur coloré utilisé est le violet cristallisé. Celui-ci change de nuance au point d'équivalence et passe du violet au vert clair. Ce changement de couleur traduit le fait que HBr a réagi sur toutes les fonctions oxiranes et se trouve être en excès.

L'addition de HBr aux doubles liaisons est beaucoup plus lente et ne compromet pas les mesures.



A l'aide de micropipettes, on procède à des prélèvements de (2 cm³) à des intervalles de temps réguliers. La quantité prélevée est ensuite dissoute dans du chlorobenzène avant d'être dosée par HBr de normalité connue. Cette normalité est préalablement contrôlée avec précision par une solution étalon de carbonate de sodium.

III.3 - Cinétique de réticulation

3.1 - Essais de réticulation

Afin de nous déterminer sur le choix des différents paramètres qui influent sur la réaction (température, catalyseur, durée...) nous avons fait des essais de réticulation à température ambiante et sans catalyseur. Nous avons constaté que la cinétique est très lente (plusieurs jours) et ne permet pas une étude cohérente.

On a donc procédé à des tests préliminaires de réticulation en présence de catalyseur basique (TEA) afin d'accélérer la réaction, avec et sans chauffage.

Ces tests nous ont permis alors de nous fixer sur le choix du catalyseur ainsi que sur la température d'étude. Le choix du catalyseur (amine tertiaire) est dicté par sa faible réactivité vis-à-vis des groupements époxydés.

Les résultats enregistrés se sont avérés positifs. On a observé la formation d'insolubles à des durées variables.

III.3.2 - Représentation graphique

Compte tenu du choix des proportions de départ relatives aux deux réactifs DGEBA/Copolymère, la cinétique est supposée être du 2ème ordre. Pour chaque cas, nous avons représenté la variation de la fonction $f(\text{temps}) = \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)$ caractéristique de l'ordre 2.

Les courbes représentées en figure 9 (a,b,c) confirment une cinétique du 2ème ordre, les points s'alignant sur une droite.

L'étude a été menée en fonction des paramètres suivants :

- température
- concentration en catalyseur
- un équivalent époxy pour une fonction acide

III.3.3 - Détermination des paramètres cinétiques

La réaction de réticulation étudiée, procède par un mécanisme complexe (6). Néanmoins la cinétique étant d'ordre 2, l'équation générale de la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = \frac{dx}{dt} = K [A] [B] \quad (1)$$

si nous désignons :

- les concentrations des produits de départ par

$$[A_0] \quad \text{et} \quad [B_0] \quad \text{à} \quad t = 0$$

- Les concentrations des deux produits par

$$[A] \quad \text{et} \quad [B] \quad \text{à} \quad \text{l'instant} \quad t,$$

L'intégration de l'équation (1) dans le cas particulier où les deux réactifs ont la même concentration $[A_0] = [B_0]$ initiale, donne :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \quad (2)$$

multiplions les 2 membres par $[A_0]$

$$\frac{[A_0]}{[A]} - 1 = k' [A_0] t$$

si on pose :

$$\alpha = \frac{[A]}{[A_0]}$$

il vient :

$$\frac{1}{\alpha} - 1 = k' [A_0] t$$

$$\frac{1}{\alpha} - 1 = k t \quad (4) \quad \text{avec } k = k' [A_0]$$

pour déterminer graphiquement la constante de vitesse k' , on tracera la courbe :

$$f(t) = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \quad (5)$$

La constante de vitesse k d'une réaction est reliée à la température par l'équation d'Arrhénius.

$$k = A e^{-E^*/RT} \quad (6)$$

E^* : désigne l'énergie d'activation

A : Constante de fréquence

R : Constante des gaz parfaits

T : Température en $^{\circ}K$

L'étude cinétique de la réaction à plusieurs températures, nous permet de représenter graphiquement $\ln k = f(1/T)$; (7), relation déduite de (6).

L'énergie d'activation E^* est calculée à partir de la pente de la droite $\log k = f(V, T)$

$$\text{tg}\alpha = -\frac{E^*}{R} \longrightarrow E^* = -R \text{tg}\alpha \quad (8)$$

III.3.4 - Influence de la température

Dans le but de mettre en évidence l'influence de la température sur la vitesse de réticulation, nous avons effectué des réactions relatives aux couples DGEBA/CP₅₀ et DGEBA/CA à 3 températures différentes :

75°C - 90°C - 100°C.

La concentration en catalyseur étant constante et égale à 15% par rapport à l'acide.

III.3.4.1 - Réticulation DGEBA/CP₅₀

Les résultats relatifs à la variation de la concentration en époxy en fonction du temps sont consignés dans le tableau XIII (a,b,c). On observe à travers ces résultats, une diminution de la concentration en équivalent époxy qui s'accroît avec la montée en température.

L'augmentation de la température de réaction, favorise donc la réticulation et l'accélère. Cette influence, semble être plus sensible à 100°C.

RETICULATION DGEBA/CP₅₀

Temps en (min)	0	60	120	180	230	290	320	380	415	590
Concentration des groupes époxy en eq. l ⁻¹	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,224	0,223	0,222	0,219	0,211
$\alpha = \frac{[A]}{[AO]}$	1	1	1	1	1	0,831	0,826	0,823	0,812	0,784
$\frac{1}{\alpha} - 1$	0	0	0	0	0	0,203	0,207	0,215	0,231	0,275

- 40 -

Tableau XIII.a : Variation de la concentration en époxy en fonction du temps à T = 75°C
% catalyseur (par rapport à l'acide) = 15%.

RETICULATION DGEBA₅₀

Temps en (min)	0	40	60	80	100	120	180	225	280	310
Concentration des groups époxy en eq. 1-1	0,32	0,32	0,32	0,32	0,256	0,254	0,233	0,233	0,217	0,216
$\alpha = \frac{[A]}{[AO]}$	1	1	1	1	0,80	0,794	0,762	0,730	0,680	0,677
$\frac{1}{\alpha} - 1$	0	0	0	0	0,25	0,258	0,312	0,368	0,47	0,475

Tableau XIII.c : Variation de la concentration en époxy en fonction du temps à T = 100°C.
% catalyseur (par rapport à l'acide) = 15%

RETICULATION DGEBA/CP₅₀

Temps en (min)	0	60	120	180	195	275	300	360	380	400
Concentration des groupes époxy en eq. l ⁻¹	0,32	0,32	0,32	0,32	0,288	0,244	0,241	0,233	0,228	0,193
$\alpha = \frac{[A]}{[AO]}$	1	1	1	1	0,90	0,763	0,754	0,729	0,714	0,653
$\frac{1}{\alpha} - 1$	0	0	0	0	0,11	0,31	0,325	0,37	0,40	0,531

Tableau XIII.b : Variation de la concentration en époxy en fonction du temps à T = 90°C
% catalyseur (par rapport à l'acide) = 15%

La représentation graphique de la variation $f(t) = \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)$ à des températures différentes (figure 9 (a,b,c)) a permis de déterminer à partir de la pente de chaque droite, les constantes de vitesse (k) des différentes réactions que nous avons résumés dans le tableau XIV .

L'allure des courbes obtenues présente un plateau avant chaque réticulation. Ce temps correspond à une période d'induction nécessaire au démarrage de la réaction.

Cette période d'induction est probablement due à l'encombrement stérique qui gêne l'accessibilité des fonctions acides par les molécules époxydées.

D'autre part, les résultats obtenus, traduisent l'influence de la température sur la vitesse de réticulation.

On remarque, à la température de 100°C, une constante de vitesse $k_{100} = 3,68 \cdot 10^3 \text{ eq}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mn}^{-1}$, trois fois plus grande qu'à la température de 75°C où $k_{75} = 0,96 \cdot 10^3 \text{ eq}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mn}^{-1}$.

La variation de $\ln k = f(1/T)$ dont les valeurs sont reportées dans le tableau XIV et représentées graphiquement sur la figure (10) est une droite.

La pente de cette droite nous permet de déterminer l'énergie d'activation des réactions de réticulation étudiées.

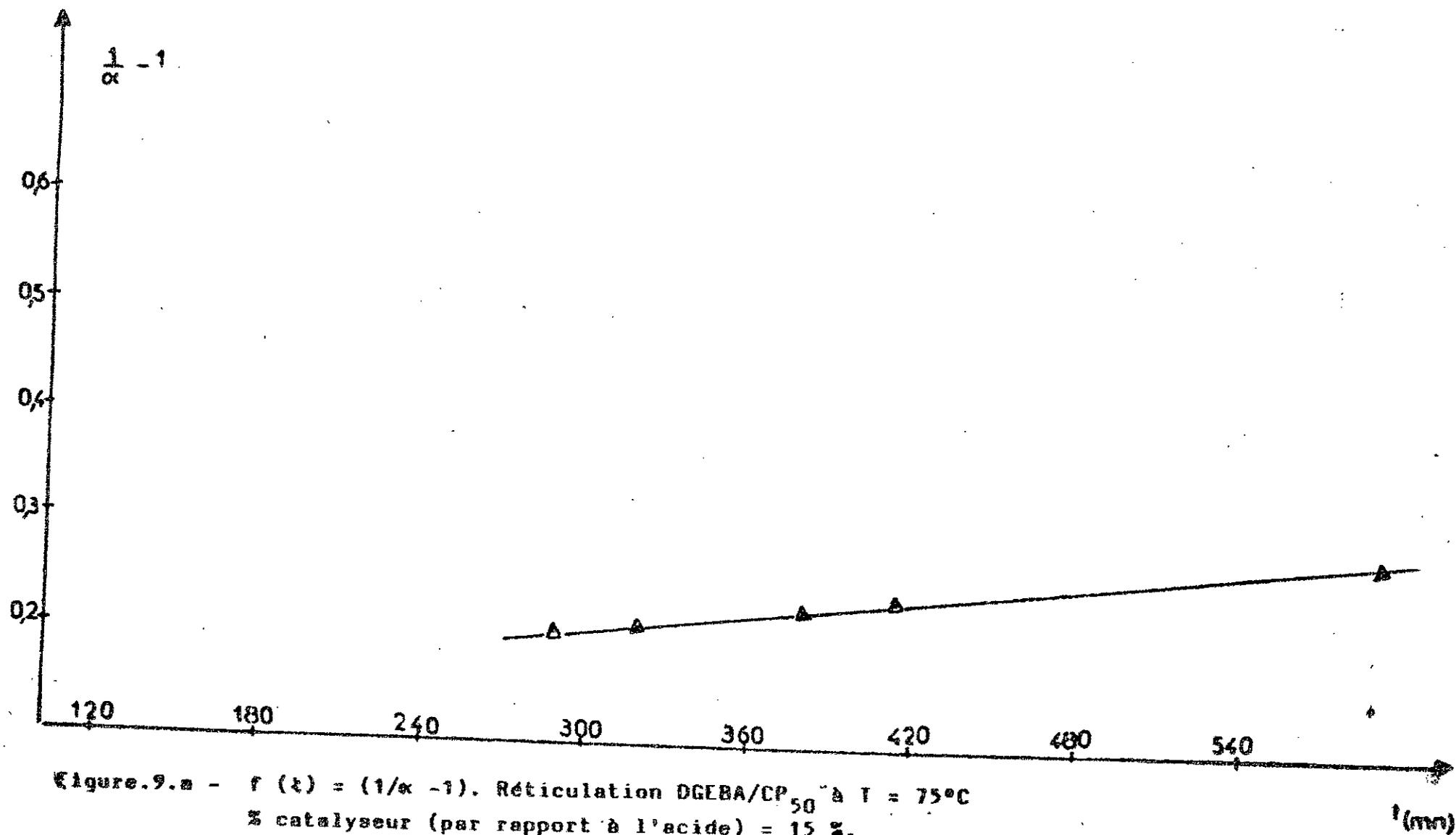


Figure. 9.a - $f(t) = (1/\alpha - 1)$. Réticulation DGEBA/CP₅₀ à T = 75°C
 % catalyseur (par rapport à l'acide) = 15 %.

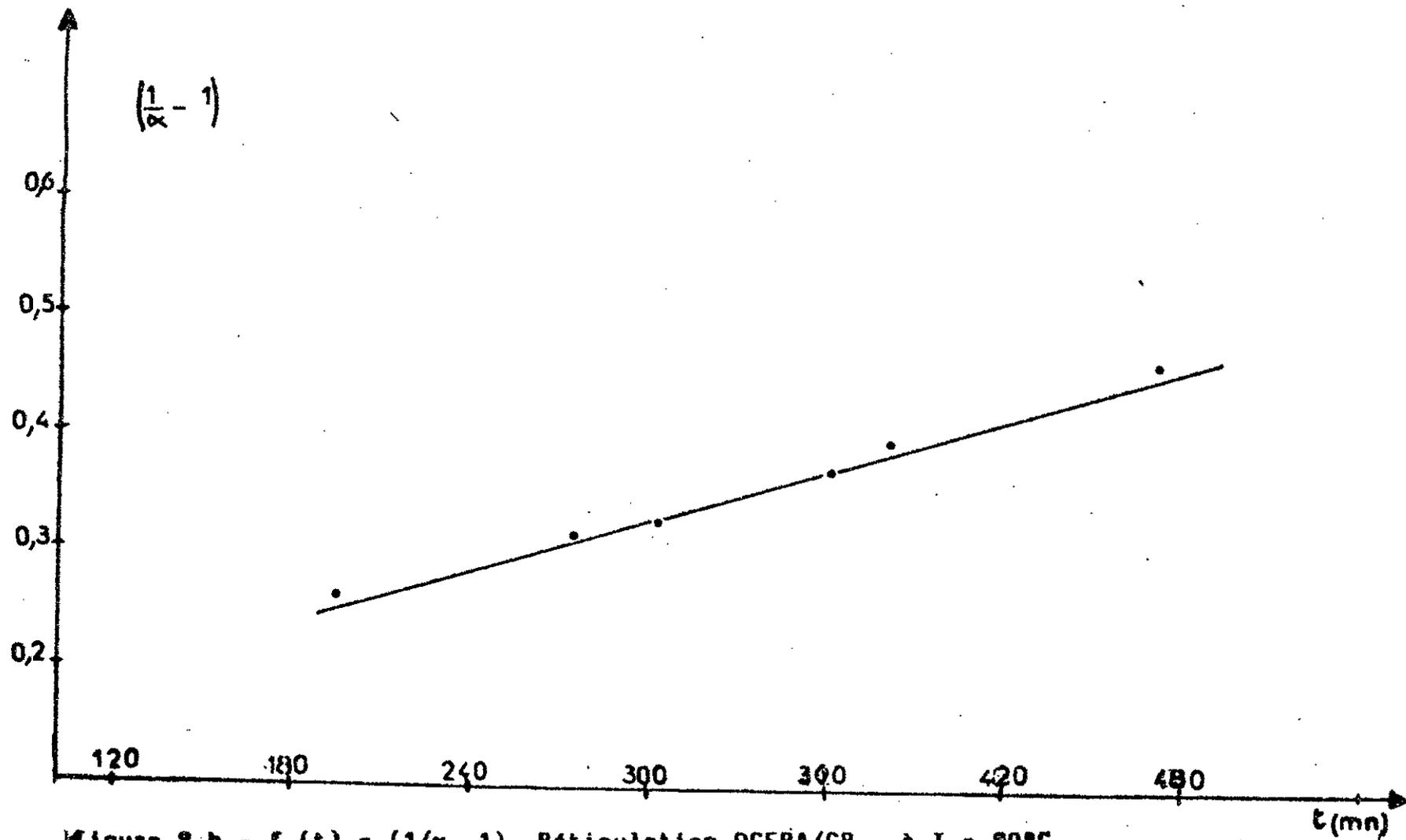


Figure 9.b - $f(t) = (1/\alpha - 1)$. Réticulation DGEBA/CP₅₀ à T = 90°C
 % catalyseur (par rapport à l'acide) = 15 %.

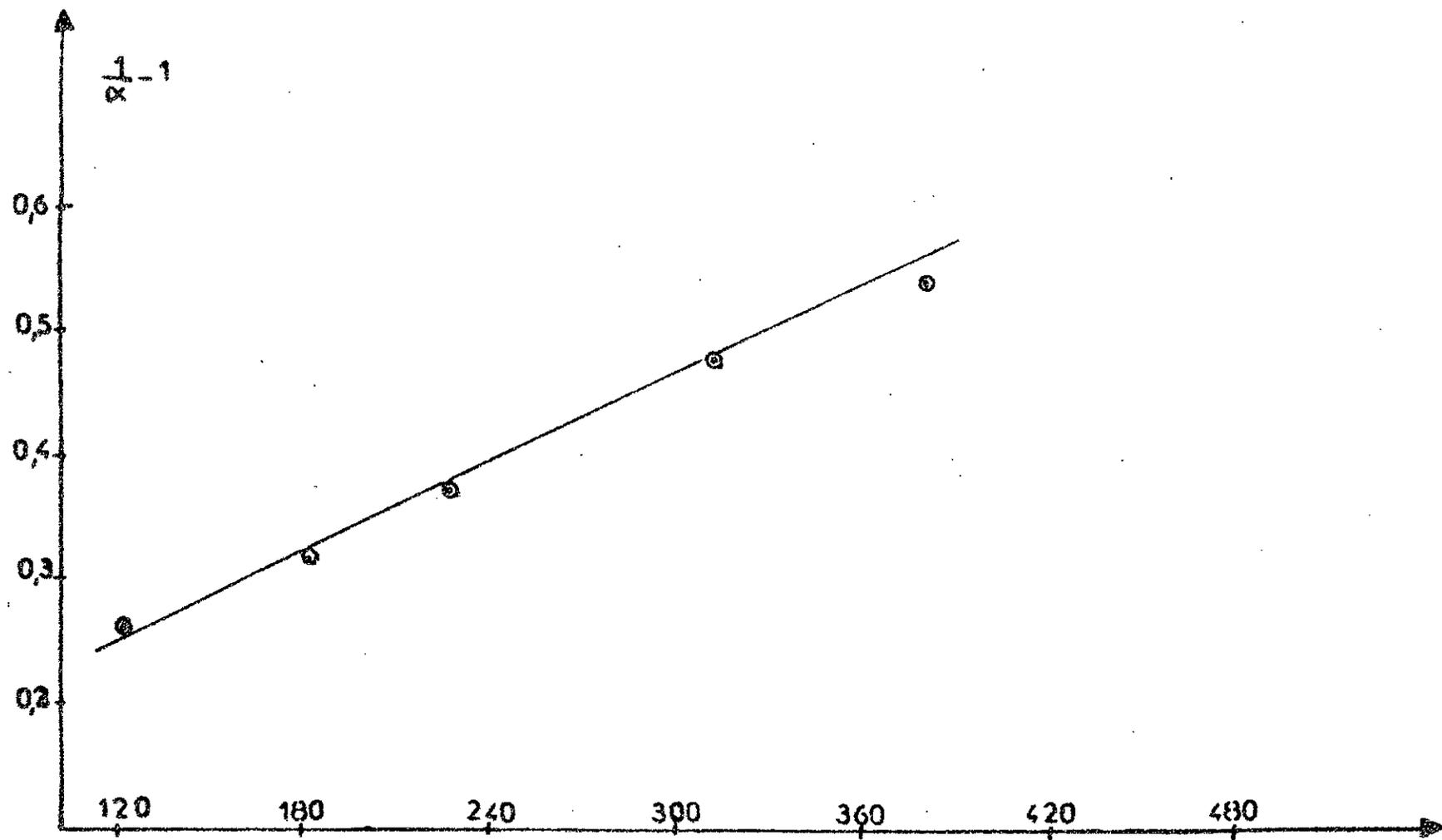


Figure .9.c - $f(t) = (1/\kappa - 1)$. Réticulation DGEBA/CP₅₀ à T = 100°C
 % catalyseur (par rapport à l'acide) = 15 %.

t (mn)

T°C	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$ eq. ⁻¹ l.mn. ⁻¹	ln k	E kj.eq. ⁻¹
75	2,87	0,96	- 6,94	
90	2,75	2,28	- 6,08	59,8
100	2,86	3,68	- 5,60	

Tableau XIV

: $\ln k = f(1/T)$

Energie d'activation relative aux réactions
de réticulation DGEBA/CP₅₀.

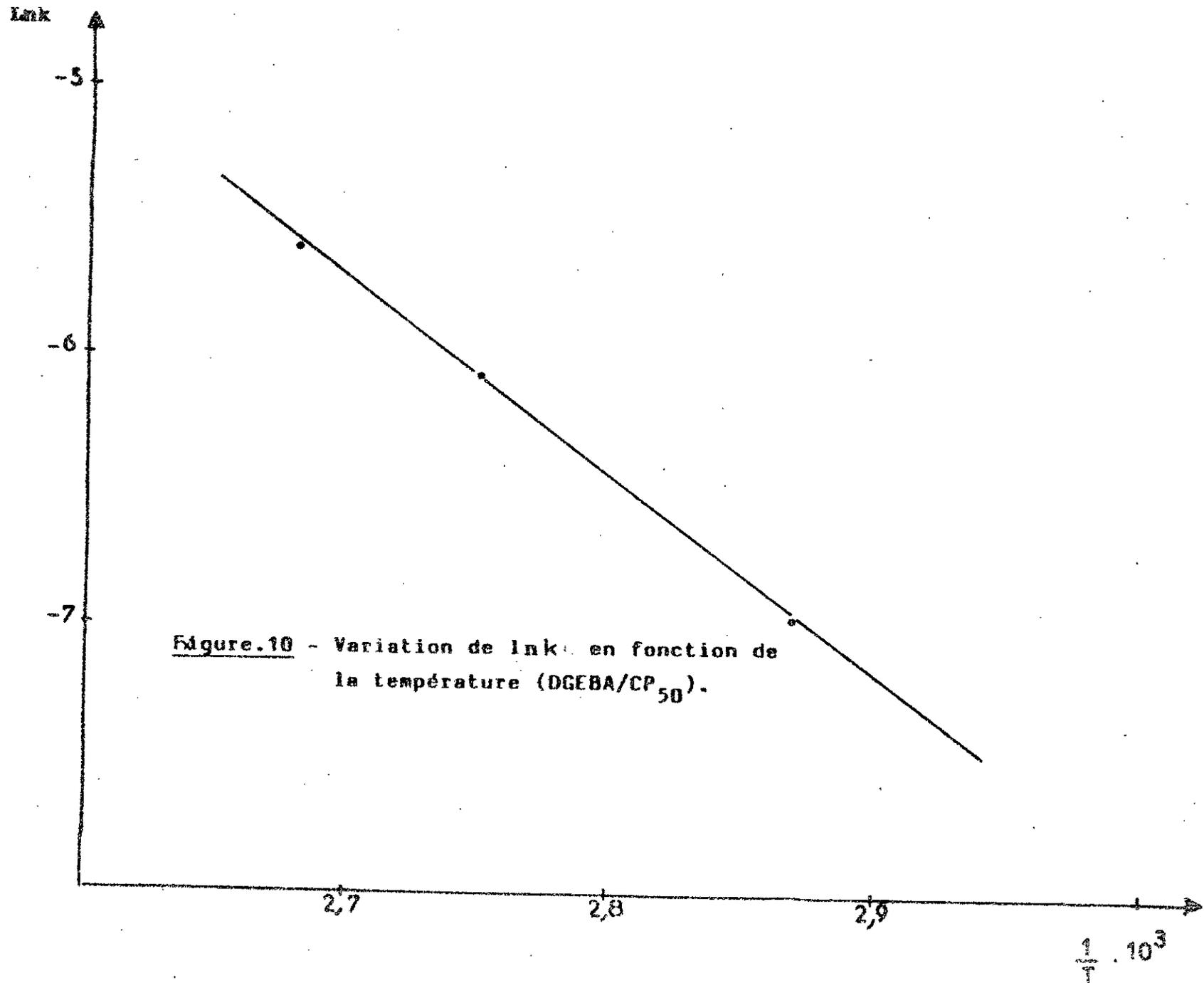


Figure.10 - Variation de $\ln k$ en fonction de la température (DGEBA/CP₅₀).

III.3.4.2 - Réticulation DGEBA/CA

Dans le cas du couple DGEBA/Copolymère anhydride maléique styrène (CA), les résultats de la réticulation obtenus en fonction du temps à 75°C - 90°C et 100°C sont reportés dans le tableau XV (a,b,c).

Les valeurs enregistrées, permettent également, comme dans le cas du DGEBA/CP₅₀, de distinguer une diminution de la concentration en équivalent époxy qui s'accélère avec la montée en température.

La figure 11 (a,b,c) illustre les variations de $f(t) = \left(\frac{1}{x} - 1\right)$

Les cinétiques obtenues présentent toujours comme dans le cas précédent une période d'induction variable selon la température de réaction.

Le copolymère alterné semble cependant, réagir plus rapidement que le CP₅₀ sur le DGEBA.

On note en effet une constante de vitesse à 100°C de $350 \cdot 10^3$ eq.⁻¹ l. mn⁻¹ soit 100 fois plus grande (tableau XV).

RETICULATION DGEBA/CA

Temps en (min)	0	30	80	120	155	215	280	310	340
Concentration des groupes époxy en eq.l ⁻¹	0,031	0,031	0,031	0,025	0,022	0,021	0,019	0,018	0,016
$\alpha = \frac{[A]}{[AO]}$	1	1	1	0,792	0,716	0,660	0,622	0,584	0,518
$\frac{1}{\alpha} - 1$	0	0	0	0,261	0,394	0,514	0,606	0,709	0,927

Tableau XV .a : $f(t) = (1/\alpha - 1) \cdot \% \text{ catalyseur (par rapport à l'anhydride)} = 15\%$.
Température = 75°C.

RETICULATION DGEBA/CA

Temps en (min)	0	30	60	90	135	180	225	240	270
Concentration des groupes époxy en eq.l ⁻¹	0,063	0,063	0,063	0,056	0,050	0,038	0,032	0,029	0,028
$\alpha = \frac{[A]}{[AO]}$	1	1	1	0,883	0,789	0,601	0,507	0,459	0,442
$\frac{1}{\alpha} = -1$	0	0	0	0,131	0,266	0,663	0,972	1,174	1,26

Tableau XV.b : $f(t) = \frac{1}{\alpha} - 1$. % catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 15%.

Température = 90°C

RETICULATION DGEBA/CA

Temps en (min)	0	60	80	100	110	145	180	240	270	310
Concentration des groupes époxy en eq. l ⁻¹	0,031	0,031	0,031	0,021	0,016	0,013	0,012	0,010	0,009	0,007
$\alpha = \frac{[A]}{[AO]}$	1	1	1	0,66	0,509	0,415	0,377	0,320	0,283	0,226
$\frac{1}{\alpha} - 1$	0	0	0	0,50	0,96	1,40	1,65	2,11	2,53	3,41

Tableau XV.c : $f(t) = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right)$. % catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 15%.
Température = 100°C.

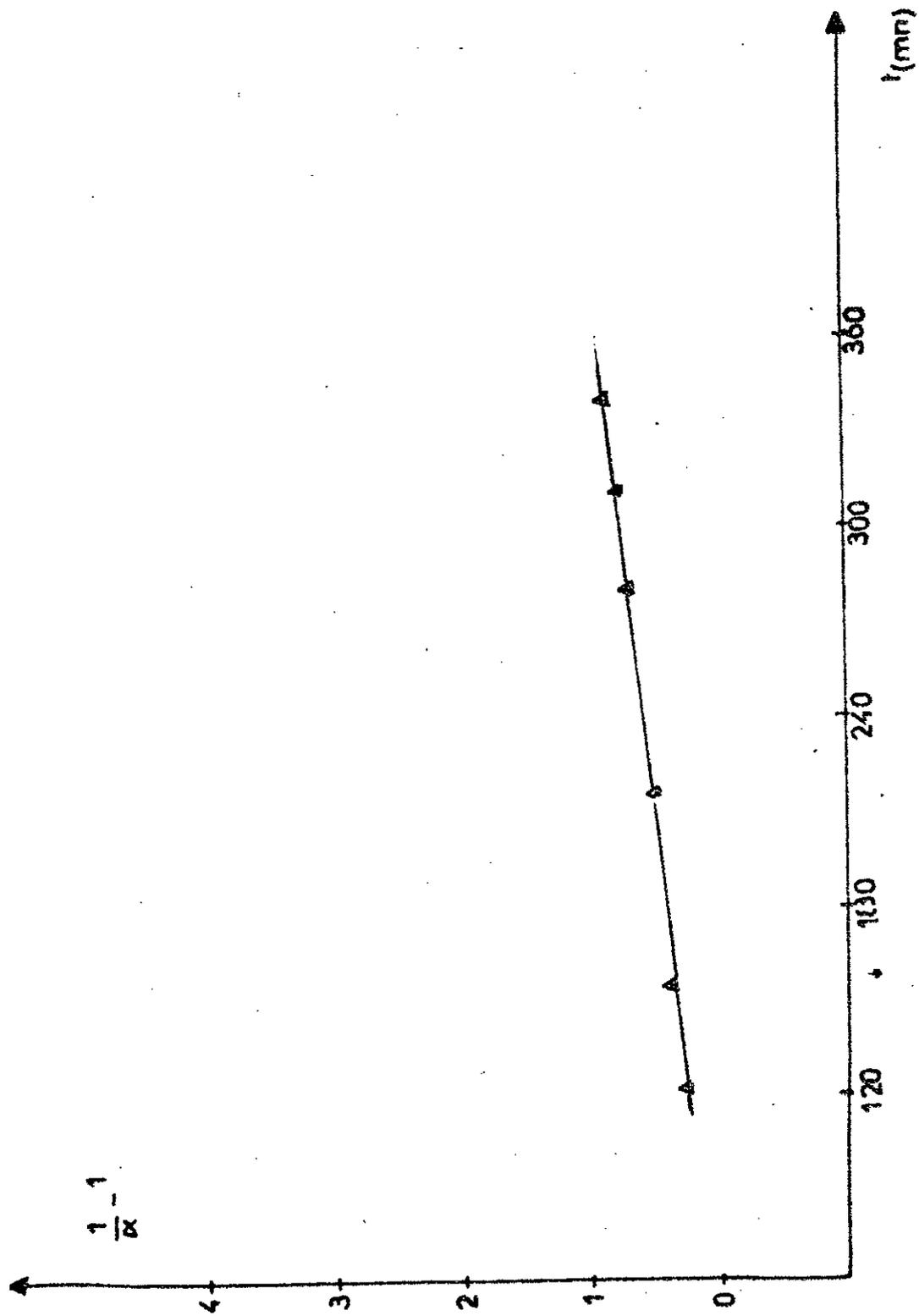


Figure. 11.a - $f(t) = (1/\alpha - 1)$. Réticulation DGEBA/CA à $T = 75^{\circ}\text{C}$.
 % catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 15 %.

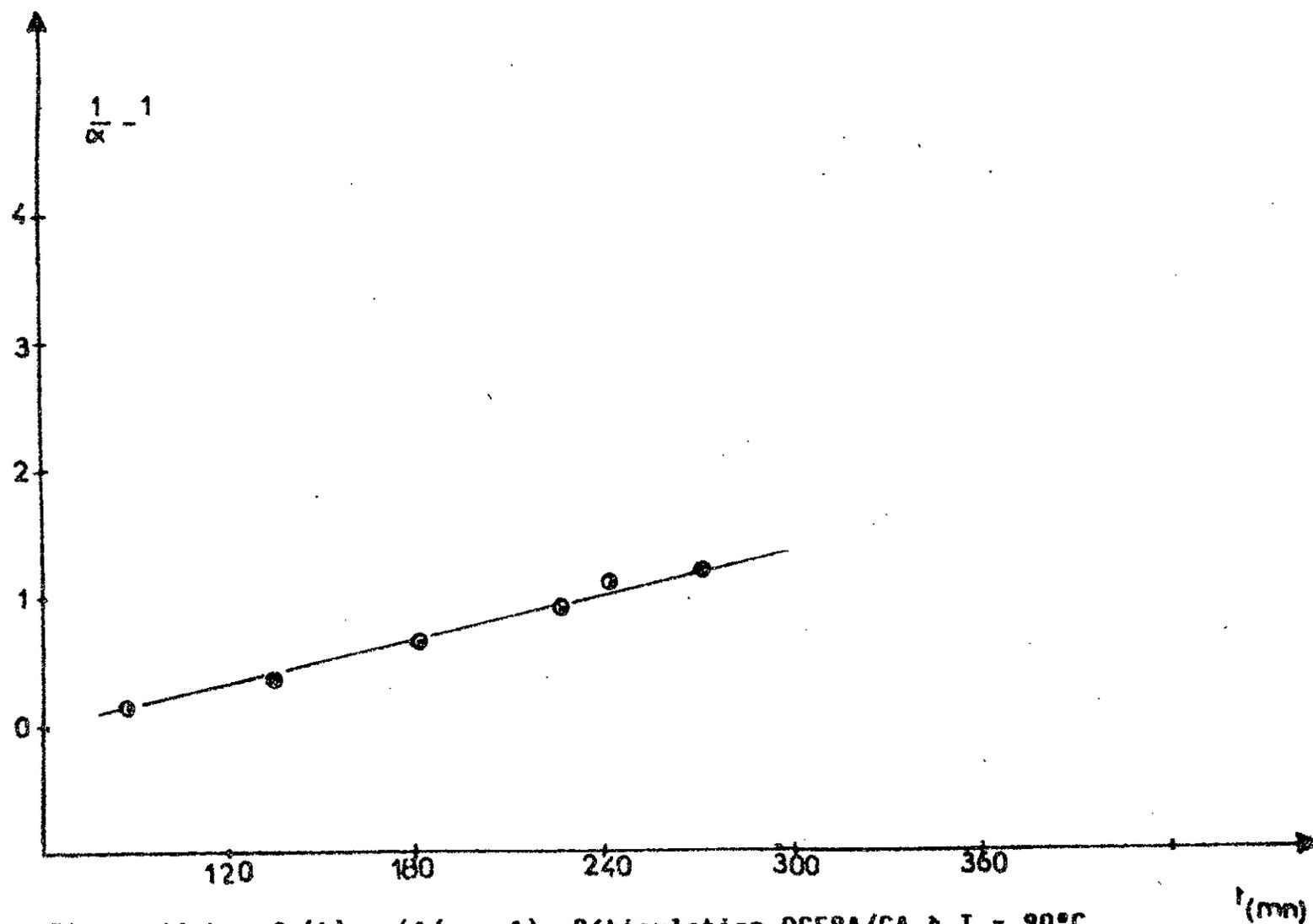


Figure.11.b - $f(t) = (1/\alpha - 1)$. Réticulation DGEBA/CA à $T = 90^{\circ}\text{C}$.
 % catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 15 %.

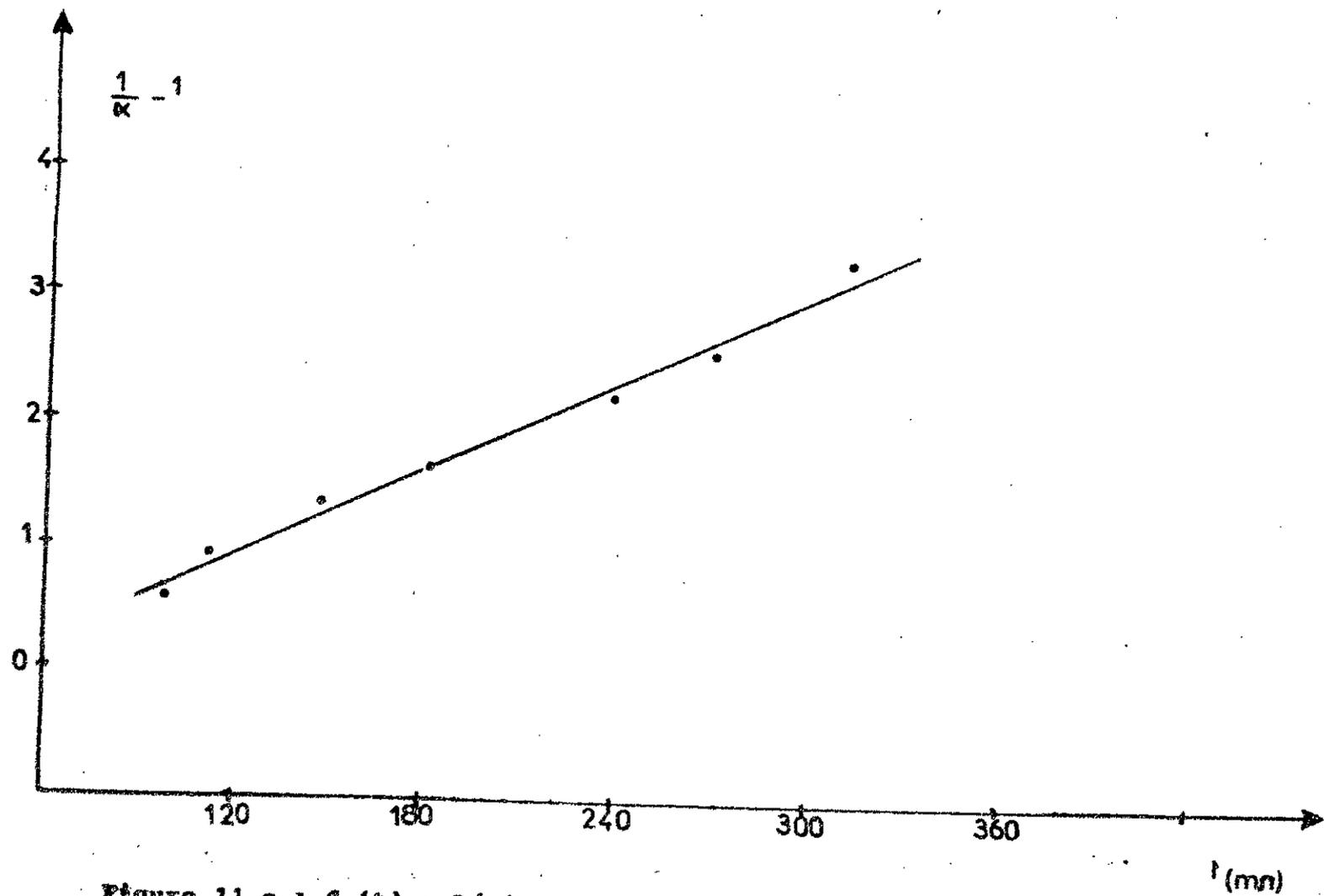


Figure 11.c : $f(t)$ = Réticulation DGEBA/CA à $T = 100^{\circ}\text{C}$
 * Catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 25 %

Le tableau XVI résume les valeurs des constantes de vitesse des réticulations DGEBA/CA étudiées à différentes températures.

La courbe représentative de la fonction $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite (figure 12).

L'énergie d'activation calculée à partir de la pente de cette droite est inférieure à celle calculée dans le cas du DGEBA/CP₅₀.

Cette énergie moindre, traduit sur le plan de la réticulation une cinétique plus rapide. Ce phénomène est effectivement observé à travers les résultats obtenus.

RETICULATION DGEBA/CA				
T°C	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$ $\text{eq}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$\ln k$	E Kj. eq^{-1}
75	2,87	106	- 2,24	50,25
90	2,75	196,33	- 1,62	
100	2,68	350	- 1,05	

Tableau XVI : Valeurs des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation relatives aux réactions de réticulation DGEBA/CA, obtenues en fonction de la température.

III.3.4.3 - Conclusion partielle

L'étude cinétique des réactions de réticulations relatives aux couples : DGEBA/CP₅₀ et DGEBA/CA effectuées à 75°C- 90°C et 100°C, nous permet de tirer les conclusions suivantes :

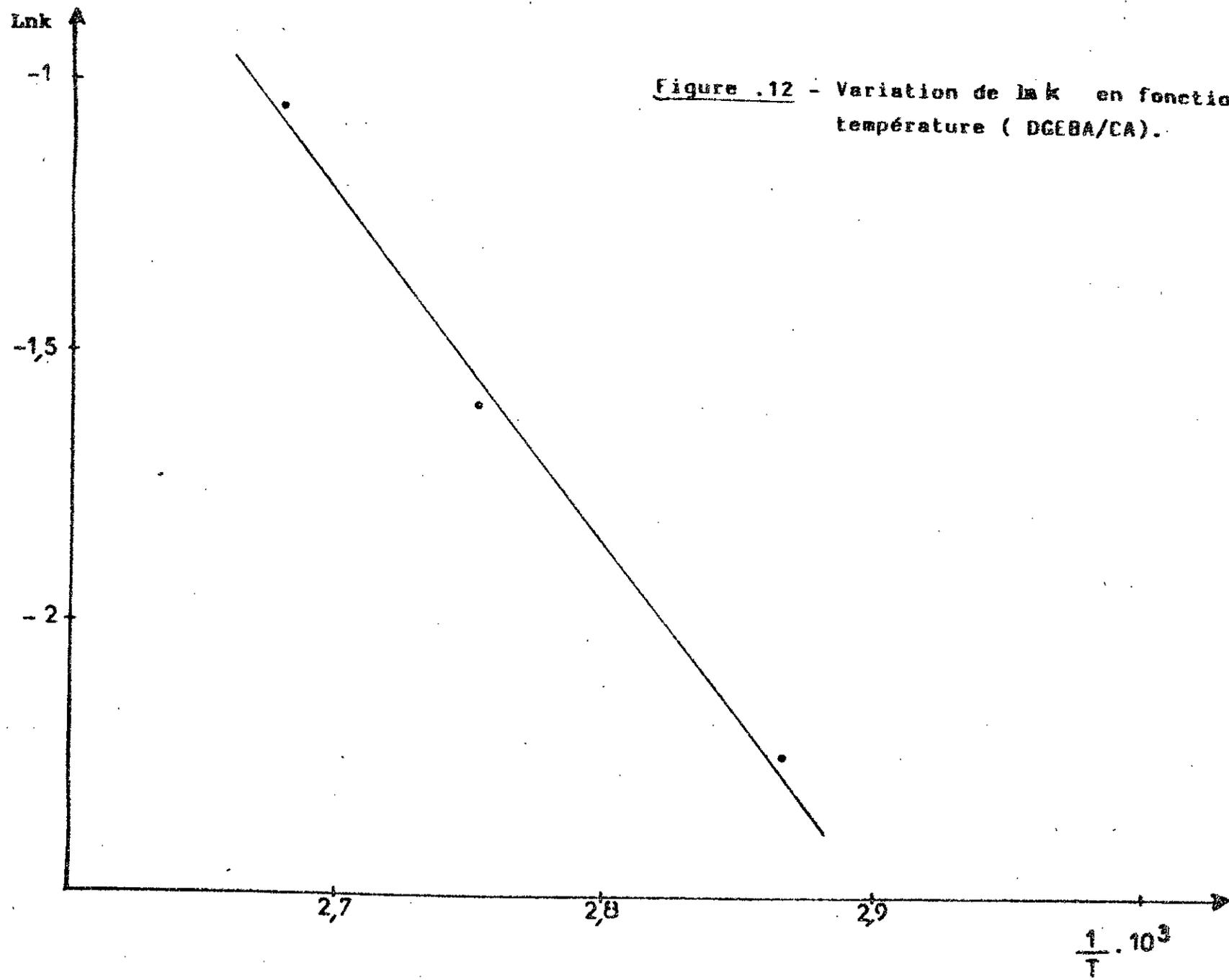


Figure .12 - Variation de $\ln k$ en fonction de la température (DGEBA/CA).

- L'augmentation de la température de réaction favorise la réticulation et l'accélère. Son influence à 100°C est sensible dans le cas du copolymère alterné où l'on note une constante de vitesse trois fois plus grande qu'à 75°C ($k_{100} = 350 \cdot 10^{-3} \text{ e}^{-1} \cdot \text{l. m}^{-1}$, $k_{70} = 106 \cdot 10^{-3} \text{ e}^{-1} \cdot \text{l. m}^{-1}$)

Ce phénomène est également observé dans le cas du copolymère acide acrylique-styrène (CP₅₀).

Une période d'induction est observée avant le déclenchement de la réaction de réticulation.

La durée de cette période dépend des réactifs mis en jeu et de la température de la réaction.

Le temps mis par le couple DGEBA/CP₅₀ pour réagir est cependant, plus lent que celui mis par le couple DGEBA/CA, à 75°C et 90°C.

Les sites réactionnels sont plus facilement accessibles dans le copolymère alterné.

- L'énergie d'activation des réactions DGEBA/CP₅₀ est supérieure à celle du couple DGEBA/CA, pour les mêmes conditions opératoires.

Ceci est dû au fait que, la mise en contact des réactifs nécessite une période d'induction qui est fonction de l'encombrement stérique des sites actifs.

L'un des réactifs étant une macromolécule, cet encombrement est accentué par la configuration des chaînes.

Durant ce temps l'énergie libre du système augmente jusqu'à ce que les réactifs soient suffisamment proche l'un de l'autre pour que la réaction puisse se déclencher.

Pour réagir, les réactifs doivent avoir une énergie suffisante (énergie d'activation) qui les place dans un état activé ou l'état de transition.

Les sites carboxyliques des (CA) étant moins encombrés que ceux du (CP₅₀), leur énergie d'activation est par conséquence inférieure à celle du CP₅₀. De ce fait la vitesse de réticulation est plus grande dans le cas des (CA).

III.3.5 - Influence du % catalyseur

Nous avons étudié l'influence du % catalyseur (TEA) sur la vitesse de réticulation des réactifs des deux systèmes :

- DGEBA/CP₅₀
- DGEBA/CA

Les pourcentages utilisés dans chaque cas sont de : 15% - 50% et 100% de la concentration en acide acrylique ou anhydride maleique.

La température est maintenue constante à 100°C.

III.3.5.1 - Réticulation DGEBA/CP₅₀ en fonction de la composition en CATALYSEUR :

La variation de la concentration en groupement oxiranes en fonction de la proportion de catalyseur utilisé à 100°C, est résumée dans le tableau XVII (a,b,c).

La variation $(\frac{1}{\alpha} - 1) = f(\text{temps})$ est représentée graphiquement par la figure 13 (a,b,c).

RETICULATION DGEBA/CP₅₀

Temps en (min)	0	40	60	80	100	120	180	225	280	310
Concentration des groupes époxy en eq.1 ⁻¹	0,32	0,32	0,32	0,32	0,256	0,254	0,243	0,233	0,217	0,216
$\alpha = \frac{[A]}{[A_0]}$	1	1	1	1	0,8	0,797	0,762	0,730	0,680	0,677
$\frac{1}{\alpha} - 1$	0	0	0	0	0,25	0,258	0,312	0,368	0,47	0,475

Tableau XVII .a : Variation [DGEBA] = f (t)
 [TEA] = 15% (par rapport à l'acide)
 Température = 100°C.

RETICULATION DGEBA/CP₅₀

Temps en (min)	0	60	80	100	110	140	170	210	250	360
Concentration des groupes époxy en eq.1 ⁻¹	0,32	0,32	0,32	0,32	0,237	0,232	0,220	0,216	0,201	0,176
$\alpha = \frac{[A]}{[A_0]}$	1	1	1	1	0,74	0,727	0,689	0,677	0,628	0,551
$\frac{1}{\alpha} - 1$	0	0	0	0	0,35	0,375	0,45	0,475	0,59	0,81

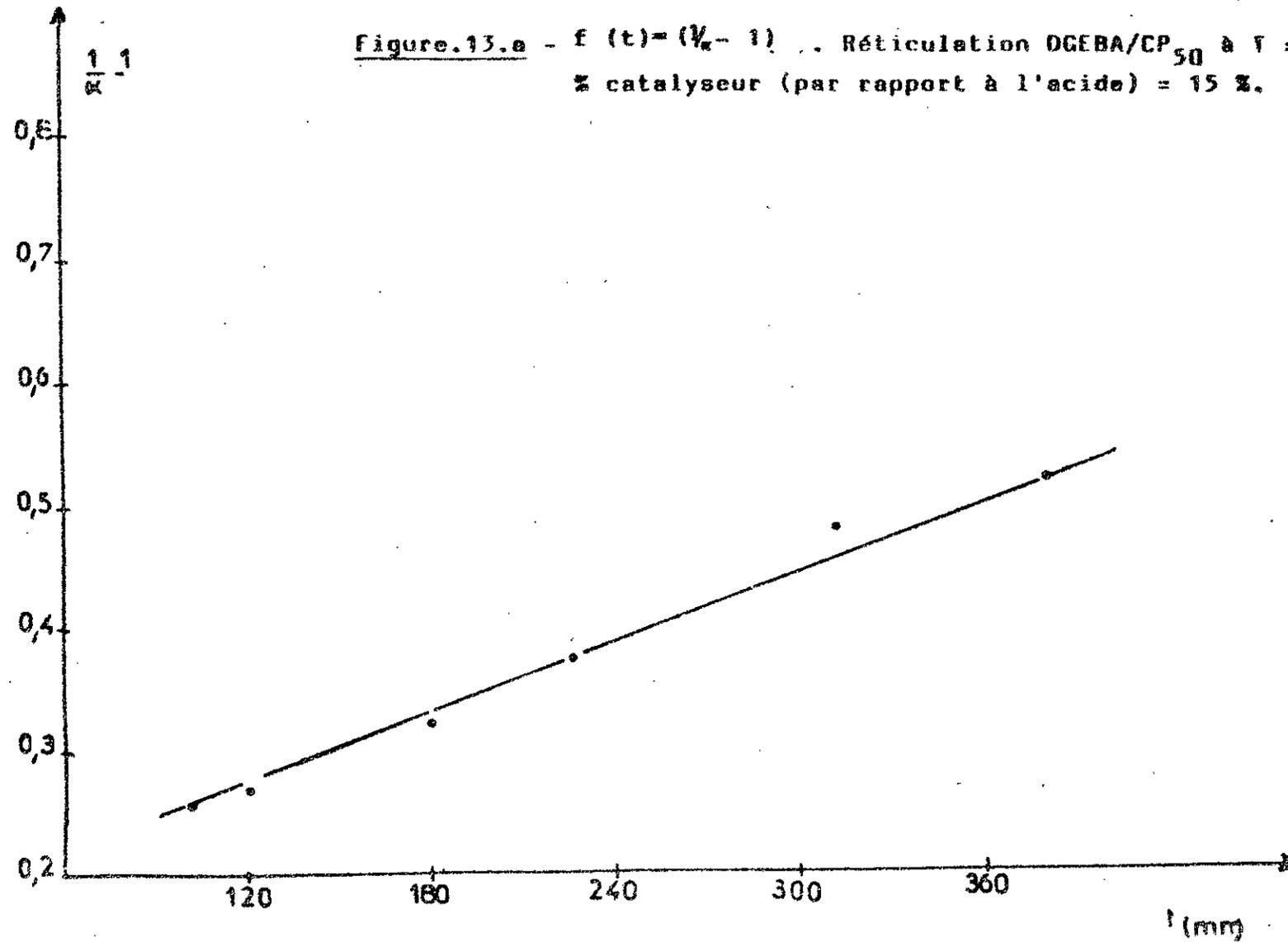
Tableau XVII .b : Variation [DGEBA] = f (t)
 [TEA] = 50% (par rapport à l'acide)
 Température = 100°C.

RETICULATION DGEBA/CP₅₀

Temps en (min)	0	40	80	100	123	135	152	182	237	297
Concentration des groupes époxy en eq.l ⁻¹	0,166	0,166	0,166	0,122	0,117	0,112	0,111	0,102	0,096	0,089
$\alpha = \frac{[A]}{[A_0]}$	1	1	1	0,740	0,707	0,677	0,674	0,617	0,581	0,537
$\frac{1}{\alpha} - 1$	0	0	0	0,35	0,414	0,477	0,483	0,620	0,72	0,86

Tableau XVII .c : Variation [DGEBA] = f (t)
 [TEA] = 100% (par rapport à l'acide)
 Température = 100°C.

Figure.13.e - $f(t) = (V_r - 1)$. Réticulation DGEBA/CP₅₀ à $T = 100^\circ\text{C}$
% catalyseur (par rapport à l'acide) = 15 %.



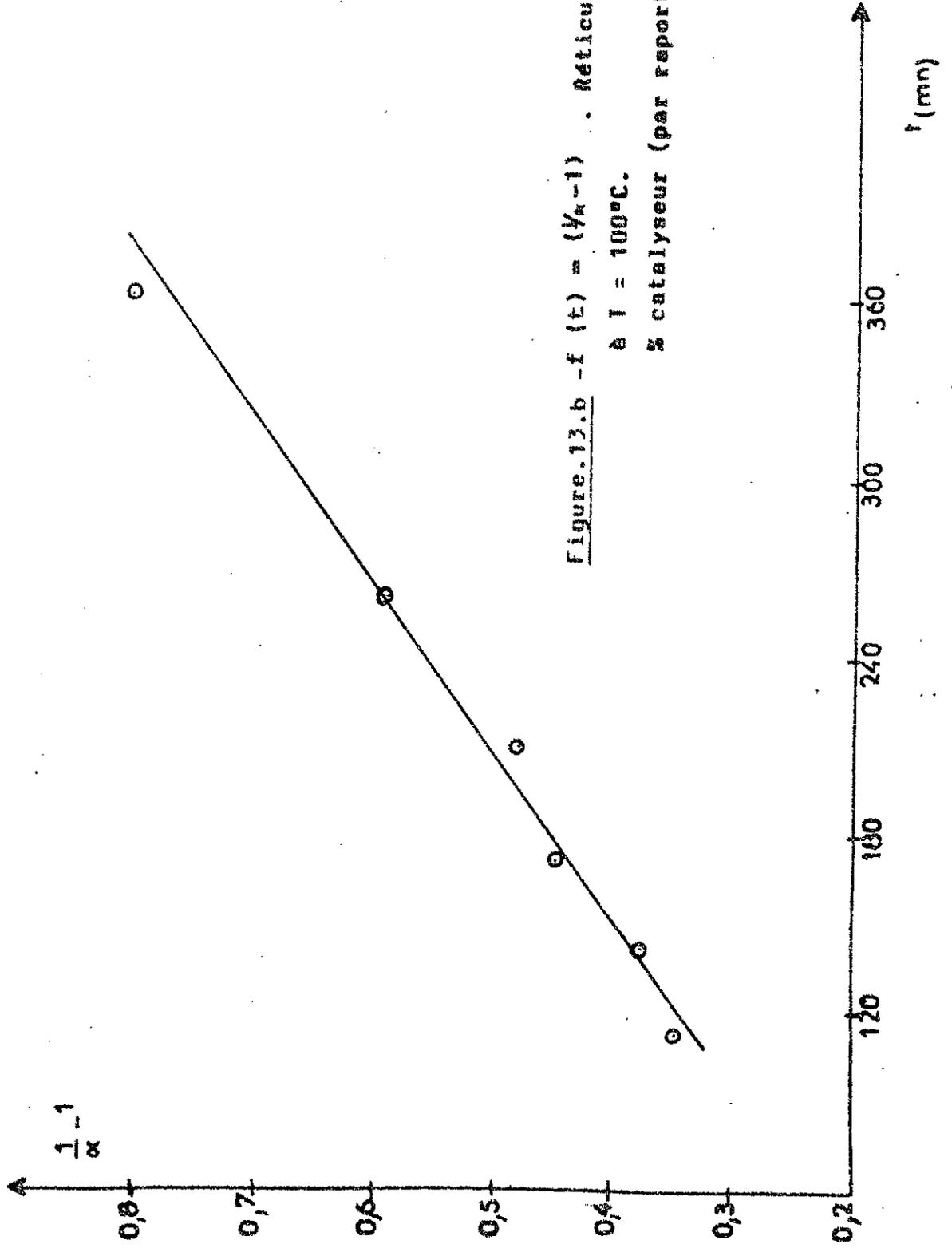


Figure. 13.b - $f(t) = (V_n - 1)$. Reticulation DGEBA/CP 50.

à $T = 100^\circ\text{C}$.

% catalyseur (par rapport à l'acide) = 50 %.

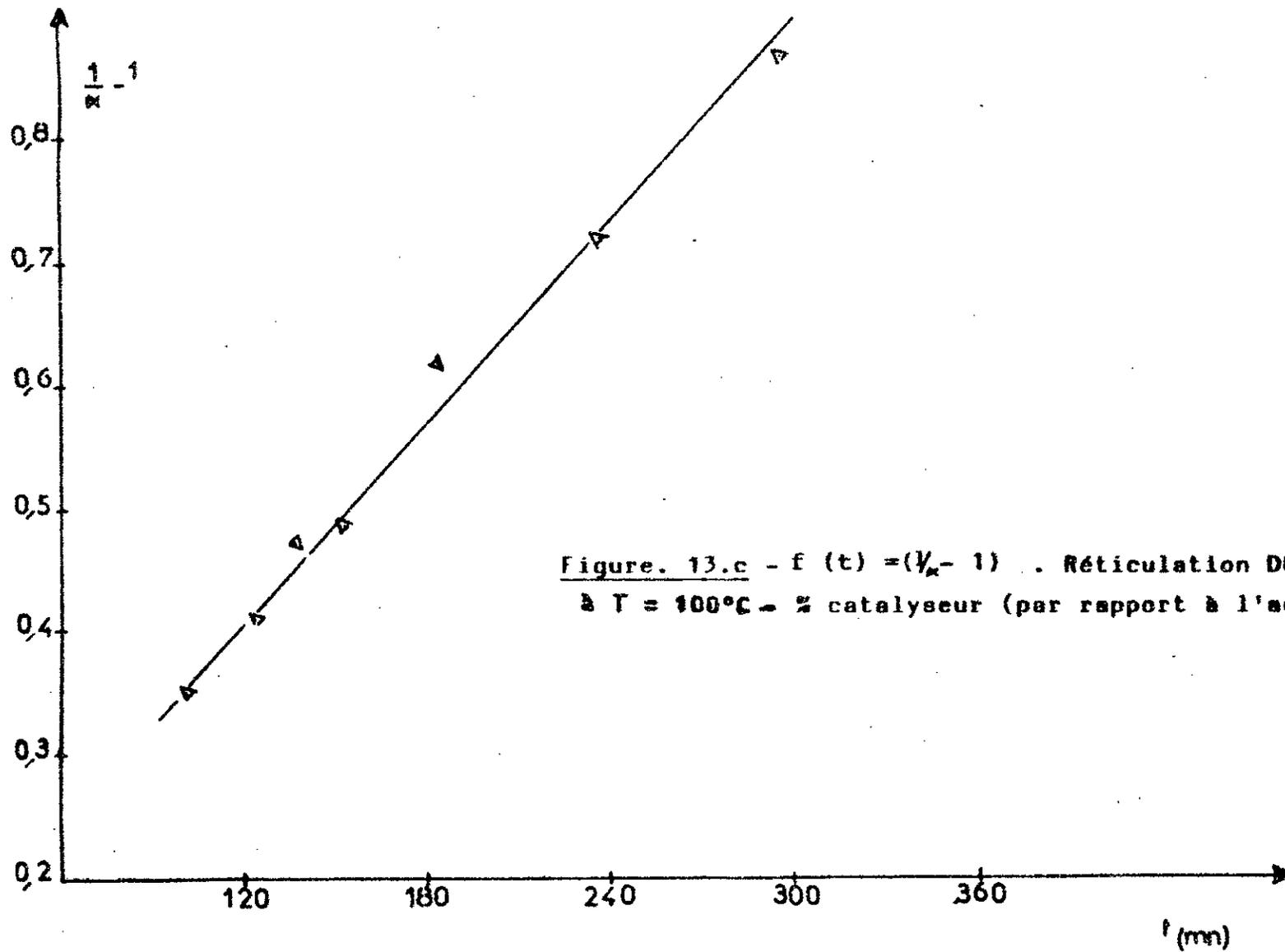


Figure. 13.c - $f(t) = (\frac{1}{x} - 1)$. Réticulation DGEBA/CP₅₀
à T = 100°C - % catalyseur (par rapport à l'acide) = 100%.

III.3.5.2 - Réticulation DGEBA/CA en fonction du % de catalyseur

Nous avons montré précédemment l'importance du catalyseur dans la réaction de réticulation DGEBA/CP₅₀. Nous avons effectué une étude similaire pour le système DGEBA/CA.

Dans un but comparatif, nous avons utilisé les mêmes compositions en catalyseur (15%, 50%, 100%) que celles utilisées dans le cas précédent du couple DGEBA/CP₅₀.

Les figures 14 (a,b,c) illustrent la variation de la concentration des groupements oxiranes en fonction du temps à 100°C. Les valeurs qui ont permis le tracé de ces droites, sont portées dans le tableau XVIII (a,b,c).

L'allure des courbes présente là également un plateau avant le déclenchement de chaque réaction.

Les vitesses de réticulation augmentent avec le (%) en catalyseur. Il a été établi que les résines époxy réticulent avec les amines (51,52,53).

Des auteurs (53) ont cependant constaté que lors des réticulations du DGEBA par les molécules acides ou anhydrides catalysé par les amines tertiaires, la réaction entre les groupements carboxyliques et les époxydes prédomine sur celle de l'amine qui est négligeable.

RETICULATION DGEBA/CA

Temps en (min)	0	20	60	105	150	220	250	280
Concentration des groupes époxy en eq.l ⁻¹	0,031	0,031	0,031	0,029	0,028	0,059	0,025	0,0246
$\alpha = \frac{[A]}{[A_0]}$	1	1	1	0,942	0,903	0,826	0,808	0,789
$\frac{1}{\alpha} - 1$	0	0	0	0,061	0,106	0,209	0,237	0,267

Tableau XVIII.a : Variation [DGEBA] = f (t)

% catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 15% - Température = 100°C.

RETICULATION DGEBA/CA

Temps en (min)	0	30	60	80	100	140	165	210	240
Concentration des groupes époxy en eq.l ⁻¹	0,032	0,032	0,032	0,032	0,026	0,023	0,020	0,017	0,014
$\kappa = \frac{[A]}{[A_0]}$	1	1	1	1	0,81	0,71	0,62	0,53	0,43
$\frac{1}{\kappa} - 1$	0	0	0	0	0,23	0,39	0,60	0,88	1,28

Tableau XVIII.b : Variation [époxy] = f (t). % catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 50%
Température = 100°C.

RETICULATION DGEBA/CA

Temps en (min)	0	60	80	100	110	145	180	240	270
Concentration des groupes époxy en eq.l ⁻¹	0,031	0,031	0,031	0,021	0,016	0,013	0,012	0,010	0,009
$\alpha = \frac{[A]}{[A_0]}$	1	1	1	0,66	0,509	0,415	0,377	0,320	0,283
$\frac{1}{\alpha} - 1$	0	0	0	0,50	0,96	1,40	1,65	2,11	2,53

Tableau XVIII.c : Variation [epoxy] = f (t) . % catalyseur (par rapport à l'anhydride =100°C.
Température = 100°C.

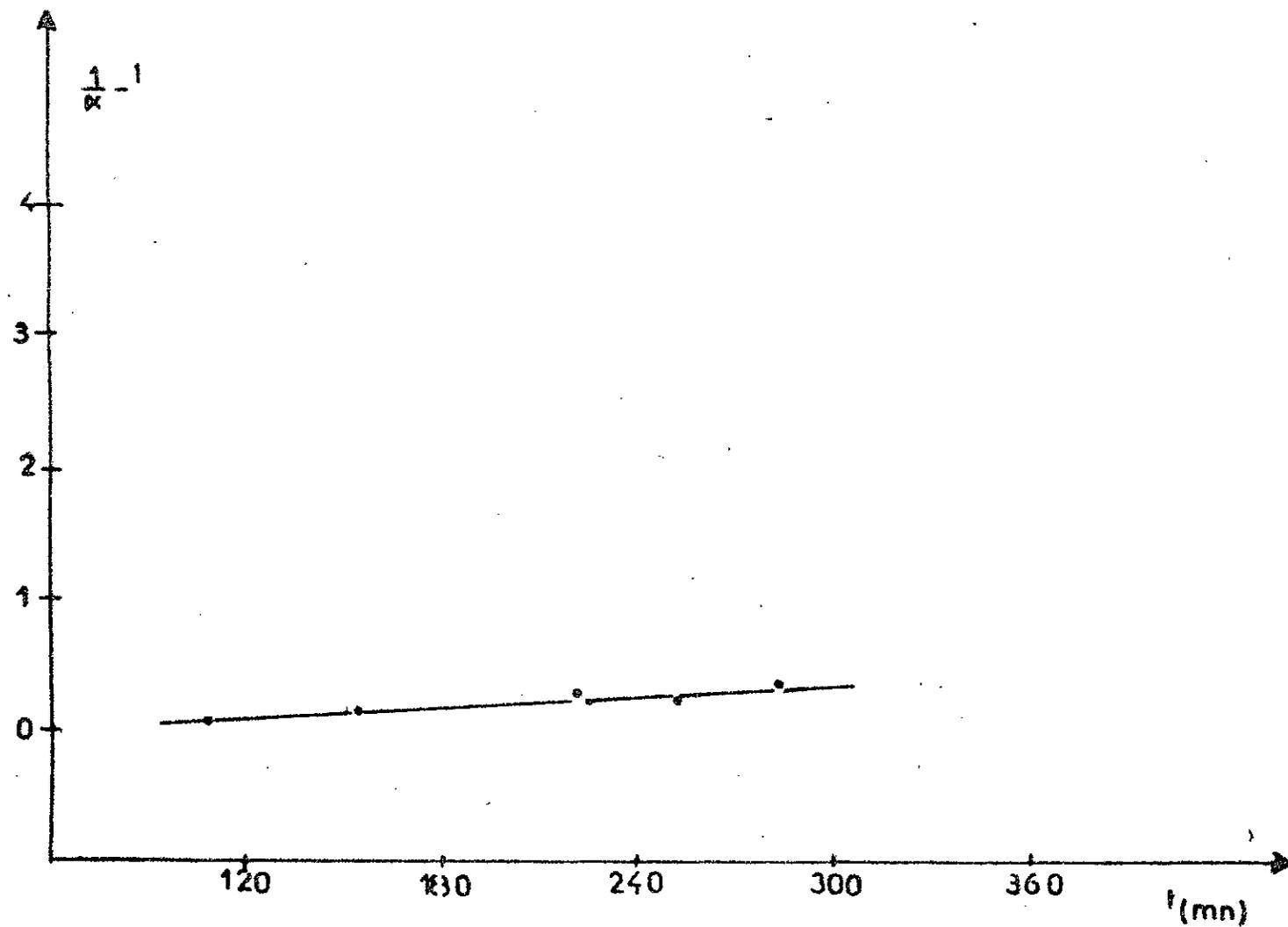


Figure.14.a - $f(t) = (1/\alpha - 1)$. % catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 15 %.

Réticulation DGEBA/CA à T = 100°C.

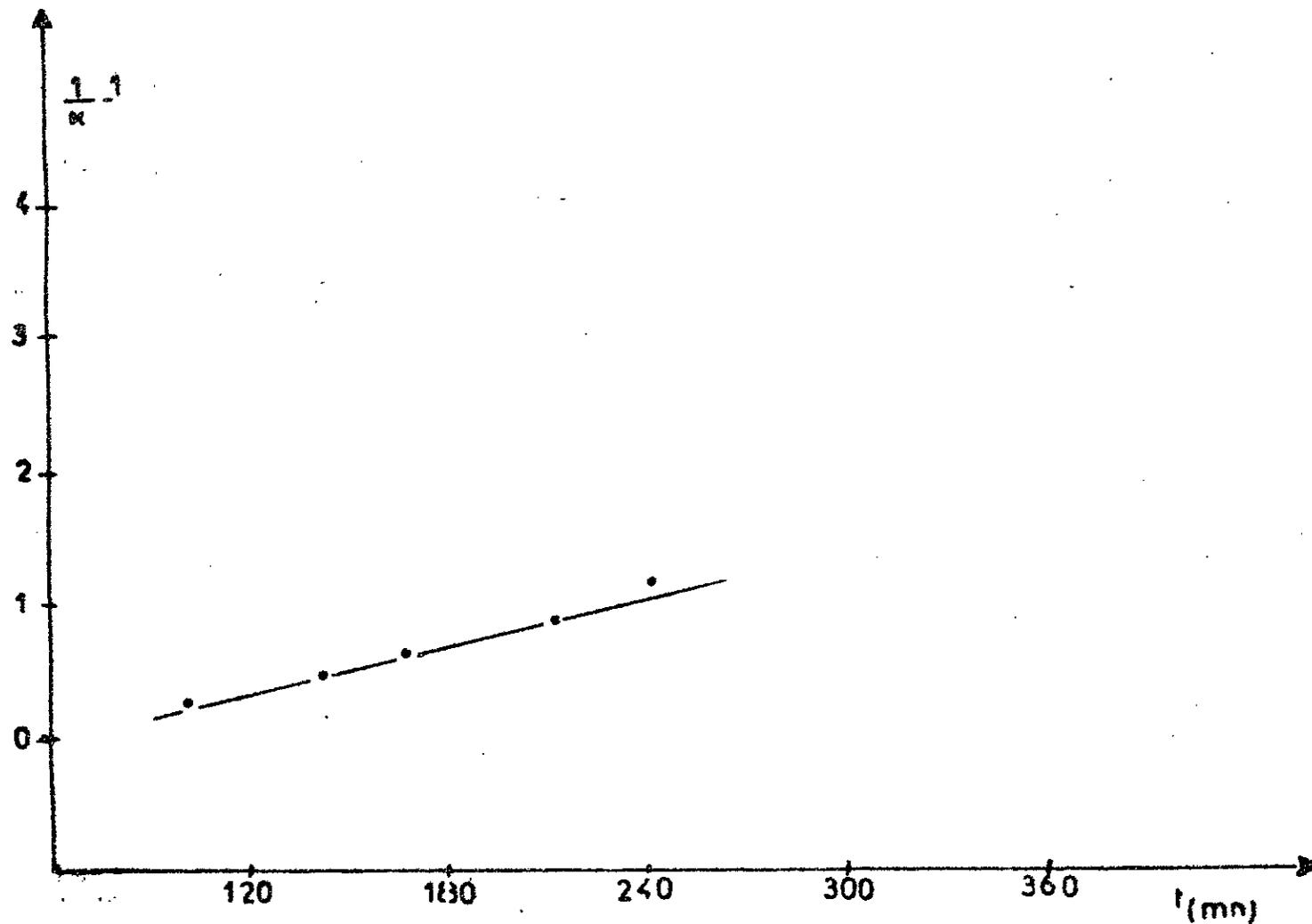


Figure. 14.b - $f(t) = (1/\alpha - 1)$. % catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 50%.
Réticulation DGEBA/CA à T = 100°C

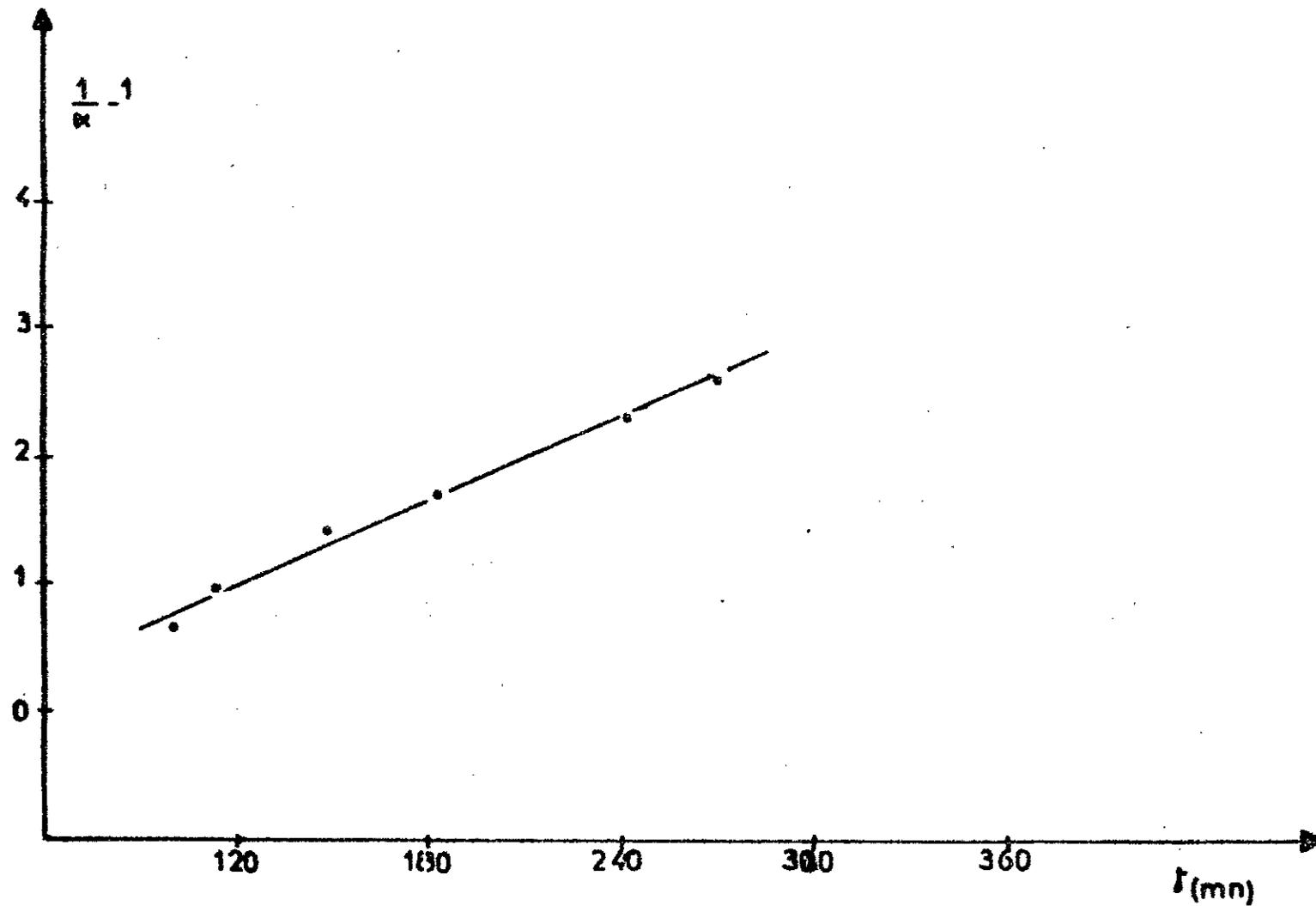


Figure.14.c - $f(t) = (1/\alpha - 1)$, % catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 100%.
Réticulation DGEBA/CA à T = 100°C

Dans notre cas, les agents de réticulation sont des copolymères et les résultats enregistrés, nous permettent de supposer qu'une partie très faible de l'amine (TEA) tertiaire réagit sur les cycles oxiranes parallèlement aux réactions principales acide-époxyde.

Ceci est dû au fait que les sites carboxyliques des copolymères sont difficilement accessibles à cause de l'encombrement stérique.

D'autre part, l'utilisation de l'amine en concentration élevée (égale à celle de l'acide) favorise la réaction secondaire. Il y a donc lieu d'utiliser le catalyseur dans des proportions favorables à la réaction de réticulation mais sans toutefois favoriser sa réaction avec les groupements oxiranes.

Concernant les vitesses de réticulation, les mêmes constatations notées précédemment dans le cas de la température (III.4) sont également observées dans ces réactions.

III.4 - Conclusion

- Si la réticulation du DGEBA par les petites molécules acide et anhydride a fait l'objet de plusieurs études, notre travail a permis de mettre en évidence la réticulation de cette même résine par des macromolécules constituées de copolymères : acide acrylique-styrène et anhydride maléique-styrène.

Cette réticulation nécessite cependant, l'utilisation d'un catalyseur dans des proportions optimales.

- L'encombrement stérique des sites réactionnels (groupements carboxyliques) des copolymères semble être à l'origine des difficultés de réticulation.

- L'étude cinétique menée en fonction de la température et du catalyseur a permis d'optimiser les conditions opératoires de cette réaction :

température : 100°C

% catalyseur : utilisation stochiométrique avec les réactifs
mis en jeu DGEBA/Copolymère

durée de réaction : 2 heures

- La comparaison des deux systèmes étudiés DGEBA/CP₅₀ et DGEBA/CA permet d'observer que :

les molécules (DGEBA) semblent réagir plus rapidement sur les (CA) que sur les CP₅₀.

La configuration du copolymère influe sur la vitesse de réticulation. L'approche de sites actifs est plus facile dans le cas du CA que dans celui du CP₅₀.

Le (CA) a donc l'avantage de réticuler plus rapidement que le CP₅₀.

Il reste cependant, à vérifier cette performance sur le plan adhésion.

Les tests mécaniques, objet du chapitre suivant, nous permettront d'analyser le comportement de ces systèmes utilisés en tant qu'adhésif.

C H A P I T R E IV

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

Cette technique permet, entre autres, de déterminer les températures de transition vitreuses (T_g). Elle a été utilisée par plusieurs auteurs (54,55,56,57) dans l'étude de réticulation des résines époxy.

Des travaux récents (58) menés sur des systèmes : résine époxy - diéthylène triamine (DETA) ont permis de déterminer des paramètres cinétiques (constante de vitesse, énergie d'activation et ordre réactionnel) à partir de l'analyse du pic exothermique et de relations théoriques (59,60, 61).

Nous avons effectué des prélèvements de produits en cours de réticulation à intervalles de temps réguliers.

Nous les avons soumis ensuite à l'analyse enthalpique différentielle. Le but de cette opération est de suivre une éventuelle variation du T_g en fonction du temps.

Nous avons déterminé préalablement les T_g des différents homopolymères et copolymères mis en jeu dans les réactions de réticulation (figure 15). Les résultats sont reportés dans le tableau (XIX).

La vitesse de chauffe est de $10^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$. Le poids des échantillons est compris entre 2 et 5 mg.

Ref	T_g en $^{\circ}\text{C}$
PS	111
PAA	144
CP10	135
CP25	155
CP50	165
CP75	166

Tableau XIX : T_g des polymères PS, PAA et des copolymères CP.

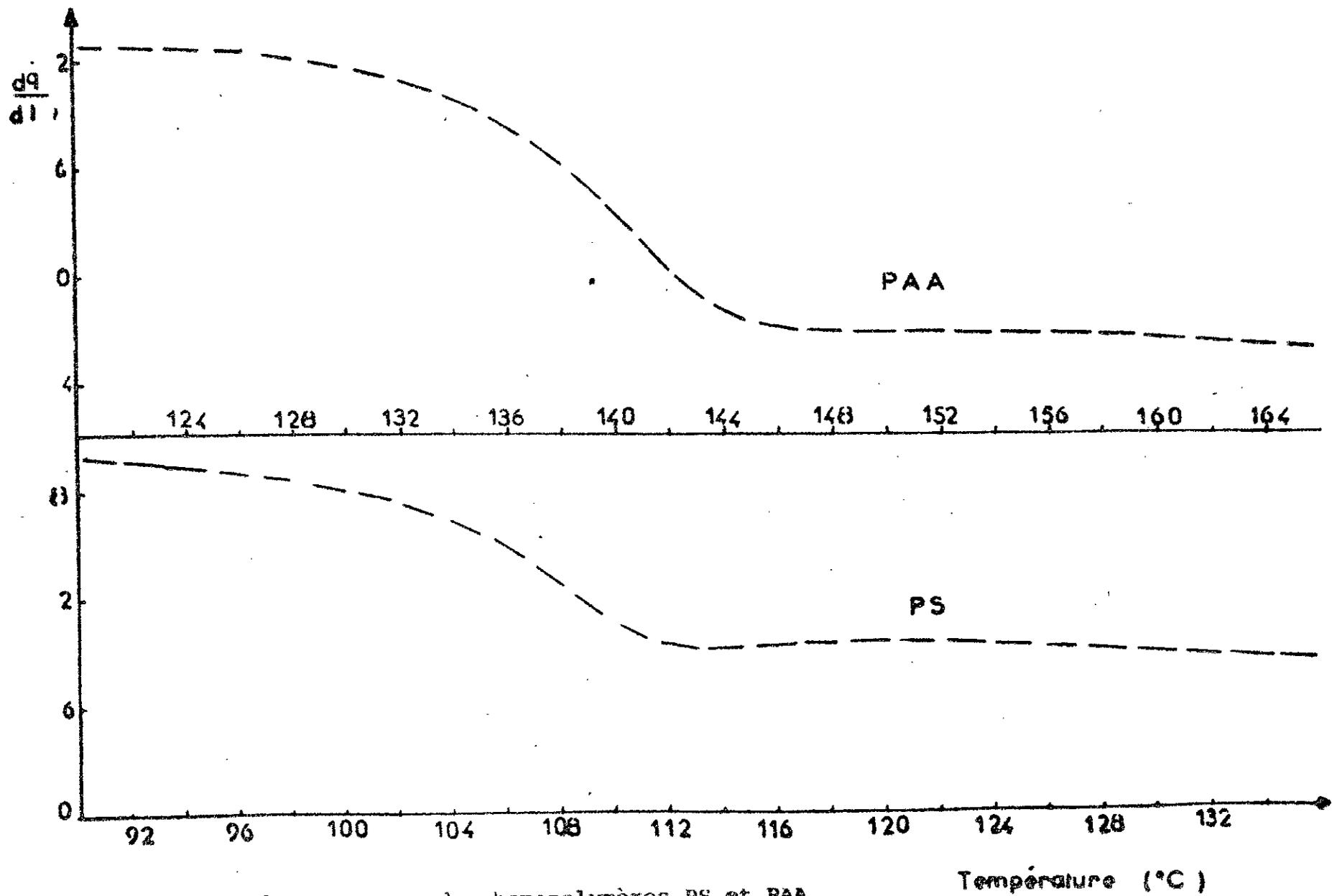


Figure 15 : Thermogrammes des homopolymères PS et PAA

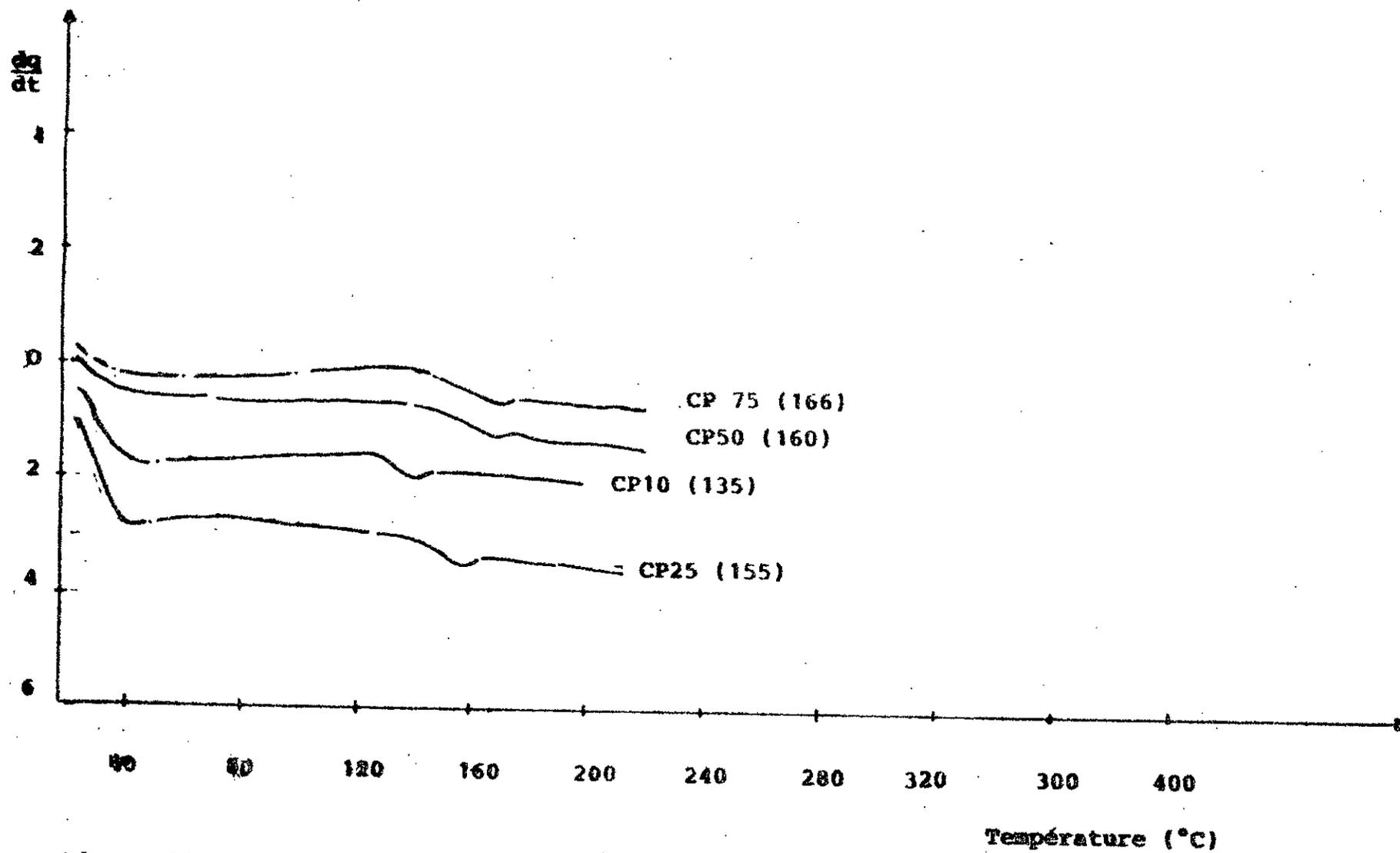


Figure 15 : Thermogrammes des copolymères CP.

IV. - PRINCIPE DE L'ANALYSE ENTHALPIQUE

Le principe de cette analyse est basé sur le maintien de l'échantillon et de la référence à une certaine chaleur dq .

La relation donnant cette quantité de chaleur par unité de temps s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{dq}{dt}\right)_E - \left(\frac{dq}{dt}\right)_R \quad (1)$$

où : $\left(\frac{dq}{dt}\right)_E$: est la quantité de chaleur fournie par unité de temps à l'échantillon

$\left(\frac{dq}{dt}\right)_R$: est la quantité de chaleur fournie par unité de temps à la référence.

Les thermogrammes de (DSC) représentent la variation de chaleur par unité de temps $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ en fonction de la température T . Cette quantité de $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ chaleur est proportionnelle à la capacité calorifique (62). On peut déterminer à la température de transition vitreuse (t_g) la variation du saut de capacité calorifique de l'échantillon, ΔC_p , suivant la relation :

$$\Delta \left(\frac{dq}{dt}\right) = \left(\frac{dq}{dt}\right)_1 - \left(\frac{dq}{dt}\right)_v = K.m. \Delta C_p$$

$\left(\frac{dq}{dt}\right)_1$ et $\left(\frac{dq}{dt}\right)_v$ sont les quantités de chaleur après et avant la transition vitreuse, m est la masse de l'échantillon, K est une constante électronique englobant la sensibilité et la vitesse de chauffe.

1.1 Détermination des t_g à partir des thermogrammes :

Le t_g correspond à l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe $dq/dt = f(T)$ (figure 15').

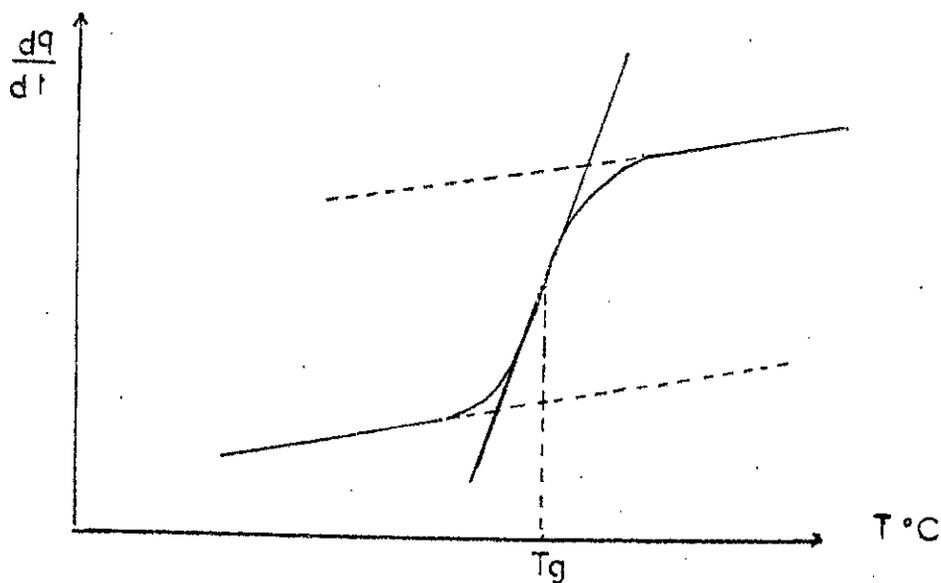


Figure 15' : Détermination graphique des t_g

IV.2 Résultats

La figure (16) montre les thermogrammes du mélange DGEBA/ copolymère acide acrylique-styrène (CP10).

Les prélèvements sont effectués à des intervalles de temps précis. Le tableau (XX) rassemble les valeurs des t_g enregistrées en fonction des temps de réticulation.

Temps (heures)	T_g ($^\circ C$)
1	135
2	133
3	132
4	131

Tableau XX : T_g des différents prélèvements du mélange DGEBA/CP₁₀.

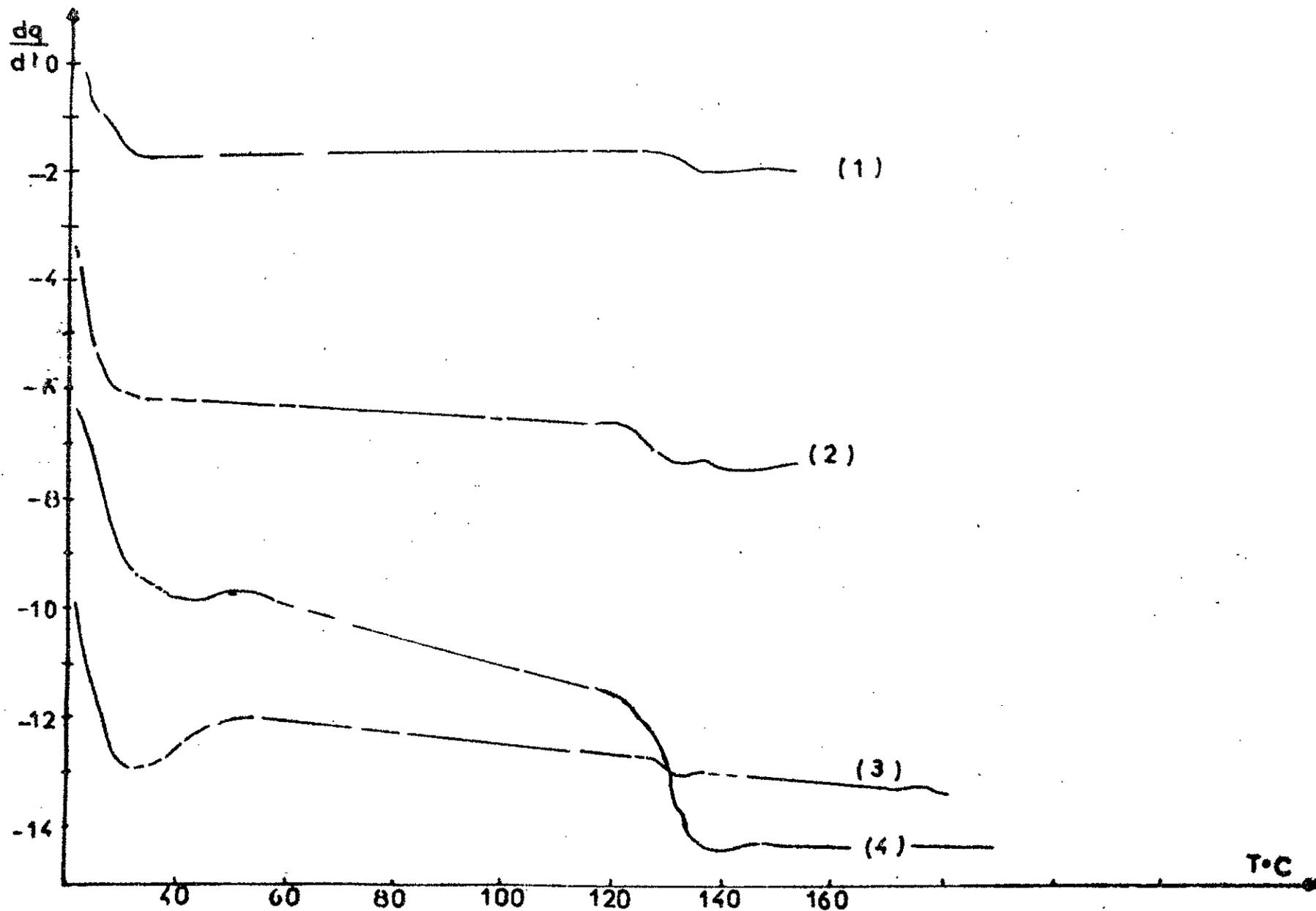


Figure.16 : Thermogrammes $\frac{dq}{dT} = f(T)$ des réticulés après 1H (1), 2H (2), 3H (3), 4H (4)

La variation du T_g observé se situe entre 135°C et 131°C . Elle est comprise entre les transitions vitreuses des homopolymères PS (111°C) et PAA (144).

La température enregistrée après 1 heure de réaction (135°C) correspond à la température de transition du CP_{10} qui est l'un des constituants du mélange.

Les valeurs des T_g mentionnées dans le tableau (XX) font apparaître une variation très faible de la température de transition vitreuse en fonction du temps (1° par heure). Ce résultat ne nous a pas permis de dégager les conditions pour mener une étude cinétique cohérente.

CHAPITRE V

ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES

V.1 - Généralités sur les adhésifs :

1.1 - Introduction

Le collage est un moyen d'assemblage au même titre que la soudure ou le clouage. De nos jours, les adhésifs sont présents un peu partout. Une attention particulière est portée à l'adhésion polymère - métal.

Son importance pratique ne cesse d'augmenter dans les diverses industries comme les revêtements, les peintures, les vernis, l'emballage et d'autres applications particulières (aéronautique, médecine, etc ...).

De nombreux travaux ⁽⁶³⁾ ont été déjà publiés dans le cas général de l'adhésion des polymères.

Packam ⁽⁶⁴⁾ s'est intéressé à l'adhésion entre métaux et polyéthylène ou polyoléfines.

Les travaux de Schonhorn ⁽⁶⁵⁾ apportent une contribution importante à l'étude du mécanisme de rupture des assemblages adhésifs en fonction des modifications physiques et chimiques des interfaces en présence. La mouillabilité de la surface, selon ce dernier, n'est pas un critère suffisant pour assurer une bonne adhésion.

Les travaux de Mittal ⁽⁶⁶⁾ concernant la définition d'un certain nombre de critères thermodynamiques relatifs à l'adhésion sur les surfaces de polymère.

Notons que malgré le nombre élevé d'études consacrées aux phénomènes d'adhésion, les lois contrôlant cette dernière sont encore relativement mal connues.

Des mises au point sur les différentes théories d'adhésion ont été publiées (67,68).

Il en ressort qu'aucune théorie globale n'est susceptible d'expliquer l'ensemble des phénomènes qui interviennent lors de la détermination de la résistance d'un assemblage collé.

1.2 - Théorie de l'adhésion

L'aspect pluridisciplinaire de l'étude des phénomènes d'adhésion est illustré par la diversité des théories, qui s'y rapporte.

Les principales théories de l'adhésion sont : les théories : mécaniques, électrique, de la diffusion, de l'adsorption thermodynamique, de la liaison chimique et des couches de faible cohésion.

Nous rappelons brièvement le principe de chacune de ces théories.

1.2.1 - La théorie mécanique : (69,70,71)

Cette théorie stipule que l'adhésion est dûe principalement à la pénétration de la colle dans les pores ou dans les aspérités du substrat. Une bonne adhésion est favorisée par un mouillage de la surface à coller. Les zones non mouillées constituent des amorces de rupture.

1.2.2 - La théorie électrique : (72,73)

Cette théorie qui explique l'adhésion par le biais du phénomène électrostatique est appelée aussi théorie électrostatique.

Le système adhésif/ substrat est comparé dans cette théorie à un condensateur plan.

L'attraction électrostatique est liée à la double couche électrique qui se forme lorsque deux matériaux de nature différente (polymère-substrat) sont en contact :

1.2.3 - La théorie de la diffusion : (74)

Cette théorie explique l'autoadhésion entre deux matériaux macromoléculaires. L'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules entre les deux surfaces de polymères.

Cependant, le modèle de diffusion ne s'applique que dans le cas où les adhésifs sont mutuellement solubles (compatibles) et que les macromolécules présentent une mobilité suffisante.

1.2.4 - La théorie de l'adsorption thermodynamique (75,76,77)

L'adhésion, dans ce modèle est fonction du mouillage liquide-solide au moment du contact entre les substrats destinés à être assemblés.

Les modèles de Girifalco et Fowkes sont les plus utilisés pour l'explication des phénomènes résultant du contact liquide-solide.

1.2.5 - La théorie de la liaison chimique (78,79,80)

Selon cette théorie, l'adhésion résulte de la formation de liaisons chimiques covalentes entre la colle et le substrat. L'adhésion du caoutchouc sur le laiton par le biais de la réaction entre les atomes de soufre et ceux du cuivre est un exemple typique de cette théorie.

1.2.6 - La théorie des couches de faible cohésion

La propagation de la rupture se produit selon Bikermann⁽⁸¹⁾ dans une couche interfaciale de faible cohésion qui s'étale entre l'adhéré et l'adhésif. La propagation à l'interface est selon lui, peu probable.

L'auteur distingue plusieurs classes de couches interfaciales de faible cohésion. Elles sont constituées soit d'air lorsqu'il n'y a pas mouillage par le polymère ou de substances étrangères (additifs, polluants) de faibles masses moléculaires qui migrent vers l'interface ; soit de produit de réaction chimique qui se développe à l'interface entre l'air et les adhérents ou entre les adhérents ou encore entre l'air, le polymère et le substrat.

1.3 - L'assemblage

Les conditions d'élaboration d'un assemblage et notamment la conception des joints adhésifs (forme, épaisseur, etc...) ont fait l'objet d'études détaillées⁽⁸²⁾.

La résistance mécanique des assemblages collés est sujette à la géométrie des pièces. Ces dernières sont conçues de façon à faciliter le maintien des assemblages durant le temps nécessaire au séchage ou à la réticulation de la colle. Généralement, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le joint de colle travaille sous des sollicitations parallèles au substrat.

En pratique, on dispose les pièces constitutives de l'assemblage de manière à ce que le joint travaille en cisaillement, afin de répartir au mieux les contraintes sur la surface collée.

Les extrémités du joint restent cependant, les zones les plus sollicitées et sont à l'origine des décollements par arrachement.

1.3.1 - Les différents types d'assemblages

Les assemblages collés sont classés généralement en trois types différents.

1.3.1.1-Assemblage en bout

Ce type d'assemblage est peu satisfaisant, car le joint de colle ne présente pas de résistance suffisante aux différentes sollicitations.

La figure 17 illustre quelques exemples d'assemblage en bout.

1.3.1.2-Assemblage par recouvrement

C'est le type d'assemblage qui convient le mieux pour le collage.

Le joint dans ce cas, est soumis à des contraintes de cisaillement.

En pratique, on distingue plusieurs types d'assemblages par recouvrement (figure 17).

1.3.1.3-Assemblage en angle

Dans les assemblages en angle, les joints de colle sont sollicités en pelage.

L'efficacité de ce type de collage est fonction de la direction des contraintes appliquées.

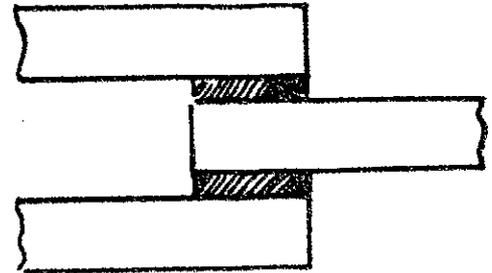
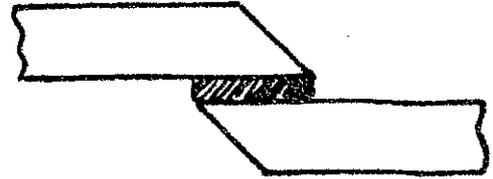
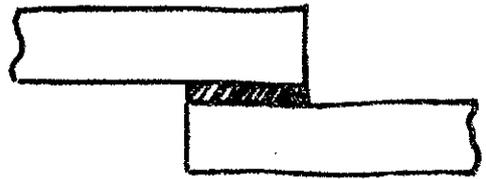
La figure 17 rassemble quelques exemples d'assemblage en angle.

Notons que d'autres formes de joints ont été décrites et commentées (83) tels que le joint rainuré, le joint à entaillé, etc...

1.4 - Résistance du joint adhésif

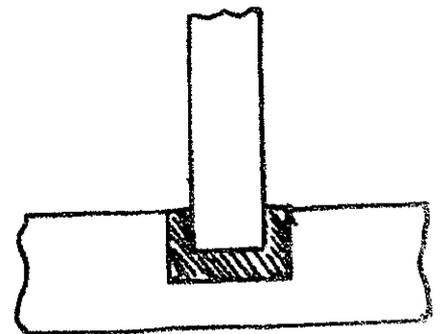
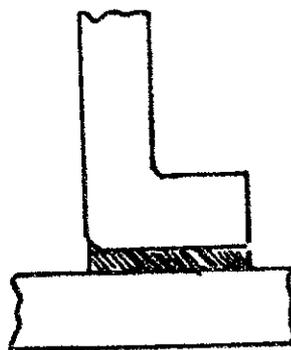
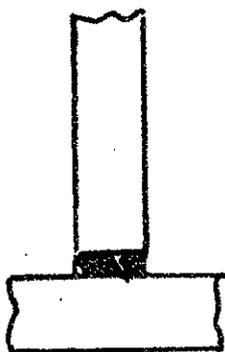
La résistance d'un joint adhésif est déterminée par deux tests différents :

- Les essais destructifs
- les essais non destructifs



Assemblage en bout

Assemblage par recouvrement



Assemblage en angle

Figure. 17 ~ Exemples d'assemblage

1.4.1 - Essais destructifs

Ces essais sont effectués sur des éprouvettes standardisées. La standardisation permet de comparer les résultats obtenus et d'évaluer la tenue à la rupture des différents joints testés .

Les tests destructifs, permettent également l'étude du comportement de l'assemblage en fonction des conditions d'utilisation (température, humidité, rayonnement, etc ...).

Lors de ces essais, la rupture peut se produire soit :

- dans le support : le test n'apporte pas d'information sur l'adhésif.
- à l'interface : le test donne une indication sur les caractéristiques adhésives de la colle.
- dans l'adhésif : le test donne une indication sur les propriétés cohésives.

Les modes d'application des forces sur un joint adhésif sont :

- La tension ou la traction
- le cisaillement
- le pelage

Les tests de rupture par traction ou cisaillement sont employés généralement dans l'analyse des adhésifs rigides.

Le test de pelage est employé exclusivement dans le cas des assemblages souples résultants de la flexibilité de l'adhésif et du substrat.

Nous présentons brièvement ci-dessous, les différents tests de rupture en fonction des différentes sollicitations.

1.4.1.1-Essais en traction (84,85)

L'adhésif est soumis dans cet essai à des efforts de traction de sens opposé, appliqués perpendiculairement au plan de l'assemblage (figure 18).

La contrainte à la rupture calculée est égale au rapport de la charge maximale (F) sur la surface de contact (S) : $\sigma = F/S$.

Il a été observé ⁽⁸⁶⁾ que l'épaisseur de la couche adhésive influe sur la valeur de la contrainte à la rupture. Celle-ci diminue lorsque l'épaisseur du joint augmente.

1.4.1.2-Essais en pelage (87,88)

Le pelage résulte d'une traction localisée à l'extrémité de l'assemblage et peut être effectué par les tests en T ou à 180° (figure 18).

La résistance du pelage est évaluée à partir du rapport de la force (F) - qui provoque la rupture le long de l'éprouvette - sur la largeur de celle-ci.

Théoriquement, le test de pelage sert à calculer l'énergie de rupture de l'adhésif ⁽⁸⁹⁾.

$$W_a = F/\omega$$

où F désigne la force de pelage, ω la largeur du front de séparation.

1.4.1.3-Essais de cisaillement ⁽⁹⁰⁾

Dans ces essais, le joint adhésif à simple recouvrement est soumis à des forces parallèles au plan d'assemblage et de sens opposé (figure 18).

La résistance à la rupture est une contrainte moyenne obtenue en divisant la charge maximale (F) par la surface (S) du joint de colle. Elle dépend de la longueur de recouvrement, des dimensions du substrat et de l'épaisseur de la couche adhésive ⁽⁹¹⁾.

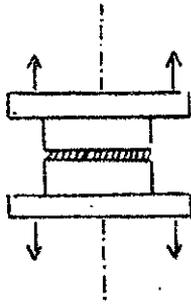
1.4.2 - Essais non destructifs

Les essais non destructifs sont surtout employés dans l'industrie.

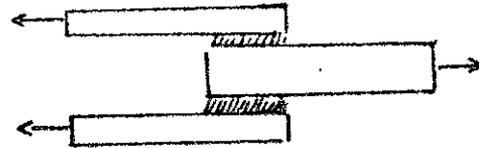
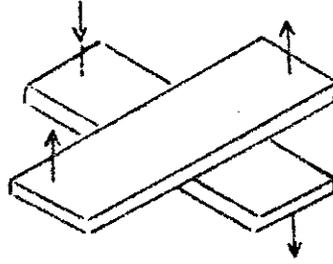
Ils servent à détecter les cavités au niveau du joint surtout dans les assemblages métalliques.

Ils ne sont pas effectués sur des éprouvettes standards, mais sur les pièces définitives assemblées selon leur conditions d'utilisation.

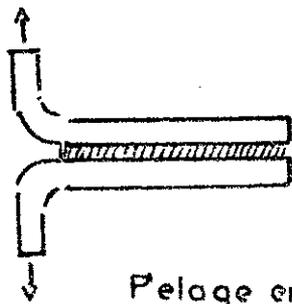
Les paramètres déterminés par ces méthodes englobent les propriétés mécaniques - acoustiques - électriques et thermiques d'un assemblage.



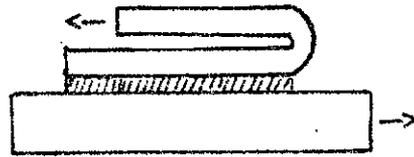
Essai en traction.



Essai en cisaillement



Pelage en T



Pelage à 180°

Essai en pelage

Figure 18 : Exemples d'essais destructifs

V.2 - Techniques expérimentales

Nous avons procédé à des tests de cisaillement sur des supports en aluminium. Le joint est constitué d'un mélange de copolymères synthétisés et de résine époxy (DGEBA) formulé selon les conditions de réticulation mises au point précédemment. Le but visé par l'étude des propriétés mécaniques est de situer les performances de nos adhésifs.

2.1 - Méthode de préparation des joints adhésifs

La réalisation des joints nécessite une préparation particulière car de nombreux paramètres (état de surface, application ...) influent sur les propriétés d'adhérence ⁽⁹²⁾.

Nous avons procédé aux opérations suivantes :

- préparation de la surface des substrats
- préparation de la colle
- assemblage et activation par chauffage

2.1.1 - Préparation des surfaces

On a utilisé des substrats standardisés constitués de plaquettes d'aluminium rectangulaires ayant pour dimensions : 100 X 25 X 1 (mm). La surface du joint est de 6,25 cm². La préparation des substrats comporte une série d'opérations ^(93,94) avant l'application de la colle.

Il a été établi ⁽⁹³⁾ également, qu'une colle adhère mieux sur une surface fraîchement préparée.

L'action de l'oxygène ou de l'humidité sur celle-ci altère les propriétés d'adhérence.

Nous avons procédé selon le mode opératoire suivant :

Les plaquettes d'aluminium sont plongées dans un bain d'acide sulfochromique pendant 6 heures puis rincées abondamment à l'eau. Elles sont ensuite traitées à l'éthanol, liquide hygroscopique, pour enlever la couche d'eau en surface et éliminer les impuretés restantes.

Les plaquettes ainsi traitées sont ensuite séchées à l'étuve.

2.1.2 - Préparation de la colle

L'adhésif utilisé dans notre travail est constitué par un mélange résine-époxy-copolymères en présence d'une amine tertiaire (T.E.A) comme catalyseur de réticulation.

Deux sortes de résine époxy ont été employées, le diglycidylether du bisphenol A (DGEBA) et le polyisoprène α, ω diepoxydé (PI).

Les composés utilisés comme " durcisseurs " sont les copolymères (styrène-acide acrylique) statistiques de compositions variables et l'alterné (anhydride maléique-styrène).

Le mélange résine-durcisseur, n'étant pas suffisamment fluide pour mouiller convenablement la surface des substrats, est dissous dans un minimum de solvant organique (acétone).

L'emploi d'un solvant volatil est recommandé, car la faible porosité des substrats utilisés rend difficile son élimination par les côtés latéraux du joint.

Cependant le temps et la température de séchage fixés (2 h à 100°C), contribuent efficacement à l'élimination de toute trace de solvant et ce malgré la faible surface d'évaporation.

Il est en effet nécessaire qu'il n'y ait plus de solvant dans le joint, car même sous forme de traces il joue un rôle de plastifiant et diminue l'adhésion ⁽⁹⁴⁾.

2.1.3 - Assemblage et activation

La colle fluide est appliquée manuellement. Elle est répartie uniformément sur la surface des substrats à l'aide d'une spatule.

Les deux parties sont ensuite assemblées par un joint de simple recouvrement. La surface couverte est de 6,25 cm².

Les plaquettes constitutives des substrats assemblés sont alignées selon le schéma de la figure 19.2.

Pour assurer le parallélisme des échantillons ainsi que leur positionnement fixe au moment de l'application de la pression, nous avons utilisé une règle usinée munie d'une vis excentrique permettant la réalisation simultanée de 15 collages.

Une pression d'environ 30 K Pa est appliquée sur la surface du joint à l'aide d'un ressort taré afin d'assurer un contact vertical permanent.

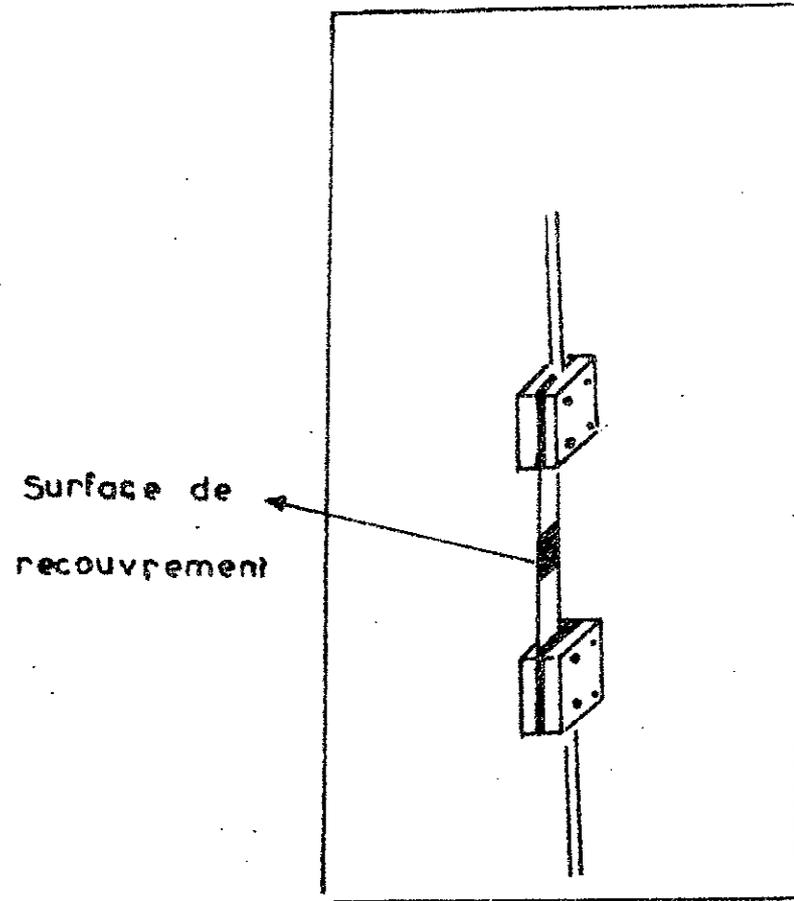


Fig 19.2: Montage d'une éprouvette en Al entre les mâchoires de la machine d'essai

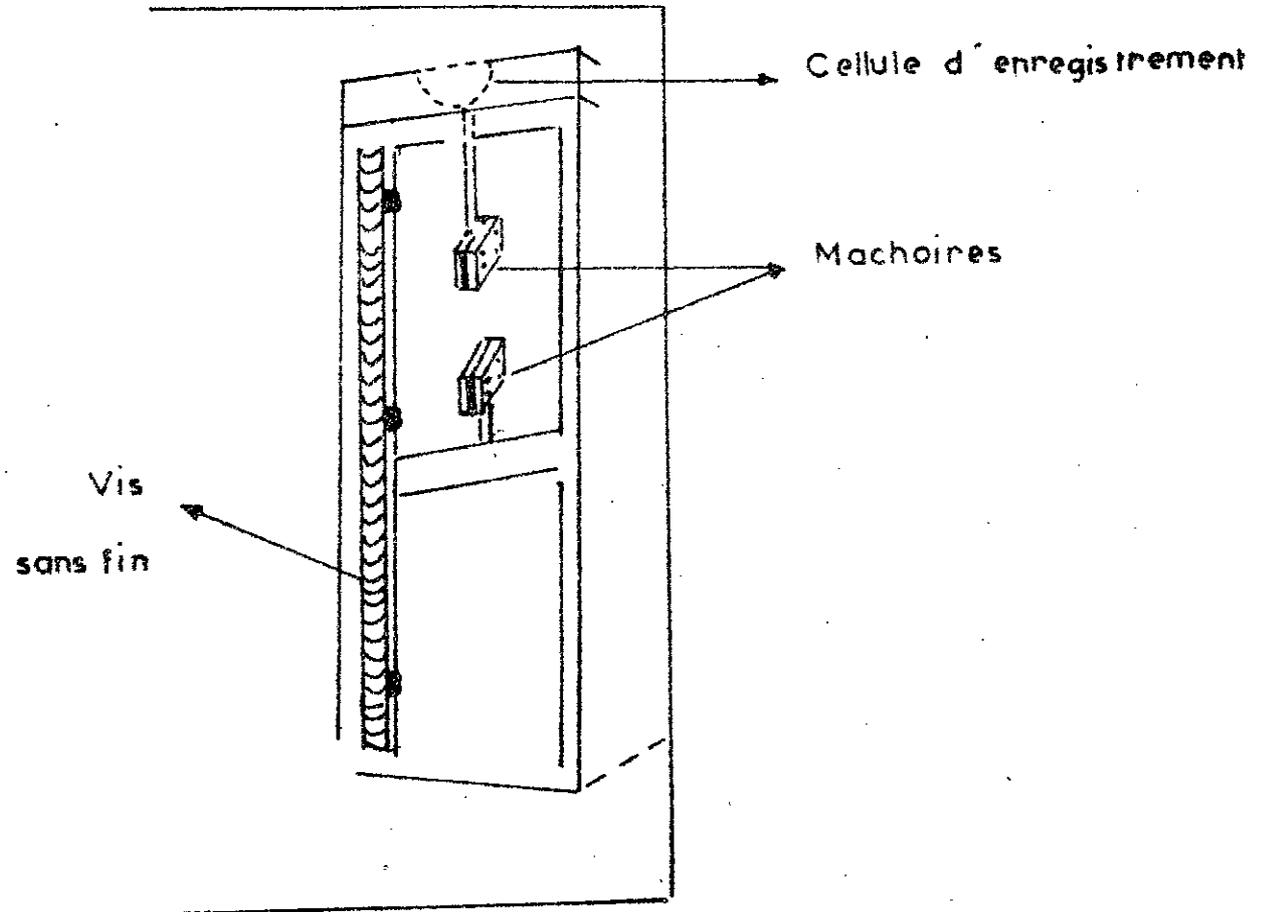


Fig 19.1 : Machine pour essai de cisaillement (Instron)

Tout le montage est ensuite introduit dans une étuve ventilée afin d'activer la réticulation ou la prise de la colle.

Les paramètres d'activation (temps, température) sont ceux déterminés lors de l'étude cinétique de réticulation (2 h et 100°C).

Le chauffage est arrêté 2 heures après l'introduction du montage.

On laisse l'ensemble revenir progressivement à la température ambiante.

Le montage est ensuite retiré de l'étuve et la pression exercée sur les joints est supprimée.

Le contrôle visuel de l'état des échantillons après cette opération nous conduit à noter les points suivants :

- tous les joints sont rigides
- les extrémités des joints débordent légèrement de la surface de recouvrement des substrats. Le chauffage et l'élimination du solvant ont provoqué un écoulement de la colle.
- La surface de recouvrement varie légèrement, sans toutefois être significative, d'un échantillon à l'autre. Ceci est dû au glissement des plaquettes l'une par rapport à l'autre lors de l'application de la pression sur le joint.

2.2 - Test de rupture

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la résistance des assemblages collés est déterminée par des tests de cisaillement.

Nous avons effectué des essais en fonction des paramètres suivants :

- La température
- la composition du durcisseur et de la masse
- la nature de la résine époxy

Dans un but comparatif, nous avons également testé la résistance de l'araldite.

2.2.1- Description de l'appareillage

L'appareil utilisé est une machine de traction de type INSTRON 115. Il est muni d'un système mécanique constitué de deux machoires.

La mâchoire inférieure est mobile. Elle est fixée rigidement à une barre, elle même entraînée transversalement par la rotation d'une vis sans fin.

La mâchoire supérieure est fixe. Elle est associée à un capteur de force relié au système d'enregistrement figure 19.1.

La mâchoire est dotée d'une chambre thermostatée qui, couplée au montage, permet d'effectuer des essais aux températures désirées.

2.2.2- Principe de la méthode d'essai

Le principe de la méthode d'essai de cisaillement repose sur la fixation de l'éprouvette par l'une de ses extrémités à la mâchoire fixe supérieure.

L'autre étant encastrée dans la mâchoire mobile inférieure (figure 19.2).

Afin d'assurer un bon parallélisme des plaquettes d'aluminium supérieure et inférieure, nous avons intercalé des câles d'épaisseur appropriées de part d'autres des extrémités de l'éprouvette.

Ce système évite tout gauchissement du support dans la région du collage et empêche les ruptures par clivage.

La contrainte à la rupture du joint est donnée par la relation suivante :

$$\tau = F/S$$

F étant la charge maximale appliquée au moment de la rupture de l'assemblage, elle correspond au maximum de la courbe d'enregistrement.

S est la surface du joint de recouvrement.

Notons que la vitesse d'étirage doit rester constante pour tous les essais afin de comparer les résultats des différents joints étudiés.

Cinq essais identiques sont effectués pour chaque copolymère testé à cause de la dispersion des valeurs.

2.2.3- Nature de la rupture de l'assemblage collé

L'assemblage est constitué de cinq éléments classés dans l'ordre suivant :

substrat n° 1 - interface - adhésif - interface - substrat N°2 -

La tenue mécanique de l'assemblage est la résistance à la rupture de l'élément le plus faible.

Deux types de rupture peuvent se produire :

" adhésive " ou " cohésive ".

La rupture est dite " cohésive " lorsqu'elle a lieu dans l'adhésif. Elle est dite " adhésive " lorsqu'elle a lieu à l'interface adhésif-substrat.

Pour situer la fracture au sein du joint, nous avons examiné, après séparation, l'état des surfaces par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un appareil de type BAUSH-Nanolab 2000.

Dans tous nos essais, nous observons un mode de rupture "mixte" à la fois cohésif et adhésif excepté ceux de l'araldite, où il est essentiellement " adhésif ".

La rupture adhésive se traduit par un décollement intégral qui se produit entre l'adhésif et le substrat. Aucun résidu ne subsiste sur ce dernier.

Par contre, dans la rupture cohésive, on constate sur les deux substrats des résidus adhésifs.

L'examen microscopique fait ressortir une couche de colle discontinue (figure 20.a).

Nous avons observé ce phénomène dans l'ensemble des surfaces examinées où l'on constate des parties couvertes et d'autres lisses.

La partie manquante sur l'un des substrats se retrouve exactement sur l'autre (figure 20.b).



Fig 20 b

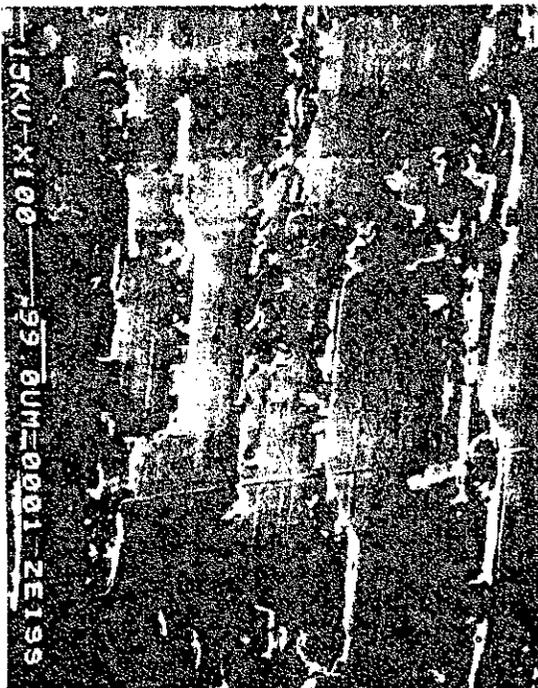


Fig 20 a

Figure 20 : état de surface des éprouvettes métalliques (Al)
Clichés de microscopie électronique.

La rupture cohésive, caractérisée sur les photos par les surfaces couvertes, semble augmenter avec la composition en styrène.

Les surfaces lisses caractérisent les ruptures adhésives. Toutefois il semble qu'une véritable rupture à l'interface ne se produit pratiquement jamais selon BIKERMAN (81).

Ce que l'on considère microscopiquement comme une rupture adhésive est en fait une rupture cohésive à l'intérieur d'une couche de moindre résistance.

Quand l'épaisseur du joint adhésif est faible, la fracture peut se propager le long de l'interface et devenir une rupture adhésive.

Ce qui donne lieu sur la photo, aux surfaces lisses. Inversement quand la fracture traverse une zone de sur épaisseur due à la non-uniformité de la couche de colle, elle revient au sein de l'adhésif pour créer la rupture adhésive.

Ce qui explique l'existence de la rupture "mixte" cohésive - adhésive ".

2.3 - Résultats expérimentaux

Le tableau (XXI) regroupe les valeurs de la résistance moyenne ($\bar{\sigma}$) au cisaillement des joints adhésifs issus des réticulations (DGEBA - copolymères).

Les copolymères utilisés comme durcisseurs sont constitués d'acide-acrylique et de styrène. Le copolymère référencé (CA) est un copolymère alterné composé d'anhydride maléique et de styrène.

Il est utilisé également comme agent de réticulation de la résine (DGEBA).

L'araldite (Ar) est un adhésif commercial.

La comparaison des résultats enregistrés, nous permet de situer les performances de nos produits.

Les masses molaires des différents copolymères sont déterminées par GPC (figure 7).

Les valeurs de la résistance au cisaillement ($\bar{\sigma}$) à 25°C des joints utilisant un "durcisseur" identique et des résines différentes (DGEBA ou PI) sont résumées dans les tableaux XXII et XXIII.

Le tableau XXIII illustre également le comportement des joints formé de couples (DGEBA - copolymère alterné) et (PI - copolymère alterné) à différentes température.

Ref	%Styr.	Mn	Mp	Mp/Mn	($\bar{\epsilon}$) Résistance moyenne au cisaillement en $N(cm^2)^{-1}$		
					25°C	50°C	100°C
CP75	25	96 600	134 954	1,39	257,5	178,5	
CP50	50	110 000	135 337	1,23	343,6	286	
CP25	75	78 200	179 101	2,29	381	353	104
CP10	90	86 200	108 225	1,25	379	284	176
CA	50	83 300	116 196	1,39	184,3	177,4	142
A _r	-	-	-	-	216,5	201,5	192

Tableau XXI : Résistance au cisaillement des différents joints adhésifs
Système DGEBA-copolymère Ac. styrène.

RESINE-DURCISSEUR	% STYRENE	Résistance moyenne au cisaillement à 25°C ($\bar{\epsilon}$) en $N (cm^2)^{-1}$
DGEBA/CP	75	381
PI/CP	75	220
A _r	-	216,5

Tableau XXII : Résistance moyenne au cisaillement des 3 systèmes étudiés.

RESINE-DURCISSEUR	$\bar{\epsilon}$ en $N (cm^2)^{-1}$		
	25°C	50°C	100°C
DGEBA/CA	184,3	177,4	142
PI/CA	173,6	97,6	85
A _T	216,5	201,5	192

Tableau XXIII : Variation de ($\bar{\epsilon}$) en fonction de la température pour les 3 systèmes étudiés (durcisseur = C.A).

2.4 - Discussion des résultats

2.4.1 - Influence de la composition en styrène

Sur la figure (21) $\bar{\epsilon}$ est portée en fonction de la teneur en styrène à deux températures différentes (25°C, 50°C).

On constate que la résistance au cisaillement croît avec la teneur en styrène jusqu'à atteindre un maximum pour un pourcentage de 75 %. Au delà de cette composition on observe une chute de ($\bar{\epsilon}$) plus ou moins accentuée.

Elle semble en effet être plus accentuée à 50°C qu'à 25°C.

Il est probable que la masse du copolymère influe sur la résistance au cisaillement. On remarque en effet que le maximum de la résistance situé à 75 % en styrène, correspond à la plus faible masse (78 200) des copolymères utilisés.

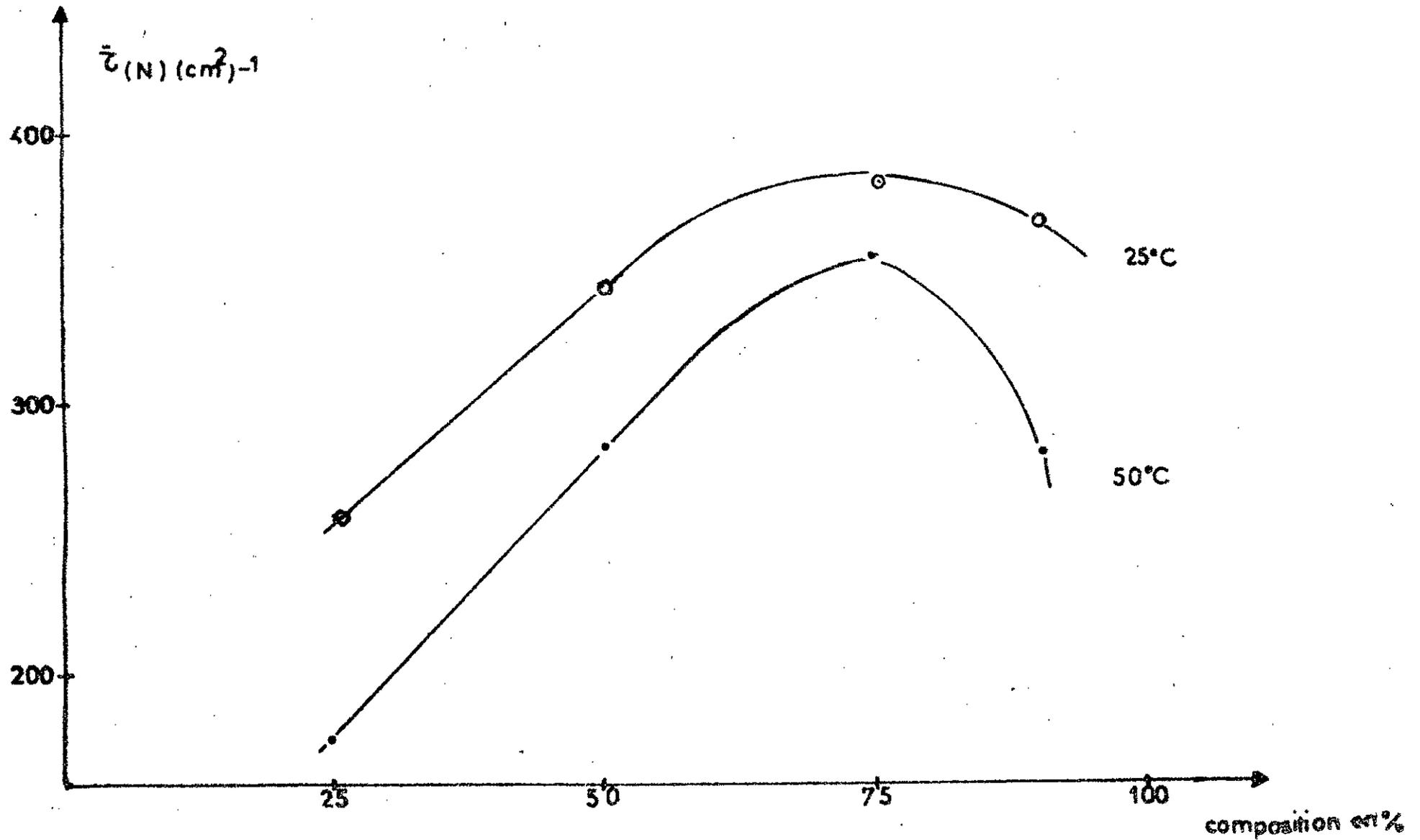
Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les faibles masses pénètrent plus facilement dans les microactivités de surfaces et permettent un accroissement du nombre de liaison du type Van der Waals (69,70).

2.4.2 - Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur la tenue du joint adhésif concerne quatre échantillons différents :

- les CP₁₀ et CP₂₅

Figure .21 - $\bar{c} = f(\text{composition en styrène})$. Durcisseur CP.



- le copolymère alterné (CA)
- l'araldite commerciale.

Pour chaque échantillon étudié, cinq essais sont effectués.

La représentation graphique (figure 22) montre la variation de ($\bar{\epsilon}$) en fonction de la température d'essai.

Pour des compositions identiques en styrène, on note une chute de la résistance avec l'augmentation de la température. L'allure générale des courbes relatives au CP₁₀ et CP₂₅ présente une chute brutale de la résistance au delà de 50°C.

Le CP₁₀ qui a une composition de 90 % en styrène semble plus résistant que le CP₂₅ (75 %) en styrène à la température de 100°C.

Entre 25 et 50°C, l'araldite et le copolymère alterné présentent une faible variation de ($\bar{\epsilon}$).

La diminution de la résistance enregistrée entre 50 et 100°C est minime pour ces deux types de joints.

A 100°C, la tenue de leur joint est meilleure que celle du CP₂₅.

Les variations brusques enregistrées dans les échantillons à forte teneur en styrène peuvent être interprétées.

La résistance mécanique du joint est assurée par les motifs styrènes. La structure du joint au cours de la sollicitation, notamment l'organisation des phases individuelles dans le copolymère, est perturbée par l'augmentation de la température.

Quand celle-ci atteint une valeur critique, les motifs styrènes assurant la résistance mécanique du joint perdent leurs propriétés individuelles et entraînent ainsi une chute plus accentuée de la tenue au cisaillement.

En résumé, nous avons noté que les joints utilisant les copolymères à forte concentration en styrène présentent une meilleure résistance au cisaillement que l'araldite et le copolymère alterné.

Cette performance est cependant limitée au domaine de température compris entre 25°C et 50°C.

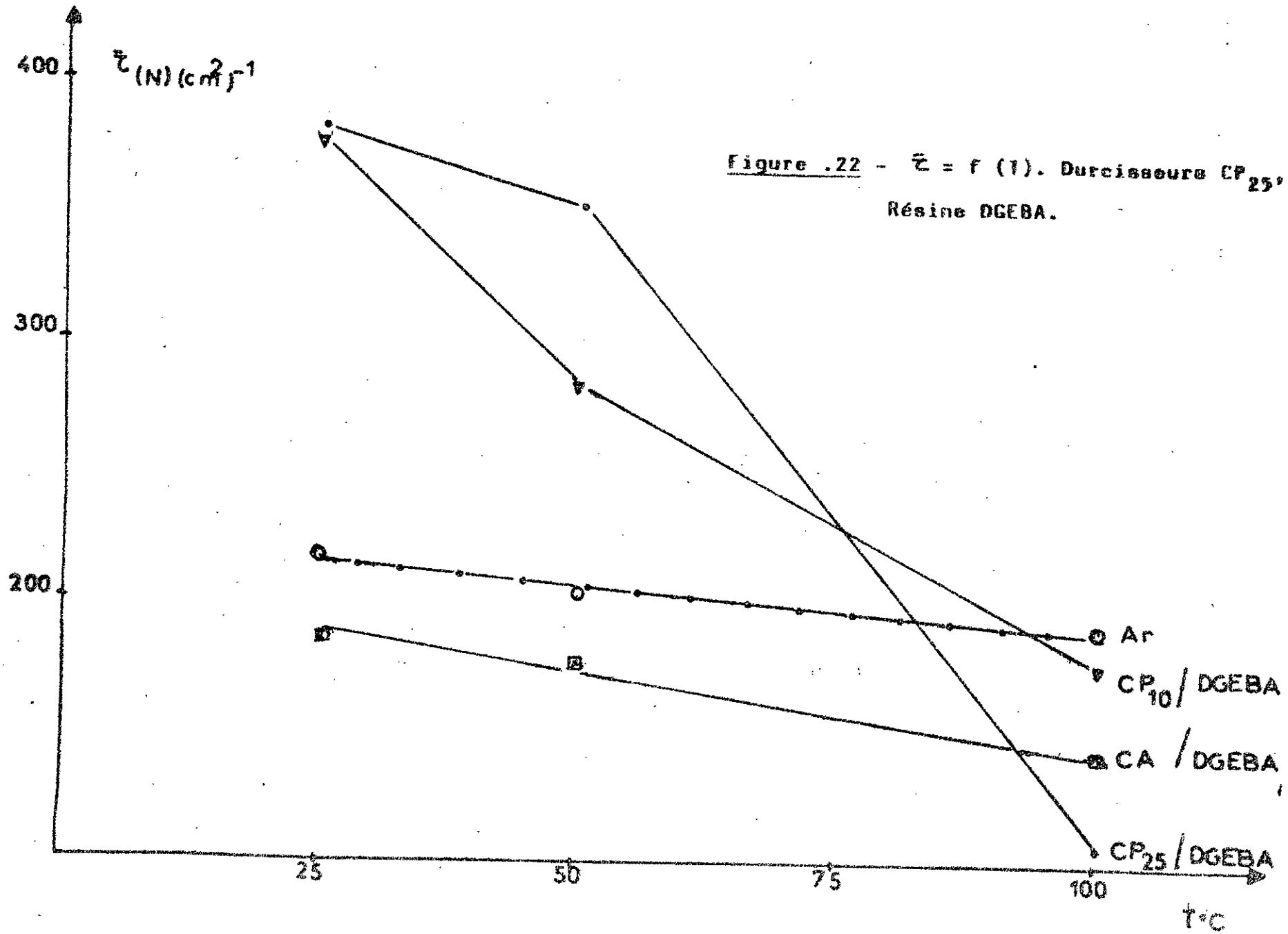


Figure .22 - $\bar{z} = f(T)$. Durcisseurs CP₂₅, CP₁₀, CA
Résine DGEBA.

L'araldite et le copolymère alterné ont une résistance inférieure à température ambiante, mais leur joint cède d'une manière plus uniforme avec la montée de la température.

2.4.3 - Influence de la résine

Les joints adhésifs utilisant le polyisoprène (PI) ω, ω diepoxydé comme résine, montrent une résistance au cisaillement plus faible que celle obtenue dans les autres systèmes utilisant le DGEBA.

Les tableaux (XXI) et (XXIII) résument les valeurs obtenues dans les deux cas.

L'agent de réticulation étant le même pour chaque couple utilisé.

Les durcisseurs sont soit le CP₂₅ dont la composition (75% en styrène) a montré la plus haute performance, soit le copolymère alterné (CA).

Le comportement du joint utilisant la résine (PI) est également étudié en fonction de la température d'utilisation. Pour définir ce comportement, l'évolution de la résistance mesurée est comparée à celle obtenue dans le cas du (DGEBA) pour les mêmes températures.

La figure (23) représente la variation de ($\bar{\tau}$) en fonction de la température d'utilisation des joints (DGEBA/CA), (PI/CA) et araldite.

L'observation commune que l'on peut tirer à partir de la figure (23) est que la résistance au cisaillement décroît avec l'augmentation de la température dans tous les cas étudiés (araldite - DGEBA - PI).

Dans le cas de l'araldite la variation de ($\bar{\tau}$) est uniforme.

Elle diminue progressivement avec la montée en température.

La variation de la résistance à la rupture du joint utilisant le DGEBA suit la même progression que l'araldite sauf qu'elle marque une augmentation de la pente au delà de 50°C.

Enfin pour le dernier cas qui utilise la résine (PI), on constate une diminution plus accentuée de $\bar{\tau}$ entre 25 et 50°C.

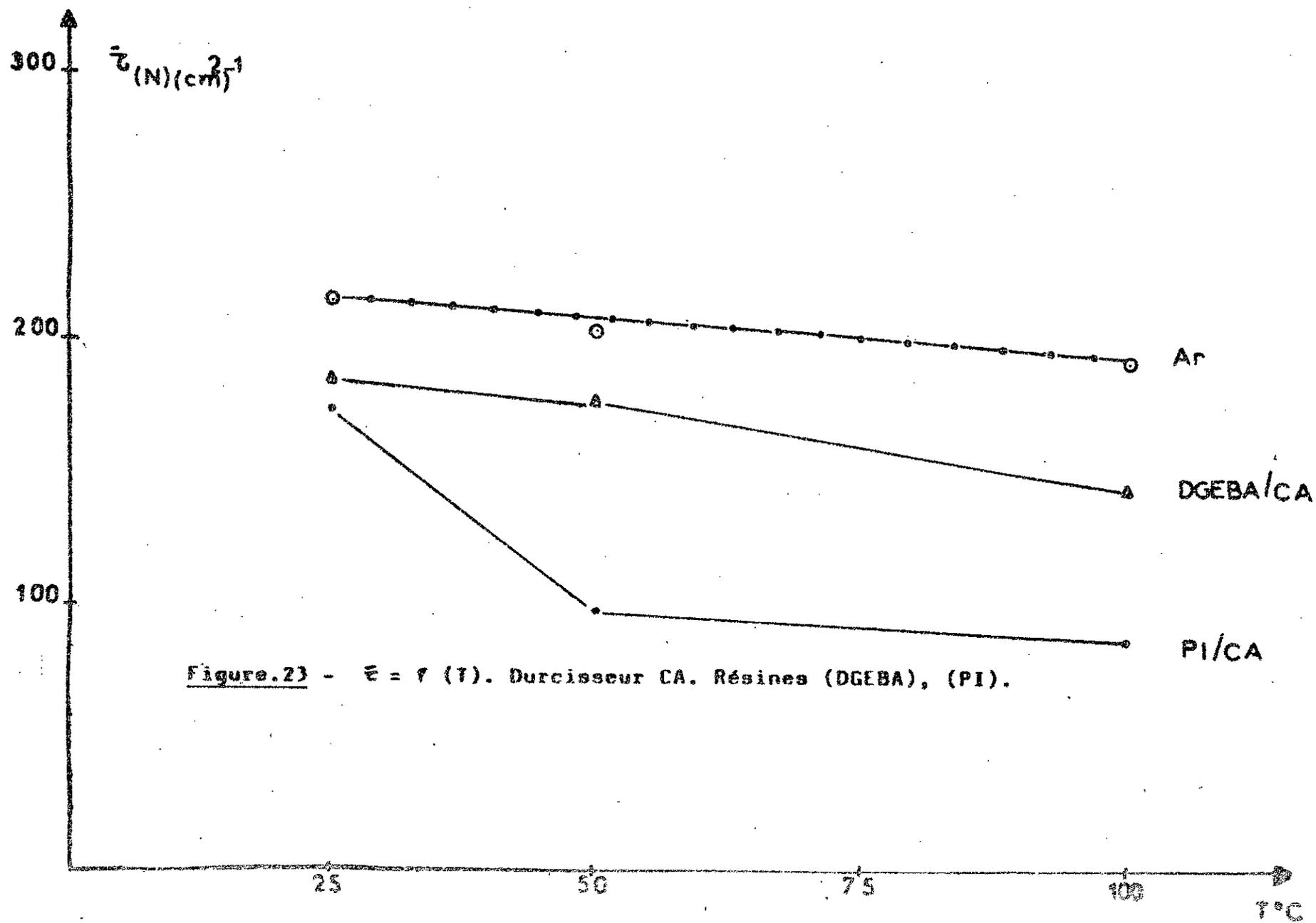


Figure.23 - $\bar{n} = f(T)$. Durcisseur CA. Résines (DGEBA), (PI).

Dans le domaine de température 50 - 100°C, le comportement du joint rejoint ceux observés dans le cas de l'araldite et du DGEBA.

En conclusion, les joints utilisant le PI_{4,w} diepoxydé ont une résistance à 25°C légèrement inférieure à ceux utilisant le DGEBA (173,6 N (cm²)⁻¹ et 184,3 N (cm²)⁻¹. Cependant leur tenue mécanique accuse une baisse de l'ordre de 40 % à 50°C, alors que la résistance du système utilisant le DGEBA diminue légèrement. (184,3 N (cm²)⁻¹ à 177,4 N (cm²)⁻¹.

Toutefois on constate qu'entre 50°C et 100°C la baisse du système DGEBA est de 20 % alors que celle du système PI est de 13 %.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons élargi le champ d'utilisation des polymères et des copolymères à des composés appelés dans la pratique " agent de réticulation ", dont la masse molaire dépasse rarement 300.

Nous avons synthétisé par la méthode classique de la polymérisation radicalaire des composés dont la masse molaire atteint 100.000.

Ces composés sont des copolymères : acide acrylique - styrène, de différentes compositions et anhydride maléique-styrène.

Leur caractérisation par les méthodes chimiques et spectroscopique nous ont permis de mettre au point les conditions opératoires de leur réticulation avec des résines époxy.

L'étude cinétique de la réaction de réticulation menée en fonction de la température et de la composition en catalyseur (basique) a conduit à l'optimisation des conditions opératoires de ces réactions :

température = 100°C

% catalyseur basique = 100 % de la concentration en acide.

Durée de réaction : 2 heures.

Elle a également permis de déterminer les paramètres cinétiques de ces réactions du 2e ordre :

Constante de vitesse : $k_{cp} = 3,66 \cdot 10^3 \text{ eq}^{-1} \text{ l. mn}^{-1}$

$k_{CA} = 350 \cdot 10^3 \text{ eq}^{-1} \text{ l. mn}^{-1}$

Energie d'activation : $E^*_{cp} = 59,80 \text{ k.j. eq}^{-1}$

$E^*_{CA} = 50,25 \text{ k.j. eq}^{-1}$

La différence enregistrée entre les constantes de vitesse (k) des deux systèmes étudiés montre que la structure du copolymère influe sur la vitesse de réticulation, en raison des difficultés d'approche des centres actifs (fonctions acides) par les groupements oxiranes (résine).

Les énergies d'activation mises en jeu dans ces réactions sont conformes aux valeurs citées dans la littérature⁽⁵⁾ pour des systèmes utilisant des petites molécules.

L'utilisation de nos produits de synthèse dans la formulation des colles a permis de confirmer leur pouvoir adhésif et de situer leur performance par rapport à un produit commercial.

L'étude des propriétés mécaniques des joints réalisés à l'aide des différents systèmes permet de dégager les conclusions suivantes :

- Les systèmes utilisant des compositions en styrène élevées présentent une meilleure résistance au cisaillement. La contrainte () augmente de 70 % lorsque dans les mêmes conditions la composition en styrène passe de 25 % à 90 %.

- L'augmentation de la température entraîne une diminution de la résistance. Néanmoins la valeur affichée à 100°C plaide en faveur d'une conservation même partielle des propriétés mécaniques.

La perte en résistance est de l'ordre de 53,5 % à cette température.

L'utilisation d'agent de réticulation à base de copolymères permettant à la résine des sites d'accrochages plus nombreux explique le meilleur comportement de nos systèmes.

- La nature de la résine époxy influe sur la tenue du joint. Les assemblages utilisant le (DGEBA) sont plus résistants que ceux employant la résine à base de polyisoprène diepoxydé (DGEBA = 379 N. (cm²)⁻¹ PI = 220,8 N. (cm²)⁻¹).

- Les copolymères de faibles masses ont une résistance au cisaillement plus élevée.

- Bien que la vitesse de réticulation des CA soit plus élevée que celle des CP, il s'avère cependant que les propriétés mécaniques soient moins performantes.

- Le faible domaine de variation du Tg enregistré en fonction du temps (1°/heure) par (DSC) n'a pas permis de dégager les conditions nécessaires à la détermination des paramètres cinétiques de la réticulation DGEBA/CP.

Ce résultat, traduit, néanmoins sur le plan de la réticulation une cinétique assez lente. Cet aspect est également observé dans le cas de l'analyse chimique.

-L'examen visuel du joint adhésif, après les tests destructifs fait ressortir des fractures au niveau de l'interface (adhésif-substrat) ainsi que dans l'adhésif lui même.

Ces constatations sont confirmées par l'examen au M E B.

Les résultats enregistrés par cette analyse confirment, également, que la rupture cohésive, caractérisée sur les photos par des surfaces couvertes, augmente avec la composition en styrène.

B I B L I O G R A P H I E

B I B L I O G R A P H I E

- 1 . Av, Cunliffe et Coll. Polymer, 16. 654, (1975)
- 2 . Tanaka et H Kakinchi, J. Appl.Polym.Sci,11.1345, (1965)
- 3 . H. Lée et K.Neville, " Handbook of Epoxy Résines ", (1967)
- 4 . J. Schrade, " Les résines époxy ", DUNOD,. Paris, (1957)
- 5 . J.M Widmaier. Thèse de doctorat d'état.Strasbourg, (1981)
- 6 . M. Mouzali. Synthèse de SIS diepoxydé par voie anionique
Thèse de doctorat d'état - Alger (1983)
- 7 . M. Szwarc, Nature, 178, 1168, (1956)
- 8 . M. Szwarc, M. Levy, J. Am. Chem.Soc., 78,2656, (1956)
- 9 . J.P. Mercier, PMV " Procédés et matériaux nouveau ", P 100-
101. (1983)
- 10 . M.Szwarc, " Carbanion Living, Polymer and électron transfer
process ". interscience publishers, (1968)
- 11 . a) J.Lacoste, thèse de doctorat d'état es-science, Montpellier,
(1976)
b) M. Wiguiier, thèse de doctorat d'état es-science, Montpellier,
(1982)
c) A. Samson, thèse de doctorat d'état spécialité, Montpellier,
(1975)
d) A. Collet, thèse de doctorat d'état spécialité, Montpellier,
(1978)
- 12 . S.O.Weissman et Coll. J.Chem.Phys., 31,22227, (1953)
- 13 . T.L Chue et Coll. J.Chem.phys., 57,504, (1953)
- 14 . M.M Gleaves, P.J Pearce, D.H. Richards, N.F. Scilly, Eur.polym.
Journal, 6, 1649, (1970)
- 15 . E. PAPIRER, N. VANTAO, Polymers Letters, 10, 167, 170, (1972)
- 16 . H. MOLINES, J.M Normant, C. Wakselman, Tetrahedron Letters,
12, 951-954, (1974)
- 17 . J.C.Bevington, Radical Polymérisation, Academic Pross (1961)
- 18 . C. Walling, Frée Radicals in solution, Wiley (1957)

- 19 . J.P Mercier, Polymérisation des monomères vinyliques, P.8;9, 1ere édition.Lausanne (1983)
- 20 . a) G. Champetier, Chimie macromoléculaire, Vol 1, P.88
b) C.H Bamford et Coll. Free-Radical Polymérisation, Vol 14 A Elsevier, Amsterdam (1976)
- 21 . N. Uri, Chem.rev. 50, 375 (1952)
- 22 . R.G.R. BACON, Quart.Rev. 9, 287 (1955)
- 23 . A. Chapiro. Radiation Chemistry of high Polymeric Systems interscience, 16, 549. (1962)
- 24 . a) F.R. Mayo, J.Am. Chem. Soc. 90,1289 (1968)
b) W.A. Pryor et Lasswell, Free Radical. Chem .Vol 5 Elch Science, London, (1975)
c) A. Husain et A.E.Hamielec, J. Appl. Polym.Sci. 22, 1207 (1978)
- 25 . T. Alfrey, J.J. Bohrer et H. Mark, Copolymérisation, interscience (1952)
- 26 . G.E. HAM, Copolymérisation, interscience (1964)
- 27 . T. Alfrey et G. Goldfinger, J. Chem. Phys 12,322 (1944)
- 28 . I. Kondakov, Rev. Gen.Chem. Russ, 15, 408 (1912)
- 29 . H. Standinger et J. Scheinder, 541, 151 (1939)
- 30 . F.R. Mayo et F.M. Lewis, J. Am. Chem.Soc. 66, 1954 (1944)
- 31 . T. Alfrey et G. Golfinger, J. Chem. Phys. 12, 205 (1944)
- 32 . G. Champetier, Chimie Macromoléculaire, vol 2, Hermann.Paris (1972)
- 33 . B. Vollmert, Polymer chemistry, P.104, springer, Berlin (1973)
- 34 . M. Finemann et S.D. Ross, J. Polym.Sci. 5, 259 (1950)
- 35 . N.G. Gaylord et A. Takhashi, adr. Chem. Sci. 91,94 (1969)
- 36 . H.G. Elias, Macromolécules, vol 2, P.782, Wiley, london (1977)
- 37 . E.C. Chapin, G.E. Ham, C.L. Mills, J. Polymer sci. 55, 5-6 (1961)

- 38 . J. Reese, US. 2, 906,723 (Chemischewerke Albert)
- 39 . H.A. Newey, US. 2, 864,775 (Schell) (1953)
- 40 . T.F. Bradley, US.Pat. 2, 500,449 (14 mars 1950)
- 41 . P. Castan, US. Pat. 2,324, 483 (20 juillet 1943)
- 42 . E.C. Berborn, R.M. Fuoss, Ind. Eng. Chem, 45. 2715 (1953)
- 43 . a) P.J. Madec, Ernst Maréchal. Macromol Chem, 184, 323 - 335
(1983)
b) P.J. Madec, Ernst Maréchal. Macromol . Chem, 184, 343-355
(1983)
c) P.J. Madec, Ernst Maréchal, Macromol.Chem, 184 , 357-369
(1983)
- 44 . H. Kakiuchi, Y. Tanaka, J. Org, Chem, 31, 1559 (1966)
- 45 . L. Matejka, S. Pokorny, K. Dusch, Polym. Bull, 3, 123 (1982)
- 46 . a) R.F. Fischer, J. Polym. Sci, 44, 155 (1960)
b) Y. Tanaka, H. Kakiuchi, J. Polym. Sci, 7, 1063 (1963)
c) Y. Tanaka, H. Kakiuchi, J. Macrol. Chem. 1, 307 (1966)
d) Y. Tanaka, C.M. Hank, Macromol. Chem. 120, 1. (1968)
e) J. Luston, Z. Manaseh, J. Macromol. Sci. Chem 12, 995
(1978)
- 47 . L. Matejka, J. Lovy, S. Bokorny, J. Polym. Sci, Polym.Chem
Ed. 21, 2873 (1983)
- 48 . L. Matejka, Macromol, Chem. 186, 2025-2036 (1985)
- 49 . J. Wynstra, N.H.Reinking, French. Pat. 1, 309,401 (1962)
- 50 . A.J. Durbetaki, Aual. Chem, 28,12,2000-2001 (1956)
- 51 . E.S. Marracott, Brit Plast. , 26,120 (1953)
- 52 . a) H.A. Newey et E.C Shokal, 2,553, 718 US Pat (1951)
b) E.C. Shokal et A.C. Muller, 2,548, 447 (1952)
- 53 . a) L. Smechter et Coll. Ind.Eny. Chem, 48,94 (1956)
b) L. Smechter et J.E. Wynstra, Ind.Eny .Chem, 18, 88 (1956)
- 54 . Priime, R.B. Thermal characteristics of polymeric Matériels,
Ed. Turi, E.A., chapitre 5, New York Academic Press (1981)

- 55 . Moric, K, Huirra, H. Sawada, M. Mitta, J. Polym. Sci, A₁-B, 1357 (1970)
- 56 . Acitelli, M.A, Prime, R.B et Sacher, E., Polymer, 12, 335, (1971)
- 57 . Riccardi, C.C., Adebbo, H.E. Williams. J. Appl. Polym Sci., 29, 2481 (1984)
- 58 . Ravjio Patel, Ranjang Patel et Vitmals Patel. Britisch Polymer. Journal. Vol 19. N°1 (1987)
- 59 . Barret, K.E.J., J Appl. Polym.Sci., 11, 1617 (1967)
- 60 . Freman, E.S et Carrol, B., J. Phys. Chem., 62,394 (1958)
- 61 . Crane, L.W Dynes, P.J et Kaelable, J. Polym.Sci., Polym Lett EDn 11, 533, (1973)
- 62 . A.P. Gray; " Analytical Calorimetry " , R.S. Porter and Johnson, Eds. P Lenum Press (1961)
- 63 . H.J. Jacobasch, KH Freitag, Acta Polym, 30 (8) 453 (1979)
- 64 . D.E. Packam, " Developements in adhesives " - 2 (A.J.KINLOCH Ed.), Appl. Sci., Publish, 315 (1981)
- 65 . H. Schonhorn, J. Polym.Sci.A1, 2343 (1963), J.Polym.Sci A1, 3523 (1963), J. Polym.Sci, 8, 1355 (1964)
- 66 . K.L Mittal, Adhesion Sci Technol. 1 (9), 129 (1975)
- 67 . W.C. Wake, Polym., 19, 291 (1978)
- 68 . J. Schultz, double liaison - chimie des peintures, 301, 471 (1980)
- 69 . J.W. Mac Bain, D.G. Hopkins, 2 nd Rep. Adhes., Research Committer HMSO, London, (1926)
- 70 . A. CARRE, thèse, université de Haute-Alsace. (1980)
- 71 . V.V. Arslanov, V.A Ogarev. Kolloid.Z., 89 (5), 934 (1977)
- 72 . B.V. Deryagin, N.A Krutova, Dokl, Akad. Nauk SSSR, 61,849 (1948)
- 73 . S.M. Skinner, R.L. Savage, I.E Rutzler, J. Appi. Phys., 24, 438 (1953)
- 74 . S.S. Voyutskh, " Autohésion and adhésion of high Polymers " (interscience Willy, New York). (1963)
- 75 . R.J. Good, L.A Girifalco, J. Phys.Chem., 61, 904 (1957).

- 76 . F.M. Fowkes, " Tréatise on adhésion and adhésives ", (R.L. Patrick, Ed. M. Dekker, New York) 1, 325 (1967)
- 77 . D.K. Owens, R.C Wendt, J. Appl. Polym.Sci, 31, 1741 (1969)
- 78 . A. Ahagon, A.N. Gent, J. Polym Sci., Polym. Phys.Ed., 13, 1285 (1975)
- 79 . Runge M.L, Dreyfussp. J. Polym.Sci, Polym.Chem. ED; 17 (4) 1067 (1979)
- 80 . S. Buchan . W.D. Rae, Trans.Inst.Rubber Ind. 20, 245 (1946)
- 81 . J.J.Bikerman, " The Science of adhesive Joints ", Acad. Press, New York (1961)
- 82 . Hart.Smith L.J, Adhesives Age 21 (10), 32 (1978)
- 83 . Petronio M. " Handbook of Adhesives " and Ed. Irwing skeist Ed. Van Nostrand Remihold Co, New York (1977)
- 84 . Huspe. Farbe H. Lack 84, 276 (1978)
- 85 . Jacobson R. Thin Solid Films 34, 191 (1976)
- 86 . Gent A.N., Hamed G.R Plast.Rubb. Mat.Appl. 3, (1), 17 (1978)
- 87 . Williams M.L., Landel R.F, Ferry D.J. J. Am.Chem. Sci. 77, 3701 (1955)
- 88 . Gent. A.N. Rubber Chem. Technol., 47 (1), 202 (1974)
- 89 . Volkersen O. Luft fahrt forschung , 15, 41 (1938)
- 90 . Zichy. J. Adhesifs ., 54-55, 4 (1976)
- 91 . Miron. J. Skeist I. " Handbook of adhesives " 2 nd ED.
- 92 . Surugue J. " Techniques générales du laboratoire de physique " Vol 3, CNRS Editeur, Paris (1965)
- 93 . Wegman .R.F. Adhesives Age .10 (1), 20 (1967)
- 94 . Meffroy - Biget A.M., Nicco A. J. CHim.Phys. 57, 393 (1960).

A N N E X E

LISTE DES FIGURES

- Figure .1 : Montage de polymérisation et de copolymérisation radicalaire
- Figure .2 : Courbe d'étalonnage du polystyrène
- Figure .3 : Spectre UV du polystyrène
- Figure .4 : Spectre UV des copolymères
- Figure .5 : Détermination expérimentale des rapports de réactivité. Méthode de Finneman-Ross
- Figure .6 : Courbe d'étalonnage représentant $\log M = f(V_e)$
- Figure .7 : Chromatogrammes GPC des copolymères CP et CA
- Figure .8 : Chromatogramme GPC de la résine DGEBA
- Figure .9 (a,b,c) : $f(t) = (1/\alpha - 1)$. Réticulation DGEBA/CP₅₀ à T = 75°C - 90°C - 100°C.
- Figure .10 : Variation de Ln K en fonction de la température (DGEBA/CP₅₀)
- Figure .11 (a,b,c) : $f(t) = (1/\alpha - 1)$. Réticulation DGEBA/CA à T = 75°C - 90°C - 100°C
% Catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 15 %
- Figure .12 : Variation de Ln K en fonction de la température (DGEBA/CA)
- Figure .13 (a,b,c) : $f(t) = (1/\alpha - 1)$. Réticulation DGEBA/CP₅₀ à T = 100°C. % catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 15% - 50 % - 100 %
- Figure .14 (a,b,c) : $f(t) = (1/\alpha - 1)$. Réticulation DGEBA/CA à T = 100°C
% catalyseur (par rapport à l'anhydride) = 15 % - 50 % - 100 %
- Figure .15 : Thermogrammes des homopolymères PS et PAA et des copolymères CP
- Figure .15' : Détermination du Tg
- Figure .16 : Thermogrammes $\frac{dq}{dT} = f(t)$ des réticulations après 1 h (1), 2 h (2), 3 h (3), 4 h (4)
- Figure .17 : Exemples d'assemblages
- Figure .18 : Exemples d'essais destructifs
- Figure .19.1: Machine pour essai de cisaillement (Instron)
- Figure .19.2: Montage d'une éprouvette en Al entre les mâchoires de la machine d'essai
- Figure .20 : Etat de surface des éprouvettes métalliques (Al). Clichés de microscopie électronique

- Figure .21 : $(\bar{\epsilon}) = f$ (composition en styrène). Durcisseur CP
Figure .22 : $(\bar{\epsilon}) = f$ (T). Durcisseurs CP₂₅, CP₁₀, CA. Résine
DGEBA
Figure .23 : $(\bar{\epsilon}) = f$ (T). Durcisseur CA. Résines (DGEBA), PI.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I : Conditions de polymérisation du (PS) et du (PAA)
- Tableau II : Conditions de préparation des copolymères acide acrylique-styrène solvant = 100 ml de dioxane - non solvant, heptane
- Tableau III : Conditions opératoires de la synthèse du copolymère anhydride maléique-styrène
- Tableau IV : % des éléments C, O et H dans le copolymère, obtenus par analyse élémentaire
- Tableau V : Détermination de la composition des copolymères acide acrylique-styrène par analyse élémentaire
- Tableau VI : (%) de comonomères dans le mélange initial et dans le copolymère
- Tableau VII : Variation de l'adsorbance en fonction de la concentration en noyaux phényles
- Tableau VIII : (%) en comonomères dans le mélange initial et dans le copolymère
- Tableau IX : Composition des copolymères en comonomères styrène et acide acrylique obtenue par les 3 éléments d'analyse
- Tableau X : Rapport de réactivité du couple styrène-acide acrylique à $T = 60^{\circ}\text{C}$
- Tableau XI : Volumes d'élution et masses moyennes des PS standards
- Tableau XII : (\bar{M}_n , \bar{M}_p) et I des copolymères synthétisés
- Tableau XIII (a,b,c) : Variation de la concentration en époxy en fonction du temps à $T = 75^{\circ}\text{C}$, 90°C , 100°C
% catalyseur (par rapport à l'acide) = 15 %
- Tableau XIV : $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Energie d'activation relative aux réactions de réticulation DGEBA/CP₅₀
- Tableau XV (a,b,c) : $f(t) = \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)$. (%) catalyseur (rapport à l'anhydride) = 15 %. Température = 100°C
- Tableau XVI : Valeurs des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation relatives aux réactions de réticulations DGEBA/CA, obtenues en fonction de la température
- Tableau XVII (a,b,c) : Variation $[\text{DGEBA}] = f(t)$. $[\text{TEA}] = 15\%$ par rapport à l'acide. Température = 100°C

Tableau XVIII : Variation [époxy] = f (t). (%) catalyseur (par (a,b,c) rapport à l'anhydride) = 15,50 et 100%.
Température = 100°C

Tableau XIV : Tg des polymères PS, PAA et des copolymères CP

Tableau XV : Tg des différents prélèvements du mélange DGEBA/CP₁₀

Tableau XVI : Résistance au cisaillement des différents joints adhésifs systèmes DGEBA/copolymère Ac-styrène

Tableau XXII : ($\bar{\tau}$) au cisaillement des 3 systèmes étudiés

Tableau XXIII: Variation de ($\bar{\tau}$) en f (T) pour les 3 systèmes étudiés (durcisseur=CA).